

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

**Herausgeber:** Bundesamt für Gesundheit

**Band:** 50 (1959)

**Heft:** 6

**Rubrik:** Bericht über die 71. Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie am 18. und 19. September 1959 in Freiburg = Compte-rendu de la 71e Assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée le 18 et 19 septembre 1959 à Fribourg

### **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:** 23.02.2026

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

# MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

## LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN

Offizielles Organ der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

## TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

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

Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

---

### ABONNEMENT:

Schweiz Fr. 17.— per Jahrgang (Ausland Fr. 22.—)

Suisse fr. 17.— par année (étranger fr. 22.—)

Preis einzelner Hefte Fr. 3.— (Ausland Fr. 4.—)

Prix des fascicules fr. 3.— (étranger fr. 4.—)

---

BAND – VOL. 50

1959

HEFT – FASC. 6

---

### **Bericht über die 71. Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie**

am 18. und 19. September 1959 in Freiburg

### **Compte-rendu de la 71<sup>e</sup> Assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée**

le 18 et 19 septembre 1959 à Fribourg

### *Teilnehmer – Participants*

#### *A. Gäste — Invités*

Conseiller d'Etat *Th. Ayer*

Chef du Département des Finances du Canton de Fribourg

Prof. Dr. *K. G. Bergner*, Stuttgart

Prof. Dr. *L. Chardonnens*, Fribourg

Délégué de l'Université de Fribourg

Prof. Dr. *E. Giovannini*, Fribourg

Délégué de la Sté. Suisse de Chimie

Prof. Dr. O. Högl, Bern

Delegierter des Bundesrates und des Eidg. Gesundheitsamtes

Mr. H. Krombach, Luxembourg

Chef du Labor chimique de l'Etat

Dr. E. Lenherr, Zürich

Geschäftsführer der Eidg. Weinhandelskommission

Mme. Ing. E. Letonya, Ljubljana (Yugoslavien)

Vorsteherin der Lebensmittel-Untersuchungsanstalt Ljubljana (Yugoslawien)

Mr. Padmoyo, Indonesien

Dr. O. Thomann, Zürich

Präsident der Gesellschaft schweiz. Lebensmittelinspektoren

*B. Ehrenmitglieder — Membres d'honneurs*

Prof. Dr. M. Bornand

*C. 122 Einzel- und Kollektivmitglieder — 122 membres individuels et collectifs*

43 Damen haben uns mit ihrer Teilnahme beehrt.

Die Universitätsstadt Freiburg hat unserer Gesellschaft dieses Jahr zum dritten Mal einen freundlichen Empfang bereitet. Schon im Mai 1926 und wiederum im September 1943 durften wir die Gastfreundschaft dieser schönen Stadt erfahren. Auch diesmal war unserer Tagung, für die uns die Universität den Hörsaal des Chemischen Institutes in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt hat, ein voller Erfolg beschieden. Im ersten Teil der wissenschaftlichen Sitzung wurde von den Hauptreferenten Prof. Dr. H. Hopff und Dr. K. Meyerhans zum Thema Kunststoffe gesprochen, während der zweite Teil für Kurzvorträge unserer Mitglieder zur Verfügung stand. Sowohl den Hauptreferenten als auch allen übrigen Referenten sei an dieser Stelle für ihre Beiträge bestens gedankt.

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

Brasserie Beauregard S.A., Fribourg

Brasserie du Cardinal, Fribourg

Chervet frères, viticulteurs, Praz (Vully)

Conserves Estavayer S.A., Estavayer

Chocolats de Villars S.A., Fribourg

Guigoz S.A., Vuadens

Roland AG, Murten

Société Produits Nestlé S.A., Broc

Station laitière cantonale, Grangeneuve

## **1. Sitzung – 1<sup>ère</sup> séance**

Freitag, den 18. September 1959, im Auditorium des Chemischen Instituts der Naturwissenschaftlichen Fakultät, Pérolles

14.15 Uhr eröffnet Dr. *Achermann*, 1. Vizepräsident, der im letzten Moment für den leider plötzlich erkrankten Präsidenten Dr. *Jaag* einspringen musste, die Tagung mit dem geschäftlichen Teil. Er lässt dem Präsidenten im Namen aller Mitglieder die besten Wünsche für seine baldige Genesung übermitteln.

Den Universitätsbehörden dankt der Vorsitzende ganz besonders für den schönen Blumenschmuck des Hörsaales.

## **Jahresbericht 1958/1959**

Im Band 49, Heft 6, der «Mitteilungen» wurde unseren Mitgliedern das Protokoll der 70. Jahresversammlung zur Kenntnis gebracht. Bemerkungen dazu sind keine eingegangen, somit ist das Protokoll genehmigt. Dem Verfasser, Herrn Dr. *A. Schürch*, sei für seine zuverlässige Arbeit der beste Dank ausgesprochen.

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

- a) Einzelmitglieder:
- E. E. Bandi, Biel
  - Dr. R. Ch. Brown, Zürich
  - F. J. Förg, Zürich
  - Dr. M. Häusermann, Neuchâtel
  - Dr. J. Kurmann, Liebefeld
  - Dr. W. Merk, Flawil
  - Dr. H. Neukom, Zürich
  - D. Regli, MuttENZ
  - Dr. O. Schetty, Auvernier
  - Prof. Dr. R. Walti, Winterthur
- b) Kollektivmitglieder:
- Firmenich & Cie., Genf
  - E. Flachsmann, Essenzenfabrik, Zürich

Die neuen Mitglieder werden herzlich willkommen geheissen, besonders Herr Dr. *Schetty* als 400. Mitglied, dem ein Blumenstrauß überreicht wurde.

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

## Nekrolog

Prof. W. D. Treadwell

(1885–1959)

Am 25. Juni 1959 verschied in seinem 75. Lebensjahr Herr Prof. *W. D. Treadwell*, ehemaliger Ordinarius für anorganische Chemie an der ETH, Mitglied unserer Gesellschaft seit 1909.

Im Sommer 1918, im Alter von 34 Jahren, erhielt der Dahingegangene den Auftrag, seinen erkrankten Vater, den in der ganzen Welt bekannten Analytiker an der Chemieschule der ETH, F. P. Treadwell, zu vertreten; ein Jahr später, nach dessen Tod, wurde er sein Nachfolger. Das seltene Ereignis, dass ein akademischer Lehrstuhl vom Vater auf den Sohn übergeht, war darin begründet, dass letzterer wirklich alle Voraussetzungen besass, die grosse Tradition weiterzuführen.

Schon als Student der Abteilung IV der ETH hatte er bei der Vorbereitung der späteren Auflagen der Lehrbücher seines Vaters mitgewirkt und so die klassische analytische Chemie gründlich kennengelernt. Seine Doktorarbeit führte er aber dann in Elektrochemie bei Förster in Dresden aus und habilitierte sich nach einem kurzen Gastspiel in der Industrie (Griesheim-Elektron) an der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg. Die Beherrschung der Elektrochemie befähigte ihn, in der Analytik ganz neue Wege einzuschlagen und zu einem Pionier der instrumentalen analytischen Methoden zu werden, welche die klassischen Methoden schliesslich weitgehend verdrängt haben.

Bis zum Jahre 1930 wurde die anorganische Chemie an der ETH offiziell vom Organiker gelesen, der, wie es auch in Deutschland Tradition war, das Ordinariat für allgemeine Chemie inne hatte. 1930 erweiterte sich der Umfang des Lehrgebietes von Prof. *W. D. Treadwell* auf die ganze anorganische Chemie und damit trat eine Verselbständigung der anorganischen Chemie ein, die Vater Treadwell vergebens angestrebt hatte, steigerte aber auch entsprechend die Belastung des Inhabers dieses Lehrstuhls, umsomehr als auch eine wachsende Zahl von Studierenden betreut werden musste. Nicht selten drückte Prof. *W. D. Treadwell* sein Bedauern aus, dass er wegen der allzu grossen Pflichten keine Zeit fand, seine zahlreichen Forschungsarbeiten in reichlicherem Mass zu publizieren.

Menschlich war *W. D. Treadwell* eine reizende Persönlichkeit. In seinen jüngeren Jahren war er ein begeisterter Sportler und er liebte auch im wissenschaftlichen und im Unterrichtsbetrieb einen kameradschaftlichen Geist. Seine Mitarbeiter genossen von Anfang an sein volles Vertrauen. Guten Leistungen spendete er gern Lob, und wenn Schwierigkeiten bei der Arbeit eintraten, so suchte er den Grund erst dann, wenn es nicht mehr anders ging, beim Schüler und bei dessen Arbeitswillen.

Er lehnte es auch ab, gefeiert zu werden, und kleine Feste zu seinen Ehren konnte man nur hinter seinem Rücken organisieren. Dann freute er sich allerdings herzlich über die dadurch zum Ausdruck kommende Dankbarkeit seiner Schüler. Eine grosse Freude hat ihm auch die Ehrung seiner Leistungen durch das Ehrendoktorat der Universität Bern bereitet. Jeder, der das Glück hatte, mit *W. D. Treadwell* in Kontakt zu kommen, wird diesem hervorragenden und gütigen Menschen ein ehrendes Andenken bewahren.

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

Der Mitgliederbestand stellt sich auf:

	1959	1958
Ehrenmitglieder	10	10
Einzelmitglieder	275	269
Kollektivmitglieder	116	115
	<hr/> 401	<hr/> 394

Von den Einzelmitgliedern entfallen 25 auf Freimitglieder, 230 auf Mitglieder des Inlandes und 20 auf ausländische Mitglieder. Wiederum darf unsere Gesellschaft den erfreulichen Zuwachs von 7 Mitgliedern verzeichnen.

Ein um unsere Gesellschaft ausserordentlich verdientes Mitglied kann heute auf eine 35jährige Mitgliedschaft zurückblicken, nämlich unser Vorstandsmitglied und ehemaliger Präsident, Herr Prof. Dr. *O. Högl*. Er wird damit der Freimitgliedschaft teilhaftig; wir möchten ihm bei dieser Gelegenheit für seine grossen Verdienste um unsere Gesellschaft recht herzlich danken und ebenso herzlich gratulieren.

Wir möchten nicht verfehlen, auf weitere grosse Ehrungen von Mitgliedern unserer Gesellschaft hinzuweisen:

Am 18. Dezember 1958 hat die Werder-Stiftung in Bern unserem Kollegen, Herrn Dr. *Maximilian Staub*, Kantonschemiker in Zürich, in Anerkennung seiner umfassenden und wertvollen Arbeiten auf dem Gebiet der Lebensmittelchemie und seines initiativen Vorgehens zur Ordnung des Verkehrs mit Giften die Werdermedaille verliehen.

Am 29. April 1959 verlieh die Veterinärmedizinische Fakultät der Universität Zürich Herrn Prof. Dr. *E. Crasemann* die Würde eines Doktors honoris causa in Anerkennung seiner hervorragenden Forschungen auf dem Gebiete der Energetik und Konservierung von Futtermitteln für die landwirtschaftlichen Nutztiere.

Wir freuen uns über diese Ehrungen und gratulieren herzlich.

Der Vorstand erledigte die laufenden Geschäfte des Jahres in 4 Sitzungen. Der Präsident dankt den Vorstandsmitgliedern für ihre Arbeit.

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

- Sept. 1958 Herbstversammlung der Schweiz. Chemischen Gesellschaft  
Glarus (Jaag)
- Febr. 1959 Winterversammlung der Schweiz. Chemischen Gesellschaft  
Bern (Jaag)
- April 1959 Akademische Feier zum 70. Geburtstag von Prof. *Karrer*,  
Zürich (Jaag)
- Sept. 1959 Kongress der Internationalen Union für reine und angewandte  
Chemie München (Högl)
- Sept. 1959 Herbstversammlung der Schweiz. Chemischen Gesellschaft  
Lausanne (Jaag)

### **Kassabericht**

Im Jahre 1958 betrugen die Einnahmen Fr. 7025.90, die Ausgaben Fr. 5983.10, so dass die Rechnung mit einem Einnahmenüberschuss von Fr. 1042.80 abschliesst.

Das Gesellschaftsvermögen betrug am 31. Dezember 1958 Fr. 18 412.87. Nach Anhören des Berichtes der Revisoren Dr. *H. Hadorn* und Dr. *J. Wytenbach* wird die Rechnung von der Versammlung genehmigt und dem Kassier, Dr. *L. Gisiger*, unter Verdankung der ausgezeichneten Rechnungsführung Décharge erteilt.

### **Kommissionsberichte**

Internationale Union für reine und angewandte Chemie

Bericht von Herrn Dr. *Morf*, Generalsekretär der *JUPAC*, Basel,  
verlesen von Prof. Dr. *O. Högl*

Unter dem Präsidium von Prof. *Egon Wiberg*, Direktor des Anorganischen Institutes der Universität München, mit Dr. *R. Wolf*, Geschäftsführer der Gesellschaft Deutscher Chemiker als Sekretär, wurde in München vom 30. August bis 6. September der XVII. Internationale Kongress für reine und angewandte Chemie durchgeführt. Die grosse Veranstaltung war in jeder Beziehung ein voller Erfolg: Unsere deutschen Kollegen haben keine Mühen und Kosten gescheut, um eine tadellose Organisation zu schaffen. Diese erste Veranstaltung, welche die Internationale Union für reine und angewandte Chemie in Deutsch-

land durchführte, hat grosse wissenschaftliche Ergebnisse erzielt und hat zudem viel zur internationalen Zusammenarbeit beigesteuert.

Das Hauptthema des Kongresses war auf anorganische Chemie konzentriert, was durch die Hauptvorträge besonders deutlich zum Ausdruck gebracht wurde. Aus der Fülle der Vorträge (6 Plenarvorträge, 2 Eröffnungsvorträge, 32 Sektions-Hauptvorträge und 488 Diskussionsvorträge) seien nur zwei erwähnt:

*R. H. Wentorf jun.* «High Pressure and Synthetic Diamonds» und *H. J. Emeléus* «Compounds of Fluorocarbon Radicals with Metals and Non-Metals».

Ein neuer Farbton wurde in das gewohnte Bild der JUPAC-Kongresse gebracht durch die Veranstaltung von Symposien:

- Biologische Chemie:*
- a) Naturfarbstoffe und ihre Biogenesen
  - b) Struktur, Biogenese und Synthese biologisch wichtiger Oligopeptide.
- Angewandte Chemie:*
- a) Reaktionen bei höchstem Druck
  - b) Beseitigung und Verwertung biogener und industrieller Abfallstoffe
  - c) Lebensmittel-Zusatzstoffe und Rückstände von Schädlingsbekämpfungsmitteln in Lebensmitteln (Toxikologie und Analytik).

Diese Erweiterung und Spezialisierung der Kongress-Themata wurde sehr begrüsst und hat namentlich einer Reihe Mitglieder Ihrer Gesellschaft Gelegenheit gegeben, vielbeachtete Vorträge zu halten.

#### *Die XX. Internationale Konferenz für reine und angewandte Chemie*

welche vor dem Kongress durchgeführt wurde, stand unter der Leitung des abtretenden Präsidenten, Prof. *A. Stoll*. Der Conseil der Union genehmigte die Beschlüsse und Empfehlungen der Sektionen und Körperschaften, die während der vergangenen zwei Jahre gefasst worden waren. Hier seien nur die allerwichtigsten Ergebnisse erwähnt:

1. Die Regeln der anorganischen, chemischen Nomenklatur
2. Die definitiven Regeln der Nomenklatur organischer Verbindungen, Sektion A Hydrocarbons, Section B Fundamental Heterocyclic System
3. Manual of Physico-Chemical Symboles and Terminology (Sektion für physikalische Chemie)

Für die Mitglieder Ihrer Gesellschaft dürften besonders interessant sein:

- Stability Constants of Metal-Ion Complexes
- Oxidation-Reduction Potentials
- Assay of Vitamin Oils etc.

Einer der wichtigsten Beschlüsse, die je von JUPAC gefasst wurden, betrifft die Atomgewichtstabellen. Die Kommission für Atomgewichte schlägt vor, das

reine Kohlenstoff-Isotop 12 als Basis für die Berechnung der Atomgewichte anzuerkennen an Stelle des Sauerstoffes.

Diese Neuerung gibt endlich die Möglichkeit, die Atomgewichte aller Disziplinen zu vereinheitlichen. Die neuen Tabellen sollen im Jahre 1961 veröffentlicht werden.

Durch Neuwahlen wurde der Vorstand der Union neu bestellt:

Präsident	Dr. Albert Noyes jun., USA
Generalsekretär	Dr. Rudolf Morf
Schatzmeister	Sir Charles E. Dodd, GB
Vizepräsident	Sir Alexander Todd, GB
	Dr. Klemm, Deutschland
Mitglieder	B. A. Kasanski, URSS
	Maurice Letort, Frankreich

Präsident der Physikalischen Sektion bleibt Werner Kuhn, Schweiz.

Das Tätigkeitsprogramm für die beiden nächsten Jahre umfasst vor allem eine vollkommene Umgestaltung der Sektion für angewandte Chemie. Es soll eine neue Abteilung für oberflächenaktive Probleme geschaffen werden. Fragen der Korrosion sollen zentral behandelt werden und die industrielle Verwertung des Rohstoffes Kohle soll im Rahmen der Internationalen Union diskutiert werden.

Schliesslich haben der World Petroleum Congress, der Congress on Catalysis und das Symposium über Reaktionen im festen Zustand, den Wunsch geäußert, mit der JUPAC enger zusammenzuarbeiten. Für die nächste Zeit sind folgende Veranstaltungen geplant:

1. Symposium für makromolekulare Chemie in Wiesbaden (6. bis 9. Oktober) gefolgt von der Deutschen Kunststofftagung in Düsseldorf
2. 3. International Congress on Clinical Chemistry, Edinburgh (14. bis 19. August 1960)
3. Symposium über Chemie der Naturstoffe (Australien, 15. bis 25. August 1960)
4. XXI. Internationale Konferenz und XVIII. Internationaler Kongress (Montreal vom 2. bis 12. August 1961)

### Comité Suisse de la Chimie

Rapport sur la période d'octobre 1958 à septembre 1959

Rapporteur: Prof. Dr. E. Cherbuliez (lu par M. le Dr. M. Potterat)

1. *Composition*: Par suite de la démission de M. le Dr. R. C. Uetter, un des deux représentants de la Société Suisse des Industries chimiques, cette dernière Société a désigné à sa place M. Ch. E. Barrelet, délégué du Conseil d'administration de la Société Siegfried S.A. à Zofingue. Par ailleurs, la composition du Comité n'a pas varié.

2. *Activité interne:* En dehors de l'activité courante du Comité (notamment la représentation aux assemblées générales des trois Sociétés qui le composent) ce dernier a traité le problème du groupement des Sociétés qui, sur le plan national, s'occupent des aspects scientifiques de la Chimie pure et appliquée. En effet, aux trois Sociétés Nationales qui composent actuellement le Comité Suisse de la Chimie se sont ajoutées ces dernières années deux autres Sociétés Nationales également, la Société Suisse de Biochimie (Schweizerische Gesellschaft für Biochemie) et la Société Suisse de Chimie Clinique (Schweizerische Vereinigung für klinische Chemie). Le Comité Suisse de la Chimie ainsi que les organes représentatifs des deux nouvelles Sociétés se sont mis d'accord sur un élargissement du Comité qui, à l'avenir, se composera de représentants des 5 Sociétés, à savoir la Société Suisse de Chimie, la Société Suisse des Industries chimiques, la Société Suisse de Chimie analytique et appliquée, la Société Suisse de Biochimie et la Société Suisse de Chimie Clinique; les 3 premières seront représentées comme par le passé chacune par 2 membres, les 2 dernières chacune par 1 membre; à ces 8 membres s'ajoutent, avec voix consultatives, les présidents des 5 Sociétés. Le Comité Suisse de la Chimie représentera à l'avenir notre pays non seulement au sein de l'Union Internationale de Chimie pure et appliquée, mais encore dans l'Union Internationale de Biochimie. Pour la couverture des dépenses qui incombent au Comité Suisse de la Chimie (notamment la part non couverte par le Conseil Fédéral de la cotisation de la Suisse à l'Union Internationale de Chimie pure et appliquée, à quoi s'ajoutera la cotisation à l'Union Internationale de Biochimie), une clé de répartition a été établie selon laquelle les Sociétés respectivement des Industries chimiques et de Chimie analytique et appliquée, conservent leurs parts actuelles de resp. 60 % et 10 %, la part de la Société Suisse de Chimie étant fixée à 25 % et les 5 % restant étant répartis entre les deux nouvelles Sociétés à effectifs relativement modestes. Les nouveaux statuts ont été ratifiés par toutes les Sociétés intéressées; ils doivent encore être approuvés par le Président central de la Société Helvétique des Sciences Naturelles. Ils entreront en vigueur en principe dès le 1<sup>er</sup> janvier 1960.

3. *Relations avec l'Union Internationale de Chimie pure et appliquée:* Le Comité Suisse de la Chimie a été appelé à examiner les propositions de nominations de membres suisses à diverses commissions de l'Union, propositions qui toutes ont été approuvées. En outre, le Comité a servi d'intermédiaire pour la diffusion des circulaires concernant le XVII<sup>e</sup> Congrès International de Chimie qui a eu lieu à Munich du 30 août au 6 septembre. Ce congrès, qui était consacré à la chimie minérale (notamment réactions aux hautes pressions et hautes températures) et qui s'accompagnait de quelques symposiums de chimie biologique et de chimie appliquée, a réuni près de 4000 participants, dont plus de 80 suisses; 4 conférences et plusieurs communications ont été faites par des auteurs suisses.

Le Congrès a été précédé de la XX<sup>e</sup> Conférence de l'UICPA, à laquelle notre pays a été représenté par les 6 délégués au Conseil auxquels il a droit, à côté des 3 membres d'office que la Suisse y avait en la personne de MM. le Prof.

A. Stoll, le Dr. R. Morf et le Prof. W. Kuhn, resp. président et secrétaire général de l'Union et président de la section de Chimie physique.

Voici quelques décisions importantes parmi celles prises par le Conseil de l'Union à la Conférence de Munich. Le Prof. A. Stoll étant arrivé au terme de son mandat, c'est le Prof. W. A. Noyes (USA) qui a été nommé Président de l'Union pour 4 ans. M. R. Morf, Secrétaire général, arrivé au terme de son mandat, a été réélu pour une nouvelle période de 4 ans.

L'Argentine, la Bulgarie et la République de Chine (Formose) ayant été admises comme membres, l'Union compte maintenant 36 pays adhérents.

Le Conseil a adopté une proposition de la Section de Chimie physique tendant à choisir comme base des poids atomiques le carbone  $^{12}\text{C}$ . Cette décision est destinée à mettre fin à la divergence entre poids atomiques «chimiques» (basés sur le poids atomique du mélange isotopique moyen oxygène = 16 et les poids atomiques «physiques» basés sur l'isotope  $^{16}\text{O}$ ). Pour la pratique courante du chimiste, cela n'entraînera qu'une diminution négligeable des poids atomiques

de  $\frac{43}{1\,000\,000}$ .

Une commission a été désignée pour examiner comment le génie chimique pourrait trouver une représentation adéquate au sein de l'Union.

Pour assurer une diffusion aussi large que possible aux travaux de l'Union et des symposiums organisés par elle ou placés sous son égide, un journal sera publié, contenant notamment les textes de conférences présentées aux symposiums. Des tirés à part de tous les textes publiés dans ce journal pourront être achetés dans le commerce. Les règles définitives de nomenclature adoptées par l'Union pourront être reproduites *sans copyright*.

Le problème des finances de l'Union n'est toujours pas résolu; le Conseil a décidé d'envisager une augmentation des cotisations (échelonnées actuellement en trois catégories entre \$ 200.— et \$ 1300.—), avec augmentation aussi du nombre des catégories. La prochaine conférence aura à en délibérer en 1961.

Cette XXII<sup>e</sup> Conférence aura lieu à Montréal (Canada) en août ou septembre 1961; elle sera suivie du XVIII<sup>e</sup> Congrès International de Chimie consacré à la Chimie physique (et chimie appliquée) et comportera aussi des symposiums de Chimie organique.

### Schweizerische Milchkommission

Da die Generalversammlung noch nicht stattgefunden hat, war es Dr. Bala-voine nicht möglich, einen Bericht zu verfassen. Aus gesundheitlichen Gründen hat er als Mitglied der Milchkommission demissioniert. Für seine wertvollen Dienste, die er als Vertreter unserer Gesellschaft in dieser Kommission geleistet hat, gebührt ihm unser bester Dank. Als Nachfolger wird Herr A. Jaton delegiert.

## Kommission für Seifen und Waschmittel

Berichterstatter: Dr. H. Sturm

Die Arbeit der Kommission für Seifen und Waschmittel ist mit dem Erscheinen des Seifenbüchleins vorläufig abgeschlossen. Die deutsche Ausgabe dieser Schrift hat guten Absatz gefunden, während der Verkauf der französischen Auflage zu wünschen übrig lässt.

## Lebensmittelbuchkommission

Berichterstatter: Prof. Dr. O. Högl

Dieses Jahr sind wir in der Lage, Ihnen recht erfreulichen Bericht über das Fortschreiten der Arbeiten zu geben:

Der 1. Band ist in deutscher Sprache nahezu vollständig gesetzt (der grösste Teil der Probedrucke wird in Zirkulation gesetzt).

Sie können sich anhand der Texte einigermaßen ein Bild über die Gestaltung des ganzen Werkes machen.

Ich bitte zu beachten, dass es sich nicht um eine ganz einheitliche Bearbeitung der verschiedenen Gebiete handelt, sondern um eine Zusammenstellung von Darlegungen zahlreicher Autoren, die in erster Linie für Inhalt und Form zeichnen. Allerdings haben die Lebensmittelbuchkommission und unser Amt z.T. sehr wesentlich mitgearbeitet. Manches Kapitel ist eine typische Gemeinschaftsarbeit geworden. Es trifft dies speziell für die «chemischen Methoden» zu, von denen wir natürlicherweise am meisten verstehen und bei denen sich auch am meisten verschiedene Meinungen und kritische Bemerkungen ergaben.

Wohl die grössten Schwierigkeiten haben sich bei den «physikalischen Methoden» ergeben. So mussten die «elektrometrischen Methoden» mehrfach fast vollständig umgearbeitet werden. Bei solchen Verfahren strebten wir eine sehr kurze, aber dennoch klare Darlegung der theoretischen Grundlagen an. Daneben sollte aber auch eine Anleitung für die praktische Anwendung der Methoden, speziell auf Lebensmittel, gegeben werden. Eine solche Kombination war überaus schwer zu erreichen. Eines dieser Kapitel musste deshalb zurückgelegt werden und wartet heute noch auf die definitive Bereinigung. Zum Teil aus gleichen Gründen ist auch das Kapitel «Radioaktivität» eines der letzten, welches eine endgültige Formulierung erhält. Hier waren es vor allem die sehr rasche Entwicklung und die Änderungen der Methoden, die einem früheren Beginn der Arbeiten entgegenstanden. Vor wenigen Jahren noch waren wir ja alle absolute Laien auf diesem Gebiet. Es ist auch heute nicht möglich, die Methoden der Bearbeitung exakt festzulegen, da sie schon morgen anders aussehen können. Ich denke da zum Beispiel nur an die äusserst rasche Entwicklung und Verbesserung der Messgeräte. So musste man sich auf das Grundsätzliche beschränken, wie Anführung der Definitionen, einige Hinweise auf die physiologischen Wirkun-

gen einer Verunreinigung der Lebensmittel, sowie die verschiedenen Möglichkeiten der experimentellen Erfassung der Aktivität. Auch dieses Kapitel ist aber praktisch bereinigt.

Voraussichtlich wird aber der gesamte Satz in den nächsten Wochen im Umbruch vorliegen. Erst in diesem Moment ergibt sich die Möglichkeit, endgültige Korrekturen vorzunehmen und das Autoren- und Sachregister, die Listen der Reagenzien und dergleichen aufzustellen, was unserem Amte und vor allem Herrn Dr. Wyler eine grosse und dringliche Aufgabe stellt. In jenem Zeitpunkt wird es möglich sein, den Text dem Bundesrat zur Beschlussfassung über dessen Gültigkeit zu unterbreiten. Unter Einbezug aller dieser Arbeiten kann mit einem Erscheinen des gebundenen Werkes auf das Frühjahr 1960 gerechnet werden.

Die Ausfertigung der Ausgabe in französischer Sprache kann erst in diesem Moment an die Hand genommen werden, da die zahlreichen Abbildungen, Formelbilder usw. für beide Ausgaben die gleichen sind. Die Drucklegung dürfte jedoch gerade aus diesem Grunde relativ rasch fortschreiten. Die Texte liegen grösstenteils schon in beiden Sprachen vor, so dass eigentlich nur die effektive Drucklegung verbleibt. Ein halbes Jahr sollte genügen. Mit dem endgültigen Erscheinen könnte somit, da die obengenannten Arbeiten am Register usw. auch dort erst nach Vorliegen des ganzen Satzes erfolgen können, auf Anfang 1961 gerechnet werden.

### Schweizerische Tabakkommission

Berichterstatter: Dr. M. Staub

Verschiedene Anfragen konnten auf dem Zirkulationswege erledigt werden. So stellte eine Zigarrenfabrik das Gesuch, Natriumhumat und Kreuzbeerenextrakt kennzeichnungsfrei für die Behandlung von Tabakwaren benützen zu dürfen. Das Eidg. Gesundheitsamt entschied dann folgendermassen: Natriumhumat wird auf Zusehen hin ohne Kennzeichnung zugelassen. Kreuzbeerenextrakt darf verwendet werden, aber nur mit der Bezeichnung «farbmattiert».

Für das Eidg. Gesundheitsamt war die Zulässigkeit von Cumarin und Tonkabohnen zu beurteilen. Tonkabohnen enthalten 1 bis 1,5 % Cumarin. Eine mit Tonkabohnen parfümierte Zigarette würde etwa 1 mg Cumarin enthalten, das nur zu einem kleinen Teil in den Hauptstromrauch übergeht. DL 50 für Mäuse: 460 mg/kg. Da auch Waldmeister ziemlich viel Cumarin enthält, kann wohl gegen die Verwendung von Cumarin in derart kleinen Mengen nichts eingewendet werden.

Am 23. Februar 1959 fand eine Sitzung der Tabakkommission, die gleichzeitig als 16. Subkommission für das neue Lebensmittelbuch funktionierte, in Bern statt. Folgende Punkte wurden behandelt:

1. Die Bezeichnung «naturrein» wird für Tabakwaren abgelehnt, da die verschiedensten Zusätze zum Tabak verwendet werden.

2. Der Entwurf «Tabak und Tabakerzeugnisse» vom 23. September 1953 für die 5. Auflage des Lebensmittelbuches wird revidiert und als bereinigter Entwurf am 24. April 1959 der Lebensmittelbuchkommission eingereicht.
3. Die Revision von Art. 420 «Tabak und Tabakerzeugnisse» der eidg. Lebensmittelverordnung wird erneut behandelt. Um Anforderungen an Filterzigaretten aufstellen zu können, wurde der Unterzeichnete aufgefordert, noch weitere Rauchuntersuchungen durchzuführen. Nachdem dies nun geschehen ist, wurde am 14. Juli 1959 dem Eidg. Gesundheitsamt ein neuer Entwurf für Art. 420 eingereicht. Es muss erwähnt werden, dass die Tabakkommission sich auf eine Definition von Filterzigaretten noch nicht einigen konnte.

## **Wahlen**

Der Vorstand ist dieses Jahr für eine dreijährige Amtsperiode neu zu wählen. Der Vorsitzende teilt mit, dass der bisherige Präsident, Dr. *E. Jaag*, bereit sei, das Präsidium weiterzuführen. Er wird durch Akklamation wiedergewählt. Auch der Vorstand, der sich in globo für eine weitere Amtsperiode zur Verfügung stellt, wird bestätigt.

Als Rechnungsrevisoren werden Dr. *H. Hadorn* und Dr. *J. Wytenbach* für ein weiteres Jahr gewählt.

## **Festsetzung des nächstjährigen Tagungsortes**

Als nächster Tagungsort ist Winterthur vorgesehen. Organisator: Dr. *K. Escher*, mit Unterstützung von Dr. *Staub* und Dr. *Forster*.

## **Verschiedenes**

Der Vorsitzende bittet die Mitglieder, Aenderungen oder Berichtigungen ihrer Adressen dem Aktuar bekanntzugeben, da vorgesehen ist, im Laufe des nächsten Jahres ein neues Mitgliederverzeichnis herauszugeben.

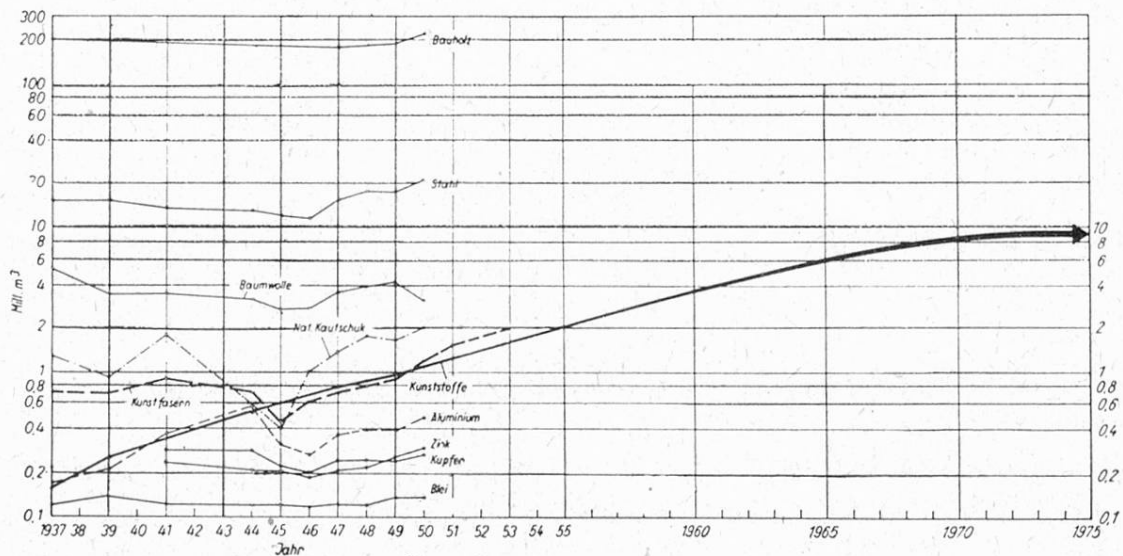
## Wissenschaftlicher Teil

1. Hauptvortrag: Prof. Dr. H. Hopff, ETH, Zürich:

### Chemie und Eigenschaften der Kunststoffe

Es gibt kaum ein zweites Gebiet der chemischen Technik, das auf eine so stürmische Entwicklung zurückblicken kann wie das Gebiet der organischen Kunststoffe. Dies geht am besten aus dem nachfolgenden Bild 1 hervor, das die Kunststoffentwicklung im Vergleich zu andern Werkstoffen vorausschauend bis zum Jahre 1975 darstellt. Dabei ist zu bemerken, dass diese Vorausschau noch hinter der tatsächlichen Produktion zurückbleibt, insofern, als diese schon im Jahre 1958 ca. 4 Millionen Tonnen erreicht hat.

Jahres-Welterzeugung wichtiger Rohstoffe und Kapazitätsplanung für Kunststoff-Rohstoffe



Wenn man daneben die Kurven für andere wichtige Werkstoffe wie Bauholz, Stahl, Baumwolle und Kautschuk vergleicht, sieht man, dass die Kunststoffe mehr und mehr in das Gebiet der Werkstoffe eindringen, vor allen Dingen, dass sie den Metallen Konkurrenz zu machen beginnen. Es ist heute schon so, dass die Schwermetalle Blei, Kupfer und Zinn in der Grösse der Produktion von den Kunststoffen weit übertroffen werden. Auch die Produktion von Aluminium bleibt heute schon hinter den Kunststoffen zurück.

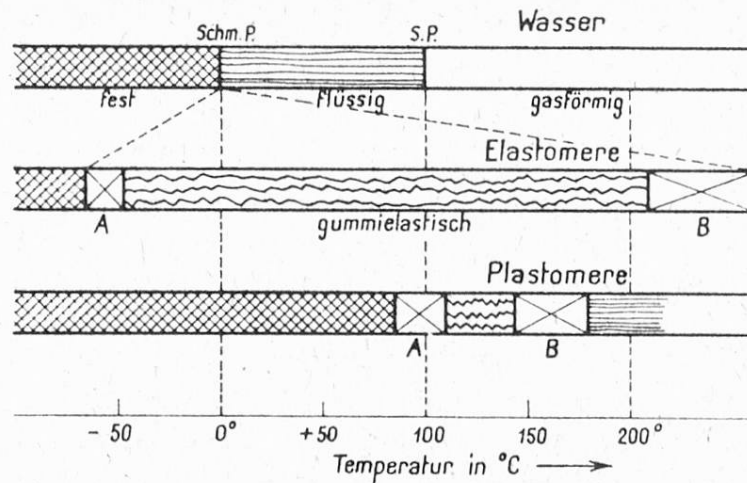
Die Ursache für diese gewaltige Entwicklung der Kunststoffe liegt in den besonderen *Eigenschaften* begründet, die in keiner Weise mit dem Begriff des Ersatzes etwas zu tun haben. Bei den Kunststoffen handelt es sich um neue Werkstoffe mit ganz spezifischen Eigenschaften, die viele Naturstoffe überhaupt nicht besitzen. Es ist dies in erster Linie das *niedrige spezifische Gewicht*, das bei den Kunststoffen zwischen 0,9 und 1,5 schwankt, also das spezifische Gewicht der

Leichtmetalle noch deutlich übertrifft. Infolge dieser wichtigen Eigenschaft ist der Einsatz von Kunststoffen überall dort von grosser Bedeutung, wo es auf die Verminderung der toten Last ankommt, vor allen Dingen im Automobil- und Flugzeugbau. In jedem modernen Auto werden heute bereits etwa 50 Teile aus Kunststoff gefertigt. Beim neuen Citroën beispielsweise ist sogar der ganze Ventilator aus einem Polyamid gespritzt, und das Dach besteht aus glasfaserverstärktem Polyester. In den grossen Verkehrsflugzeugen sind Tonnen von Kunststoffen als Formstücke eingebaut. – Dazu kommt die *leichte Verformbarkeit bei niedrigen Drucken und Temperaturen*, wodurch eine Verformung in automatischen Maschinen mit grossen Auflagen von Fertigartikeln möglich wird. So gibt es heute beispielsweise vollautomatische Kunststoffspritzgussmaschinen, die imstande sind, innerhalb von 24 Stunden Tausende von Brillengestellen zu spritzen. In bezug auf die Tubenverschraubungen für die vielen Zahnpasten und Salben gibt es Maschinen, die diese Leistung noch bei weitem übertreffen. – Die *ausgezeichneten elektrischen Werte* haben den Kunststoffen auch auf dem Gebiet der Elektrotechnik eine ausgedehnte Anwendung ermöglicht und gewisse Neuentwicklungen, wie z.B. das Fernsehen, Radar und ganz allgemein die Hochfrequenztechnik erst auf den heutigen Stand gebracht. – Als weitere Eigenschaften möchte ich noch die *gute Färbbarkeit* in beliebigen Tönen sowie die *Beständigkeit gegen fast alle korrodierenden Chemikalien* erwähnen.

Die Kunststoffchemie hat den Chemiker vor eine ganz neue Welt gestellt. Wohl hat man früher vermutet, dass die Naturstoffe, wie Cellulose, Kautschuk usw., sich aus grösseren Molekülen zusammensetzen; jedoch die Röntgenstrahlenanalyse ergab einen kleinen Elementarkörper, weshalb man für diese Naturstoffe ein kleines Molekül annahm, das durch *Van der Waal'sche* Kräfte zusammengehalten wurde. Das Verdienst, die Grundlagen für die Kenntnis des Aufbaus dieser Produkte und die Zusammenhänge zwischen chemischer Struktur und physikalischen Eigenschaften geschaffen zu haben, gebührt in erster Linie *Hermann Staudinger*, der an der ETH in Zürich zuerst am Polyoxymethylen den exakten Nachweis führen konnte, dass es sich bei diesem wie bei allen Kunststoffen und vielen organischen Naturstoffen um *makromolekulare*, d.h. aus sehr grossen Molekülen bestehende Gebilde handelt mit Molekulargewichten zwischen 10 000 und vielen Millionen. Damit ist die «makromolekulare Chemie» zu einem besondern Zweig der organischen Chemie geworden. *Staudinger* hat bekanntlich im Jahre 1953 für diese Arbeiten den Nobelpreis erhalten.

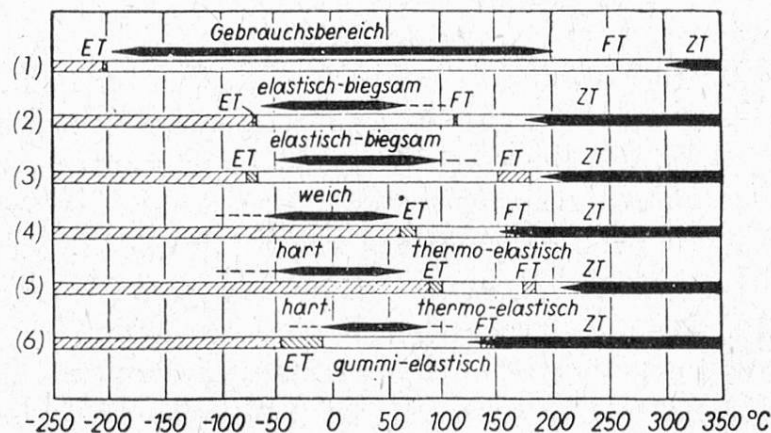
Mit dem makromolekularen Aufbau ist das Auftreten von neuen Eigenschaften verbunden, die bei niedermolekularen Stoffen nicht auftreten. Zwischen dem festen und dem flüssigen Zustand tritt ein *plastischer Bereich* auf, den man als den 4. *Aggregatzustand* der Materie bezeichnen kann. Im folgenden Bild 2 wird der Unterschied gegenüber den Aggregatzuständen der niedermolekularen Substanzen gezeigt.

Wasser hat seinen Gefrierpunkt bei 0° C, zwischen 0 und 100° C ist es flüssig, und über 100° C geht es in Dampf über. Beim makromolekularen Stoff, wie bei-



Aggregatzustände: A Relaxationsgebiet, Beginn der Segmentbeweglichkeit; B Fliesstemperatur resp. Zersetzung. Die Temperaturlage von A bis B bestimmt den Anwendungsbereich.

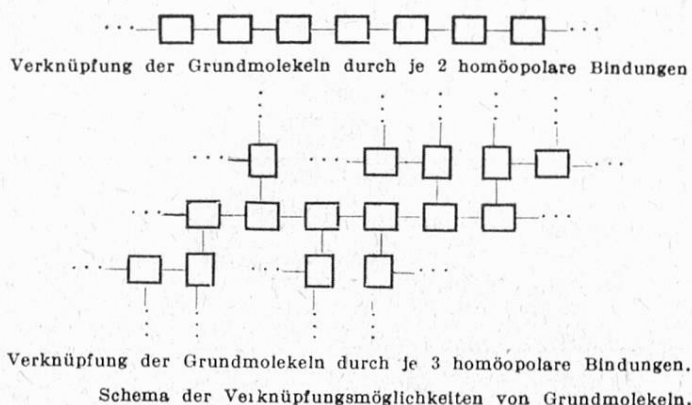
spielsweise Polystyrol, haben wir bis 80° C den Festzustand, und über 100° C beginnt ein gummielastischer Zustand, dem bei starkem Erhitzen die Zersetzung folgt. Zwischen dem gummielastischen und dem festen Zustand liegt ein Gebiet – das Relaxationsgebiet –, in dem die Moleküle frei beweglich zu werden beginnen, so dass das Material plastisch und unter der Einwirkung von Hitze und Druck verformbar wird. Es kann dann in jede beliebige Form gepresst oder gespritzt werden. Natürlich hat der Kunststoff als organische Substanz einen *Temperaturanwendungsbereich*, der sich mit jenem von vielen Metallen nicht messen kann. Ganz wichtige Kunststoffe, wie das Polyvinylchlorid oder das Polystyrol, erweichen schon zwischen 85 und 100° C, sind also gegen kochendes Wasser nicht beständig. Aber die neuere Entwicklung geht mehr und mehr nach der Richtung der hitzebeständigen Produkte, und man hat heute schon eine ganze Palette von Kunststoffen verschiedener Wärmebeständigkeit. Ihr Anwendungsbereich ist ausserordentlich gross geworden, wie aus dem nachfolgenden Bild 3 ersichtlich ist.



Zahlen links: (1) Polytrifluorchloräthylen (2) Polyäthylen (3) Polyisobutylen (4) Polyvinylchlorid (5) Polymethakrylat (6) Weichgemachtes Polyvinylchlorid

Zwischen der Einfriertemperatur ET und der Fliesstemperatur FT liegt der Gebrauchsbereich; ZT bedeutet den Zersetzungspunkt. Man sieht z.B., dass das Polytrifluorchloräthylen in einem Temperaturbereich von  $-150^{\circ}\text{C}$  bis fast  $200^{\circ}\text{C}$  brauchbar ist, also eine Temperaturbeständigkeit hat, die sehr viele wichtige Werkstoffe nicht besitzen.

In der *Struktur der Kunststoffe* kann der Chemiker viele Variationen vornehmen und genau wie bei anderen synthetischen Verfahren die Eigenschaften seines Endproduktes auf die Verwendung abstimmen. Das nachfolgende Bild 4 zeigt die verschiedenen Möglichkeiten des Aufbaus der Kunststoffe.



Durch *lineare* Verknüpfung der Bausteine erhält man Kunststoffe aus langen Fadenmolekülen, die durch Verstrecken unter Parallelorientierung kristalline Struktur annehmen, wodurch gewisse mechanische Eigenschaften, wie die Reißfestigkeit, stark erhöht werden. Ein derartiger Aufbau liegt beispielsweise bei den synthetischen Fasern vor. Ferner kann man, ähnlich wie das beim vulkanisierten Kautschuk der Fall ist, durch Bildung von Brückenbindungen eine *vernetzte* Struktur erzeugen. Je nach dem Grad der Vernetzung entstehen gummielastische bis harte Produkte. Die aus linearen Makromolekülen aufgebauten Kunststoffe bleiben immer thermoplastisch, d.h. durch Druck und Hitze verformbar, während die vernetzten Produkte nachträglich nicht mehr umgeformt werden können. Daher müssen sie in einem Vorstadium, in dem sie noch thermoplastisch sind, hergestellt und erst durch einen nachträglichen Härteprozess in der Hitze in die endgültige Form gebracht werden (härtbare Harze, Thermoplaste).

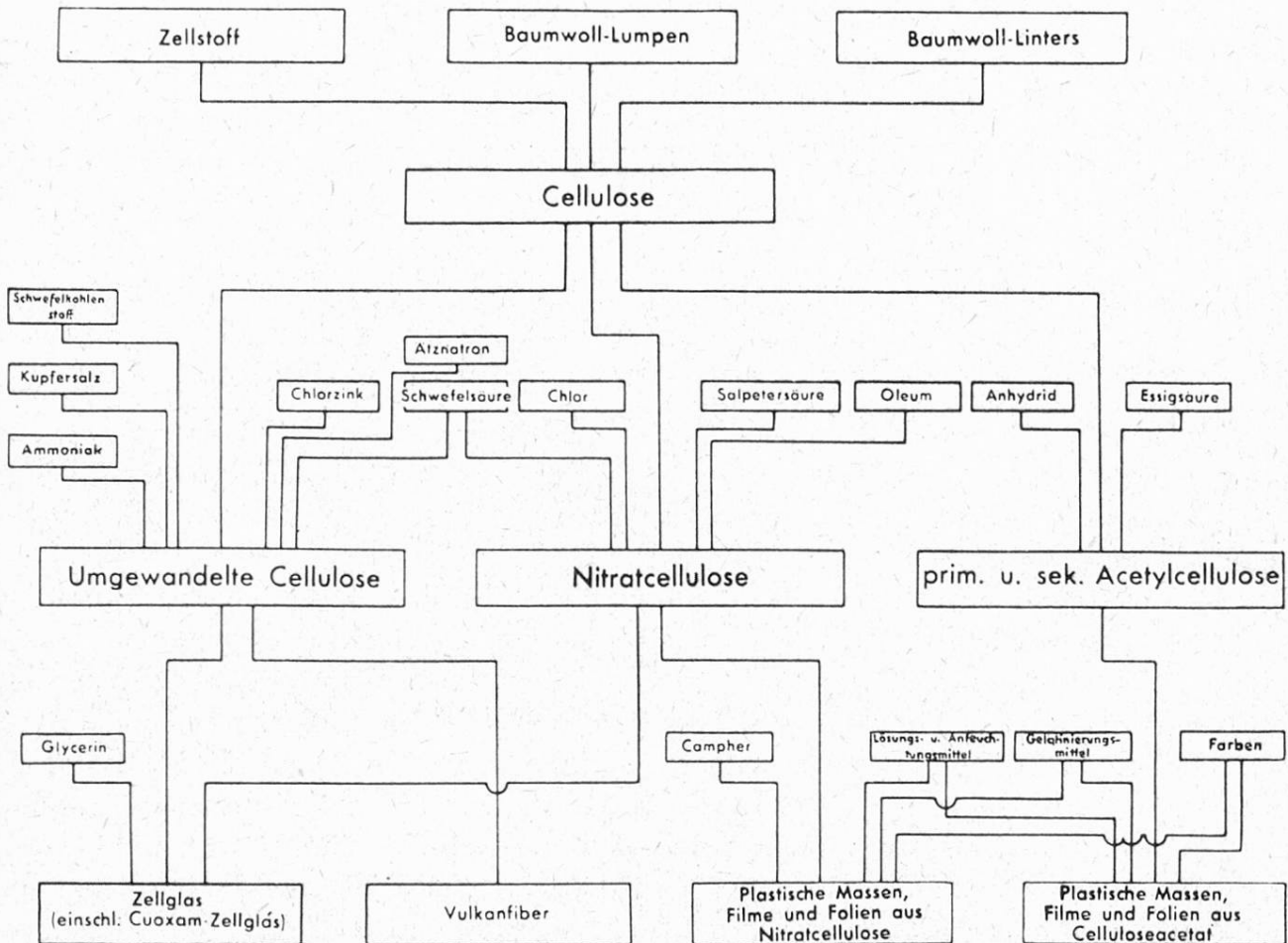
Die *Herstellung der Kunststoffe* erfolgt im Prinzip nach vier verschiedenen Methoden:

1. durch chemische Umwandlung makromolekularer Naturstoffe;
2. durch Polymerisation;
3. durch Polykondensation;
4. durch Polyaddition.

# I.

Da alle Kunststoffe makromolekulare Substanzen sind und man über deren Natur früher nicht viel wusste, lag es nahe, dass man zur Herstellung von Kunststoffen zunächst von *Naturstoffen* ausging. Man konnte bei diesen schon eine Reihe von gewünschten Eigenschaften voraussetzen, so z.B. bei dem Naturkautschuk, den man durch Vulkanisieren in den Hartgummi verwandeln konnte, oder bei der Cellulose, die man auf verschiedene Art und Weise in Kunststoffe verwandelt hat, die heute noch Bedeutung besitzen. Das folgende Bild 5 zeigt eine Uebersicht über die Cellulosekunststoffe als solche, die aus Zellstoff, Baumwolle oder Baumwollabfällen entstehen.

## Kunststoffe aus Cellulose-Abkömmlingen



Durch Salpetersäure und Schwefelsäure erhält man die Nitratcellulose, die durch Gelatinierung mit Kampfer den ältesten Kunststoff, das *Celluloid* liefert, das 1865 von *Hyatt* erfunden wurde. Durch Behandlung der Cellulose mit Schwefelkohlenstoff und Natronlauge entsteht das Cellulosexanthogenat, das bekanntlich zur Herstellung von *Cellophan* dient. Ferner kann man mit Chlorzink Cellulose in *Vulkanfaser* verwandeln. Schliesslich ist die Verwandlung der Cellulose mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure in die *Acetylcellulose* zu

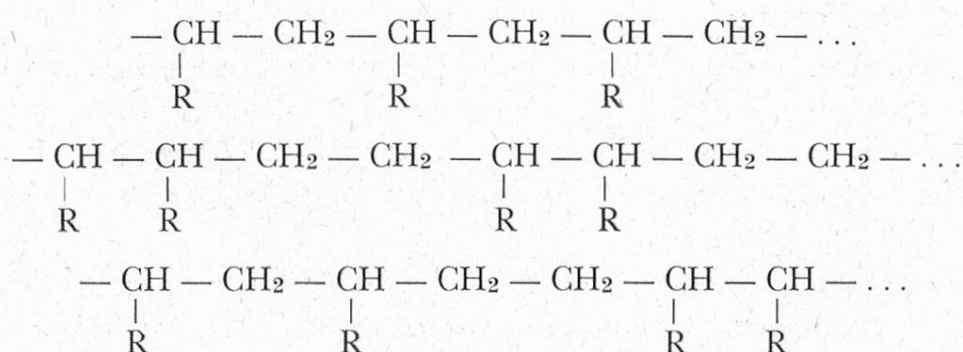
erwähnen, die ja heute die Unterlage von photographischen Filmen liefert, weil sie schwerer brennbar als die früher verwendete Nitratcellulose in Form des Celluloids ist.

Diese älteren Kunststoffe haben alle noch eine gewisse Bedeutung. In der Schweiz wird Celluloid durch die WORBLA noch in erheblichen Mengen hergestellt und ist wegen der leichten Verarbeitbarkeit auch schwer vollständig zu ersetzen, obwohl es heute ähnliche, nicht brennbare Kunststoffe gibt.

In der Folgezeit war ein stetiger Uebergang von den abgewandelten Naturprodukten zu den vollsynthetischen Produkten zu verzeichnen, der durch Arbeiten von *Klatte* (Griesheim-Elektron) und *Herrmann* (Wacker Chemie) angebahnt war. Die Arbeiten von *Staudinger* gaben den Auftakt zu einer Entwicklung, die noch heute in vollem Flusse ist.

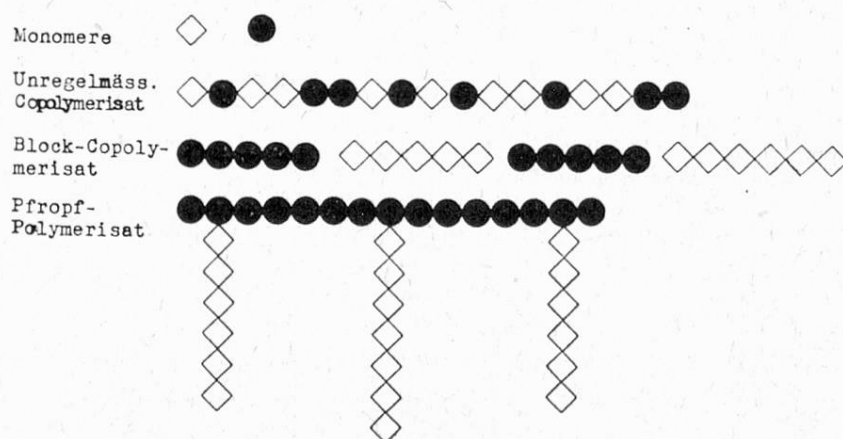
## II.

Die *Polymerisation* besteht bekanntlich in der Verknüpfung kleiner, ungesättigter Moleküle zu einem Makromolekül, das die gleiche chemische und prozentuale Zusammensetzung wie der Ausgangsstoff, das Monomere, hat. Der ganze Polymerisationsvorgang besteht darin, dass man in dem Monomeren, z.B. dem farblosen, flüssigen Styrol, durch irgendeinen Energiestoss (durch Belichten oder durch Zugabe eines Katalysators) aktive Moleküle (Radikale) erzeugt, die imstande sind, viele andere monomere Moleküle anzulagern, bis dieser Wachstumsprozess durch die sogenannte Abbruchreaktion zum Stillstand kommt. Meistens erfolgt diese in der Weise, dass ein wachsendes Makroradikal mit einem andern wachsenden Makroradikal zusammenstösst und dadurch seinen ungesättigten Zustand absättigt. Die Möglichkeiten der Vereinigung von Einzelmolekülen sind natürlich verschieden, wie aus dem folgenden Bild 6 hervorgeht:



wobei R jeweils die Seitenkette bedeutet. Man kann die Monomeren in der Weise zusammentreten lassen, dass eine «Kopf-Schwanz»-Anordnung eintritt; es können aber auch die beiden Seitengruppen benachbart stehen («Kopf-Kopf»-Anordnung) oder rein statistisch «Kopf-Schwanz» und «Kopf-Kopf» in der Kette abwechseln.

Ein für den Praktiker wichtiger Vorteil der Polymerisation ist die Tatsache, dass man verschiedene Monomere miteinander zu echten *Misch-* oder *Copolymerisaten* polymerisieren kann, wobei allerdings zu erwähnen ist, dass gewisse Komponenten sich absolut nicht miteinander vertragen. So können Vinylchlorid und Butadien nach einer Polymerisationsmethode, bei der jedes Monomere für sich glatt polymerisiert, nicht zur Polymerisation gebracht werden. Da wirkt das Vinylchlorid für das Butadien als Inhibitor (Polymerisationsgift). Die Copolymerisation ist also ein Vorgang, dessen Verlauf nicht ohne weiteres in jedem speziellen Fall vorausgesagt werden kann. Sie kann in verschiedener Richtung vor sich gehen, wie das nächste Bild 7 zeigt.



Durch das meist in weiten Grenzen wählbare Verhältnis der beiden Komponenten lassen sich viele wertvolle und gewünschte Eigenschaften erzielen, die von jedem Polymeren allein und auch von dem mechanischen Gemisch der beiden Polymeren nicht erreicht werden könnten. Dies hat z.B. auf dem Gebiet des synthetischen Kautschuks zu grossen Erfolgen geführt.

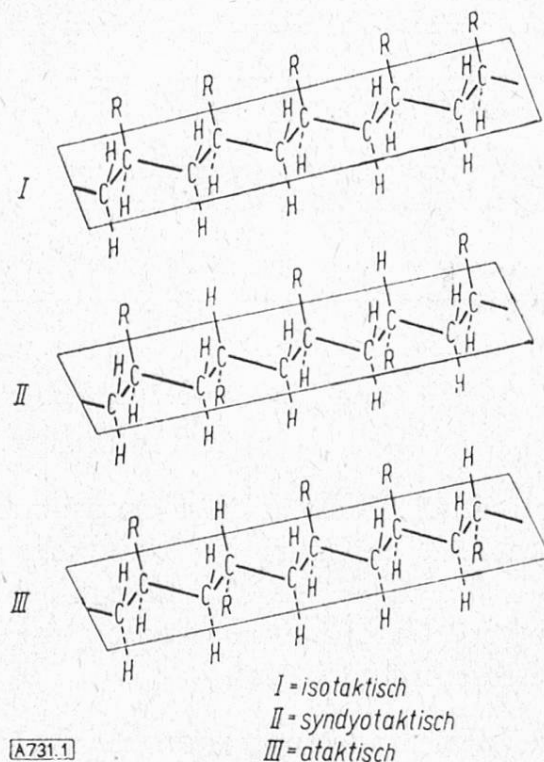
Für die praktische Durchführung der Polymerisation stehen die folgenden Methoden zur Verfügung:

- a) Die *Blockpolymerisation*. Hierbei wird die monomere Verbindung unter Zusatz eines Katalysators so lange erwärmt, bis die Polymerisation beendet ist. Diese Methode liefert das Polymerisat meist in Form eines zusammenhängenden Blockes, der in zähflüssigem Zustand aus der Apparatur entfernt werden muss.
- b) Die *Lösungspolymerisation*. Die monomere Verbindung wird hier in Mischung mit einem organischen Lösungsmittel unter Zusatz des Katalysators bis zur Beendigung der Polymerisation erwärmt. Man erhält dabei eine Lösung des Polymerisats in dem organischen Lösungsmittel, die für viele Zwecke unmittelbar eingesetzt werden kann.
- c) Die *Emulsionspolymerisation*. Durch Zugabe von Seife wird das Monomere fein emulgiert und mittels wasserlöslicher Katalysatoren polymerisiert. Der entstehende Latex wird am zweckmässigsten durch Versprühen in trockener

Luft aufgearbeitet und fällt dabei als Pulver an, was für die weitere Verarbeitung oft von Nachteil ist. Die so erhaltenen Polymerisate enthalten immer geringe Mengen der verwendeten Emulgatoren.

- d) Die *Suspensions- oder Perlpolymerisation*. Hierbei wird das Monomere unter Druck in Wasser zu feinen Tröpfchen dispergiert, wobei ein sogenannter Suspensionsstabilisator diese feine Verteilung begünstigt und auch verhindert, dass die feinen Tröpfchen miteinander verkleben. Im Gegensatz zu der Emulsionspolymerisation wird hier ein im Monomeren und nicht im Wasser löslicher Katalysator verwendet, denn die Polymerisation vollzieht sich nicht in der wässrigen Phase, sondern innerhalb der Monomerentröpfchen, kann also als eine wassergekühlte Blockpolymerisation in feiner Verteilung angesehen werden.

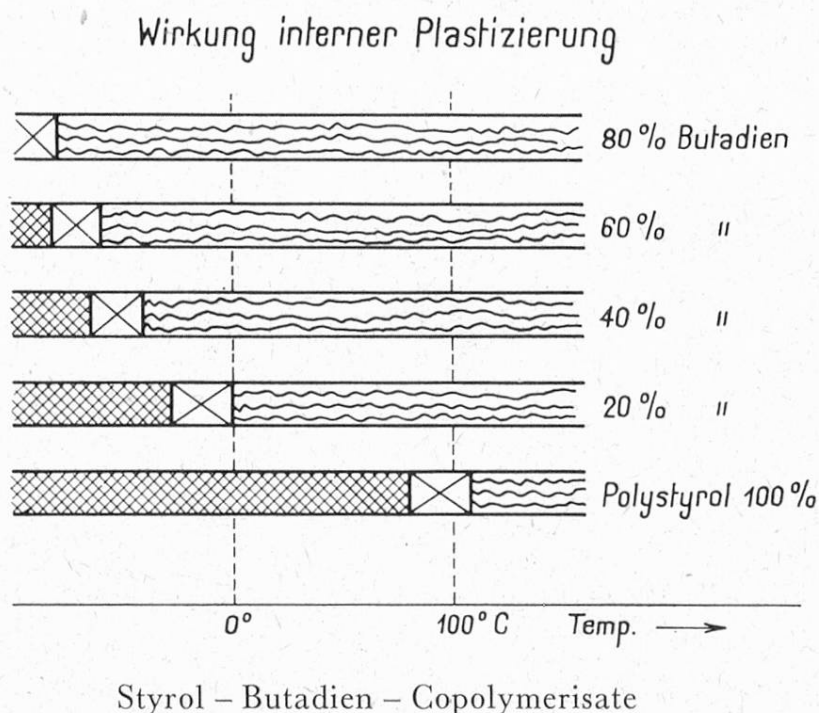
Eine bedeutende Entwicklung auf dem Gebiet der Vinylverbindungen bzw.  $\alpha$ -Olefine wurde von *Natta* durch die sogenannte *stereospezifische Polymerisation* ausgelöst. Hierunter versteht man die gleichmässige räumliche Anordnung der Substituenten der asymmetrischen Kohlenstoffatome der einzelnen Monomeren. Polymere, die so aufgebaut sind, dass ihre Substituenten alle nach derselben räumlichen Richtung angeordnet sind, nennt man *isotaktische* Polymere. Wechseln die Substituenten dagegen alternierend ab, so spricht man von *syndiotaktischen* Polymeren, im Gegensatz zu den *ataktischen*, bei denen die Verteilung der Substituenten rein statistisch erfolgt. Bei der Projektion dieser Strukturen auf die Ebene erhält man folgende Bilder (8):



Planare Darstellung der Ketten polymerer  $\alpha$ -Olefine

Beispielsweise ist das ataktische Polypropylen, das man durch Polymerisation mit wasserfreiem Aluminiumchlorid erhält, ein Öl, das bei  $-20^{\circ}$  noch flüssig ist. Das isotaktische Polypropylen dagegen ist ein festes, elastisches Paraffin mit einem Erweichungspunkt von  $172^{\circ}$ , das sogar verspinbar ist und eine Faser liefert, die eine höhere Reißfestigkeit besitzt als Nylon. Sie ist als Paraffin auch gegen alle Säuren und Alkalien vollkommen beständig, und man kann ihr eine grosse Zukunft auf dem technischen Sektor voraussagen.

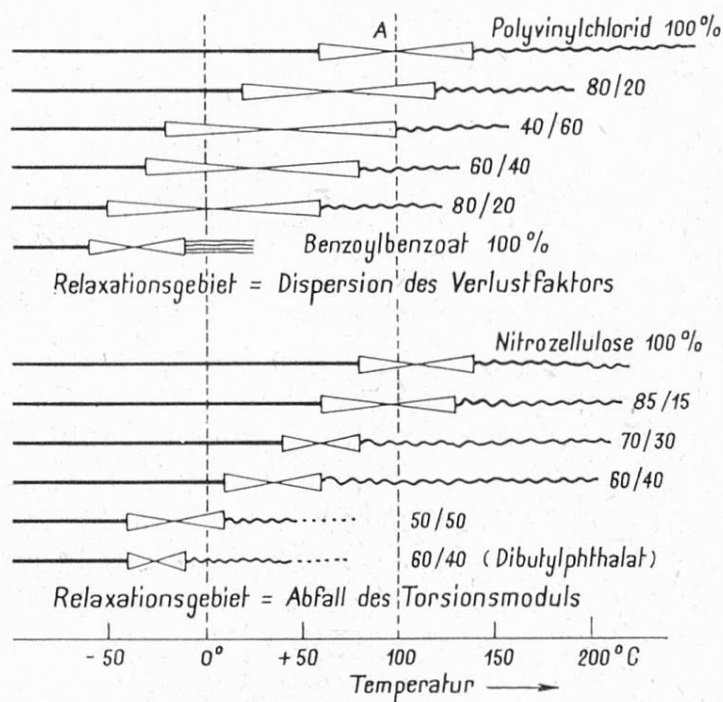
Eine weitere Möglichkeit der Abwandlung der Eigenschaften von Kunststoffen ist die *Weichmachung (Plastizierung)*. Man kann ein Monomeres, das zu einem harten Produkt polymerisiert, durch Copolymerisation mit einem Monomeren, das ein weiches Polymerisat gibt, in ein Polymerisat mit weicherem Charakter überführen. Diese «innere Weichmachung» dient dazu, die Elastizität, die Kältefestigkeit usw. zu erhöhen, wie das nächste Bild zeigt (9).



Polystyrol beginnt etwa bei  $85^{\circ}\text{C}$  zu erweichen, um dann den gummielastischen Zustand anzunehmen. Wenn man 20 % Butadien mit Styrol mischpolymerisiert, wird die elastische Phase auf  $0^{\circ}\text{C}$  und mit 40 % Butadien sogar auf  $-40^{\circ}\text{C}$  verschoben. Dies ist die Zusammensetzung, die ungefähr dem synthetischen Kautschuk *Buna S* entspricht.

Ausser durch innere Weichmachung kann man auch eine Weichmachung durch hochsiedende Quellmittel erreichen. Dies zeigt das nächste Bild 10 am Beispiel des Polyvinylchlorids mit Benzylbenzoat, einem hochsiedenden Ester.

## Wirkung externer Plastizierung



Der Erweichungsbereich von Polyvinylchlorid kann durch steigende Mengen des Weichmachers nach immer tieferen Temperaturen verschoben werden. Man ist somit imstande, durch solche Kombinationen von Weichmachern mit starren Kunststoffen kautschukelastische Produkte herzustellen.

Die Zahl der monomeren Verbindungen, die man in Kunststoffe überführen kann, umfasst vor allem viele Körper mit einer doppelten Kohlenstoffbindung. Die dreifache Bindung zeigt im Gegensatz dazu eine geringe Neigung zur Polymerisation.

Es kommen auch Verbindungen in Frage, die einen stark gespannten Ring enthalten, wie in dem Dreiring des Äthylenoxyds.

Auf jeden Fall ist für die Polymerisationsfähigkeit eine hohe Aktivität der betreffenden Verbindung notwendig.

Das nächste Bild 11 zeigt einen kleinen Ausschnitt aus der Zahl der heute schon für technische Polymerisate verwendeten ungesättigten Verbindungen:

Aethylen  
Isobutylen  
Styrol  
Vinylchlorid  
Vinylidenchlorid  
Tetrafluoräthylen  
Trifluormonochloräthylen

Acrylnitril  
Acrylester  
Methacrylnitril  
Methacrylsäureester  
Vinylacetat  
Vinylpropionat  
Vinyläther

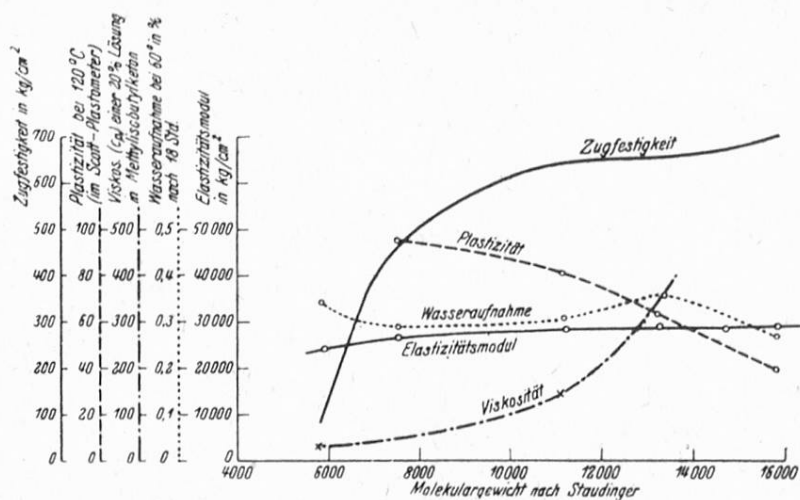
## Polymerisationsprodukte

Das *Aethylen* ist eines der Produkte, deren Polymerisationsfähigkeit erst spät erkannt worden ist. Man hat noch vor ca. 30 Jahren in den Kreisen der Polymerisationsspezialisten geglaubt, dass Aethylen wie andere symmetrisch gebaute Monomere nicht polymerisierbar sei. Aethylen konnte zwar mit stark polaren Verbindungen, wie wasserfreiem Aluminiumchlorid oder konzentrierter Schwefelsäure, zu Schmierölen polymerisiert werden. Im Jahr 1933 haben *Fawcett* und *Gibson* (ICI) in einem sehr wichtigen Patent zum erstenmal beschrieben, dass man Aethylen zu einem festen und elastischen Körper polymerisieren kann, wenn man es bei Drucken über 1000 Atm. mit Sauerstoff als Katalysator auf etwa 200° C erhitzt. Diese Beobachtung hat seinerzeit in einem Laboratorium grosse Aufregung verursacht, weil wir uns mit dem gleichen Problem – allerdings unter Verwendung von Benzoylperoxyd als Katalysator – beschäftigten. Das Polyäthylen hat sich in der Folgezeit so schnell entwickelt, dass man es heute als den bedeutendsten Kunststoff betrachten kann. Die Anwendungsgebiete sind vor allem Behälter, Flaschen, Kabel, Folien. Die Weltproduktion an Polyäthylen wird für das Jahr 1959 auf 1 Million Tonnen geschätzt. Bei einem Preis von Fr. 3.50/kg bedeutet dies einen Wert von 3,5 Milliarden Franken im Jahr.

Bei Verwendung von Katalysatoren, die von *Ziegler* in dem Mühlheimer Institut für Kohlenforschung entdeckt wurden und aus Aluminiumtriäthyl und Titan-tetrachlorid bestehen, gelang es, bei gewöhnlichem Druck durch blosses Einleiten von Aethylen in den in einem Verdünnungsmittel suspendierten Katalysator eine neue Gruppe von hochmolekularen Polyäthylenen herzustellen, die z.T. überlegene Eigenschaften aufweisen. Man besitzt somit heute schon zwei voneinander unabhängige Verfahren zur technischen Polymerisation des Aethylens, das in sehr grossen Mengen zur Verfügung steht.

Es wird heute noch teilweise aus dem Hochofen- oder Leuchtgas gewonnen, die Hauptmenge aber durch Cracken von Rohöl zu einem Preis von ca. 55 Rp./kg. Das Rohöl, das sich aus vor Jahrtausenden untergegangenen Pflanzen und Tieren gebildet hat, wird heute nur zu ca. 5 % für chemische Veredlungszwecke benutzt, während ca. 95 % für die Wärmeerzeugung benutzt werden. Hier liegt auch für die Schweiz das Problem der Petrochemie nahe. Das Rohöl wird in absehbarer Zeit, sei es durch den Simplon oder von Strassbourg her, mittels Pipelines an die Grenze der Schweiz heranrücken. Bei ihrer hochentwickelten chemischen Industrie ist sie berufen, an der Entwicklung der Kunststoffe aktiver teilzunehmen, als das bisher der Fall war.

Das *Vinylchlorid* und seine Polymerisationsprodukte, die aus Acetylen und Chlorwasserstoff hergestellt werden, sind im Jahre 1911 von *Klatte* in Rheinfelden, also direkt vor den Toren der Schweiz, entdeckt worden. Erst 20 Jahre später haben die Amerikaner die technische Entwicklung vorangetrieben, gefolgt von Deutschland. Im nächsten Bild sind die Zusammenhänge zwischen Molekulargewicht und Eigenschaften von Polyvinylchlorid dargestellt (12):



Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Polyvinylchlorid mit steigendem Molekulargewicht.

Man ersieht daraus, dass mit der Viskosität auch die Zugfestigkeit steigt, aber nur bis zu einer bestimmten Höhe. Ueber 5000 ist der Anstieg nur noch sehr langsam. Das Polyvinylchlorid ist bekannt als Folie, Schlauch oder elektrischer Isolator.

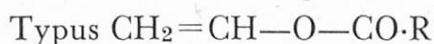
Neuerdings hat man gefunden, dass der Ersatz von Chlor durch Fluor eine weitere Steigerung der Eigenschaften gibt. Insbesondere war es das *Tetrafluoräthylen*  $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ , das ausgehend von der DuPont in USA begonnen hat, einen Markt zu erobern. Es handelt sich dabei um das *Teflon*, das einen sehr hohen Erweichungspunkt hat. Es erweicht erst bei  $330^\circ \text{C}$ , und es sind keine Wasserstoffatome im Molekül, die zur Halogenwasserstoffabspaltung Anlass geben könnten. Das Teflon hat eine ausserordentlich gute chemische Beständigkeit. Man kann das Material auch verspinnen und bekommt daraus eine Kunstseide. Die Gewebe, die aus dieser Seide hergestellt werden, können gebleicht werden, indem man sie mit Königswasser kocht.

Neuerdings hat die DuPont einen hitzebeständigen und gegen Chemikalien widerstandsfähigen Kautschuk auf den Markt gebracht: das *Viton*. Es besteht aus einem Copolymer von *Hexafluorpropylen* und *Vinylidenfluorid*  $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ . Dieses Mischpolymerisat ist ein kautschukelastisches Produkt, das nicht vulkanisiert zu werden braucht und bis  $250^\circ \text{C}$  beständig ist. Ausserdem widersteht es Ozon und allen Säuren und Alkalien.

Die Zahl der Verbindungen, die man polymerisieren kann, ist so gross, dass nur auf einige wenige Typen eingegangen werden kann. Erwähnenswert sind die *Fluorvinylverbindungen*. Die Wirksamkeit des Fluors ist auf die Bindungsenergie Wasserstoff-Halogen zurückzuführen, die bei Fluor 148 cal beträgt (bei Chlor nur 103, bei Brom noch weniger und am geringsten bei Jod). Die Bindungsenergie: Kohlenstoff-Halogen ist bei Fluor 105 cal (bei Chlor nur 78). Fluor hat also wegen seiner festen Bindung an Kohlenstoff und Wasserstoff eine grössere Widerstandsfähigkeit gegen viele chemischen Einflüsse.

Das folgende Bild gibt eine Aufstellung der *Vinylester* (13):

*Uebersicht über die bisher dargestellten Vinylester*



Produkt	Siedepunkt	Produkt	Siedepunkt
Vinylchlorid	— 12°	Vinylvalerianat	30 — 32° bei 7 mm
Vinylformiat	46°	Vinylisovalerianat	126°
Vinylacetat	72°	Vinylcapronat	35 — 36° bei 7 mm
Vinylchloracetat	53° bei 40 mm	Vinylisoheptylat	155°
Vinyldichloracetat	53 — 54° bei 25 mm	Vinylisoheptylat	167 — 168°
Vinyläthoxyacetat	49 — 50° bei 11 mm	Vinylcaprylat	90 — 100° bei 12 mm
Vinylbutoxyacetat	212°	Vinylönanthant	36 — 37° bei 7 mm
Vinylphenylacetat	75 — 78° bei 2 mm	Vinylaurat	105 — 112° bei 2 mm
Vinylpropionat	34 — 35° bei 70 mm	Vinylmyristat	140 — 150° bei 3 mm
Vinylbutyrat	115 — 117°	Vinylpalmitat	165° bei 2 mm
Vinylisobutyrt	104°	Vinylstearat	178° bei 2 mm
Vinylcrotonat	22,5 — 24° bei 4 mm	Vinyloleat	175° bei 2 mm
	134 — 136°	Vinylbenzoat	63 — 64° bei 1,4 mm

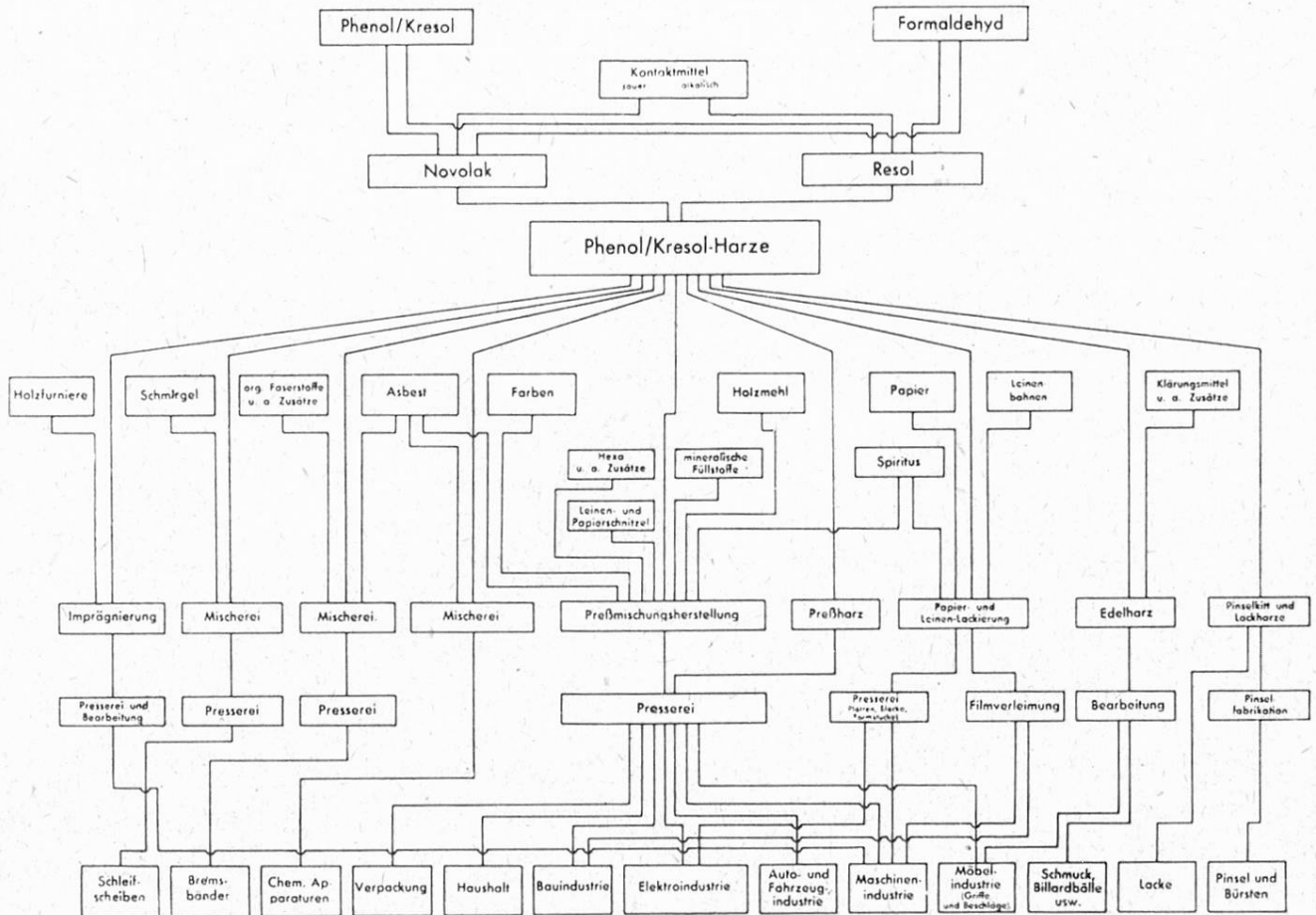
Auf diesem Gebiet können Hunderte von Derivaten hergestellt werden, die alle mehr oder minder brauchbar sind. Das Vinylstearat wird heute verwendet, um Vinylacetat, das in Form von wässrigen Emulsionen als Anstrichmittel gebraucht wird, wasserfester zu machen. Polyvinylacetatdispersionen haben das Leinöl im Innenanstrich weitgehend verdrängt. In Deutschland werden von einem einzigen Werk schon monatlich 5 Millionen Kilo dieser Vinylacetatemulsion hergestellt, und in Amerika beträgt die Produktion das Mehrfache.

Die Herstellung des *Vinylacetats* ist einfach. Es entsteht aus Acetylen und Essigsäure in Gegenwart von etwas Quecksilberacetat und Schwefelsäure als farblose Flüssigkeit, die mit Wasser in Gegenwart von Seife, Katalysator, Wasserstoffsuperoxyd oder Kaliumpersulfat emulgiert und auf 50° C erhitzt wird. Die Emulsion lässt sich spritzen, pigmentieren und färben.

Unter den Vinylverbindungen sind auch die *Vinyläther* zu nennen. Durch Anlagerung von Alkoholen an Acetylen kann man eine ganze Serie aufbauen.

Dasselbe gilt für die *Acrylester*. Letztere entstehen auf verschiedene Weise. Der einfachste Weg ist der, dass man an Acetylen Blausäure anlagert. So kommt man zum Acrylnitril  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ , und dieses kann man dann mit Alkohol und Schwefelsäure verseifen und gleichzeitig verestern. *Acrylsäureester* in polymerisierter Form sind elastisch. Wenn man im Acrylester das H-Atom der CH-Gruppe durch eine Methylgruppe ersetzt, erhält man die *Methacrylsäureester*. Diese stellt man aus Aceton durch Anlagerung von Blausäure und nachträglicher Verseifung mit Alkohol und Schwefelsäure her. Aus dem Methacrylsäureester

# Phenol-Kresol-Formaldehyd-Kunststoffe



entsteht das wohlbekannte *Plexiglas*, das seine Verwendung vor allem in den Verkehrsflugzeugen, aber auch als Spritzstoff für die Herstellung von Modeartikeln und Verpackungen gefunden hat. Es wird auch in der Zahnheilkunde zur Herstellung von Kronen und Brücken verwendet.

Das Gebiet der Polymerisationsprodukte wäre noch zu ergänzen durch die *Vinylamine*, die beispielsweise durch Anlagerung von Acetylen an sekundäre Amine hergestellt werden. Carbazol mit Acetylen behandelt gibt Vinylcarbazol, und wenn man dieses polymerisiert, erhält man ein hochschmelzendes Polymerisat (*Luvican*).

### III.

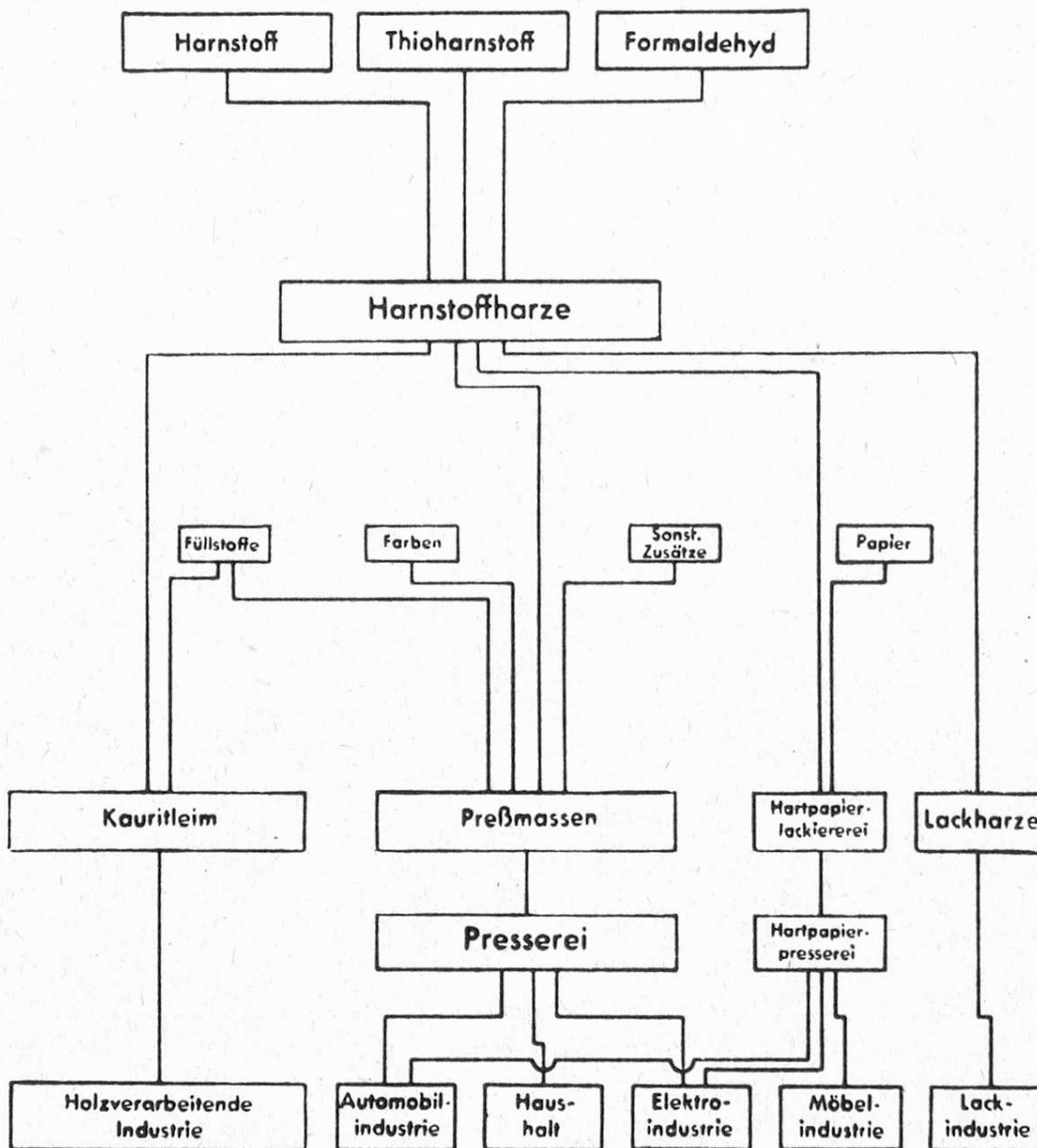
Die nächste grosse Gruppe von Kunststoffen entsteht durch *Polykondensation*, wobei die Vereinigung der niedermolekularen Bausteine stets unter Abspaltung von Wasser oder HCl erfolgt.

Von den *Polykondensationsprodukten* sind als älteste Vertreter die schon von *Adolf v. Bayer* 1870 beschriebenen Produkte aus Phenol und Formaldehyd zu erwähnen. Es sind amorphe, braune Massen, die seinerzeit keine Beachtung fanden. Erst *Bakeland* hat diese Produkte durch systematisches Studium der Herstellungsbedingungen zu dem grossen Gebiet der *Phenolharze* (Bild 14) entwickelt, das heute noch eine enorme Bedeutung hat. Die Weltproduktion beträgt etwa 450 000 Tonnen im Jahr. Grosse Mengen verbraucht die Elektrotechnik, z.B. für Lichtschalter, Schaltknöpfe im Automobil usw. Auch als Bindemittel für Korund in Schleifscheiben, für Asbest und Metall in Bremsbändern, für chemische Apparaturen und in der Verpackungsindustrie finden Phenolharze Anwendung. In der Bauindustrie findet man sie als Verleimungsmittel, in der Elektroindustrie für Hebelschalter, in der Autoindustrie, Maschinenindustrie usw.

Die Phenolharzherstellung wird zuerst zu einer löslichen Vorstufe (*Resol*) geführt, die nach dem Mischen mit Füllstoffen und Walzen in die schmelzbare Resitolstufe übergeht. Aus diesem Material werden die Formstücke heiss gepresst, wobei die unlösliche Resitstufe unter Vernetzung entsteht.

Die Phenolharze haben wegen der Neigung des Phenols zur Chinonbildung immer eine dunkle Farbe. Man kann sie durch besondere Kunstgriffe aufhellen. Es bestand schon lange der Wunsch nach einem ähnlichen Kunststoff mit höherer Lichtechtheit und heller Farbe. Diese Lücke wurde durch die *Harnstoffharze* (Bild 15) geschlossen, die von *Pollak* und *John* hergestellt wurden. Wie bei den Phenolharzen, erzeugt man auch hier erst eine wasserlösliche Vorstufe, die als Leim (*Kaurit*) Verwendung findet. Die Harnstoffharze sind absolut lichtecht und können in den zartesten Tönen gefärbt werden. Man kann mit diesen z.B. Papier imprägnieren und erhält dann durch Verpressen die Tischbeläge, die wir heute in jedem Flugzeug, in jeder Eisenbahn und auch als Wandplatten in Cafés sehen.

## Harnstoff-Formaldehyd-Harze

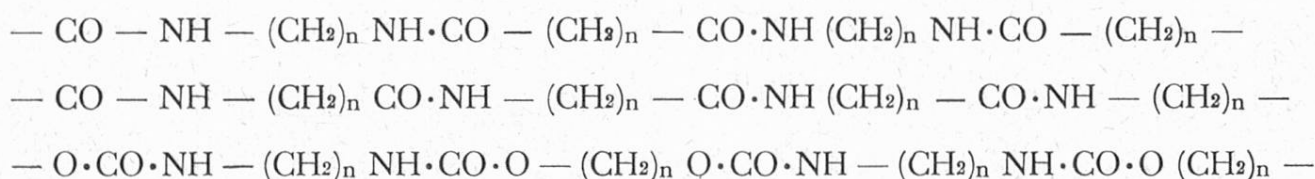


Anstelle des Harnstoffs kann *Melamin* verwendet werden, wie die *Ciba AG* und *Henkel* in Weiterentwicklung der Harnstoffharze gefunden haben. Dieser Kunststofftyp gibt sogar kochfeste Verleimungen. Für die normale Verleimung von Möbeln usw. wird meist das billigere Harnstoff-Formaldehydharz benützt, während in feuchten Räumen (wie Küchen, Färbereien) das Melaminharz vorzuziehen ist.

Eine andere wichtige Gruppe von Polykondensationsprodukten sind die *Polyester*. Dazu gehört das *Terylen*, das für die Herstellung einer hochwertigen Spinnfaser dient. Ferner das *Polycarbonat* aus Diphenylolpropan und Phosgen. Dabei reagieren die Hydroxylgruppen mit dem Phosgen unter Bildung eines Polykohlensäureesters, der interessante Eigenschaften hat. Er kann zu schönen Spritzkörpern, ferner auch zu Filmen und Fäden verarbeitet werden.

Das folgende Bild 16 zeigt die *fadenbildenden Polyamide* – eine Gruppe, zu der das *Nylon* gehört.

### *Typen der faserbildenden Polyamide*



Charakteristisch für diese ist die NHCO-Gruppe, die Biuretgruppe, die hier alterniert und zwischen einer grösseren Anzahl von CH<sub>2</sub>-Gruppen steht. Man kann dabei verschiedene Typen unterscheiden: den Typ Diamin-Dicarbonsäure, den Typ Aminosäure und den Typ Polyurethan. Nach diesem Schema sind *Nylon*, *Perlon*, *Grilon*, *Aculon* und eine ganze Reihe von Kunstseiden, aber auch einige Kunststoffe aufgebaut. Die Festigkeit dieser Produkte kommt von den hohen *van der Waals'schen* Kräften (Molkohäsion) der -CO·NH-Gruppen, wie das nächste Bild zeigt (17).

Gruppe	Molkohäsion in cal pro Mol	Gruppe	Molkohäsion in cal pro Mol
$\left. \begin{array}{l} - \text{CH}_3 \\ = \text{CH}_2 \\ - \text{CH}_2 - \\ = \text{CH} - \\ - \text{CH} - \end{array} \right\}$	1780	$\begin{array}{l} - \text{NH}_2 \\ - \text{Cl} \end{array}$	3530 3400
$\left. \begin{array}{l} - \text{CH} - \\ - \text{O} - \\ - \text{OH} \\ = \text{CO} \\ - \text{CHO} \\ - \text{COOH} \\ - \text{COOCH}_3 \\ - \text{COOC}_2\text{H}_5^*) \end{array} \right\}$	990 — 380 1630 7250 4270 4700 8970 5600 6230	sowie unsicherer	
		$\begin{array}{l} - \text{F} \\ - \text{Br} \\ - \text{J} \\ - \text{NO}_2 \\ - \text{SH} \\ - \text{CONH}_2 \\ - \text{CONH} - \end{array}$	2060 4300 5040 7200 4250 13200 10600

\*) Die COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe ist dann normal um 990 cal. grösser.

Die Hydroxylgruppen der Cellulose und die  $\text{-CO-NH-}$ Gruppen der Polyamide und Eiweisstoffe haben die höchsten Werte. Die Natur benutzt gerade diese Gruppen mit den höchsten Molkohäsionen, also mit den höchsten *van der Waals'schen* Kräften, zum Aufbau jener Organe, die besonders hohen Beanspruchungen ausgesetzt sind (z.B. die Sehnen des menschlichen Körpers).

#### IV.

Als letzte Gruppe von Kunststoffen seien die *Polyadditionsprodukte* angeführt, bei denen zwei reaktionsfähige Komponenten, wie z.B. Epichlorhydrin, vereinigt werden. Handelsprodukte dieser Art sind die *Araldite* (Eponharze), eine Schweizer Erfindung. Es sind Produkte, die auf der Reaktionsfähigkeit der Epoxygruppe beruhen, die dann nachher Vernetzungen mit Phtalsäure und Aminen liefert. Die Herstellung geht von Allylchlorid, d.h. Petroleum aus, das dann in Epichlorhydrin übergeführt und anschliessend kondensiert wird.

Eine besondere Gruppe bilden die *Silikone*. Bei der grossen Affinität des Siliciums zu Sauerstoff zeigen diese Produkte hohe Wärmebeständigkeit. Durch Einbau von Kohlenwasserstoffketten in  $\text{SiO-}$ Bindungen als Seitenketten erhält man die Silikone, z.B. aus Dimethyldichlorsilan mit Wasser. Diese Gruppe von Verbindungen schlägt Brücken zur anorganischen Chemie und eröffnet weitere neue Gebiete. Zur Silikonherstellung wird Siliciumtetrachlorid mit Grignardverbindungen umgesetzt und hernach das Reaktionsgemisch in die Bestandteile zerlegt. Schliesslich wird mit Wasser behandelt. Je nach den Reaktionsbedingungen und der Mischung der Komponenten kann man entweder Oele oder Fette oder Kautschuke herstellen, die hohe Temperaturbeständigkeit besitzen.

Zum Schluss sei noch ein kleiner Hinweis auf die *Analyse von Kunststoffen* angefügt. Kunststoffe sind im allgemeinen nicht schwer zu analysieren. Die meisten von ihnen geben schon Hinweise auf die Zusammensetzung, wenn man sie thermisch zersetzt. So liefert das Polymethacrylat beim Erhitzen auf  $330^{\circ}\text{C}$  fast quantitativ das Monomere, das durch die Siedepunktanalyse und Brechungsindex identifiziert wird. Bei Mischpolymerisaten ist es natürlich schwieriger. Die meisten Polymeren geben aber bei Trockendestillation das Monomere in mehr oder minder grosser Menge ab, so dass man oft leicht auf die Struktur schliessen kann.

## **Kunststoffe in der modernen Verpackungsindustrie**

Mir fällt die Aufgabe zu, über die Anwendung von Kunststoffen zu referieren, und zwar im besonderen über die Verwendung der Kunststoffe in der modernen Verpackungsindustrie.

Bei diesem Industriezweig zeigt sich, wie wohl kaum in einem andern Industriesektor, dass die Kunststoffe nicht eine Klasse von Körpern mit einheitlichem Verhalten darstellen. Im Gegenteil, gerade die unterschiedlichen Arten von Kunststoffen waren es, die der Verpackungsindustrie überhaupt die Möglichkeit gaben, einen Grossteil ihrer spezifischen Wünsche zu erfüllen. Das Auswählen eines bestimmten Kunststoffes oder das Kombinieren verschiedener Kunststoffe unter sich oder mit anderen Werkstoffen für die Lösung eines bestimmten Problems durch den Verarbeiter und Verbraucher ist oftmals keine leichte Aufgabe. Damit sei jedoch auch angedeutet, dass es nicht ganz einfach ist, einen nutzbringenden Vortrag über die Verwendung verschiedenster Anwendungsformen von Kunststoffen in einer so weitverzweigten Industrie wie der Verpackungsindustrie in knapp einer Stunde zu halten.

Ich hoffe, mich meiner Aufgabe am besten so entledigen zu können, indem ich mich wirklich nur auf das Wesentliche beschränke, dem eigentlichen Thema der Anwendungen ein Kapitel über die wichtigsten in der Verpackungsindustrie verwendeten Kunststoffe und deren hauptsächliche Verarbeitungsverfahren voranstelle.

### *Verwendete Kunststoffe und ihre Verarbeitung*

Die erstmalige Anwendung von künstlichen Stoffen in der Verpackungsindustrie reicht in die zweite Hälfte des vorigen Jahrhunderts zurück. Es wurden aus Vulkanfiber und Celluloid Kästen und Behälter hergestellt. Dosen und andere Verpackungsbehältnisse werden seit etwa 1920 aus härtbaren Massen und seit 1930 aus Thermoplasten gepresst. In das Jahr 1925 ungefähr fällt die Verwendung von Zellglas als Folie für durchsichtige Verpackungen. Verpackungsfolien aus thermoplastischen Kunststoffen kennen wir seit 1940.

Den eigentlichen Aufschwung haben die Kunststoffe auch in der Verpackungsindustrie jedoch erst nach dem zweiten Weltkrieg genommen. Ein eindrückliches Bild über diese stürmische Entwicklung mögen folgende Zahlen am Beispiel der deutschen Verpackungsindustrie vermitteln.

Ich will diese Zahlen etwas ausführlicher wiedergeben, damit Sie zugleich auch sehen, welchen ungefähren Anteil die Kunststoffe unter den Verpackungsmitteln besitzen.

Wenn wir diese Zahlen hören, müssen wir uns fragen: Worauf ist diese Entwicklung zurückzuführen? Ist sie lediglich eine Modeerscheinung des sogenannten «Kunststoffzeitalters»?

Verpackungsmaterial	Bruttoproduktionswert Wert in 1000 DM		Prozentuale Zunahme der Bruttoproduktionswerte in 1957 gegenüber 1954 %
	1954	1957	
Eisen und Metall	722 881	988 898	36,8
Glas	244 716	332 937	32
Keramik	657	1 517	130,6
Holz	153 245	194 922	27,2
Papier und Pappe	1 779 743	2 579 054	44,9
Gewebe	70 198	57 085	—
Kunststoffe	25 611	181 769	609,7

Auf diese Frage darf mit einem klaren Nein geantwortet werden. Kunststoffe werden vom Verpackungsfachmann gewählt, nicht weil er sie modern findet, sondern weil sie im Vergleich zu den gebräuchlichen Verpackungsmaterialien wie Holz, Papier, Glas, Gewebe und Metall, wie bereits angedeutet, eine ganze Reihe von technologischen Vorteilen und von verschiedenartigen mechanischen, physikalischen sowie chemischen Eigenschaften zu bieten imstande sind. Diese Vorteile, verbunden mit der durch ihr Aussehen, ihre Farbe und ihre Durchsichtigkeit erzielbaren werbenden und verkaufsfördernden Wirkung haben ihnen nicht als Ersatz-, sondern als Ergänzungsprodukte ein weites Feld auf dem Gebiet der Verpackungswirtschaft eröffnet.

Greifen wir hier zur Illustration als Beispiel dasjenige der Sichtpackungen aus den verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten von Kunststoffen auf dem Verpackungssektor heraus, dann zeigt sich, dass glasklare Kunststoffolien eine Reihe der wertvollen Eigenschaften des Glases mit der für viele Verpackungsaufgaben notwendigen Geschmeidigkeit und guten Verarbeitungsmöglichkeit von Papier vereinigen, ohne dass ihnen die jeweiligen Nachteile dieser Packstoffe eigen sind. Sie sind unzerbrechlich, splitterfrei und leicht im Gewicht.

Moderne Geschäfte, insbesondere solche mit Selbst- und Schnellbedienung, sind heute ohne Sichtpackungen kaum mehr denkbar. Konsumgüter, vorausgesetzt dass sie zum Zeigen geeignet sind und ihr Aussehen Besitzerwünsche auslöst, hätten ohne Kunststoff-Sichtpackungen keinen nur annähernd so grossen Verkaufserfolg errungen.

Die Anforderungen der Verpackungsindustrie an die Kunststoffe sind sehr mannigfaltig. So sollen sie hohe mechanische Festigkeiten bei tiefen wie hohen Temperaturen aufweisen, sie sollen hart und spröde bis lederartig sein. Ihre Chemikalienfestigkeit soll alle möglichen Aggredientien umfassen: starke Säuren wie starke Basen, Wasser, wässrige Salzlösungen jeglicher Konzentration, aromatische wie aliphatische Lösungsmittel. Es wird erwartet, dass die Verpackungsmaterialien aus Kunststoffen wasserdampfundurchlässig sind, dass sie wenn möglich gleichzeitig gewisse Gase oder Dämpfe durchdiffundieren lassen,

andere aber hundertprozentig zurückhalten. Von Schimmel, Insekten und Termiten dürfen sie nicht angegriffen werden.

Sie sollen des weiteren glasklar durchsichtig, gefärbt durchsichtig, opak bis undurchsichtig sein. Ganz glatte Oberflächen mit ausgezeichneter Griffigkeit sind Selbstverständlichkeit. Sie müssen sich rasch und einfach verarbeiten lassen, physiologisch indifferent und last but not least preisgünstig sein.

Diese auszugsweise wiedergegebene nicht ganz bescheidene Wunschliste bringt es mit sich, dass wir heute sozusagen alle Kunststoffe in der Verpackungsindustrie vorfinden. Die wichtigsten Produkte und ihre hauptsächlichsten Verwendungsmöglichkeiten seien hier kurz skizziert. An härtbaren Harzen finden sich sowohl Kondensations- wie Polyadditionsprodukte. Phenoplaste und Aminoplaste werden als Pressmassen, die Phenoplaste zusätzlich zur Lackierung von Metallbehältern und die Melaminharze für die Herstellung nassreissfester Papiere sowie für sterilisierfähige Ueberzüge auf Papierbechern verwendet. Ungesättigte Polyesterharze und Epoxyharze dienen zusammen mit Glasfasern zur Herstellung schlagfester und leichter Behälter im Niederdruckverfahren. Die Epoxyharze werden auch als Metallbindemittel, ferner im Korrosionsschutz von Metalltuben, Metallbehältern oder Betontanks eingesetzt.

Bei den Thermoplasten sind in erster Linie die Vinylharze und hier vorab der wichtigste, das Polyäthylen zu nennen. Das Polyäthylen wie auch das Polyvinylchlorid haben ihre grosse Bedeutung sowohl als Spritzgussmassen wie als Folienmaterialien erlangt.

Die Hauptbedeutung von Polystyrol liegt in der Verarbeitung als Spritzgussmaterial, die von Polyvinylidenchlorid in der Herstellung von Spezialfolien.

Das Polyvinylacetat ist wie die Polyvinyläther ein idealer Rohstoff für die Kleberfabrikation.

Die Acrylharze sind vor allem durch das unter der Marke «Plexiglas» \*) bekannte Polymethylmethacrylat als glasklares Halbzeugmaterial auf dem Markte vertreten. Polyamide werden als Lacke, Spritzgussmassen und Folienmaterial angewandt.

Ausgesprochene Anwendungen als Folienmaterialien besitzen schlussendlich noch die Celluloseprodukte wie z.B. Zellglas.

Diese und andere Kunststoffe hätten in den letzten Jahren auch in der Verpackungsindustrie nicht diese enorme Ausweitung erfahren, wenn nicht zugleich auch die traditionellen Verarbeitungsverfahren weiter entwickelt und neuartige Verarbeitungsmethoden ins Leben gerufen worden wären.

Gehen wir von der Voraussetzung aus, dass die Kunststoffe bereits in Form von Pulvern, Granulen, Krümeln usw., die bereits die notwendigen Füllstoffe, Farbstoffe, Stabilisatoren, Weichmachungszusätze enthalten, vorliegen, dann bedienen sich die Arbeitsweisen, nach denen die Kunststoffe verarbeitet werden, fast ausnahmslos der Möglichkeit, die vorliegenden Ausgangsprodukte durch

---

\*) Röhm & Haas.

plastische Verformung durch Druck und/oder Hitze in Fertig- und Halbfertigprodukte überzuführen.

Wir können unterscheiden zwischen Verfahren, die in kontinuierlicher Arbeitsweise die Erzeugnisse in fortlaufenden Längen, wie z.B. Folien, liefern, und den Methoden, bei denen die Einzelteile Stück für Stück anfallen.

Zu den *kontinuierlichen Verfahren* gehören:

das Kalandrieren,  
das Strang- oder Schneckenpressen und  
das Giessen.

### Das Kalandrieren

Polyvinylchloridfolien mit oder ohne Weichmacherzusatz werden zum überwiegenden Teil auf beheizten Vierwalzenkalandern gezogen. Moderne amerikanische Kalandrierer besitzen eine Walzenbreite bis zu 2300 mm und liefern etwa 135 m Folie/Min. Den europäischen Konstruktionen mit einer Walzenbreite von ca. 2000 mm ist eine Höchstgeschwindigkeit von ca. 50 m/Min. zugrunde gelegt.

### Das Strang- oder Schneckenpressen

Zur Herstellung von Folien aus Polyäthylen, Polyvinylidenchlorid und z.B. auch aus Zelluloseestern bedient man sich der Strangpresse. Mit ihr lassen sich nicht nur Folien, sondern auch Schläuche und Rohre aller Art, ferner Rohlinge für die Anfertigung von Tuben, Flaschen und Ballons im Blasverfahren herstellen.

Da sich sehr enge Düsen leicht verstopfen, lassen sich auf diesem Wege keine dünneren Folien als solche von einigen Zehnteln mm Stärke herstellen. Für noch dünnere Folien, die ja gerade in der Verpackungsindustrie oft verlangt werden, geht man so vor, dass man den zunächst gespritzten Schlauch unmittelbar vor der Düse (Kreisschlitzdüse) mit Luft aufbläst.

### Das Giessen

Das Giessen ist der dritte Weg, insbesondere Folien von geringer Stärke herzustellen. Es ist allerdings nur möglich bei Kunststoffen, die gut löslich sind, also z.B. bei Zelluloseestern, Zellulose, Polyamiden und gewissen Sorten von Polyvinylchlorid.

Nach den kontinuierlichen Verfahren seien die wichtigsten absatzweise arbeitenden Verfahren, die Einzelteile liefern, angeführt.

### Das Pressen und Spritzpressen

Das Pressen und Spritzpressen ermöglichen die Verformung eines härtbaren Kunststoffes in heißen Metallformen unter hohem Druck.

Welchen bedeutenden Fortschritt die Kunststoff-Maschinenindustrie in den letzten Jahren genommen hat, sollen Ihnen die beiden folgenden Bilder zeigen: Das erste Bild zeigt Ihnen eine Presse mit einer Presskraft von 110 Tonnen der Firma Bucher-Guyer aus dem Jahre 1941. Die Pressen mit je 200 Tonnen Pressdruck des nächsten Bildes werden seit 1958 fabriziert und sind mit einer elektronischen Programmsteuerung ausgestattet.

### Das Spritzgiessen

Was das Formpressen für die härtbaren Kunststoffe, bedeutet das Spritzgussverfahren für Thermoplaste. Diese Verarbeitungsmethode hat an der Ausweitung der Kunststoffindustrie in den letzten Jahren den grössten Anteil genommen. Während in Europa im Jahre 1945 etwa 2500 Maschinen arbeiteten, sind es heute ca. 10 000.

Ein hin und her gehender Kolben treibt den Kunststoff durch eine erhitzte Kammer, wo er erweicht und verflüssigt wird, und spritzt ihn dann durch eine ebenfalls beheizte Düse mit einem Druck von etwa 1500 kg/cm<sup>2</sup> in eine mit Wasser gekühlte Form, wo er erstarrt.

Die Grössenabstufung erfolgt nach der grössten Kapazität pro Schuss, d.h. dem Spritzgewicht, welches die Maschine in einem Arbeitsgang hergibt. Die gängigsten Typen in Europa haben eine Kapazität von etwa 50 bis 120 g Schussgewicht. Seltener sind die Maschinentypen mit 5 bis 10 und mehr kg Schussgewicht. Sie sehen auf dem nächsten Bild einen Spritzgussautomaten der Maschinenfabrik Netstal.

Von den zahlreichen Abarten des Pressverfahrens seien hier die Niederdruckpressverfahren, d.h. Verfahren, die z.B. nur mit einem Gummisack arbeiten, erwähnt, die seit der Schaffung der ungesättigten Polyester- und der Exopyharze eine grosse industrielle Bedeutung erlangt haben.

Die nach den bis jetzt genannten Verfahren hergestellten Fertigerzeugnisse bedürfen keiner oder nur geringer Nacharbeit. Bei Press- und Spritzgussteilen ist beispielsweise meist nur ein Entgraten bzw. eine Abtrennung des Angusses erforderlich.

Halbfertigerzeugnisse werden nach den verschiedensten Verfahren weiterverarbeitet. Auf die wichtigsten in der Verpackungsindustrie üblichen weiteren Verfahren sei hier ebenfalls hingewiesen.

Die Formgebung kann in der Wärme durch spanlose Bearbeitung erfolgen. Sie ist vor allem bei den Thermoplasten von Bedeutung, wobei deren Eigenschaft, bei höheren Temperaturen zu erweichen und anschliessend in den plastischen Zustand überzugehen, ausgenutzt wird.

Zur Erzeugung von Hohlkörpern, wie Flaschen, Ballons usw., bedient man sich des Blasverfahrens, indem entweder bei gut verschweissbaren Materialien wie Cellulose zwei dünne Tafeln in die Blasform gelegt werden und diese mit Pressluft Vakuum oder Dampf bei entsprechender Blastemperatur den Konturen der Form angepresst werden. Nicht verschweissbare Materialien wie Polymetha-

crylat oder PVC werden nach der Verformung verbunden, oder es werden geschlossene Vorformlinge, z.B. abgeklemmte Schlauchstücke, zu dünnwandigen, unzerbrechlichen Hohlkörpern aufgeblasen. Dieses Verfahren wird in steigendem Masse für Polyäthylen und Celluloseacetat angewendet.

Eine wertvolle Ergänzung der Kunststoffverarbeitungsverfahren liegt in der Vakuumverformung vor, da sie als Vorteile bringt:

- niedrige Werkzeugkosten, da nur eine Formhälfte notwendig ist und da billige Werkzeugsstoffe wie Holz, Gips usw. verwendet werden können.
- Es sind grosse Ziehtiefen erreichbar.
- Es lassen sich sowohl Kunststofffolien wie -platten in nahezu jede gewünschte Form beinahe beliebig dünner Wandstärke bringen, besonders wenn dem Vakuumziehen noch das Streckziehen oder andere Spezialverfahren überlagert werden.

In dem folgenden Bild sehen Sie den neuesten Rotations-Thermo-Verformungsschnellautomaten der Firma Hydrochemie, Zürich. Diese Maschine ergibt z.B. mit einer 12fach-Form für Becher mit 70 mm Ausstanzranddurchmesser bei einem Zyklus von 3 Sekunden eine Produktion von 14 000 Stück/Stunde.

Werden die so verformten Erzeugnisse – dies gilt allgemein für Thermoplaste – nachträglich auf eine Temperatur erwärmt, die höher liegt als die Verformungstemperatur, so macht sich das «elastische Gedächtnis» der Kunststoffe bemerkbar, indem die Verformung zum grössten Teil wieder zurückgeht.

Zum Verbinden von Kunststoffteilen bedient man sich des Klebens, Schweisens, Verschraubens oder Vernietens.

Materialien, die einigermaßen gut löslich sind, werden geklebt, z.B. mit Lösungsmitteln wie Aceton bei Celluloid oder Lösungen des zu verklebenden Kunststoffes wie Lösungen von Polystyrol in Toluol zum Kleben von Polystyrol usw.

Beim Heissverkleben oder Heissiegeln macht man sich die Eigenschaften dünner Lackfilme auf Folien zunutze, bei Raumtemperatur nicht klebend zu sein, in der Hitze aber zu erweichen und dabei mit der ihnen zugewandten gleichartigen Oberfläche zu verschmelzen. Dieses Verfahren ist in erster Linie verantwortlich beim Verbinden von Zellglasfolien.

Verschweissen lassen sich nur Thermoplaste, wobei man wegen der schlechten Wärmeleitfähigkeit der Kunststoffe zwischen die zu verschweisenden Schichten einen Wärmeträger bringen muss oder ein Hochfrequenzfeld zu Hilfe nimmt. Polyäthylen ist dem Hochfrequenzverfahren nicht zugänglich.

Gehärtete Kunststoffe werden unter sich oder mit anderen Werkstoffen verschraubt, genietet oder lückenlos mit Hilfe von Kunstharzklebern auf der Basis von Epoxyharzen, Resorcinharzen u.a.m. verbunden.

Zur Oberflächenverschönerung sind bei Kunststoffen alle Verfahren anwendbar, die man bei anderen Werkstoffen kennt, so das Prägen, Polieren, Lackieren, Bedrucken und Metallisieren.

Dickwandige Behälter können mit Abziehbildern verziert werden.

Sehr schöne, starke und unverwüstliche Oberflächenverschönerung bringt das auf Melaminharze anwendbare geschützte «Ornamin»<sup>\*)</sup>-Verfahren, bei welchem auf dem Pressmassenvorformling eine mit Melaminharz imprägnierte, mit dem entsprechenden Dekor versehene Papierfolie gelegt wird und mit diesem zusammen zu einem Werkstück verpresst wird.

### *Dosen, Flaschen, Behälter usw.*

Gehen wir nun dazu über, einige wichtige Anwendungen der Kunststoffe in der Verpackungsindustrie kennen zu lernen und beginnen wir mit der Herstellung von Dosen, Flaschen und anderen Behältern.

Diese sind in ihrer Grösse bekanntlich sehr wechselnd und in ihrem Inhalt sehr unterschiedlich, so dass das Glas hier eine gewisse Vorrangstellung behaupten konnte, weil es für die weitaus meisten Füllgüter geeignet ist. Geht man auf Kunststoffe über, so muss die Wahl des Werkstoffes den Erfordernissen des Einzelfalles angepasst werden.

Dies erklärt die Tatsache, dass wir auf diesem Anwendungssektor eine grosse Zahl von Kunststoffen mit den jeweiligen für sie typischen Verarbeitungsmethoden vorfinden.

Pressmassen auf Phenoplast- und Aminoplastbasis ergeben wärmebeständige, harte Gegenstände. Sie sind das gegebene Material für Formkörper wie Dosen, Kästchen, Behälter, ferner für Verschlüsse, Schraubkappen, Deckel usw., die in grossen Stückzahlen hergestellt werden und in den Abmessungen genau übereinstimmen sollen. Ausgezeichnete chemische Widerstandsfestigkeit und gute Lösungsmittelbeständigkeit sind weitere Vorteile von härtbaren Kunststoffen, die trotz eines erheblichen Wettbewerbes durch die Thermoplaste einen grossen Verbrauch zur Folge haben.

Da die Phenoplaste wenig lichtbeständig sind, werden sie fast nur in dunklen, d.h. braunen und schwarzen Farbtönen hergestellt. Es besteht eine gewisse Gefahr, dass die Presslinge nach Phenol riechen. Damit ist die Anwendungsbreite dieser billigen und sonst ausgezeichneten Kunstharzklasse eingeschränkt. Ueberall dort, wo sie nicht zu genügen vermögen, treten die Aminoplaste ein, da sie vollkommen lichtbeständig sind, sie sich für zarteste Pastelltöne ebenso gut eignen wie für reines Weiss und sie physiologisch einwandfrei sind.

Produkte aus Harnstoffharzen sind im Gegensatz zu den Melaminharzen gegen mehrfachen Wechsel von Nässe und Trockenheit sowie höhere Temperaturen oder kochendes Wasser etwas empfindlich.

Als Zweiglinie der härtbaren Harze sind in diesem Zusammenhang die drucklos aushärtenden Giessharze auf der Basis von ungesättigten Polyesterharzen und Epoxyharzen zu erwähnen.

Insbesondere die Epoxyharze eignen sich wegen ihres geringen Schwundes und der geringen exothermen Reaktion bei der Härtung, wegen ihrer ausgezeichneten mechanischen, elektrischen und chemischen Eigenschaften in gehärtetem

---

<sup>\*)</sup> der Ornapress AG geschützte Marke.

Zustand sowohl als reine wie als gestreckte Harze für die Herstellung von Behältnissen jeder Art bei kleineren Auflagen.

Als Illustration sei hier einzig auf diesen Batteriekasten aus «Araldit» \*) hingewiesen, der seit Jahren von der belgischen Luftfahrtsgesellschaft SABENA verwendet wird.

Eine grössere Bedeutung haben die beiden Harzklassen in der Verpackungsindustrie jedoch durch ihre Verwendung als Laminierharze zur Herstellung von vornehmlich Glasfaserschichtstoffen erlangt, da die daraus gefertigten Wannen, Gehäuse, Becken usw. bei kleiner Auflageziffer wegen des geringen Aufwandes im Formenbau billig in der Herstellung, jedoch äusserst leicht und stossfest im Betriebe sind.

Dies hier ist z.B. ein Behälter für hochkomprimierte Flüssigkeiten und Gase aus einem kalthärtenden Epoxyharz (ARALDIT-Giessharz D) und Glasfäden. Der Arbeitsdruck beträgt 200 atü, der Berstdruck 900 atü.

Dosen, Flaschen und andere Behälter werden jedoch zum überwiegenden Teil aus thermoplastischen Kunststoffen im Spritzgussverfahren, durch Blasen oder Tiefziehen fabriziert.

Behälter kleinerer und mittlerer Abmessungen werden aus Celluloseacetat, Celluloseacetobutyrat, Polystyrol und Polyäthylen gespritzt. Polystyrol ist ein Spritzgussmaterial par excellence, da es eine hervorragende Spritzbarkeit besitzt, ein niedriges spezifisches Gewicht (1,05) aufweist und von vollkommen glasklarfarbloser Durchsichtigkeit ist. Zudem ist das Material vollkommen geruch- und geschmackfrei.

Werden ganz besondere Anforderungen an die Transparenz der Verpackungen gestellt, dann kommen die Akrylharzspritzgussmassen in Betracht.

Zu den Kunststoffen, die erst nach dem letzten Weltkrieg in die Verpackungswirtschaft eindringen, heute aber eine massgebliche Rolle spielen, gehört das Polyäthylen. Es zeichnet sich vor allem durch sein geringes spezifisches Gewicht (0,92), seine Unangreifbarkeit durch fast alle anorganischen Chemikalien, seine Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln von Raumtemperatur und seine eigenartige Konsistenz aus, die dünne Schichten sehr weich, dickere Schichten steif erscheinen lässt. Glasartige Durchsichtigkeit lässt sich allerdings nicht erreichen, da die Naturfarbe des Polyäthylens ein paraffinartiges Weiss ist. Wird Polyäthylen verspritzt, dann ist zu berücksichtigen, dass es zwischen Schmelzpunkt und Raumtemperatur eine Schrumpfung von etwa 16 % erleidet.

Polyäthylenflaschen dienen für die kosmetische und pharmazeutische Industrie, für Kleinkindermilchflaschen und zur Verpackung ätzender Chemikalien; sie enthalten meist einen Schraubverschluss aus Pheno- oder Aminoplast, manchmal auch einen Zerstäuberkopf mit dazu passendem Polyäthylenschlauch oder einen Tropfenzähler.

Die Einführung des Blasverfahrens hat auf der einen Seite zur Tube, auf der anderen Seite zum Ballon mit mehreren Litern Inhalt (bis 100 Liter), zum Ben-

---

\*) der CIBA geschützte Markenbezeichnung.

zinkanister, zu Auskleidungsbehältern für Blech- und Holzgebände bis 200 Liter geführt. Der geblasene Ballon aus Polyäthylen oder aus harten PVC-Mischungen ist ein Konkurrent der Korbflasche aus Glas. Das Korbgeflecht wird daher als Stosschutz unnötig.

### *Verpackungsfolien*

Verpackungsfolien aus Kunststoffen erfüllen eine sehr weit gespannte Aufgabe. Sie dienen einerseits zur äusseren schützenden und schmückenden Umhüllung von stabilen Verpackungen aus anderem Material, insbesondere aus Papier und Karton, andererseits auch als selbständige Verpackungselemente.

Einige der wichtigsten heute im Handel befindlichen Folien und ihre Anwendungen seien hier erwähnt. Die bei weitem grösste Bedeutung unter allen Kunststoffverpackungsfolien haben immer noch die aus Cellulose hergestellten Zellglasfolien.

Zellglas wird in Stärken von 0,01 mm an aufwärts erzeugt. Das Material ist glasklar, sehr reissfest, schmiegsam, glatt und glänzend; es weist eine gewisse Dehnbarkeit sowie die Eigenschaft auf, nach dem Nasswerden beim Trocknen zu schrumpfen. Es ist porenlos, für Staub, Gerüche und Bakterien undurchdringlich.

Die Naturfarbe des Zellglases ist farblos transparent. Es kann jedoch bereits bei der Herstellung transparent eingefärbt oder auch undurchsichtig pigmentiert werden. Es lässt sich gut kleben. Normale Zellglassorten sind wasserdampfdurchlässig. Indem sie ein- oder beidseitig mit einer hauchdünnen Lackschicht, z.B. auf der Basis von Nitrocellulose, überzogen werden, erhalten sie eine Sperre gegen Wasserdampf. Dies sind die sog. «Wetterfest»-Sorten. Damit eine gute Haftung des Lackes auf dem Zellglas zustande kommt, wird eine Verankerungsschicht z.B. aus Melaminharz dazwischengelegt.

Die meisten «Wetterfest»-Sorten sind ausserdem auch «heiss-siegelbar».

Zellglasfolien lassen sich sehr gut bedrucken. Insbesondere kommt der Konterdruck in Anwendung, weil hierbei die Oberfläche ihren eleganten Glanz beibehält.

Anwendungsbeispiele für normales Zellglas sind: Sichtpackungen (d.h. Tuben, Beutel, Säcke) für Teigwaren, Nahrungsmittel, Speisefette, Einwickler für den Verkauf belegter Brote, Textilien, Kerzen, Mottenkugeln, Seifenprodukte. Wetterfestes Zellglas wird u.a. angewandt für Dauergebäck, Kaffee, Tee, Trockenobst, Schokladen, Pharmazeutika, ferner für das Einhüllen von Kartonschachteln, Glasflaschen, Blechschachteln usw.

Spezialsorten von Zellglas werden nicht nur als Breitfolien (1 – 1,1 m), sondern auch als Schläuche hergestellt und dienen in dieser Form als künstliche Wurstdärme. Hierbei wird die Gleichmässigkeit, die Undurchlässigkeit für Gerüche sowie die Kochfestigkeit des Zellglases geschätzt.

Von den thermoplastischen Derivaten der Cellulose sei das wichtigste, das Celluloseacetat genannt. Die daraus hergestellten Folien entsprechen in ihren Eigenschaften ungefähr dem normalen Zellglas. Im Kontakt mit Wasser bleiben

sie jedoch vollkommen beständig, sie sind schwer zu entzünden und lassen sich leicht kleben, schweissen und tiefziehen.

Celluloseacetatfolien werden in ähnlicher Weise wie Zellglas eingesetzt. An zusätzlichen Anwendungen sind z.B. zu erwähnen:

Die Herstellung von Sichtpackungen, bei denen Seitenwand und Boden aus anderem Material hergestellt sind.

Sie eignen sich besonders auch dazu, flache Teile z.B. Tabletten nebeneinander in Halbschalen aus Folie einzuschweissen.

Acetatfolien aus mehreren Zehnteln (0,12 – 0,5) mm Dicke sind im weiteren vorzüglich geeignet für die Herstellung von Klarsichtkartonnagen in vielen Formen für wertvolle Verbrauchs- und Gebrauchsgüter.

Neben den Zellglasfolien hat die Polyäthylenfolie die grösste Bedeutung erlangt. Angesichts der bereits genannten Eigenschaften des Polyäthylens ist dies nun begreiflich.

Polyäthylenfolie ist mit einem Gewicht von 9,2 g/m<sup>2</sup> (Zellglas hat 15 g/m<sup>2</sup>) für jede 0,01 mm-Dicke die leichteste der heute bekannten Verpackungsfolien. Sie wird üblicherweise in Stärken von 0,02 bis 0,10 mm gebraucht, in dickeren Einstellungen nur selten, da Polyäthylen dann schon merklich steifer ist.

Infolge des hydrophoben Charakters des Polyäthylens ist die Folie wasserunempfindlich und wasserdampfundurchlässig.

Das verpackte Gut bleibt also auch bei der Lagerung in sehr feuchter Atmosphäre (z.B. in See- oder Meerwasser) unangegriffen. Die hervorragenden chemischen Eigenschaften des Polyäthylens wurden bereits genannt.

Ein weiterer besonderer Vorzug ist seine Kältebeständigkeit.

Als Nachteile sind hervorzuheben: Die Polyäthylenfolie ist nicht aromafest und fettdicht. Sie lässt sich mit Hochfrequenz nicht schweissen; das Kleben geht schlecht.

Die heute auf dem Markte befindlichen Folien sind nahezu glasklar und gestatten jedenfalls den freien Durchblick auf das verpackte Gut.

Die wichtigsten Anwendungsgebiete der Polyäthylenfolie sind die folgenden: Portionspackungen für z.B. Tiefkühlgüter, Backwaren, Früchte, Saucen, Fleisch, Käse, Gurken, Fischwaren, gekochte Mahlzeiten, Zuckerwaren, Tabakwaren, Textilien, Spielwaren, Sanitäts- und Hygieneartikel usw.

In grosser Menge werden heute auch Chemikalien und ähnliche Produkte wie hygroskopische Substanzen, Schädlingsbekämpfungsmittel, Farbstoffe, Textilhilfsmittel, Säuren, Laugen, Pharmazeutika, alle in fester, pastenförmiger oder flüssiger Beschaffenheit, in Polyäthylen verpackt.

Als Illustration hierzu einen typischen Fall, aus dem hervorgeht, wie vorteilhaft Kunststoffe als Verpackungsmaterialien sind.

Bis vor kurzem wurde der hochaktive Russ der Kautschukindustrie in mehrschichtigen Papiersäcken geliefert. Die Säcke wurden aufgeschnitten und die benötigte Menge Russ abgewogen.

Da der trockene Russ sehr leicht und farbkraftig ist und sehr zum Stäuben neigt, war dies eine unangenehme, langwierige und schmutzige Arbeit. Heute wird der Russ von vielen Firmen in kleinen, vollkommen geschlossenen Polyäthylensäcken bekannten Inhalts geliefert. Diese werden, ohne sie zu öffnen, einfach in den Gummiknetter geworfen, wo der Sack platzt, der Russ und das Polyäthylen in den Kautschuk aufgearbeitet werden, ohne dass letzteres wegen seiner geringen Menge und seiner Kautschukverträglichkeit die Eigenschaften der Mischung irgendwie beeinflusst.

Im weiteren werden auch hochwertige Güter, z.T. kombiniert mit anderen Verpackungsmitteln wie Präzisionsinstrumente, Exportautos, Uhren, Maschinen, Waffen, Kugellager, Filme usw. in Polyäthylen verpackt.

Erwähnenswert ist auch die Verwendung von Polyäthylenfolien als Einsätze in Fässer, Trommeln, Kisten usw.

Polyvinylchloridfolien sind als Weichfolien zwar allgemein bekannt, spielen aber als Verpackungsmaterial keine sehr grosse Rolle, da die darin enthaltenen Weichmacher unter ungünstigen Bedingungen Nahrungsmittel in ihrem Geschmack beeinflussen können. Es werden etwa Fässer mit Säcken aus Weichfolie ausgekleidet, weil die Chemikalienfestigkeit für viele Zwecke ausreichend ist, sie geschmeidig sind und sich auch durch Hochfrequenz gut schweissen lassen. Eine grössere Rolle spielen dünne Folien aus hartem, d.h. weichmacherfreiem Polyvinylchlorid, die farblos und recht gut durchsichtig sind und zu Behältern, Dosen usw. geklebt, geschweisst oder tiefgezogen werden können. Sie sind öl-, aroma- und ausreichend wasserdampfdicht, unempfindlich gegen Wasser und beständig gegen Chemikalien, dazu gut einreiss- und weiterreissfest bei genügender Standfestigkeit. Also alles Eigenschaften, die einen vermehrten Verbrauch in Zukunft voraussehen lassen.

Hier ebenfalls wieder einige Packungs- und Anwendungsbeispiele:

- Beutel, tiefgezogene Dosen und Halbtuben für empfindliche Lebens- und Genussmittel: Käse, Fette, Gewürze, Mayonnaise, Senf, Marmelade, Fruchtsaftkonzentrate;
- für Tabakwaren, chemische, pharmazeutische und kosmetische Artikel (z.B. Haarwaschmittel);
- als Packmaterial für hochwertige Metallwaren, wie Silberwaren, eingölte Maschinenbestandteile, Kugellager, Schrauben, Präzisionsinstrumente.

Eine grosse Aehnlichkeit mit der PVC-Hartfolie weist die Folie aus Polyvinylidenchlorid auf. Bei etwa gleicher Chemikalienfestigkeit und etwas höherem Erweichungspunkt ist diese Folie noch wasserdampfundurchdringlicher und vor allem führend in der Geruchsundurchlässigkeit. Sie ist jedoch spezifisch schwerer und damit nicht so ausgiebig.

Wie Polyvinylidenchlorid, so werden auch andere Kunststoffolien, z.B. Polystyrol, Polypropylen, Polyisobutylen, Polytetrafluor- und Polytrifluormonochloräthylen, ferner Polyamide oder Polyterephthalsäureglykolester für besondere Verpackungszwecke, herangezogen.

Alle diese Kunststoffe werden in grossem Masstabe auch unter sich kombiniert oder mit anderen Werkstoffen zusammen, z.B. als kaschierte Gewebe oder Papiere, in den Einsatz gebracht, je nach dem vorliegenden Problem. Auch nur in groben Zügen hierauf einzugehen, würde zu weit führen.

Es soll damit nur wieder angedeutet werden, wie variations- und anpassungsfähig heute die kunststofferzeugende und -verarbeitende Industrie ist.

### *Auskleidungen*

Ein weiteres nicht unwichtiges Gebiet der Kunststoffanwendung in der modernen Verpackungsindustrie ist das Auskleiden von Behältern. Dieses reicht von dem bereits erwähnten Einbringen loser Foliensäcke z.B. aus Polyäthylen oder Polyvinylchlorid in Metall- und Holztrommeln bis zum Innenlackieren von Konservendosen oder Metalltuben.

Der Schutz von Metallen mit Lacken oder Kunststoffen gibt die Möglichkeit, das Metall allein als Träger der mechanischen Festigkeit einzusetzen, ohne es mit Rücksicht auf Korrosionsprobleme wesentlich zu belasten. Eisenblech oder Leichtmetall anstelle der wertvollen Metalle wie Kupfer, Zinn oder rostfreier Stahl genügen.

Den Schutz gegen äussere Einflüsse (Wasser, Witterung usw.) sowie nach innen hin gegen das Füllgut übernimmt dann ausschliesslich der Lack.

Von den härtbaren Kunstharzen werden im Korrosionsschutz Phenol-, Harnstoff- und Melaminharze, sowie die Epoxyharze, alle entsprechend modifiziert, verwendet.

Einen sehr starken Aufschwung haben in den letzten Jahren insbesondere die Epoxyharze genommen. Die Aluminiumtube z.B. ist zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel im täglichen Leben geworden.

Die schweizerische Tubenindustrie dürfte zurzeit jährlich schätzungsweise etwa 100 Millionen Tuben erzeugen. Alle diese Tuben, ob sie nun Lebensmittel, Genussmittel, Kosmetika, Pharmazeutika oder Reinigungsmittel enthalten, sind immer mit einer Schutzschicht ausgekleidet, welche fast ausnahmslos auf Einbrennlacken auf der Basis von Epoxyharzen besteht.

Auch die Konservenindustrie geht immer mehr von den traditionellen Goldlacken zu den Epoxyharzen über, wenn die Dosen für gewisse Füllgüter innen lackiert werden müssen. Hier wie in der Blechemballagenindustrie ergeben sich zwei besondere Vorteile der Epoxyharze: nämlich die hohe chemische Beständigkeit einerseits und die grosse Verformbarkeit anderseits. So ist es möglich, aus lackierten Blechtafeln Dosen kleineren Formates direkt auszustanzten und tiefzuziehen.

Im Behälterbau bedient man sich dieser Lacke zur Herstellung von korrosionsschützenden Verkleidungen. Wo entsprechende Grosseinbrennanlagen zur Verfügung stehen, werden Behälter bis zur Grösse von Tankwaggons innen ausgekleidet.

Diese wenigen Beispiele dürften zeigen, dass durch diese Harzklasse eine Reihe von Korrosionsschutzproblemen gelöst werden konnten. Ursprünglich waren es vor allem, wie bereits gesagt, die heisshärtenden lösungsmittelhaltigen Systeme. Seit einiger Zeit werden auch kalthärtende lösungsmittelarme Epoxyharzsysteme in zunehmendem Masse eingesetzt.

Besonders im Chemiesektor haben solche Lacke, und zwar vor allem im Korrosionsschutz nach aussen, eine empfindliche Lücke geschlossen. Das nächste Bild zeigt beispielsweise einen Tankwagen für den Transport von Natronlauge. Der Epoxyharzüberzug ist nach 3jährigem Betrieb noch in einwandfreiem Zustand.

Noch wesentlich mehr werden die Epoxyharze jedoch in der Zukunft als lösungsmittelfreie Anstrichstoffe von sich reden machen, da sie sich wegen ihrer tiefen Viskosität ohne Lösungsmittel vor allem mit Glasgeweben auf Metall- und Betonbehältern in einem Arbeitsgang in dicken Schichten applizieren lassen.

Auch Lacke aus thermoplastischen Kunststoffen werden angewendet. Sie zeigen vor allem eine hervorragende Beständigkeit gegen aromatische Säuren, Laugen und Salzlösungen. Wie bei den härtenden Harzen versuchte man auch bei den Thermoplasten, von den Lösungsmitteln wegzukommen, um dickere Schichten in wenn möglich einem Arbeitsprozess auftragen zu können.

Dies wurde durch das sog. Flammsspritzverfahren ermöglicht. Das Prinzip ist das folgende:

Das thermoplastische Kunststoffpulver wird mittels eines Gas- oder Luftstromes durch eine Flamme gepresst oder gesaugt. Hierbei schmelzen die Teilchen und erstarren auf der Metalloberfläche, auf die sie aufgeschleudert werden, zu einem zusammenhängenden Film. Hierzu eignet sich z.B. Polyäthylen, das wegen seiner begrenzten Löslichkeit nicht als normaler Lack angewandt werden kann.

### *Verschiedene Anwendungen*

Damit dürften die wichtigsten Anwendungen der Kunststoffe in der Verpackungsindustrie genannt sein.

Um das Bild zu vervollständigen, will ich hier zum Schlusse meiner Ausführungen noch auf diese oder jene Applikation von Kunststoffen hinweisen, bei der sie grossartige Domestikendienste leisten oder die technisch originell ist.

Da ist z.B. die sog. *Tauchverpackung*.

Taucht man z.B. kleine Metallgegenstände in die Schmelze, meist in eine solche auf der Grundlage von Aethylcellulose oder Celluloseacetobutyrat, so erstarrt diese nach dem Herausziehen und Abkühlen in einer Schichtstärke, die von der Temperatur der Schmelze sowie der Dauer und der Geschwindigkeit des Tauchens abhängt.

Die Schmelzen sind so zusammengesetzt, dass sie bei Raumtemperatur eine zähe, wasserundurchdringliche Schicht bilden, die aber auf dem Metall nicht festhaftet, sondern nach dem Einschneiden wie eine Orangenschale abgestreift

werden kann. Bei kleinen Werkzeugen, Schiebelehren, Fräsern usw. erspart man so eine zeit- und raumkostende Verpackung in Oelpapier.

Handelt es sich weniger um einen mechanischen als vielmehr um einen Rostschutz, so lassen sich ähnliche Schichten geringerer Dicke auch aus Lösungen oder Dispersionen anstatt aus Schmelzen auftragen. Ihre Anwendungsbreite ist keineswegs auf Metalle begrenzt, vielmehr kann sie auch auf Seifen, Chemikalien und bei passender Zusammensetzung auf Lebensmittel (z.B. Würste) verwendet werden.

Wenn die Grösse oder Empfindlichkeit eines Gegenstandes das Tauchen in Schmelzen oder Lösungen nicht gestattet, dann kann das sog. *Cocoonverfahren* angewendet werden. Hierbei wird der Gegenstand zuerst mit Textilbändern so umspannt, dass ein Netzwerk einfacher äusserer Umrisse mit etwa dezimetergrossen Maschen entsteht. Hierauf wird ein Lack aufgespritzt, der Fasern enthält und stark zur «Spinnweb»-Bildung neigt. Sobald die Maschen des Textilnetzwerkes verschlossen sind, wird das ganze Gebilde mit einem Aussenschutzlack überzogen, der vollkommen luftdicht abschliesst. Es ist klar, dass diese ziemlich langwierige Art der Verpackung sich nur für wertvolle Objekte eignet, z.B. zum «Einmotten» von Flugzeugen.

Natürlich spielen *Klebstoffe aus Kunststoffen* in der Verpackungsindustrie eine grosse Rolle, sei es als Leime für aus Sperrholzlagen aufgebaute Fässer, sei es als Klebemittel in der Form von Klebebändern oder in Form von Lösungen, Dispersionen oder Schmelzen auf modernen Automaten für das rasche Verschliessen von Kartonpaketen.

Harnstoff-, Melaminharze und Lösungen von Polyäthylenimin finden heute auch eine ausgedehnte Verwendung bei der *Herstellung nassreissfester Papiere*. Das Harz wird hierbei der Pülpe im Holländer zugemischt, wobei es substantiv auf die Fasern aufgezogen wird.

Auf diese Weise gelingt es, ohne Beeinträchtigung der Saugfähigkeit und Knitterfestigkeit, die Nassreissfestigkeit ganz wesentlich und die Trockenfestigkeit des Papiere etwas zu erhöhen.

Nicht unerwähnt bleibe, dass in einem modernen Verpackungsraum Maschinenteile, die besonderer Kontrolle bedürfen, mit Plexiglashauben versehen sind und dass die Böden aus staubfreien, gleitsicheren Kunststoffbelägen bestehen.

Damit komme ich zum Schluss meiner Ausführungen. Ich hoffe, dass es mir gelungen ist, ein wenn auch grobes Bild über die Anwendungsmöglichkeiten der Kunststoffe in der Verpackungsindustrie zu entwerfen. Die Ihnen eingangs gegebene Erfolgskurve wird weiterhin anhalten, da es heute eine grosse Zahl von Gütern gibt, die bereits beim heutigen Stand der Technik vorteilhaft in Kunststoffe verpackt werden könnten, jedoch einfach noch der Anreiz dazu fehlt, da die Kunststoffchemie laufend neue Produkte entwickelt, die die spezifischen

Verpackungsprobleme einfacher und besser zu lösen vermögen als bisherige Produkte, und da die Verarbeitungstechnik laufend neue Fortschritte macht.

Auf vorstehend behandeltem Gebiet bestehen verschiedene Schutzrechte, die im Rahmen des Vortrages nicht speziell erwähnt werden konnten, welche aber nötigenfalls zu berücksichtigen wären.

### *Literatur*

K. Stoeckhert: Die Kunststoff-Packung 1952.

Zeitschrift «Kunststoffe» 1957–1959.

Zeitschrift «Packaging» 1958–1959.

Zeitschrift «Packaging» 1958–1959.

Anschliessend an die Vorträge wurde den Tagungsteilnehmern ein wundervolles Orgelkonzert in der Kathedrale St. Nicolas geboten.

Um 20.15 Uhr trafen sich Gäste und Mitglieder mit ihren Damen zum traditionellen Bankett im Restaurant de la Grenette, wo Dr. *Achermann* in einer Ansprache die Teilnehmer an der Tagung herzlich begrüßte. Er sprach allen, die zum Gelingen der Tagung beigetragen haben, seinen Dank aus.

Regierungsrat *Th. Ayer*, Finanzdirektor, übermittelte der Tagung die Grüsse des Kantons und der Stadt Freiburg, auf deren Eigenarten und wissenschaftliche Bedeutung er in sympathischen Worten hinwies. In Vertretung des Rektors der Universität Freiburg entbot Prof. Dr. *L. Chardonnens* unserer Gesellschaft die Grüsse dieser namhaften Hochschule. Anschliessend ergriff Prof. Dr. *E. Giovannini* als Vertreter der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft das Wort, gefolgt von Herrn *C. del Boca*, der den Dank der Industrie an die Chemie aussprach. Im Namen der ausländischen Gäste dankte Prof. Dr. *K. G. Bergner*, der sich zum 10. Mal unter uns befand, mit freundlichen Worten für die Einladung zur Tagung.

Zur Unterhaltung wurden von der «Groupe folclorique Mon Pays» Volkslieder und Volkstänze dargeboten, die mit stürmischem Applaus belohnt wurden. Der gelungene Abend fand seinen Ausklang bei Tanz zu den Klängen eines volkstümlichen Bläserorchesters.

## **2. Sitzung – 2<sup>e</sup> séance**

Samstag, den 19. September 1959

Am Samstagmorgen, um 08.15 Uhr folgten eine Reihe von Kurzreferaten.

*O. Wanger*, Eidg. Alkoholverwaltung, Bern:

### **Prüfung von Kunststoffen auf deren Beständigkeit gegenüber Spriten und Spirituosen**

Mit Recht kann man heute wohl behaupten, dass die Chemie in das Zeitalter der Kunststoffe und Leichtmetalle eingetreten ist. Ganz besonders dringen die Kunststoffe auf breiter Basis in immer neue Anwendungsgebiete ein. Diese neuen künstlichen Werkstoffe distanzieren uns um einen weiteren Schritt von den natürlichen Werkstoffen mit ihren allgemein bekannten Eigenschaften wie Aluminium, Stahl, Leder, Holz usw. Es ist daher schwer, sich einen klaren Begriff über die neuartigen Eigenschaften dieses künstlichen Materials zu machen. Deshalb ist es verständlich, wenn die Chemiker auf allen Gebieten, wo diese Kunststoffe zur Anwendung kommen, sie auf ihre Zulässigkeit und Eignung prüfen müssen. Allerdings wurde bisher von den Wissenschaftlern meist die chemische und industrielle Seite des Problems untersucht, die Bedeutung der physiologischen oder pharmakologischen Untersuchungen wurde erst seit kurzem erkannt.

Auch auf dem Gebiete der Alkohol- und Spirituosenindustrie haben die Kunststoffe die Chemiker vor neue Aufgaben gestellt. Die Lagerung und der Transport von Extrafeinsprit, Feinsprit oder Spirituosen war stets ein sehr heikles Problem, ganz besonders dann, wenn es sich um grössere Mengen handelte. Als besonders schwierig zeigte sich die Einlagerung von Kernobstbranntwein, der seiner Aggressivität wegen gegenüber den Werkstoffen der Lagerbehälter nur in emaillierten Eisentanks, in rostfreiem Stahl oder mit solchem ausgeplattierten Reservoirs oder endlich in relativ kleineren Quantitäten in Holzgefässen aufbewahrt werden konnte. Nicht schlecht eigneten sich die Glastanks, sofern der verwendete Fugenkitt die Qualität des Lagergutes nicht allzusehr beeinflusste. Emaillierte Tanks und die aus rostfreiem Stahl oder mit solchem ausgeplattierten Behälter sind teuer und kommen daher nicht immer in Frage. Es war deshalb naheliegend, die billigeren Eisenbehälter, gross oder klein, durch eine Kunststoffschicht zu schützen und damit haltbar zu machen. Diese moderne Auskleidungsart mit Kunststoffen hat schnell Anklang gefunden, da sie den Vorteil einer grossräumigen Anwendung hat. Dabei ist nicht zu übersehen, dass eventuell kleinere Erosions- und Korrosionsstellen schnell ausgebessert werden können. Diese vor Korrosion schützenden Werkstoffe müssen allerdings chemisch indifferent sein, keine unangenehmen Alterserscheinungen zeigen und ferner

eine grosse Haftfestigkeit besitzen. Endlich muss der Schutzüberzug über eine gewisse Elastizität verfügen, damit sich durch eventuelle Deformation des Lagergefässes, sei es auf der Auflagestelle des Tanks, dem Sattel oder durch den Druck der eingelagerten Flüssigkeit im angewendeten Werkstoff keine Risse bilden.

Für die Innen-Auskleidung von Fässern und Lagertanks sind die verschiedensten Kunststoffe ausprobiert worden, so vorwiegend die Phenol-Formaldehyd-Kunststoffe, Vinylmischpolymerisate, Polyvinylchloride und Polyisobutylene, ferner Silicone usw.

Es ist ausserordentlich schwer, von vornherein über die Eignung und das Verhalten dieser künstlichen Werkstoffe als Oberflächenschutz für die verschiedenen Metalle und Metall-Legierungen ein Urteil abzugeben, ganz besonders, wenn diese mit einem Lagergut wie Alkohol oder Spirituosen in Kontakt gebracht werden.

Wir kennen das Verhalten dieser Kunststoffe im fertigen, festen Zustand nicht oder nur schlecht. Wir wissen, dass die Masse aus Makromolekeln, aus Micellen oder aus Solvanten besteht, dass die Moleküle haltbar und orientierbar sind und dass von der jeweiligen Moleküllagerung die mechanischen Eigenschaften weitgehend abhängen. Wir wissen auch, dass die Schwankungen der Eigenschaften bei «gleicher» Verarbeitungstechnik viel grösser sind, als bei Metallen, aber wir wissen über die Veränderung der Molekularform in Abhängigkeit von den Verarbeitungsbedingungen noch recht wenig.

Die praktische Erfahrung hat gezeigt, dass jedes Metall mehr oder weniger seinen besonderen Anstrich benötigt, denn ein «Universal-Email» mit gleicher Haftfestigkeit wird es wohl kaum geben. Zudem ist eine einwandfreie Beschaffenheit der Oberfläche der Metalle vor dem Auftragen erforderlich. Die Art des Auftragens beeinflusst oft den Wert eines Anstriches, z.B. wenn der Werkstoff nach dem Heiss-Spritzverfahren oder kalt aufgetragen oder wenn er lufttrocknend oder einbrennbar ist.

Besonders wichtig scheint der vielen Kunststoffen einverleibte Weichmacher zu sein, der nicht nur seinem Zweck entsprechen soll, sondern auch nicht vom Lagergut herausgelöst werden darf.

Der eventuellen Zugabe von Pigmenten muss ebenfalls die nötige Beachtung geschenkt werden, da die Volumen-Konzentration auf die Wasserpermeabilität der Kunsthharze eine gewisse Rolle spielen kann. Aus dem Gesagten geht hervor, dass bei der Beurteilung eines bestimmten künstlichen Werkstoffes, sei es ein Polymerisat oder ein Polykondensat oder eine Kombination dieser zwei, seine Eignung nicht ohne weiteres aus dem Typ abgeleitet werden kann, sondern dass auch alle die zusätzlichen Faktoren mitberücksichtigt werden müssen.

Seit Jahren beschäftigt sich das Laboratorium der Eidg. Alkoholverwaltung mit Untersuchungen über die Eignung von Kunsthharzschutzüberzügen, und es hat sich wiederholt bestätigt, dass, wenn sich auch gewisse Kunststoffe gegenüber Alkohol oder Branntwein oder Spirituosen bewährt haben, die genau glei-

chen Werkstoffe von einem andern Betrieb anders verarbeitet ganz verschiedene Resultate ergaben. Es darf daher auch nicht übersehen werden, dass beim Testen der eigens dazu angefertigten kleinen, mit Kunststoff überzogenen Metallplaketten oder Metallstäbe ein positiv ausfallendes Resultat nicht ohne weiteres zur Annahme berechtigt, dass sich der gleiche Stoff bei der Verarbeitung in grossen Lagerbehältern, d.h. unter anderen Bedingungen gleich verhalten wird.

Bei der Untersuchung solcher Werkstoffe auf ihre Eignung zur Lagerung von Alkohol und Spirituosen ist auf zwei Punkte zu achten:

1. Verhalten des Kunstharzüberzuges selbst während und nach der Lagerung.
2. Einfluss des Kunstharzüberzuges auf die Qualität der eingelagerten Ware.

In Anbetracht dessen, dass oft über den zu untersuchenden Werkstoff wenig oder nur mangelhafte Angaben über chemische Zusammensetzung und Art der Verarbeitung vorliegen, ist es notwendig, eine Untersuchungsmethode zu haben, die allgemein für Alkohol aller Gradstärken anwendbar ist und möglichst alle eventuellen Verunreinigungen, die in das Lagergut übergehen könnten, anzeigt.

Eine solche Methode hat sich aus der Praxis der Alkoholverwaltung entwickelt und bis heute gute Resultate gezeitigt.

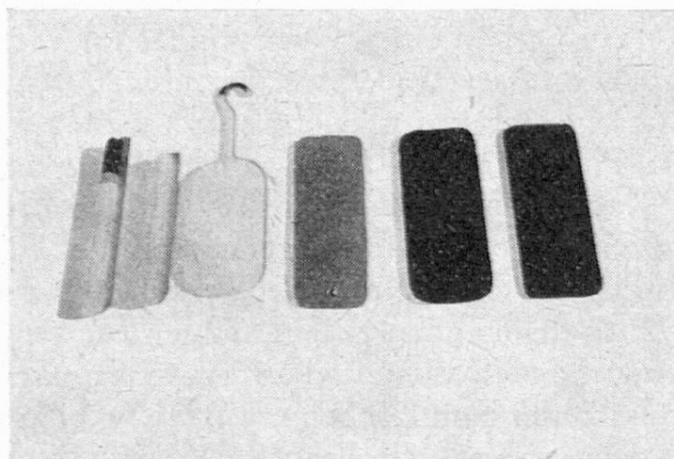
- Die zur Untersuchung bestimmten, mit Kunststoff überzogenen Versuchsplaketten oder Rundstäbe von etwa 20 bis 40 cm<sup>2</sup> Berührungsfläche werden, nach peinlicher Reinigung mit Extrafeinsprit, in einen Glaszylinder mit eingeschliffenem Glasstopfen eingelegt. Die Glaszylinder werden mit 200 cm<sup>3</sup> Extrafeinsprit verschiedener Gradstärken oder mit Kernobstbranntwein aufgefüllt, so dass etwa zwei Drittel der Plaketten oder Stäbe in die Flüssigkeit eintauchen. Als Referenz wird ein Muster des gleichen Sprites aufbewahrt. Das Ganze wird im Dunkeln mindestens 6 Monate stehen gelassen. Licht beschleunigt den Alterungsprozess. Es ist zu empfehlen, die Verhältnisse zu schaffen, wie sie in Wirklichkeit sind. In dringenden Fällen können zur Verkürzung des Verfahrens die zu untersuchenden Plaketten 24 bis 48 Stunden in dem Dampfraum eines am Rückflusskühler zum Kochen erhitzten 90 bis 96 Vol.-%igen Extrafeinsprites aufgehängt werden. Allerdings nur dann, wenn die Kunstharze wärmebeständig sind und sich bei der Siedetemperatur des Alkohols nicht zersetzen. Der Sprit wird nach dem unten beschriebenen Verfahren untersucht.
- Nach der abgelaufenen Einwirkungszeit wird vorerst der Kunstharzüberzug auf Beständigkeit geprüft. Dabei ist besonders zu beachten, dass nicht nur der in den Alkohol eintauchende Teil zu prüfen ist, sondern auch der in Alkoholdampf und Luft sich befindende Anteil. Hier sind oft sehr interessante Feststellungen zu machen, ganz besonders, wenn die Stäbe nach den Versuchen 1 bis 3 Monate in einem trockenen Zylinder aufbewahrt werden. Einige Kunststoffe haben sich in allen Alkoholkonzentrationen als recht haltbar gezeigt, wogegen andere während und nach der Prüfzeit Blasenbildungen, Risse mit Rostansatz usw. aufwiesen. Die Versuche haben gezeigt, dass besonders niedriggradige Alkohole auf die Haftfestigkeit eine eigene Wirkung haben.

Es wird verzichtet, hier alle die Kunststofftypen namentlich anzuführen, da, wie schon erwähnt, nicht nur der Kunststoff selbst, sondern die Applikationstechnik für die Beurteilung eine massgebende Rolle spielen.

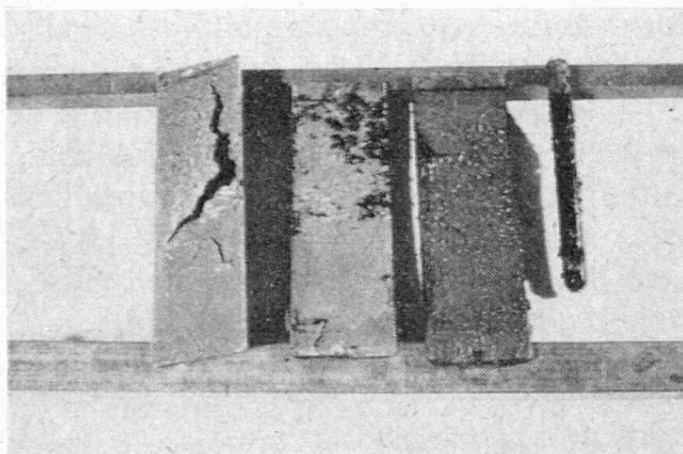
- Als nächstes wird der mit dem Kunststoff in Berührung stehende Alkohol untersucht. Es hat sich bestätigt, dass es möglich ist, die meisten der im Alkohol gelösten Spuren von Kunststoffbestandteilen durch die allgemeinen Untersuchungsmethoden der Sprite nachzuweisen. Ganz speziell geeignet haben sich die Reaktion auf höhere Alkohole nach *Komarowsky*, die Bestimmung der Fluoreszenz und die Degustation. Bei jeder Reinheitsprüfung wird der Referenzsprit mituntersucht.

#### *Geruchs- und Geschmacksprüfung:*

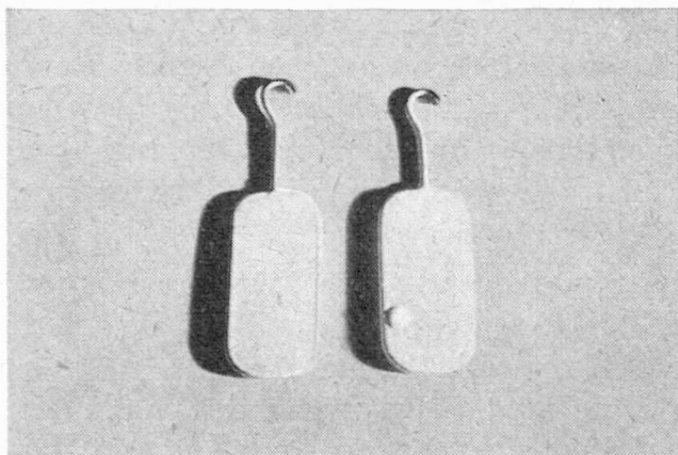
15 ml der zu untersuchenden Proben werden in ein nach oben konisch sich verengendes Glas von etwa 130 ml Rauminhalt gebracht und mit reinem Trinkwasser von 25 Grad C auf 30 Vol. % verdünnt. Der Inhalt des Glases wird tüchtig durchgeschüttelt und sofort, d.h. während die Flüssigkeit noch etwas schäumt, wird sie auf Geruch und später auch auf Geschmack geprüft. Bei Spriten muss, nachdem die Luft aus der Mischung entwichen ist, die Flüssigkeit klar sein.



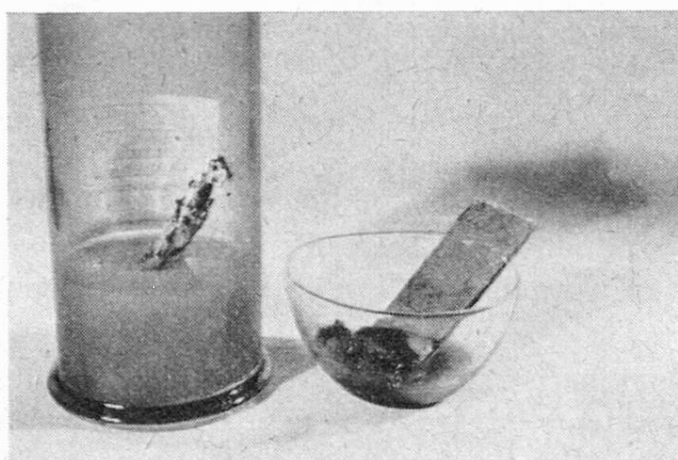
Plaketten und Stäbe wie sie dem Labor eingeschickt werden



Ungeeignete Schutzüberzüge



Plakette links wurde in 96 Vol.-%igem, rechts in 50 Vol.-%igem Alkohol eingelegt



Die Einwirkung von Branntweinen links auf Kunststoffüberzug, rechts auf anod. oxyd. Aluminium

#### *Bestimmung der höheren Alkohole (Fuselöle) nach Komarowsky*

Reagentien: Chemisch reine Schwefelsäure ( $d = 1,840$ )

1 %ige Lösung von Salicylaldehyd in Extrafeinsprit

10 ml Sprit werden mit 1 ml Salicylaldehydlösung versetzt und sodann sorgfältig mit 20 ml chemisch reiner Schwefelsäure durchgemischt.

Der Vergleichstyp muss nach 12 Stunden noch hellgelb bis gelb sein.

Diese Methode ist ausserordentlich empfindlich und zwar nicht nur auf höhere Alkohole, sondern auch auf eine ganze Reihe anderer Verunreinigungen.

#### *Kontrolle unter der UV-Lampe*

Der Vergleichstyp darf nicht fluoreszieren.

Die vom Laboratorium durchgeführten Versuche haben gezeigt, dass nahezu alle mit Kunststoffen in Kontakt gewesenen Sprite eine starke Verdunkelung der Komarowsky-Reaktion hervorgerufen haben. Ferner zeigten sie meist auch unter der UV-Lampe eine mehr oder weniger starke Fluoreszenz. Ausserordentlich empfindlich ist die organoleptische Untersuchung, da schon Spuren fremdartiger Verunreinigungen deutlich nachweisbar sind.

Schwieriger gestaltet sich die Prüfung von Kernobstbranntweinen, da Kernobstbranntwein ausser den intensiven Aromastoffen natürliche Verunreinigungen enthält, die eine Bewertung des Grades der zusätzlichen Verunreinigungen erschweren. Um dies einwandfrei festzustellen, wird daher parallel zum Kernobstversuch ein Versuch mit Extrafeinsprit angesetzt, wobei der Spirit entsprechend mit Wasser verdünnt wird.

Diese Beurteilungsnormen sind streng und unseres Erachtens unerlässlich. Bei der Beurteilung der Kunststoffe, die als Auskleidung von Lagerfässen zur Aufnahme von Kernobstbranntwein bestimmt sind, wird bei der Eidg. Alkoholverwaltung auf den mit Extrafeinsprit gleicher Verdünnung durchgeführten Versuch abgestellt. Dabei wird auch für Kernobstbranntwein kein Kunststoff angenommen, der eine Qualitätsverschlechterung des zum Vergleich angesetzten Extrafeinsprites bewirkt, da die Schädlichkeit der an den Branntwein abgegebenen Verunreinigungen meist unbekannt ist. Deshalb ist eine, allein auf organoleptischer Veränderung basierte Beurteilung ungenügend.

Aehnlich wie die zur Auskleidung von Fässern und Reservoirs dienenden Werkstoffe, sollten auch die zum Auf- und Abfüllen der Spiritfässer dienenden Schläuche aus Kunststoffen geprüft werden. Allerdings müssen diese in Anbetracht der kürzeren Berührungsdauer zwischen Flüssigkeit und Werkstoff einer entsprechenden Versuchszeit unterworfen werden. 24 Stunden Kontakt genügen in der Regel.

Bei diesen Versuchen muss allerdings berücksichtigt werden, dass hier die allerstrengsten Bedingungen gewählt worden sind. Das Verhältnis zwischen Berührungsfläche und Flüssigkeit ist sehr zuungunsten der Flüssigkeit.

Bei den vorerwähnten Versuchen trifft auf 1 cm<sup>2</sup> Berührungsfläche 10 ml Spirit. In einem 50 000 Liter fassenden Spiritreservoir kommen auf je 1 cm<sup>2</sup> Oberfläche rund 60 ml Spirit.

Man darf nicht vergessen, dass die Anwendungstechnik dieser Kunststoffauftragung und die Fabrikation der Kunststoffe selbst von Fall zu Fall gewissen Schwankungen unterworfen ist, die wiederum den Kunststoff selbst und damit das Lagergut beeinträchtigen können.

Es ist daher begreiflich, dass ein Gutachten über die Eignung eines Kunstharzüberzuges zur Einlagerung von Alkohol und über dessen Beständigkeit erst nach genügend langer Versuchsdauer und nur für das untersuchte Versuchsojekt abgegeben werden kann. Es ist anzunehmen, dass es technisch möglich sein wird, auch grosse Objekte unter den gleichen fabrikations- und verarbeitungstechnischen Möglichkeiten, wie die zur Untersuchung eingesandten Versuchsstäbe zu erstellen, doch empfiehlt es sich jeweils, durch Versuche die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen.

## **Erfahrungen mit Kunststoffen in der Milchwirtschaft**

### **1. Allgemeine Anforderungen**

Zweifellos ist die Beurteilung der Einwirkung von Kunststoffen auf die Milch wesentlich schwieriger als die Prüfung von Metalleinflüssen, mit der sich die Milchwirtschaft in den vergangenen Jahrzehnten eingehend beschäftigen musste.

Erschwerend wirkt besonders der Umstand, dass die chemische Zusammensetzung der Kunststoffe im Hinblick auf die grosse Zahl möglicher Zusatzstoffe nur schwer zu übersehen ist. Ausserdem sind ungünstige Veränderungen in Betracht zu ziehen, die einwandfreie Kunststoffe durch unsachgemässe Verarbeitung erleiden können. Eine weitere Erschwerung besteht darin, dass es gegenwärtig sowohl an ausreichenden Erfahrungen als auch an anerkannten Methoden zur Beurteilung der Kunststoffe fehlt. Immerhin mangelt es nicht an Vorschlägen, wie das Löslichkeitsverhalten der Kunststoffe im Kontakt mit Lebensmitteln ohne Schwierigkeiten erfasst werden könnte <sup>1)2)3)</sup>.

Aus den Bestimmungen der Art. 459 und 460 der Lebensmittelverordnung (LV) ergeben sich für Kunststoffe, die in der Milchwirtschaft verwendet werden sollen, im wesentlichen die Forderungen nach Reinhaltung des Lebensmittels und nach Unschädlichkeit des Kunststoffes. Dabei ist das Augenmerk besonders auf lösliche Stoffe zu richten, sei es, dass der Kunststoff durch niederepolymere Anteile verunreinigt ist oder dass ihm Weichmacher sowie andere Verarbeitungshilfsmittel beigegeben wurden.

In der Milchwirtschaft muss neben der wässrigen auch die lipoide Phase der Milch und Milchprodukte als Lösungsmittel in Betracht gezogen werden. Aus diesem Grunde kommen nur genügend wasser- und fettbeständige Kunststoffe in Betracht.

Um sich vor allfälligen Einwänden gegen die Unbedenklichkeit des Materials zu schützen, ist es dringend zu empfehlen, vor der Verwendung eines Kunststoffes in der Milchwirtschaft vom zuständigen Kantonschemiker feststellen zu lassen, ob die lebensmittelgesetzlichen Anforderungen in jeder Hinsicht erfüllt werden.

Trifft dies nach dem Urteil der Behörde zu, so ist damit natürlich noch nichts über die technische Eignung des Kunststoffes für den vorgesehenen Anwendungszweck ausgesagt. Hierüber entscheiden im konkreten Fall z.B. mechanische oder thermische Eigenschaften sowie die Durchlässigkeit für Licht und Gase oder auch Merkmale wie die Reinigungsmöglichkeit und im Zusammenhang damit die Chemikalienbeständigkeit.

Ob die technischen Eigenschaften der Kunststoffe den Anforderungen entsprechen, die die Qualitätserzeugung unter den in Betracht fallenden Anwen-

dungsbedingungen stellt, lässt sich im allgemeinen nur durch eingehende praktische Versuche entscheiden.

Die Durchführung solcher Versuche entspricht dem Wunsch der milchwirtschaftlichen Praxis, über neuere Erkenntnisse hinsichtlich der bestehenden Möglichkeiten der Verwendung von Kunststoffen orientiert zu sein. Die Ergebnisse können aber auch für die Entwicklungsarbeiten der Kunststoffindustrie sehr wertvoll sein. Im Sinne einer solchen Orientierung soll im folgenden auf Grund von Erfahrungen und Versuchsergebnissen über die Verwendung von Kunststoffen auf Teilgebieten der Milchwirtschaft berichtet werden.

## 2. Ueber die Eignung von Polyäthylen als Werkstoff für Milchkannen und Melkeimer

Bisher haben u.W. ausschliesslich Hoch- und Niederdruck-Polyäthylen als Werkstoffe für Milchkannen und Melkeimer zur Diskussion gestanden. Den Anreiz zu ihrer Verwendung geben neben dem günstigen Anschaffungspreis vor allem das geringe Gewicht, die Korrosionsbeständigkeit und schliesslich auch die Aussichten auf eine wirksame Verminderung des Lärmes in den Molkereien. Als vorteilhaft wird auch die Elastizität des Kunststoffes bewertet, weil sie ein Verbeulen der Kannen verhindert.

Die Zweckmässigkeit des Ersatzes der metallischen Werkstoffe durch Kunststoffe kann aber nicht allein von diesen offenkundigen Vorteilen abhängig gemacht werden, sondern sie wird genauso von den vielleicht weniger hervortretenden Nachteilen der Kunststoffe mitbestimmt.

In der Praxis hat man nicht sofort die ganze Metallkanne ersetzt, sondern zunächst mit Kannendeckeln aus Polyäthylen begonnen. Die Kannendeckel haben sich bisher durchwegs als ungenügend strapazierfähig erwiesen<sup>4)</sup>. Sie zeigten schon nach relativ kurzem Gebrauch Deformierungen, Aufrauhscheinungen und Risse, insbesondere an den Rändern.

In Schweden, wo solche Deckel in grösserem Masse Eingang gefunden haben, häuften sich überraschend Fälle einer mehr oder weniger starken Rotverfärbung des Polyäthylens. Bisweilen waren auch die Oberflächen der Deckelwände mit bräunlichen Punkten übersät. Die mikroskopische Untersuchung ergab, dass diese Punkte aus einem kompakten Pilzmycelium bestehen<sup>5)</sup>. Der Pilz konnte als Pyknidienpilz der Gattung PHOMA identifiziert werden. Die Rotverfärbung der Deckel liess sich durch Einlegen eines Polyäthylenstückes in eine wachsende PHOMA-Reinkultur reproduzieren. Als Voraussetzung für die Ansiedelung der Pilze ist die Aufrauung der Oberflächen des Polyäthylens zu betrachten, weil hierdurch die Reinigungsmöglichkeit sehr beeinträchtigt wird. Die Oberflächen- oder Ritzhärte war auch bei den geprüften Kunststoffbehältern so gering, dass die normale Benutzung von Reinigungsbürsten genügte, um auf den anfänglich glatten Oberflächen ausgeprägte Aufrauungen und Ritzspuren zu erzeugen.

Die Prüfung von Bürsten mit verschiedenen Besatzmaterialien aus Kunst- und Naturstoffen zeigte, dass bei allen für die Reinigung von Milchgeschirr in Frage kommenden Bürstentypen eine Aufrauung der Oberflächen eintritt. Die günstigsten Resultate wurden mit einem Bürstenbesatz aus einer Mischung von Fiber mit feiner Reisswurzel erzielt.

Die Bedeutung der Oberflächenbeschaffenheit des Kunststoffes geht auch aus folgendem kleinen Versuch hervor:

Wir versahen Polyäthyleneimer, die durch gewöhnlichen Gebrauch aufgeraute Oberflächen aufwiesen, aussen mit einem aus frischem Kuhkot bestehenden Anstrich. Nach dreistündiger Einwirkung dieses merkwürdigen Anstriches wurden Einfärbungen festgestellt, die durch übliche Reinigungsmassnahmen nicht mehr einwandfrei entfernt werden konnten. Ein solcher Anstrich hinterliess auf neuen Eimern, d.h. auf nicht aufgerauten Oberflächen, keine Einfärbungsspuren.

Auch das geringe Gewicht des Polyäthylens hat nicht nur Vorteile. Bei der Reinigung der Kannen in automatischen Waschmaschinen können sich z.B. Schwierigkeiten daraus ergeben, dass Kannen und Deckel von dem Spritzdruck der Reinigungslösungen in die Höhe gehoben werden. Ein weiterer Nachteil besteht in der ungünstigeren Transporteignung leerer Polyäthylenkannen, die auf schlechten Strassen erfahrungsgemäss leicht vom Wagen springen.

Die gegenüber den Metallen geringere Wärmeleitfähigkeit ist ein weiteres Merkmal des Polyäthylens mit bedeutenden praktischen Auswirkungen. Die Folge ist nämlich eine Erschwerung der Kühlung der Milch in der Kanne. Das in einer Eiswasserberieselung der Kannenaussenwand bestehende Kühlverfahren erfordert im Vergleich zu Metallkannen die vier- bis sechsfache Zeit <sup>6)</sup>. Erfolgt die Kühlung durch Einstellen der mit kuhwarmer Milch gefüllten Kannen in kaltes Wasser, so werden anstatt 90 Minuten 150 benötigt <sup>7)</sup>. Die Einführung von Polyäthylenkannen würde also eine Umstellung in der Kühltechnik erfordern, d.h. die Milchproduzenten, denen die Kühlung der Milch vorgeschrieben ist, müssten sich nach Kühlern umsehen, die direkt in die Kanne einzuhängen sind.

Auf diese Feststellungen kann erwidert werden, dass sich die geringe Wärmeleitfähigkeit des Polyäthylens auch als vorteilhaft erweisen kann, nämlich insofern, als gekühlte Milch in einer Polyäthylenkanne besser gegen hohe Umgebungstemperaturen geschützt ist als in einer Metallkanne. Unter bestimmten Verhältnissen kann diesem Einwand eine gewisse Bedeutung nicht abgesprochen werden. Eine etwas schnellere Erwärmung der Milch in den Metallkannen dürfte sich aber weniger nachteilig auf die Milchqualität auswirken als die bei den Polyäthylenkannen zusätzlich in Betracht zu ziehende Lichteinwirkung auf die Milch. Nicht eingefärbte Polyäthylenkannen lassen im Gegensatz zu solchen aus Metall das auftreffende Licht mehr oder weniger durch. Milch, die längere Zeit in solchen Kannen am Licht steht, nimmt daher einen stark talgigen Geschmack an.

Um über die Geschmacksprüfung hinaus ein Mass für die Lichteinwirkung zu erhalten, wurde der Abbau der lichtempfindlichen Ascorbinsäure nach Aufbewahrung der Milch in Polyäthylen- und Metallkannen miteinander verglichen <sup>7)</sup>. Dabei zeigte sich, dass der Ascorbinsäuregehalt der in Polyäthylenkannen aufbewahrten Milch schon nach drei Stunden auf etwa die Hälfte des Anfangswertes abgesunken war. Die Milch aus der Metallkanne wies demgegenüber nur einen Ascorbinsäureverlust von 6,6 % auf.

Durch Einfärbung des Kunststoffes mit einem graugrünen Pigment werden die Ascorbinsäureverluste zwar kleiner, doch entsprach der Lichtschutz auch dann noch nicht den Anforderungen, die im Hinblick auf die Vermeidung einer geschmacklichen Beeinträchtigung der Milch an die Transportgefässe gestellt werden müssen.

Gemessen am Ascorbinsäureverlust ist sogar dann eine geschmackliche Beeinträchtigung der Milch nicht ausgeschlossen, wenn ihre Aufbewahrung in Metallkannen erfolgt, deren Verschluss aus einem nicht eingefärbten Polyäthylendeckel besteht. Daraus ergibt sich die Forderung, dass Deckel aus Polyäthylen, die neuerdings in verbesserter Ausführung erhältlich sind <sup>8)</sup>, eingefärbt sein müssen. Vom Pigment ist naturgemäss Unlöslichkeit zu verlangen. Titanoxyd erfüllt diese Anforderung nach verschiedenen Mitteilungen nicht.

Ausser den durch Lichteinwirkung bedingten geschmacklichen Veränderungen der Milch sind solche zu erwähnen, die durch Uebertragung des Eigengeruches von Polyäthylenkannen auf die Milch möglich sind. Nach einer Mitteilung <sup>7)</sup> und nach eigenen Beobachtungen nimmt Milch, die 6 bis 7 Stunden in einer Polyäthylenkanne mit starkem Eigengeruch stehen gelassen wird, einen bitteren Fremdgeschmack an. Der Eigengeruch der Kannen lässt sich durch Reinigungsmassnahmen nicht beseitigen.

Da reines Polyäthylen als geruchlos gilt und nicht alle Fabrikate den gleichen Eigengeruch aufweisen, ist es naheliegend, für diese Erscheinung ungeeignete Zusatzstoffe oder eine unsachgemässe Verarbeitung des Rohmaterials verantwortlich zu machen. Hierfür spricht auch die Feststellung, dass beim Milchtransport in Polyäthylenrohren keine Geruchs- oder Geschmacksbeeinflussung der Milch beobachtet werden konnte <sup>9)10)</sup>. In unseren Berggebieten sind zur Zeit ca. 20 solcher Milchleitungen installiert.

Nach unseren Erfahrungen ist noch eine weitere Möglichkeit der Geschmacksbeeinflussung der Milch durch Polyäthylen zu berücksichtigen. Wir erhielten beispielsweise aus einer Versuchsreihe von 6 Polyäthyleneimern einen Eimer zurück, der nach viermonatiger Verwendung als Melkeimer einen an Ammoniak erinnernden Geruch angenommen hatte. Weder durch wiederholte Reinigung mit einer Sodalösung noch durch Dampf- oder Hypochloritbehandlung liess sich der Geruch wieder entfernen. Die Ursache dieser geruchlichen Veränderung des zu Versuchsbeginn absolut geruchlosen Materials konnte nicht ermittelt werden.

Zusammenfassend ergibt sich aus den bisherigen Ausführungen, dass der Ersatz von Metallkannen durch solche aus Polyäthylen eine Reihe von Fragen

aufwirft, die einer sorgfältigen Prüfung bedürfen. Noch nicht befriedigend erscheinen namentlich die Oberflächenhärte im Hinblick auf die Reinigungsmöglichkeit, die Indifferenz im Hinblick auf geschmackliche Veränderungen der Milch und der Schutz vor schädlichen Lichteinflüssen. Damit ist auch die Richtung, in der weitere Entwicklungsarbeiten notwendig sind, aufgezeigt.

### 3. Die Oberflächenbehandlung von Emmentalerkäse mit Polyvinylacetatdispersionen

Die Oberflächenbehandlung des Emmentalerkäses und anderer Käsesorten mit wasserverdünnbaren Polyvinylacetatdispersionen (PVA-Dispersionen) hat in den letzten Jahren eine zunehmende Verbreitung gefunden.

Das Ziel besteht einerseits darin, die Verpackungstauglichkeit der Laibware zu verbessern und andererseits darin, die arbeitsintensive Keller- und Lagerpflege der Käse zu vereinfachen. Beides soll in erster Linie durch einen wirkamen Schutz der Käseoberfläche vor Verschimmelung erreicht werden. Der Zusammenhang mit der neueren Entwicklung der Warenvermittlung (Vorverpackung und Selbstbedienung) und dem Mangel an Arbeitskräften ist unschwer zu erkennen. Rund 80 % des Schweizer Emmentalers werden von den amerikanischen Importeuren in Vorverpackungen weiter verkauft.

Das Ueberschichten von Käse mit einer PVA-Dispersion stellt im Prinzip einen Verpackungsvorgang dar, dessen Besonderheit darin besteht, dass das Verpackungsmaterial flüssig aufgetragen wird und die Filmbildung auf dem Packgut selbst erfolgt. Das Verfahren hat demzufolge grundsätzlich den Anforderungen der LV an Umhüllungs- und Verpackungsmaterial für Lebensmittel zu entsprechen. Reinhaltung des Lebensmittels und Unschädlichkeit des verwendeten Materials sind also die wesentlichen Bedingungen. Ueber ihre Erfüllbarkeit sind verschiedentlich Bedenken geäußert worden, auf die kurz eingegangen werden soll.

Erfahrungsgemäss besitzen alle PVA-Dispersionen einen gewissen Eigengeruch, der in der Regel nach der Filmbildung auf der Käseoberfläche nicht mehr erkannt werden kann. Dieser Eigengeruch ist bisher, wenn er schwach war, nicht beanstandet worden, was vertretbar ist, wenn der Nachweis erbracht werden kann, dass eine Beeinflussung des Geruches oder Geschmackes behandelter Käse nicht eintritt. Gleichwohl erscheint die Frage berechtigt, was mit den wasserlöslichen Anteilen geschieht, die in den meisten PVA-Dispersionen nachzuweisen sind.

Gegen die Einwanderung wasserlöslicher Anteile der Dispersionen in den Käse schützt in erster Linie die zahlreiche Stoffe schwerdurchlässige äussere Rindenschicht. Ausserdem müssten wässrige Lösungen gegen den Widerstand eines von innen nach aussen gerichteten Gas- und Feuchtigkeitsdruckes vordringen. Die Wirksamkeit dieser «Bremse» darf allerdings nicht überschätzt

werden, weil die Käse zur Vermeidung von Gewichtsverlusten meist in sehr feuchten Räumen aufbewahrt werden.

Eine grössere Bedeutung kommt der Frage zu, inwieweit das Casein des Käses befähigt ist, die wasserlöslichen Bestandteile der Dispersionen abzubinden. *Wildbrett* und *Kiermeier* <sup>11)</sup> lieferten zu dieser Fragestellung einen interessanten Beitrag. Sie bestimmten die Wanderungsfähigkeit der wasserlöslichen Anteile der Dispersionen durch Dialyse. Der Wahl dieser Methode liegt die Ueberlegung zu Grunde, dass die Durchlässigkeit der Käserinde in grober Annäherung einer halbdurchlässigen Membran ähnlich sein dürfte. Die Dialyserversuche wurden mit und ohne Caseinzusatz zur Dispersion durchgeführt. Sie erbrachten den Beweis für das Bestehen einer vorher nur vermuteten Reaktion zwischen dem Casein und den löslichen Bestandteilen der Dispersionen. Diese Reaktion ist aus einer beträchtlichen Verminderung der dialysierbaren Anteile der Dispersionen bei Gegenwart von Casein zu schliessen. Die zugesetzte Caseinmenge wurde nach praktischen Anwendungsbedingungen bemessen. Mit einer vollständigen Abbindung der wasserlöslichen Stoffe durch das Casein kann bei Dispersionen gerechnet werden, die an sich nur geringe Mengen dialysierbarer Anteile enthalten.

Die Reinhaltung des Käses scheint somit auch dann gewährleistet zu sein, wenn seine Beschichtung zu einem Zeitpunkt erfolgt, an welchem die Käserinde noch nicht voll ausgebildet ist. Möglicherweise wird durch das Reaktionsvermögen des Caseins auch erklärt, weshalb zwischen behandelten und unbehandelten Käsen, selbst bei separater Degustation des rindennahen Teiles keine Unterschiede im Geruch oder Geschmack festgestellt werden konnten <sup>12)</sup>.

Die Abbindung wanderungsfähiger Anteile durch das Casein kann natürlich nicht Anlass zu einer Lockerung der Anforderungen an die Käsedeckmittel sein. Niederpolymere Anteile, Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel sind nach wie vor streng nach Gesichtspunkten der physiologischen Unbedenklichkeit zu beurteilen. Auch wenn letztere auf Grund der vorliegenden Kenntnisse gewährleistet erscheint, sollte der Anteil wanderungsfähiger Stoffe technischen Erfordernissen angepasst sein und möglichst niedrig gehalten werden. Für die Beurteilung der Verwendbarkeit einer Dispersion zur Oberflächenbehandlung von Käse dürfte es zudem notwendig sein, eine genaue Definition der Zusatzstoffe sowie die Konstanz der Rezeptur zu verlangen.

#### 4. Anwendungstechnische Erfahrungen mit PVA-Dispersionen

Das Arbeiten mit PVA-Dispersionen gestaltet sich denkbar einfach. Sicherheitsvorkehrungen, wie sie z.B. die Verarbeitung von Kunststofflösungen erfordern würde, erübrigen sich. Trotz ihrer Wasserverdünnbarkeit gehen die Dispersionen beim Trocknen in eine wasserunlösliche, wenn auch nicht quellungsbeständige Form über, wodurch sie für die Oberflächenbehandlung von Käse und viele andere Anwendungen erst interessant werden.

In der Emmentalerkäserei haben im wesentlichen die beiden folgenden, versuchsmässig geprüften Anwendungen praktische Bedeutung erlangt: Die Oberflächenbehandlung der Export-Emmentaler durch die Käsehandelsfirmen und die Beschichtung der Käse schon vor ihrer Reifung in den Käsereien.

In erster Linie werden diejenigen Exportkäse mit Dispersionen behandelt, die nach Uebersee gehen, die also bis zum Importeur einen langen Weg zurückzulegen haben. Während unbehandelte Käse unter diesen Bedingungen meist stark verschimmeln, präsentieren sich die behandelten Käse bei der Ankunft am Bestimmungsort wesentlich vorteilhafter. Daraus resultiert eine Verbesserung der Verpackungstauglichkeit der Laibe und die Möglichkeit, den Emmentalerkäse auch ohne Entfernung der Rinde nach dem Vakuumverfahren für Selbstbedienungsläden vorzuverpacken. Die Rinde hat in ihrer Eigenschaft als Trägerin des Herkunftszeichens deshalb eine wichtige Funktion, weil zwischen verschiedenen Herkunftsorten gleicher Käsesorten erhebliche Preisunterschiede bestehen.

In unseren Käsereien besteht angesichts des Mangels an Arbeitskräften ein grosses Interesse für Verfahren, die eine Arbeitserleichterung und -einsparung erlauben, besonders wenn sie keine den Kleinbetrieb belastenden Einrichtungen erfordern. Da die Oberflächenbehandlung der Käse in den Käsereien aber nur Vorteile bietet, wenn sie vor der Reifung erfolgen kann, stellte sich hier die Frage nach einer möglichen Qualitätsbeeinflussung der Käse dringlicher als bei der Beschichtung der handelsreifen Exportkäse.

Grundsätzlich wurde die Forderung gestellt, dass die Wahrung des Käse-types und damit primär, die Ausbildung einer gesunden Rinde durch das Verfahren nicht in Frage gestellt werden darf. Nach den vorliegenden Versuchsergebnissen<sup>12)</sup> kann diese Anforderung erfüllt werden, sofern die Filmdicke auf das Mass beschränkt wird, das zur Erzielung der angestrebten Arbeitseinsparung im Minimum notwendig ist. Unter diesen Bedingungen sind PVA-Filme für Wasserdampf und CO<sub>2</sub> ungefähr gleich durchlässig wie die Käserinde.

Die weitere Anforderung an das Behandlungsverfahren bestand darin, dass es weder den Reifungsverlauf noch den Geruch und Geschmack der Käse beeinflussen dürfe. In dieser Beziehung ergaben die Versuche, dass die veränderte Oberflächenbehandlung nicht in die chemische Zusammensetzung und den Gärungsablauf des Käses eingreift, abgesehen von einem etwas verminderten Kochsalzgehalt, da die beschichteten Käse während der Reifung und Lagerung nicht mehr mit Salz behandelt werden.

Die Einsparung an Pflegearbeiten gegenüber der herkömmlichen Käsepflege wird mit 50 % angegeben. Die Materialkosten werden praktisch durch die geringere Gewichtseinbusse der behandelten Käse wieder eingebracht, so dass die Arbeitseinsparung weitgehend als Nettogewinn betrachtet werden darf. In neueren Versuchen zeichnet sich durch die Behandlung der Käse mit geeigneten Dispersionen die Möglichkeit ab, die Luftfeuchtigkeit in den Lagerräumen zu reduzieren, ohne deshalb ein stärkeres Austrocknen oder Fettausschwitzten der Käse

befürchten zu müssen. Hierdurch würde das noch nicht ganz befriedigend gelöste Problem der Bekämpfung des Schimmels und anderer Rindenschädlinge wesentlich vereinfacht.

## Schluss

Neben dem Polyäthylen und den PVA-Dispersionen bewerben sich noch zahlreiche andere Kunststoffe um eine Verwendung in der Milchwirtschaft. Als Verpackungsmaterial nimmt bereits eine ganze Anzahl Kunststoffe einen relativ festen Platz ein. Wir haben nur zwei Beispiele aus der Vielzahl herausgegriffen, um an diesen einige Probleme aufzuzeigen, die neben den lebensmittelgesetzlichen Anforderungen bei der Beurteilung der Verwendbarkeit in der Milchwirtschaft zu berücksichtigen sind, wenn unerwünschte Folgen für die Qualität der Milch und Milchprodukte vermieden werden sollen.

## Literatur

- <sup>1)</sup> L. Robinson-Görnhardt, Kunststoffe **47**, 265-267 (1957).
- <sup>2)</sup> M. Staub, Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **49**, 1-9 (1958).
- <sup>3)</sup> F. Kiermeier, G. Wildbrett und G. Schattenfroh, Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. **109**, 43-45 (1959).
- <sup>4)</sup> H. Lagoni und K. H. Peters, Molkerei- und Käserei-Zeitung, **9**, 1355-1356 (1958).
- <sup>5)</sup> H. Leesment, Milchwissenschaft **13**, 495-496 (1958).
- <sup>6)</sup> M. Alais, Mitteilung an Kunststofftagung in Kiel 8.-11. Juli 1958.
- <sup>7)</sup> G. Wildbrett, G. Schattenfroh und F. Kiermeier, Milchwissenschaft **13**, 491-495 (1958).
- <sup>8)</sup> Industriemitteilung Febr. 1959, Kunststoffwerke J. Brand, Hamborn/Rh.
- <sup>9)</sup> P. Ritter, Schweiz. Milchzeitung Nr. 79/80, Wiss. Beilage Nr. 50/51 (1957).
- <sup>10)</sup> K. Kirchbner, K. Berktold, H. Jaeger, S. Winkler und S. Thaler, Milchwiss. Ber. Wolfpassing **7**, 27-55 (1957).
- <sup>11)</sup> G. Wildbrett und F. Kiermeier, Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. **108**, 32-44 (1958).
- <sup>12)</sup> G. Burkhalter, E. Flückiger und P. Schilt, Schweiz. Milchzeitung 83, Wiss. Beilage 49 (1957).

## Diskussion zu den Vorträgen über Kunststoffe

Dr. Kleinert weist darauf hin, dass Lebensmittel bei Verwendung von Kunststoffen als Verpackungsmaterial verändert werden können, auch ohne direkt mit dem Kunststoff in Berührung zu kommen. Das Fett ist vor allem gefährdet. Er erwähnt auch einen Fall, wo Kirsch über Ionenaustauscher regeneriert wurde, ein Vorgehen, das nicht zulässig ist.

Prof. Bergner: Die von den Produzenten gelieferten Kunststoffe sind meist in Ordnung. Dagegen werden sie beim Konfektionieren oft in unzuweckmässiger Weise angewendet. Ein Kunststoffprodukt, das besonders fragwürdig erscheint, ist der Kaugummi.

Wurden von *Dr. Wanger* Erfahrungen mit Stabilisatoren in Lebensmittelleitungen (z.B. organische Zinnverbindungen in Bierleitungen) gemacht?

*Dr. Wanger* hat keine Erfahrungen.

*S. Hoffmann* erkundigt sich nach den Erfahrungen, die mit Milchleitungen gemacht wurden.

*Dr. Flückiger*: Man hat mit Polyäthylenleitungen für Milch gute Erfahrungen gemacht.

Der verwendete Kunststoff muss jedoch geruch- und geschmacklos sein. Die Aufrauhungsgeschwindigkeit der Milch wird durch diese Art Transport nicht beeinflusst, da die Fliessgeschwindigkeit gering ist.

*Prof. Bergner*: Polyäthylen-Milchleitungen, die mit Russ gefärbt sind, geben oft fluoreszierende Stoffe ab, die wegen ihrer möglichen cancerogenen Wirkung nicht vorkommen dürfen.

*Dr. Schetty* vermisst eine Orientierung der Lebensmittelindustrie durch die Behörden über die Eignung der verschiedenen Kunststoffe und erkundigt sich, ob vom Gesundheitsamt Richtlinien an die Kantonschemiker abgegeben worden sind. Vor allem sollte über die zuverlässigen Weichmacher und Stabilisatoren orientiert werden.

*Prof. Högl*: Diese Fragen wurden schon vor Jahren aufgegriffen. Die gesetzlichen Grundlagen zur Beanstandung schädlicher Bestandteile von Kunststoffen liegen vor. Dagegen fehlen die Anleitungen für die Untersuchung der Kunststoffe, da das Gebiet der Kunststoffe in rascher Entwicklung begriffen ist. Alle Mitglieder, die Kunststoffe untersucht haben, sind gebeten, ihre Erfahrungen dem Eidg. Gesundheitsamt mitzuteilen.

*Dr. Schellenberg* gibt bekannt, dass Sauerkraut in Behältern, die mit einem Kunststofflack behandelt waren, Fehlgärungen durchmachte. Nachdem das Lösungsmittel für diese Störungen nicht in Betracht kam, musste angenommen werden, dass ein Bestandteil des Lackes hierfür verantwortlich sei.

*Dr. Kleinert*: Wurden mit Kunststoffleitungen für Fette Erfahrungen gesammelt?

*Dr. Flückiger*: Polyäthylenleitungen kommen für Fette nicht in Frage; hingegen könnte Hart-Polyvinylchlorid für diese Zwecke geprüft werden.

*Dr. Schüpbach*: Polyvinylchlorid ist gefährlich, da dieses teilweise aus schon gebrauchten Rohstoffen hergestellt wird.

## **La surveillance de la radioactivité des produits laitiers**

### 1ère Communication

#### I. Introduction

Les déchets radioactifs libérés par les essais des explosifs nucléaires constituent, de nos jours, pratiquement la seule source importante de pollution radioactive de nos aliments.

L'utilisation croissante de l'énergie nucléaire dans les réacteurs, ainsi que l'emploi des isotopes radioactifs dans les domaines les plus divers (médecine, agriculture, industrie) contribuent cependant dès maintenant à rendre cette contamination permanente. Le danger que présente, pour notre organisme, toute augmentation du niveau naturel de la radioactivité a donc rendu nécessaire un contrôle rigoureux de la radioactivité de tout ce qui touche à la vie humaine, notamment des denrées alimentaires.

Dans notre pays, le Conseil fédéral a nommé une «Commission fédérale pour la surveillance de la radioactivité de l'air et des eaux» que préside M. le Professeur *P. Huber* de Bâle. Cette commission a également entrepris l'examen de la radioactivité du sol et de certains matériaux biologiques tels que les os. La surveillance de la radioactivité des denrées alimentaires, par contre, a été confiée au «Contrôle des denrées alimentaires», dont le chef est M. le Professeur *O. Högl* du Service fédéral de l'hygiène publique. Les Laboratoires cantonaux de Bâle, Coire, Lausanne, St-Gall et Zurich ainsi que le Laboratoire municipal de Zurich participent à ce travail. Selon les nécessités, d'autres laboratoires cantonaux prendront part à cette surveillance.

#### II. Premier stade du contrôle de la radioactivité des denrées alimentaires

##### *Les produits laitiers*

Nous nous proposons d'exposer dans ce mémoire les résultats que nous avons obtenus en 1958 et 1959 au laboratoire du Service fédéral de l'hygiène publique à Berne. Ils concernent principalement le contrôle de la radioactivité des produits laitiers.

Il s'agit d'un premier stade du contrôle de la radioactivité des denrées alimentaires, qui a davantage l'aspect d'une étude que d'une surveillance pure et simple. D'une part, en effet, il était souhaitable de comparer des résultats obtenus par des méthodes différentes pour s'assurer de leur exactitude; d'autre part, nous désirions profiter des mesures à effectuer pour apporter une réponse à diverses questions relatives aux fluctuations de la contamination.

Le but principal de nos déterminations reste cependant de connaître le niveau actuel de la contamination radioactive des denrées alimentaires, ainsi que d'évaluer le danger que cette dernière présente pour notre organisme.

Le choix des produits laitiers comme premier groupe d'aliments soumis à une investigation suivie, nous a été dicté notamment par les considérations suivantes: Pour atteindre le but recherché sans s'exposer à sous-estimer le danger que l'on se propose d'évaluer, d'une part, il convient d'examiner parmi les denrées alimentaires, en premier lieu, celles qui constituent notre régime journalier dans une proportion importante (faute de pouvoir les examiner toutes de manière systématique et suffisante), d'autre part, la contamination des denrées soumises au contrôle doit être en moyenne au moins aussi élevée que celle qui atteint nos aliments dans leur ensemble.

Les produits laitiers répondent à ces exigences ainsi qu'à celles qu'impose tout contrôle. En effet:

- a) Ils jouent un rôle important dans notre alimentation puisque le 30 % des 2 kg de denrées alimentaires que nous consommons chaque jour, dans notre pays, est constitué par les produits laitiers \*). A titre d'orientation relevons encore que les produits laitiers fournissent à eux seuls à notre organisme le 30 % des protéines, le 24 % des matières grasses, le 15 % des 3250 calories journalières et le 70 à 80 % du calcium. L'apport en calcium est d'une importance particulière par suite de la similitude de son métabolisme avec celui du strontium \*\*). En ce qui concerne l'activité naturelle (potassium-40) transmise à notre organisme par la nourriture, les produits laitiers en apportent le 25 % (voir tableau 1).

Les produits laitiers méritent donc bien qu'on leur attache une importance particulière; il est permis également de les considérer comme représentatifs de notre régime alimentaire.

- b) Les produits laitiers subissent, par l'intermédiaire du fourrage particulièrement exposé aux retombées radioactives, une contamination permanente. De ce fait on ne court pas le risque d'examiner une denrée qui soit exceptionnellement épargnée, ce qui ne permettrait plus de considérer le renseignement obtenu par elle comme valable pour l'ensemble de nos aliments.
- c) De plus, les composés radioactifs qui atteignent les produits laitiers sont entièrement assimilables par notre organisme, puisqu'ils ont passé le cycle biologique de la vache. Le danger que présente la contamination, évalué à partir de l'activité étrangère décelée dans le lait, ne risque pas ainsi d'être surestimé (absence de composés radioactifs non assimilables).
- d) Il est facile d'obtenir des échantillons multiples de produits laitiers d'une même provenance, dont les conditions de production soient connues exactement. L'examen d'un nombre suffisant d'échantillons au cours de l'année

---

\*) d'après le bilan alimentaire dressé pour la FAO par la Division de l'agriculture du Département fédéral de l'économie publique (voir tableau 1).

\*\*) un aliment de teneur en strontium-90 donnée, est d'autant moins radiotoxique que sa teneur en calcium est plus élevée.

*Tableau 1*  
*Composition moyenne du régime alimentaire en Suisse*  
*(FAO – Schall – Geigy)*

Denrées alimentaires	Aliments absorbés	Matières grasses apportées	Protéines apportées	Calories fournies	Calcium apporté	Radio-activité naturelle ( <sup>40</sup> K) apportée
	‰	‰	‰	‰	‰	‰
<u>Produits laitiers</u>	<u>30</u>	<u>24</u>	<u>30</u>	<u>15</u>	<u>70-80</u>	<u>25</u>
Pommes de terre, légumes	22	1	7	7	} 20-30	35
Fruits	15	1	2	5		13
Céréales	14	3	32	30		9
Mat. grasses, légumineuses, sucre, sirops	11	46	3	32		6
Viande, poissons, oeufs	8	25	26	11	}	12
total	2.000 g par jour	123 g par jour	95 g par jour	3.250 cal. par jour	1,2 g par jour	3.660 μμc par jour

pourra donc être effectué sans difficulté. Les variations de la contamination que l'on décelera éventuellement n'auront pas pour origine un changement de provenance ou des modifications de production insoupçonnés, ce qui rendrait illusoire l'interprétation des résultats.

- e) Enfin, le degré et la toxicité de la contamination des produits dérivés du lait (fromage, etc.) peuvent être évalués d'une manière suffisamment exacte à partir du degré de pollution du lait. De ce fait, la surveillance d'une seule denrée alimentaire, le lait, nous fournit des renseignements sur tout un groupe de produits qui occupent une place prépondérante dans notre alimentation.

### III. Déterminations effectuées

Nous avons procédé pour chaque échantillon, aux déterminations suivantes\*) :

- a) Radioactivité- $\beta$  totale, par mesure directe de l'activité des cendres. Elle englobe l'activité- $\beta$  naturelle due au potassium-40 et l'activité- $\beta$  résultant de la contamination \*\*).
- b) Radioactivité- $\beta$  naturelle (potassium-40) par dosage chimique du potassium au «Kalignost» et calcul de la radioactivité- $\beta$  qui en résulte.
- c) Radioactivité- $\beta$  des oxalates insolubles. Il s'agit de l'activité des nucléides radioactifs qui précipitent sous forme d'oxalate avec le calcium du lait.

Ces déterminations permettent de comparer le taux de contamination obtenu par différence entre l'activité totale et l'activité naturelle d'une part, avec celui fourni par l'activité des oxalates d'autre part \*\*\*). Parallèlement les fluctuations de l'activité naturelle peuvent être suivies.

L'activité décelée varie selon l'étalon utilisé et l'épaisseur de la paroi (fenêtre) du compteur notamment. On soumet en effet au comptage un mélange de plusieurs radionucléides dont l'énergie des particules- $\beta$  est essentiellement variable de l'un à l'autre. Il s'ensuit que l'activité décelée correspond d'autant mieux à l'activité réelle que la paroi du compteur est plus mince (absorption peu importante des particules de faible énergie) ou que l'énergie des particules émises par la source étalon se rapproche davantage de l'énergie la plus faible des particules émises par les radionucléides à déterminer (absorption semblable pour l'étalon et la préparation).

- d) Teneur en strontium-90. Ce dosage a été effectué pour un nombre restreint d'échantillons par suite du temps qu'il demande.

La radiotoxicité du strontium-90 étant approximativement 100 fois plus élevée que celle des autres radionucléides rencontrés, la connaissance de son activité propre est d'une importance première pour tirer des conclusions précises quant au danger que présente la contamination.

### IV. Technique du comptage

Nous procédons pour des raisons pratiques à la détermination du mouvement propre, à l'étalonnage des compteurs ainsi qu'au comptage des préparations, par mesure unique de longue durée. Le temps est enregistré automatiquement toutes les mille impulsions, afin de contrôler la répartition statistique et d'éliminer, le cas échéant, les résultats faux provoqués par des impulsions spontanées ou étrangères.

\*) Pour le détail des modes opératoires voir ces «Travaux 49, 36 (1958)».

\*\*) Par suite du mode opératoire utilisé la radioactivité- $\beta$  totale ne comprend pas l'activité du carbone-14 toujours présent dans le lait.

\*\*\*) On a constaté à l'aide de conserves de lait des années 1954 et 1955, que l'activité des oxalates était nulle à cette époque (contamination très faible ou absente).

Nous dénombrons:

- a) 30.000 à 40.000 impulsions pour déterminer le mouvement propre (bruit de fond) 1 fois par semaine (du samedi au lundi).
- b) 30.000 à 40.000 impulsions pour étalonner le compteur, 1 à 2 fois par mois (contrôles supplémentaires en cas de dérangements).
- c) 5.000 à 10.000 impulsions pour chaque préparation effectuée à double.

Le compteur est protégé du rayonnement naturel (cosmique, croûte terrestre) par un blindage de 5 cm d'épaisseur constitué de blocs de fer de  $5 \times 10 \times 20$  cm, disposés de toute part du compteur. L'abaissement du mouvement propre ainsi obtenu est d'environ 50 %.

En règle générale, l'écart entre les résultats de deux déterminations successives du mouvement propre est inférieur à 0,3 impulsion/minute \*). L'apparition d'écarts plus grands est généralement l'indice d'une défectuosité dans l'ensemble de détection (impulsions spontanées, sensibilité du compteur à la lumière, etc.).

## V. Résultats

### *1. Aperçu sur la radioactivité naturelle (potassium-40) de quelques denrées alimentaires*

A titre d'orientation nous avons rassemblé dans le tableau 2 les valeurs de l'activité- $\beta$  naturelle de quelques denrées alimentaires. Elles ont été calculées à partir de la teneur en potassium trouvée dans les tables \*\*) ( $\text{mg K}^+ \cdot 0,838 = \mu\mu\text{c } ^{40}\text{K}$ ) \*\*\*).

On peut constater que l'activité naturelle varie dans d'assez larges limites d'une denrée à l'autre.

Le thé, le cacao et les denrées séchées (farine de pois p.ex.) accusent une activité nettement plus élevée. Il ressort toutefois que l'activité naturelle des denrées alimentaires est, d'une manière générale, inférieure à 500  $\mu\mu\text{c}/100$  g. Pour plusieurs denrées importantes (lait, fromage, fruit, etc.) elle est voisine de 130  $\mu\mu\text{c}/100$  g. Les produits ne contenant pas de matières minérales (absence de potassium) ont, il va de soi, une activité naturelle ( $^{40}\text{K}$ ) nulle.

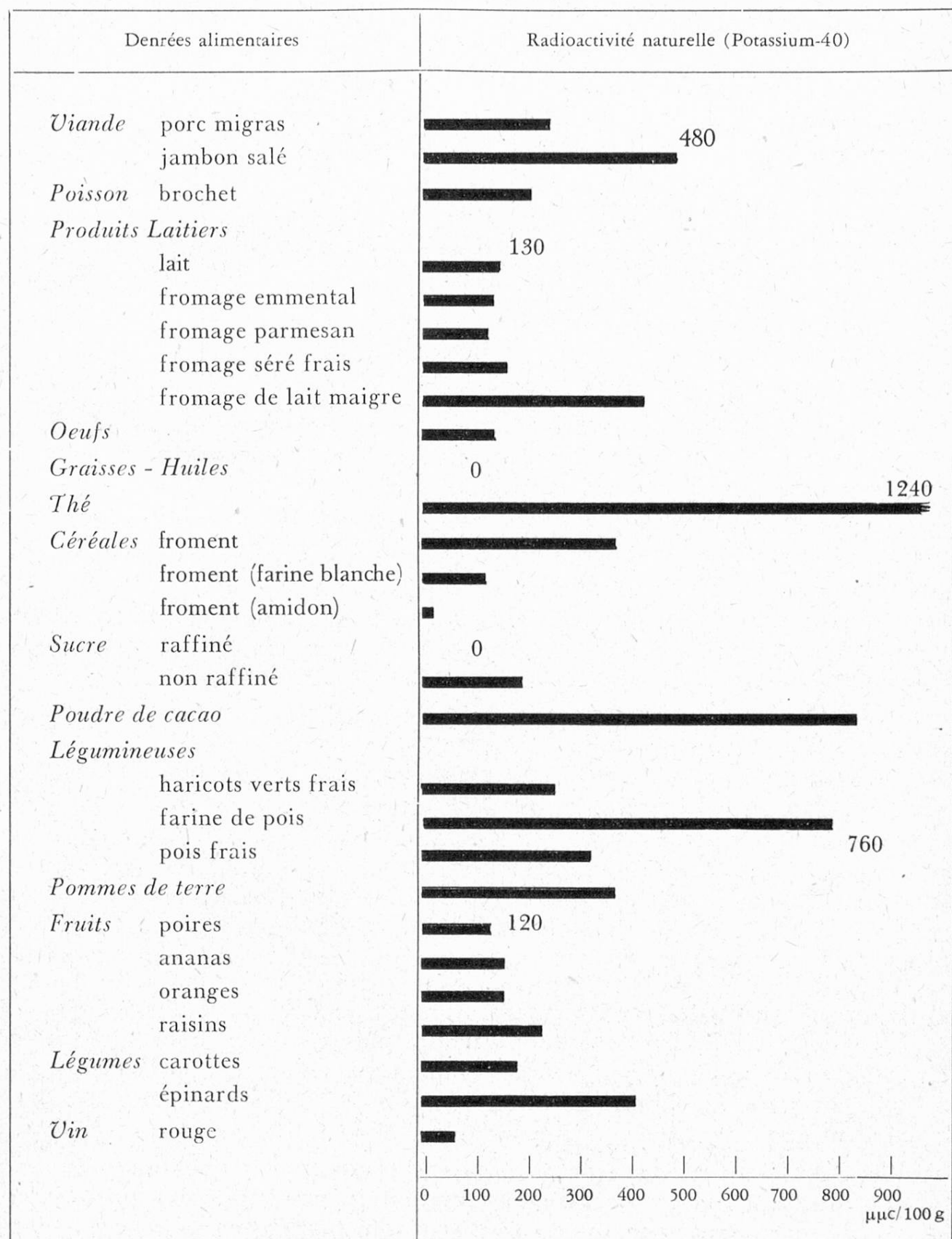
---

\*) L'abaissement exceptionnel de 30 % du rayonnement cosmique constaté au cours de l'été 1959, durant une courte période, par les divers observatoires, s'est traduite par une diminution du mouvement propre de notre ensemble de détection de 0,7 imp./min. au maximum (pour un mouvement propre d'environ 15 imp./min.).

\*\*) Schall H., Nahrungsmitteltabelle, 14. Aufl., J. A. Barth V., Leipzig (1942). Documenta Geigy, Tables scientifiques (1955).

\*\*\*) Le facteur 0,838 a été obtenu en admettant  $12,7 \times 10^8$  ans comme période du  $^{40}\text{K}$ , et une teneur de 0,0119 % de  $^{40}\text{K}$  dans le potassium naturel. Actuellement on utilise plus volontier le facteur 0,757 obtenu en admettant 28 désintégr.  $\beta/\text{sec.}/\text{g}$  de K.

*Tableau 2*  
*Radioactivité naturelle ( $^{40}\text{K}$ ) de quelques denrées alimentaires*

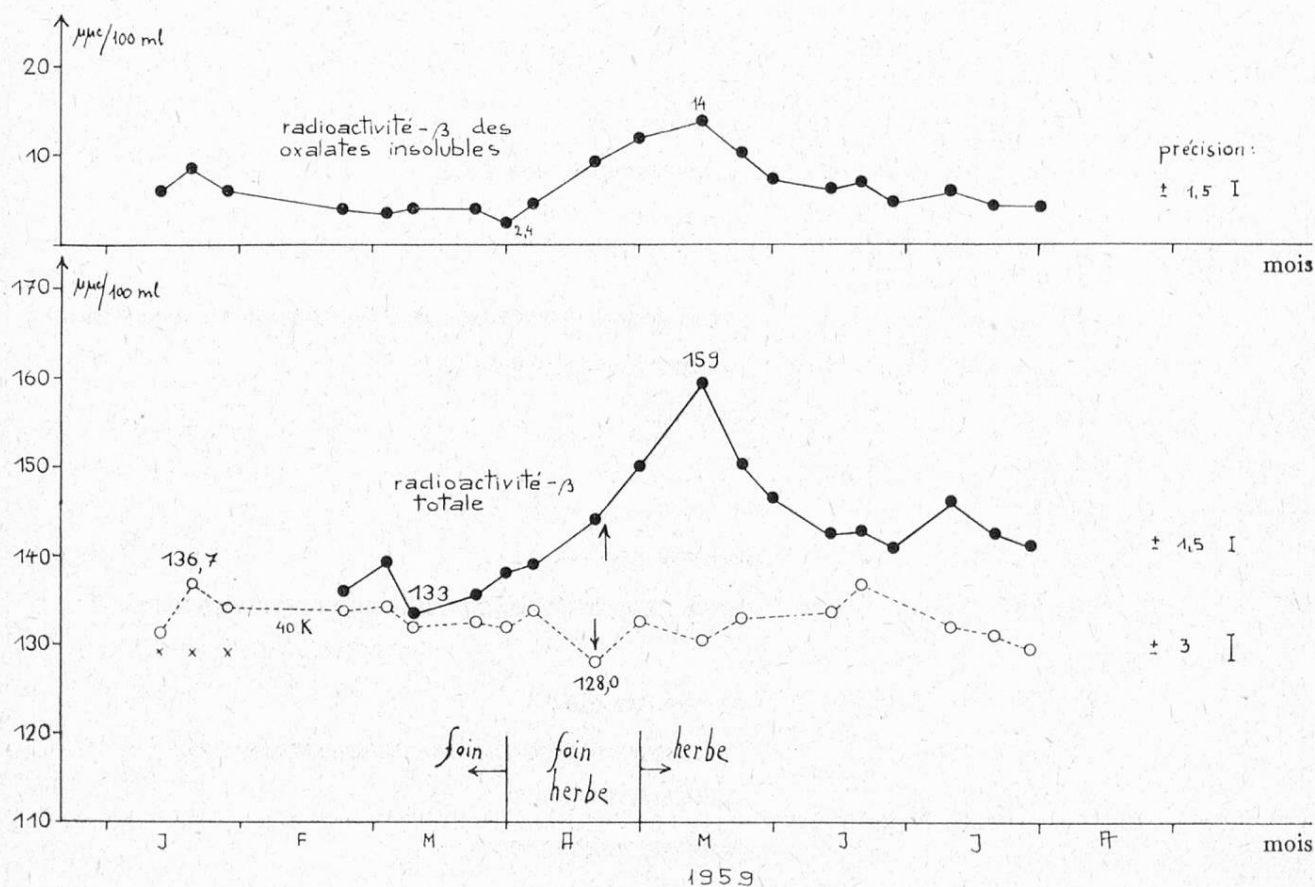


## 2. Comparaison des résultats d'un lait de grand mélange (plaine) et d'un lait de très petit troupeau (montagne)

### Lait de grand mélange (plaine)

Examinons en premier lieu les résultats d'échantillons hebdomadaires d'un lait de grand mélange, prélevés au cours de l'année 1959 à la «Berner Molkerei» (tableau 3).

Tableau 3  
Lait de la «Berner Molkerei» (grand mélange)



On constate clairement que:

- L'activité naturelle (cercles vides) est relativement constante par rapport à l'activité totale. On devait s'y attendre puisqu'il s'agit d'un lait dont la composition (la teneur en potassium notamment) ne peut varier beaucoup par suite du grand nombre de laits individuels qui le compose (valeurs extrêmes rencontrées: max. 136,7  $\mu\mu\text{c}/100\text{ ml}$ ; min. 128,0  $\mu\mu\text{c}/100\text{ ml}$ ).
- L'activité totale (cercles pleins) par contre, qui englobe l'activité naturelle et celle qui résulte de la contamination, subit des variations plus importantes. Ces dernières sont donc provoquées par les fluctuations de la contamination.

- c) L'activité des oxalates varie parallèlement à l'activité totale.  
Lorsqu'il s'agit d'échantillons de lait de grand mélange, les variations de la radioactivité totale reflètent donc celles de la contamination radioactive, que l'on retrouve dans l'activité des oxalates.
- d) Le degré de contamination subit une augmentation très nette, lorsque l'affouragement passe du foin à l'herbe au mois d'avril.  
Ce phénomène caractéristique est d'autant plus prononcé que, par suite de l'évaporation notable qui accompagne la fonte des neiges, il résulte une concentration des déchets radioactifs rabattus par la neige. Ces derniers passent ainsi enrichis dans la nouvelle végétation, en forte proportion directement par la partie aérienne des plantes \*, ce qui conduit à l'augmentation de la contamination du lait.
- e) Le degré de contamination accuse un maximum très net au mois de mai (159,0  $\mu\mu\text{c}/100\text{ ml}$ ) immédiatement après la période de transition d'un fourrage à l'autre.
- f) Le degré de contamination est moins élevé en hiver, époque de l'année au cours de laquelle il diminue d'une manière continue (voir la radioactivité des oxalates). Cela provient de la disparition des radionucléides contaminants de période brève dans le foin.

Au point de vue analytique, il ressort notamment de ces résultats et de leur comparaison, que les modes opératoires utilisés fournissent des résultats concernant la radioactivité d'une précision très satisfaisante et que les deux méthodes (détermination des activités totale et naturelle d'une part et de celle des oxalates d'autre part) conduisent à une évaluation concordante de la contamination.

En ce qui concerne les conclusions pratiques, il se dégage des résultats obtenus que l'activité des oxalates permet de déceler et d'évaluer l'activité étrangère (degré de contamination) avec certitude. Bien que l'activité des oxalates ne corresponde qu'à une fraction (voir sous III c, ainsi que sous V 4) de l'activité qui atteint le lait par suite de la contamination, on préférera en pratique exercer la surveillance en série de la pollution radioactive des denrées alimentaires, à l'aide de l'activité des oxalates qui exige un travail moins délicat et moins long que la détermination des activités totale et naturelle. Cette dernière présente, cependant, un intérêt puisqu'elle permet de connaître les fluctuations que subit naturellement la radioactivité des produits laitiers ou des denrées alimentaires, ainsi que d'établir pour chaque denrée les limites naturelles de sa radioactivité.

Si l'on examine, enfin, le comportement de l'activité naturelle du lait ( $^{40}\text{K}$ ) lors du passage d'un fourrage peu contaminé (foin) à un fourrage qui l'est beaucoup plus (herbe), il apparaît dans les deux laits (Berner Molkerei au mois d'avril,

---

\*) Comme il s'agit de radionucléides pratiquement sans support inactif (Carrier-free) cet échange peut être particulièrement élevé.

tableau 3; Mürren au mois de juin, tableau 4) une diminution très passagère de l'activité naturelle ( $^{40}\text{K}$ ) qui coïncide avec l'augmentation de l'activité totale du lait (contamination) résultant du changement de fourrage. Il semble donc, que dans son métabolisme la vache tende à régulariser la radioactivité du lait, mais qu'elle ne le fait que d'une manière très momentanée, uniquement sur le choc provoqué par l'arrivée subite de radionucléides étrangers en proportion notable.

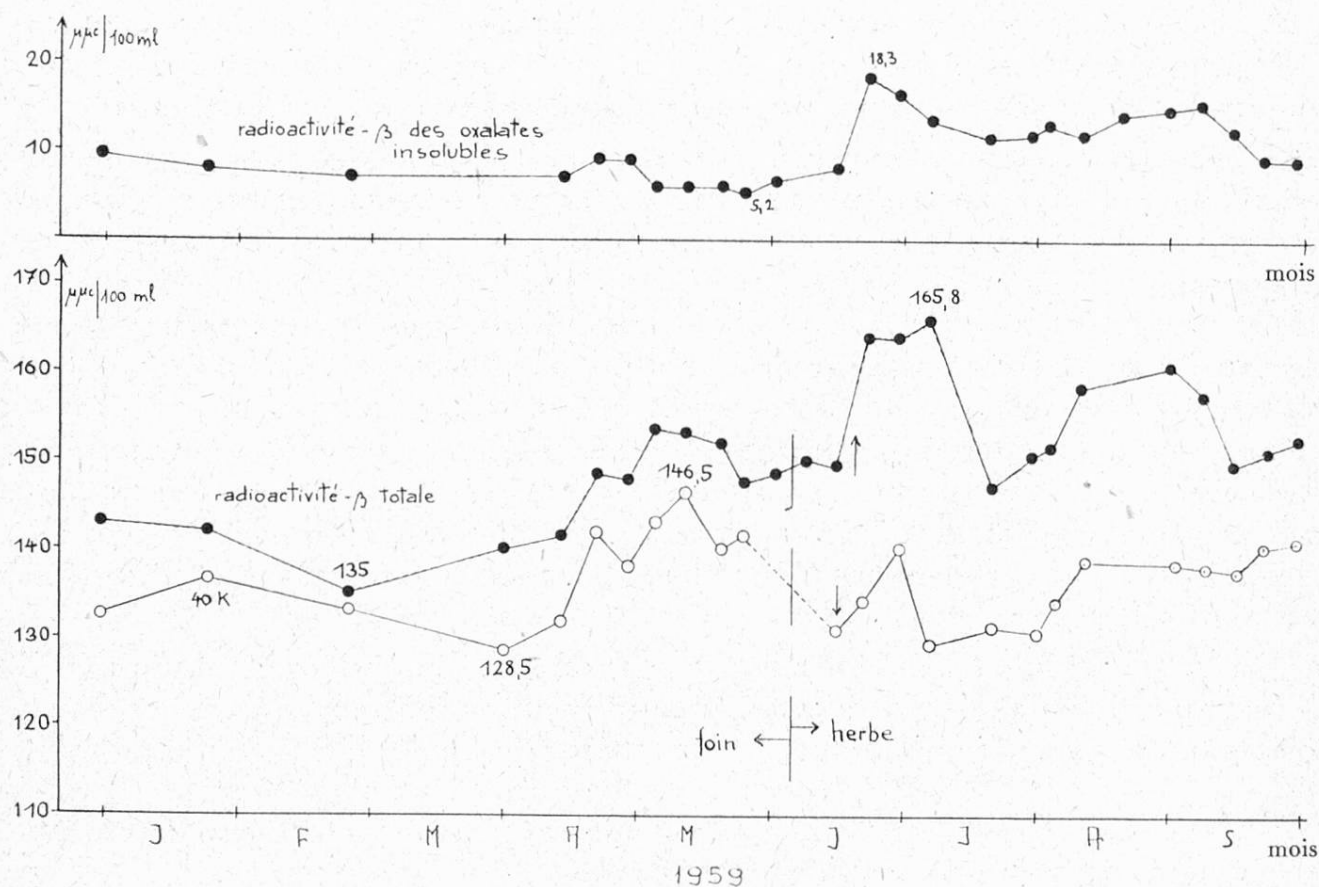
Avec la rétention discriminatoire (dépôt dans les organes) d'une partie plus ou moins grande des radionucléides contaminants, cela explique le faible retard que l'on constate dans l'apparition de l'augmentation de la radioactivité du lait, à la suite de celle du fourrage. Cette constatation doit cependant être confirmée par un examen plus étendu.

#### *Lait d'un très petit troupeau (montagne)*

Les valeurs obtenues en 1959 pour un tel lait (provenance Mürren, alt. 1762 m.) sont rassemblées dans le tableau 4.

A l'examen de ces résultats on constate une différence essentielle avec ceux du lait de grand mélange (tableau 3).

*Tableau 4*  
Lait de Mürren (petit troupeau)



Ici, en effet, l'activité naturelle est sujette à de plus grandes variations par suite de la teneur en potassium moins constante; cela était à prévoir pour un lait provenant de 1 à 3 vaches seulement.

Il s'ensuit que les variations de l'activité totale ne sont plus essentiellement provoquées par celles du degré de contamination. L'augmentation de l'activité totale au mois de mai par exemple, ne correspond pas à une augmentation de la contamination, mais provient d'une teneur en potassium momentanément plus élevée (voir activité naturelle). La contamination elle-même ne subit pas de changement appréciable avant le mois de juin, lors du passage de l'affouragement au foin à celui à l'herbe. L'activité des oxalates, en effet, de même que la différence entre l'activité totale et naturelle demeurent pratiquement constants de janvier au début de juin.

L'augmentation caractéristique se situe pour ce lait au mois de juin seulement par suite de l'altitude élevée qui retarde l'affouragement à l'herbe. Elle est plus prononcée en montagne, où le phénomène d'évaporation parallèle à la fonte des neiges semble se manifester d'une manière plus marquée qu'en plaine.

Le lait de Mürren se différencie encore du lait de la Berner Molkerei par l'évolution de sa contamination au cours des mois qui suivent. En effet, alors que pour le lait de plaine cette dernière diminue dès le mois de juin après une diminution appréciable des pluies au mois de mai, la contamination du lait de Mürren ne diminue d'une manière sensible qu'à partir du mois d'octobre, après une forte diminution des précipitations, dans cette région, en septembre (voir tableau 5).

Tableau 5

*Relation entre le niveau des précipitations et la contamination du lait (oxalates insolubles). Influence du genre de fourrage (foin-herbe)*

		avril	mai	juin	juillet	août	sept.	oct.	Total juin- sept.
Précipitations mm	Berne	126	<b>30</b>	144*	41	67	37		288
	Mürren	(148)	(69)	123	188	117	<b>45</b>		473
Oxalates insolubles µg/100 ml de lait	Berner Molkerei	8,5 foin	10,5 herbe	<b>6</b>	5	4	3,5	3,4	18,5
	Mürren	9,3	5,7 foin	12,7 herbe	12,1	13,2	11,3	<b>3,9</b>	49,3

\*) par suite de pluies violentes (orages) il s'ensuit que l'absorption par la partie aérienne de la végétation n'a pas été aussi grande que si la pluie avait été répartie plus uniformément au cours du mois.

( ) Ces valeurs sont mises entre parenthèses car il s'agit de neige qui ne peut avoir une influence directe sur la contamination du lait puisque le bétail est encore affouragé au foin.

Dès l'affouragement à l'herbe, le degré de contamination du lait dépend donc du niveau plus ou moins élevé des précipitations atmosphériques et de leur activité spécifique. En moyenne et notamment entre juin et septembre, le degré de contamination du lait de Mürren est nettement plus élevé que celui de la Berner Molkerei (voir tableau 5).

Il ressort clairement de ce tableau qu'il existe une relation étroite entre le niveau des précipitations et le degré de contamination du lait qui, dans les deux régions, accuse une diminution caractéristique consécutive à celle du niveau des précipitations.

### *3. Moyennes mensuelles de la contamination du lait en 1958-1959*

(Berner Molkerei)

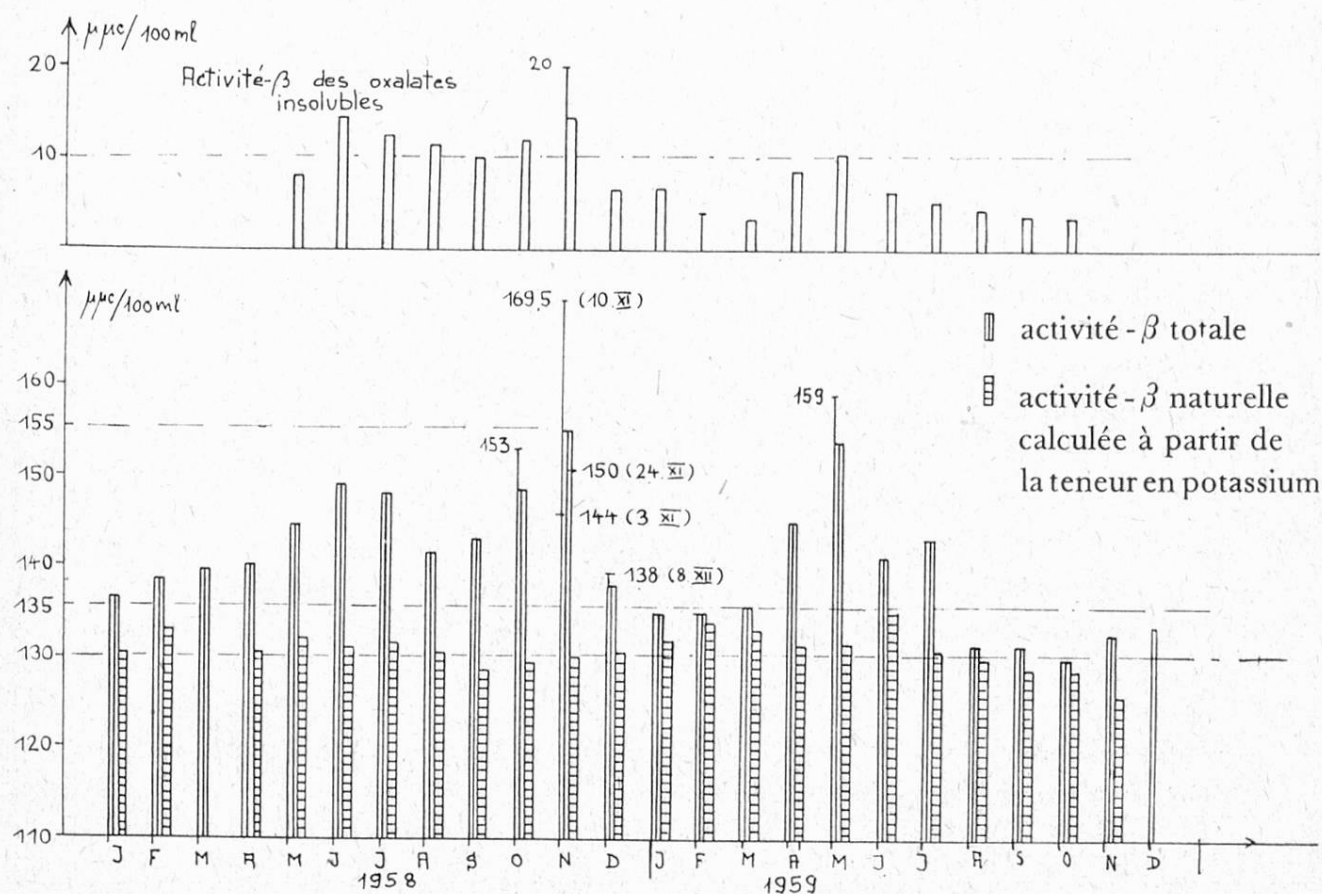
Nous avons reporté dans le tableau 6 les moyennes mensuelles des activités totale, naturelle et de celle des oxalates du lait de la Berner Molkerei. On constate qu'à certaines époques de l'année on retrouve en 1958 et en 1959 les mêmes fluctuations. Ainsi en janvier, février et mars (foin) la contamination est faible les deux années. Elle augmente nettement au printemps (mai 1958, avril 1959) lors du changement de fourrage (passage du foin à l'herbe), pour atteindre un maximum peu de temps après (juin 1958 et mai 1959). Dès juillet, cependant, l'évolution est différente pour chaque année, ce qui est compréhensible, puisque comme nous venons de le voir, l'influence des conditions atmosphériques devient alors prépondérante.

La diminution particulièrement subite du mois de décembre 1958 s'explique par un passage brusque au foin. Elle est d'autant plus marquée qu'au mois de novembre se situe un maximum de la contamination qui fait suite à une série d'essais d'explosifs nucléaires. A cette époque de l'année, la pluie fine et la brume renouvelées semblent favoriser tout particulièrement la résorption par la partie aérienne de la végétation.

Puisqu'on retrouve rapidement dans le lait les fluctuations de la contamination que subit facilement le fourrage, le lait à la suite d'une pollution accidentelle de l'atmosphère (par un réacteur par ex.) transmettra sans retard appréciable la contamination à notre organisme. Les produits laitiers, très exposés à une souillure malgré l'intermédiaire du fourrage et de la vache, doivent donc être l'objet d'un contrôle particulièrement fréquent.

En hiver le manque d'homogénéité du foin peut seul conduire à une augmentation ou à une diminution passagère de la contamination, alors que le reste de l'année les fluctuations de la pollution de l'atmosphère et de l'intensité des retombées radioactives sont déterminantes.

*Tableau 6*  
Berner Molkerei (Moyennes mensuelles 1958 et 1959)



#### 4. Moyennes annuelles 1958 et 1959

L'examen de ces moyennes conduit à une constatation intéressante (voir tableaux 7 A et B). Le niveau de la radioactivité étrangère, qui atteint le lait par suite des retombées, a diminué en 1959 par rapport à 1958. Il faut en rechercher la cause, d'une part dans l'absence d'essais nucléaires en 1959, et d'autre part dans le niveau peu élevé des précipitations atmosphériques. Les valeurs des mois d'octobre, novembre et décembre ne sont pas comprises dans la moyenne de 1959; toutefois les résultats obtenus entre temps sont venus confirmer la constatation.

Par ailleurs il est intéressant de remarquer que le lait de Mürren (montagne) accuse les deux années une contamination plus élevée que celui de la Berner Molkerei (plaine). Cela est en accord avec le niveau plus élevé des précipitations à Mürren que dans la région de Berne. De plus, la différence de végétation a certainement une influence sur la teneur du fourrage en radionucléides contaminants.

Tableau 7

Moyennes annuelles 1958 et 1959; valeurs minima et maxima rencontrées

	1958	1959	min.	max.
A. Berner Molkerei ( $\mu\text{c}/100$ ml de lait)				
activité totale	144,3	138,1	134,5	169,5
activité naturelle	130,7	131,3	125,2	134,4
contamination par différence	13,6	6,8	—	—
oxalates insolubles	10,7	5,5	1,5	19,9
$\frac{\text{oxalates insolubles}}{\text{contam. par diff.}} \%$	79 %	81 %	—	—
B. Mürren ( $\mu\text{c}/100$ ml de lait)				
activité totale	149,6	151,5	134,2	167,4
activité naturelle	132,9	135,9	127,7	146,6
contamination par différence	16,7	15,6	—	—
oxalates insolubles	15,6	10,5	5,0	31,9
$\frac{\text{oxalates insolubles}}{\text{contam. par diff.}} \%$	90 %	67 %	—	—

Notons encore que l'activité des oxalates représente en 1958 et 1959, pour le lait de la Berner Molkerei, respectivement le 79 % et le 81 % de la contamination décelée par différence et pour le lait de Mürren le 90 % et le 67 %, soit en moyenne le 80 %.

L'écart plus élevé entre les pourcentages concernant le lait de Mürren peut être attribué à une composition différente du mélange des produits de fission. Cette dernière peut varier en effet dans de larges limites selon la provenance et l'ancienneté du mélange. De plus, il s'agit du lait de 3 vaches au plus, de sorte que la moyenne des résultats reflète moins nécessairement la moyenne réelle. Il faut encore relever que la pollution du lait de Mürren n'a pas augmenté en 1959 comme on pourrait le croire en ne considérant que l'activité totale de ce lait. Il faut donc être prudent lorsqu'on interprète les résultats de l'activité totale seule, même s'il s'agit d'une denrée alimentaire comme le lait, dont la teneur en potassium peut être considérée comme constante.

## VI. Toxicité de la contamination

Nous avons examiné jusqu'ici les fluctuations de la radioactivité et de la contamination du lait sans nous occuper du danger qu'elle présente pour notre organisme (radiotoxicologie). Nous verrons dans un article faisant suite, quelles relations on peut établir entre la contamination ainsi décelée et la teneur en strontium-90. Nous publierons à cette occasion les résultats que nous avons obtenus concernant la teneur en strontium-90 des produits laitiers et nous tirerons les conclusions relatives au danger que présente actuellement la contamination.

### *Résumé*

L'évolution de la contamination radioactive du lait au cours des années 1958 et 1959 est examinée. Les radioactivités totale, naturelle, ainsi que celle des oxalates sont mises en parallèle.

Les déterminations effectuées ont conduit aux constatations suivantes:

1. La contamination du lait et des produits qui en dérivent, par les déchets des explosifs nucléaires, subit, durant la période d'affouragement à l'herbe, des variations notables. Ces dernières sont déterminées par le fourrage dont la contamination, partiellement transmise au lait, est en rapport étroit avec la radioactivité et le niveau des précipitations atmosphériques.

2. En moyenne l'activité des oxalates insolubles représente le 80 % du taux de contamination obtenu par différence entre l'activité- $\beta$  totale et l'activité- $\beta$  naturelle ( $^{40}\text{K}$ ). L'activité des oxalates insolubles reflète bien le taux de la contamination.

3. L'activité- $\beta$  naturelle ( $^{40}\text{K}$ ) reste assez constante au cours de l'année lorsqu'il s'agit d'un lait de grand mélange. Elle subit des variations plus importantes, qui ont une influence marquée sur l'activité totale et peuvent faire croire à des fluctuations de la contamination, dans un lait individuel ou de très petit troupeau.

4. Il n'a pas été constaté pour l'instant de différence inattendue entre deux régions très différentes de notre pays (plaine et montagne) quant à la radioactivité totale et à la contamination des produits laitiers par les déchets des explosifs nucléaires.

La relation qui existe entre la contamination décelée par les oxalates insolubles et la teneur en strontium-90 ainsi que le danger que présente actuellement la contamination seront examinés dans un article qui fait suite.

### *Zusammenfassung*

Es wird die Entwicklung der radioaktiven Verseuchung der Milch im Verlaufe der Jahre 1958 und 1959 untersucht. Die totale, die natürliche sowie die Oxalatniederschlagsaktivität werden in Parallele gesetzt.

Die Bestimmungen haben zu folgenden Feststellungen geführt:

1. Die Verseuchung der Milch und Milchprodukte durch die Spaltprodukte der Atombombenexplosionen erfährt während der Zeit der Grasfütterung bedeutende Veränderungen. Die letzteren sind durch das Futter bedingt, dessen Verseuchungsgrad in engem Zusammenhang mit der Radioaktivität des Regens und seiner Menge steht.

2. Die Oxalatniederschlagsaktivität stellt im Mittel 80 % der Verseuchungsaktivität dar, die aus der Differenz zwischen der totalen  $\beta$ -Aktivität und der natürlichen  $\beta$ -Aktivität ( $^{40}\text{K}$ ) erhalten wird. Die Oxalatniederschlagsaktivität kann also gut als Mass für den Verseuchungsgrad verwendet werden.
3. Die natürliche  $\beta$ -Aktivität ( $^{40}\text{K}$ ) bleibt im Verlaufe des Jahres ziemlich konstant, wenn es sich um eine Sammelmilch handelt. Sie erfährt dagegen bedeutendere Schwankungen bei einer Einzelmilch. Diese Schwankungen werden auf die totale Aktivität übertragen und können eine Verseuchung vortäuschen.
4. Es wurden keine unerwarteten Unterschiede bei der Verseuchung von Milch, die von zwei verschiedenen Gegenden unseres Landes stammen (Ebene und Berggebiet), festgestellt.

Die Beziehung, die zwischen der mit der Oxalatniederschlagsaktivität festgestellten Verseuchung und dem Gehalt an Strontium-90 besteht, sowie die Gefahr, welche die Verseuchung gegenwärtig darstellt, werden in einer folgenden Publikation untersucht.

### *Summary*

Milk is a very suitable material for following the radioactive contamination of food-stuffs.

Examination and comparison of the total radioactivity, the natural radioactivity and the radioactivity of the oxalates-fraction in milk samples in 1958 and 1959.

No unforeseen difference in radioactivity has been found between milk samples from plain or from mountainous regions.

### *Bibliographie*

Food Balance Sheet 1956/57, bilan dressé pour la FAO, Département fédéral de l'économie publique, Division de l'agriculture, 1958.

Documenta Geigy, Tables scientifiques, Geigy, Bâle, 1955.

Högl O. et Lauber E., Nährwert der Lebensmittel, tirage à part du «Schweizerisches Lebensmittelbuch» 5. Aufl. 1. Bd., en préparation, Centrale fédérale des imprimés et du matériel, Berne, 1959.

Schall H., Nahrungsmitteltabelle, 14. Aufl., J. A. Barth V., Leipzig, 1942.

Symposium sur les effets nocifs de faibles doses de radiations, Lausanne les 27-29 mai 1958; Bulletin de l'Académie suisse des Sciences médicales, vol. 14, cahier 5/6, 1958.

## **Ueber die Verwendung von Reserpin als Zusatz zum Futter landwirtschaftlicher Nutztiere**

### **1. Einleitung**

Reserpin ist ein Alkaloid, das in den Wurzelsäften verschiedener Rauwolfia-Arten vorkommt und in der Medizin als Therapeuticum zur Senkung des Blutdruckes sowie als Beruhigungsmittel Verwendung findet. Die in der Humanmedizin beobachtete sedative Wirkung des Reserpins hat neuerdings Anlass zu Untersuchungen über die Möglichkeiten seines Einsatzes in der Tierernährung gegeben. Man dachte dabei einerseits an die Bekämpfung sogenannter «Stress-symptome», wie beispielsweise Federpicken bei Geflügel, Transportausfälle usw., andererseits erwartete man von diesem Beruhigungsmittel ganz allgemein eine Steigerung der produktiven Leistung unserer Haustiere. Die Ergebnisse der bisherigen auf diese Fragen bezugnehmenden Untersuchungen sind in nachstehender Uebersicht zusammengestellt.

Die in der Uebersicht zitierten Ergebnisse weisen darauf hin, dass bei der Mast des Wiederkäuers (Rind, Ochse, Lamm) durch Reserpingaben im Futter sowohl der Zuwachs als auch die Futterverwertung verbessert wird. Bei Versuchen mit monogastriden Tieren (Schweine, Geflügel) ist eine solche Wirkung im allgemeinen ausgeblieben. Auch die Legeleistung beim Huhn wird scheinbar nicht beeinflusst. Dagegen vermochte eine Reserpinzulage zum Futter von Fasanen das Auftreten von Federpicken und Kannibalismus zu vermindern, während bei Puten Aufzuchtverluste herabgesetzt werden konnten, die sich auf innere Blutungen infolge von Aortarissen zurückführen liessen. Ferner konnte die Hitzeresistenz von Legehennen und Mastkücken durch orale Reserpingaben verbessert werden.

In den Jahren 1957/58 führten wir, auf Anregung und mit Unterstützung der CIBA Basel, drei Versuche zur Prüfung des Reserpinzusatzes zum Futter von Mastkücken durch. Die dabei gewonnenen Ergebnisse sind nachstehend wiedergegeben.

### **2. Versuche über die Wirkung von Reserpin in der Geflügelmast**

#### *a) Erster Versuch*

Im ersten unter Laboratoriumsbedingungen durchgeführten Versuch wurden 60 männliche Leghornkücken zufällig auf 5 gleich grosse Gruppen verteilt und in Einzelkäfigen auf Drahtgitterboden gehalten. Als Futter diente eine handelsübliche Geflügelmastmischung. Der Wirkstoffe wurde diesem Grundfutter in folgenden Dosierungen beigemischt:

- Gruppe 1   Kein Reserpin (Kontrollgruppe)
- Gruppe 2   0,5 mg Reserpin je kg Futter

# Uebersicht

## Die Ergebnisse von Untersuchungen über die Wirkung des Reserpins in der Tierernährung

Tierart	Reserpindosis je kg Futter	Zuwachs	Futter- verwer- tung	Nebenwirkungen	Autor	
Mastrinder	20; 60; 300 mcg je Tier/Tag	+	+		Luther, 1957 (12)	
Mastochsen		+	+		Sherman, 1958 (15)	
Mastlämmer		++	++		Luther, 1957 (12)	
Mastlämmer	7,6 mcg	+	+		Sherman, 1958 (15)	
Mastlämmer	0,55 mg	+			Andrews, 1958 (1)	
Mastlämmer	1,1 mg	—				
Mastschweine	10 mcg je kg Lgw./Tag	+	+		Luther, 1957 (12)	
Mastschweine		—	—		Pickett, 1958 (13)	
Mastschweine		0	0		Gerwig, 1958 (9)	
Fasanen	5 mg	—	—	Federpicken Kannibalismus	+	Hewitt, 1957 (10)
Truthühner	0,5; 1,0 mg	—	—	Beruhigung	+	Carlson, 1956 (4)
Truthähne	1,0; 2,0 mg	+		Blutdrucksenkung		Ringer, 1959 (14)
Truthähne	3-40 mg	—		innere Blutungen	+	Couch, 1959 (6)
						Carlson, 1959 (5)
Mastkücken	0,5 mg	+	+			Burger, 1959 (2)
Mastkücken	5,0 mg	—				Couch, 1959 (6)
Mastkücken	2,0 mg					Carlson, 1959 (5)
Legehennen	0,5; 1,1; 2,2 mg			Legeleistung	±	Couch, 1959 (6)
Legehennen			0	Legeleistung	0	Drye, 1959 (7)
Hähne		1-25 mg	0	0	Sterblichkeit	0
Legehennen				Hitzeresistenz	+	Burger, 1959 (3)
Mastkücken						Huston, 1959 (11)

- Gruppe 3 5,0 mg Rauwolfia-Mutterlauge je kg Futter  
 Gruppe 4 2,5 mg Reserpin je kg Futter  
 Gruppe 5 25 mg Rauwolfia-Mutterlauge je kg Futter

Da nach der 6. Versuchswoche einige Tiere Anzeichen beginnender Perosis-erkrankung zeigten, wurden, gestützt auf Erfahrungen von *Furrer et. al.* 1959 (8), zusätzlich 0,1 g Cholinchlorid je Tier und Tag im Tränkwasser verabreicht. Trotzdem gelang es nicht, die Perosis vollkommen zu unterdrücken; 2 Tiere mussten infolge starker Krankheitssymptome aus dem Versuch genommen werden und viele weitere Tiere erkrankten mehr oder weniger stark.

Die Ergebnisse des 1. Versuches sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

*Tabelle 1*

*Der durchschnittliche Zuwachs, die Futterverwertung sowie das Auftreten von Perosis im ersten Versuch*

	Gruppe 1 (Kontrolle)	Gruppe 2 (0,5 mg Reserpin je kg Futter)	Gruppe 3 (5 mg Mutter- lauge je kg Futter)	Gruppe 4 (2,5 mg Reserpin je kg Futter)	Gruppe 5 (25 mg Mutter- lauge je kg Futter)
	g	g	g	g	g
<i>Zuwachs</i>					
1. bis 4. Woche	330	332	334	304	307
4. bis 8. Woche	543	466	541	534	521
8. bis 10. Woche	231	234	221	232	173
Ganzer Versuch	1104	1032	1096	1070	1001
<i>Futterverwertung</i> (g Futter je g Zuwachs)					
1. bis 4. Woche	2,63	2,64	2,61	2,69	2,74
4. bis 8. Woche	3,69	3,82	3,65	3,66	3,69
8. bis 10. Woche	5,16	4,74	5,53	5,57	6,66
Ganzer Versuch	3,68	3,65	3,72	3,80	3,91
<i>Perosisgrade</i> (Summation)	5	14	9	14	18

(Beurteilung der Perosis: 0 = keine, 1 = leicht, 2 = mittel, 3 = schwer, 4 = sehr schwere Erkrankung)

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass im ersten vierwöchigen Versuchsabschnitt der höhere Zusatz von Reserpin bzw. Rauwolfia-Mutterlauge eine Verschlechterung der Gewichtszunahmen verursachte, wogegen sich bei der niedrigen Dosierung kein Unterschied zwischen den Versuchsgruppen und der Kontrollgruppe ergab.

Das Auftreten von Perosis störte den weiteren Ablauf des Versuches dermaßen, dass, basierend auf den Ergebnissen der beiden letzten Mastabschnitte, keine Aussagen über die Beeinflussung des Zuwachses und der Futtermittelverwertung durch die Wirkstoffzulagen gemacht werden können. Eine Klassifizierung der Tiere nach Perosisgraden weist auf ein verstärktes Auftreten der Erkrankung bei den Tieren der 4 Zulagegruppen hin. Insgesamt deuten die Ergebnisse dieses ersten Versuches an, dass, sofern eine positive Wirkung des Reserpins auf das Mastergebnis bei Küken zu erwarten ist, diese bei Dosierungen unter 2,5 mg je kg Futter auftreten dürfte.

### *b) Zweiter Versuch*

Der zweite Versuch bezweckte die Prüfung der Reserpinwirkung bei Küken beiderlei Geschlechts, die unter Bedingungen der Praxis in Gruppen gehalten wurden. Im Oktober 1957 wurden 930 Eintagsküken einer Kreuzung Holländer Blausperberhähne/Leghornhennen auf zwei Gruppen verteilt und in die Kükenbatterie eingesetzt. Nach 3½ Wochen wurden die Tiere alsdann auf den Boden verbracht, wobei gleichzeitig ihre Zahl aus betrieblichen Gründen reduziert werden musste. Schliesslich erfolgte nach weiteren 5½ Wochen eine Trennung der Tiere nach Geschlechtern, gefolgt von einer 3½wöchigen Ausmastperiode in Batterien.

In Tabelle 2 wird eine Uebersicht über die Abgänge und die sich jeweils ergebende Zahl der Tiere in beiden Gruppen gegeben.

*Tabelle 2*  
*Zahl der Tiere und Abgänge im zweiten Versuch*

	Kontrollgruppe	Versuchsgruppe
11. 10. 1957	510	420
Abgänge	<u>42</u>	<u>9</u>
4. 11. 1957 (Batterie)	468	411
Reduktion der Tierzahl	<u>178</u>	<u>151</u>
4. 11. 1957 (Boden)	290	260
Abgänge	<u>14</u>	<u>3</u>
12. 12. 1957	276	257
Abgänge	<u>—</u>	<u>2</u>
6. 1. 1958	276	255

Alle Tiere erhielten während der ersten  $3\frac{1}{2}$  Wochen ein normal zusammengesetztes Kückenfutter. Anschliessend wurde ein Mastfutter ergänzt durch frische Magermilch verabreicht. Dem Versuchsfutter wurden 1,25 mg Reserpin je kg zugesetzt.

In Tabelle 3 sind die Durchschnittsgewichte der Kücken an den einzelnen Wägetagen sowie der sich daraus ergebende Zuwachs für die einzelnen Versuchsabschnitte angegeben.

*Tabelle 3*

*Die Durchschnittsgewichte und der Zuwachs der Tiere im zweiten Versuch*

	Kontrollgruppe			Versuchsgruppe (1,25 mg Reserpin je kg Futter)		
	m g	w g	m + w g	m g	w g	m + w *) g
<i>Durchschnittsgewichte</i>						
11. 10. 1957			35			35
4. 11. 1957						
vor Reduktion der Tierzahl			126,9			131,0
nach Reduktion der Tierzahl			125,2			138,8
12. 12. 1957	746,0	620,1	677,8	766,7	634,3	694,5
6. 1. 1958	1219,3	1016,5	1111,8	1292,1	1055,1	1163,3
<i>Zuwachs</i>						
11. 10. bis 4. 11. 1957 ( $3\frac{1}{2}$ Wochen)			91,9			96,0
4. 11. bis 12. 12. 1957 ( $5\frac{1}{2}$ Woch., red. Tierzahl)			552,6			555,7
12. 12. bis 6. 1. 1958 ( $3\frac{1}{2}$ Wochen)	473,3	396,4	434,0	525,4	420,8	468,8
Ganzer Versuch ( $12\frac{1}{2}$ Wochen)			1078,5			1120,5

\*) m = männliche Tiere; w = weibliche Tiere

Die Werte der Tabelle 3 lassen erkennen, dass die Tiere mit der Reserpinzulage am Ende des Versuches durchschnittlich 51,5 g schwerer waren (Hähne 72,8 g, Hennen 36,8 g) als die Kontrolltiere. Da sich jedoch die Reduktion der Tierzahl nach  $3\frac{1}{2}$  Wochen bezüglich Gewicht zu Gunsten der Versuchsgruppe ausgewirkt hat (vgl. Tabelle 3), wurde dieser Wert um 9,5 g ( $1,7 + 7,8$ ) korrigiert. Nach dieser Korrektur, die nur als Annäherung zu bewerten ist, beträgt der durchschnittliche Gewichtsvorsprung der Versuchstiere noch 42,0 g. Dieser Unterschied erwies sich bei der statistischen Prüfung mit dem t-Test als ge-

sichert. Interessant an diesem Ergebnis ist die Tatsache, dass der Hauptunterschied im Zuwachs zwischen der Versuchsgruppe und der Kontrollgruppe, d.h. 34,8 g oder 83 %, während der letzten 3½ Wochen auftrat. Dies deutet darauf hin, dass das Reserpin erst gegen Ende der Mast zur Wirkung kam. Zudem war der Unterschied bei den männlichen Tieren grösser als bei den weiblichen, eine Beobachtung, die 1957 auch von der Versuchsstation CIBA Summit gemacht worden ist (16). Der Futterverzehr konnte in diesem Versuch aus betrieblichen Gründen nicht ermittelt werden.

In diesem zweiten Versuch war die Anzahl Tiere, die leichte, als Perosis ansprechbare Symptome aufwiesen, in der Kontrollgruppe bedeutend grösser als in der Versuchsgruppe. Da dieses Ergebnis im Gegensatz zu den Beobachtungen des 1. Versuches steht, dürfte kaum eine Beziehung zwischen der Reserpinzulage und dem Auftreten von Perosis bestehen.

### *c) Dritter Versuch*

In einem dritten Versuch, der wiederum unter Bedingungen der Praxis durchgeführt wurde, sollte abgeklärt werden, ob das Reserpin auch eine zuwachsfördernde Wirkung ausübe, wenn es erst in der 2. Hälfte der Mast verabreicht wird. Zu diesem Zweck wurden 1950 ungesexete Küken (1/3 Leghorn und 2/3 Blaue Holländer/Leghorn) zufällig in drei Gruppen aufgeteilt. Während der ersten 7 Versuchswochen wurden sämtliche Küken im Dachstock eines Aufzuchthauses gruppenweise am Boden auf Torfstreue gehalten. Anschliessend erfolgte eine Trennung der Tiere, wobei für die restlichen 5 Wochen die Hähne in Mastbatterien verbracht wurden, während die weiblichen Tiere zur Ausmast auf dem Boden verblieben. Das den Tieren verabreichte Mastfutter wurde von der 7. Woche an durch Weizenkörner und saure Molkereiabfälle ergänzt. Zum Futter der Versuchsgruppe B wurden während der ganzen Versuchsdauer 1,25 mg Reserpin je kg zugesetzt, während bei der Versuchsgruppe C dieser Zusatz erst von der 7. Woche an erfolgte.

Kurz nach Versuchsbeginn zeigte die Grosszahl der Küken aller drei Gruppen Anzeichen einer beginnenden Pullorum-Erkrankung. Durch Verabreichung von Furazolidon im Trinkwasser konnte eine Ausbreitung der Seuche verhindert werden. Nach 4 Tagen verhielten sich alle Tiere wieder normal.

Im Verlaufe der 2. Versuchshälfte trat eine Hitzeperiode ein, in welcher die Temperatur im Hennenstall an einzelnen Tagen 38 Grad C erreichte. Diese Tatsache dürfte die Versuchsergebnisse nicht unwesentlich beeinflusst haben.

Der durchschnittliche Zuwachs sowie die Futterverwertung während der beiden Mastabschnitte des 3. Versuches gehen aus Tabelle 4 hervor.

Tabelle 4

Der durchschnittliche Zuwachs und die Futterverwertung im dritten Versuch

	Gruppe A Kontrolle g	Gruppe B 1,25 mg Reserpin je kg Futter (ganze Versuchsdauer) g	Gruppe C 1,25 mg Reserpin je kg Futter (7. bis 12. Versuchswoche) g
1. Männliche Tiere:			
Zuwachs			
1. bis 7. Woche	434,3	413,8	424,3
7. bis 12. Woche	571,5	575,5	575,2
Ganzer Versuch	1005,8	989,3	999,5
Futterverwertung			
1. bis 7. Woche	3,35	3,50	3,47
7. bis 12. Woche *)	3,69	3,59	3,65
2. Weibliche Tiere:			
Zuwachs			
1. bis 7. Woche	364,2	354,1	365,8
7. bis 12. Woche	467,1	455,6	447,6
Ganzer Versuch	831,3	809,7	813,4
Futterverwertung			
1. bis 7. Woche	3,35	3,50	3,47
7. bis 12. Woche *)	3,93	4,06	3,95

\*) Die sauren Molkereiabfälle wurden bei dieser Berechnung nicht berücksichtigt

Die in Tabelle 4 wiedergegebenen Resultate zeigen, dass die *männlichen Tiere* der Reserpinzulagegruppe B in den *ersten 7 Wochen* schlechter zugenommen haben, als diejenigen der Gruppen A und C, welche in diesem Abschnitt kein Reserpin erhielten. Statistisch gesichert ist nur der Unterschied zwischen den Gruppen A und B, nicht aber derjenige zwischen den Gruppen C und B. Im 2. Mastabschnitt erzielten die mit Reserpin gefütterten Hähne der Gruppen B und C einen etwas grösseren Zuwachs als die Kontrolltiere der Gruppe A, so dass im Endergebnis zwischen den 3 Gruppen keine signifikanten Unterschiede mehr bestanden.

Die Futterverwertung wurde im 1. Mastabschnitt durch das Reserpin eher ungünstig beeinflusst, während im 2. Mastabschnitt ebenfalls eine leichte Verbesserung eintrat.

Bei den *weiblichen Tieren* hat sich der Reserpinzusatz sowohl im 1. als auch im 2. Mastabschnitt zuwachsvermindernd ausgewirkt. Auch die Futterverwertung wurde eher verschlechtert. Wie schon erwähnt, waren die weiblichen Tiere während des 2. Versuchsabschnittes recht hohen Temperaturen ausgesetzt. In

diesem Versuch scheinen die mit Reserpin gefütterten Hennen die Hitze schlechter ertragen zu haben als die Kontrolltiere. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu den Angaben der Literatur, wonach sich Reserpingaben speziell bei Hitzestress günstig auswirken sollen.

Tabelle 5 vermittelt die Ergebnisse unserer Beobachtungen über das Auftreten von Federpicken und über die Schlachtausbeute im 3. Versuch.

*Tabelle 5*

*Das Auftreten von Federpicken und die Schlachtausbeute im dritten Versuch*

	Männliche Tiere			Weibliche Tiere		
	A	B	C	A	B	C
<i>Federpicken *)</i>						
Anzahl der befallenen Tiere	64	139	40	143	72	127
in % der Gesamtzahl	22,6	47,4	14,6	46,9	27,2	42,8
Befall nach Punkten	95	220	48	149	76	133
<i>Schlachtausbeute % **)</i>	84,3	84,1	83,4	80,6	80,9	81,5

\*) Schema zur Beurteilung des Federpickens nach O. Hewitt, 1957 (10)

Keine Anzeichen von Federpicken	0 Punkte
Kleiner kahler Fleck auf dem Rücken	1 Punkt
Halber Rücken kahl	2 Punkte
Ganzer Rücken kahl	3 Punkte

\*\*) Totgewicht abzüglich Blut, Federn und Darm in % des Lebendgewichtes

Die nach einem Punkterschema durchgeführte Beurteilung des Federpickens (vgl. Tabelle 5) lässt erkennen, dass diese Untugend bei den Hennen häufiger auftrat als bei den Hähnen, der Umfang des Schadens jedoch bei den männlichen Tieren erheblich grösser war als bei den weiblichen. Innerhalb der Gruppen ergibt sich ein recht unterschiedliches Bild. In Gruppe B sind beide Extreme vertreten: Grösster Schaden bei den Hähnen, kleinster Schaden bei den Hennen. Gesamthaft am besten schnitten die Tiere der Gruppe C ab. In bezug auf das Federpicken lässt sich aus diesem Versuch somit weder eine positive noch eine negative Wirkung einer Reserpingabe ableiten.

Die Schlachtausbeute (vgl. Tabelle 5) war bei den Hähnen der Gruppe C signifikant schlechter als bei den männlichen Tieren der Gruppen A und B, während die Hennen der Gruppe C eine bessere Schlachtausbeute als diejenigen der beiden anderen Gruppen verzeichneten. Diese Unterschiede zwischen den Geschlechtern verunmöglichen eine zuverlässige Aussage über die Wirkung einer Reserpingabe auf die Schlachtausbeute bei Mastküken.

Versuche zur Beurteilung der Rupffähigkeit verliefen ergebnislos.

## *Zusammenfassung*

Zusammenfassend haben unsere Versuche zur Prüfung oraler Reserpingaben bei Mastkücken zu folgenden Ergebnissen geführt:

1. Bezüglich Zuwachs und Futterverwertung liessen sich zwei voneinander deutlich verschiedene Abschnitte unterscheiden. Zu Beginn schien das Reserpin keinen oder eher einen negativen Einfluss ausgeübt zu haben, während gegen Ende der Mast eine Verbesserung gegenüber den Kontrolltieren beobachtet werden konnte. Die Wirkung kam, in Bestätigung anderer Versuche, bei den männlichen Tieren stärker zum Ausdruck als bei den weiblichen. Diese Unterschiede könnten mit der geschlechtlichen Entwicklung der Tiere zusammenhängen.
2. Gestützt auf die Beobachtungen der Versuche 1 und 2, scheint keine Beziehung zwischen der Reserpinzulage und dem Auftreten von Perosis zu bestehen.
3. Der günstige Einfluss von Reserpingaben auf das Federpicken, wie er von *Hewitt* 1957 (10) bei Fasanen festgestellt worden ist, konnte bei den Tieren des 3. Versuches nicht beobachtet werden. Vielmehr zeigte sich dort, dass die Wirkstoffzulage das Federpicken weder positiv noch negativ zu beeinflussen vermochte.
4. In bezug auf die Schlachtausbeute konnten zwischen den 3 Gruppen des dritten Versuches keine eindeutigen Unterschiede gefunden werden, die mit Sicherheit auf eine Reserpinwirkung hätten schliessen lassen.

Den Herren *P. von Euw*, Oberglatt, und *P. Stauffer*, Seon, die uns die Durchführung der Versuche auf ihren Betrieben ermöglichten, sei an dieser Stelle für ihr Entgegenkommen bestens gedankt. Unser Dank gebührt auch der CIBA Basel, für die Ueberlassung des Reserpins und für die Unterstützung der Versuche.

## *Résumé*

*Sur l'utilisation de la réserpine comme adjonction au fourrage des animaux domestiques.*

La réserpine est un alcaloïde qui se trouve dans la racine de différentes espèces de *Rauwolfia*. Son action la classe dans le groupe des «tranquilizers». Il a été prétendu que la réserpine, ajoutée en petites quantités au fourrage des animaux domestiques, favorisait la croissance et permettait d'économiser le fourrage. En plus, elle augmenterait la résistance de l'animal au «stress».

Nous avons fait 3 essais avec différents dosages de réserpine (0,5, 1,25 et 2,5 mg par kg d'aliment) pour étudier son action sur l'engraissement des poussins. Au début des expériences l'influence de la réserpine sur la croissance et sur l'utilisation de la ration était nulle ou défavorable, tandis que vers la fin de l'engraissage on pouvait observer une amélioration par rapport aux animaux témoins, effet qui fut plus intense chez les animaux mâles que chez les femelles.

Au cours de nos essais nous n'avons pas pu observer de façon incontestable d'autres actions de la réserpine.

## *Summary*

*The use of reserpine in the nutrition of farm animals.*

Reserpine is an alkaloid found in the root of several *Rauwolfia* species, and can be grouped among the "tranquilizing drugs". It has been claimed that reserpine promotes the development of growing animals and also alleviates the effect of stress factors.

Three experiments have been carried out to determine the effects of feeding reserpine in different doses (0.5, 1.25 and 2.5 mg of reserpine per kilogram of feed) on growth, feed consumption and the incidence of feather picking in broiler production.

During the early phases of growth, the action of reserpine was apparently nil or negative on weight gain and feed efficiency. Later the reserpine-fed animals showed a better growth, and consumed less feed than controls. The improvement was more pronounced in the male than in the female birds. Other effects of reserpine could not be clearly demonstrated in these experiments.

### Literatur

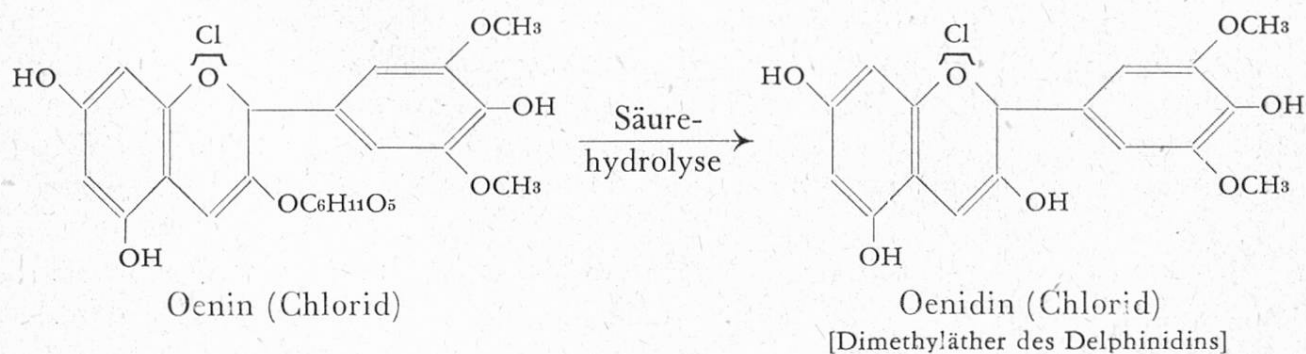
- 1) *Andrews, F. N., Perry, T. W., Stob, M. und Beeson, W. M.*: J. Animal Sci. **17**, 157-163, 1958.
- 2) *Burger, R. E., Van Matre, N. S. und Lorenz, F. W.*: Poultry Sci. **38**, 508-512, 1959.
- 3) *Burger, R. E.*: Conference on the use of the tranquilizing agent serpasil in animal and poultry production, New Brunswick N. J., Mai 1959.
- 4) *Carlson, C. W.*: Proc. South Dakota Akad. Sci. **35**, 186-188, 1956. (Zitiert aus Feedstuffs **29**, Mai 1957).
- 5) *Carlson, C. W. und Shinnick, F. L.*: Vgl. 3.
- 6) *Couch, J. R.*: Vgl. 3.
- 7) *Drye, K. J., Gilbreath, J. C. und Morrison, R. D.*: Poultry Sci. **38**, 781-786, 1959.
- 8) *Furrer, O. J., Schürch, A. und Crasemann, E.*: Arch. f. Geflügelkunde **23**, 257-269, 1959.
- 9) *Gerwig, C.*: Institut für Tierzucht der ETH, Zürich, unveröffentlichter Bericht 1958.
- 10) *Hewitt, O. H. und Reynolds, R. E.*: Cornell Nutrition Conference for Feed Manufacturers, 1957.
- 11) *Huston, T. M.*: Vgl. 3.
- 12) *Luther, H. G.*: Feedstuffs **29**, Juni 1957.
- 13) *Pickett, R. A., Conrad, J. H. und Beeson W. M.*: Purdue A. E. S. Mimeo. A. S. 243, August 1958.
- 14) *Ringer, R. E.*: Vgl. 3.
- 15) *Sherman, W. C., Hale, W. H., Reynolds, W. M. und Luther, H. G.*: Proc. Soc. exp. Biol. **98**, 91-94, 1958.
- 16) Versuchsstation CIBA Summit: Unveröffentlichter Bericht 1957.
- 17) *Weiss, H. S.*: Vgl. 3.

## Nachweis von Hybridenwein im Wein aus *Vinifera*-Reben

Die natürlichen Farbstoffe der blauen Trauben, der roten Traubensäfte und der Rotweine gehören zur Gruppe der *Anthocyane*. Es sind dies Glucoside, welche in Blüten und Beeren stark verbreitet sind. Während der Weinfarbstoff noch vor wenigen Jahrzehnten als eine einheitliche Verbindung betrachtet wurde, konnte durch neuere Arbeiten, welche insbesondere von *Ribéreau-Gayon*, *Bordeaux*, ausgeführt worden sind, bewiesen werden, dass in blauen Trauben und in den daraus bereiteten Mosten und Weinen eine grössere Zahl verschiedener Anthocyane vorkommt.

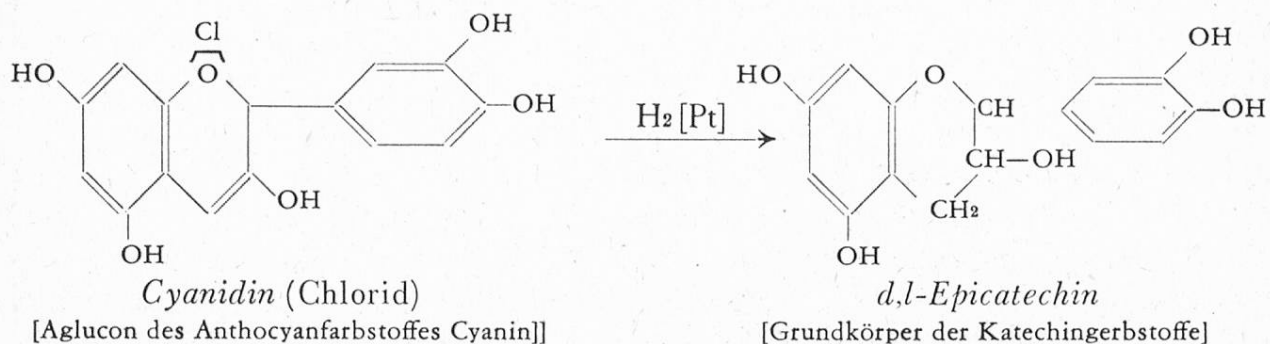
Die Kenntnis der den einzelnen blauen Traubensorten zuzuordnenden blauen bzw. roten Farbstoffe bietet innerhalb gewisser Grenzen die Möglichkeit, Gemische verschiedener Traubensorten als solche zu erkennen. Von Bedeutung ist insbesondere die Tatsache, dass auf diese Weise Verschnitte von Weinen aus *Viniferareben* (Europäer- bzw. Edelreben) mit solchen aus Hybriden (Direktträgerreben) erkannt werden können. Nachdem billige Hybridenweine vermehrt für den Verschnitt von Qualitätsweinen verwendet werden und diese minderwertigen Weine auch in die Schweiz gelangen, erachten wir es als dringlich, über die Möglichkeiten der papierchromatographischen Charakterisierung der Weinfarbstoffe zu referieren und darzulegen, welche Möglichkeiten sich aus dem von *Ribéreau-Gayon* entwickelten Verfahren für die Weinkontrolle in der Schweiz ergeben.

Einleitend möchten wir kurz unsere heutigen Kenntnisse in bezug auf den Aufbau der Farbstoffe von blauen Trauben und von Rotweinen in Erinnerung rufen. Die Anthocyane, zu welchen diese Farbstoffe durchwegs gehören, sind stets Glucoside. Beim Kochen mit Säuren sowie unter dem Einfluss gewisser Fermente zerfallen sie in Anthocyanidine und Zucker. Als Beispiel diene die Formel des *Oenins*, welches durch Säurehydrolyse in je 1 Molekül *Oenidin* und Glucose zerfällt:



Die Anthocyane sind den in blauen Trauben und in Rotweinen vorkommenden Grundkörpern der natürlichen *kondensierten Gerbstoffe*, den Katechinen

und den Leucoanthocyanen, nahe verwandt, eine Tatsache, welche damit belegt werden kann, dass Cyanidin, das Aglucon des Anthocyanfarbstoffes Cyanin, durch Hydrierung in d,l-Epicatechin übergeführt werden kann:



Die Weinfarbstoffe neigen zu Polymerisationen, eine Eigenschaft, welche sie mit den Katechinen bzw. Katechingerbstoffen gemeinsam haben. Diese Polymerisationen werden insbesondere durch oxydative Beeinflussung der Getränke (Luftberührung) gefördert. Die Ausscheidung polymerer Weinfarbstoffe, welche in Rotweinen älterer Jahrgänge gleichzeitig mit den Gerbstoffausscheidungen auftreten, lassen sich in der Regel von blossen Auge erkennen. In beiden Fällen vollzieht sich die Polymerisation über *lösliche* Zwischenstufen niedriger Polymerisationsgrade.

Vorstehend haben wir auf die grosse Oxydationsempfindlichkeit der natürlichen Weinfarbstoffe hingewiesen. Zur Verhinderung von Farbstoff- und Gerbstoffverlusten, verursacht durch Ausscheidungen der unlöslichen Polymeren dieser Verbindungen infolge Oxydation, bemüht sich die Praxis den Weinen rechtzeitig geeignete Reduktionsmittel, wie schweflige Säure oder Ascorbinsäure, zuzusetzen und sie überdies durch rechtzeitiges Abfüllen auf Flaschen nach Möglichkeit vor jedem weiteren Luftzutritt zu schützen. – Die mit dem Altern der Weine fortschreitende Polymerisation der Weinfarbstoffe ist auch dafür verantwortlich, dass die papierchromatographische Charakterisierung der einzelnen Anthocyanfarbstoffe, über welche im folgenden ausführlich berichtet werden soll, mit zunehmendem Alter der zu prüfenden Weine schwieriger und letzten Endes überhaupt verunmöglicht wird.

Im folgenden möchten wir über einige Arbeiten berichten, welche für die Erfassung der einzelnen Weinfarbstoffe und ihr Vorkommen in Weinen der verschiedenen Vinifera-Sorten wegleitend sind, und darlegen, wo und in welcher mengenmässigen Verteilung diese Farbstoffe in Trauben und Weinen vorkommen.

Mit der Charakterisierung der Anthocyanfarbstoffe haben sich überwiegend französische Forscher und unter diesen insbesondere *P. Ribéreau-Gayon, Bordeaux*, beschäftigt. Letzterer führte seit 1953 systematische papierchromatographische Untersuchungen durch, über welche fortlaufend berichtet worden ist. Durch seine im Jahr 1957 erschienene Veröffentlichung hat er seine Arbeiten zu

einem vorläufigen Abschluss gebracht <sup>1)</sup>. Die wesentlichen Erkenntnisse dieser Arbeiten seien im folgenden mitgeteilt. Aus Traubenhäuten, stammend aus 12 verschiedenen Sorten der Gattung *Vitis*, konnten die folgenden Anthocyan-Farbstoffe isoliert und charakterisiert werden, wobei in den einzelnen Sorten jeweils 6 bis 17 verschiedene Farbstoffe in unterschiedlichen Mengen nachgewiesen worden sind:

Mono- und Diglucoside des *Cyanidins*  
Mono- und Diglucoside des *Päonidins*  
Mono- und Diglucoside des *Delphinidins*  
Mono- und Diglucoside des *Petunidins*  
Mono- und Diglucoside des *Malvidins*

Von ausserordentlicher Bedeutung und Tragweite ist die von *Ribéreau-Gayon* erhärtete Feststellung, dass ungefähr 80 Prozent der von den beiden Traubensorten *Vitis Rupestris* und *Vitis Riparia* (zwei Hybridenreben) stammenden Trauben die *Diglucoside* des *Petunidins* und des *Malvidins* in grösserer Menge enthalten, zwei Farbstoffe, welche in den aus Edelreben stammenden Trauben nicht oder nur in geringen Mengen enthalten sind und praktisch nicht nachgewiesen werden können. Von den genannten beiden Diglucosiden ist insbesondere jenes des *Malvidins* von besonderem Interesse, weil es beim Belichten des Chromatographiepapiers mit ultraviolettem Licht eine sehr intensive und charakteristisch rote Fluoreszenz erkennen lässt.

Die Untersuchung von insgesamt 30 verschiedenen Vinifera- und von 80 Hybridsorten ergab durchwegs, dass das Auftreten des genannten Diglucosids des *Malvidins* auf die von Hybriden stammenden Trauben beschränkt bleibt. Andererseits ergab sich, dass etwa 20 Prozent der untersuchten Hybridentrauben dieses charakteristische Diglucosid nicht enthalten. Dies bedeutet, dass bei Nachweis der charakteristisch rot fluoreszierenden Diglucosids des *Malvidins* mit Sicherheit auf die Anwesenheit von Hybriden-Trauben bzw. -Weinen geschlossen werden kann, dass jedoch bei Nichtnachweis des genannten Farbstoffes nicht entschieden werden kann, ob wirklich ein reines Produkt aus Europäerreben vorliegt oder ob man einen Verschnitt mit von Hybriden stammenden Getränken vor sich hat.

*Ribéreau-Gayon* hat die Charakterisierung der Anthocyanfarbstoffe mit Auszügen von Traubenhäuten durchgeführt. Dieses Vorgehen hat den Vorteil, dass die enthaltenen Farbstoffe noch nicht durch Polymerisationen verändert worden sind, so dass sie sich in allen Fällen charakterisieren lassen. Für die Charakterisierung von farbstoffarmen Weinen und insbesondere von Traubensäften ist eine vorgängige Entfernung der störenden Begleitstoffe, wie Zucker u.a., erwünscht.

Statt des von *M. Marchial* <sup>2)</sup> beschriebenen weniger geeigneten Verfahrens des Abtrennens der Farbstoffe mittels Calciumchlorid in ammoniakalischem Milieu adsorbieren wir die Farbstoffe schwach gefärbter Getränke an Aktivkohle, aus welcher wir sie mittels alkoholischer Ameisensäure eluieren. Durch diese

Isolierung werden die Farbstoffe von störenden Zuckern weitgehend befreit. So konnten wir im Falle eines farbstoffarmen, alkoholfreien roten Traubensaftes, welcher einen Zuckergehalt von 155 g/l aufwies, durch Behandlung mit Aktivkohle und anschliessende Elution ein Farbstoffkonzentrat gewinnen, welches einen Zuckergehalt von nur 2,26 g/l aufwies, eine Menge, welche die papierchromatographische Charakterisierung der Farbstoffe in keiner Weise stört.

Die Isolierung der Anthocyanfarbstoffe durch Adsorption an Aktivkohle hat überdies den Vorteil, dass neben Zucker verschiedene weitere die papierchromatographische Charakterisierung störende Begleitstoffe, wie Farbstoffe, deren Polymerisation weiter fortgeschritten ist, entfernt werden. Ueberdies lässt sich die Anwesenheit der von *Marichal* verwendeten Phosphorsäure, welche ebenfalls die Entwicklung der Farbstoffe auf dem Chromatographiepapier stört, umgehen.

Wir haben einleitend darauf hingewiesen, dass die Farbstoffe der blauen Trauben und der Rotweine analog den Katechingerbstoffen zu Polymerisationen neigen, im Verlaufe der Jahre unlöslich werden und sich abscheiden. Diese Erscheinung hat zur Folge, dass sich die Farbstoffe mit fortschreitendem Alter der Weine immer schlechter charakterisieren lassen. Werden daher ältere Weine nach dem vorgeschlagenen Verfahren geprüft, so werden häufig keine differenzierten, den einzelnen Farbstoff-Komponenten zuzuordnenden Flecken mehr erhalten, sondern kontinuierliche Farbstreifen, welche die Charakterisierung der einzelnen Bestandteile erschweren oder gar verunmöglichen. Bei Weinen, welche frei von schwefliger Säure und anderen Reduktionsmitteln während mehr als 3 bis 4 Jahren gelagert worden sind, bleiben daher die Farbstoffe teilweise schon an der Startlinie des Chromatogrammes haften und lassen sich nicht mehr entwickeln. Dieser Nachteil lässt sich, wie wir weiter oben dargelegt haben, durch Adsorption der Farbstoffe an Aktivkohle und durch anschliessende Elution mittels alkoholischer Ameisensäure weitgehend ausschalten.

An dieser Stelle möchten wir erneut darauf hinweisen, dass *Ribéreau-Gayon* Nachweis und Charakterisierung der Anthocyanfarbe durchwegs mit Extrakten durchgeführt hat, welche er aus Traubenhäuten gewonnen hatte. Er konnte jedoch beweisen, dass sich diese Farbstoffe im Verlaufe der Verarbeitung der Trauben und der alkoholischen Gärung vorerst nicht verändern, so dass die vom genannten Autor mit Extrakten von Traubenhäuten gewonnenen Erkenntnisse ohne weiteres auf Traubensäfte und auf vergorene Weine jüngerer Jahrgänge übertragen werden dürfen.

Bevor wir auf die Technik des Nachweises der Weinfarbstoffe näher eingehen, möchten wir darlegen, aus welchen Gründen das genannte Nachweisverfahren für die amtliche Lebensmittelkontrolle in der Schweiz von Bedeutung ist.

Das Schweizerische Lebensmittelgesetz postuliert bekanntlich in Art. 334, Abs. 5, dass Weine aus Trauben von amerikanischen Rebensorten oder von deren Kreuzungen als «Hybridenwein» oder als «Americano» zu bezeichnen sind. Des weiteren ist in Art. 339 festgelegt, dass für Hybriden- und Americanoweine die Verwendung von Phantasienamen und Ursprungsbezeichnungen verboten sind.

Desgleichen sind Verschnitte von Hybridenweinen mit inländischen Weinen gleicher Farbe aus Europäerreben als «Tischwein» oder «Hybridenwein» oder «Americano» zu bezeichnen, ebenso Verschnitte mit Fremdweinen europäischer Reben, in denen der Hybridenwein überwiegt.

Die Erfahrungen der jüngsten Zeit lehren aber, dass neuerdings aus dem Ausland vermehrt Weine nach der Schweiz gelangen, welche verfälscht sind. Trotz der klaren gesetzlichen Grundlagen mussten wir wiederholt feststellen, dass Rotweine, insbesondere aus Italien, mit wohlklingenden Ursprungs- oder Herkunftsbezeichnungen in die Schweiz gelangen und in den Verkehr gebracht werden, welche sich bei näherer Prüfung als Verschnitte mit Hybridenweinen erweisen. Nur eine dauernde und intensive Kontrolle der importierten Weine durch Erhebung von Mustern an der Grenze und die Zustellung der Proben an die zuständigen Lebensmittel-Untersuchungsanstalten wird verhindern können, dass die Schweiz weiterhin mit minderwertigen Weinen überschwemmt wird, die unerlaubterweise Ursprungs- oder Herkunftsbezeichnungen tragen und oft als Qualitätsweine in den Verkehr gebracht werden. Das in unserem Laboratorium angewendete Untersuchungsverfahren erlaubt uns innert weniger als einer Stunde papierchromatographisch den Nachweis zu erbringen, ob ein aus Hybridenreben gewonnenes Produkt vorliegt, wobei im gleichen Arbeitsgang eine grössere Zahl von Getränken geprüft werden kann. Dieses Nachweisverfahren sollte unseres Erachtens inskünftig in jedem sich mit der Weinkontrolle befassenden Laboratorium durchgeführt werden können, nicht zuletzt auch deshalb, weil die beiden schweizerischen Versuchsanstalten Wädenswil und Lausanne ausserstande sind, diese umfangreiche Kontrolltätigkeit allein zu bewältigen.

## Experimenteller Teil

### *Arbeitsvorschrift für den Nachweis des Diglucosids des Malvidins*

#### *Chromatographiekammer:*

2-Liter-Helvetia-Konservenglas mit Glasdeckel, Gummiring und Spannbügel

#### *Chromatographiepapier:*

Whatman 4. Es werden Papiere von der Grösse 20×24 cm verwendet

#### *Laufmittel:*

1 %ige wässrige Ameisensäure

#### *Weitere Materialien:*

1 Mikropipette, 50 µl Inhalt

1 Glasfiliertiegel G 3

1 Hanauer UV-Analysenlampe Typ PL 320; emittiertes Licht: 254 mµ

Wärmestrahler

Entfärbungskohle (Carboraffin C)

Filtrationsasbest

#### a) Untersuchung farbstoffreicher Rotweine

Etwa 50 µl Wein werden mittels der Mikropipette in 2 Portionen auf die Startlinie des Chromatographiepapiers aufgetragen und zwar in der Weise, dass ein horizontaler Streifen von etwa 4 cm Länge und maximal 1 cm Höhe resultiert. Die Startlinie selbst soll sich 3 cm über dem unteren, längeren Papierrand befinden. Das derart vorbereitete Papier wird zu einem Zylinder geformt, indem die beiden Papierenden (Schmalkanten) mittels eines Hefters miteinander verbunden werden.

Auf den Boden des Konservenglases wird das Laufmittel 1 cm hoch eingefüllt und der Papierzylinder in das Konservenglas gestellt. Nach dem Verschließen des Glases wird das Gefäß solange ruhen gelassen, bis die Laufmittelfront einen Abstand von etwa 2 cm vom oberen Papierrand aufweist, was nach einer Laufzeit von etwa 20 Minuten der Fall ist. Nun wird der Papierzylinder dem Gefäß entnommen, mittels einer Schere aufgetrennt und im Warmluftstrom getrocknet (Zeitdauer etwa 15 Minuten).

Zur Auswertung des getrockneten Chromatogrammes wird das Chromatographiepapier unter die UV-Lampe gelegt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die UV-Lampe erst nach etwa 10 Minuten ihre maximale Leistung abgibt und daher rechtzeitig eingeschaltet werden muss.

Bei Anwesenheit von Hybriden-Farbstoff wird ein charakteristisches Aufleuchten in Form einer *ziegelrot- bis rosaroten Farbe sichtbar* und zwar bei einem *Rf-Wert von etwa 0,4* (siehe Abbildung). Dieses Aufleuchten unterscheidet sich sehr eindeutig von einer während der ersten 1 bis 2 Minuten in der Nähe der Startlinie häufig sichtbaren Fluoreszenz von ähnlicher Farbe, welche jedoch nach dieser Zeit restlos verschwindet, wobei lediglich eine *tieftrote* Fluoreszenz zurückbleibt, welche mit der für Hybriden charakteristischen ziegelroten Farbe nicht verwechselt werden kann. An weiteren im UV-Licht erkennbaren Farbstoffen sind noch einzelne blau fluoreszierende Stoffe anzuführen, welche jedoch die Beobachtung des charakteristisch fluoreszierenden Hybriden-Farbstoffes nicht beeinträchtigen.

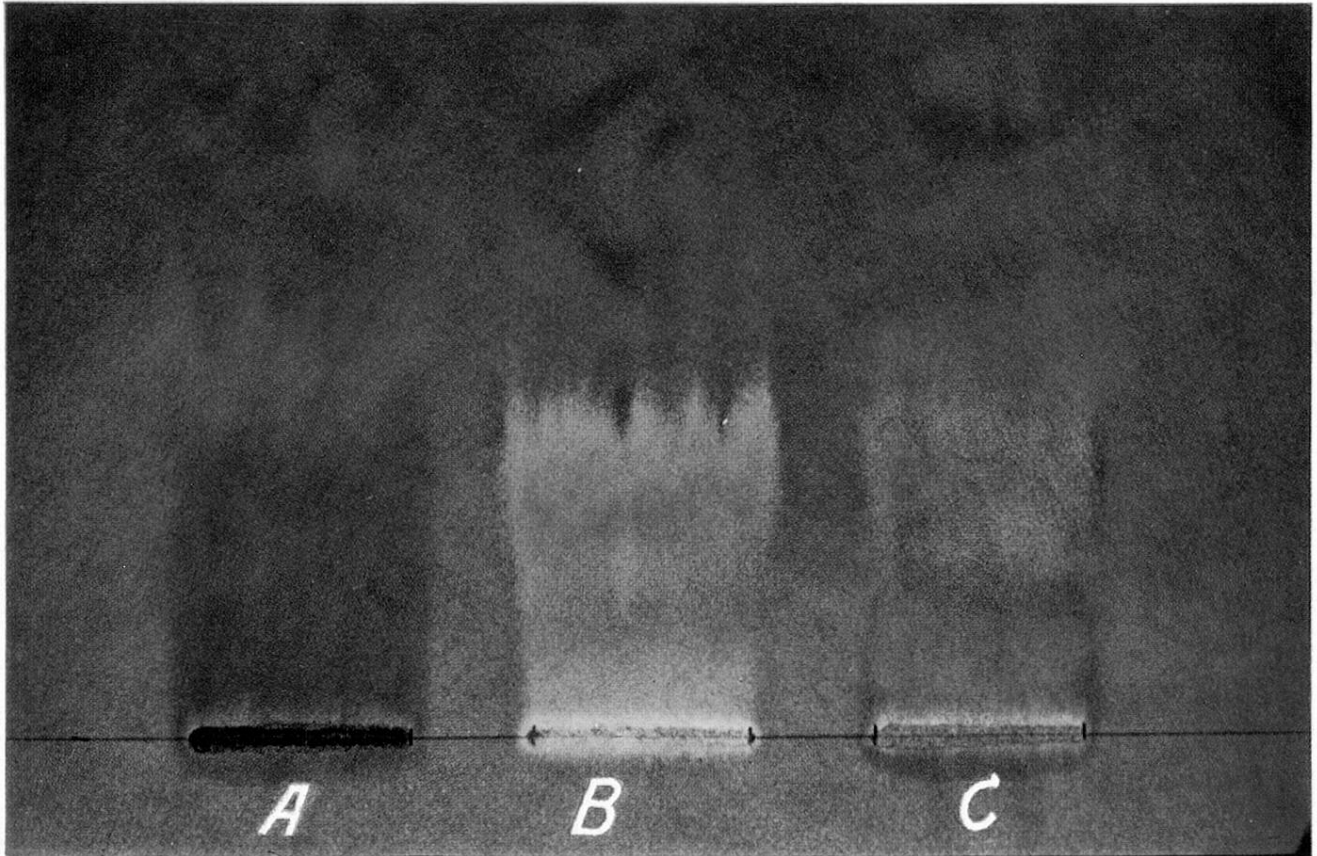
Der im UV-Licht rot aufleuchtende Flecken bleibt während Wochen erhalten, doch nimmt seine Intensität im Verlaufe der Zeit kontinuierlich ab. Durch erneutes Trocknen des gelagerten Papiers lässt sich aber die Intensität des Aufleuchtens vorübergehend verbessern.

#### b) Untersuchung farbstoffarmer Rotweine und sämtlicher aus blauen Trauben bereiteten, zuckerhaltigen Getränke (Süssweine, Sauser, Traubensäfte u.a.)

100 ml des zu untersuchenden farbstoffarmen Getränkes werden mit 0,7 g Entfärbungskohle vermischt und kurz aufgekocht. Die noch heisse Lösung wird unter vermindertem Druck durch einen Glasfildertiegel, auf welchen eine in Wasser aufgeschwemmte Asbestschicht aufgegossen worden ist, filtriert. Nach

## Papierchromatographischer Nachweis der für Hybridenmoste und -weine spezifischen Farbstoffe

[Laufmittel: 1 %ige Ameisensäure. Papier: Whatman 4 (aufsteigend). Laufzeit: 20 Min. Photographische Aufnahme  
im UV-Licht]



### Legende

- |   |                           |  |
|---|---------------------------|--|
| A | Rotwein aus Europäerrebe: | orange- bzw. ziegelrote Fluoreszenz <i>fehlt</i>                     |
| B | Rotwein aus Hybridenrebe: | charakteristische orange- bzw. ziegelrote Fluoreszenz                |
| C | Verschnitt von A mit B:   | schwache, aber charakteristische orange- bzw. ziegelrote Fluoreszenz |

dem Absaugen des Getränkes werden, immer unter vermindertem Druck, 50 ml einer zum Sieden erhitzten 10 %igen alkoholischen Ameisensäurelösung in mehreren Einzelportionen auf die Aktivkohle gegossen, wodurch die darin enthaltenen Farbstoffe weitgehend eluiert werden. Die erhaltene Lösung wird im Vakuum auf ein Volumen von 1 bis 2 ml eingengt. Diese Lösung wird für die Auftragung auf das Chromatographiepapier, wie unter a) beschrieben, verwendet und die papierchromatographische Charakterisierung der Farbstoffe gemäss der dort gegebenen Anleitung ausgeführt.

### *Zusammenfassung*

Die Verfasser beschreiben ein einfaches papierchromatographisches Verfahren für den Nachweis des Diglucosids des Malvidins. Dieses Anthocyan ist für die von Hybriden-Reben stammenden blauen Trauben und für die aus diesen bereiteten Traubensäfte und Weine charakteristisch.

Während farbstoffreiche Getränke ohne jede Vorbehandlung direkt für die chromatographische Analyse verwendet werden können, werden die Farbstoffe *schwach* gefärbter Getränke an Aktivkohle adsorbiert und anschliessend mittels alkoholischer Ameisensäure eluiert. Dieses Vorgehen hat den Vorzug einer raschen und schonenden Konzentrierung der Farbstoffe; überdies werden die störenden Zucker unvergorener Säfte und unerwünschte polymerisierte Begleitfarbstoffe mehrheitlich entfernt.

Das gemäss Arbeiten französischer Forscher für Hybriden-Reben charakteristische Diglucosid des Malvidins lässt sich an seiner unter der UV-Lampe sichtbaren roten Fluoreszenz erkennen. Sein Nachweis lässt mit *Sicherheit* auf die Anwesenheit von Hybriden-Gewächsen schliessen. Andererseits weisen gemäss Angaben der französischen Forscher nur etwa 80 Prozent der bekannten Hybriden-Reben jenen charakteristischen Farbstoff auf, so dass bei seiner *Abwesenheit* nicht entschieden werden kann, ob von Trauben aus Hybriden-Reben gewonnene Traubensäfte oder Weine bzw. ob Verschnitte mit solchen vorliegen.

### *Résumé*

Les auteurs décrivent une méthode simple qui permet de déceler le diglucoside de la malvidine par chromatographie sur papier. Cette anthocyanne est un composé caractéristique du raisin rouge provenant de cépages d'hybrides et des jus de raisin ainsi que du vin qu'ils fournissent.

Les boissons accusant une forte coloration peuvent être soumises directement à l'analyse chromatographique, sans traitement préalable. Lorsque la boisson est faiblement colorée, par contre, il faut d'abord absorber le colorant avec du charbon actif et l'éluer ensuite à l'aide d'une solution alcoolique d'acide formique; il en résulte un enrichissement en colorant effectué rapidement et sans dommage pour ce dernier. Parallèlement, les sucres, éléments perturbateurs, présent dans les jus non fermentés, ainsi que les colorants polymérisés indésirables, sont éliminés dans une forte proportion.

Selon les travaux d'auteurs français, le diglucoside de la malvidine, composé caractéristique des cépages d'hybrides, est reconnaissable à une fluorescence rouge sous la lumière ultra-violette. Sa présence permet de conclure avec certitude à celle d'hybrides. Selon les auteurs français on a décelé le diglucoside dans le 80 % seulement des cépages d'hybrides connus. Il s'ensuit qu'en son absence il n'est pas possible d'exclure d'une manière absolue celle de raisin d'hybrides dans les jus et les vins examinés.

bis orangeroten Fluoreszenz erkennen. Sein Nachweis lässt mit *Sicherheit* auf die Anwesenheit von Hybriden-Gewächsen schliessen. Andererseits weisen gemäss Angaben der französischen Forscher nur etwa 80 Prozent der bekannten Hybriden-Reben jenen charakteristischen Farbstoff auf, so dass bei seiner *Abwesenheit* nicht entschieden werden kann, ob von Trauben aus Hybriden-Reben gewonnene Traubensäfte oder Weine bzw. ob Verschnitte mit solchen vorliegen.

### Literatur

- <sup>1)</sup> P. Ribéreau-Gayon und P. Sudraud. Les anthocyanes de la baie dans le genre Vitis. Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. 244, p. 233, séance du 7. 1. 57. —  
P. Ribéreau-Gayon, C. R. Acad. Agric. **39**, 800 (1953); J. u. P. Ribéreau-Gayon, Comptes rendus **238**, 2114 und 2188 (1954); P. Ribéreau-Gayon, P. Sudraud und P. M. Durquety, Rev. Gén. Bot. **62**, 667 (1955); P. Ribéreau-Gayon, Ann. Falsif. Fraudes **49**, 381 (1956); P. Dupuy und J. Puisais, Comptes rendus **240**, 1802 (1955); M. Marichal, Ann. Fals. Fraudes **568**, 155 (1956); H. Grohmann und E. Gilbert, Deutsche Weinzeitung **75**, 346 (1959) (Beilage «Wein und Rebe»).
- <sup>2)</sup> Ann. Fals. Fraudes **568**, 155 (1956).

### Diskussion

*Dr. Bernet:* In gewissen Fällen kann das Malvidin nicht mit eindimensionaler, sondern nur mit zweidimensionaler Chromatographie festgestellt werden.

*Dr. Rentschler:* Zweidimensionale Chromatographie wird nur dann benötigt, wenn man die verschiedenen Farbstoffe des Weines vollkommen trennen will, dagegen nicht für die qualitative Untersuchung. Um von Nutzen zu sein muss die Prüfung von Säurern in einer halben Stunde abgeschlossen sein, was bei zweidimensionaler Chromatographie nicht möglich ist.

*Prof. Bergner* teilt mit, dass das Malvidin beim Transport von Wein in einem Kesselwagen nach wenigen Tagen zerstört wurde.

*Dr. Rentschler* bestätigt, dass diese Farbstoffe bei Sauerstoffzutritt rasch polymerisieren. Andererseits bleibt das Malvidin bei in Flaschen abgefülltem Wein lange erhalten. Immerhin treten bei der Untersuchung älterer Weine vermehrt Schwierigkeiten auf.

## Die Bestimmung der flüchtigen Säure im Wein

### 1. Allgemeines

Als flüchtige Säuren schlechthin werden diejenigen Säuren bezeichnet, die sich im Wasserdampfstrom übertreiben lassen. Unter den im Wein vorkommenden flüchtigen Säuren ist die weitaus Wichtigste die Essigsäure. Daneben können allenfalls auch Spuren von Propion-, Butter- und Valeriansäure vorkommen. Letztere sind jedoch nur in solch geringen Mengen vorhanden, dass sie vernachlässigt werden können. Allgemein drückt man deshalb die flüchtigen Säuren in g/l Essigsäure aus.

Alle heute in den Untersuchungslaboratorien benützten Methoden zur Bestimmung der flüchtigen Säure beruhen auf einer Wasserdampfdestillation. Eine solche bedingt jedoch einen nicht unbedeutenden Aufwand an Zeit und Apparaturen. Aus diesem Grunde haben vor mehreren Jahren in unserem Laboratorium mehrere Herren Versuche zur direkten Destillation des Weines unternommen. Sie kamen dabei zum Resultat, dass bei konstant gehaltenen Bedingungen, annähernd immer die gleiche Menge Essigsäure abdestilliert wird. Gestützt auf diese Konstanz schlugen sie vor, den Wein in einer gewöhnlichen Apparatur abzudestillieren und das erhaltene Resultat mit einem empirisch bestimmten Faktor zu multiplizieren.

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, die genauen Bedingungen abzuklären, unter denen die Essigsäure im Wein in direkter Destillation erhalten wird. Zudem wurde die Methode des Schweizerischen Lebensmittelbuches überprüft und mit der Oesterreichischen Methode verglichen.

### 2. Schwierigkeiten bei der Wasserdampfdestillation

Nach der Vorschrift des Schweiz. Lebensmittelbuches werden 50 ml Wein mit Wasserdampf in der Weise abdestilliert, bis das Destillat 200 ml beträgt. Dabei soll die vorgelegte Menge Wein bis auf 25 ml eingeengt werden.

Die Ueberprüfung dieser Vorschrift deckte folgende Mängel auf:

1. Es ist schwierig, den Wein während der Destillation auf genau 25 ml einzuzengen.
2. Die Ausbeute in 200 ml Destillat beträgt nie 100 %, sondern weist einen Fehlbetrag von 5 bis 10 % auf.
3. Von der im Wein enthaltenen Milchsäure werden im Mittel 5 % mitdestilliert.

---

\* Zug, seit 1. Oktober 1959.

Tabelle 1 gibt eine Reihe der erhaltenen Resultate mit der Lebensmittelbuchvorschrift wieder. Dabei zeigt sich deutlich, dass mit steigenden Mengen Milchsäure im Wein grössere Mengen Essigsäure vorgetäuscht werden.

*Tabelle 1*

Material	Vorlage g/l	Gefunden g/l	Fehler in ‰
Reine Essigsäure	0,508	0,472	— 7,1
	0,508	0,474	— 6,7
Essigsäure/Alkohol 11,4 ‰	0,502	0,442	— 11,9
	0,502	0,470	— 6,4
Reine Milchsäure	2,162	0,100	+ 4,6
	2,162	0,120	+ 5,5
Kunstwein A 0,554 g Essigsäure	0,554	0,498	— 10,1
2,54 g Weinsäure	0,554	0,506	— 8,7
8,5 Glycerin			
0,30 Gerbstoff			
2,10 Zucker			
10,80 ‰ Alkohol			
Kunstwein B 1,129 g/l Essigsäure	1,129	1,065	— 5,6
3,15 Weinsäure	1,129	1,051	— 6,9
0,620 Milchsäure			
9,0 Glycerin			
0,30 Gerbstoff			
2,31 Zucker			
11,06 ‰ Alkohol			
Kunstwein C 0,497 g/l Essigsäure	0,497	0,470	— 5,5
3,00 Weinsäure	0,497	0,474	— 4,7
1,210 Milchsäure			
9,5 Glycerin			
0,27 Gerbstoff			
2,24 Zucker			
11,34 ‰ Alkohol			

Als Folge dieser unbefriedigenden Resultate wurde untersucht, wie sich die Verhältnisse bei der Wasserdampfdestillation nach dem Oesterreichischen Lebensmittelbuch ändern, das eine erschöpfende Destillation vorschreibt, die bei etwa 300 ml erhalten werde. Hier zeigte sich, dass die Essigsäure zu etwa 100 ‰ wiedererhalten wird. Leider steigt dabei aber auch die Menge der überdestillierten Milchsäure bis zu 8 ‰ an (Tabelle 2).

Tabelle 2

Untersuchungsmaterial	Vorlage g/l	Gefunden g/l	Fehler in %
Reine Essigsäure	0,508	0,506	— 0,4
	0,508	0,507	— 0,2
Essigsäure/Alkohol 11,4 %	0,814	0,813	— 0,1
	0,814	0,813	— 0,1
Reine Milchsäure	2,162	0,180	+ 8,3
	2,162	0,144	+ 6,7
Milchsäure/Alkohol 12,3 %	1,729	0,090	+ 5,2
	1,729	0,104	+ 6,0
Kunstwein A	0,554	0,554	0
	0,554	0,554	0
Kunstwein B	1,129	1,165	+ 3,2
	1,129	1,170	+ 3,7
Kunstwein C	0,497	0,523	+ 5,2
	0,497	0,527	+ 6,1

Es wird also durch das weitergehende Destillieren nur bei Weinen mit kleinsten Mengen Milchsäure ein genaueres Resultat erhalten als dies bei der offiziellen Lebensmittelbuch-Methode der Fall ist. Dabei benötigt man jedoch für eine solch weitgehende Destillation annähernd eine Stunde. Ausserdem wird nach dem Oesterreichischen Lebensmittelbuch die anfallende Kohlensäure nicht zuerst vertrieben. Da zudem nur die halbe Menge Wein verarbeitet wird, kann sich der Titrationsfehler verdoppeln. Diese Faktoren zeigen, dass die Oesterreichische Methode der Schweizerischen Methode in globo nichts voraus hat.

### 3. Versuche der direkten Destillation

Da uns die vorstehenden Resultate der verschiedenen Wasserdampfdestillationen nicht befriedigten und den relativ grossen Zeitaufwand nicht rechtfertigten, untersuchten wir die Verhältnisse, die sich bei einer direkten Destillation ergeben. Dabei liessen sich folgende Feststellungen machen:

1. Geht man immer von einer gleichen Menge aus, d.h. destilliert man in der gleichen Apparatur immer gleiche Mengen, so erhält man mit Konstanz eine gleiche Ausbeute. Die Reproduzierbarkeit kann als gut bezeichnet werden, ist jedoch von der Apparatur abhängig.

2. Bei der direkten Destillation wird sozusagen keine Milchsäure mitgeführt. Die gefundenen Mengen von einigen Promilles können vernachlässigt werden.
3. Der benötigte Zeitaufwand beträgt nur etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde.  
Tabelle 3 gibt die Resultate der direkten Destillation wieder.

*Tabelle 3*

Untersuchungsmaterial	Vorlage g/l	Gefunden g/l	Fehler in ‰
Reine Essigsäure	0,377	0,305	— 19,1
	0,377	0,303	— 19,7
Essigsäure/Alkohol 10,9 ‰	2,040	1,636	— 19,8
	2,040	1,644	— 19,5
Reine Milchsäure	2,162	0,018	+ 0,8
	2,162	0,016	+ 0,7
Kunstwein A	0,554	0,444	— 19,2
	0,554	0,447	— 19,5
Kunstwein B	1,129	0,913	— 19,1
	1,129	0,908	— 19,6
Kunstwein C	0,497	0,400	— 19,5
	0,497	0,401	— 19,3

Die Destillation wurde in der Weise ausgeführt, dass man 100 ml Wein in einem 250 ml Stehkolben mit 10 ml Wasser versetzte, zum Sieden erhitzte, um die Kohlensäure zu entfernen und anschliessend genau 100 ml abdestillierte. Die Ausbeute betrug im Mittel 80 ‰. Deshalb konnte das erhaltene Resultat mit dem Faktor 1,25 multipliziert werden. Wie jedoch bereits darauf hingewiesen, hängt diese Ausbeute von der Art der Apparatur ab. Sie betrug z.B. in unserer Reichert-Meissl-Destillationsapparatur im Mittel nur 77 ‰. Falls man also auf diese Weise die flüchtige Säure bestimmen möchte, müsste zuerst in jedem Laboratorium die Apparatekonstante bestimmt werden.

#### 4. Direkte Bestimmung mit Hilfe eines zusätzlichen Agens

Aus den vorstehenden Versuchen ergab sich in logischer Folge die Untersuchung der direkten Destillation unter Beifügung eines zusätzlichen Agens. Wir gingen dabei von der Ueberlegung aus, dass die Essigsäure durch eine andere Säure oder durch ein Salz vertrieben werden könne. Die Versuche zeigten, dass z.B. Phosphorsäure die Essigsäure 100 ‰ig zum Ueberdestillieren bringt. Bei

Anwesenheit von einigen Prozenten Alkohol, wie er im Wein enthalten ist, tritt jedoch sofort eine Veresterung ein. Ausserdem werden dabei nicht unbedeutende Mengen Milchsäure mitdestilliert. Deshalb musste an die Stelle der Säure ein Salz treten, das durch seine Siedepunktserhöhung die gleiche Wirkung aufweist. Kaliumbisulfat wäre dazu gut geeignet und gibt in Essigsäure/Alkoholgemischen Ausbeuten von rund 98 % (Tabelle 4). Leider bewirkt Kaliumbisulfat in grösseren Konzentrationen ein starkes Schäumen des Weines – Antischaummittel erwiesen sich als unwirksam – so dass es deshalb als ungeeignet beiseite geschoben werden musste.

*Tabelle 4*

Untersuchungsmaterial	Zusatz	Vorlage g/l	Gefunden g/l	Fehler in %
Reine Essigsäure	5 ml H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,377	0,358	— 5,0
	10 ml H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,377	0,377	0
Reine Milchsäure	10 ml H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,775	0,0770	+ 9,9
		0,775	0,0729	+ 9,4
Essigsäure/ Alkohol 10,7 %	10 ml H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,025	0,978	— 4,6
		1,025	0,972	— 5,3
	10 ml Weinsäure 10 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,025	0,832	— 18,9
		1,025	0,852	— 16,9
Essigsäure/ Alkohol 10,4 %	10 g KHSO <sub>4</sub>	0,487	0,447	— 8,2
	13 g KHSO <sub>4</sub>	0,487	0,464	— 4,8
	17 g KHSO <sub>4</sub>	0,487	0,474	— 2,7
	20 g KHSO <sub>4</sub>	0,487	0,480	— 1,5

Alle in Tabelle 4 aufgeführten Destillationen wurden wieder in der gleichen Weise ausgeführt, indem man 100 + 10 ml auf 100 ml abdestillierte. Als Folge der Resultate mit dem Kaliumbisulfat musste also ein Neutralsalz gesucht werden, das einerseits eine Siedepunkterhöhung bewirkt, anderseits den Wein jedoch nicht zum Schäumen bringt. Aus der Formel zur Berechnung des Molekulargewichts aus der Siedepunkterhöhung (Fajans-Wüst, Physikalisch-chemisches Praktikum, Akademische Verlagsanstalt, Leipzig 1935) lässt sich Letztere berechnen:

$$\text{Die Kp-erhöhung } \Delta T = \frac{K \cdot g \cdot 1000}{G \cdot Mg} \quad (1)$$

wobei  $K$  = Die Konstante (0,519 für Wasser) ist  
 $g$  = dem Gewicht des Salzes entspricht  
 $G$  = das Gewicht des Wassers bedeutet  
 $Mg$  = das Molekulargewicht des Salzes ist.

Dem Chemiker-Taschenbuch entnehmen wir, dass bei 100 Grad C in 100 ml z.B. 28,15 g NaCl oder 56,7 g LiCl<sub>2</sub> löslich sind. Da wir am Ende unserer Destillation rund 10 ml Wasser in unserem Stehkolben haben, bedeutet dies, dass in diesen 10 ml 3,925 g NaCl oder 13,09 g LiCl<sub>2</sub> enthalten wären. In (1) eingesetzt ergibt dies:

$$\Delta T = \frac{0,519 \cdot 3,925 \cdot 1000}{10 \cdot 58,5} = 3,5 \text{ Grad C bei NaCl (2)}$$

$$\Delta T = \frac{0,519 \cdot 13,09 \cdot 1000}{10 \cdot 42,4} = 16,0 \text{ Grad C bei LiCl}_2 \text{ (3)}$$

Diese Temperaturerhöhung liegt in Wirklichkeit etwas höher, da die Restflüssigkeit im Kolben immer kleiner als 10 ml ist, und die Temperaturkorrektur des Thermometers noch berücksichtigt werden müsste.

Die Siedetemperatur der Essigsäure liegt bei grösserer Konzentration bei 115 bis 118 Grad C. Das Lithiumchlorid würde also eine ideale Siedepunkterhöhung erzeugen, um die letzten Reste konzentrierter Essigsäure zu vertreiben. In der Tat ergaben die Destillationen aus einem Essigsäure/Alkoholgemisch Resultate um 100 %. Durch die Säure werden aber nicht unbedeutende Mengen Chlorid frei, die mitdestillieren, und im Mittel 3 bis 4 % Essigsäure vortäuschen. Zudem wird durch diese starke Siedepunkterhöhung die Milchsäure mitdestilliert. Wir haben dabei bis zu 70 % der Milchsäure im Destillat wiedergefunden. Anscheinend werden aber auch die andern im Wein enthaltenen Säuren mitgerissen, ergaben doch die Destillationen von Kunstwein Ergebnisse, die bis zu 250 % über der in Realität enthaltenen Essigsäure liegen.

## 5. Die Destillation der flüchtigen Säure mit Kochsalz

Zur Erhöhung des Siedepunktes verblieb also noch die Zugabe von Kochsalz. Bei Zugabe von 10 g zu 110 ml Flüssigkeit und Destillation von 100 ml ergaben sich regelmässig Ausbeuten von 96 %. Die Schwankungen betrugen nie mehr als einige Promilles. Um die Verhältnisse bei dieser Art der Essigsäurebestimmung genau abzuklären, habe ich folgende Faktoren näher untersucht:

### a) Einfluss des Gehaltes an Essigsäure

Wie Tabelle 5 zeigt, bleibt der Gehalt an Essigsäure ohne Einfluss auf das Resultat. Es werden immer 96 % gefunden.

Tabelle 5

Untersuchungsmaterial	Vorlage g/l	Gefunden g/l	Fehler in %
Essigsäure/Alkohol 10,4 %	0,207	0,199	— 3,8
	0,414	0,400	— 3,4
	0,621	0,600	— 3,5
	0,828	0,802	— 3,2
	1,035	0,998	— 3,6
	2,070	1,996	— 3,6
	4,140	4,000	— 3,4

*b) Einfluss der Milchsäure*

Mit steigender Menge Milchsäure wird das Resultat erhöht. Gleichzeitig nimmt aber der prozentuale Anteil der mitdestillierten Milchsäure ab. Im Mittel beträgt dieser Anteil 4 %. (Tabelle 6)

Tabelle 6

Untersuchungsmaterial	Vorlage g/l	Gefunden g/l	Fehler in %
Essigsäure/Alkohol 11,0 %			
+ 0 g Milchsäure	1,591	1,533	— 3,7
0,302 g	1,591	1,560	— 1,9
0,604 g	1,591	1,573	— 1,1
0,906 g	1,591	1,589	— 0,2
1,208 g	1,591	1,596	+ 0,3
1,510 g	1,591	1,607	+ 1,1
2,114 g	1,591	1,626	+ 2,3
3,624 g	1,591	1,652	+ 3,8

*c) Einfluss des Alkohols*

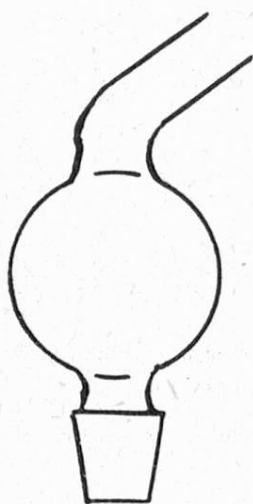
Wie aus der Tabelle 7 hervorgeht, hat die im Wein enthaltene Menge Alkohol keinen Einfluss auf das Endresultat.

Tabelle 7

Untersuchungsmaterial	Vorlage g/l	Gefunden g/l	Fehler in ‰
Essigsäure/Alkohol/ 1,156 g Milchsäure			
Alkoholgehalt: 7,35 ‰	1,042	1,038	— 0,4
8,48 ‰	1,042	1,039	— 0,3
9,53 ‰	1,042	1,040	— 0,2
10,59 ‰	1,042	1,040	— 0,2
11,41 ‰	1,042	1,038	— 0,4
12,70 ‰	1,042	1,041	— 0,1
13,82 ‰	1,042	1,040	— 0,2

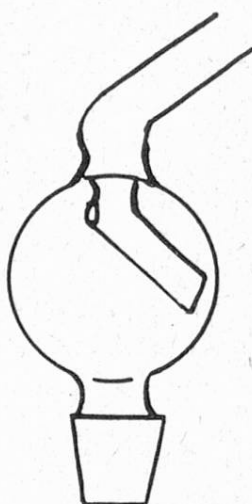
d) Die Apparatur

Da durch den relativ grossen Ueberschuss an Kochsalz dieses am Schluss der Destillation gerne ein Spritzen verursacht, wurden drei verschiedene Destillationsbügel ausprobiert. Je nach der Form wurden dabei verschiedene Ausbeuten erhalten. Im Durchschnitt betrugen die Abweichungen 1 ‰. Die gesamten Weinanalysen wurden in der Folge mit dem Destillationsbügel Nr. 2 ausgeführt.



I.

m = 97,2‰



II.

m = 96,2‰



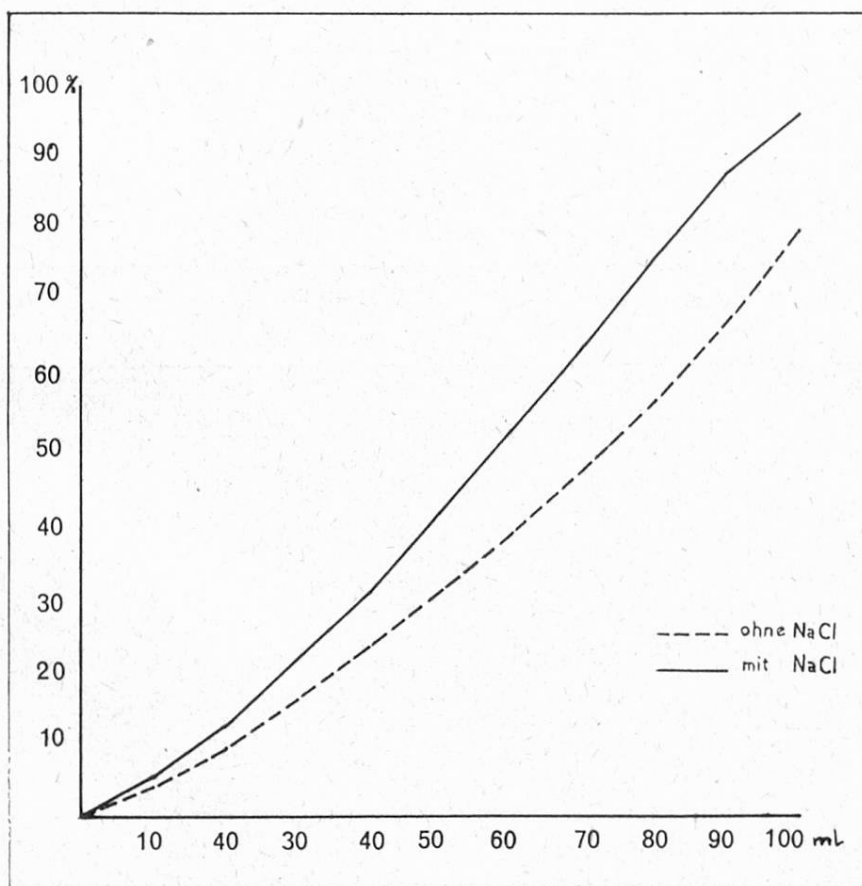
III.

m = 94,5‰

### e) Der Destillationsverlauf

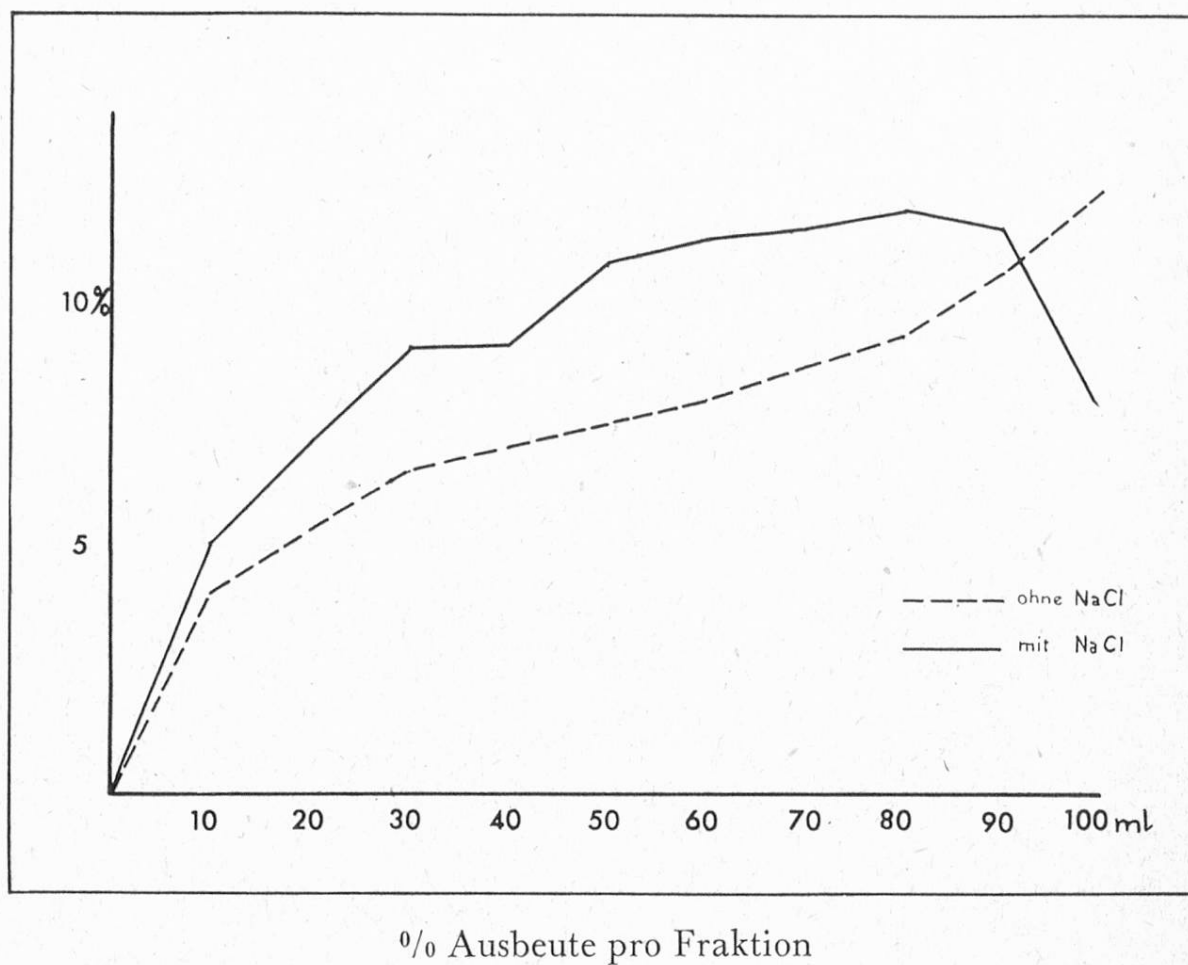
Zur Abklärung des Destillationsverlaufs mit Essigsäure wurden Fraktionen von je 10 ml aufgefangen und fortlaufend titriert. Gleichzeitig wurde auch die Dampftemperatur gemessen. Dabei konnte festgestellt werden, dass bei der direkten Destillation ohne Kochsalz die Temperatur erst gegen Schluss ansteigt und den Hauptharst der Essigsäure überdestilliert. Nach Zugabe von 10 g Natriumchlorid steigt die Temperatur bereits nach dem ersten Drittel auf etwa 103 Grad C und der Hauptanteil der Essigsäure entfällt auf die Fraktionen 50 bis 90 ml. Gegen Ende der Destillation sinkt im Gegensatz zur Bestimmung ohne Salz der Anteil der Essigsäure deutlich ab. Diese Resultate wurden in den Kurven 1 und 2 niedergelegt.

Kurve 1



% Ausbeute pro ml

Kurve 2



*f) Chloride im Destillat*

Die im Destillat enthaltenen Chloride können etwa 1 % Essigsäure vortäuschen.

*g) Beleganalysen*

Als Letztes wurde eine Reihe von Weinen nach den hier diskutierten Methoden untersucht. Aus den Zahlen in Tabelle 8 geht deutlich hervor, dass die Resultate der direkten Destillation mit NaCl in der Mitte zwischen denjenigen der Schweizerischen und der des Oesterreichischen LMB-Vorschrift liegen.

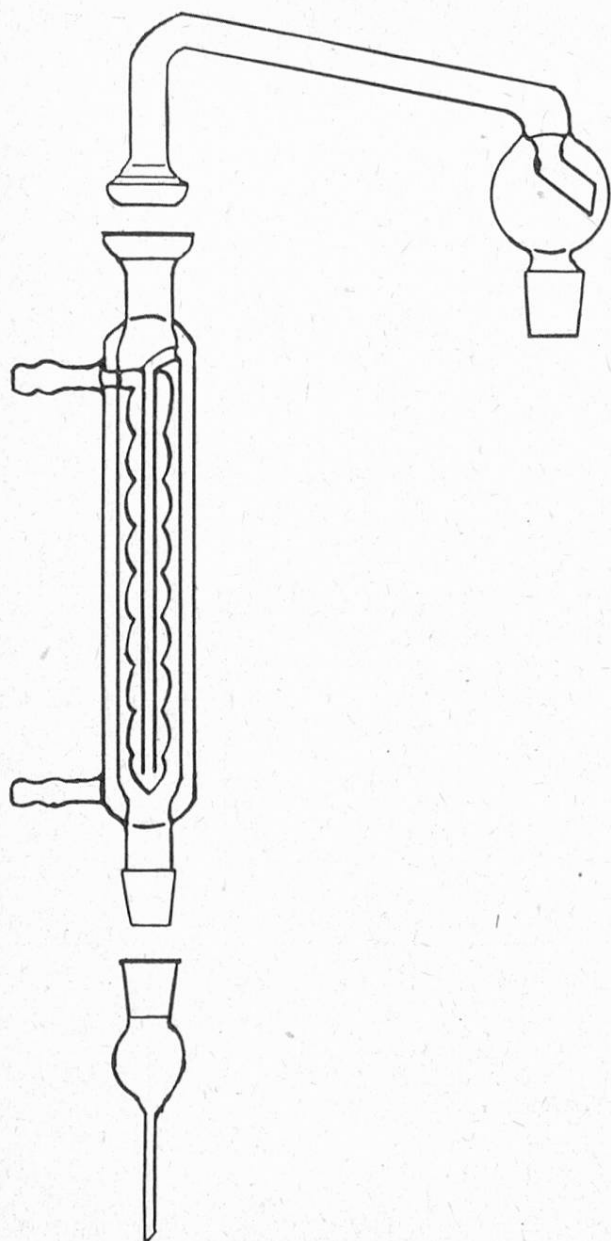
*Tabelle 8*  
*Weinanalysen*

Wein	Fl. S. nach Schweiz. LMB g/l	Oestr. LMB g/l	NaCl- Methode g/l	Diff. zu Schweiz. LMB ‰	Diff. zu Oestr. LMB ‰
Beaujolais 1957	0,734	0,799	0,760	— 3,3	+ 4,6
Vin rouge français	0,760	0,816	0,798	— 4,8	+ 2,3
Lagrein-Kretzer	0,510	0,569	0,552	— 7,6	+ 3,1
Montagne-Utiel	0,775	0,832	0,798	— 2,9	+ 4,3
Chianti	0,718	0,759	0,735	— 2,4	+ 3,2
Valpolicella	0,936	1,013	1,001	— 6,4	+ 1,3
Vin d'Oran	0,966	1,001	0,985	— 1,9	+ 1,5
Grao Valenciana	0,497	0,537	0,518	— 4,7	+ 3,6
Côte du Rhône	0,523	0,576	0,556	— 6,0	+ 3,6
Rose Charmant	0,893	0,976	0,970	— 7,9	+ 0,6
St. Georges d'Orgnes	0,576	0,606	0,590	— 2,4	+ 2,7
Fendant 1957	0,810	0,880	0,840	— 3,5	+ 4,8
Epesses 1957	0,856	0,925	0,840	— 3,8	+ 4,0
Yugoslavischer Essigwein	1,354	1,474	1,445	— 6,4	+ 2,0
Italienischer Essigwein	5,770	6,300	5,830	— 1,0	+ 9,2

## 6. Analysengang

*Reagenz:* NaCl crist. p. a.

*Apparat:* Destillationsapparat, bestehend aus 250 ml Stehkolben mit NS 24 Bügel wie Figur 2 mit NS 24 und Kugelschliff 8/18 und einem Energiekühler nach *Kuhn*, Mantellänge 18 cm, Ø 3,6 cm (Bild 2)



- 50 ml Wein werden in einen 250 ml Stehkolben abpipettiert.
- Man fügt 10 g NaCl, 3 bis 4 Siedesteinchen, einige Tropfen Silikon-Antischaummittel und genau 60 ml aqua dest. bei.
- Die Flüssigkeit wird erhitzt, um die Kohlensäure zu vertreiben.
- Sobald der Wein siedet, wird der Kolben an die Destillationsapparatur angeschlossen.
- Es werden genau 100 ml in ein Messkölbchen abdestilliert.
- Das Destillat wird mit n/10 NaOH gegen Phenolphthalein titriert.

*Berechnung:*

$$x \text{ ml n/10 NaOH} \cdot 0,12 = \text{g/l Essigsäure}$$

### *Diskussion*

*Dr. Hadorn* erkundigt sich über die Korrekturen für schweflige Säure.

*H. Eschmann:* Diese Frage wurde nicht untersucht.

*Dr. Rentschler* teilt mit, dass an der Versuchsanstalt Wädenswil nicht nach dem Methodenbuch gearbeitet werde. Er skizzierte die verwendete Methodik.

## **Unterscheidung raffinierter von nicht raffinierten, sog. «kaltgepressten» Olivenölen**

### Einleitung

Sinn und Zweck dieser Untersuchungen war es, einige physikalische und chemische Methoden zu finden, um eine Unterscheidung zwischen kaltgepressten, möglichst wenig behandelten und raffinierten Olivenölen zu machen.

Oele, die als «kaltgepresst», «vergine» usw. bezeichnet sind, kommen in letzter Zeit immer mehr in den Verkehr. Diese Anpreisungen, die nicht nur bei Olivenölen, sondern auch bei den Samenölen verwendet werden, lassen auf ein hochwertiges Qualitätsprodukt schliessen. Um jedoch die Möglichkeit einer Irreführung des Käufers auszuschliessen, sollte zwischen raffinierten und unraffinierten Oelen unterschieden werden können. Unsere Untersuchungen haben es fast immer erlaubt, diese Unterscheidung zu machen, so dass die Wahrheit der Anpreisungen überprüft werden konnte.

Vorerst müssen wir uns über den Begriff «kaltgepresst» im klaren sein. Wenn man von einem kaltgepressten Oel spricht, so sollte man darunter ausschliesslich ein möglichst wenig behandeltes, unraffiniertes Produkt verstehen. Die Kaltpressung hat doch gerade den Sinn, dass eine Nachraffination nicht zu erfolgen braucht. Die Kaltpressung gibt stets eine relativ schlechte Ausbeute und damit ein verteuertes Oel. Sie kann also nur verantwortet werden, wenn sie mit erstklassigen Rohstoffen vorgenommen wird, d.h. bei Olivenöl mit Oliven der besten Sorte, die den richtigen Reifezustand erreicht haben. Das auf solche Weise erhaltene Oel, das als eine Art «Vorzugsöl» betrachtet werden kann, bedarf keiner weiteren Reinigung ausser einer Läuterung oder Filtration. Alle guten kaltgepressten Oele weisen aber entsprechend auch einen starken, manchmal fast etwas scharfen Eigengeschmack auf. Sie sind in ihrer Farbe viel tiefer und in ihrem Aroma ausgeprägter als raffinierte Produkte, die eher etwas neutral wirken. Ist eine sog. «Veredelung» notwendig, so hat die Kaltpressung wirklich keinen Wert und kann dann ruhig dem normalen und heute durchaus einwandfreien Press- und Raffinationsverfahren Platz machen. Eine Anpreisung als «kaltgepresst» hat aber dann für ein raffiniertes Oel u.E. ihre Berechtigung verloren und hat daher zu unterbleiben. Unter einem kaltgepressten Olivenöl (sog. Jungfernöl) sollte man deshalb ausschliesslich ein freiwillig ausfliessendes oder durch schwache Pressung in kleiner Ausbeute erhaltenes Oel verstehen, das keiner weiteren Behandlung ausser einer Filtration bedarf.

Die an die erste Pressung sich anschliessende zweite Pressung, die bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur erfolgt, liefert ein Oel, das geschmacklich nicht mehr so fein ist und dessen Säuregrad den für ein Jungfernöl zugelassenen

Wert überschreitet. Ein solches Oel zweiter Pressung muss entsäuert und desodorisiert werden und gelangt in den Handel mit der Anpreisung «rein», «pure», «puro» oder «fino» usw.<sup>1)</sup>

Die nach den zwei Pressungen übrig bleibenden Rückstände (sog. Trester) werden schliesslich einer chemischen Extraktion unterzogen, und das daraus resultierende Oel wird als Sulfuröl oder Sanzaöl usw. bezeichnet. Diese Extraktionsöle werden, wenn sie einen nicht zu hohen Säuregrad aufweisen, raffiniert und kommen als Oele zweiter Qualität in den Verkehr. Tresteröle mit einem zu hohen Säuregrad werden meist nur noch für technische Zwecke verwendet <sup>2)3)</sup>.

Die Kriterien, nach welchen kaltgepresste Oele von raffinierten Produkten unterschieden werden können, sind zahlreich. Wir haben deren fünf uns zunutze gezogen:

- I. Der elektrische Widerstand bzw. das Leitvermögen
- II. Der Säuregrad
- III. Die spektrophotometrische Messung bei einer Wellenlänge von 500 mμ
- IV. Die spektrophotometrische Messung bei einer Wellenlänge von 670 mμ
- V. Die Degustation.

Es sei vorweggenommen, dass wir uns nicht mit einem einzigen Resultat begnügen können, um eine wohlfundierte Aussage betreffend den Zustand und die Behandlung eines Oeles zu machen, sondern dass immer mehrere Daten, die sich gegenseitig ergänzen sollten, dazu erforderlich sind.

## I. Die Messung des elektrischen Widerstandes von Olivenölen

Oele werden ganz allgemein als elektrische Isolatoren angesehen und leiten den Strom äusserst schlecht. Immerhin kann es zwischen den verschiedenen Oelen betreffend Leitfähigkeit grössere Unterschiede geben, die messbar sind. So leiten z.B. rohe, naturbelassene Oele den Strom relativ besser als raffinierte Produkte. Die Ursache eines solchen Unterschiedes in der Leitfähigkeit ist wohl in erster Linie dem Säuregrad zuzuschreiben, der aber, wie wir sehen werden, nicht immer ausschlaggebend zu sein braucht. Ferner haben z.B. die Schleimstoffe und die Phosphatide, die in unraffinierten Oelen in wesentlich grösserer Menge vorhanden sind, nach den Aussagen von *Bertram* <sup>4)</sup> wahrscheinlich ebenfalls einen Einfluss auf die Leitfähigkeit.

### 1. Messzelle

Die Messung des elektrischen Widerstandes von Speiseölen zwecks ihrer Differenzierung wurde schon 1935 von *Bertram* angegeben <sup>4)</sup>. Damals war es aber noch sehr schwierig, hohe elektrische Widerstände genau zu messen. Erst später standen elektronische Messgeräte für sehr hohe Widerstände zur Verfügung.

Die ersten Versuche wurden in unserem Laboratorium von Herrn *P. Tempus* mit einem gewöhnlichen Leitfähigkeitsgefäss aus Glas, wie es für relativ gut

leitende Flüssigkeiten verwendet wird, ausgeführt. Wie vorausszusehen war, erwies sich diese Zelle für Oele als ungeeignet, weil deren Widerstandskapazität zu hoch war.

Nachdem uns Angaben über die Abmessungen der von *Bertram* verwendeten Messzelle zugekommen waren, stellten die Herren Professor *Högl* und Dr. *Sulser* diverse eigene Projekte auf. Es war vor allem wichtig, die geeignete Form der Messzelle mit möglichst kleiner Widerstandskapazität zu finden. Der Abstand der Elektroden (d.h. die zu messende Oelschicht) musste deshalb klein und die Fläche möglichst gross gewählt werden.

Nachdem verschiedene Entwürfe im Detail studiert worden waren, entschloss man sich für ein flaches, kreisrundes Gefäss mit genau passendem Deckel, wobei die Gefässwand als die eine, der Deckel als die andere der beiden Elektroden dienten. Die Ausführung wurde von *D. Högl*, Bern, übernommen.

Um den Deckel von der Gefässwand gut zu isolieren, wurden drei Klötzchen aus *Teflon*, das gegen heisses Oel sehr beständig ist, hergestellt. Die Oelschicht, die sich zwischen den beiden Elektroden befindet, wählte man möglichst dünn (3 mm). Damit eventuell im Oel vorhandene Luftblasen während des Erhitzens entweichen können, musste der Deckel auf seiner ganzen Fläche mit kleinen Löchern versehen werden.

Da die Messung des Widerstandes aus praktischen Gründen bei 100° C erfolgt, war die Frage der Erwärmung der Zelle gründlich zu überlegen. Die Verwendung eines Oelbades mit Thermostat wäre zur Erzielung einer exakten Wärmekonstanz theoretisch eine der besten Lösungen gewesen. Sie erwies sich aber praktisch als zu umständlich, so dass davon abgesehen wurde. Der einfachere Weg einer direkten Erwärmung mittels eines Mikrobrenners konnte eingeschlagen werden. Damit aber trotzdem eine gute Wärmeregulation gewährleistet blieb, mussten Wände und Boden des Gefässes dick gewählt werden, um eine genügend grosse Wärmekapazität der Zelle zu erzielen. Als Konstruktionsmaterial erwies sich *Anticorodal* mit seiner guten elektrischen und thermischen Leitfähigkeit als geeignet.

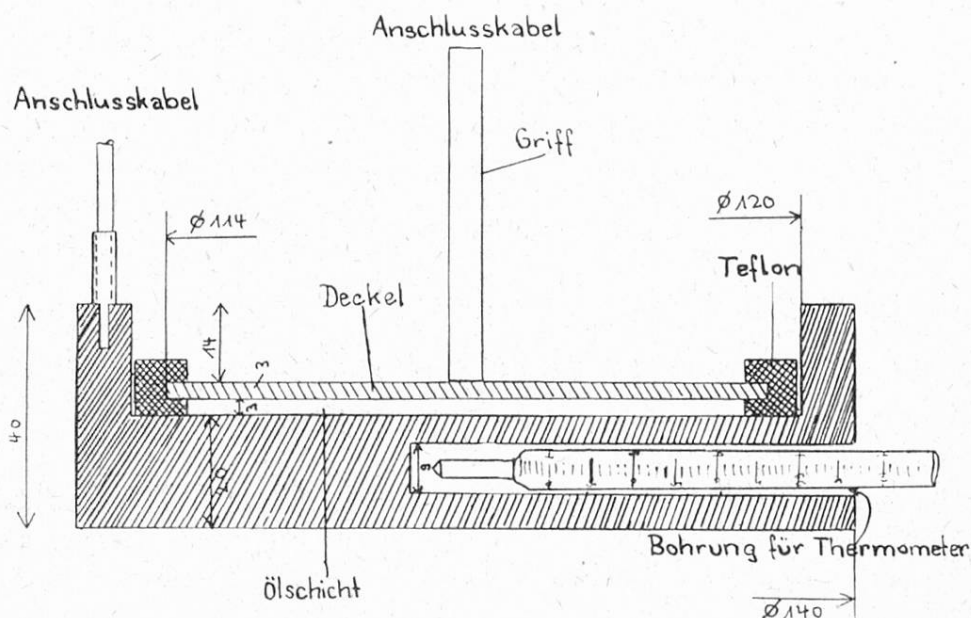
Die gewählte Form und die Dimensionen der Messzelle erlaubten es, den zu messenden Widerstand des Oeles so weit herabzusetzen, dass die Verwendung eines elektronischen Messgerätes möglich wurde. Die Ablesung war aber besonders für hohe Widerstände von z.B. 1000 MEG-Ω und mehr jetzt noch etwas unsicher wegen der zu geringen Empfindlichkeit des Apparates.

Diese Schwierigkeit konnte überwunden werden dank der wertvollen Mithilfe von Herrn *D. Högl*, der den Vorschlag machte, den Widerstand nicht auf direkte, sondern indirekte Weise zu bestimmen. So wurden Messzelle und Röhrenvoltmeter in einem mittels einer Trockenbatterie von 24 Volt gespeisten Stromkreise hintereinander geschaltet, und aus dem am Voltmeter abgelesenen Spannungsabfall konnte der Widerstand des Oeles mit der weiter unten angegebenen Formel berechnet werden. Diese Art der Messung ermöglichte eine viel genauere Ablesung und fiel zu unserer vollen Zufriedenheit aus.

In Figur 1 ist die Messzelle, wie wir sie gebraucht haben, im Querschnitt abgebildet.

Fig. 1

## MESSZELLE

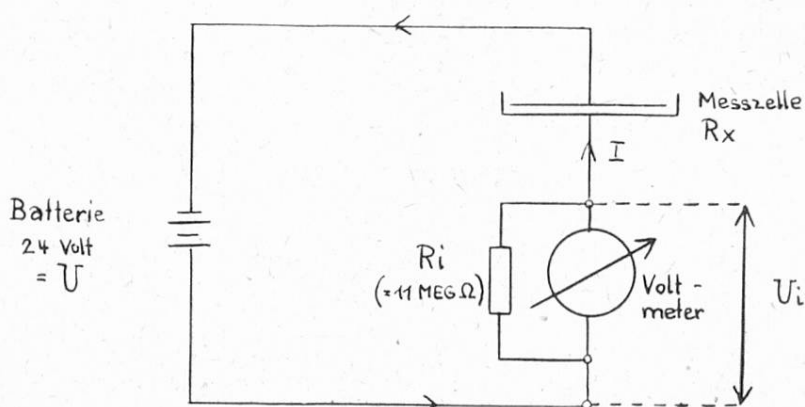


Sie besteht aus einem zylindrischen Block aus Anticorodal, dessen Dimensionen angegeben werden. Als Gefäß für das zu messende Oel dient eine konzentrische Vertiefung. Der Block, der die eine der beiden Elektroden darstellt, befindet sich mit einem Asbestring auf einem gewöhnlichen Dreifuss und kann mit einem Mikrobrenner von unten erwärmt werden. Die Messung der Leitfähigkeit wird bei genau  $100^{\circ}$  vorgenommen. Die Regelung der Temperatur erfolgt mit der kleinen Flamme des Mikrobrenners. Eine seitliche Bohrung, die bis in die Mitte des Blockes reicht, erlaubt die Einführung eines Thermometers zur Temperaturmessung. Ein mit kleinen Löchern versehener Deckel, der genau in das Gefäß passt, bildet die andere Elektrode. Er ruht auf Teflonklötzchen und kommt mit dem Boden des Gefäßes nicht direkt in Berührung. Zwischen Boden und Deckel befindet sich eine 3 mm dicke Oelschicht, deren elektrischer Widerstand gemessen wird.

### 2. Elektrische Schaltung und Berechnungsformeln

Die Messzelle wird an ein Röhrenvoltmeter mit hohem Widerstand (Heathkit Vacuum Tube Voltmeter, Heath Company, Benton Harbor, Michigan) und an eine Trockenbatterie von 24 Volt angeschlossen. Das Schaltschema ist folgendes:

Fig. 2



Es wird der Spannungsabfall ( $U_i$ ) im Röhrenvoltmeter abgelesen und der Widerstand ( $R_x$ ) des Oeles in der Messzelle mit folgender Formel berechnet:

$$\text{Formel 1} \quad R_x = \frac{R_i (U - U_i)}{U_i}$$

$R_x$  = Widerstand des Oeles in MEG- $\Omega$  (1 MEG- $\Omega$  =  $10^7 \Omega$ )

$R_i$  = innerer Widerstand des Voltmeters (= 11 MEG- $\Omega$ )

$U$  = Spannung der Batterie (= 24 Volt)

$U_i$  = Spannungsabfall im Voltmeter

Die spezifische Leitfähigkeit ( $\kappa$ ) lässt sich nach folgender Formel berechnen:

$$\kappa = \frac{C}{R}$$

$C$  ist die Widerstandskapazität der Messzelle und stellt den Quotienten  $\frac{l}{f}$  dar, wobei  $l$  der Abstand und  $f$  der Querschnitt der Elektroden sind.

Die Widerstandskapazität kann entweder experimentell mit einem Elektrolyten von bekannter spezifischer Leitfähigkeit oder durch Ausmessen des Gefäßes bestimmt werden. Wir haben den letzteren Weg eingeschlagen.

Die betreffenden Dimensionen der Messzelle sind:

Abstand der Elektroden:  $l = 0,3 \text{ cm}$

Radius des Deckels, der als Elektrode dient:  $r = 5,7 \text{ cm}$

Elektrodenfläche (ohne Berücksichtigung der Luftlöcher):  $f = 72 \text{ cm}^2$

Kapazität der Messzelle:  $C = 0,00416 \text{ cm}^{-1}$ .

Mit Hilfe obiger Formel kann aus dem Widerstand die spezifische Leitfähigkeit berechnet werden.

### 3. Arbeitsvorschrift

35 – 40 ml klares Oel werden in die Messzelle eingefüllt. Trübes Oel muss vor der Messung filtriert werden. Der Deckel wird sorgfältig aufgelegt und die Stecker der Anschlusskabel eingesetzt. Der Messblock wird mit dem Mikrobrenner erwärmt, zuerst mit voller Flamme, dann, in der Nähe von 100°, mit kleiner Flamme. Um das Oel zu trocknen, genügt es, die Temperatur des Messblockes während einer Viertelstunde auf ca. 105° zu halten. Die Temperatur von 100° wird nun genau eingestellt und der Kontakt mit dem Voltmeter, das vorher schon am Netz angeschlossen wurde, hergestellt. Es erfolgt sodann die Ablesung des Spannungsabfalls im Voltmeter. Der Messblock wird nach der Ablesung in einem Wasserbad abgekühlt. Das Oel wird in ein Bechergläschen abgesaugt oder einfach ausgegossen, und die mit Chloroform gereinigte und trockene Zelle ist für eine weitere Messung bereit. Die Spannung der Batterie muss von Zeit zu Zeit kontrolliert werden.

## II. Der Säuregrad

Der Säuregrad stellt einen wichtigen Faktor für die Leitfähigkeit eines Oeles dar. Oele mit einem hohen Säuregrad haben fast ausnahmslos ein gutes Leitvermögen und umgekehrt. Allerdings scheint nicht so sehr der Säuregrad für sich allein, als vielmehr die *Entsäuerung* des Oeles massgebend zu sein, da bei diesem Vorgang gleichzeitig eine Entschleimung und eine Aufhellung des Oeles erfolgen, welche für die Leitfähigkeit ebenfalls von Bedeutung sind. Wir haben die Oele in ihren verschiedenen Stufen der Raffination geprüft und festgestellt, dass nach der Entsäuerung stets ein beträchtlicher Abfall in der Leitfähigkeit eintrat.

## III. und IV. Die spektrophotometrische Messung

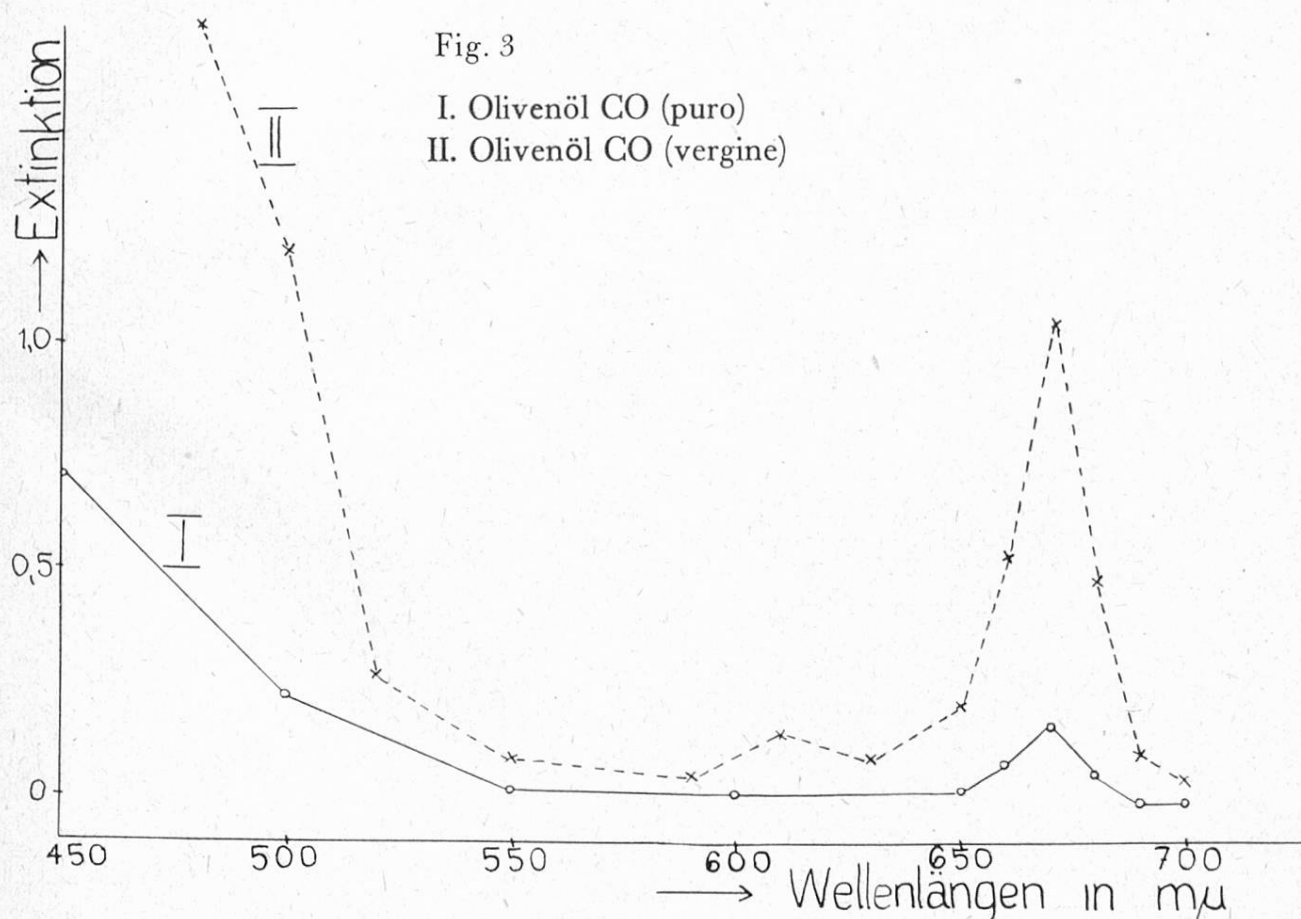
Die Messungen erfolgten mit einem Zeiss-Spektralphotometer PMQ II. Es wurde das Absorptionsspektrum im Wellenbereich von 450 bis 700 m $\mu$  bestimmt. Die Extinktion der zu prüfenden klaren Oele, die sich in Cuvetten von 50 mm Schichtlänge befanden, wurde im Vergleich zu derjenigen von destilliertem Wasser gemessen.

Der Verlauf der Extinktionskurve eines raffinierten Olivenöles ist von demjenigen eines unraffinierten deutlich verschieden. In Figur 3 sind 2 Kurven wiedergegeben:

- Kurve I ist charakteristisch für ein raffiniertes Oel;
- Kurve II zeigt das Bild eines unraffinierten Oeles.

Es ist zu ersehen, dass das kurzwellige, sichtbare Licht im Bereiche von 450 bis 500 m $\mu$  unterschiedlich absorbiert wird \*). Kaltgepresste Oele mit intensiver Eigenfarbe haben z.B. bei 500 m $\mu$  einen höheren Extinktionswert als raffinierte, blassgelbe Oele. Die Absorption bei 500 m $\mu$  gibt uns einen Masstab für die Farbintensität des Oeles an und damit einen Hinweis auf seinen Raffinationsgrad.

Olivenöle weisen ferner ein für sie charakteristisches Absorptionsmaximum bei 670 m $\mu$  auf, das auf die Anwesenheit von Chlorophyll zurückzuführen ist. Samenöle, die chlorophyllfrei sind, haben kein solches Maximum. Die Absorption bei 670 m $\mu$  zeigt verschieden hohe Werte, je nachdem das Oel raffiniert worden ist oder nicht. Kaltgepresste Oele weisen ein ausgeprägtes, steiles Absorptionsmaximum auf (siehe Kurve II); dasselbe ist im Gegensatz dazu bei raffinierten Produkten klein und wenig ausgeprägt (siehe Kurve I). Durch die Raffination wird das Chlorophyll offenbar zum Teil entfernt oder verändert. Ein raffiniertes Olivenöl ist somit daran zu erkennen, dass es bei 670 m $\mu$  einen kleinen Extinktionswert aufweist und überhaupt einen anderen Kurvenverlauf ergibt.



\*) Der Verlauf der Absorptionskurve nach kürzeren Wellenlängen hin (450–350 m $\mu$ ) wird in einer weiteren Publikation noch untersucht werden.

## V. Die Degustation

Die Degustation liefert wertvolle Angaben betreffend den Zustand und die Raffination eines Oeles. Jungfernöle haben einen eigentümlichen, sehr ausgeprägten Geschmack, der mit dem Alter des Oeles oder mit der Raffination verändert wird. Von den in der Tabelle 2 angeführten Olivenölen wurden 11 herausgegriffen und von verschiedenen Personen degustiert und statistisch nach der Stärke des Olivenölgeruchs und -geschmacks klassiert. Aus der folgenden Rangliste in Tabelle 1 ist zu ersehen, dass die Oele, die in den 5 ersten Positionen figurieren, alle als kaltgepresst angepriesen waren. Die raffinierten Produkte, die weniger gut taxiert wurden, nehmen die folgenden Ränge ein.

*Tabelle 1*

*Einteilung der Olivenöle nach der Stärke von Geruch und Geschmack*

Rang Nr.	Geruch/Geschmack Punkte	Bezeichnung	Nr. in Tabelle 2
	stark		
1	5	CO, vergine	14
2	8	MI, kaltgepresst	34
3	12	HA, kaltgepresst	26
4	17	IS, kaltgepresst	27
5	20	KO, kaltgepresst	32
6a	28	SS Nr. 7115, puro	4
6b	28	SL Dr. 8820, puro	11
8	30	BE Nr. 1630, puro	8
9	37	SS Nr. 7966, puro	1
10	39	CO Nr. 9174, puro	15
11	40	SL Nr. 55, puro	13
	schwach		

## VI. Analysenergebnisse und Diskussion der Resultate

In Tabelle 2 sind die Resultate des elektrischen Widerstandes (bzw. der Leitfähigkeit), des Säuregrades und der Extinktion bei 500 und 670 m $\mu$  zusammengestellt.

Tabelle 2

Nr.	Bezeichnung des Olivenöles	Widerstand in MEG- $\Omega$ ( $= 10^7 \Omega$ ) bei 100° C	Spez. Leitfähigkeit $\kappa$ bei 100° C in $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Säuregrad	Extinktion bei	
					500 m $\mu$	670 m $\mu$
	Olivo SS, puro					
1	Nr. 7966	1309	$3,2 \cdot 10^{-12}$	0,6	0,18	0,11
2	Nr. 7965	1189	$3,5 \cdot 10^{-12}$	0,8	—	—
3	Nr. 9454	1004	$4,1 \cdot 10^{-12}$	0,8	0,21	0,09 <sup>1)</sup>
4	Nr. 7115	3289	$1,3 \cdot 10^{-12}$	1,2	0,31	0,16
5	Nr. 5552	3289	$1,3 \cdot 10^{-12}$	0,7	—	—
6	Nr. 1900	1455	$2,9 \cdot 10^{-12}$	1,5	0,31	0,21
7	Nr. 298	1542	$2,7 \cdot 10^{-12}$	0,9	0,19	0,08
	Olivo BE, puro					
8	Nr. 1630	1639	$2,5 \cdot 10^{-12}$	0,8	0,41	0,17 <sup>1)</sup>
9	ohne Nr.	1874	$2,2 \cdot 10^{-12}$	0,9	0,32	0,11 <sup>1)</sup>
10	Nr. 8460	3289	$1,3 \cdot 10^{-12}$	0,8	0,24	0,15
	Olivo SL, puro					
11	Nr. 8820	154	$27,0 \cdot 10^{-12}$	0,8	0,16	0,03 <sup>2)</sup>
12	Nr. 8820 (offen)	1000	$4,2 \cdot 10^{-12}$	1,4	0,37	0,15
13	Nr. 55	840	$5,0 \cdot 10^{-12}$	1,0	0,14	0,22
	Olivo CO					
14	Nr. 5405 (verginé)	575	$7,2 \cdot 10^{-12}$	2,0	1,22	1,05
15	Nr. 9174 (puro)	1874	$2,2 \cdot 10^{-12}$	1,1	0,23	0,15
16	Nr. 4935 (offen)	2920	$1,4 \cdot 10^{-12}$	2,0	0,29	0,14
	Olivo ESG, puro					
17	Nr. 5584	1134	$3,7 \cdot 10^{-12}$	1,4	0,24	0,11
18	Nr. 9581	2629	$1,6 \cdot 10^{-12}$	1,1	0,10	0,08
	Olivo BO, puro					
19	Nr. 4251 (offen)	2190	$1,9 \cdot 10^{-12}$	1,0	>2,0	1,5
	Olivo BI, puro					
20	Nr. 3784 (offen)	2190	$1,9 \cdot 10^{-12}$	1,3	0,39	0,18

Nr.	Bezeichnung des Olivenöles	Widerstand in MEG-Ω (= 10 <sup>7</sup> Ω) bei 100° C	Spez. Leitfähigkeit $\kappa$ bei 100° C in Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	Säuregrad	Extinktion bei	
					500 mμ	670 mμ
	Olio RO, puro					
21	ohne Nr. (offen)	2630	$1,6 \cdot 10^{-12}$	1,5	0,47	0,19
22	Nr. 9355 (offen)	1639	$2,5 \cdot 10^{-12}$	1,4	0,25	0,10
23	Olivenöl P (Spanien)	1874	$2,2 \cdot 10^{-12}$	1,3	0,28	0,23
24	Huile d'olive FN (première pression)	813	$5,1 \cdot 10^{-12}$	5,7	0,69	1,23
25	«Naturolive» première pression à froid)	386	$10,8 \cdot 10^{-12}$	2,3	1,53	1,61
26	HA, kaltgepresst unraffiniert	603	$6,9 \cdot 10^{-12}$	3,1	1,75	1,82
27	IS, kaltgepresst, unraffiniert	383	$10,9 \cdot 10^{-12}$	1,4	0,52	0,42 <sup>1)</sup>
28	NUO, kaltgepresst, naturrein	743	$5,6 \cdot 10^{-12}$	2,8	>2,0	1,6
29	Olivenöl, kaltgepresst (Spanien)	104	$40,0 \cdot 10^{-12}$	4,3	>2,0	1,65
30	SO, extra vierge	868	$4,8 \cdot 10^{-12}$	1,7	1,10	0,91
31	SSMI	1000	$4,2 \cdot 10^{-12}$	2,2	0,98	0,74
32	KO, kaltgepresst (Tunesien)	813	$5,1 \cdot 10^{-12}$	3,6	0,78	0,57
33	Olivenöl, kaltgepresst (Spanien)	879	$4,7 \cdot 10^{-12}$	1,2	0,33	0,56
34	MI, kaltgepresst	765	$5,4 \cdot 10^{-12}$	3,2	1,75	1,58

<sup>1)</sup> Extinktionsmaximum bei 660 mμ

<sup>2)</sup> Extinktionsmaximum bei 650 mμ

Aus der Zusammenstellung der Resultate in Tabelle 2 ist zu ersehen, dass zahlreiche Uebergänge von einem hohen Widerstand (3289 MEG-Ω bei den Oelen Nr. 4, 5 und 10) bis zu einem niederen (104 MEG-Ω beim Oel Nr. 29) gefunden wurden. Es fällt nicht leicht, hier eine Grenze zwischen raffinierten und unraffinierten Produkten zu ziehen. Wir möchten auf Grund unserer bisherigen Erfahrungen und Messungen sagen, dass Widerstände von über 1000

MEG- $\Omega$  ziemlich sicher auf ein raffiniertes Oel schliessen lassen. Im Gegensatz dazu sind Oele mit einem Widerstand unter 1000 MEG- $\Omega$  als wenig behandelt und unraffiniert anzusehen.

Der Säuregrad hängt von verschiedenen Faktoren ab. Er ist bei kaltgepressten Oelen stets höher als 1 und kann bis gegen 6 gehen. Oele zweiter Pressung sowie Extraktionsöle haben einen noch höheren Säuregrad und müssen entsäuert werden. Es sei nebenbei darauf aufmerksam gemacht, dass gemäss Art. 115 der Lebensmittelverordnung der Säuregrad die Zahl 10 nicht übersteigen darf. Nach der Entsäuerung sinkt der Säuregrad auf einen Wert von 1 oder weniger herab. Die Entsäuerung bewirkt, wie wir schon gesehen haben, zugleich eine Erhöhung des elektrischen Widerstandes. So haben im allgemeinen Oele mit niedrigem Säuregrad einen hohen Widerstand und umgekehrt. Eine Ausnahme machen die Oele Nr. 11 und 13 in Tabelle 2. Sie weisen einen merkwürdig niedrigen Widerstand auf im Verhältnis zu den übrigen Analysenzahlen, die für ein raffiniertes Produkt normal sind. Die Ursache dieses Zustandes ist noch nicht abgeklärt. Eine genaue Kenntnis des Raffinationsvorganges wäre dazu unbedingt notwendig. Eventuell liegen synthetische Oele vor?

Die Extinktion bei 500 m $\mu$  gibt uns, wie schon erwähnt, die Farbintensität des Oeles an. Neben verschiedenen Faktoren, wie Qualität, Reifungsgrad und Herkunft der Oliven, hat auch die Raffination einen Einfluss auf die Farbe. Durch diese Behandlung wird das Oel in der Regel heller und blasser. Die Werte in der Tabelle 2 zeigen, dass es schwer fällt, eine Grenze zwischen raffinierten und unraffinierten Produkten zu ziehen, wenn einzig auf die Farbintensität abgestellt wird. So können z.B. ausnahmsweise unraffinierte Olivenöle von heller Farbe vorkommen (siehe Oel Nr. 33).

Das Extinktionsmaximum bei 670 m $\mu$  ist für kaltgepresste, wenig behandelte Olivenöle infolge Anwesenheit von Chlorophyll sehr deutlich und ausgeprägt. Jungfernöle sind stets mehr oder weniger chlorophyllreich. Ein zu hoher Gehalt an Chlorophyll ist aber auch nicht erwünscht, da der Geschmack und die Feinheit des Oeles darunter leiden<sup>2)</sup>. Die Raffination, die eine Veränderung oder Entfernung des Chlorophylls zur Folge hat, lässt sich an einem starken Rückgang des Extinktionsmaximums erkennen. Eine Unterscheidung kaltgepresster von raffinierten Produkten kann somit auf Grund der spektrophotometrischen Messung mit ziemlicher Sicherheit geschehen. Eine Ausnahme macht das Oel Nr. 19, das sehr unsichere spektrophotometrische Werte zeigt. Trotz des hohen Widerstandes und des niedrigen Säuregrades, die auf ein raffiniertes Produkt schliessen lassen, hat das Oel eine intensive Eigenfarbe und ein hohes Extinktionsmaximum bei 670 m $\mu$ . Eine Erklärung dafür würde in der Annahme liegen, dass dem Oel nachträglich Carotin oder Chlorophyll zugesetzt worden ist. Um zu einer grösseren Sicherheit zu gelangen, wird das Problem von uns noch näher untersucht werden müssen.

Bei den Oelen Nr. 1 – 22 der Tabelle 2 handelt es sich um Olivenöle italienischer Herkunft, die in Kännchen oder in offenen Gebinden nach der Schweiz

exportiert und mit Ausnahme des Oeles Nr. 14 als «puro» oder «fino», d.h. als raffinierte Oele angepriesen wurden. Ihre Farbe ist blass und ihr Geschmack nicht ausgeprägt und eher neutral. Die Analysenergebnisse ergänzen sich gegenseitig und lassen in der Tat auf raffinierte Produkte schliessen.

Die Oele Nr. 24 – 34 sowie das Oel Nr. 14 sind verschiedener Herkunft (Frankreich, Spanien, Italien, Tunesien) und werden alle ausdrücklich als kaltgepresst und unraffiniert bezeichnet. Sie haben einen starken Eigengeschmack und sind von grüngelblicher, manchmal auch goldgelber Farbe. Von kleineren Abweichungen abgesehen, bewegen sich die Analysenwerte alle in den für unraffinierte Produkte vorgesehenen Grenzen und bestätigen die Wahrheit der Anpreisung.

In Tabelle 3 wird die Rangliste der Oele (siehe Tab. 1), die auf der Stärke des Olivengeruchs und -geschmacks basiert, ein zweitesmal wiedergegeben und mit den Angaben des elektrischen Widerstandes, des Säuregrades und der Absorption bei 500 und 670 m $\mu$  ergänzt.

Die Oele, die auf Grund der Degustation im ersten bis fünften Rang stehen und als «kaltgepresst» bzw. «verGINE» deklariert sind, können gestützt auf die Analysenergebnisse effektiv als wenig behandelt und unraffiniert angesehen werden.

Im sechsten bis zehnten Rang figurieren Oele mit Analysenzahlen, die auf eine Raffination schliessen lassen. Sie sind entsprechend auch nur als «puro» bezeichnet.

Bei den Oelen mit Rangnummer 6b und 11 stimmt, wie bereits erwähnt, der niedrige elektrische Widerstand mit den übrigen Resultaten nicht überein.

*Tabelle 3*

Degustation Rang Nr.	Bezeichnung	Widerstand MEG- $\Omega$	Säuregrad	Extinktion bei		Nr. in Tab. 2
				500 m $\mu$	670 m $\mu$	
1	CO, vergine	575	2,0	1,22	1,05	14
2	MI, kaltgepresst	765	3,2	1,75	1,58	34
3	HA, kaltgepresst	603	3,1	1,75	1,82	26
4	IS, kaltgepresst	383	1,4	0,52	0,42	27
5	KO, kaltgepresst	813	3,6	0,78	0,57	32
6a	SS Nr. 7115, puro	3289	1,2	0,31	0,16	4
6b	SL Nr. 8820, puro	154	0,8	0,16	0,03	11
8	BE Nr. 1630, puro	1639	0,8	0,41	0,17	8
9	SS Nr. 7966, puro	1309	0,6	0,18	0,11	1
10	CO Nr. 9174, puro	1874	1,1	0,23	0,15	15
11	SL Nr. 55, puro	840	1,0	0,14	0,22	13

### *Prüfung auf Wahrheit der Anpreisungen*

Die zu prüfenden Oele stammten aus dem Detailhandel oder von schweizerischen Zollämtern und wurden ohne Wissen der Fabrikanten erhoben. Es hat sich erwiesen, dass die Anpreisungen, wie z.B. «kaltgepresst», «verGINE», «puro», «fino» usw., in der Regel wahrheitsgetreu waren. Als Beispiel seien 2 Oele der gleichen Firma angeführt, von denen das eine (Nr. 14 der Tabelle 2) als «verGINE» und das andere (Nr. 15) als «puro» angepriesen waren. Nach den Analysenzahlen unterscheiden sich diese 2 Oele deutlich voneinander. Die Wahrheit der Bezeichnungen konnte bestätigt werden.

Es wurde ebenfalls ein tunesisches Olivenöl (Nr. 32, Tabelle 2) näher untersucht, das als «kaltgepresst» im Handel erhältlich ist. In den Begleitschreiben und dem Analysenbulletin war das Oel als «extra vierge» angepriesen. Auch hier bestätigten die Analysenzahlen, dass es sich um ein unraffiniertes Produkt handelte.

Lediglich bei Sonnenblumenölen, die in dieser Arbeit nicht behandelt werden, haben wir Fälle angetroffen, in denen ein als «kaltgepresst» angepriesenes Oel gar nicht naturbelassen, sondern einer Raffination unterzogen worden war.

### *Zusammenfassung*

Unter einem «kaltgepressten» Olivenöl sollte man ausschliesslich ein freiwillig ausfliessendes oder durch schwache Kaltpressung in relativ geringer Ausbeute erhaltenes Oel verstehen, das keiner weiteren Behandlung (Raffination) ausser einer Filtration bedarf.

Zur Unterscheidung raffinierter von nicht raffinierten Olivenölen wurden folgende Eigenschaften derselben herangezogen:

1. der elektrische Widerstand bzw. das Leitvermögen
2. der Säuregrad
3. die spektrophotometrische Messung bei einer Wellenlänge von 500 m $\mu$ .
4. die spektrophotometrische Messung bei einer Wellenlänge von 670 m $\mu$ .
5. die Degustation.

Die kaltgepressten, wenig behandelten Produkte zeichnen sich durch einen niedrigen elektrischen Widerstand, einen hohen Säuregrad, eine intensive Eigenfarbe, einen charakteristischen Geruch und Geschmack und ein ausgeprägtes Extinktionsmaximum bei 670 m $\mu$  aus. Im Gegensatz dazu haben die raffinierten Olivenöle einen hohen elektrischen Widerstand, einen niedrigen Säuregrad, eine blasse Eigenfarbe, einen eher neutralen Geruch und Geschmack und ein undeutliches Extinktionsmaximum bei 670 m $\mu$ .

### *Résumé*

Une huile d'olive portant la désignation «première pression à froid» ne devrait être obtenue qu'avec faible rendement et que par écoulement naturel ou avec faible pression mécanique à froid. A l'exception d'un simple filtrage elle ne devrait être soumise à aucune autre manipulation.

Les points suivants ont servi à une différenciation entre les huiles raffinées et les huiles vierges:

1. la résistance électrique, resp. la conductibilité
2. le degré d'acidité
3. la mesure spectrophotométrique à la longueur d'onde de 500 m $\mu$ .
4. la mesure spectrophotométrique à la longueur d'onde de 670 m $\mu$ .
5. la dégustation.

Les huiles de première pression à froid ont une faible résistance électrique, un degré d'acidité élevé, une couleur prononcée, une odeur et saveur caractéristiques et une haute absorption à 670 m $\mu$ . Contrairement à ce qui précède, les produits raffinés présentent une résistance électrique élevée, un faible degré d'acidité, une couleur pâle, une odeur et saveur plutôt neutre et une faible absorption à 670 m $\mu$ .

### *Literatur*

- <sup>1)</sup> Massarotti, A., diese Mitt. **49**, 15 (1958).
- <sup>2)</sup> Handbuch der Lebensmittelchemie, IV. Band, S. 418, Berlin 1939.
- <sup>3)</sup> Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 7. Bd., S. 479, München-Berlin 1956.
- <sup>4)</sup> Bertram, S. H., Chem. Weekbl. **32**, 296–97 (1935).

### *Diskussion*

A. *Blumenthal*: Weshalb wurde das UV-Spektrum nicht in die Untersuchung einbezogen?

E. *Lauber*: Dieses wurde auch untersucht, aber die Arbeiten sind noch nicht beendet. Die bisherigen Ergebnisse mit dieser Methode befriedigen nicht.

Um 11.15 Uhr wurde der wissenschaftliche Teil der Tagung abgeschlossen. Die Teilnehmer fuhren anschliessend bei sonnigem Wetter an den Schwarzsee, wo sie im Hotel Gypsera eine ländliche Mahlzeit einnahmen.

Mit der Rückfahrt nach Freiburg auf die Nachmittagsschnellzüge fand die wohlgelungene Jahresversammlung ihren Abschluss. Für die vortreffliche Organisation der Tagung möchten wir unseren Kollegen Dr. *de Landerset* beglückwünschen und ihm den herzlichen Dank aller Teilnehmer aussprechen.

Der Sekretär: *A. Schürch*