

Zeitschrift:	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber:	Bundesamt für Gesundheit
Band:	51 (1960)
Heft:	6
Rubrik:	Bericht über die 72. Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie am 2. und 3. September 1960 in Winterthur = Compte-rendu de la 72e assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée le 2 et 3 septembre 1960 à Winterthur

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: 28.01.2026

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

MITTEILUNGEN
AUS DEM GEBIETE DER
LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN

Offizielles Organ der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE
ET D'HYGIÈNE

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

Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

ABONNEMENT:

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

BAND – VOL. 51

1960

HEFT – FASC. 6

**Bericht über die 72. Jahresversammlung
der Schweizerischen Gesellschaft
für analytische und angewandte Chemie**

am 2. und 3. September 1960 in Winterthur

**Compte-rendu de la 72^e Assemblée annuelle
de la Société suisse de chimie analytique et appliquée**

le 2 et 3 septembre 1960 à Winterthur

Teilnehmer – Participants

A. Gäste – Invités

Regierungsrat Dr. h. c. *J. Heusser*

Vorsteher des Gesundheitsdepartementes des Kantons Zürich,
Präsident der Sanitätsdirektoren-Konferenz

Dr. *H. Rüegg*, Stadtpräsident, Winterthur

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

M. et Mme. *R. Casares*, Madrid

Nationalrat Dr. *J. Condrau*, Disentis

Präsident der Eidg. Weinhandelskommission

Direktor *F. Fischer*, Winterthur
Prof. Dr. *E. Giovannini*, Freiburg
Delegierter der Schweiz. Chemischen Gesellschaft
Prof. Dr. *A. Guyer*, Zürich
Delegierter der Schweiz. Gesellschaft für chemische Industrie
Prof. Dr. *O. Högl*, Bern
Delegierter des Bundesrates, des Eidg. Gesundheitsamtes und des
Schweizerischen Komitees für Chemie
Herr und Frau Dr. *F. Hoeke* und Tochter, Rotterdam
Dr. *R. Morf*, Basel
Generalsekretär der Internationalen Union für reine und
angewandte Chemie
M. et Mme. *R. Souverain*, Paris
Herr und Frau Prof. Dr. *H. Thaler*, München
Herr und Frau Dr. *O. Thomann*, Zürich
Präsident der Gesellschaft schweiz. Lebensmittelinspektoren
Prof. Dr. *R. Walti*, Kantonales Technikum, Winterthur

B. Ehrenmitglieder – Membres d'honneur
Herr und Frau Prof. Dr. *E. Crasemann*

C. 128 Einzel- und Kollektivmitglieder – 128 membres individuels et collectifs
43 Damen haben uns mit ihrer Teilnahme geehrt.

Zum erstenmal seit Bestehen unserer Gesellschaft durften wir dieses Jahr die Gastfreundschaft der Stadt Winterthur erfahren. Diese einerseits für ihre hochstehende Industrie, anderseits für ihre kulturellen Werke bekannte Stadt hat uns einen freundlichen Empfang bereitet und die Voraussetzungen für das Gelingen unserer Jahresversammlung geschaffen. In der Aula des Kantonalen Technikums, die uns in freundlicher Weise vom Direktor, Prof. Dr. *L. Locher*, zur Verfügung gestellt wurde, konnten wir dieses Jahr in vier Haupt- und einigen Kurvvorträgen ein abgerundetes Bild der neuen Entwicklungen auf dem Gebiete der Destillationstechnik und Chromatographie vermitteln. Den Hauptreferenten, Prof. Dr. *G. Brunisholz*, Dr. *M. Huber*, Dr. *W. Simon* und Dr. *H. Wagner* sei an dieser Stelle für ihre Beiträge bestens gedankt.

Unser Dank gilt vor allem auch dem Regierungsrat des Kantons Zürich und dem Stadtrat der Stadt Winterthur sowie den nachfolgend angeführten Spendern für ihre grosszügigen Gaben:

Brauerei Haldengut, Winterthur
Chemische Fabrik Uetikon am See
Esrolko AG, Dübendorf

Gelatinefabrik Winterthur
Gesellschaft für OVA-Produkte, Affoltern am Albis
Lucul Nährmittelfabrik AG, Zürich
Dr. R. Maag AG, Dielsdorf
Maggi AG, Kemptthal
Milchverband Winterthur
Oel- und Fettwerke SAIS, Zürich
Shell Switzerland, Zürich
Friedrich Steinfels AG, Zürich
Gebr. Sulzer AG, Winterthur
Genossenschaft UFA-Futter, Winterthur
Verband ostschweiz. landw. Genossenschaften (VOLG),
Winterthur

Am Freitagvormittag hatten die Mitglieder unserer Gesellschaft Gelegenheit, den eine grosse Suppenküche darstellenden Betrieb der Maggi AG in Kemptthal zu besichtigen. Nach einem Rundgang durch die modernen Fabrikationsräume wurden die Damen und einige kochbegeisterte Herren im Marianne-Berger-Institut empfangen, während die übrigen Herren den Gutsbetrieb Berghof besichtigen konnten. Anschliessend wurden alle Teilnehmer zu einem Mittagessen im Gartenhotel in Winterthur eingeladen. Der Direktion und den Mitarbeitern der Maggi AG sei an dieser Stelle für die Führungen und die Gastfreundschaft bestens gedankt.

1. Sitzung – 1^{ère} séance

Freitag, den 2. September 1960, in der Aula des Kantonalen Technikums

14.10 Uhr eröffnet Dr. Jaag die Sitzung mit dem geschäftlichen Teil.

Jahresbericht 1959/60

Der Bericht über die 71. Jahresversammlung unserer Gesellschaft wurde unseren Mitgliedern im Band 50, Heft 6, der «Mitteilungen» zur Kenntnis gebracht; da keine Bemerkungen dazu eingegangen sind, kann er als genehmigt verabschiedet werden. Dem Verfasser, Herrn Dr. A. Schürch, sei im Namen unserer Gesellschaft für die zuverlässige Arbeit herzlich gedankt; gleichzeitig dankt der Präsident auch den Kollegen im Vorstand, insbesondere dem Vizepräsidenten, Herrn Dr. F. Achermann, für die Leitung der letzjährigen Jahresversammlung, an deren Teilnahme der Präsident krankheitshalber verhindert war.

Mitgliederbewegung. Während des vergangenen Jahres wurden folgende Einzelmitglieder aufgenommen:

Dr. *F. von Beust*, Grafstal-Kemptthal
R. *Hamberger*, Oberried
J. B. *Henzen*, Sion
Dr. R. *Kupfer*, Zürich
Dr. E. *Lauber*, Bern
Dr. W. *Manz*, Muttenz
Dr. E. *Romann*, Zürich
R. *Rutishauser*, Basel
Direktor R. *Rütti*, Lonza AG, Basel
H. *Schneeberger*, Zürich
Dr. Ch. *Villard*, Fribourg
Dr. E. *Ziegler*, Zürich

Die neuen Mitglieder werden in unserem Kreise herzlich willkommen geheissen.

Neben die Freude über den Zuwachs der Mitgliederzahl unserer Gesellschaft stellt sich aber unweigerlich auch der Schatten über den Verlust treuer Kollegen, die uns der Tod entrissen hat; es sind ihrer diesmal nicht weniger als 5, wovon 3 allerdings schon vor der letzten Jahresversammlung verstorben sind.

Nekrolog

Jean-Auguste Cuony, pharmacien
(1887 – 1959)

Le 20 janvier 1959 eut lieu le décès de Monsieur *Jean-Auguste Cuony*, Membre de notre Société depuis 1936.

Né en 1887, *Jean-Auguste Cuony* fit ses études secondaires au Collège Saint-Michel de Fribourg. Il passa son baccalauréat en 1907. Il se destina à la carrière pharmaceutique, et suivit, à cet effet, les cours des Universités de Fribourg et de Lausanne. Il fit en outre des stages à Bâle et Wiesbaden. Après avoir obtenu son diplôme de pharmacien, il rentra à Fribourg pour reprendre la pharmacie que son père avait fondée et que sa mère, après la mort trop tôt survenue du chef de famille, avait gardée pour leur fils Jean-Auguste.

Ce dernier, par ces vastes connaissances professionnelles, par ses hautes qualités, contribua largement au développement de cette pharmacie.

Depuis tout jeune, il se passionna pour les sciences. C'est ainsi qu'il disposait dans son officine d'un laboratoire d'analyse qui était un modèle du genre.

Il présida, pendant un quart de siècle, aux destinées de la Société fribourgeoise de Pharmacie.

Entre autres nombreuses activités, il fut membre de la Commission du Musée d'histoire naturelle et de la Commission de santé de la Ville de Fribourg.

Homme très cultivé, d'une grande courtoisie, sa disparition est vivement regrettée de tous ceux qui l'ont connu et apprécié.

Dr. phil. Emil Arbenz
(1878 – 1959)

Am 29. Juni 1959 starb in Bern unser Freimitglied Herr Dr. *E. Arbenz*, Mitglied unserer Gesellschaft seit 1905.

Nach bestandenem Maturitätsexamen an der Kantonsschule St.Gallen widmete er sich dem Studium der Chemie, insbesondere der Lebensmittelchemie, an der ETH in Zürich, an der Universität Strassburg und der Universität Basel. Daran schloss sich eine Assistentenzeit an den Kantonalen Laboratorien in Sankt Gallen und Aarau, worauf 1905 seine feste Anstellung als Lebensmittelinspektor des Kantons Thurgau mit Wohnsitz in Frauenfeld erfolgte. Im Jahre 1909 erworb sich der Verstorbene das Diplom als eidg. Lebensmittelchemiker. Zugleich wurde er zum Lebensmittelexperten des Eidg. Gesundheitsamtes befördert und als solcher dem Hauptzollamt Romanshorn zugeteilt.

Im Jahre 1914 wurde Dr. *Arbenz* an das Eidg. Gesundheitsamt in Bern versetzt, wo ihm Arbeiten wissenschaftlicher und administrativer Natur anvertraut wurden. Die Ergebnisse seiner wissenschaftlichen Untersuchungen legte er in 14 Arbeiten nieder, die hauptsächlich die Lebensmittelchemie betrafen. 1930 wurde er auf Grund seiner Tüchtigkeit als eidg. Lebensmittelinspektor beim Gesundheitsamt gewählt, worauf er fortan, neben seiner bisherigen Tätigkeit, Inspektionen bei den Grenzzollämtern an der Nord- und Ostgrenze unseres Landes, von Basel bis nach Castasegna, vorzunehmen hatte. Ferner wirkte er an Instruktionskursen von Zollbeamten mit, die mit der Durchführung der Lebensmittelkontrolle betraut sind. Am 1. Januar 1944 trat er in den wohlverdienten Ruhestand.

Noch waren ihm 15 Jahre der Musse und Beschaulichkeit gegönnt, die er mit interessanter Lektüre, Spaziergängen in Berns schöner Umgebung und froher Geselligkeit ausfüllte. So durfte er einen schönen Lebensabend geniessen, und da er ohne vorangehende Krankheit einer Herzähmung erlag, fand auch sein ruhig dahinfliessendes Dasein einen friedlichen Ausklang. Gewissenhaftigkeit, Herzensgüte und schlichte Bescheidenheit waren die Grundzüge seines Wesens.

Hans Hamberger
(1891 – 1959)

Am 14. Juli 1959 verschied nach langer Krankheit Herr *Hans Hamberger*, Mitglied unserer Gesellschaft seit 1927.

Der Verstorbene übernahm im Jahre 1927 die Leitung der bekannten Feuerwerkfabrik in Oberried, baute das Unternehmen weiter aus und brachte es zu schöner Blüte.

Die Grundlage seiner chemischen Kenntnisse erwarb er sich am Technikum Winterthur, um sich anschliessend noch in Genf, Florenz und London auch sprachlich weiter auszubilden. Nach Hause zurückgekehrt, begann eine Zeit grosser Wirksamkeit. Das Unternehmen wuchs, die Zahl der Beschäftigten wurde

grösser und grösser, grösser aber auch die Ansprüche, welche die Oeffentlichkeit, vor allem die Gemeinde, an den aufgeschlossenen Fabrikanten stellte, der sich neben seiner rein fachlichen Tätigkeit auch intensiv mit volkswirtschaftlichen Fragen beschäftigte. Man brauchte ihn als Berater in Schulfragen, im Rechnungswesen der Gemeinde, der Wasserversorgung, der Forstwirtschaft, und neben seiner ohnehin grossen Arbeit übernahm er noch das Amt eines Gemeinderates. Er unterzog sich all diesen vielfältigen Aufgaben, weil er sich den anderen gegenüber verpflichtet fühlte, und er konnte es auch, weil er sich selbst gegenüber anspruchslos und bescheiden war. Den Ausgleich fand der Verstorbene in der Natur, besonders in der herrlichen Bergwelt, zusammen mit seinen Bergkameraden.

Es braucht die tiefe Nacht, um ein Feuerwerk in seiner ganzen Schönheit zu erkennen; es braucht oft wohl aber auch den Verlust eines Menschen, um dessen Wesen und Grösse beurteilen zu können.

Dr. phil. Walter Bissegger
(1879 – 1959)

Wenige Tage nach unserer letzten Jahresversammlung, am 28. September 1959, wurde unser Freimitglied Dr. *W. Bissegger*, alt Kantonschemiker von Solothurn, im 80. Lebensjahr aus dem Leben abberufen. Der Verstorbene war Mitglied unserer Gesellschaft seit dem Jahre 1915.

Dr. *Bissegger* machte seine Studien an der ETH in Zürich und erwarb sich in weiterer Ausbildung in Liebefeld und Basel noch zusätzlich das Diplom als Lebensmittelchemiker. 1920 wurde er ehrenvoll auf dem Berufungswege als Kantonschemiker nach Solothurn erkoren, welches Amt er während 30 Jahren sicher und überlegen ausübte. Sein ausgeprägtes Verantwortungsbewusstsein verlangte, dass er sich persönlich der Untersuchungen annahm, und viel Arbeit brachten ihm z.B. die Gutachten, die medizinischen und gerichtsmedizinischen Analysen, Auskünfte an Kommissionen, Ortsexperten usw. In Zusammenarbeit mit dem Geologen Dr. *Mollet* befasste er sich eingehend mit der Trinkwasserkontrolle und erwarb sich darin auch ausserkantonal einen guten Ruf.

Ende Februar 1950 trat er von seinem arbeitsreichen Posten zurück und durfte den verdienten Dank der Oeffentlichkeit in den Ruhestand mitnehmen.

Dr. Ernst Truninger
(1877 – 1960)

Am 15. Mai 1960 verschied unser Ehrenmitglied Dr. *E. Truninger*, ehemaliger Vorstand der Eidg. Agrikulturchemischen Versuchsanstalt Liebefeld, kurz nach seinem 83. Geburtstag. Der Verstorbene trat 1929 unserer Gesellschaft bei, diente ihr während Jahren als Kassier und bereicherte verschiedene Jahresversammlungen mit vielbeachteten Vorträgen.

Es bedeutete seinerzeit für unsere Landwirtschaft einen Glücksfall, dass der junge Forscher, der sich ursprünglich stark zur Geologie hingezogen fühlte, 1901 in den Dienst der Agrikulturchemischen Anstalt trat, wo er nach Erledigung besonderer geologischer Aufträge sich voll und ganz den dringenden Fragen der pflanzenbaulichen Produktion widmete. Mit besonderem Erfolg behandelte er die Fragen der zweckmässigen Nährstoffversorgung der Pflanzen und insbesondere Fragen der Düngung.

Es mag der Wert der Arbeiten Dr. Truningers dadurch stark gewonnen haben, dass er seine Forschung auf angewandt praktische Probleme der Landwirtschaft richtete und sich dabei nicht scheute, unzutreffende Ansichten und Vorurteile richtigzustellen.

Die Exaktheit der Arbeit Dr. Truningers, gepaart mit Zähigkeit im Verfolgen eines einmal gesteckten Ziels, liessen ihn grundlegende Erkenntnisse zur uralten Bauernweisheit finden, wonach «Kalken reiche Väter, aber arme Söhne macht». Ferner richtete er seine Aufmerksamkeit auf die mit der Kalkung verbundene erschwerte Aufnehmbarkeit der Phosphorsäure; im Anschluss an diese Untersuchungen entstanden die schönen Arbeiten über die Spurenelemente Bor und Mangan und die Beeinflussung ihrer Aufnehmbarkeit durch Kalkung bzw. Ueberkalkung, ein Problem, das der Verstorbene in seinen Grundzügen richtig deutete und das seither in ungezählten Detailfragen bearbeitet wurde. Mit seinen umfassenden agrikulturchemischen Arbeiten hat der Verstorbene der schweizerischen Landwirtschaft unvergängliche Dienste erwiesen, und wir dürfen stolz sein, dass er einer der unsrigen war.

Mochte es dem Verstorbenen Genugtuung bedeuten, die während langer Jahre ausgestreute Saat Früchte tragen zu sehen, so erfüllte es ihn doch mit stiller Freude, als er 1952 in Anerkennung seiner erfolgreichen wissenschaftlichen Forschung auf dem Gebiete der Agrikulturchemie zum Ehrenmitglied unserer Gesellschaft ernannt wurde.

Die Anwesenden erheben sich in ehrendem Gedenken an die Verstorbenen.

Der Mitgliederbestand stellt sich auf:

	1960	1959
Ehrenmitglieder	9	10
Einzelmitglieder	282	275
Kollektivmitglieder	114	116
	405	401

Von den Einzelmitgliedern entfallen 22 auf Freimitglieder, 240 auf Mitglieder des Inlandes und 20 auf ausländische Mitglieder.

Der Vorstand erledigte die laufenden Geschäfte des Jahres in vier Sitzungen. Der Präsident dankt bei dieser Gelegenheit den Vorstandsmitgliedern und vor allem dem Sekretär und Kassier für ihre Arbeit.

Unsere Gesellschaft war im Laufe des Jahres durch ihren Vorstand an folgenden Anlässen vertreten:

- Febr. 1960 Comité Suisse de la Chimie, Bern (*Achermann, Jaag*)
Febr. 1960 Winterversammlung der Schweiz. Chemischen Gesellschaft in Genf
(*Jaag*)

Kassabericht

Im Jahre 1959 betragen die Einnahmen Fr. 7346.85, die Ausgaben Fr. 6075.25, so dass die Rechnung mit einem Einnahmenüberschuss von Fr. 1271.60 abschliesst.

Das Gesellschaftsvermögen betrug am 31. Dezember 1959 Fr. 19 684.47.

Nach Anhören des Berichtes der Revisoren Dr. H. Hadorn und Dr. J. Wyttensbach 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

Berichterstatter: Dr. R. Morf, Generalsekretär der IUPAC, Basel

Sehr verehrter Herr Präsident, meine Damen und Herren,

Haben Sie herzlichen Dank für Ihre freundliche Einladung zur Teilnahme an Ihrer Hauptversammlung, die sozusagen in meiner Heimatstadt abgehalten wird. Es ist eine grosse Ehre für mich, an Ihrer Versammlung teilnehmen zu können, um Ihnen in Kürze einige Angaben über die Tätigkeit der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie zu machen.

Ich darf vorwegnehmen, dass die meisten von Ihnen über unsere letzte Generalversammlung, die 1959 in München stattfand, orientiert worden sind, und kann mich darauf beschränken, auf einen einzigen Entschluss, der in München gefasst wurde, einzugehen. Es handelt sich um die Empfehlungen der Kommission für Atomgewichte, die der Sektion für anorganische Chemie angehört.

Sie wissen, dass es bisher zwei verschiedene Atomgewichtstabellen gegeben hat: die Tabelle der Physiker, die die Atomgewichte auf das reine Isotop 16 vom Sauerstoff bezieht, und daneben die Tabelle der Chemiker, die als Grundlage den natürlich vorkommenden Sauerstoff, d.h. ein Gemisch der verschiedenen Sauerstoffisotopen verwendet. Dieses Nebeneinander von verschiedenen Tabellen ist mehr als nur ein Schönheitsfehler, und immer wieder hat man Mittel und Wege gesucht, um eine Vereinheitlichung der Atomgewichte zu ermöglichen. Es handelt sich allerdings um ein kostspieliges Unterfangen, weil Hunderte von Tabellen neu gerechnet und gedruckt werden müssen. Die ganze Geschichte ist

erst vor kurzem in ein akutes Stadium getreten, als durch genaue Messungen bekannt wurde, dass die Chemiker sich bisher auf eine sehr wacklige Basis gestützt hatten. Es wurde festgestellt, dass der Sauerstoff je nach Herkunft eine verschiedene Zusammensetzung von Isotopen aufweist. Man musste eine neue Basis suchen. Es hat sich gezeigt, dass das reine Kohlenstoffisotop 12 günstige Voraussetzungen hat, um an Stelle des Sauerstoffes als Bezugsbasis für die Atomgewichte verwendet zu werden. Auch die Physiker konnten sich mit dieser Änderung einverstanden erklären, weil sich das reine Kohlenstoffisotop 12 für massenspektrographische Messungen sehr gut eignet.

In der Folge hat die IUPAC an die Mitgliederländer ein Rundschreiben gerichtet und die Frage gestellt, ob die betreffenden Länder der Neuerung zustimmen können oder nicht. Ich bitte deshalb Ihre Gesellschaft, über das Schweizerische Komitee für Chemie Ihre Stellungnahme zu dieser Frage an die IUPAC weiterzuleiten.

Nach diesem kleinen Exkurs über die Tätigkeit der IUPAC in der Vergangenheit wird es für Sie am interessantesten sein, wenn ich nun über die zukünftigen Pläne und Arbeitsprogramme der Union berichte.

Im Vordergrund steht vor allem die 21. Internationale Konferenz und der 18. Internationale Kongress. Beide Veranstaltungen werden 1961 in Montreal stattfinden. Es ist dies erst die zweite Generalversammlung der Union, welche ausserhalb Europa statfindet. Es entstehen in erster Linie finanzielle Probleme. Bisher hatte die IUPAC für die Mitglieder ihrer Sektionen, Divisionen und Kommissionen die Reiseentschädigung bis zum Maximalbetrag von \$ 400.– pro Person ausbezahlt. Für die europäischen Mitglieder hatte diese Begrenzung somit keine Folgen, weil die Kosten für die Flugbillette innerhalb Europa meistens voll bezahlt werden konnten. Das ändert sich mit einem Schlag, wenn man nach Nordamerika reisen will, wo selbstverständlich \$ 400.– nicht mehr genügen. Die IUPAC hat ungefähr 400 Titularmitglieder in Europa, und es ist leicht einzusehen, dass allein die Flugreisen für diese 400 Mitglieder aus Europa einen Betrag ausmachen würden, der bei weitem über die Einkünfte der Union hinausgeht. Der Maximalbetrag pro Mitgliedland beträgt ja nur \$ 1300.– pro Jahr. Wenn ich mich auf die Verhältnisse in der Schweiz beschränke, so sieht das Bild ebenso ungünstig aus. Wir haben in der Schweiz 19 Titularmitglieder, die alle nach Montreal reisen möchten, und es ist ganz einfach auszurechnen, dass mit den \$ 1300.–, die die Schweiz jährlich beträgt, nur ein Bruchteil dieser Reisekosten aufgebracht werden kann. Wir haben noch keine Lösung für dieses Problem gefunden, aber vielleicht ist es Ihrem Rechnungsführer möglich, einen günstigen Vorschlag zu unterbreiten.

Der Kongress in Montreal behandelt die physikalische Chemie und, was Ihre Gesellschaft besonders interessieren wird, die analytische Chemie und die angewandte Chemie. Diese beiden Sektionen waren in den letzten Jahren zu kurz gekommen. Ich kann Ihnen hier über einige Schwierigkeiten bei der Programmierung erzählen.

An und für sich herrscht bei der IUPAC die Tendenz vor, die Zahl der Kongresse auf ein Minimum zu beschränken und der Inflation der internationalen Veranstaltungen mit allen Mitteln entgegenzutreten. Diese Beschränkung hat jedoch im konkreten Falle sehr unliebsame Folgen, indem die einzelnen Fachgebiete vernachlässigt werden. Zum Beispiel:

Die analytische Chemie hatte im Jahre 1956 in Lissabon einen Kongress durchgeführt, der ausserhalb der Reihenfolge der Kongresse stand. Viele Analytiker haben ihr Missfallen ausgedrückt, weil ihrer Meinung nach ein vollwertiger Kongress mit einer Konferenz verbunden sein muss. Diesem Umstand wurde Rechnung getragen, indem in Montreal die Konferenz und der Kongress nacheinander abgehalten werden. Eine neue Unannehmlichkeit muss damit in Kauf genommen werden. Es ist selbstverständlich nicht möglich, dass wir in einem Kongress nur eine Sektion berücksichtigen, wenn man die Anzahl der Kongresse so weit beschränken will, wie wir es bisher getan haben.

Wie Sie sehen, ist in Montreal die physikalische, die analytische und die angewandte Chemie vertreten. Das hat notwendigerweise zur Folge, dass jede einzelne Disziplin ihr Programm einschränken muss. In Montreal gibt es 5 Hauptvorträge; daneben haben die Kanadier eine sehr grosse Anstrengung gemacht und zusätzlich 50 Wissenschaftler eingeladen, die Sektionshauptvorträge abhalten werden. Die Programme werden in der nächsten Zeit zum Versand gelangen, und ich bitte jene Damen und Herren, die sich dafür interessieren, mit mir Kontakt aufzunehmen, damit ich Ihnen alle Unterlagen zusenden kann.

In München haben wir angefangen, neben dem Kongress eine Anzahl von Symposien über Spezialgebiete durchzuführen. Diese Neuerung hat sich ausgezeichnet bewährt, und sie wird deshalb in Montreal fortgeführt werden. Vor der Konferenz und vor dem Kongress findet in Montreal das Symposium über makromolekulare Chemie statt. In Ottawa wird eine Konferenz über Kalorimetrie durchgeführt. Auch ein organisch-chemisches Symposium über dynamische Stereochemie wird abgehalten, und schliesslich wird die Gelegenheit, dass so viele Europäer nach Nordamerika fahren, dazu benutzt, in den Vereinigten Staaten Konferenzen über Mikrochemie und über Koordinationschemie zu organisieren.

Comité Suisse de la Chimie

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

1. *Activité nationale.* L'évènement le plus important à signaler est l'élargissement du Comité Suisse de la Chimie, préparé durant l'année 1959 et devenu effectif dès le 1er janvier de cette année.

Aux trois sociétés représentées et groupées au sein du Comité depuis sa fondation comme Conseil de la chimie suisse après la 1ère guerre mondiale, à savoir la Société suisse de chimie, celle de chimie analytique et appliquée et celle des

industries chimiques, se sont ajoutées la Société suisse de biochimie (Schweiz. Gesellschaft für Biochemie) et la Société suisses de chimie clinique (Schweiz. Vereinigung für klinische Chemie). Les deux nouvelles sociétés ont chacune un représentant au Comité, leurs présidents assistant aux séances avec voix consultative s'ils ne sont pas membres du Comité en qualité de représentant de leur société. Les membres nouveaux du Comité sont le Prof. *Bernhard* (Bâle) pour la Société suisse de biochimie dont il est actuellement le président, et le Dr. *Sanz* (Genève) pour la Société suisse de chimie clinique dont le président est actuellement le Prof. *Aebi* (Berne).

Parmi les questions que le Comité a eu à examiner sur le plan suisse se trouva notamment celle de la cotisation de la Suisse à l'Union internationale de chimie pure et appliquée, cotisation dont l'augmentation est envisagée et qui est jusqu'à présent à plus des 4/5es à la charge du Comité, c'est-à-dire des sociétés qui y sont groupées. Le problème de la participation de la Confédération est à l'étude, dans le sens d'une augmentation éventuelle de cette participation. Par ailleurs, grâce à la largeur d'esprit de la Société suisse des industries chimiques, dont l'intérêt pour le Comité se marque une fois de plus, une augmentation de la cotisation de la Suisse à l'Union internationale ne représenterait pas une charge excessive pour les autres sociétés membres du Comité.

2. *Relations internationales.* En dehors de l'activité courante (notamment préavis sur les nouveaux membres de sections ou de commissions proposés) notons que le Comité a – comme pour certains congrès internationaux précédents – assumé pour le XVIII^e Congrès international de chimie de Montréal (septembre 1961) la tâche d'examiner les communications annoncées de Suisse pour ce congrès; les résumés de ces communications devront donc être adressés au Comité suisse de la chimie (jusqu'au 1er février 1961) qui les transmettra après examen.

En vue d'une accélération de la coopération européenne, le Comité national français de la chimie organise pour la fin octobre une réunion de 13 Comités nationaux de chimie européens. Des suggestions concernant les questions à traiter à cette réunion pourront être adressées au rapporteur.

Schweizerische Milchkommission

Berichterstatter: Dr. F. Adam, Luzern
(verlesen durch Dr. R. Müller)

Der Schwerpunkt der Tätigkeit dieser Kommission liegt scheinbar z.Z. vorwiegend auf dem Gebiet der Käse- und Milchprodukten-Nomenklatur. Es haben diverse Sitzungen des Vorstandes bzw. der Spezialkommission für internationale Angelegenheiten in dieser Sache stattgefunden, mit dem Zweck, die internationalen Konferenzen vorzubereiten und unsere Stellungnahme festzulegen. Von besonderer Bedeutung sind dabei die Käsebenennungen und die dazu gehörigen Definitionen. Eine internationale Vereinheitlichung der Begriffe ist zweifellos

von grösstem Wert. Man möchte aber hierbei der Entwicklung in der Käsefabrikation möglichst wenig Fesseln anlegen, was dazu führt, dass die Einführung vergleichender Hinweise, wie «Typ» oder «X-Käse nach Emmentalerart», vorgeschlagen wird. Anderseits hat gerade die Schweiz das grösste Interesse, alte Ursprungsnamen zu schützen, was dann z.B. wieder durch den Zusatz «Original» für solche Käse erreicht werden soll, die eben im Ursprungsland nach den alten bewährten Verfahren hergestellt werden. Gerade die eidg. Lebensmittelverordnung macht es aber deutlich, und die praktischen Erfahrungen der Lebensmittelkontrolle bestätigen es immer wieder, dass derartige Umschreibungen geradezu darauf hinauslaufen, den Käufer zu täuschen, z.T. schon dadurch, dass sie selten bis zum Käufer gelangen. Aus einem österreichischen Alpkäse nach Emmentalerart ist auf dem Ladentisch des Detailisten dann einfach wieder ein Emmentaler geworden.

Die Spezialkommission für Ernährungsfragen hat in einer den Sauermilchprodukten gewidmeten Sitzung zur Frage Stellung genommen, ob die da und dort behauptete Unverträglichkeit, namentlich von Joghurt, eine reale Grundlage besitze. Die gefallenen Voten führten zum Schluss, dass bis jetzt eine solche Unverträglichkeit nicht nachzuweisen sei, sofern der Joghurt im Rahmen einer abwechslungsreichen, ausgeglichenen Ernährung genossen werde. Als Hauptnahrungsmittel eigne er sich nicht. (Es darf allerdings darauf hingewiesen werden, dass im Handel gelegentlich auch Joghurt angetroffen wird, der mit *Escherichia Coli* in stärkerem Masse kontaminiert ist und der dann zu Darmstörungen Anlass geben kann. Wir haben mindestens einen solchen Fall anhand von zwei gleichzeitig an einer Enteritis erkrankten Personen feststellen können, die nichts gemeinsam genossen hatten als 2 Joghurt in einer Gaststätte. Der Joghurt enthielt einige hundert Colikeime/0,1 g.)

Die Spezialkommission für Konsummilch war und ist z.Z. noch damit beschäftigt, Richtlinien für den Vertrieb von Konsummilch im Sinne einer möglichst hygienischen Gestaltung des Detailvertriebes aufzustellen.

Zusammen mit der Qualitätsbezahlung an die Produzenten und die Milchsammelstellen wäre dann der Kreis zur Abgabe einer möglichst hygienischen Beschaffenheit der Konsummilch geschlossen. Auf dem Programm steht auch die Beratung der Hausfrau und des kollektiven Haushalts über die *Erhaltung* der Milchqualität im Haushalt, eine Aufgabe, die nach unseren Erfahrungen ebenso wichtig ist wie die Belehrung der Produzenten und des Handels.

Kommission für Seifen und Waschmittel

Berichterstatter: Dr. H. Sturm, Zürich
(verlesen durch Dr. R. Müller)

Die Seifenkommission ist im Berichtsjahr 1959/60 nicht zu einer Sitzung zusammengetreten. Hingegen hat mit dem Verlag Hans Huber in Bern am 30.1.60 eine Besprechung wegen des schleppenden Absatzes des Seifenbuches, haupt-

sächlich der französischen Ausgabe, stattgefunden. Daran nahmen neben dem Berichterstatter die Herren Dr. Jaag, Dr. Gisiger und Dr. Wyler teil. Allgemein war man sich darüber einig, dass die Propaganda für das Seifenbuch ungenügend ist, und es wurde vereinbart, dem Verlag über die Sekretariate der Seifenindustrie im In- und Ausland sowie über amtliche Untersuchungsanstalten im Ausland Adressenmaterial von allfälligen Interessenten zur Verfügung zu stellen. Der Verlag seinerseits verpflichtet sich, um die nötige Propaganda bemüht zu sein, sobald er im Besitze des Adressenmaterials ist.

In der Zeit vom 14. 12. 1959 bis 12. 8. 1960, d.h. also in 8 Monaten, sind verkauft worden:

von der deutschen Ausgabe	72 Bücher
von der französischen Ausgabe	55 Bücher

Der beim Verlag noch vorhandene Bestand ist bei der deutschen Ausgabe 577 Bücher und beim französischen Buch 1026 Stück. Besonders diese letztere Zahl ist sehr unerfreulich. Man hat dann die Ansicht vertreten, dass durch einen Nachtrag, der sehr gut in die vorhandenen Falze des Buches eingeheftet werden könnte, eine Stimulierung des Verkaufs erreicht werden könnte. Man hat an die papierchromatographische Phosphatbestimmung oder an die Anwendung von Innoenaustauschern für die Waschmittelanalyse gedacht. Die entsprechenden Arbeiten sind jedoch nicht publikationsreif.

Der vom 12. bis 17. September in Köln stattfindende 3. «Congrès de la Detergence» ist wiederum eine Gelegenheit zur Propagierung, und der Verlag ist auch in entsprechender Weise orientiert worden. Daneben wären die Gesellschaft und der Verlag jedermann zu Dank verpflichtet, der für das wirklich praktische Seifenbuch werben würde.

Lebensmittelbuch-Kommission

Berichterstatter: Prof. Dr. O. Högl, Bern

An der Jahresversammlung in Fribourg vom letzten Jahre habe ich Sie ziemlich eingehend über den Stand der Arbeiten orientiert, so dass ich mich jetzt kurz fassen kann.

Das Werk in deutscher Sprache liegt bis auf einen besonders schwierigen Abschnitt («Elektrische Methoden») im Satz vor. Korrekturen und Bereinigungen müssen noch in verschiedenen Kapiteln erfolgen. Wir müssen leider feststellen, dass durch sehr schwere Erkrankungen unter unsren Mitarbeitern das erste halbe Jahr 1960 ausserordentlich belastet war, so dass das Lebensmittelbuch etwas zurückstehen musste. Dennoch konnten insbesondere die französischen Texte recht weit gefördert werden, so dass diesen Herbst auch die französische Auflage in den Druck genommen werden kann.

Neu organisiert wurde die Arbeit am zweiten, speziellen Teil des Lebensmittelbuches. Beträchtliche Vorarbeit ist geleistet. Die Erfahrungen bei der Be-

arbeitung des 1. Bandes haben jedoch gezeigt, dass, wenn weiterhin nur die normalen Arbeitskräfte der verschiedenen Laboratorien zur Verfügung stehen, es kaum möglich sein würde, mit den ungeheuer vielen Details, die sich bei der praktischen Ueberprüfung der Methoden und speziell auch bei der Durchsicht der neuesten Literatur ergeben, in etwa 3 Jahren durchzukommen, wie dies erwünscht ist. Auch unser Amt wäre kaum in der Lage, die Arbeit neben allen übrigen Verpflichtungen zu bewältigen. So wurde eine Dezentralisation angestrebt. Die ca. 20 Subkommissionen wurden in 5 Gruppen eingeteilt, denen je ein Obmann vorsteht. Diese Obmänner stehen durch Verbindungsleute unseres Amtes mit diesem in engem Kontakt. Sie sorgen jedoch in ihrer Gruppe für Koordination der Subkommissionen, Vermeidung von Doppelspurigkeiten und stellen schliesslich die Berichte ihrer ganzen Gruppe möglichst endgültig zusammen. Da sowohl die Obmänner als auch die Präsidenten der Subkommissionen sämtlich stark beschäftigte Personen sind, werden ihnen womöglich vom Bund besoldete Hilfskräfte beigegeben. Von Herrn Bundesrat Tschudi liegt die Zustimmung vor. Unterdessen hat auch der Gesamtbundesrat positiv entschieden. Mit einem Abschluss des 2. Bandes kann nach einer Arbeitszeit von ca. 3 Jahren gerechnet werden.

Schweizerische Tabakkommission

Berichterstatter: Dr. M. Staub, Zürich

Die Kommission konnte ihre Geschäfte auf dem Zirkulationswege erledigen. Die uns gestellte Frage, wann eine Rauchware als «naturrein» bezeichnet werden könne, wurde auch dem Verbande der Kantons- und Stadtchemiker vorgelegt. Es herrschte die einhellige Ansicht, dass eine gefärbte oder mit gefärbtem Kleister geklebte Zigarre nicht als «naturrein» bezeichnet werden dürfe.

Ein weiteres Problem war die Zulässigkeit von Diäthylenglykol als Feucht- haltemittel für Tabak. Da die Literaturangaben über die Toxizität dieses Stoffes weit auseinandergehen, schlügen wir dem Eidg. Gesundheitsamt vor, ein Gutachten über diese Fragen beim toxikologischen Mitarbeiter des Gerichtlich-medizinischen Institutes der Universität Zürich zu bestellen.

Ferner hat das Eidg. Gesundheitsamt auf Grund unserer Revisionsvorschläge für den Tabakartikel 420 der eidg. Lebensmittelverordnung einen bereinigten Entwurf ausgearbeitet. Noch nicht behoben sind aber die Schwierigkeiten hinsichtlich der Anforderungen, die an Filtervorrichtungen zu stellen sind.

Wahlen

Die beiden Rechnungsrevisoren, Dr. H. Hadorn und Dr. J. Wyttensbach, werden in ihrem Amt bestätigt.

Festsetzung des nächstjährigen Tagungsortes

Auf Einladung der Regierung des Kantons Tessin und von unserem Kollegen *P. Regazzoni* wird die nächste Jahresversammlung in *Lugano* stattfinden.

Verschiedenes

Da keine Wortmeldungen zum Traktandum Verschiedenes erfolgen, wird zum wissenschaftlichen Teil übergegangen.

Wissenschaftlicher Teil

1ère Conférence principale: M. le Prof. *G. Brunisholz*, Université de Lausanne:

Les échangeurs d'ions en chimie analytique

(Dieses Referat kann zurzeit noch nicht publiziert werden.)

Diskussion

Dr. Jaag: a) Ist es möglich, bei synthetischen Waschmitteln die verschiedenen Komponenten (anionaktive, kationaktive und nichtionogene) mit Hilfe von Ionenaustauschern auf einfache Weise zu trennen und quantitativ zu bestimmen?

b) Lassen sich Ionenaustauscher zur Bestimmung synthetischer waschaktiver Stoffe in Abwässern verwenden im Sinne einer Anreicherung dieser stark verdünnten Produkte auf der Basenaustauschmasse.

Prof. Brunisholz: Die Anreicherung von Spuren durch Ionenaustausch ist möglich, sofern diese nicht wieder ausgewaschen werden. Austauscherharze eignen sich nicht für Waschmittel und Abwässer, dagegen kommen Zelluloseaustauscher in Frage.

Dünnschichtchromatographie

Unter den analytischen Trennungsmethoden hat die Chromatographie an dünnen Schichten in den letzten Jahren eine steigende Bedeutung erlangt. Das ursprüngliche chromatographische Verfahren, wie es *Tswett* beschrieben hat, findet an Säulen statt. Wir haben heutzutage mehrere Arten von Chromatographie zu unterscheiden und können z.B. die chromatographischen Methoden auf Grund physikalisch-chemischer Prinzipien einteilen.

1. Die Adsorptionschromatographie, bei der die Substanzen mittels ihrer Affinität zum Adsorbens voneinander getrennt werden.
2. Bei der Verteilungchromatographie erfolgt die Trennung der Stoffe mit Hilfe von Löslichkeitsunterschieden in zweiphasischen Systemen.
3. Die Chromatographie an Ionenaustauschern, bei der Differenzen in den Molekülladlungen eine Trennung erlauben.

Eine weitere Einteilung kann nach den technischen Hilfsmitteln erfolgen. Wir kennen die Säulenchromatographie, bei der das Adsorbens oder die statio-näre Phase in ein Glasrohr eingefüllt wird und durch Elution mit Lösungsmitteln eine Aufteilung des Substanzgemisches erfolgt.

Die Papierchromatographie, die hauptsächlich in Form der Verteilung-chromatographie eine Trennung der verschiedenartigsten Substanzgemische er-laubt.

Bekanntlich ist die Papierchromatographie heute für fast alle Stoffe anwend-bar. Es stellen sich aber noch folgende Probleme: Die Uebertragung papier-chromatographischer Resultate auf die Säule oder umgekehrt gelingt oft nicht sehr gut, d.h. es muss meistens die Zusammensetzung des Lösungsmittelsystems geändert werden, was natürlich bei der Säulenchromatographie, bei der die einzelnen Fraktionen zur Erkennung des Trenneffektes immer analysiert werden müssen, sehr zeitraubend ist. Weiterhin gelingen Trennungen auf dem Papier nur, wenn die zu trennenden Substanzen eine gewisse Löslichkeit im Wasser besitzen. Eine Reihe von Autoren haben darum das Papier mit verschiedenen Komponenten getränkt, die eine bessere Verteilung spezifischer Substanzen er-laubten. Das bekannteste Beispiel ist die sog. «Reverse phase»-Chromatographie, die vor allem für lipidlösliche Substanzen angewandt wird und bei der man das Papier mit Trägersubstanzen wie Gummi, Paraffinöl, Petroleum oder Silikon belädt¹⁾. Eine weitere Möglichkeit ist das Imprägnieren mit anorganischen Stoffen wie Aluminiumoxyd oder Silikagel²⁾³⁾. Diese Verfahren sind sehr zeit-raubend, und daher haben verschiedene Autoren versucht, ohne Papier oder Säule auszukommen.

Schon 1938 haben *Ismailov* und *Shraiber*⁴⁾ Adsorbentien wie Aluminiumoxyd, Calciumoxyd und Magnesiumoxyd in dünnen Schichten auf Objektträger ausgebreitet und durch Auftröpfen von Lösungsmitteln eine Trennung von Substanzgemischen erhalten. 1947 beschreibt *Williams*⁵⁾ in seinem Buch «Introduction to Chromatography» eine ähnliche Methode, nur schützt er die auf Feuchtigkeit empfindliche Schicht des Trägermaterials mit Hilfe einer aufgelegten, in der Mitte durchbohrten Glasplatte. Durch die Bohrung wird das zu untersuchende Gemisch und das Lösungsmittel eingetropft. Ein weiterer Fortschritt war die Einführung eines Bindemittels (Stärke) durch *Meinhard* und *Hall*⁶⁾, und mit einer ganz ähnlichen Methode konnten *Kirchner* und Mitarbeiter⁷⁾⁸⁾⁹⁾ Terpengemische auftrennen. In den folgenden Jahren ist die soweit ausgebauten Methode von *Mottier*¹⁰⁾¹¹⁾²⁸⁾ und von *Lagoni*¹²⁾ für die Trennung lipidlöslicher Farbstoffe verwandt worden.

In einer Reihe von Arbeiten hat *Stahl*¹³⁻¹⁸⁾ diese Methode vereinfacht und verbessert, indem er Gips als Bindemittel und für die Herstellung der Platten ein Streichgerät einführte. In unserem Laboratorium verwenden wir diese Methode, die ein ausserordentlich schnelles Arbeiten erlaubt. Die erforderliche Apparatur ist im Handel erhältlich *).

1. Adsorptionsmittel:

- a) Kieselgel G **)
- b) Aluminiumoxyd G **)
- c) Kieselgur G **)

Für spezielle Zwecke kann man sich natürlich die entsprechenden Träger selbst herstellen, z.B. Magnesiumoxyd, Calciumhydroxyd, Zellulosepulver, saure und basische durch Zusatz von Oxalsäure oder Kalilauge.

2. Herstellung der Schichten: 30 g Kieselgel werden in einer Reibschale mit 40 ml Wasser verrieben, in das Streichgerät eingefüllt und auf die vorbereiteten Glasplatten aufgestrichen. Man lässt zuerst an der Luft und dann im Trockenschrank bei 120° C trocknen. Die Schichtdicke beträgt mit dem Originalstreichgerät 275 µ. Um dickere Schichten zu erhalten, kann das Gerät entsprechend abgeändert werden. Mit der vorhandenen Schablone können bis zu 5 Platten 20×20 cm oder 20 Platten 20×5 cm auf einmal bestrichen werden. Die getrockneten Platten werden in einem Gestell über Calciumchlorid aufbewahrt. So zubereitet, weisen sie wegen ihres geringen H₂O-Gehaltes die höchste Aktivität auf.
3. Auftragen der Substanzen: Es werden 1%ige Lösungen der zu untersuchenden Substanzen hergestellt. Man trägt 1 bis 5 mm³ (10 bis 50 γ Substanz) auf.
4. Aktivitätsbestimmung: Mit Hilfe eines von *Stahl* angegebenen Testgemisches, bestehend aus den Farbstoffen Buttergelb, Sudanrot G und Indophenol, kann

*) *C. Desaga*, Heidelberg, Hauptstr. 60

**) *E. Merck*, Darmstadt

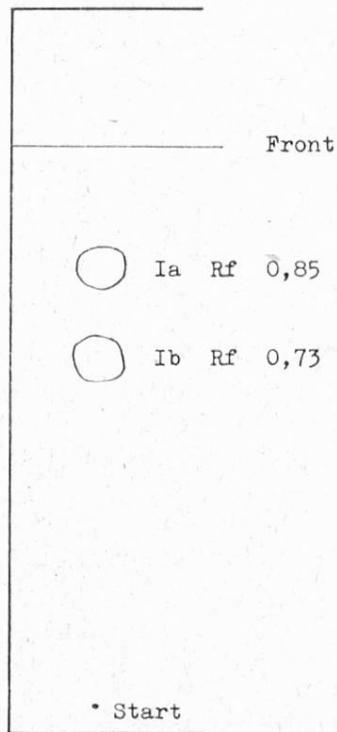
man die Aktivität der Platten prüfen. Bei Elution mit Kohlenwasserstoffen bleibt dasselbe am Start zurück, mit polaren Lösungsmitteln wie Chloroform usw. wandert es unter Auftrennung.

5. Trennungsgefäße: Als Gefäße verwenden wir solche von $25 \times 12 \times 25$ cm mit eingeschliffenem Glasdeckel, wie sie für die Aufbewahrung anatomischer Präparate gebraucht werden. Man füllt das Lösungsmittel in die Glaswanne ungefähr 0,5 cm hoch ein und bedeckt die Seitenwände mit Filtrierpapier. Auf diese Weise wird eine bessere Sättigung der Trennkammer erreicht.
6. Wahl des Lösungsmittels: Bei Substanzgemischen unbekannter Polarität geht man am besten so vor, dass man auf eine Platte im Abstand von 4 cm dasselbe mehrmals auftropft. Man kann jetzt durch vorsichtiges Auffliessenlassen von verschiedenen Lösungsmitteln auf die einzelnen Punkte sehr rasch feststellen, mit welchen derselben das Substanzgemisch die beste Trennung zeigt. *Stahl* hat folgende eluotrope Reihe angegeben (in Zunahme der eluierenden Wirkung): Hexan, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Methylenchlorid, Chloroform, Aether, Essigester, Aceton, Propanol, Aethanol, Methanol und Pyridin. Falls diese Lösungsmittel allein nicht zum Ziele führen, so kann natürlich mit Gemischen derselben gearbeitet werden. Organische Säuren zeigen z.B. in neutralen Lösungsmitteln Assoziationserscheinungen, die durch Zusatz niedermolekularer Säuren wie Ameisen- oder Essigsäure aufgehoben werden können. Stark polare Substanzen können durch Erhöhung des Wassergehaltes des Lösungsmittels oder auch durch Stehenlassen der Silikagelplatten zur Wanderung gebracht werden. Bei höherem Wassergehalt des Lösungsmittels wirkt das Silikagel nicht mehr als Adsorptionsmittel, sondern die Substanzen werden zwischen dem Lösungsmittel und dem am Silikagel adsorbierten Wasser verteilt. Es sind hier natürlich graduelle Uebergänge von der Adsorption zur Verteilung möglich. Die Ergebnisse sind auf eine Silikagelsäule übertragbar, indem man diese vorher mit dem zur Plattenchromatographie verwendeten Lösungsmittel wäscht. Die Laufzeit der Plattenchromatogramme beträgt in den meisten Fällen nicht mehr als 30 Minuten.
7. Sichtbarmachung der Stoffe:
 - a) Die meisten organischen Substanzen lassen sich durch Reaktion mit konz. Schwefelsäure in der Hitze verkohlen und damit nachweisen.
 - b) Oxydierbare Verbindungen ergeben beim Besprühen mit stark verdünnter, saurer Kaliumpermanganatlösung weisse Flecken auf rosarotem Hintergrund.
 - c) Alle in der Papierchromatographie verwendeten spezifischen Reagenzien können auch bei der Dünnschichtchromatographie gebraucht werden.

Als Beispiel möchte ich eine an unserem Institut von den Herren *Bickel* und *Vuilleumier* im Zusammenhang mit Untersuchungen über den Stoffwechsel körperfremder Verbindungen an Metaboliten des Medomins durchgeführte Trennung zeigen. Nach Gaben von radioaktivem Medomin tritt praktisch die

gesamte Menge der Aktivität im Harn auf. Die Papierchromatographie der Harnextrakte ergibt vier Maxima der Aktivität, die Metaboliten I und II und zwei schwache, nämlich III und IV. In diesem Zusammenhang interessiert uns nur der Metabolit I, der von *Pulver*¹⁹⁾ und von *Bickel*²⁰⁾ als Cycloheptenonyl-äthyl-barbitursäure identifiziert wurde. Die Substanz zeigt einen Schmelzpunkt von 214 bis 217° und verhält sich papierchromatographisch homogen. Bei der Dünnschichtchromatographie an Silikagel und abs. Aether, enthaltend 1,6 % Essigsäure, ergab sich eine Auftrennung des Metaboliten I in zwei Komponenten. Die Substanz Ia mit einem Rf von 0,85 und die Substanz Ib mit einem Rf von 0,73 (siehe Abb. 1). Diese Ergebnisse konnten dann auf eine Silikagelsäule übertragen werden, indem man Kieselgel *Merck* durch Waschen mit Wasser vom feinsten Staub befreite, bei 110° trocknete und durch ein 100 mesh-Sieb vom grobkörnigen abtrennte. Als Elutionsmittel kam Aether, enthaltend 2 % Eisessig zur Verwendung. Es konnten direkt Harnextrakte aufgetragen werden. Die Fraktionen wurden wiederum mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie auf ihre Reinheit geprüft.

Abbildung 1
Auftrennung des Medomin-Metaboliten I
auf der Silikagelplatte in Ia und Ib
Elutionsmittel 1,5 % Essigsäure in Chloroform



Der Metabolit Ia in reiner Substanz, Schmelzpunkt 224° C, erwies sich durch CH-Analyse und Oxydation mit Kaliumpermanganat mit der von *Pulver* aufgestellten Formel identisch (Abb. 2).

Metabolit Ib schmilzt bei 184° C und kann aus Ia durch Reduktion nach *Meerwein-Ponndorf* synthetisiert werden. Er besitzt die gleiche Struktur wie Ia bis auf eine zum Alkohol reduzierte Ketogruppe. Man sieht also, wie auf diesem Wege eine als einheitlich betrachtete Substanz sich in zwei Komponenten ähnlicher Struktur auftrennen liess. Ein weiteres Beispiel der Anwendung der

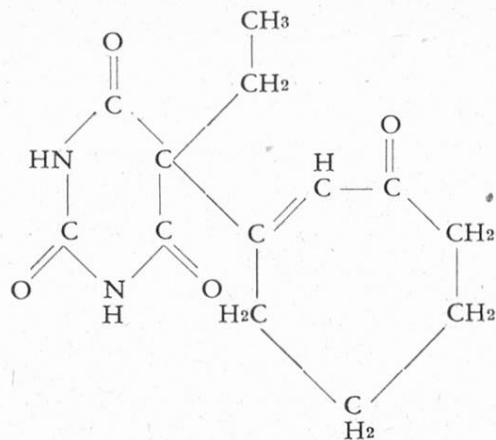


Abbildung 2
Metabolit Ia

5 Aethyl-5-[3'-oxo- Δ^1 -cycloheptenyl]-Barbitursäure

Dünnschichtchromatographie ist folgendes: Wir haben bei Untersuchungen über den Stoffwechsel methylverzweigter Verbindungen ein in Stellung 3 in der Methylgruppe ^{14}C -signiertes Dihydrogeraniol dargestellt (Abb. 3) und dasselbe

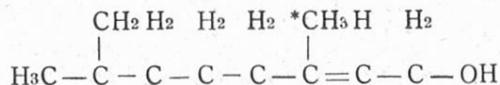
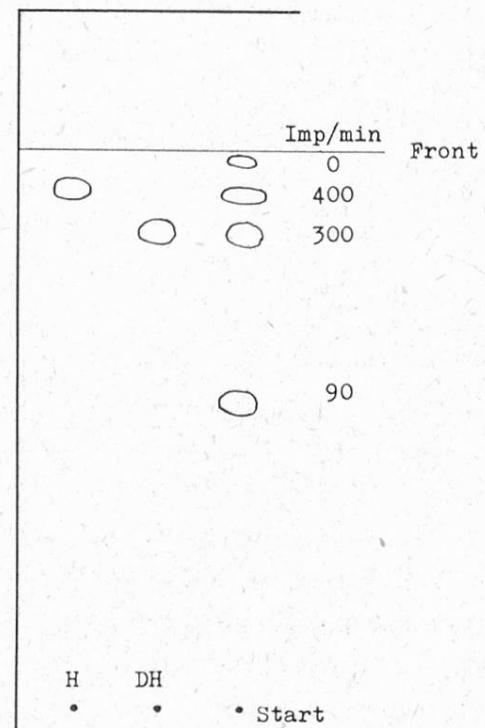


Abbildung 3
Dihydrogeraniol

Abbildung 4
Dünnschichtchromatographie
der Metaboliten
des Dihydrogeraniols
(3-Methyl C14)

Elutionsmittel 3 % Essigsäure in Chloroform

H = Hildebrandtsäure
DH = Dihydrohildebrandtsäure



an Ratten verabreicht. Neben einer Veratmung von ungefähr 20 % lässt sich der Rest der Aktivität im Harn auffinden. Nach saurer Hydrolyse und Extraktion mit Aether wurde an einer Silikagelplatte chromatographiert. Lösungsmittel war Chloroform mit 3 % Eisessig. Die Entwicklung mit Kaliumpermanganat ergab 4 Flecken (Abb. 4), davon waren 2 stark radioaktiv. Als Vergleichssubstanz wurden Dihydrohildebrandt- und Hildebrandtsäure laufen gelassen (Abb. 5). Dieselben zeigten die gleichen Rf-Werte wie die beiden stark aktiven Flecken, so

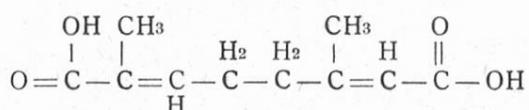


Abbildung 5
Hildebrandtsäure

Trägerstoffe und Elutionsmittel für die Dünnenschichtchromatographie verschiedener Stoffklassen

Substanz	Trägerstoffe	Lösungsmittel	Literatur
Amine	Silikagel	Aethanol-NH ₃	22
Aminosäuren	Al ₂ O ₃	Pyridin-H ₂ O	
	Silikagel	Butanol-Aethanol-H ₂ O	23, 26
	Silikagel + Puffer	2 dim. Propanol-H ₂ O oder Phenol-H ₂ O	22
Alkaloide	Kieselgel	2 dim. Aethanol oder Aethanol-NH ₃	21
	Silikagel	Heptan, Benzol	24
	Zellulose	Methanol-Methyläthylketon	25
Antioxyd.	Silikagel	CHCl ₃ -MeOH, Benzol	16
Aether. Oele-	Silikagel	Formamid	22
Terpene	Silikagel	Benzol, Toluol, Chloroform	28
Carotinoide	Silikagel	Benzol	29
	Silikagel	Benzol	30
Farbstoffe	Al ₂ O ₃	Hexan-Essigester	31, 7
	Al ₂ O ₃	Hexan-Aether	32
	Al ₂ O ₃	Essigester-Hexan	33
Lipide	Silikagel	Butanol-Aethanol-H ₂ O	34
Peroxyde org.	Silikagel	Aethanol-H ₂ O	11
Phenole	Silikagel	-	12
Purine	Silikagel	Aether-Petroläther	35
Naturprodukte	Silikagel	Benzol	14
Pyrethrine	Silikagel	Benzol	16
Sterine	Silikagel	CHCl ₃ -Aethanol	22
		Benzol-Methanol	15
		Benzol-Methyläthylketon	17
		Benzol-Essigester u.a.	22
		Essigester-Cyclohexan	27, 18

dass man vermuten darf, die Hauptmetaboliten des Dihydrogeraniols in den beiden Dicarbonsäuren gefunden zu haben. Hier zeigt sich auch die ausgezeichnete Trennwirkung der Silikagelplatten, da sich ja die beiden Säuren bei 10 Kohlenstoffatomen nur durch eine Doppelbindung unterscheiden.

Die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten zeigt die Tabelle, aus der man vor allem ersehen kann, dass mit der Dünnschichtchromatographie sowohl adsorptiv, z.B. Aluminiumoxyd, oder auch mittels Verteilung gearbeitet werden kann. Letzteres konnten Brenner und Mitarbeiter²¹⁾ für die Aminosäuren in einer schönen Arbeit zeigen.

Die Vorteile der Methode sind zusammengefasst:

1. ausserordentlich rasches Arbeiten
2. sehr gute Trenneffekte
3. leichte Uebertragung auf Säulen
4. Entwicklung mit allen Reagenzien.

Literatur

- ¹⁾ J. Boldingh, Exp. **4**, 270 (1948).
- ²⁾ J. G. Kirchner, G. J. Keller, J. Am. Chem. Soc. **72**, 1867 (1950).
- ³⁾ I. E. Bush, Nature **166**, 445 (1950).
- ⁴⁾ N. A. Ismailov, M. S. Shraiber, Farmatsija Nr. 3, 1 (1938).
- ⁵⁾ T. I. Williams, Introduction to Chromatography, Blackie and Son, Glasgow, p. 36 (1947).
- ⁶⁾ J. E. Meinhard and N. F. Hall, Analyt. Chem. **21**, 185 (1948).
- ⁷⁾ J. G. Kirchner, J. M. Miller and G. J. Kelter, Analyt. Chem. **23**, 420 (1951).
- ⁸⁾ J. M. Miller, J. G. Kirchner, Anal. Chem. **25**, 1107 (1953).
- ⁹⁾ J. M. Miller, J. G. Kirchner, Anal. Chem. **25**, 2002 (1954).
- ¹⁰⁾ M. Mottier, diese Mitt. **43**, 118 (1952).
- ¹¹⁾ M. Mottier und M. Potterat, diese Mitt. **47**, 372 (1956).
- ¹²⁾ H. Lagoni und A. Westmann, Milchwissenschaft **10**, 360 (1955).
- ¹³⁾ E. Stahl, Pharmazie **11**, 633 (1956).
- ¹⁴⁾ E. Stahl, Chem. Ztg. **82**, 323 (1958).
- ¹⁵⁾ E. Stahl, Parf. und Kosmetik **2**, 564 (1958).
- ¹⁶⁾ E. Stahl, Arch. für Pharmazie **292**, 411 (1959).
- ¹⁷⁾ E. Stahl, Arch. für Pharmazie **293**, 531 (1960).
- ¹⁸⁾ E. Stahl, Pharm. Rund. **1**, Nr. 2, 1 (1959).
- ¹⁹⁾ R. Pulver, Schweiz. med. Wschr. **73**, 124 (1943).
- ²⁰⁾ Dissertation im Druck.
- ²¹⁾ M. Brenner und A. Niederwieser, Exp. **16**, 378 (1960).
- ²²⁾ K. Teichert, E. Mutschler, H. Rochelmeyer, Apothek. Ztg. **100**, 283 (1960).
- ²³⁾ M. Mottier und M. Potterat, diese Mitt. **49**, 454 (1958).
- ²⁴⁾ E. Mutschler und H. Rochelmeyer, Arch. Pharmaz. **292**, 449 (1959).
- ²⁵⁾ F. Schlemmer und E. Link, Pharmaz. Ztg. **104**, 1349 (1959).
- ²⁶⁾ A. Seher, Fette und Seifen **61**, 345 (1959).
- ²⁷⁾ M. Barbier, H. Jäger, H. Tobias und E. Wyss, Helv. chim. Acta **42**, 2440 (1959).
- ²⁸⁾ M. Potterat und M. Mottier, diese Mitt. **44**, 192 (1953).

- ²⁹⁾ H. D. Wulff und E. Stahl, Naturw. **47**, 114 (1960).
- ³⁰⁾ Ch. Brieskorn und E. Wenger, Arch. Pharmaz. **293**, 21 (1960).
- ³¹⁾ R. H. Reitesma, Anal. Chem. **26**, 960 (1954).
- ³²⁾ E. Demole, J. Chrom. **1**, 30 (1958).
- ³³⁾ A. Winterstein, B. Hegedüs, Chimia **14**, 18 (1960).
- ³⁴⁾ M. Mottier und M. Potterat, Anal. chim. Acta **13**, 46 (1955).
- ³⁵⁾ H. K. Mangold, Fette und Seifen **61**, 879 (1959).
- ³⁶⁾ E. Nürnberg, Arch. Pharmaz. **292**, 617 (1959).

Diskussion

A. Prabucki: Ist die quantitative Auswertung der Dünnschichtchromatographie möglich?

Dr. Wagner: Im allgemeinen ist die quantitative Auswertung der Dünnschichtchromatographie möglich. Schlechte Elution ist meist auf eine mangelhafte Gipsschicht zurückzuführen.

Kurzvortrag: *J. Eichenberger* und *L. Gay*, Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich:

Zur semiquantitativen Bestimmung von Rückständen systemischer Insektizide in Pflanzenmaterial mit Hilfe der Papierchromatographie

Einleitung

Die systemischen Insektizide vom Typus der organischen Phosphate und Thiophosphate dringen leicht in den pflanzlichen Organismus ein, wo sie relativ rasch abgebaut werden. Als Zwischenstufen des Abbaus entstehen sogenannte *Metabolite*, meistens Oxydationsprodukte, welche ebenfalls eine insektizide Wirksamkeit besitzen. Die systemischen Insektizide, bzw. ihre Metabolite sind charakterisiert durch ihr Löslichkeitsverhalten: sie sind löslich in organischen Lösungsmitteln und außerdem noch mehr oder weniger gut löslich in Wasser. Infolge ihrer Wasserlöslichkeit werden sie mit dem Saftstrom in der Pflanze transportiert und verbreitet. Daraus erklärt sich, dass die systemischen Insektizide vor allem zur Bekämpfung saugender Schädlinge (Blattläuse, Rote Spinne) mit Erfolg eingesetzt werden. Es muss ferner erwähnt werden, dass die am Warmblüter bestimmte akute perorale Toxizität der Metabolite oft nicht sehr verschieden ist von derjenigen der zugehörigen Insektizide, manchmal aber auch grösser sein kann als jene. An eine Analysenmethode zur Bestimmung derartiger Spritzrückstände ist daher die Anforderung zu stellen, dass sie sowohl die applizierten Wirkstoffe als auch deren toxischen Metabolite mit genügender Empfindlichkeit erfassen sollte. Wegen des raschen Abbaus der Rückstände und der Toxizität der Wirkstoffe ist eine untere Bestimmbarkeitsgrenze von 0,1 ppm (Wirkstoff im Pflanzenmaterial) erwünscht.

Zur Ermittlung der Abbaugeschwindigkeit systemischer Insektizide in Früchten und Gemüse werden in der Literatur hauptsächlich die *Tracer*-Methode und ferner bei einigen Wirkstoffen auch biochemische, chemische und biologische Methoden aufgeführt. Während zur wissenschaftlichen Abklärung des Abbauverhaltens eines Wirkstoffs die hochempfindliche *Tracer*-Methode entscheidende Beiträge leistet, sind wir bei der Auswertung grösserer Feldversuche ausschliesslich auf die übrigen Methoden angewiesen.

Die bekannte biochemische Nachweis- und Bestimmungsmethode für organische Phosphorsäureester und Carbamate, welche auf der Messung der Cholinesterasehemmung beruht, ist nicht spezifisch. Sie kann nur in beschränktem Masse Anwendung finden, da einzelne Insektizide selber oder aber ihre Metabolite zu schwache Inhibitoren der Cholinesterasen sind (vergleiche z.B. Methylisosystox und Metabolite, Thiometon und Metabolite), als dass auf Grund einer solchen Hemmungsreaktion eine genügend empfindliche Methode für die Rückstandsbestimmung hergeleitet werden könnte.

Biologische Methoden eignen sich hier lediglich in speziellen Fällen, weil geeignete Testinsekten für Routinebestimmungen meistens nicht zur Verfügung stehen. Rogorrückstände lassen sich nach *Bazzi* und Mitarbeiter³⁾) im Kontakttestverfahren mit *Drosophila melanogaster* und Endothionrückstände nach *Desmoras*⁸⁾ mit den Larven der Mittelmeerfruchtfliege (*Ceratitis capitata*) bestimmen. Inwieweit auch Metabolite durch diese Methoden quantitativ erfasst werden, geht aus den Untersuchungen nicht hervor. Metaisostox- und Thiometonrückstände werden nach unseren eigenen Versuchen⁹⁾ mit dem Drosophilakontakttest nicht quantitativ erfasst, da die Metabolite, die Sulfoxide und Sulfone, zuwenig wirksam sind; aus dem gleichen Grund konnte auch der Lichtreiztest mit Larven von *Aedes aegypti*¹⁰⁾⁹⁾ keine Anwendung finden.

Auch der biologische Test stellt keine spezifische Methode dar. Es bleiben somit die chemischen Bestimmungsmethoden als unseres Erachtens einzige zuverlässige Verfahren zur Erfassung der Totalrückstände solcher Insektizide. In Ermangelung spezifischer chemischer Nachweisreaktionen bestehen die beiden Möglichkeiten, entweder die Wirkstoffe und ihre Metabolite in den einzelnen Fraktionen eines speziellen Extraktreinigungsverfahrens z.B. mittels der empfindlichen Phosphatbestimmungsreaktion nachzuweisen, wie das von *Laws* und *Webley*¹¹⁾ im Falle der Bestimmung der Metaisostoxrückstände durchgeführt worden ist, oder aber ein papierchromatographisches Verfahren zu wählen.

Die *papierchromatographische Methode* hat den grossen Vorteil, dass sie zu einem semiquantitativen Routineverfahren ausgearbeitet werden kann, welches den spezifischen Nachweis sowohl der einzelnen Insektizide als auch deren Metaboliten ermöglicht. *Jucker*¹⁾ hat als erster Autor ein solches Verfahren zur Bestimmung der Thiometonrückstände ausgearbeitet, welches wir durch Anwendung von Fliessmittelkombinationen nach *Bush*¹²⁾ verbessern konnten. In unserem Laboratorium sind mit dieser Methode zahlreiche Rückstandsbestimmungen in aus Thiometonfeldversuchen stammenden Proben durchgeführt worden^{9).}

Tabelle 1
Die systemischen Wirkstoffe und ihre Metabolite

Name	Wissenschaftliche Bezeichnung	Strukturformel	Chemische Eigenschaften
Methylisosystox	0,0-Dimethyl-S-aethyl-mercaptop-aethylthiolphosphat	$(\text{CH}_3\text{O})_2=\overset{\parallel}{\text{P}}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$	flüssig Sdp., 0,15 mm: 118–120° Reinheit: 98,5 % ¹⁾ ²⁾
Methylisosystox-sulfoxid (Metabolit)	0,0-Dimethyl-S-(aethyl-sulfoxyl-aethyl)-thiolphosphat	$(\text{CH}_3\text{O})_2=\overset{\parallel}{\text{P}}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\overset{\parallel}{\text{S}}-\text{C}_2\text{H}_5$	Reinheit: 96 % ²⁾ flüssig wasserlöslich
Methylisosystox-sulfon (Metabolit)	0,0-Dimethyl-S-(aethyl-sulfonyl-aethyl)-thiolphosphat	$(\text{CH}_3\text{O})_2=\overset{\parallel}{\text{P}}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\overset{\parallel}{\text{S}}-\text{C}_2\text{H}_5$	krist. Smp.: 50,5–51,5° ¹⁾ wasserlöslich Reinheit: 99 % ²⁾
Thiometon	0,0-Dimethyl-S-aethylmercaptop-aethyl-dithiophosphat	$(\text{CH}_3\text{O})_2=\overset{\parallel}{\text{P}}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\overset{\parallel}{\text{S}}-\text{C}_2\text{H}_5$	flüssig Sdp., 0,08 mm: 106–108° ¹⁾ Löslichkeit in Wasser: 0,02 %
Thiometon-sulfoxid (Metabolit)	0,0-Dimethyl-S-(aethyl-sulfoxyl-aethyl)-dithiophosphat	$(\text{CH}_3\text{O})_2=\overset{\parallel}{\text{S}}-\text{C}_2\text{H}_4-\overset{\parallel}{\text{S}}-\text{C}_2\text{H}_5$	flüssig, nicht destillierbar Löslichkeit in Wasser: ca. 3,2 % ¹⁾
Thiometonsulfon (Metabolit)	0,0-Dimethyl-S-(aethyl-sulfonyl-aethyl)-dithiophosphat	$(\text{CH}_3\text{O})_2=\overset{\parallel}{\text{S}}-\text{C}_2\text{H}_4-\overset{\parallel}{\text{O}}-\text{C}_2\text{H}_5$	krist. Smp.: 62–63° Löslichkeit in Wasser: ca. 0,08 % ¹⁾
Rogor (L 395)	0,0-Dimethyl-S-(N-methyl-carbamoylmethyl)dithiophosphat	$(\text{CH}_3\text{O})_2=\overset{\parallel}{\text{S}}-\text{CH}_2-\overset{\parallel}{\text{C}}-\text{NHCH}_3$	krist. Smp.: 47,3° C (Smp.: 51–52° ³⁾) Löslichkeit in Wasser: 2,5 %
Rogor-Metabolit S 31	0,0-Dimethyl-S-(N-methyl-carbamoylmethyl)thiolphosphat	$(\text{CH}_3\text{O})_2=\overset{\parallel}{\text{S}}-\text{CH}_2-\overset{\parallel}{\text{C}}-\text{NHCH}_3$	flüssig, nicht rein Löslichkeit in H ₂ O: unbeschränkt ⁴⁾
Endothion (7175 RP)	0,0-Dimethyl-S-(methyl-2-methoxy-5-pyron-4)thiolphosphat	$(\text{CH}_3\text{O})_2=\overset{\parallel}{\text{S}}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$	krist. Smp.: 90–91° ⁵⁾ wasserlöslich
Phosphamidon (C 570)	2-Chlor-2-diaethylcarbamoyl-1-methylvinylidimethylphosphat	$(\text{CH}_3\text{O})_2=\overset{\parallel}{\text{P}}-\text{O}-\overset{\parallel}{\text{C}}-\text{C}=\text{C}-\overset{\parallel}{\text{C}}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	flüssig Sdp., 1,5 mm: 162° gut wasserlöslich ⁶⁾

Hochstehende Zahlen mit Klammern beziehen sich auf die Literatur

Nach unseren Erfahrungen können mit dieser Methode noch 0,02 ppm Thiometonsulfoxyd und 0,04 ppm Thiometonsulfon im Pflanzenmaterial nachgewiesen werden. Voraussetzung dazu ist, dass die aus den Pflanzenproben hergestellten Extrakte sorgfältig von störenden pflanzlichen Extraktivstoffen gereinigt werden.

Im Zusammenhang mit der Durchführung von *Marktkontrollen auf Spritzrückstände systemischer Insektizide*¹⁵⁾ interessierte uns die Frage, inwieweit die Methode von Jucker sich auch zur Bestimmung einer Reihe weiterer systemischer Wirkstoffe des genannten Typs eignete. Zu diesem Zwecke wurden Versuche mit den in *Tabelle 1* aufgeführten Aktivsubstanzen durchgeführt. Da sich die Extraktreinigungsmethode von Jucker zur Bestimmung einzelner dieser Wirkstoffe nicht als geeignet erwies, wurden zwei neue Extraktreinigungsverfahren ausgearbeitet, welche eine semiquantitative papierchromatographische Rückstandsbestimmung aller in die Untersuchung einbezogenen Wirkstoffe und Metaboliten ermöglichen. Eine Identifizierung der einzelnen Insektizide in Proben unbekannter Vorgeschichte wird möglich auf Grund ihrer Charakterisierung durch die Rf-Werte, welche mit verschiedenen Fliessmittelsystemen erhalten werden, durch die Nachweisreaktion auf dem Papierchromatogramm, durch den Nachweis ihrer Metaboliten und durch das Löslichkeitsverhalten.

Das beschriebene Bestimmungsverfahren wurde bisher erst an einer kleinen Anzahl verschiedener Pflanzenmaterialien erprobt. Erweiterte Erfahrungen werden zeigen, inwieweit die Cleanup-Verfahren durch zusätzliche Reinigungsschritte zu verbessern sind.

Die Extraktions- und Extraktreinigungsmethoden

Die Methode Jucker

Die Extraktion des Pflanzenmaterials erfolgt mit Benzol oder Methylenchlorid in Gegenwart von wasserfreiem Natriumsulfat. Der Rohextrakt wird eingedampft, der Eindampfrückstand vom Lösungsmittel möglichst vollständig befreit und mit Acetonitril aufgenommen¹³⁾. Der Acetonitrilauszug wird an einer Aluminiumoxydkolonne gereinigt, wobei mit Acetonitril eluiert wird. Der gereinigte Acetonitrilauszug wird zur Trockne eingedampft. Der Eindampfrückstand wird in Petroläther gelöst und die Wirkstoffe mit Wasser ausgeschüttelt. Der wässrige Auszug wird mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Chloroformextrakt wird auf ein kleines Volumen eingeengt und mit Aceton auf ein definiertes Endvolumen gebracht. Eine Arbeitsvorschrift findet sich im Experimentellen Teil dieser Arbeit, vgl. Abschnitt 4.

Ausser dem Thiometon und seinen Metaboliten (Sulfoxyd und Sulfon) durchläuft auch das Rogor dieses Verfahren mit sehr guter Ausbeute. Dagegen eignet sich das Verfahren nicht zur quantitativen Isolierung des Methylisosystox und seiner Metaboliten (Sulfoxyd und Sulfon) und schon gar nicht zur Isolierung des Rogormetaboliten S 319) wie aus der *Tabelle 2* hervorgeht.

Tabelle 2

Eignung der Aufarbeitungsmethoden Jucker, 10 und 11 für den Nachweis und die Bestimmung der systemischen Insektizide in Pflanzenmaterial auf Grund der Ausbeute

Wirkstoff (= Abkürzung)	Ungefährre Ausbeute in % der zum Pflanzenmazerat zugesetzten Wirkstoffmenge *)			
	Methode Jucker	Methode 10		Methode 11
		a-Phase	b-Phase	
Methylisosystox (IMS)	10-20 max. IMSSO	50-70 IMSSO	20-40 IMSSO	ca. 100 IMSSO (IMS Spuren)
Methylisosystox- sulfoxid (IMSSO)	5-20 max. IMSSO	40-75 IMSSO	40-60 IMSSO	ca. 100 IMSSO
Methylisosystox- sulfon (IMSSO ₂)	10 max. **) IMSSO ₂	60-90 IMSSO ₂	0 IMSSO ₂	ca. 100 IMSSO ₂
Thiometon (ThM)	80-100 ThMSO + 5-20 ThMSO ₂		nicht geprüft	ca. 40 ThMSO (1 Versuch)
Thiometon- sulfoxid (ThMSO)	ca. 100 ThMSO		nicht geprüft	60-100 ThMSO (1 Versuch)
Thiometonsulfon (ThMSO ₂)	80-100 ThMSO ₂		nicht geprüft	nicht geprüft
Rogor (R)	80-100 (R)	ca. 100 (R)	Spuren (R)	ca. 100 (R)
Rogor-Metabolit S 31 (S)	Spuren (S)	0 (S)	ca. 100 (S)	65-100 (S)
Endothion (En)	nicht geprüft	75-100 (En)	0-45 (En)	70-100 (En)
Phosphamidon (Pho)	nicht geprüft	80-100 (Pho)	0 (Pho)	80-100 (Pho)

*) Zugesetzte Wirkstoffmengen: in ppm bezogen auf Pflanzenmaterial

Methode	IMS	IMSSO	IMSSO ₂	ThM	ThMSO	ThMSO ₂	R	S	En	Pho
Jucker	1	0,1-1	2	1	0,1	0,1	1	1	-	-
10	0,1	0,1	0,1	-	-	-	0,1-0,5	0,1-0,5	0,1	0,1
11	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	-	0,1	0,1-2	0,1	0,1

**) Nur bei 2 ppm Wirkstoff im Pflanzenmaterial nachgewiesen.

Der Zusatz der Wirkstoffe erfolgte zum Brei unbehandelten Pflanzenmaterials.

Das Methylisosystox erscheint im Endextrakt bzw. auf dem Chromatogramm als Methylisostoxsulfoxid in einer Ausbeute von maximal 10 bis 20 %. Zum Pflanzenbrei zugesetztes Methylisosystoxsulfoxid durchläuft das Reinigungsverfahren mit maximal 5 bis 20 % Ausbeute. Eine Oxydation zum Sulfon wurde nicht beobachtet. Das Sulfon, zum Pflanzenbrei zugesetzt, ergab ebenfalls keine bessere Ausbeute.

Das Methylisosystox wird schon auf dem Papier relativ leicht in sein Sulfoxid aufoxidiert.

Auch der Wirkstoff Thiometon, der in der lebenden Pflanze rasch in sein Sulfoxid und Sulfon umgewandelt wird, unterliegt dieser Oxydation ebenfalls während des Analysengangs. Versuche mit Äpfeln, Salat und Luzerne zeigten, dass nur etwa 5 bis 20 % des Thiometons in sein Sulfon, dagegen etwa 80 bis 100 % in sein Sulfoxid umgewandelt werden. Die Oxydation des Thiometons zum Sulfoxid erfolgt so leicht, dass sie nicht einmal im Modellversuch ohne Pflanzenmaterial und beim Arbeiten unter möglichst weitgehendem Ausschluss des Luftsauerstoffs ganz verhindert werden konnte. Die Tatsache, dass das Thiometon aus seiner Lösung im Petroläther – im Modellversuch wurde der Wirkstoff der Petrolätherphase zugesetzt – nur in sehr geringen Anteilen in die Wasserphase übergeht (vgl. Cleanup-Verfahren), hat somit keine praktische Bedeutung bei der Rückstandsbestimmung.

Das Thiometonsulfoxid und das Thiometonsulfon, zum Pflanzenbrei zugesetzt, durchlaufen das Extraktions- und Extrakteinigungsverfahren mit sehr guter Ausbeute.

Die von Jucker aus Tradeskantien isolierten weiteren Metabolite des Thiometons, das Methylisosystoxsulfoxid und das entsprechende Sulfon konnten wir mit der beschriebenen Methode bisher in keiner aus einem Feldversuch mit Thiometon stammenden Probe nachweisen.

Modellversuche mit und ohne Pflanzenmaterial weisen darauf hin, dass das Methylisosystoxsulfoxid, das Methylisosystoxsulfon und der Rogor-Metabolit S 31 sich nur schwer aus der in das Reinigungsverfahren eingeschalteten Aluminiumoxydkolonne mit Acetonitril eluieren lassen. Wie aus Tabelle 1 zu entnehmen ist, haben alle drei Verbindungen die Struktur eines Thiolphosphates. Dagegen haben das Thiometonsulfoxid, das Thiometonsulfon und das Rogor die Struktur eines Dithiophosphates. Die zuletzt genannten Verbindungen lassen sich, wie wir gesehen haben, mit Acetonitril leicht aus der Aloxkolonne eluieren. Es wäre durch ergänzende Versuche noch abzuklären, inwieweit diese Adsorptionsunterschiede durch die verschiedenartige Struktur der beiden Verbindungsreihen bedingt ist.

Der Reinigungsschritt über die Aloxkolonne (Acetonitril) hat nun gerade den Vorteil, dass gewisse pflanzliche Extraktivstoffe, welche die nachfolgende Reinigungsstufe durch Bildung stabiler Emulsionen in empfindlicher Weise stören,

sowie ferner auch kleine Mengen vorwiegend gelber Pigmente aus den Extrakten entfernt werden. Da verschiedene mit Rogor und dem Rogormetaboliten S 31 durchgeführte Modellversuche, die einen Ersatz des Aluminiumoxydes durch ein anderes Adsorptionsmittel bzw. einen Ersatz des Acetonitrils durch ein anderes Lösungsmittel anstrebten, zu keiner Verbesserung der Methode führten, wurde schliesslich auf eine Reinigung der Extrakte durch eine Adsorptionskolonne verzichtet und die beiden folgende Cleanup-Verfahren ausgearbeitet, bei welchen ein Teil der pflanzlichen Extraktivstoffe, die die papierchromatographische Rückstandsbestimmung stören könnten, ausgefällt werden. (Die beiden Methoden wurden in unserem Laboratorium als «Methode 10» und «Methode 11» bezeichnet. Aus praktischen Gründen behalten wir in der vorliegenden Arbeit diese Bezeichnungen bei.)

Methode 10

Die Extraktion des Pflanzenmaterials erfolgt analog der Methode *Jucker*. Der Eindampfrückstand des Methylenchlorid-Rohextrakts wird in Acetonitril aufgenommen und die filtrierte Lösung mit $\frac{1}{4}$ Volumen Wasser verdünnt. Die Ausfällung wird abfiltriert und das Filtrat durch Eindampfen vom Acetonitril befreit. Der wässrige Rückstand wird durch Zusatz von Natriumsulfat und Hyflo-Super-Cel geklärt und filtriert. Die erhaltene wässrige Lösung wird durch Ausschütteln mit Chloroform von den gelösten Wirkstoffen befreit, und zwar in solcher Weise, dass zwei Chloroformextrakte («a-Phase» und «b-Phase») erhalten werden, welche die einzelnen Wirkstoffe auf Grund ihrer Verteilungskoeffizienten in unterschiedlichen Mengen enthalten, vgl. Tabelle 2. Die Eindampfrückstände dieser Extrakte werden über das System «Hexan(acetonitril-gesättigt)-Wasser-Chloroform» weiter gereinigt. Die beiden konzentrierten Endextrakte werden mit Aceton auf ein bestimmtes Volumen verdünnt. Sie sind nahezu bis ganz farblos. Für Routinebestimmungen einzelner Wirkstoffe kann ein abgekürztes Verfahren gewählt werden.

Eine Arbeitsvorschrift ist im Experimentellen Teil dieser Arbeit unter Abschnitt 2 enthalten.

Die Ausbeuten der einzelnen Wirkstoffe in der «a-Phase» und in der «b-Phase» sind in der Tabelle 2 zusammengestellt *).

Das *Rogor*, zum Pflanzenbrei zugesetzt, wird praktisch vollständig in der «a-Phase» wiedergefunden, während der *Metabolit S 31* mit sehr guter Ausbeute in der «b-Phase» anfällt und in der «a-Phase» nicht nachgewiesen werden konnte. Nur in der «a-Phase» erscheinen – mit guter Ausbeute – das *Phosphamidon* und das *Methylisosystoxsulfon*. Das *Methylisosystox* erscheint als *Sulfoxyd* in beiden Phasen, zusammen in guter Ausbeute. Zum Brei zugesetztes *Methylisosystoxsulfoxyd* verhält sich praktisch in gleicher Weise wie das *Methylisosystox*.

*) Die Angaben beziehen sich auf die geprüften Konzentrationsbereiche der Wirkstoffe im Pflanzenmaterial.

Das *Endothion* bevorzugt die «a-Phase», erscheint aber auch in der «b-Phase». Das Verhalten des Thiometons und seiner Metaboliten beim Aufarbeiten des Rohextrakts mit dieser Methode wurde noch nicht geprüft, doch darf wohl auch hier eine gute Gesamtausbeute erwartet werden, wobei das Thiometon in den Endextrakten als Sulfoxid und eventuell als Sulfon erscheinen wird.

Für Routinebestimmungen von Rückständen in mit Rogor gespritztem Pflanzenmaterial wird man mit Vorteil beide Phasen getrennt analysieren. Bei der Routinebestimmung von Phosphamidonrückständen kann man sich dagegen auf die Untersuchung der «a-Phase» beschränken.

Bei der Rückstandsbestimmung von mit Methylisosystox oder *Endothion* gespritztem Pflanzenmaterial können die Phasen getrennt untersucht werden, oder man benützt eventuell das abgekürzte Cleanup-Verfahren (Experimenteller Teil, Abschnitt 2 d).

Methode 11

Die Extraktion des Pflanzenmaterials erfolgt durch Mazeration unter Methanol. Der Rohextrakt wird bis zu einem wässrigen Rückstand im Vakuum eingedampft. Der letztere wird hierauf mit NaCl gesättigt und eine entstehende Fällung abfiltriert. Das durch die Pigmente dunkel gefärbte Filtrat wird mit Chloroform ausgeschüttelt, wobei die Hauptanteile der Pigmente in der Salzlösung zurückbleiben. Der Chloroformextrakt wird mit Na₂SO₄ anhydricum und mit Tierkohle intensiv geschüttelt zur Trocknung und weiteren Entfärbung, filtriert und auf ein kleines Volumen eingedampft. Man verdünnt mit Aceton auf ein bestimmtes Volumen oder reinigt den vom Chloroform vollständig befreiten Eindampfrückstand weiter über das System «Hexan(acetonitrilgesättigt)-Wasser-Chloroform». Vgl. Arbeitsvorschrift im Experimentellen Teil, Abschnitt 3.

Die mit dieser Methode erzielten Ausbeuten der verschiedenen Wirkstoffe sind als gut bis sehr gut zu bezeichnen (vgl. Tab. 2).

Das Verfahren erfordert einen geringeren Arbeitsaufwand als Methode 10. Die Extrakte sind jedoch im allgemeinen eher etwas weniger gut gereinigt als bei der letztgenannten Methode. Die Methode 11 hat bereits befriedigende Dienste geleistet bei der Durchführung von Marktcontrollen auf Spritzrückstände.

Die Papierchromatographie der Endextrakte (vgl. Experimenteller Teil, Abschnitt 6)

Aliquote Teile der Endextrakte werden im Spitzglas auf ein sehr kleines Volumen eingedampft bzw. eingedunstet und das Restvolumen mit Hilfe einer Kapillarpipette quantitativ auf einen Bogen nicht imprägnierten Whatman-1-Papiers aufgetragen. Ein ziemlich rasches Arbeiten ermöglicht eine mit Infrarotlampen beheizte *Auftragebank* (vgl. Abb. 1).

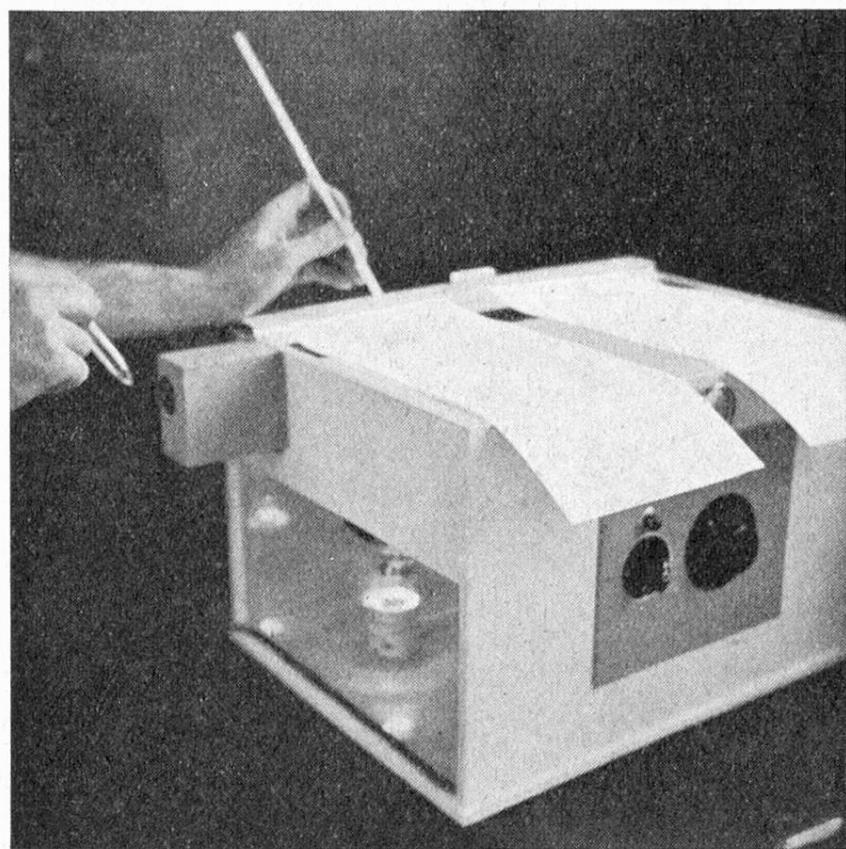


Abbildung 1

Auftragebank für Papierchromatographie

Gehäuse inwendig mit Aluminiumfolie ausgekleidet. Ausrüstung mit 3 Infrarot-Lampen und Thermostat *)

(Skizze dazu siehe Seite 432)

Chromatographiert wird absteigend mit den *Bush-Systemen* B 1 und B 4, ferner mit den von uns zusammengestellten Fliessmittelkombinationen E 1, E 2, E 4 sowie auch mit dem Fliessmittelgemisch n-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:1) (vgl. Tab. 9).

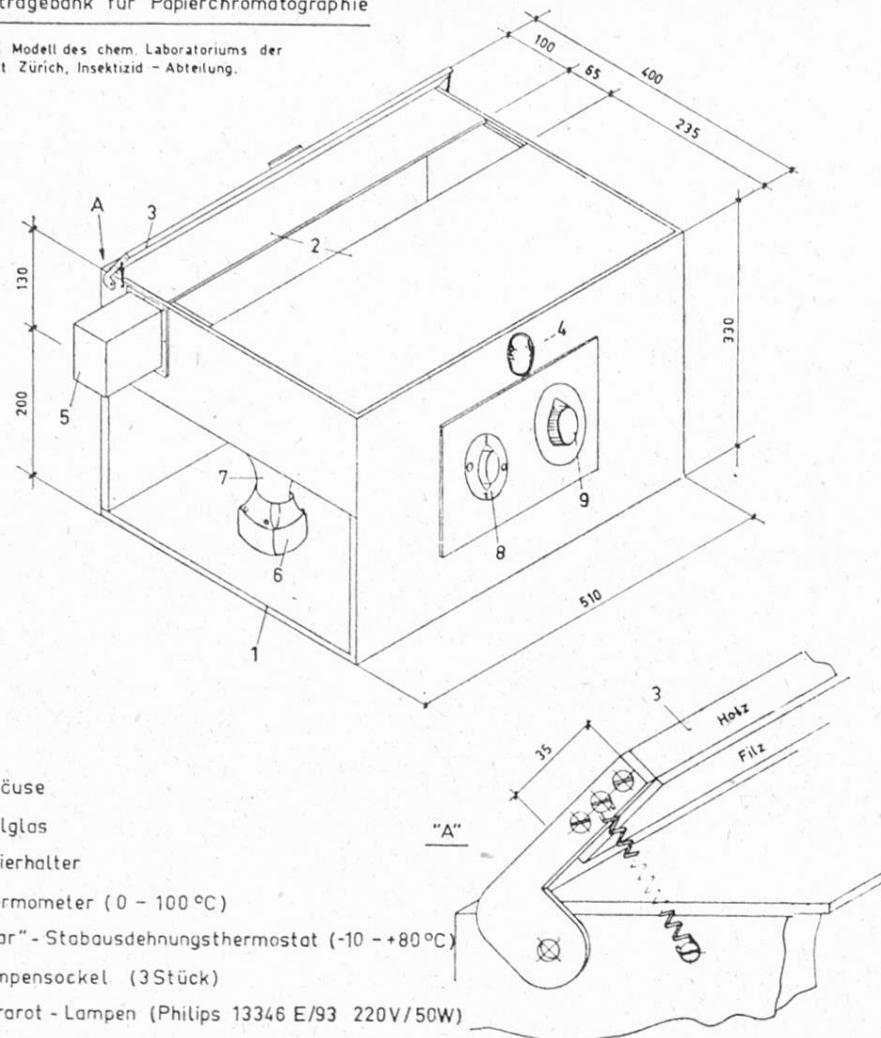
Durch das Wegfallen der Imprägnierung des Papiers bei der Verwendung derartiger wässriger Systeme werden innerhalb gewisser Streuungen reproduzierbare Rf-Werte erhalten (Voraussetzung ist ein Arbeiten bei konstanter Temperatur), was für die Identifizierung der Wirkstoffe in Proben unbekannter Vorgeschichte von Bedeutung ist (vgl. Tab. 3).

Als Nachweisreagentien werden das *Kaliumhexajodoplatinatreagens* (*Winegard; Mühlemann und Tietz*) und ferner das *Blautetrazolium* verwendet (vgl. Experimenteller Teil, Abschnitt 6 c).

*) Unserem Mechaniker, Herrn *Alfred Meier*, sei an dieser Stelle für die Herstellung des Apparates unser herzlicher Dank ausgesprochen.

Auftragebank für Papierchromatographie

nach Modell des chem. Laboratoriums der
Stadt Zürich, Insektizid - Abteilung.



- 1 Gehäuse
- 2 Opalglas
- 3 Papierhalter
- 4 Thermometer ($0 - 100^\circ\text{C}$)
- 5 "Jvar" - Stabausdehnungsthermostat ($-10 - +80^\circ\text{C}$)
- 6 Lampensockel (3 Stück)
- 7 Infrarot - Lampen (Philips 13346 E/93 220V/50W)
- 8 Ein - Aus Schalter
- 9 Potentiometer (100Ω 1,7A)

Ausführung:

Boden und Wände aus Sperrholz 10 mm.
Gehäuse inwendig mit Aluminiumfolie ausgekleidet.

Durch 1stündigiges Erhitzen bei 80°C kann der Anwendungsbereich des Kaliumhexajodoplatinatreagens erweitert und die Haltbarkeit der Chromatogramme etwas verbessert werden. Die Empfindlichkeit der Nachweisreaktionen ist in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 3
Rf-Werte (Papierchromatographie absteigend, 23° C)

Wirkstoffe und ihre Metabolite	Rf-Werte mit verschiedenen Fliessmitteln Laufrichtung der Fliessmittel senkrecht zur Papierlaufrichtung Whatman 1, nicht imprägniert			
	B 1	B 4	E 1	SP 1
Methylisosystox	0,78–0,79 *)	0,87–0,90 *)	0,86–0,91	
Methylisosystoxsulfoxid	0–0,02	0,06–0,10	0,16–0,17	0,79
Methylisosystoxsulfon	0,06–0,09	0,37–0,40	0,49–0,52	
Thiometon	0,87–0,92 *)	0,89–0,94 *)		
Thiometonsulfoxid	0,45–0,53	0,72–0,78	0,79–0,80 *)	0,90–0,91 *)
Thiometonsulfon	0,73–0,77	0,90–0,92 *)	0,87–0,88 *)	
Rogor (L 395)	0,25–0,32	0,58–0,63	0,67–0,75	0,83–0,88
Rogor-Metabolit S 31	auf Start	ca. 0,03 *	0,07–0,12 *) 0,08–0,11	0,72–0,76 *)
Verunreinigung von S 31			0,03–0,04 *)	0,21–0,26 *)
Endothion (7175 RP)	auf Start	0,09–0,10 *)	0,17–0,19 * 0,16–0,19	
Phosphamidon (C 570)	0,32–0,39	0,73–0,74 *)	0,76 *)	

Anmerkungen: *) Werte beziehen sich nur auf die direkt auf das Papier aufgetragenen Reinsubstanzen. Alle übrigen Werte wurden erhalten durch das Chromatographieren von mit Wirkstoff verstärkten Pflanzenextrakten, welche nach den Methoden Jucker, 10 oder 11 gereinigt worden sind. Die angegebenen Rf-Bereiche enthalten ca. 90 % aller so erhaltenen Einzelwerte und stimmen mit den bei den Reinsubstanzen gefundenen Rf-Werten praktisch überein.

Tabelle 4
Nachweis der Wirkstoffe auf dem Chromatogramm

Wirkstoffe	Charakterisierung der Nachweisreaktionen hinsichtlich Farbe, Empfindlichkeit und Reaktionsgeschwindigkeit (die eingeklammerten Zahlenangaben bedeuten die Wirkstoff- konzentration in Gamma)		
	K ₂ PtJ ₆ (Raumtemperatur)	K ₂ PtJ ₆ (1 Stunde 80° C)	Blautetrazolium
Endothion	(1): nach Tagen (10-40): 14 Stunden (gelb)	(0,5-1): 1-2 Stunden (2-4): 30-60 Minuten (gelb)	(0,5): 5-10 Minuten (blau)
Phosphamidon	(5-10): negativ	(5): negativ	(0,5-1): sofort, 1 Minute (blau)
Rogor	(1): 30-60 Minuten (gelb)	(1): sofort (gelb)	(10): negativ
Rogor-Metabolit S 31	(5): 3 Tage (hellgelb)	(2-3): 2 Stunden (gelb)	(1-15): negativ
Methylisosystox	(1-2): sofort (gelb)	(1-2): sofort (gelb)	(5-15): 15 Minuten (blau-violett)
Methylisosystoxsulfoxid	(0,5-1): sofort (weiss)	(0,5-1): sofort (gelblich)	(5-10): ca. 30 Minuten (blau-violett)
Methylisosystoxsulfon	(3-6): 1-2 Tage (gelb)	(1-2): 1-2 Stunden (gelb)	(5): nach 30 Minuten (blau-violett)
Thiometon	(1-2): ca. 5-10 Minuten (gelb)	(1-2): sofort (gelb)	(5-20): negativ
Thiometonsulfoxid	(0,5-1): 2 Minuten (gelb)	(0,5-1): sofort (gelb)	(20): negativ
Thiometonsulfon	(2-3): 1 Stunde (gelb)	(1): sofort (gelb)	(5): negativ

Die Identifizierung der Insektizide

Sie ist möglich auf Grund der Rf-Werte, welche mit den verschiedenen Fliessmitteln erhalten werden, sowie auf Grund der auftretenden Metaboliten (Rf-Werte). Als weitere Charakteristika dienen die Nachweisreaktion auf dem Papier (Reaktionsgeschwindigkeit, Reagentien) und – bei Anwendung der Cleanup-Methode 10 – das unterschiedliche Löslichkeitsverhalten bei der Verteilung zwischen Chloroform-Wasser. Die Rf-Werte der Aktivsubstanzen sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Man konsultiere ferner die Tabellen 2 und 4.

Unterscheidungen bei ungefähr gleichen Rf-Bereichen

- a) *Thiometonsulfoxyd / Phosphamidon*: Das Thiometonsulfoxyd reagiert mit Blautetrazolium nicht, jedoch mit K_2PtJ_6 . Beim Phosphamidon liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt.
- b) *Methylisosystox / Thiometonsulfon*: Das Methylisosystox wird beim Hängenlassen des Chromatogramms an der Luft (vor dem Chromatographieren) oder bei der Extraktreinigung zum Sulfoxyd oxydiert, welches einen anderen Rf-Wert hat als das Thiometonsulfon. Das Methylisosystox reagiert mit Blautetrazolium, das Thiometonsulfon dagegen nicht.
- c) *Methylisosystoxsulfoxyd / Endothion*: Das Methylisosystoxsulfoxyd reagiert bereits in Mengen von 0,5 bis 1 γ sofort mit K_2PtJ_6 (weisse Flecken), das Endothion dagegen erst mit grosser Verspätung (1 bis 2 Stunden nach dem Erhitzen). Das Endothion reagiert bereits in sehr kleinen Mengen nach wenigen Minuten mit Blautetrazolium, beim Methylisosystoxsulfoxyd ist diese Reaktion weniger empfindlich.
- d) *Methylisosystoxsulfoxyd / Rogor-Metabolit S 31*: Das Methylisosystoxsulfoxyd reagiert mit K_2PtJ_6 augenblicklich (weisse Flecken), S 31 erst nach dem Erhitzen. Methylisosystoxsulfoxyd erscheint in beiden Phasen der Methode 10, S 31 dagegen nur in der «b-Phase».
- e) *Methylisosystox / Thiometon* bilden immer die Sulfoxide, welche sich auf Grund ihrer Rf-Werte leicht unterscheiden lassen.
- f) *Rogor-Metabolit S 31 / Endothion*: vgl. Nachweisreaktion mit Blautetrazolium (S 31 gibt keine Reaktion, nur Endothion).
- g) *Rogor / Phosphamidon*: Unterscheidung durch Nachweisreaktion mit Blautetrazolium.

Semiquantitative Rückstandsbestimmung

Es empfiehlt sich – in analoger Weise wie beim quantitativen Bioassay – mit Vergleichsextrakten (unbehandeltes Pflanzenmaterial mit definierten Wirkstoffmengen im Laboratorium verstärkt) und natürlich auch mit Kontrollextrakten zu arbeiten. Die anwesenden Spuren von pflanzlichen Extraktivstoffen, welche durch das Cleanup-Verfahren und die papierchromatographische Trennung nicht

entfernt worden sind, können die Beurteilung (visuell, optisch und planimetrisch) erschweren, indem die Wirkstoffflecken diffuser und von unterschiedlicher Intensität sind, verglichen mit den Flecken gleicher Konzentration, die beim Auftragen reiner Wirkstofflösungen auf das Papier entstehen. Diese Gefahr besteht vor allem dann, wenn zur Bestimmung von an der Nachweisgrenze liegenden Rückstandsmengen grössere Extraktmengen aufgetragen werden müssen. Mehr als den halben Endextrakt – entsprechend 50 g Pflanzenmaterial – darf man nicht auf das Papier bringen. Extraktmengen, welche bis 25 g Pflanzenmaterial entsprechen, lassen sich mit allen drei Methoden dagegen in der Regel ohne Schwierigkeiten papierchromatographisch auswerten. In den meisten Fällen ist eine semiquantitative Gehaltsbestimmung ohne weiteres möglich durch einen direkten Vergleich der Extrakte mit Vergleichskonzentrationen der reinen Wirkstofflösungen. Es wird aber immer von Vorteil sein, einzelne Vergleichsextrakte mitzuanalysieren, um sicher zu gehen, dass das Aufarbeitungsverfahren richtig durchgeführt worden ist.

Bei der optimalen Wahl der Vergleichskonzentrationen (vgl. Tab. 5) und der aliquoten Anteile des zu analysierenden Endextrakts lassen sich z.B. Rückstandsmengen von 0,02 0,05 0,1 0,2 0,5 1 ppm Thiometonsulfoxyd (bezogen auf Pflanzenmaterial) in reproduzierbarer und eindeutiger Weise voneinander unterscheiden. Eine analoge Reproduzierbarkeit wird bei den übrigen Wirkstoffen ebenfalls erreicht.

Tabelle 5

Wirkstoff	Günstiger Messbereich *) Angaben in γ auf dem Papier
Endothion	1 — 4
Rogor	2 — 8
S 31	5 — 15
Methylisosystox	2 — 5
Methylisosystoxsulfoxyd	0,5 — 4
Methylisosystoxsulfon	2 — 6
Thiometon	2 — 5
Thiometonsulfoxyd	1 — 4
Thiometonsulfon	1 — 4
Phosphamidon	1 — 4

*) Die Angaben beziehen sich auf die reinen Wirkstoffe. Die Extraktmengen, welche auf das Papier aufgetragen werden, sollen so gewählt werden, dass die in der Tabelle aufgeführten Konzentrationsbereiche eingehalten sind.

Die planimetrische Ausmessung der Flecken zeitigt nach unseren Erfahrungen keine wesentlich genaueren Resultate (manchmal sogar weniger genaue) als

das visuelle Abschätzen der Flecken. Auch eine optische Messung mit dem Leukometer nach Sulser¹⁴⁾ *) ergab nach orientierenden Versuchen keine wirkliche Erhöhung der Genauigkeit. Die letztere Methode dürfte sich ferner nur in jenen Fällen besonders eignen, wo grössere Serien von Extrakten mit ungefähr gleichen Wirkstoffgehalten papierchromatographisch auszuwerten sind. Die planimetrische oder leukometrische Ausmessung der Flecken hat jedoch den Vorteil, objektive Zahlenunterlagen sicherzustellen. Für die semiquantitative Bestimmung sind die Extrakte stets auf demselben Chromatogramm mit Vergleichsextrakten oder Vergleichskonzentrationen der reinen Wirkstoffe laufen zu lassen. Auch die Methode, auf demselben Startpunkt nacheinander einen aliquoten Teil eines Kontroll-Endextrakts (unbehandeltes Pflanzenmaterial) und eine reine Wirkstofflösung (Vergleichskonzentration) aufzutragen, ist empfehlenswert.

Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse

In Tabelle 6 haben wir die Rückstandsergebnisse eines *Zuckerrübenfeldversuchs mit Rogor* zusammengestellt. Das Beispiel zeigt, dass die semiquantitative Rückstandsbestimmung mit Hilfe der papierchromatographischen Methode sehr wohl in der Lage ist, die Größenordnung der unter praktischen Bedingungen in den Ernteprodukten nach der Behandlung zurückbleibenden Wirkstoffspuren zu ermitteln. Die Anwendung der Extraktreinigungsmethoden 10 und 11 führte dabei zu größenordnungsmässig vergleichbaren Ergebnissen. Bei der Beurteilung der Ergebnisse ist zu berücksichtigen, dass die extrahierten Rückstandsmengen von Extrakt zu Extrakt Schwankungen unterworfen sind, nicht zuletzt deshalb, weil die Rückstände im untersuchten Pflanzenmaterial auch nicht vollständig homogen verteilt sind.

Auf Grund unserer bisherigen Erfahrungen schätzen wir, dass die semiquantitative papierchromatographische Methode hinsichtlich der Reproduzierbarkeit und Genauigkeit durchaus vergleichbar ist mit den für die Bestimmung von Kontaktinsektizidrückständen benützten biologischen Methoden (Dry-film Test mit *Drosophila melanogaster*).

Mit Ausnahme des S 31-Rückstandswertes in Probe 8, Serie III (Methode 11), von 1,36 ppm liegen alle einander entsprechenden Werte in einer vergleichbaren Größenordnung.

Versuchsangaben zum Feldversuch: Die erste Behandlung erfolgte am 19. 5. und die zweite am 10. 6. 1959. Verwendet wurde eine 0,1%ige bzw. 0,05%ige Spritzlösung von «Rogor 40» (Rückenspritze), Spritzlösungsverbrauch: 10 l pro Are. Der Versuch und die Probenentnahmen erfolgten durch Dr. W. Meier von der Versuchsanstalt Oerlikon. Die Proben wurden chiffriert analysiert. Nach Versuchabschluss wurde uns bekannt gegeben, dass es sich bei den Proben 7 und 16 um unbehandelte Zuckerrüben handelte.

*) Sowohl blaue Flecken auf weissem Grund (Blautetrazolium) als auch weisse bis gelbe Flecken auf rosarotem Untergrund (Kaliumhexajodoplantinatreagens) sind mit der Leukometermethode von Sulser messbar.

Tabelle 6
Rogorrückstandsergebnisse bei Zuckerrüben (Feldversuch 1959)

Probe Chiffre	Extrakt- serie	Chromato- gramme Nr.	Cleanup- Methode	Tage nach der letzten Spritzung	Gefundene Rückstände (Angaben in ppm)	
					Rogor	S 31 **)
7	I	13, 14a	10	3	negativ	negativ
	II	18	10	3	negativ	negativ
8	I	14, 16	10	3	0,40–0,60	0,16–0,18
	II	17, 18	10	3	0,60	0,15–0,20
	III	25	11	3	0,75–1,30	0,46–(1,36)
9	I	14, 15	10	3	0,30–0,40	0,1 maxim.
	II	17, 19	10	3	ca. 0,1	0,1 maxim.
	III	26	11	3	0,26–0,32	0,28–0,32
16	IV, V	1, 2, 6, 7	10	31	negativ	negativ
		14	11	31	(< 0,05)	(< 0,25)
17	IV, V	1, 2, 6, 7	10	31	negativ	negativ
		14	11	31	(< 0,05)	(< 0,25)
18	IV, V	1, 2, 6, 7	10	31	negativ	Spur
		14	11	31	(< 0,05)	(maxim. 0,1 – 0,2)

*) Planimetrische Auswertung der Flecken.

**) Der uns zur Verfügung stehende Metabolit S 31 (Montecatini) war auf Grund papierchromatographischer Analysen keine Reinsubstanz und enthielt zur Hauptsache eine Begleitsubstanz vom Rf-Wert 0,21–0,26 (Fliessmittel SP 1), vgl. Tabelle 3.

Art der analysierten Proben:

Proben 7, 8 und 9: Kraut + Rüben

Proben 16, 17 und 18: Kraut + Rübenköpfe.

Sämtliche Proben wurden unmittelbar nach der Entnahme (13.6. bzw. 11.7. 1959) tiefgefroren (-18°C) und bis zur Aufarbeitung (6.5. bzw. 7.6. 1960) im tiefgefrorenen Zustand aufbewahrt.

Die Abbildungen 2 – 5 geben die oben vermerkten Chromatogramme Nr. 15, 14, 25 und 26 wieder (Fliessmittel : E 1).

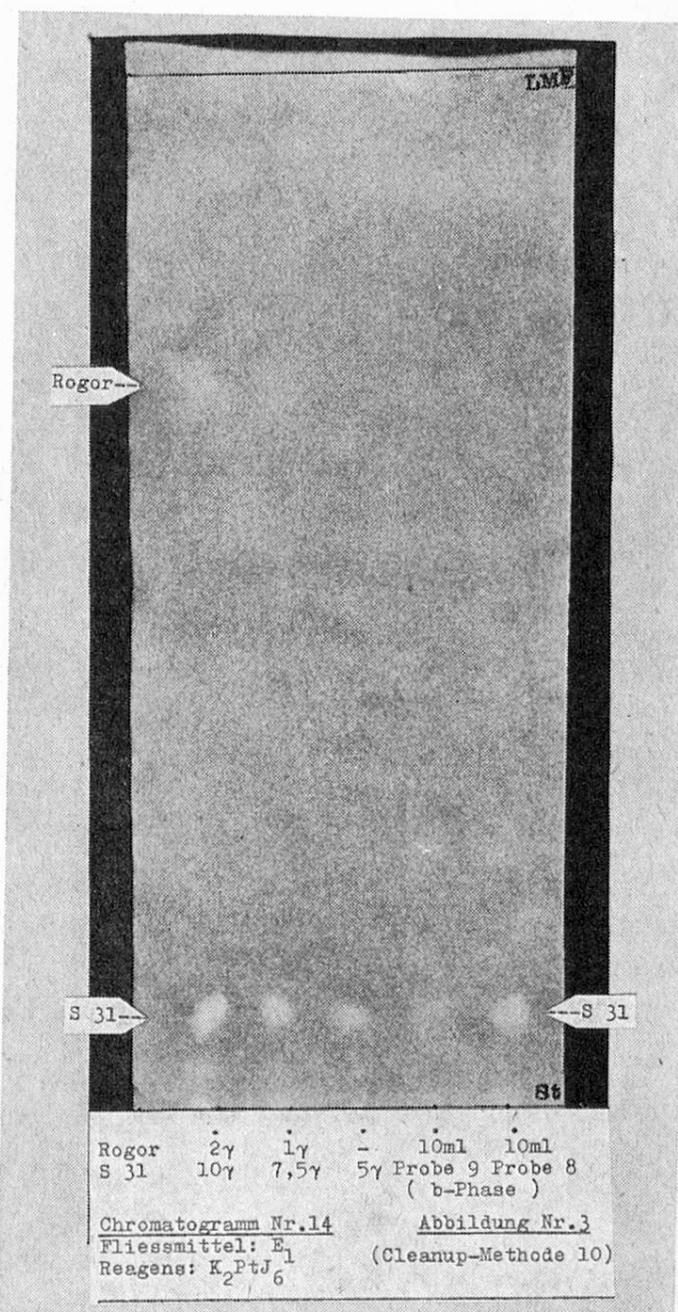
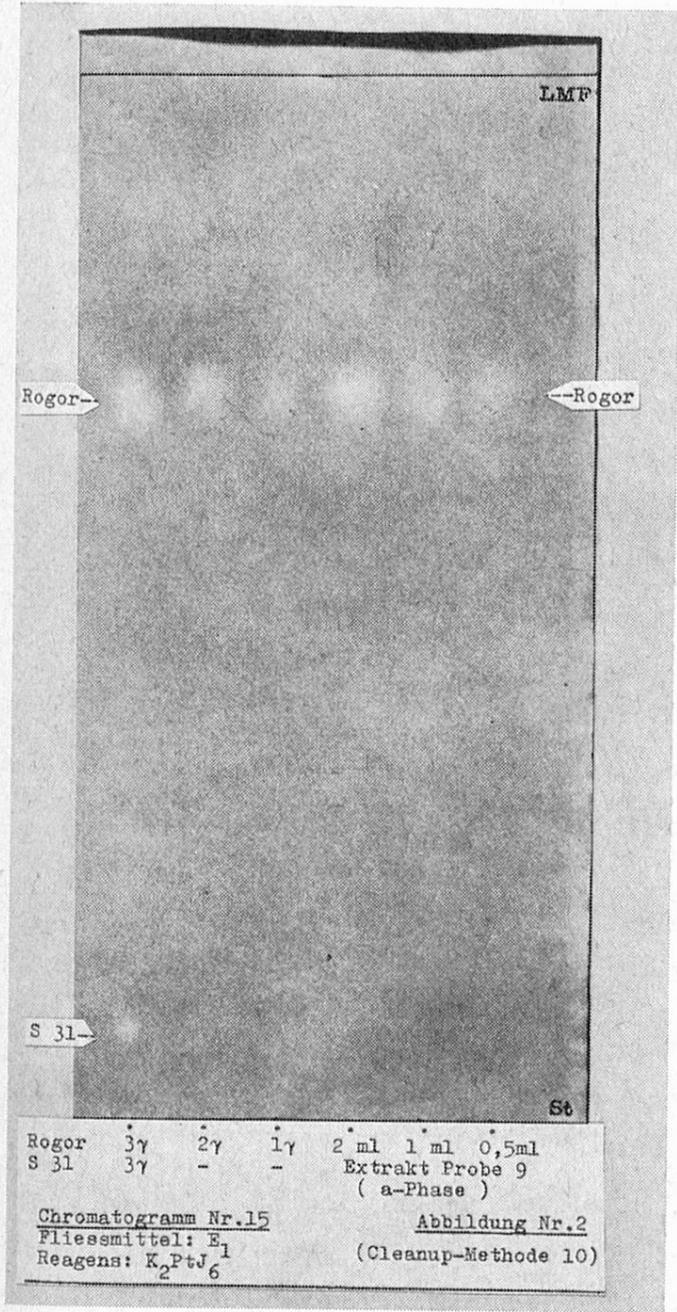


Abbildung 2
 Chromatogramm Nr. 15

Abbildung 3
 Chromatogramm Nr. 14

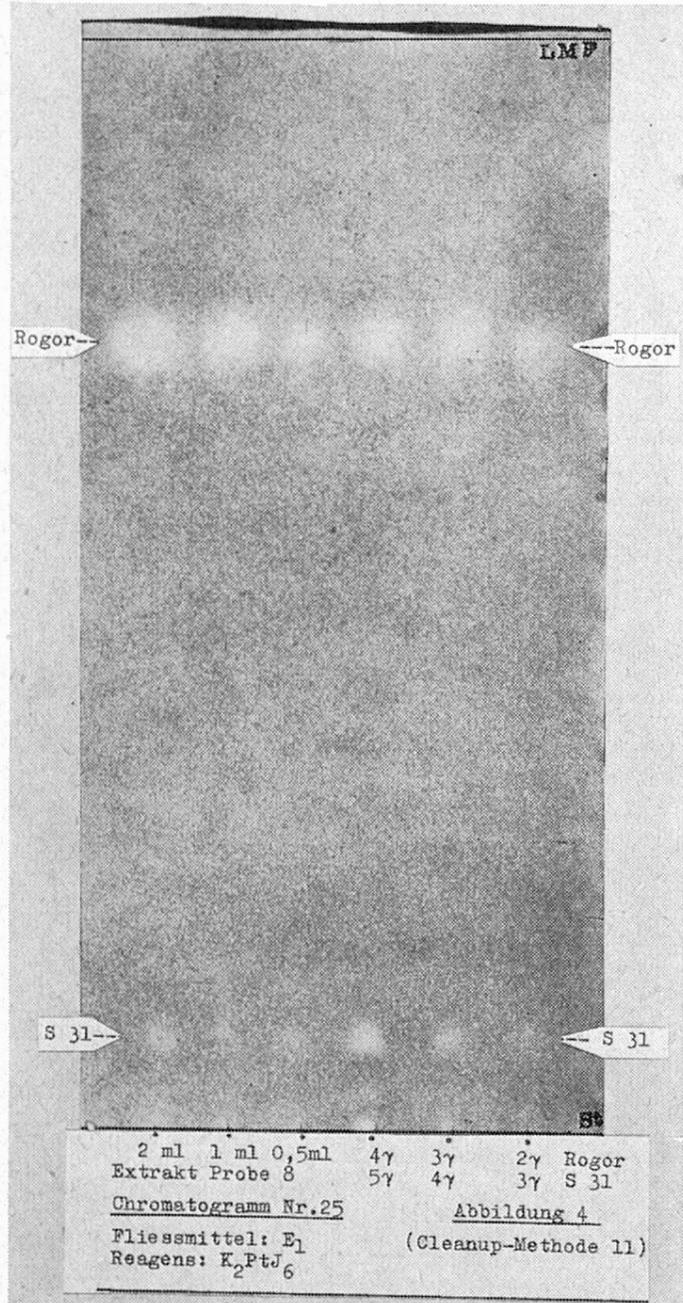


Abbildung 4
Chromatogramm Nr. 25

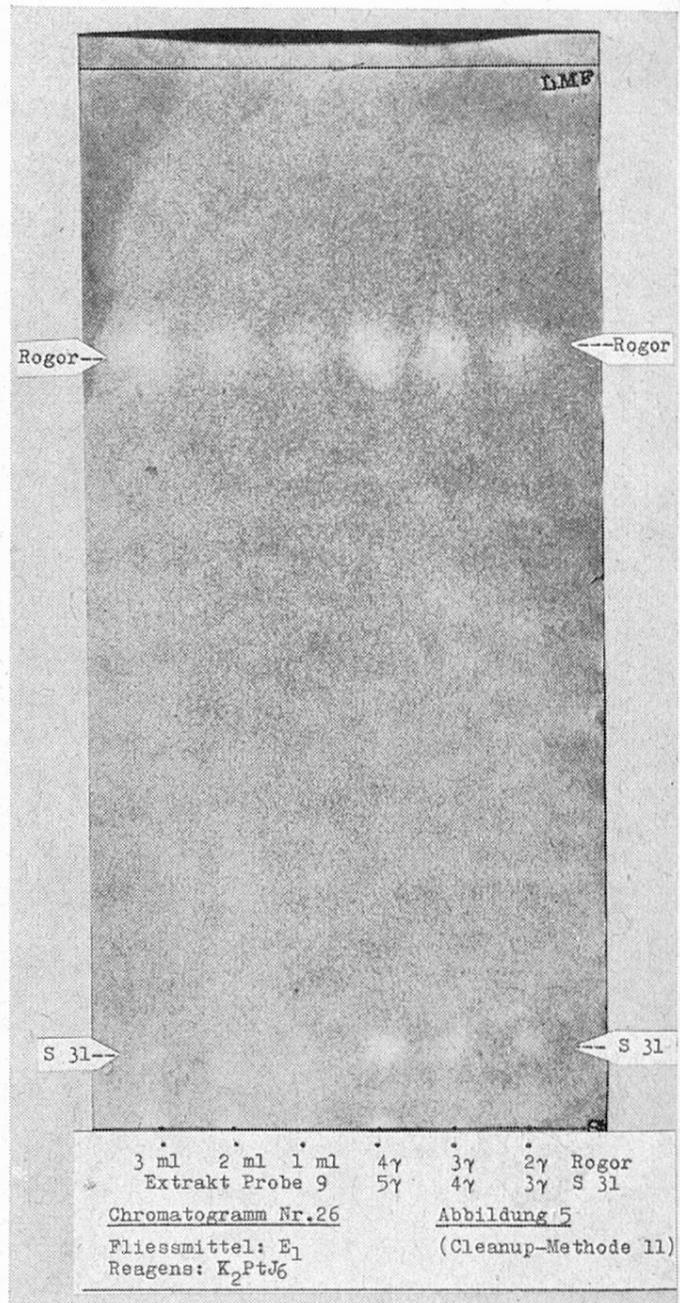


Abbildung 5
Chromatogramm Nr. 26

Ausbeutebestimmungen: vgl. Tabelle 7.

Diese erfolgten durch papierchromatographische Vergleiche verstärkter Kontrollproben mit reinen Wirkstofflösungen (visuelle Beurteilung, planimetrisches Ausmessen der Flecken). Die einzelnen Extraktreinigungsstufen wurden ferner schrittweise im Modellversuch ohne Pflanzenmaterial einer Ausbeutekontrolle unterzogen. Als Beispiel einer solchen Untersuchung dienen die in Tabelle 7 aufgeführten Angaben:

*Tabelle 7
Ausbeuteversuche an mit Rogor und S 31 verstärkten Kontrollproben*

Wirkstoff	a	b	c	d	e	f	g	h
Rogor	K	1	1/20	5	5	4	80	J
	K	1	1/40	2,5	2,5	2,5	100	J
	A	1	1/40	1,25	1,25	1,45	> 100	J
	A	1	1/40	1,25	1,25	0,75	60	J
	Ä	1	1/20	2,5	2,5	2,1	84	J
	Z	0,1	1/4	25	2,5	4 max.	> 100	11
	Z	0,1	1/5	20	2	2	100	10a
	Z	0,1	2/5	40	4	3,5-4	80-100	10a
	Z	0,25	1,6/20	8	2	1,5-2	> 75	10a
	Z	0,25	1,6/20	8	2	2	100	10a
	Z	0,5	1/40	2,5	1,25	> 1	100 ca.	10a
	S 31	Z	2	1/40	2,5	5	4-5	80-100
	S 31	Z	0,1	1/2	50	5	3,3	65
	S 31	Z	0,1	1/2	50	5	4	80
	S 31	Z	0,1	1/2	50	5	5 ca.	10b
	S 31	Z	0,25	1/5	20	5	> 5	100
	S 31	Z	0,25	2/5	40	10	10	10b
	S 31	Z	0,5	1/10	10	5	5	100

a = Pflanzenmaterial

(K = Kirschen, A = Luzerne, Z = Zuckerrübenkraut)

b = Verstärkung in ppm

c = aliquoter Teil Endextrakt auf das Papier gebracht

d = g Pflanzenmaterial

e = theoretische Menge Wirkstoff in γ

f = gefundene Rückstandsmenge in γ

g = ungefähre Ausbeute in %

h = Methode für Cleanup

(J = Jucker; 11 = «Methode 11»; 10a bzw. 10b = Methode 10, a-Phase, b-Phase»)

Untere Bestimmungsgrenzen

Sie sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Es handelt sich um Erfahrungswerte, die sich auch herleiten lassen aus den Ausbeuten und aus der Empfindlichkeit der Nachweisreaktionen (vgl. Tab. 2 und 4).

Bei sorgfältigem Arbeiten lassen sich noch etwas niedrigere Rückstands mengen nachweisen.

Tabelle 8
Untere Bestimmungsgrenzen
(Angaben in ppm Wirkstoff im Pflanzenmaterial)

Wirkstoff	Methode Jucker	Methode 10	Methode 11
Methylisosystox	(ca. 0,2)	0,1	0,1
Methylisosystoxsulfoxyd	(0,1–0,2)	0,05–0,1	0,05
Methylisosystoxsulfon	(ca. 2)	0,1	0,1
Thiometon	0,1–0,2	nicht geprüft	0,1
Thiometonsulfoxyd	0,05	nicht geprüft	0,05
Thiometonsulfon	0,1	nicht geprüft	nicht geprüft
Rogor	0,05	0,05	0,1
S 31 (Rogor)	(geht nicht)	0,1–0,2	0,1–0,2
Endothion	nicht geprüft	0,1	0,1
Phosphamidon	nicht geprüft	0,05–0,1	0,05–0,1

Brauchbarkeit der semiquantitativen papierchromatographischen Methode

Diese eignet sich sowohl für die Durchführung von Marktcontrollen auf Spritzrückstände in Früchten und Gemüse (Identifizierung der in der Praxis angewandten Wirkstoffe, Kontrollen auf Toleranzüberschreitungen) als auch zur Ermittlung von Abbaugeschwindigkeiten bei Feldversuchen. Es ist zu erwarten, dass weitere systemische Insektizide und ihre toxischen Metabolite, welche sowohl wasser- als auch chloroformlöslich sind, durch das beschriebene Analysenverfahren oder Modifikationen desselben semiquantitativ in Ernteprodukten bestimmt werden können. Der Vorteil des Verfahrens liegt darin, dass die verschiedenen Aktivsubstanzen ein und dasselbe Extraktreinigungsverfahren mit guter Ausbeute durchlaufen und somit in einem Analysengang erfasst werden.

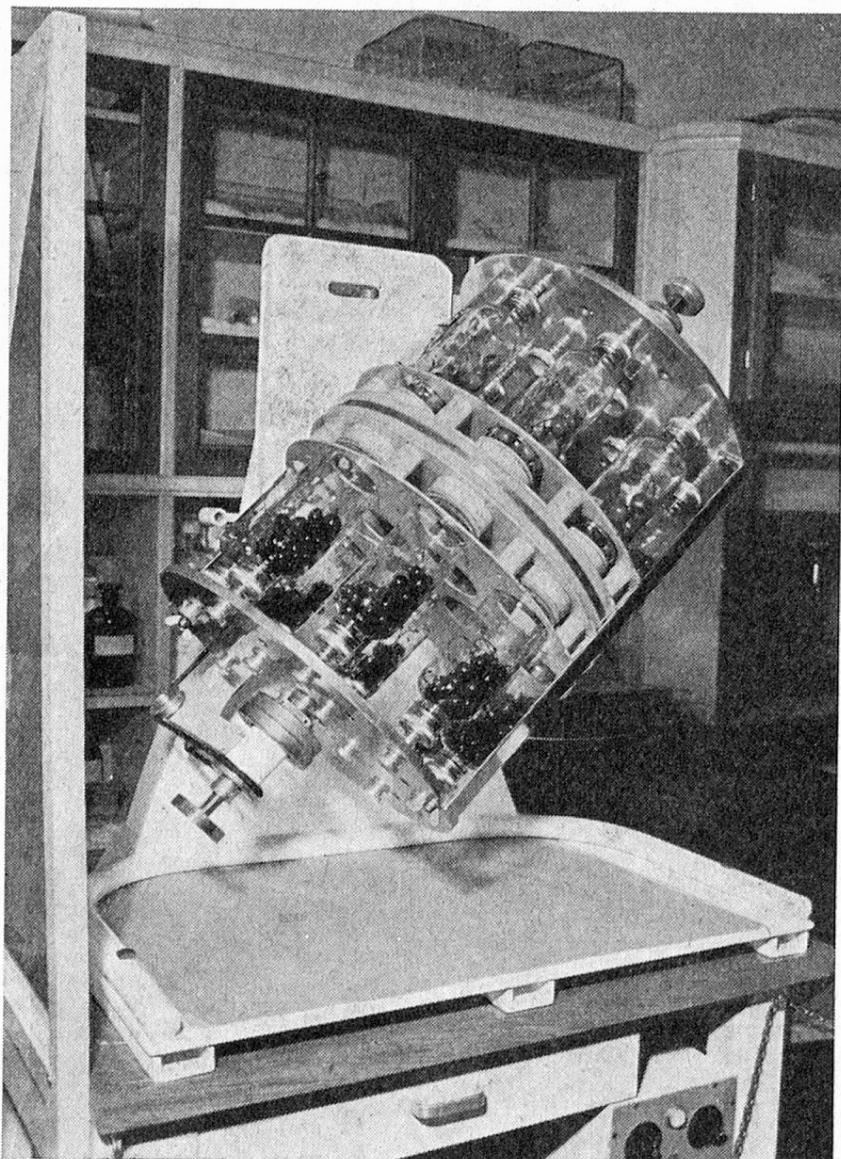


Abbildung 6

Universal-Mischmaschine 3-D, IIIa mit 24facher Halterung

(Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich)

(Comorga S.A., Zürich; Halterung, Tisch mit Schalttafel für Geschwindigkeitsregulierung von Alfred Meier)

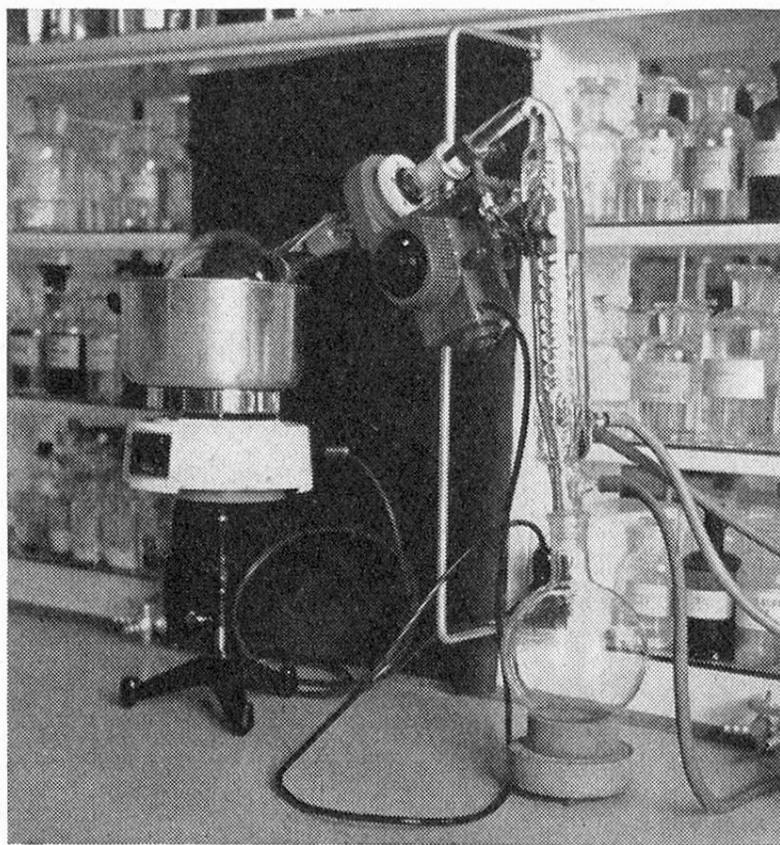


Abbildung 7
Rotationseindampfer Modell A. Dumas, Zürich

Experimenteller Teil

1. Apparate und Geräte für Extraktion und Extrakteinigung

«Cuisto»-Mixer (Ed. Aerne AG, Zürich): 11 000 U/Min.

Universal-Mischmaschine 3-D, Type IIIa mit 24facher Halterung (Comorga S.A., Zürich), vgl. Abbildung 6.

Rotationseindampfer (Arnold Dumas, Glasapparate-Fabrik, Zürich) (Abbildung 7).

Magnetruhrer (Janke und Kunkel K. G., Staufen i.Br., oder Metrohm AG, Herisau).

Einrichtung zum Eindunsten von Extrakten: Abbildung 8 (vgl. Analysis of Insecticides and Acaricides, F. A. Gunther and R. C. Blinn, Interscience Publishers, INC. New York, Ed. 1955, pp. 230).

Blutplasmaflaschen mit Schraubverschluss, 500 ml Inhalt (Müller & Krempel AG, Zürich), vgl. Abbildung 6.

Aluminiumrondellen, unlackiert, Stärke 0,02 mm, als Einlage in den Schraubverschluss (Lieferant: Nyffeler, Corti AG, Kirchberg, Kt. Bern).

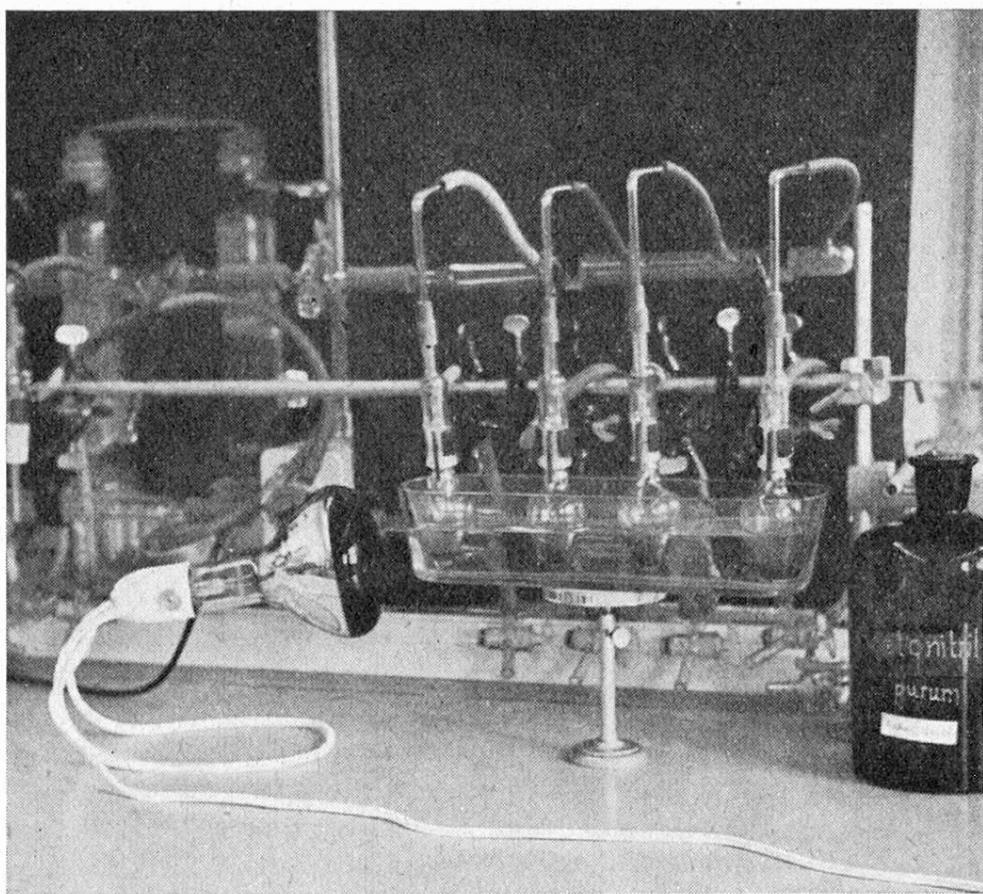


Abbildung 8
Einrichtung zum Eindunsten von Extrakten

Das Wasserbad wird durch eine Infrarot-Lampe auf ca. 40° C gehalten. Im Hintergrund zwei Trockentürme (Aktiv-Kohle, Blaugel) zur Filterung und Trocknung der Laborluft. An Stelle von Luft wird auch Stickstoff aus einer Bombe verwendet.

Nutschentrichter nach Büchner (Jena) mit plangeschliffener Schlitzsiebplatte aus Duranglas, für Rundfilter 45 bzw. 70 mm.

Allihn'sche Rohre (Jena) Nr. 15aG3 und 12G3.

Tropftrichter, zylindrische Form, Inhalte 25 und 50 ml.

Scheidetrichter nach Squibb, 250 ml Inhalt.

Spitzkolben, Inhalte 25, 50 und 250 ml.

Destillationsapparatur.

Weiss'sche Absaugringe (Lieferanten: Auer & Co. AG, Zürich, C. Kirchner AG, Bern).

Da diese Absaugringe aus Gummi bestehen, werden sie nicht direkt auf die Mündung eines Gefäßes aufgelegt, sondern auf eine dazwischen geschobene, in der Mitte perforierte Aluminiumrondelle.

Sämtliche Glasverbindungen bestehen aus Normalschliffen.

2. Extraktion und Extraktreinigung (Cleanup): Methode 10

a) Reagentien

Methylenchlorid: purum, 98%ig, Kp 37–40° C (Fluka AG, Buchs).

Acetonitril: purum, 98,5%ig, Kp 79–81° C (Fluka AG, Buchs, oder Union Carbide Chemicals Co., Genf).

Chloroform: zur Analyse «Merck».

n-Hexan: Kp 67–70° C (Dr. Bender & Dr. Hobein AG, Zürich).

Natriumsulfat, wasserfrei: gemäss Ph.H. V.

Hyflo-Super-Cel (Johns Manville Internat. Corporation, New York; Lieferant: Schneider & Co., Winterthur).

«*Shark Skin*»-Rundfilter, Durchmesser 45 und 70 mm (Schleicher & Schuell AG, Feldmeilen).

Sämtliche Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert.

b) Extraktion

100 g zerkleinertes Pflanzenmaterial werden mit 150 g Na₂SO₄ unter 200 ml Methylenchlorid im «Cuisto» während 5 Minuten fein gemahlen und der Brei unter Nachspülen des Mixerbechers mit total 100 ml Lösungsmittel in eine Blutplasmaflasche übergeführt. Die Flasche wird mit einer Aluminiumrondelle und dem Schraubverschluss sorgfältig verschlossen, auf der Maschine 60 Minuten lang bei 40 U/Min. geschüttelt und über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Anschliessend wird nochmals 30 Minuten lang geschüttelt und dann der Flascheninhalt auf einer Büchner-Nutsche mit eingelegtem Papierfilter, welcher mit einer 1 cm hohen Schicht Hyflo-Super-Cel bedeckt ist, unter schwachem Saugen abgenutscht. Die Flasche und der Nutscheninhalt werden in kleinen Anteilen mit total 150 ml Methylenchlorid gewaschen. Der so erhaltene Rohextrakt wird nach Trocknung über Na₂SO₄ (2 Stunden) durch eine kleine Büchner-Nutsche, welche mit einem Papierfilter und einer 1 cm hohen Schicht Hyflo versehen ist, in einen 1-Liter-Rundkolben filtriert, wobei das Natriumsulfat mit 3mal 10 ml Lösungsmittel ausgewaschen wird.

c) Extraktreinigung

I. Stufe: Der getrocknete und filtrierte Rohextrakt wird am Rotationseindampfer (Abb. 7) auf ca. 5 bis 10 ml eingedampft, unter Nachspülen des Kolbens mit insgesamt 25 ml Methylenchlorid in ein Spitzkölbchen (Inhalt 50 ml) übergeführt und bei 40° C am trockenen Luftstrom (vgl. Abb. 8) möglichst zur Trockne eingedunstet. Zur Entfernung der letzten Lösungsmittelanteile wird das Kölbchen anschliessend in einem Exsiccator evakuiert. Der schmierige Eindampfrückstand wird alsdann unter gelindem Erwärmen (ca. 40° C) und unter Reiben mit einem abgebogenen Glasstab mit 3mal 10 ml Acetonitril ausgelaugt. Man filtriert die auf 10 bis 12° C abgekühlte Lösung unter schwachem Saugen durch eine 1 cm hohe gepresste Schicht Hyflo (Allihn'sches Rohr 15aG3), welche mit einem kleinen Wattebausch (entfettete Watte *)) bedeckt ist. Nachspülen mit 10 ml gekühltem Acetonitril.

*)) oder auch Glaswolle

II. Stufe: Die Acetonitrillösung (40 ml) wird in einem kleinen Erlenmeyerkolben (Inhalt 100 ml) mit 0,2 bis 0,3 g Hyflo versetzt. Anschliessend werden bei Raumtemperatur während 30 Minuten unter Rühren (Magnetrührer) 10 ml H₂O dest. zugetropft. Man filtriert alsdann die Fällung durch eine 1 cm hohe, gepresste Schicht Hyflo ab, welche mit einem kleinen Wattebausch bedeckt ist (Allihn'sches Rohr 15aG3), unter Nachspülen mit einer Mischung von 20 ml Acetonitril + 5 ml H₂O. Die vereinigten Filtrate werden in einem 250 ml-Rundkolben bei 40° C am Rotationsverdampfer auf ein Volumen von ca. 10 ml (wässrige Lösung) konzentriert.

Zur wässrigen Lösung im Rundkolben setzt man jetzt 3 g Natriumsulfat und 0,2 bis 0,3 g Hyflo zu, schwenkt um und lässt einige Minuten stehen: die Lösung wird klar. Man filtriert vom Niederschlag ab, wobei man sich eines Allihn'schen Rohres 12G3 bedient, dessen Fritte mit einer 1 cm hohen gepressten Schicht Hyflo und einem kleinen Wattebausch bedeckt ist. Die Kolbenwandung, welche mit einem klebrigen, ölichen Belag bedeckt ist, wird 3mal mit je 5 ml einer 10%igen wässrigen Natriumsulfatlösung abgespült und die Spülflüssigkeit ebenfalls filtriert. Zum Schlusse wird der Inhalt des Allihn'schen Rohres nochmals mit 5 ml der Natriumsulfatlösung gewaschen. Das gesammelte Filtrat ist klar und beinahe farblos.

III. Stufe: Die filtrierte Salzlösung (ca. 30 ml) wird in einen zylindrischen Tropftrichter übergeführt und mit 2mal 5 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformauszüge (= «a-Phase») werden mit 2mal 5 ml Wasser gewaschen (nur leicht schütteln) und anschliessend über etwas Natriumsulfat getrocknet.

Die mit Chloroform ausgeschüttelte wässrige Salzlösung und das Waschwasser der «a-Phase» werden vereint (= «b-Phase», ca. 40 ml) und mit 5mal 40 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformauszüge der «b-Phase» werden ebenfalls über etwas Natriumsulfat getrocknet.

IV. Stufe:

«a-Phase»: Die Chloroformlösung wird vom Natriumsulfat in ein kleines Spitzkölbchen abfiltriert, unter Nachwaschen des Gefässes und des Filters mit wenig Lösungsmittel, und am trockenen Luftstrom bei 40° C eingedunstet (Abb. 8). Der Trockenrückstand wird in 3mal 5 ml n-Hexan, welches mit Acetonitril gesättigt wurde, aufgenommen und die Lösung mit 3mal 5 ml Wasser ausgeschüttelt. Die vereinigten wässrigen Auszüge werden anschliessend mit 4mal 10 ml Chloroform ausgezogen und der Chloroform-Extrakt über wenig Natriumsulfat getrocknet. Hierauf wird filtriert und das Lösungsmittel bis nahezu zur Trockne abgedunstet. Der Rückstand wird in Aceton gelöst und mit dem Lösungsmittel auf ein definiertes Volumen (10 oder 20 ml) gebracht.

«b-Phase»: Die Chloroformlösung wird vom Trocknungsmittel in einen Spitzkolben abfiltriert, unter Nachwaschen des Gefässes und des Filters mit 3mal 15 ml Lösungsmittel. Als Filter dient eine höchstens 0,5 cm hohe, festgepresste Hyfloschicht in einer kleinen, mit einem Rundfilter belegten Büchner-Nutsche. Das Filtrat wird unter Stickstoff und bei schwachem Vakuum auf ein kleines Volumen konzentriert und anschliessend am trockenen Luftstrom bei 40° C zur Trockne eingedunstet. Den Trockenrückstand nimmt man in 3mal 5 ml acetonitrilgesättigtem n-Hexan auf und schüttelt die Lösung mit 3mal 5 ml Wasser aus. Die vereinigten wässrigen Auszüge werden hierauf mit 6mal 10 ml Chloroform ausgeschüttelt und der erhaltene Extrakt über wenig Natriumsulfat getrocknet. Die filtrierte Lösung wird durch Abdestillieren des Lösungsmittels bei

schwachem Vakuum (unter Stickstoff) auf ein kleines Volumen eingeengt und mit Aceton auf ein definiertes Volumen verdünnt (10 oder 20 ml).

d) Vereinfachtes Cleanup-Verfahren Methode 10

Die getrennte Weiterverarbeitung der «a-Phase» und der «b-Phase» nach 2c hat den Vorteil, dass durch das bevorzugte Anfallen einzelner Wirkstoffe in der einen oder anderen Phase (vgl. Tab. 2), beruhend auf einer unterschiedlichen Verteilung zwischen Chloroform-Wasser, eine weitere qualitative Aussagemöglichkeit gegeben ist bei der Analyse von Proben unbekannter Vorgeschichte. Beim getrennten Papierchromatographieren der beiden Phasen ist ausserdem ein grösserer Spielraum vorhanden zur Abtrennung der Wirkstoffe von allfällig vorhandenen phytogenen Störsubstanzen, welche durch das Cleanup-Verfahren nicht in ausreichendem Masse entfernt worden sind. Eine solche Abtrennung auf dem Papierchromatogramm dürfte in den meisten Fällen durch die Wahl geeigneter Fliessmittelkombinationen erreichbar sein.

Für Routinebestimmungen von Rückständen einzelner Wirkstoffe kann die Methode 10 aber in der Weise vereinfacht werden, dass auf die getrennte Weiterverarbeitung der beiden Phasen verzichtet wird. Die filtrierte Salzlösung (vgl. Stufe III) wird dann in einem Arbeitsgang mit 5mal 40 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformauszüge werden, wie für die «b-Phase» (vgl. IV. Stufe) angegeben, weitergereinigt.

3. Extraktion und Extraktreinigung (Cleanup): Methode 11

a) Reagentien

Methanol: purissimum.

Chloroform: zur Analyse «Merck».

Hyflo-Super-Cel: vgl. unter 2a.

NaCl: pro analysi. *Gesättigte wässrige NaCl-Lösung.*

Carbo animalis pulvis (Siegfried AG, Zofingen).

«Shark Skin»-Rundfilter: vgl. unter 2a.

Die Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert.

b) Extraktion

100 g zerkleinertes Pflanzenmaterial werden unter 100 ml Methanol im «Cuisto» während 5 Minuten fein gemahlen und der Brei mit 3mal 40 ml Lösungsmittel in eine Blutplasmaflasche übergeführt. Die Flasche wird mit einer Aluminiumrondelle und dem Schraubverschluss sorgfältig verschlossen, auf der Maschine 60 Minuten lang bei 40 U/Min. geschüttelt und über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Anschliessend wird nochmals 30 Minuten geschüttelt und dann der Flascheninhalt, wie unter 2b beschrieben, abgenutscht. Die Flasche und der Nutscheninhalt wird in kleinen Anteilen mit insgesamt 150 ml Methanol gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden in einem 1-Liter-Rundkolben am Rotationseindampfer bis auf einen wässrigen Rückstand von ca. 30 ml eingedampft.

c) Cleanup

Der wässrige Eindampfrückstand wird mit NaCl gesättigt (3,5 g NaCl pro 10 ml). Man lässt 1 Stunde stehen, bis sich die Fällung abgesetzt hat, und filtriert durch eine 1,5 cm hohe, gepresste Hyfloschicht, welche sich in einer kleinen, mit einem «Shark Skin»-

Rundfilter ausgelegten Büchner-Nutsche befindet. Kolben und Filter werden mit 4mal 15 ml der gesättigten Kochsalzlösung gespült. Das ungefähr 100 ml betragende Filtrat wird mit 5mal 50 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die entstehenden Emulsionen trennen sich in der Regel nach wenigen Minuten, in Ausnahmefällen spätestens jedoch nach 1- bis 2ständigem Stehenlassen. Die vereinigten Chloroformphasen werden mit 10 g Na₂SO₄ anhydricum und 5 g Tierkohle versetzt, kräftig durchgeschüttelt und 2 Stunden stehen gelassen. Hierauf filtriert man durch eine 1 cm hohe Hyfloschicht in einen Spitzkolben, wie bereits beschrieben, unter Nachspülen mit 3mal 15 ml Lösungsmittel, und destilliert das Chloroform unter Stickstoff im Vakuum bis nahezu zur Trockne ab. Der Rückstand wird mit Aceton gelöst und auf ein bestimmtes Volumen gebracht (10 oder 20 ml).

d) Nachreinigung

In vielen Fällen ist es notwendig, den Extrakt noch weitergehend zu reinigen. Hierzu wird das Chloroform bis zur Trockne abgedunstet und der Trockenrückstand nach 2c, IV. Stufe, «b-Phase», weiterbehandelt.

4. Extraktreinigung: Methode Jucker¹⁾

Wir können uns hier mit einer summarischen Wiedergabe der Arbeitsvorgänge, wie sie in unserem Laboratorium durchgeführt werden, begnügen:

Die Extraktion des Pflanzenmaterials erfolgt in Gegenwart von wasserfreiem Natriumsulfat mit Benzol oder mit Methylenechlorid nach der unter Abschnitt 2b gegebenen Vorschrift. Der Rohextrakt wird eingedampft, der Eindampfrückstand in Acetonitril aufgenommen und die erhaltene Lösung filtriert, entsprechend den unter Abschnitt 2c, I. Stufe, gemachten Angaben. Die Acetonitrillösung wird hierauf durch eine Aloxkolonne (6 g Aluminiumoxyd, standardisiert nach Brockmann, mit Acetonoitrl eingefüllt in ein Chromatographierohr der Dimensionen 15×260 mm) gereinigt. Man eluiert mit 150 ml Acetonitril. Der Trockenrückstand des Acetonitril-Eluates (Lösungsmittel wird unter Stickstoff im Vakuum abdestilliert) wird in 25 ml Petroläther gelöst, die erhaltene Lösung mit 6mal 5 ml Wasser ausgeschüttelt und der wässerige Auszug mit 5mal 10 ml Chloroform extrahiert. Der Chloroformextrakt wird auf ein kleines Volumen eingeengt und mit Aceton auf ein Endvolumen von 20 ml verdünnt.

5. Praktische Erfahrungen bei der Anwendung der unter 2. bis 4. beschriebenen Extraktions- und Cleanup-Verfahren

Methode Jucker: Für die papierchromatographische Auswertung befriedigend gereinigte Extrakte wurden erhalten bei Äpfeln, Zwetschgen, Trauben, Salat, Zuckerrüben (Kraut und Rüben), Kartoffeln, Luzerne.

Methoden 10 und 11: Mit diesen beiden Verfahren wurden bisher befriedigend gereinigte Extrakte erhalten bei Zuckerrüben (Kraut+Rübenköpfen), Salat, Kartoffeln, Kirschen und Äpfeln. Versuche mit Pfirsichen, Spinat, Lauch und Sellerie sind noch nicht abgeschlossen. Schwierigkeiten scheinen jedoch nur beim Lauch aufzutreten, indem die nach Methode 10 oder 11 gereinigten farblosen Lauchextrakte beträchtliche Mengen reduzierender Extraktivstoffe enthalten, welche eine papierchromatographische Auswertung verunmöglichen. Die Extraktreinigung beim Lauch führt außerdem bei Me-

thode 11 zu ziemlich hartnäckigen Emulsionen, welche die Aufarbeitung erschweren. Bei Methode 10 traten bisher bei den untersuchten Pflanzenmaterialien niemals Emulsionen auf.

Bei beiden Methoden wurden die stärksten Ausfällungen erhalten bei der Reinigung der Extrakte grüner Pflanzenteile.

6. Die Papierchromatographie der gereinigten Extrakte

a) Das Auftragen der Extrakte auf das Papier

Ein aliquoter Teil ($1/20$ bis maximal $1/2$) des 10 oder 20 ml betragenden Endextrakts wird in einem zylindrischen Spitzgläschen (Inhalt 3,5 oder 7 ml) unter Zugabe eines sehr kleinen Siedesteinchens (Porzellankörnchen oder Platintetraederchen) oder unter einem trockenen Stickstoffstrom auf dem Wasserbad vorsichtig auf ein kleines Volumen eingedampft. Das restliche Lösungsmittel wird bis nahezu zur Trockne bei Raumtemperatur abgedunstet und das winzige Volumen Extrakt, welches sich in der Spitze des Gläschens angesammelt hat, sorgfältig mit einer handelsüblichen Kapillarpipette, welche eine fein geschliffene Spitze aufweist, durch Kapillarwirkung aufgenommen und auf einen Whatman-1-Papierbogen aufgetragen. Dabei ist zu beachten, dass der Eintrocknungsfleck einen Durchmesser von 0,5 bis 0,7 cm nicht überschreitet. Anschliessend wird das Gläschen noch 3- bis 4mal mit je 1 Tropfen Aceton ausgespült und die Waschflüssigkeit jedesmal in gleicher Weise auf das Papier gebracht. Bei einiger Uebung gelingt es leicht, den im Extrakt vorhandenen Wirkstoff quantitativ auf das Papier überzuführen.

Ein ziemlich rasches Arbeiten ermöglicht die mit Infrarot-Lampen (Philips 13346 E/93 220 V/50 W) und mit einem «Ivar»-Stabausdehnungsthermostaten (Bereich -10 bis $+80^{\circ}\text{C}$) ausgerüstete *Auftragebank* (vgl. Abb. 1 und Skizze), bei welcher die aufgelegten und mit einer Klappe festgehaltenen Papierbogen (2 Bogen haben nebeneinander Platz) längs der Startlinie des Chromatogramms von unten auf $40 \pm 5^{\circ}\text{C}$ erwärmt werden.

b) Die verwendeten Fliessmittel und ihre Anwendung

Die handelsüblichen Whatman-1-Bogen werden in der Querrichtung in 3 Chromatographiebogen zerschnitten. Die Laufrichtung der Fliessmittel ist daher senkrecht zur Papierlaufrichtung. Die Startlinie wird 8 cm vom Papierrand (Breitseite) entfernt eingezeichnet, und es werden auf ihr 6 Startpunkte in Abständen von 2,5 cm markiert. Nach dem Auftragen der Extrakte und Wirkstofflösungen in der unter Abschnitt 6a beschriebenen Weise werden die so vorbereiteten Chromatogramme zur Sättigung in den Chromatographietrog eingehängt. Es wird absteigend chromatographiert mit einem der in der untenstehenden Tabelle 9 aufgeführten Fliessmittel.

Tabelle 9
Die Fliessmittel und ihre Zusammensetzung

Fliessmittelbezeichnung			
B 1 *)	B 4 *)	E 1 ***)	SP 1 **)
250 Toluol	1000 Toluol	400 Toluol	400 n-Butanol
250 Ligroin	500 Methanol	100 Acetonitril	100 Eisessig
350 Methanol	500 H ₂ O	250 Methanol	100 H ₂ O
150 H ₂ O		250 H ₂ O	
obere Phase benützt	obere Phase benützt	obere Phase benützt	

*) Fliessmittelkombination nach *Bush* (Biochem. J. 50, 370 (1952)).

**) Klassisches Fliessmittel, erstmals zur Trennung des Wirkstoffs Rogor von seinem Metaboliten S 31 benützt von *Santi* und *Pietri-Tonelli* (1959) ⁴⁾.

***) Dieses Fliessmittel stammt aus einer Reihe weiterer von uns zusammengestellten und geprüften wässrigeren Kombinationen, welche sich speziell zur Chromatographie stark wasserlöslicher Wirkstoffe eignen und mit welchen in einigen Fällen auf den Papierchromatogrammen eine befriedigende Abtrennung phytogener Störsubstanzen von dem nachzuweisenden Wirkstoff erzielt werden konnte.

Als weitere Fliessmittelkombinationen dieser Reihe seien vermerkt: E 2 und E 4.

Zusammensetzung

	Toluol	Acetonitril	Methanol	H ₂ O
E 2	200	200	200	400
E 4	100	400	—	500

Das Verhalten stark wasserlöslicher Wirkstoffe beim Chromatographieren mit den Fliessmitteln der E-Reihe sei am Beispiel des Rogor-Metaboliten S 31 kurz erläutert: vgl. auch Tabelle 3.

Fliessmittel (= obere Phasen)

	E 1	E 2	E 4
Rf-Werte von S 31	0,10	0,18	0,57

Sättigung der Atmosphäre im Tropf: Bei B 1, B 4, E 1, E 2 und E 4 muss die Atmosphäre sowohl mit der oberen als auch mit der unteren Phase der Kombination gesättigt sein. Das starbereite Chromatogramm wird zur Equilibrierung am besten über Nacht, mindestens jedoch während 8 Stunden in der gesättigten Atmosphäre hängen gelassen, bevor das Fließmittel (= obere Phase der betreffenden Kombination) in Bewegung gesetzt wird. Auch bei der Kombination SP 1 empfiehlt sich eine mehrstündige Equilibrierung.

Laufzeiten: bei B 1, B 4 und E 1 2^{1/2} bis 2^{3/4} Stunden, bei SP 1 ca. 10^{1/4} Stunden.

c) Sichtbarmachung der Wirkstoffe auf den Chromatogrammen

Am besten bewährt haben sich bei der vorliegenden Arbeit die beiden folgenden Reagentien:

Kaliumhextjodoplatinatreagens (Winegard 1948)²⁾⁹⁾

Herstellung: 0,5 g K₂PtJ₆ (Präparat mit 20% Pt von Degussa-Hanau)^{*}), 2 ml Jodwasserstoffsäure (p.a., D 1,7, «Merck»)^{**}), H₂O ad 1000 ml.

Das Reagens ist praktisch unbegrenzt haltbar. Die Chromatogramme werden beidseitig besprüht. Die Wirkstoffe erscheinen nach einigen Minuten oder aber nach mehreren Stunden als helle, meistens gelbe Flecken auf rosarotem Grund (vgl. Tafel I und II in der Arbeit von Jucker über «Thiometon»¹⁾). Das Reagens wurde von Mühlmann und Tietz²⁾ erstmals benutzt zum Nachweis der «Systox»- und «Metasystox»-Derivate (mit Ausnahme der Sulfone). Durch 1stündigiges Erhitzen der besprühten Chromatogramme bei 80° C wird nach unserer Beobachtung der Anwendungsbereich des Reagens erweitert (vgl. Tab. 4). So können z.B. auch 1 bis 2 γ Methylisosystoxsulfon auf dem Papier noch nachgewiesen werden. Bei der Analyse einer Probe unbekannter Vorgeschichte empfiehlt es sich, zunächst während einiger Minuten das Erscheinen von Flecken bei Raumtemperatur abzuwarten und erst dann die Wärmebehandlung vorzunehmen, da zuweilen auch phytogene Störsubstanzen, welche durch das Cleanup-Verfahren nicht eliminiert werden konnten, durch das Erhitzen beschleunigt zur Reaktion gebracht werden.

Blautetrazoliumreagens¹⁶⁾^{***)}

Herstellung: Stammlösung I: 0,1%ige wässrige Lösung von Blautetrazolium (3 : 3'-Dianisol-bis-4 : 4'-(3 : 5-diphenyl)-tetrazoliumchlorid) (Blue Tetrazolium, British Drug House Ltd., erhältlich bei Dr. Bender und Dr. Hobein, Zürich).

Stammlösung II: 2n NaOH.

Unmittelbar vor Gebrauch werden 1 Vol.Teil der Stammlösung I mit 9 Vol.Teilen der Stammlösung II gemischt. Die Chromatogramme werden im *Tauchverfahren* mit dem Reagens behandelt und anschliessend auf einer Glasplatte zum Trocknen ausgebreitet. Das Tauchen hat mit grosser Vorsicht zu erfolgen, da die nassen Chromatogramme sehr leicht zerreißen. Am besten wird so vorgegangen: Die beiden Enden des Chromatogramms werden mit Hilfe breiter Klammern gehalten. Nun taucht man das Chromatogramm in der Mitte in das in einer flachen Fotoschale befindliche Reagens und zieht es vorsichtig nach beiden Seiten durch die Lösung, wobei man darauf achtet, dass die beiden Papierenden nicht benetzt werden dürfen. Die Wirkstoffe erscheinen als blaue Flecken auf weissem Grund. Anliker¹⁶⁾ hat das Reagens erstmals für die papierchromatographische Bestimmung von Phosphamidonrückständen benutzt. Das Blautetrazolium eignet sich nach unseren Versuchen ferner gut für den Nachweis kleinster Mengen von Endothion (vgl. Tab. 4). Stark reduzierende pflanzliche Extraktivstoffe (z.B. bei Lauch) können ebenfalls mit dem Reagens in unerwünschter Weise reagieren.

^{*}) Zu beziehen bei Dr. Bender und Dr. Hobein, Zürich.

^{**)} Als Stabilisator dienend.

^{***)} Wir danken Herrn Dr. R. Anliker (Ciba AG, Basel) für die freundliche Orientierung.

Zusammenfassung

Zur Ermittlung der Abbaugeschwindigkeit einer Reihe systemischer Insektizide vom Typus der organischen Phosphate und Thiophosphate in gespritzten Kulturen und besonders auch zur Analyse derartiger Spritzrückstände in Obst und Gemüse durch die Lebensmittelkontrolle wurde ein rein papierchromatographisches Verfahren ausgearbeitet, welches nicht nur die Identifizierung der verschiedenen Wirkstoffe, sondern auch ihre semiquantitative Bestimmung gestattet. Gleichfalls erfasst werden einige toxische Metabolite einzelner Wirkstoffe, wie sie in der lebenden Pflanze und zum Teil auch während des Analysenverfahrens selber entstehen. Die *Analysenmethode* umfasst die folgenden Arbeitsschritte: Extraktion des Pflanzenmaterials – Extraktreinigung durch Ausfällung pflanzlicher Extraktivstoffe und durch verschiedene Ausschüttelungsoperationen – quantitatives Auftragen der weitgehend gereinigten Endextrakte auf Whatman-Papier – Chromatographie mit wässrigen Fliessmittelkombinationen – Nachweis der Substanzen auf dem Chromatogramm mit dem Kaliumhexajodoplatinatreagens oder durch Blau-tetrazolium. Der Vorteil der Methode liegt darin, dass die verschiedenen Aktivsubstanzen ein und dasselbe Extraktreinigungsverfahren mit guter Ausbeute durchlaufen. Die Identifizierung der einzelnen Insektizide in Proben unbekannter Vorgesichte ist möglich auf Grund der Rf-Werte, der Nachweisreaktionen auf dem Chromatogramm, auf Grund der nachweisbaren Metaboliten und ferner auch durch die Unterschiede in der Verteilung zwischen Chloroform und Wasser.

Folgende Insektizide und Metabolite wurden bis jetzt durch das Analysenverfahren erfasst: *Methylisosystox*, *Methylisosystoxsulfoxyd*, *Methylisosystoxsulfon*, *Thiometon*, *Thiometonsulfoxyd*, *Rogor*, *Rogor-Metabolit S 31*, *Endothion* und *Phosphamidon*.

Für die *semiquantitative Bestimmung* der Rückstände mit dem papierchromatographischen Verfahren empfiehlt es sich – in analoger Weise wie beim quantitativen Bioassay mit Test-Insekten – mit Vergleichsextrakten aus im Laboratorium mit bekannten Wirkstoffmengen verstärkten unbehandelten Pflanzenproben sowie mit Kontrollextrakten zu arbeiten.

Es werden zwei neue Extraktreinigungsverfahren beschrieben, welche bisher bei Zuckerrüben, Salat, Kartoffeln, Kirschen u.a. erprobt worden sind.

Als Beispiel einer Anwendung wird die semiquantitative Auswertung eines *Rogor-rückstandsversuchs bei Zuckerrüben* beschrieben.

Summary

To appreciate the rate of degradation of some systemic insecticides from the type of organic phosphates and thiophosphates on sprayed vegetables and fruit as well as to identify and estimate their residues in market samples by control agencies, we developed a semiquantitative paperchromatographic method which allows the analysis of some of the metabolites too.

The method includes the following steps:

Extraction of plant material, clean-up of extracts, transfer of the aliquots of the cleaned extract on Whatman-paper and chromatography using watery running systems (*Bush et al.*), identification of the substances by the K_2PtJ_6 -reagent or Blue Tetrazolium.

The usefulness of this method is given in the fact that the different active substances tested up till now are carried through the clean-up steps in a reproducible manner without any appreciable loss.

The identification of the insecticides is done by the Rf-values, the chemical reaction on the developed chromatogramms, the appearance of metabolites and in some cases by the different solubility-distribution between the chloroform and the water.

The following active substances have been included in our tests: Methylisosystox, Methylisosystoxsulfoxyd, Methylisosystoxsulfon, Thiometon, Thiometonsulfoxyd, Rogor, metabolite of Rogor - S 31 -, Endothion and Phosphamidon.

For the semiquantitative estimation of residues it is recommended to compare the extracts of the treated samples with control extracts and with extracts of the untreated samples which are reinforced with known quantities of pure active substances, using thus the same basic scheme as for quantitative bioassays.

Two new cleanup procedures are described which have already been tested successfully on some various plant materials. As an example of the value of the method, the results of residue analysis of Rogor on sugarbeets are given.

Literatur

- ¹⁾ O. Jucker, Thiometon, Verhalten in der Pflanze, Bestimmung von Spritzrückständen, diese Mitt. **49**, 299–322, 308 (1958).
- ²⁾ R. Mühlmann und H. Tietz, Das chemische Verhalten von Methylisosystox in der lebenden Pflanze und das sich daraus ergebende Rückstandsproblem, Höfchen-Briefe **9**, 116–140 (1956).
- ³⁾ B. Bazzi, P. de Pietri-Tonelli e R. Santi, Metodi per il microdosaggio chimico e biologico dei residui della N-monometilammide dell'acido 0,0-dimetilditiofosforilacetico nell'olio d'oliva, Montecatini, 1956.
- ⁴⁾ R. Santi e P. de Pietri-Tonelli, Ricerche sul meccanismo d'azione della N-monometilammide dell'acido 0,0-dimetilditiofosforilacetico, Montecatini, 1959.
- ⁵⁾ J. Desmoras, J. Fournel et J. Métivier, Etude au laboratoire de l'activité insecticide et de la toxicité d'un nouvel ester phosphorique à action endotherapique, Phytiatrie-Phytopharmacie **6**, 101–109 (1957).
- ⁶⁾ F. Bachmann, IV. Internationaler Pflanzenschutzkongress, Hamburg 1957 (im Druck): Vortrag über Phosphamidon (C 570).
- ⁷⁾ P. de Pietri-Tonelli, R. Santi e A. Barontini, Determinazione dei residui insetticidi nelle ciliege difese dalla Rhagoletis cerasi L. con un prodotto a base di N-monometilammide dell'acido 0,0-dimetilditiofosforilacetico (L 395), Montecatini 1957.
- ⁸⁾ J. Desmoras, Activités insecticides de composés organophosphores sur les larves de Ceratitis capitata W. – Application au dosage biologique de l'Endothion. Phytiatrie-Phytopharmacie **8**, 73–83 (1959).
- ⁹⁾ J. Eichenberger, Ueber neuere Ergebnisse und Methoden der Rückstandsanalyse, 12. Internationales Symposium über Pflanzenschutz in Gent, 1960 (im Druck), erscheint in: Mededelingen van de Landbouwhogeschool en Opzoeckingsstations van de Staat te Gent, XXV, 3, 1960.
- ¹⁰⁾ J. Eichenberger, Nachweis und Bestimmung der Spritzmittelrückstände als Aufgabe der Lebensmittelkontrolle, diese Mitt. **48**, 396–412 (1957).
- ¹¹⁾ E. Q. Laws and D. J. Webley, Determination of Demeton-methyl Residues in Plant Material, The Analyst **84**, No. 994, 28–32 (1959).
- ¹²⁾ I. E. Bush, Biochem. J. **50**, 370 (1952). Nature **166**, 445 (1950).
- ¹³⁾ R. Müller, G. Ernst, H. Schoch, diese Mitt. **48**, 152 (1957).

- ¹⁴⁾ *H. Sulser*, Quantitative Papierchromatographie mit dem photoelektrischen Leukometer, diese Mitt. **45**, 518–527 (1954).
- ¹⁵⁾ *J. Eichenberger*, Ueber den Einsatz von chemischen Pflanzenschutzmitteln im Obstbau und die Frage der Bedeutung der Spritzrückstände für die menschliche Gesundheit, Schweizerische Zeitschrift für Obst- und Weinbau **69**, 117–21, 139–42, 162–65, 179–86 (1960).
- ¹⁶⁾ *R. Anliker*, Publikation über Phosphamidon in Vorbereitung. Vgl. *O. Rohr*, Promotionsarbeit Nr. 2663 ETH 1956: Ueber die Bestimmung von Steroid-Hormonen in Tumor-Geweben, S. 43.

Den Firmen *Bayer-Leverkusen*, *Sandoz* Basel, *Ciba* Basel, *Dr. R. Maag* Dielsdorf-Zürich, *Rhône-Poulenc* Paris sei an dieser Stelle bestens gedankt für die freundliche Ueberlassung der Wirkstoffe.

Herrn ing. forest. *Hermann Zemp* (Dr. R. Maag AG) möchten wir ganz besonders danken für die sorgfältige Ausführung zahlreicher Rogor-Rückstandsversuche. Dem Mechaniker unseres Laboratoriums, Herrn *Alfred Meier*, sind wir zu grossem Dank verpflichtet für seine unermüdliche Hilfsbereitschaft. Herrn Stadtchemiker *Dr. Hans Forster* sind wir dankbar für das Verständnis und die Förderung, die er den vorliegenden Untersuchungen stets entgegengebracht hat.

Um 19.30 Uhr trafen sich die Gäste und Mitglieder mit ihren Damen zum traditionellen Bankett im Casino Winterthur. In seiner Präsidialansprache hiess Dr. *Jaag* die Teilnehmer an der Tagung herzlich willkommen und liess eine Würdigung der Stadt Winterthur folgen.

Regierungsrat Dr. *Heusser* übermittelte der Tagung die Grüsse des Kantons Zürich und der Stadt Winterthur. Als Gesundheitsdirektor gab er in launigen Worten einen Rückblick über die geschichtliche Entwicklung der gesundheitspolizeilichen Gesetzgebung im Kanton Zürich. Hierauf überbrachte Prof. *Högl* die besten Wünsche des Bundesrates und des Eidg. Gesundheitsamtes.

Zur Unterhaltung der Gäste folgten Darbietungen der Nana Bertin's Girls, einer einheimischen Amateurtanzgruppe. Bis zur Polizeistunde um 2 Uhr wurde alsdann zu den Klängen einer Kapelle eifrig das Tanzbein geschwungen.

2. Sitzung – 2^e séance

Samstag, den 3. September 1960, 08.15 Uhr

3. Hauptreferat: Dr. M. Huber, Gebr. Sulzer AG, Winterthur:

Einiges aus der Rektifikationstechnik

Einleitung

Im ersten theoretischen Teil besprechen wir einige Grundbegriffe der Rektifikation und ihre Herleitung von den Grundlagen. Als Anwendung davon zeigen wir, wie man für ein Gemisch die zur Trennung benötigte Rektifikationskolonne angenähert berechnen kann, wenn die Siedepunkte der einzelnen Komponenten bekannt sind. Diese Rechnung ist eine Angelegenheit von wenigen Minuten, so dass sie sich auch für Labordestillationen lohnt; umso mehr weil bei der Rektifikation zwei Größen, die Bodenzahl und das Rücklaufverhältnis, eine Rolle spielen, die in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen müssen. Trifft dies nicht zu, so ist die Kolonne schlecht ausgenützt; eventuell ist die Trennung gar nicht möglich. Die Rechnung ist nur eine Näherung, was aber bei Labordestillationen keine Rolle spielt, da ohnehin die zur genauen Berechnung benötigten Unterlagen in den wenigsten Fällen bekannt sind. Im zweiten Teil besprechen wir zwei neuere Entwicklungen von Laborkolonnen: die Filmkolonne, wie sie von Prof. Kuhn entwickelt wurde, sowie Laborkolonnen mit Füllkörpern aus Drahtgewebe.

Theorie der Rektifikation

1. Allgemeines über Trennverfahren

Die Theorie ermöglicht es uns, die für eine Trennung benötigte Rektifikationskolonne zu berechnen. Dabei gehen wir mit Vorteil so vor, dass wir die Trennung in einer geeigneten Einheit ausdrücken und uns dann eine Kolonne bauen, welche die gewünschte Anzahl Einheiten liefert. Wir gehen also ganz analog vor, wie wenn wir für einen Apparat einen Antriebsmotor benötigen. Wir messen die Antriebsleitung des Apparates in PS und bestellen einen Motor, der die benötigten PS liefert. Bevor wir auf diese Einheiten näher eingehen, wollen wir drei Vereinfachungen einführen. Wir beschränken uns auf:

- a) binäre Gemische, wobei wir den Molenbruch der leichter flüchtigen Komponente mit x , den der schwerer flüchtigen Komponente mit $1-x$ bezeichnen. Eine Erweiterung der Theorie auf polynäre Gemische ist möglich, denn in guter Näherung können wir polynäre Gemische als binäre behandeln, indem wir die am leichtesten flüchtige Substanz als 1. Komponente und den Rest als 2. Komponente bezeichnen;

- b) stationäre Fälle, d.h. alle Größen sind zeitlich konstant;
- c) die molare Verdampfungswärme der beiden Komponenten sei gleich.

Eine Trennung ist im allgemeinen durch 3 Größen gegeben; im Fall der Blasendestillation durch Angabe des Molenbruches in der Blase x_B im Kopf x_E und der Erzeugnismenge im Kopf E (siehe Fig. 2a), wobei wir stillschweigend voraussetzen, dass wir die Blasenkonzentration durch eine geeignete Vorrichtung konstant halten, z.B. durch eine unendlich grosse Blase oder durch eine Abtriebsäule. Bei Trennverfahren ist es im allgemeinen möglich, diese drei Größen in einer einzigen Zahl, dem Unterschied des Materialwertes¹⁾ anzugeben. Damit können wir zwei Trennungen direkt miteinander vergleichen; diejenige, die den grösseren Unterschied im Materialwert erfordert, wird unter allen Umständen die schwierigere sein, gleichgültig ob wir Anlagegrösse oder Energieverbrauch betrachten. Leider lässt sich dieser Begriff nicht auf die Rektifikation anwenden. Wir müssen eine Trennung bekanntlich durch zwei Größen ausdrücken, und ein direkter Vergleich ist nicht mehr möglich. Als Beispiel betrachten wir zwei Trennungen: die eine erfordert 100 Böden und ein Rücklaufverhältnis von 20, die andere erfordert 50 Böden und ein Rücklaufverhältnis von 25. Wir können nicht angeben, welche schwieriger ist. Die erstere erfordert eine grössere Kolonne, dafür benötigt die zweite mehr Energie.

Für das weitere ist es bequem, die drei Größen: Trennfaktor q , Einzeltrennfaktor und Trennstufenzahl n_F einzuführen. Für den Fall, dass die Erzeugnismenge Null ist, können wir die Trennung zwischen zwei Stellen a und b in einer Zahl, dem Trennfaktor q ausdrücken:

$$q = \frac{\left(\frac{x}{1-x}\right)_B}{\left(\frac{x}{1-x}\right)_A}$$

Leider ist er ein etwas unübersichtlicher Ausdruck. Er ist im wesentlichen gleich dem Verhältnis der Molenbrüche in symmetrischer Form geschrieben; das sieht man am leichtesten, wenn entweder beide Molenbrüche sehr gross oder sehr klein sind. Wenn wir eine Trennung mit dem Trennfaktor q s-mal wiederholen, so resultiert ein Trennfaktor q^s . q kann alle Werte zwischen Null und Unendlich annehmen, wobei $q = 1$ keine Trennung bedeutet. Ob der Trennfaktor grösser oder kleiner als 1 ist, ist eine Sache der Definition.

Im allgemeinen besteht zwischen Dampf und Flüssigkeit einer Mischung eine Trennung mit dem Einzeltrennfaktor α . Für Gemische, die das Raoult'sche Gesetz erfüllen, ist α gleich dem Verhältnis der Dampfdrucke der reinen Komponenten.

$$\alpha = \frac{p_1}{p_2}$$

Oft ist es bequem, anstelle von α sein natürlicher Logarithmus $\epsilon = \ln \alpha$ zu verwenden, den man nach Kuhn²⁾ als Trennparameter bezeichnet.

Es ist bequem, anstelle der Dampfdrucke in der Gleichung für α die Siedepunkte einzuführen, die meistens viel besser bekannt sind. Unter Verwendung der allgemeinen Dampfdruckgleichung und der Troutonschen Regel erhält man:

$$\epsilon = 10.7 \frac{\Delta T_s}{T_p}$$

T_s = Siedepunktdifferenz bei 760 mm

T_p = Siedetemperatur beim Destillationsdruck (^0K)

Treten Abweichungen vom Raoultschen Gesetz auf, so ist α eine Funktion des Molenbruches. Solange die Abweichungen nicht zu gross sind, liefert die Formel einen Mittelwert, bei grösseren Abweichungen versagt sie. Als Illustration des eben Gesagten sind in der Tabelle 1 die Trennparameter von einigen Systemen angegeben. Trennungen im technischen Maßstab werden ausgeführt mit Trennparametern von ca. 0,03 aufwärts. Eine Trennung ist immer möglich, solange ϵ von Null verschieden ist; ob sie wirtschaftlich ist, ist eine andere Frage.

Tabelle 1
Trennparameter
 $\epsilon = \ln \alpha$ einiger Gemische

Gemisch	ϵ
$\text{H}_2^{16}\text{O} - \text{H}_2^{18}\text{O}$ (55°)	0,0065
p-m Xylol (138°)	0,022
$\text{H}_2\text{O}-\text{HDO}$ (55°)	0,05
nHeptan-MCH (98°)	0,07
nHeptan-Xylol	1,0

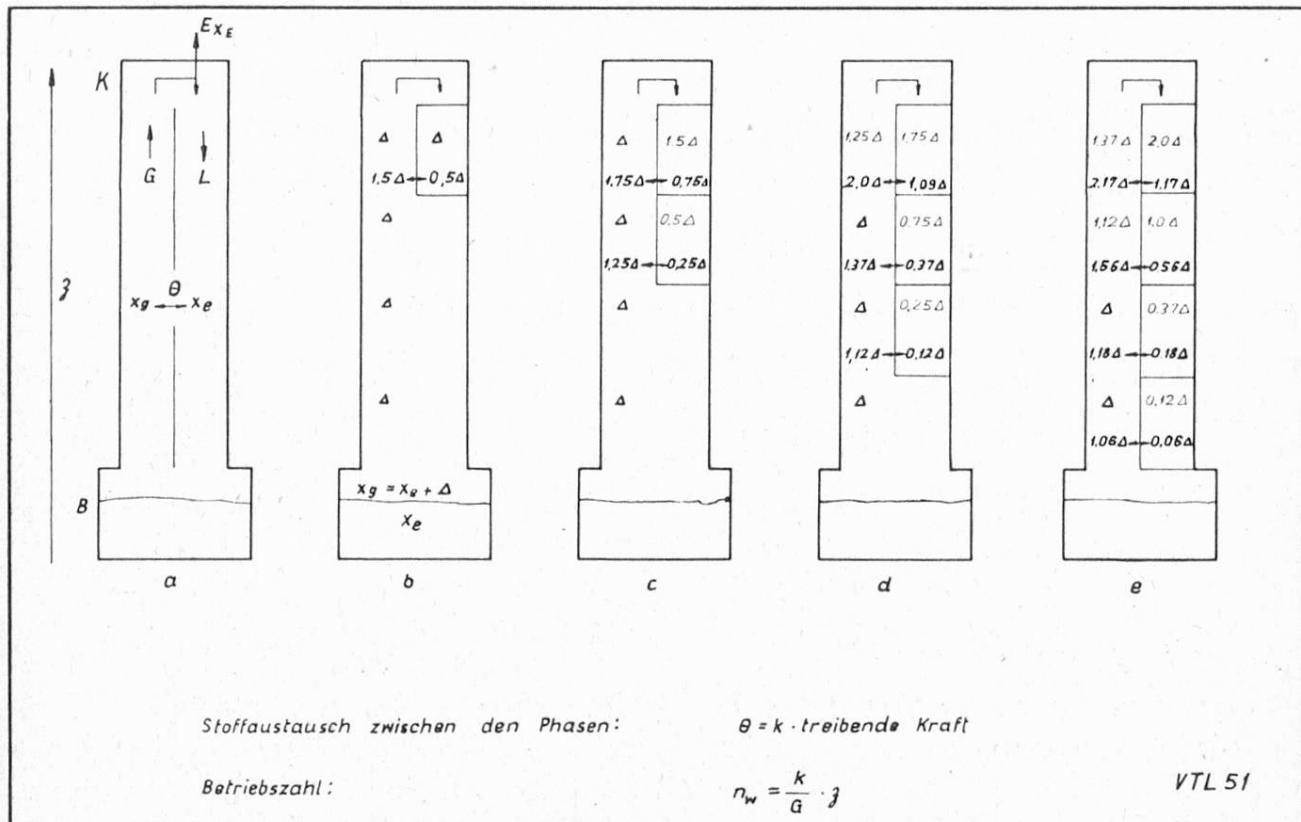
Nach dem bisher Gesagten ist es nun logisch, die gewünschte Trennung auf den Einzeltrennfaktor zu beziehen oder mit andern Worten anzugeben, wie oft man den einzelnen Trenneffekt wiederholen muss. Diese Zahl ist ein gutes Mass für die Schwierigkeit einer Trennung, denn diese hängt nicht nur von der Grösse des Trennfaktors ab, sondern auch davon, ob ich einen Prozess mit einem grossen oder kleinen Einzeltrennfaktor verwenden kann. Diese Zahl nennt man Trennstufenzahl oder auch Fenskezahl.

$$n_F = \frac{\ln q}{\epsilon}$$

2. Die Vorgänge in einer Rektifikationskolonne

Wir wollen nun die Vorgänge, die sich in einer Rektifikationskolonne abspielen, etwas näher ansehen. In Abbildung 2a ist eine Kolonne schematisch dargestellt. Durch Wärmezufuhr in die Blase wird Flüssigkeit verdampft. Der Dampf G steigt nach oben und gelangt in den Kondensator K, wo er ganz oder

teilweise kondensiert wird. Das Kondensat L läuft wieder nach unten, während der nicht kondensierte Dampf die Kolonne als Erzeugnis E verlässt. Das Verhältnis, mit dem sich der Strom G gabelt in L und E nennt man das Rücklaufverhältnis $v = \frac{L}{E} = L/G = L$. Flüssigkeitsstrom und Gasstrom berühren sich innig, so dass sich das Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen einstellen kann, was durch den horizontalen Pfeil angedeutet ist.



Figur 2

a) Schema einer Rektifikationskolonne

b-e) Zustandekommen der Trennung in 4 Schritten dargestellt. Die dünnen Zahlen stellen die Anreicherung gegen x_1 vor, die fetten Zahlen nach Einstellung des Phasengleichgewichts dar.

In der Abbildung 2b-2e ist in vier Schritten dargestellt, wie die Trennung zustande kommt. Daraus ersehen wir zweierlei: Der zeitliche Aufbau einer Trennung erfolgt nicht gleichmäßig über die ganze Kolonne, sondern erfolgt ganz einseitig vom oberen Ende her. Die Grösse der Trennung hängt eng mit dem Stoffaustausch zwischen den beiden Phasen zusammen; im oberen Teil, wo die Trennung gross ist, haben Gas und Flüssigkeit vor der Gleichgewichtseinstellung fast den gleichen Molenbruch, es muss also viel leichter flüchtige Substanz aus der flüssigen in die gasförmige Phase übertreten, damit der Gleichgewichtstrennfaktor erreicht wird. Im unteren Teil der Kolonne trifft gerade das Gegenteil zu, und die Trennung ist klein. Das ist auch ganz plausibel; denn je grösser

das Konzentrationsgefälle längs der Kolonne ist, desto mehr leichter flüchtige Substanz wird mit der flüssigen Phase nach unten gebracht; damit die Trennung nicht verschlechtert wird, muss sie wieder in die Gasphase und somit wieder nach oben gelangen.

Die Vorgänge in der Kolonne sind also recht einfach. Ein Gasstrom G steigt nach oben und läuft ganz oder teilweise als Kondensat wieder nach unten. Zwischen den beiden Strömen erfolgt ein Stoffaustausch Θ . G und Θ sind die beiden Größen, mit denen wir die Vorgänge in einer Kolonne beschreiben und die wir jetzt näher diskutieren wollen.

Der Gasstrom G : In einer Kolonne kann er gewöhnlich in grossen Grenzen verändert werden. Nach oben ist er durch die Flutgrenze begrenzt. Bei dieser wird die Gasgeschwindigkeit so gross, dass sie die Flüssigkeit nach oben mitreisst und ein Gegenstrom nicht mehr möglich ist.

Der Stoffaustausch Θ ist gleich:

$$\Theta = k \cdot \text{treibende Kraft}$$

Der Stoffaustausch kann nur durch Diffusion erfolgen. Er hängt ab: von den Diffusionskonstanten, den Diffusionswegen und der Austauschoberfläche. Alle diese Größen werden in der Konstanten k zusammengefasst. Die treibende Kraft ist ein Ausdruck dafür, wie weit die beiden Phasen vom Gleichgewicht entfernt sind. Im stationären Fall, den wir ja hier voraussetzen, kann sie durch eine Stoffbilanz zwischen Kolonnenkopf und einer beliebigen Stelle z erhalten werden:

$$Ex_E = Gx_g - Lx_l = (G - L)x_g + L(x_g - x_l) \quad (1)$$

Der Wert auf der linken Seite der Gleichung stellt den Stoffstrom an leicht flüchtiger Komponente dar, der das betrachtete Stück verlässt, während die rechte Seite den entsprechenden Strom darstellt, der in das Stück hineingeht. Die Abweichung von $\Delta x = x_g - x_l$ vom Gleichgewicht ist gleich der treibenden Kraft. Diese hängt also von der Entnahme und damit vom Rücklaufverhältnis v ab. Aus der Bilanz folgt weiter: je grösser die Entnahme E wird, desto kleiner wird x_l (bei festem x_g), es kann aber nie kleiner werden, als dem Gleichgewichtstrennfaktor α entspricht, d.h. aber, wir können die Entnahme E nicht beliebig gross machen, oder mit andern Worten, das Rücklaufverhältnis v darf einen bestimmten minimalen Wert nicht unterschreiten.

Es ist nun logisch, wenn wir die Trennung, die eine Kolonne liefern kann, unabhängig von der treibenden Kraft, die ja vom Rücklaufverhältnis abhängt, ausdrücken. Diese Trennung ist umso besser, je grösser der Stoffaustausch zwischen den Phasen im Verhältnis zum Gasstrom G ist. Dieses Verhältnis bezeichnen wir als Betriebszahl n_w oder die Zahl von Uebertragungseinheiten.

$$n_w = \frac{k}{G} z. \quad (2)$$

Eine Kolonne mit der Betriebszahl n_w wird also je nach dem Rücklaufverhältnis v ganz verschieden anreichern, und zwar umso besser, je grösser v ist.

3. Berechnung einer Rektifikationskolonne

In der Tabelle 3 sind die für die Berechnung einer Kolonne nötigen Schritte zusammengestellt. Die gegebene Trennung charakterisieren wir durch die Betriebszahl n_w und den Gasstrom G , die beide noch eine Funktion des Rücklaufverhältnisses sind. Eine Trennung kann daher durch unendlich viele Wertepaare (n_w, G) dargestellt werden, die sich durch den Wert des Rücklaufverhältnisses unterscheiden. Das Rücklaufverhältnis v kann beliebig zwischen v_{min} und Unendlich gewählt werden, und zwar wird man es so wählen, dass die Kolonne möglichst optimal wird. Eine genaue Rechnung²⁾ ist meistens ziemlich umständlich, doch erhält man mit der in der Tabelle angegebenen Regel genügend genaue Werte. Zur Erleichterung der Rechnung sind in Figur 4 und 5 Diagramme angegeben, aus denen man n_F und v_{min} herauslesen kann.

Figur 3

Berechnung einer Kolonne für die Trennung eines binären athermischen Gemisches

Gegeben: $x_o \quad x_E \quad E \quad \Delta Ts$

Die *Trennung* charakterisiert man durch:

$$\text{Betriebszahl} \quad n_w = f(v, x_o, x_E, \varepsilon)^*$$

$$\varepsilon = 10,7 \frac{\Delta Ts}{T}$$

$$\text{Gasstrom} \quad G = E(v+1)$$

$$n_F = \frac{1}{\varepsilon} \ln q$$

$$\text{Grenzfälle} \quad n_w = n_F (v = \infty)$$

$$n_w = \infty (v = v_{min})$$

$$\text{Regel} \quad n_w \approx 1,5 n_F$$

$$v_{min} = \frac{1}{e^{\varepsilon}-1} \frac{x_E - x_o}{x_o(1-x_o)} + \frac{x_E - x_o}{x_o}$$

$$v \approx 1,5 v_{min}$$

Die *Kolonne* wird charakterisiert durch:

$$n_w = \frac{k}{G} z \quad \text{oder empirisch} \quad n_w = n_F (v = \infty)$$

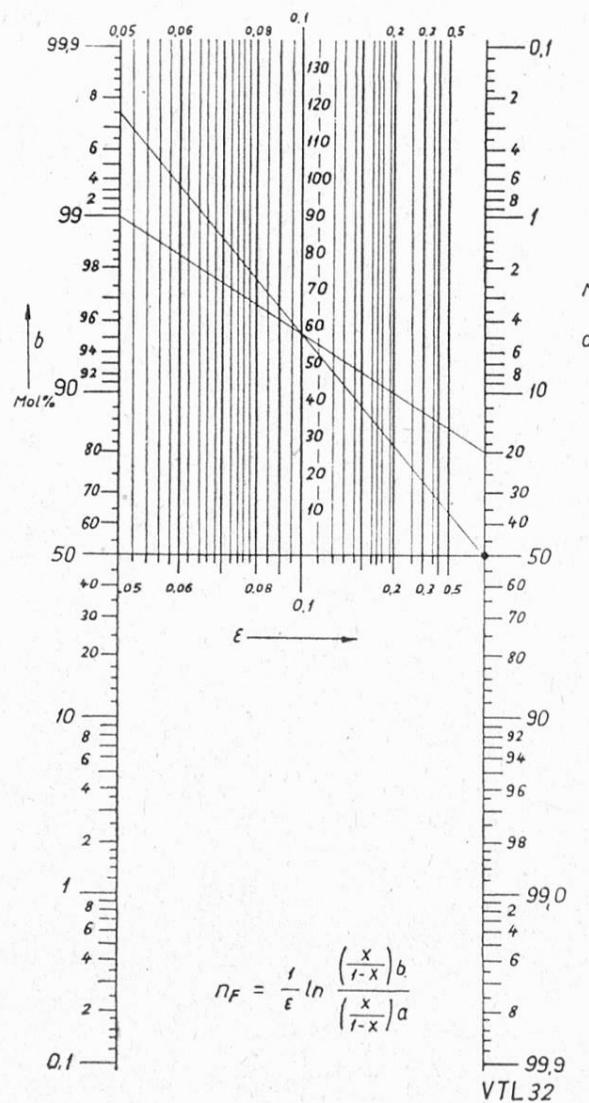
$$G$$

^{*)} Die algebraischen Ausdrücke für n_w findet man z.B. bei Kuhn²⁾.

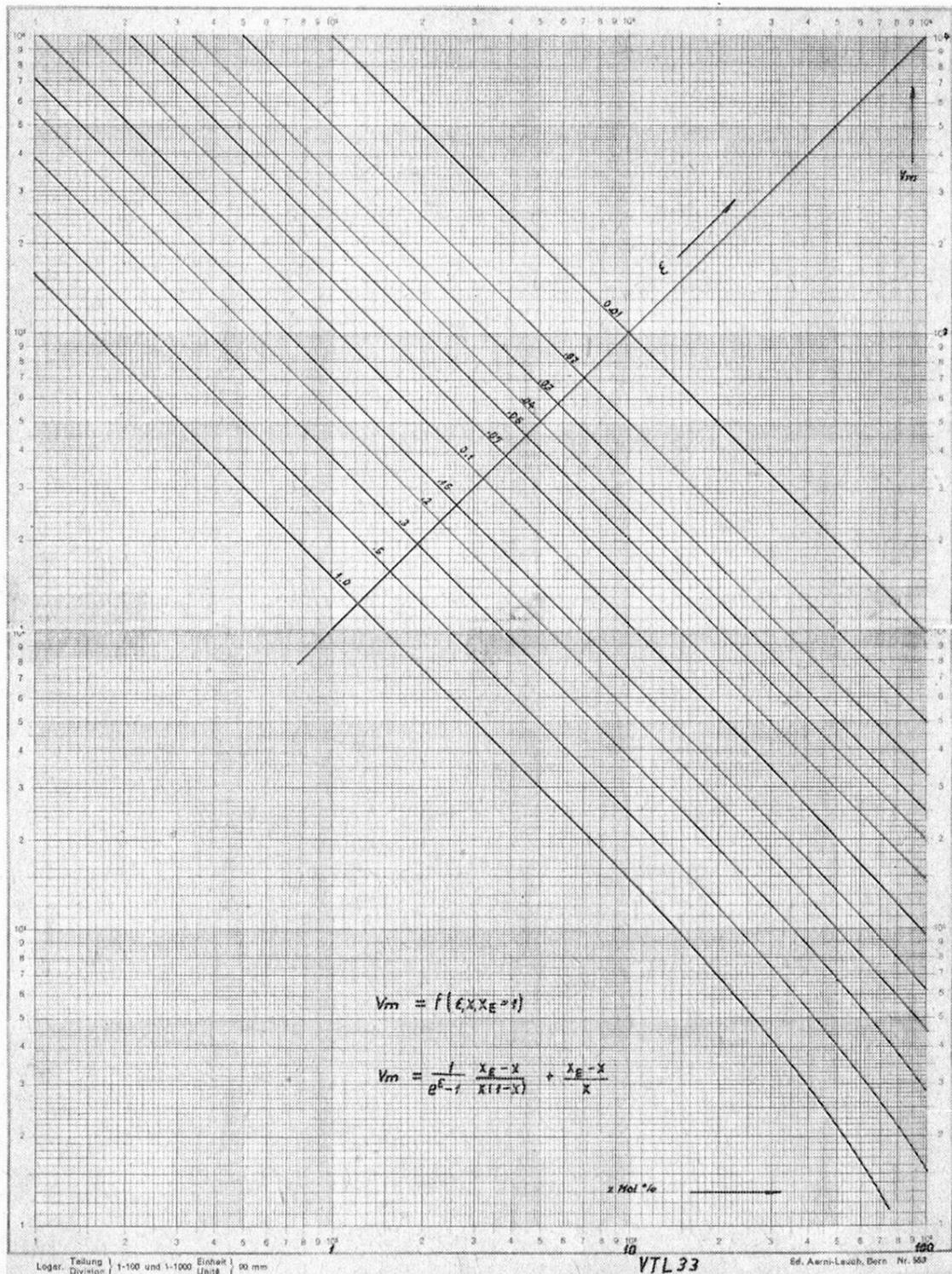
Die Betriebszahl n_w einer Kolonne lässt sich nur in den seltensten Fällen aus der angegebenen Formel berechnen. Sie kann aber sehr leicht empirisch erhalten werden, denn bei unendlichem Rücklaufverhältnis ist sie einfach gleich der gemessenen Trennstufenzahl.

Wir wollen das geschilderte Verfahren noch mit der gebräuchlichen Methode von McCabe-Thiele vergleichen. Für den Fall, dass α konstant ist, geben beide Methoden die gleichen Werte, wobei für Ueberschlagsrechnungen und Tren-

nungen, wo α sehr klein ist (wo also sehr hohe Bodenzahlen nötig sind), das geschilderte Verfahren vorzuziehen ist. Ist α nicht konstant und die Gleichgewichtskurve bekannt, so ist das Verfahren nach McCabe-Thiele besser.



Figur 4
Nomogramm zur Berechnung der Trennstufenzahl n_F



Figur 5

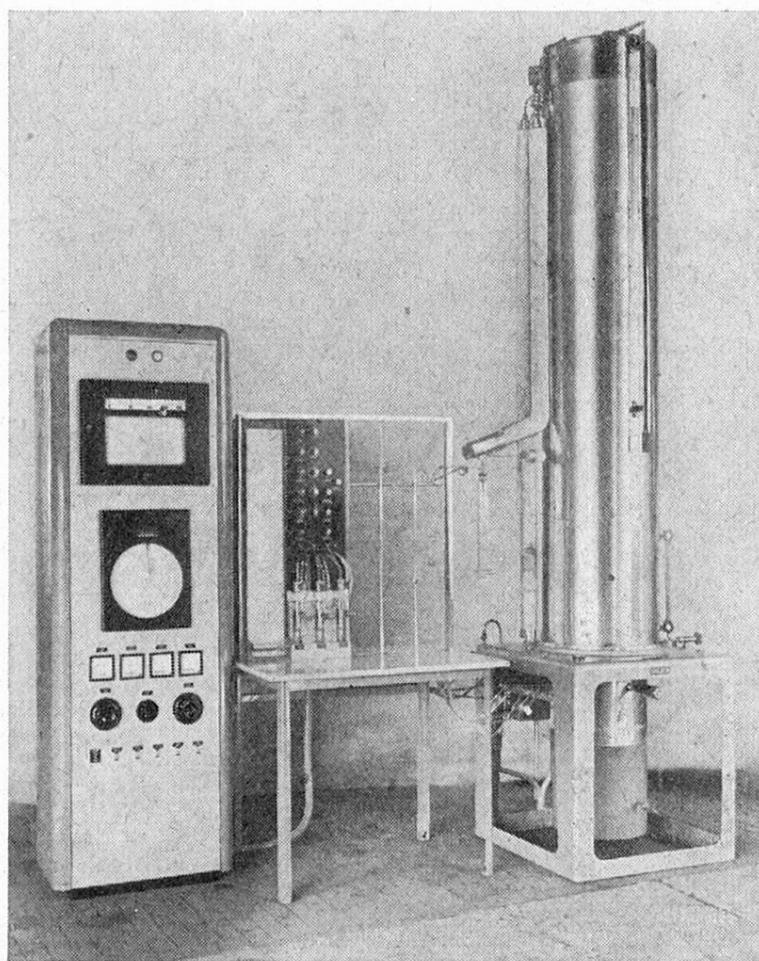
Das minimale Rücklaufverhältnis v_{\min} als Funktion des Trennparameters ε und der Ausgangsmolenbruch x , wenn der Endmolenbruch ungefähr 1 ist.

Die Filmkolonne System Kuhn

Eine Filmkolonne arbeitet genau nach dem Schema Figur 2a; der Dampf steigt in einem leeren Kanal nach oben, und das Kondensat läuft als Film auf der Wand wieder nach unten. Wegen ihrer Eigenschaften:

Druckabfall vernachlässigbar
Bodenzahl in grossen Grenzen verstellbar
kleiner Holdup

stellt die Filmkolonne den idealen Kolonnentyp dar, wenn wir von der schwierigen Herstellung absehen. Von Prof. *Kuhn* in Basel wurde eine Filmkolonne entwickelt, die in Figur 7 schematisch dargestellt ist. Die Kolonne besteht im wesentlichen aus 61 leeren Rohren von 4 mm Innendurchmesser und 2 m Länge. Durch die elektrische Heizung 2 wird das Gemisch in der Blase 1 verdampft; als Dampf steigt es, gleichmässig auf die einzelnen Rohre verteilt, nach oben, bis er in die Zone des Siededephlegmators kommt, wo er ganz oder teilweise konden-



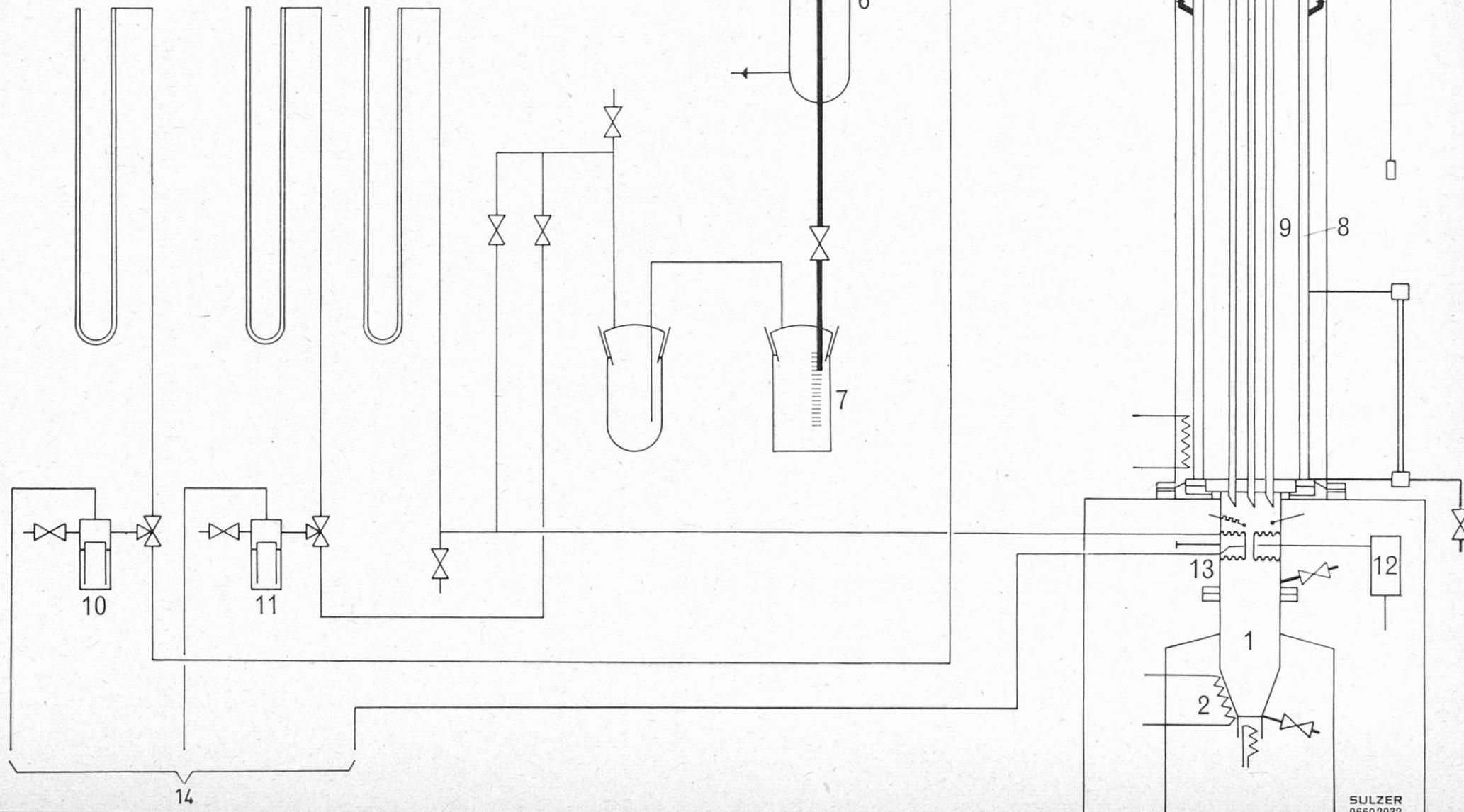
Figur 6
Filmkolonne System Kuhn

Figur 7

Schema der Sulzer-Filmkolonne 61/4/2

1 Blase
2 Blasenheizung
3 Siededephlegmator
4 Entnahmeraum
5 Entnahmeventil
6 Erzeugniskondensator
7 Vorlage

8 Siedemantel
9 Vakuumisolierung
10 Manostat Siedemantel + Dephlegmator
11 Manostat Vorlage
12 Drucktransmitter
13 Differenzdruckmanostat
14 Pumpe



siert wird und als dünner Film wieder nach unten läuft. Der Betrieb dieser Kolonne unterscheidet sich von dem einer gewöhnlichen Kolonne dadurch, dass wir die Dephlegmatortemperatur konstant halten und sich der dieser Temperatur entsprechende Druck in der Kolonne einstellt, während wir bei einer normalen Kolonne gerade umgekehrt verfahren; wir halten den Druck konstant, und die entsprechende Temperatur in der Kolonne stellt sich ein. Damit ist eine automatische Regelung möglich, so dass nur reines Produkt erhalten wird. Dazu gehen wir so vor: mittels des Manostates 11 stellen wir den Vorlagedruck auf einen festen Wert ein, der etwas kleiner ist als der des gewünschten Produktes bei der Dephlegmatortemperatur. Dann öffnen wir das Entnahmeverteil 5. Nehmen wir zuviel Produkt, so dass das Kopfprodukt nicht mehr rein ist, so sinkt auch der Kolonnendruck und damit die Entnahme, bis über das entstehende höhere Rücklaufverhältnis die gewünschte Reinheit wieder erreicht ist. Wenn kein reines Produkt mehr entnommen werden kann, stoppt die Entnahme.

Die Betriebsbodenanzahl $n_w = k/G z$ kann man berechnen, wenn man die Diffusionszeiten in der flüssigen gegenüber denen in der gasförmigen Phase vernachlässigt, was bei der Rektifikation in den meisten Fällen statthaft ist.

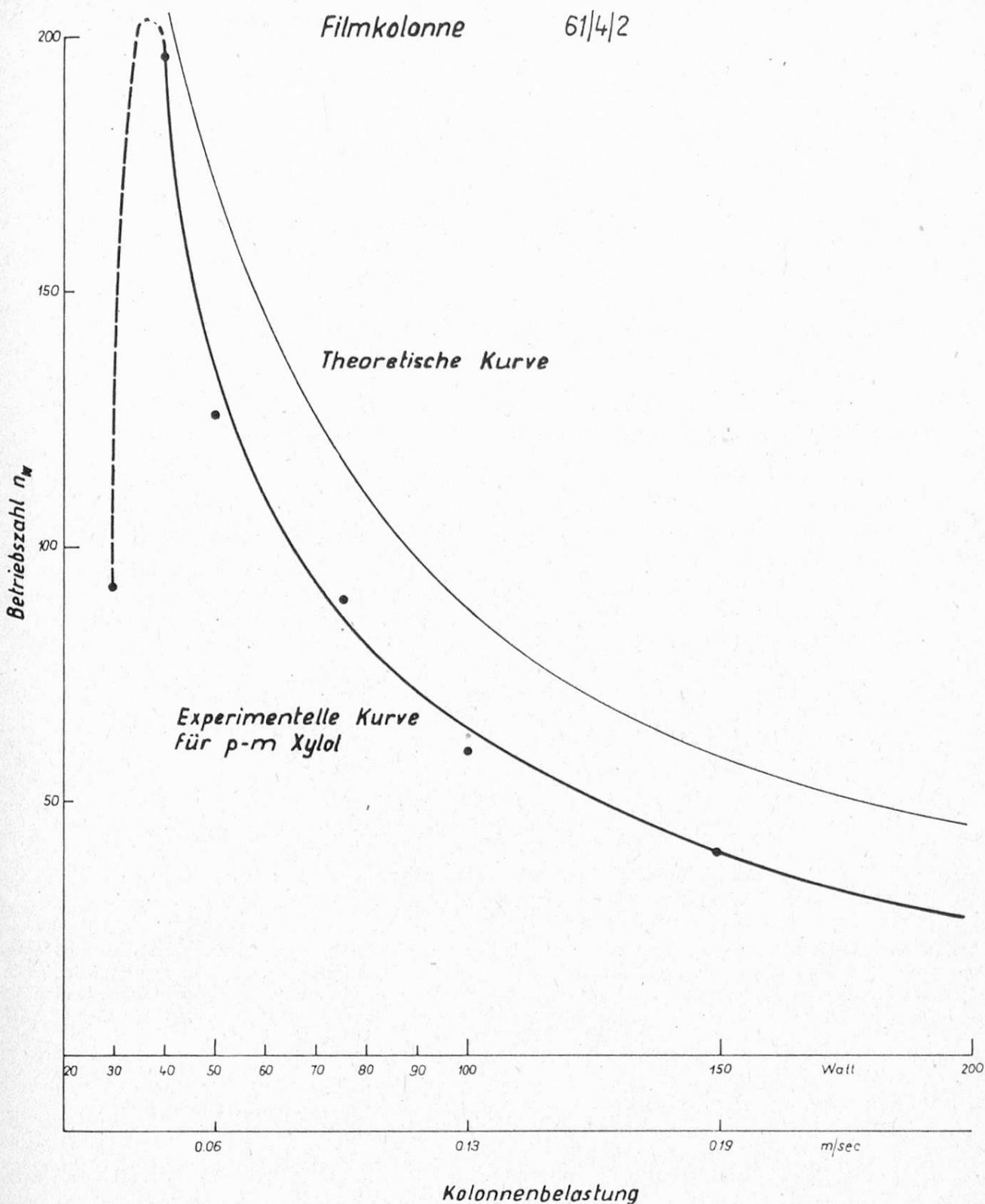
$$n_w = 15.4 \frac{RZ}{Q} D_o \left(\frac{273}{T} \right)^{2/3}$$

- | | | |
|-------|--|-----|
| R | = Zahl der Rohre | (3) |
| Z | = Länge der Kolonne (cm) | |
| T | = Dephlegmatortemperatur ($^{\circ}$ K) | |
| Q | = Heizleistung der Blase (Watt) | |
| D_o | = Diffusionskonstante bei 760 mm und 0° C | |

Daraus geht hervor, dass n_w im wesentlichen umgekehrt proportional der Strömungsgeschwindigkeit und damit der Heizleistung ist. Vom Druck ist es nicht abhängig. Da anderseits der Trennpараметer in der Regel mit fallendem Druck wächst, ist es vorteilhaft, bei kleinen Drucken zu arbeiten.

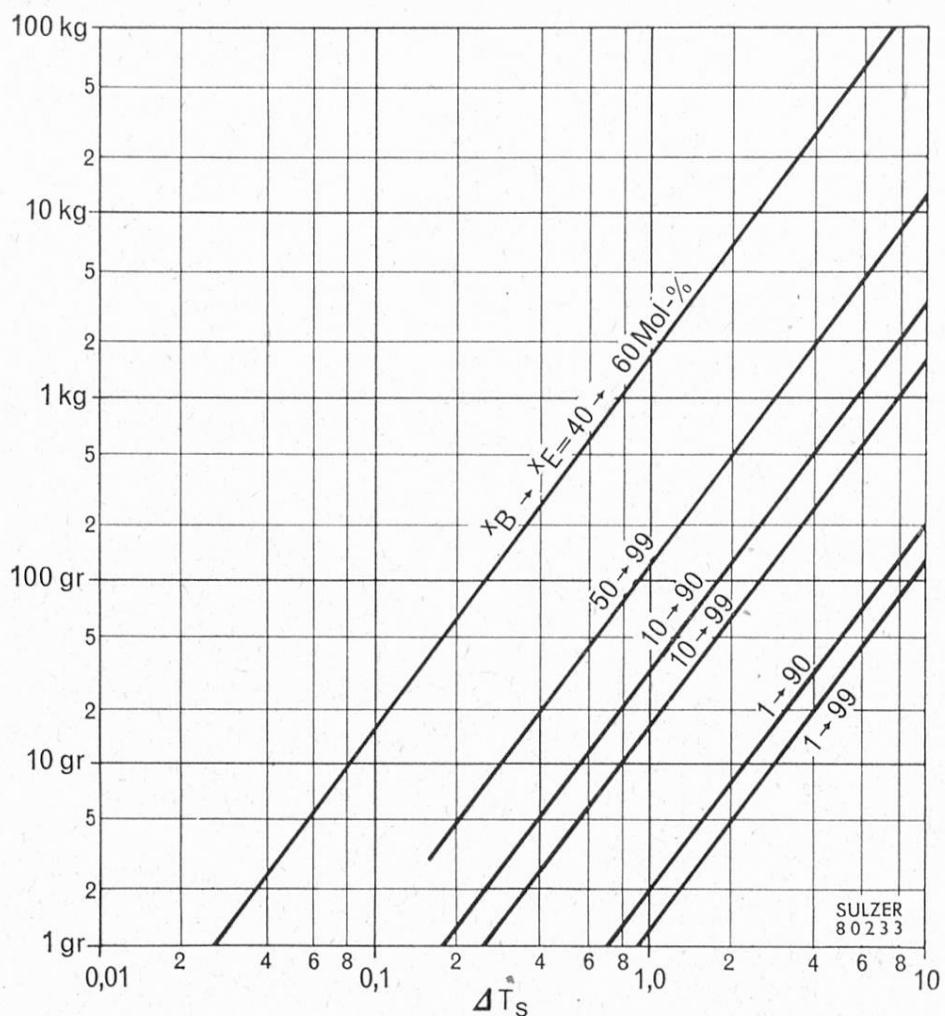
In Figur 8 ist die experimentell bestimmte Bodenzahl für das Gemisch p-m Xylol als Funktion der Heizleistung aufgetragen. Die experimentell gemessene Bodenzahl ist in diesem Fall 30 % kleiner als die berechnete. Dies kann daran liegen, dass der Trennpараметer und die Diffusionskonstante nicht genügend genau bekannt sind oder dass die bei der Ableitung der Gleichung (3) gemachten Annahmen nicht ganz zutreffen.

In Figur 9 ist die Mengenleistung für verschiedene Trennungen angegeben. Der Verwendungsbereich ist viel grösser als bei normalen Kolonnen, denn besitzt eine solche Kolonne 100 Böden und es soll damit eine Trennung ausgeführt werden, die nur 10 Böden erfordert, so ist die Kolonne schlecht ausgenutzt. Es wäre vorteilhafter, die Kolonne in 10 Stücke zu schneiden und diese parallel zu betreiben, dann erhielte man die zehnfache Mengenleistung. Gerade dies ist aber bei der Filmkolonne möglich. Wenn wir die Heizleistung verzehnfachen, wird dafür die Bodenzahl zehnmal kleiner.



Figur 8

Filmkolonne System Kuhn. Bodenzahl als Funktion der Belastung bei unendlichem Rücklauf und bei Atmosphärendruck $\varepsilon = 0,022$



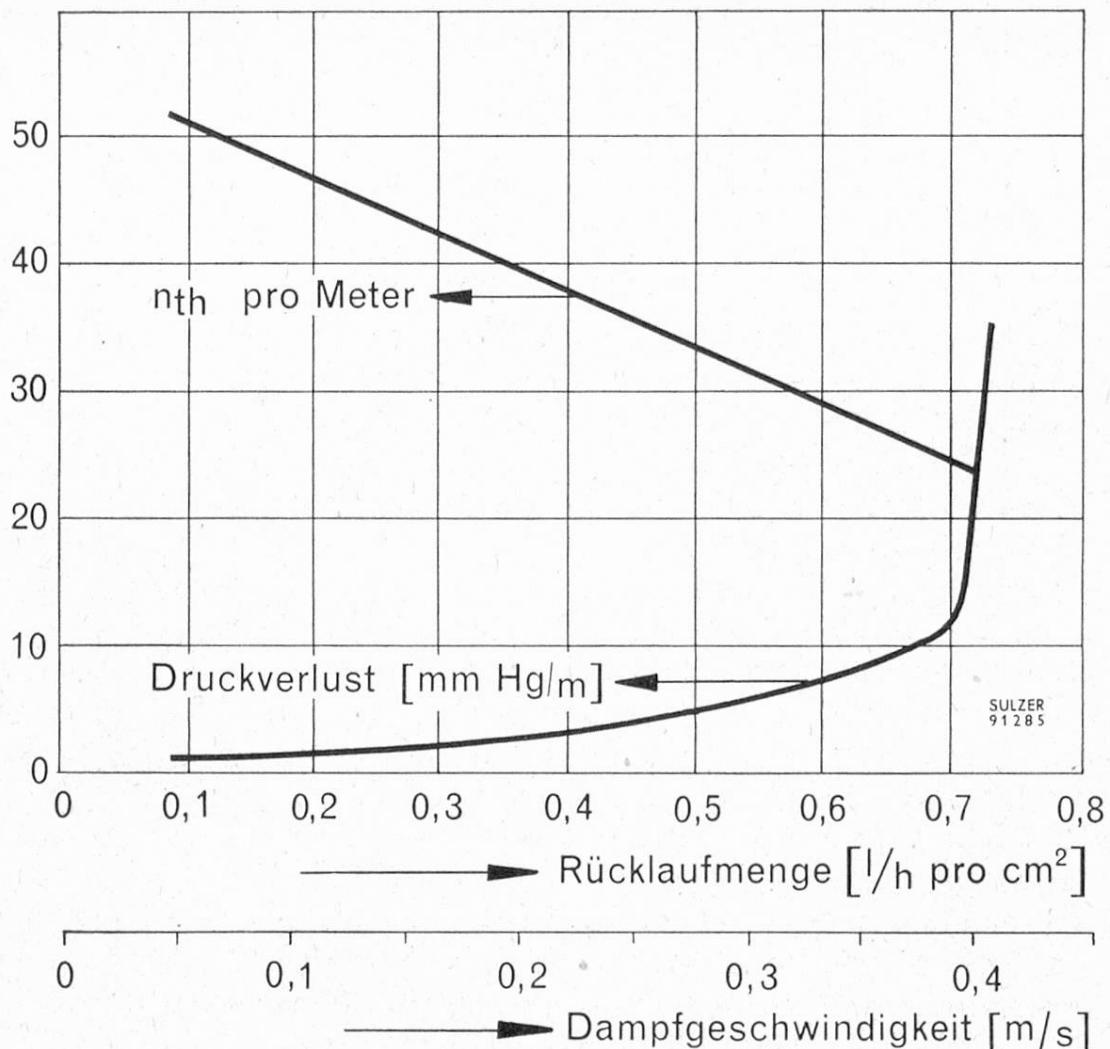
Figur 9
Mengenleistung der Sulzer-Filmkolonne, System Kuhn

ΔT_s (Mol-%) Siedepunktdifferenz der beiden Komponenten
 x_B (Mol-%) Ausgangskonzentration
 x_E (Mol-%) Endkonzentration

Gültig für eine Destillationstemperatur von etwa 90° C und ein Molekulargewicht der Gemischkomponenten von etwa 100. Die Mengenleistung hängt stark von der Siedepunktdifferenz ΔT_s , ausserdem von der (während der Destillation als konstant vorausgesetzten) Blasekonzentration x_B und der Destillatkonzentration x_E ab. Jede einzelne im Bilde eingetragene Gerade bezieht sich auf einen bestimmten x_B und x_E -Wert.

Füllkörper aus Drahtgewebe

Seit etlichen Jahren sind Raschigringe aus Drahtgeweben erhältlich (z.B. Firma Eggmann, Basel), mit denen man mit gewöhnlichen Fraktionieraufsätzen recht hohe Bodenzahlen erreichen kann, wie das in Figur 10 für 3×3 mm-Füllkörper gezeigt wird.



Figur 10
Füllkörper 3×3 mm aus Drahtgewebe

Betriebsbodenanzahl $n_w = n_{th}$ als Funktion der Belastung. Gemessen mit n-Heptan-Methylcyclohexan bei Atmosphärendruck und unendlichem Rücklaufverhältnis.

Zusammenfassung

Die Grundbegriffe der Rektifikation werden besprochen, und es wird gezeigt, wie man eine Rektifikationskolonne rasch angenähert berechnen kann. Zwei neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Labordestillation, die Filmkolonne und Fraktionieraufsätze mit Füllkörpern aus Drahtgewebe werden beschrieben.

Literatur

- 1) K. Cohen, *The Theory of Isotope Separation*. McGraw Hill, 1951.
- 2) W. Kuhn, P. Baertschi, M. Thürkau, *Chimia* **8**, 109, 145 (1954).
- W. Kuhn, *Chem. Ing. Techn.* **6** (1957).

4. Hauptreferat: Dr. W. Simon, Laboratorium für organische Chemie ETH,
Zürich:

Ueber die praktische Anwendung der Gaschromatographie*)

I. Einleitung

Die Gaschromatographie ist eine rasch arbeitende, auf Gemische von Verbindungen mit Siedepunkten unter rund 450°C anwendbare Trennmethodik. Sie stellt einen Spezialfall der verschiedenen chromatographischen Methoden dar. Allgemein können die unter dem Begriff «Chromatographie» zusammengefassten Verfahren als physikalische Trennmethoden betrachtet werden, bei denen die zu trennenden Komponenten zwischen einer feststehenden (stationären) und einer beweglichen (mobilen) Phase verteilt werden. Entsprechend dem Aggregatzustand der beiden Phasen können prinzipiell die vier in Tabelle 1 charakterisierten chromatographischen Verfahren unterschieden werden. Der Ausdruck Gaschromatographie wird für jene chromatographischen Methoden verwendet, bei denen die Probe des zu trennenden Gemisches in einer mobilen Gasphase entlang einer stationären flüssigen oder festen Phase bewegt wird. In der vorliegenden Uebersicht soll lediglich die Gas-Flüssigkeitschromatographie (Gas liquid chromatography, GLC) berücksichtigt werden, das heisst jener Spezialfall der Gaschromatographie, bei dem die Trennung auf der unterschiedlichen Verteilung der zu trennenden Komponenten zwischen einer mobilen gasförmigen und einer stationären flüssigen Phase beruht. Die Möglichkeit dieser Arbeitsweise, die bereits 1941 durch Martin und Synge¹⁾ angeregt worden war, blieb jedoch bis zur Veröffentlichung der klassischen Arbeiten von James und Martin^{2,3)} über die Gas-Flüssigkeitschromatographie, d.h. bis zum Jahre 1952 unbeachtet. Prinzipiell kann in der Gaschromatographie zwischen der Elutions-technik (Elution Development), der Frontanalyse (Frontal Analysis) sowie der Verdrängungsentwicklung (Displacement Development) unterschieden werden^{4,5,6)}. In der Praxis der Gas-Flüssigkeitschromatographie findet jedoch nahezu ausschliesslich die Elutionstechnik Verwendung, auf welche sich die vorliegenden Ausführungen beschränken sollen.

II. Arbeitsweise und grundlegende Begriffe

Die typische Arbeitsweise der Gas-Flüssigkeitschromatographie unter Anwendung der Elutionstechnik soll anhand der schematischen Darstellung der Abbildung 1 erläutert werden. Durch eine Kolonne, welche eine stationäre Flüssig-

*) Die vorliegende Uebersicht entspricht mit Ausnahme zahlreicher Ergänzungen im wesentlichen jener Arbeit, die in der Zeitschrift CHIMIA **14**, 189 (1960) veröffentlicht wurde.

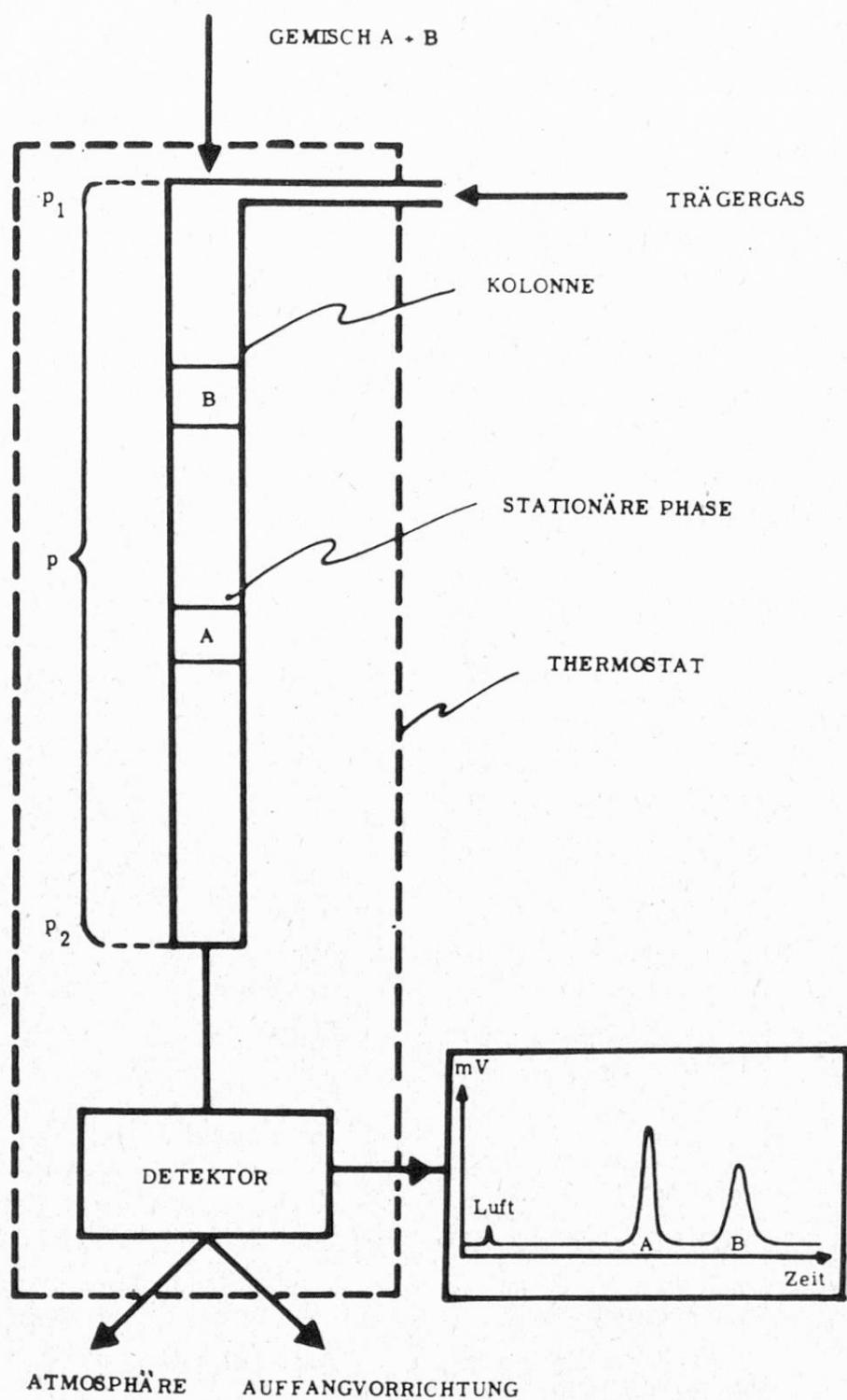


Abbildung 1

Schematische Darstellung der Arbeitsweise eines Gaschromatographen

keit enthält, und durch den Detektor strömt kontinuierlich ein inertes Trägergas. Das zu untersuchende, z.B. aus den Komponenten A und B bestehende Gemisch wird innerhalb einer möglichst kurzgehaltenen Zeitspanne in den Kolonnenkopf eingeführt. Die beiden Komponenten A und B verteilen sich entsprechend ihrem Verteilungskoeffizienten zwischen der stationären und der mobilen Phase und werden mit Hilfe des Trägergasstromes durch die Kolonne bewegt. Die Wanderungsgeschwindigkeit der einzelnen Komponenten entlang einer Kolonne ist durch den Verteilungskoeffizienten gegeben. Unter günstigen Bedingungen findet auf diese Art eine vollständige Trennung der einzelnen Komponenten statt, so dass sie zu verschiedenen Zeiten am Kolonnenende im Trägergasstrom auftreten. Die Konzentration der Komponenten im Trägergasstrom wird am Kolonnenende mit Hilfe eines geeigneten Detektors gemessen und das Ergebnis laufend in Funktion der Zeit bzw. in Funktion des Trägergasvolumens mit einem Linienschreiber registriert. Die schliesslich aus dem Detektor austretenden Komponenten können z.B. durch Ausfrieren zurückgewonnen werden.

Tabelle 1
Chromatographische Verfahren

		Mobile Phase	
		Flüssig	Gasförmig (Gaschromatographie)
Stationäre Phase	Fest	Flüssigkeits-Adsorptionschromatographie Liquid Solid Chromatography, LSC ⁷⁾ <i>Tswett, 1906⁸⁾</i> <i>Kuhn, Winterstein und Lederer, 1931¹⁰⁾</i>	Gas-Adsorptionschromatographie Gas Solid Chromatography, GSC ⁷⁾ <i>Ramsay, 1905¹¹⁾</i> <i>Cremer, 1951¹²⁾</i> <i>Janák, 1953/54¹³⁾</i>
	Flüssig	Flüssigkeits-Flüssigkeitschromatographie Liquid Liquid Chromatography, LLC ⁷⁾ <i>Martin und Synge, 1941¹⁾</i>	Gas-Flüssigkeitschromatographie Gas Liquid Chromatography, GLC ⁷⁾ <i>James und Martin, 1952²⁾</i>

Anmerkung zu Tabelle 1: Die Angaben über die jeweils erste Verwendung der verschiedenen chromatographischen Verfahren weichen voneinander zum Teil beträchtlich ab. Vgl. dazu 4-6)¹⁴⁻¹⁷⁾.

Zur Aufrechterhaltung des Trägergasstromes wird der Druck am Kolonnenanfang (P_1) gegenüber demjenigen am Kolonnenende (P_2) um $\Delta P = P_1 - P_2$ höher gehalten. Die stationäre Flüssigkeit ist in dünner Schicht auf einem Träger aufgezogen, der normalerweise aus porösen Partikeln (vgl. Anm. von Tab. 2) besteht. In neuerer Zeit finden als Träger auch Kapillaren mit einem inneren Durchmesser von ca. 0,25 mm Verwendung¹⁸⁻²²). Die stationäre Phase wird in diesen Fällen als Film auf die innere Wandung der Kapillaren aufgebracht. Als inertes Trägergas finden vorwiegend Helium, Stickstoff, Wasserstoff, Argon und Kohlendioxyd Verwendung. In Tabelle 2 sind einige Daten von zwei typischen Kolonnen, wie sie üblicherweise für analytische Zwecke eingesetzt werden, zusammengestellt.

Tabelle 2

Daten für typische Kolonnen zur Gas-Flüssigkeitschromatographie

	Konventionelle (gepackte) Kolonne	Kapillarkolonne
Kolonnenlänge	2 m	30 m
Kolonnendurchmesser (lichte Weite)	6 mm	0,25 mm
Stationäre Flüssigkeit	Squalan	Squalan
Träger	Kieselgur mit Partikeldurchmesser von ca. 0,2 mm	Kapillarwandung
Flüssigkeit/Träger	30/70 (Gewichts- verhältnis)	Schicht von ca. 3500 bis 5000 Å Dicke
Strömungsgeschwindigkeit von Trägergas	50 cm ³ /Min.	0,5 cm ³ /Min.
Probemenge	2 mm ³	0,001 mm ³
Anzahl theoret. Böden	1500	50 000

Anmerkung zu Tabelle 2: Als poröse Träger für gepackte Kolonnen finden normalerweise Kieselgur (Celite 545²⁴) oder Schamottemehl (Sterchamol²⁵), C₂₂-fire brick²⁴) Verwendung.

Abbildung 2 zeigt ein einfaches Chromatogramm in schematischer Darstellung. Da Luft von der stationären Phase praktisch nicht zurückgehalten wird, stellt im Chromatogramm die Strecke AB das Gasraumvolumen der Kolonne dar. Die Strecke BD entspricht dem sogenannten Retentionsvolumen der untersuchten Verbindung, das bei konstanten experimentellen Bedingungen ein Charakteristikum der analysierten Verbindung ist. Die Peakfläche ist ihrerseits proportional der eluierten Substanzmenge. Die Strecken CE bzw. GF werden mit Peakbreite bzw. Peakhöhe bezeichnet.

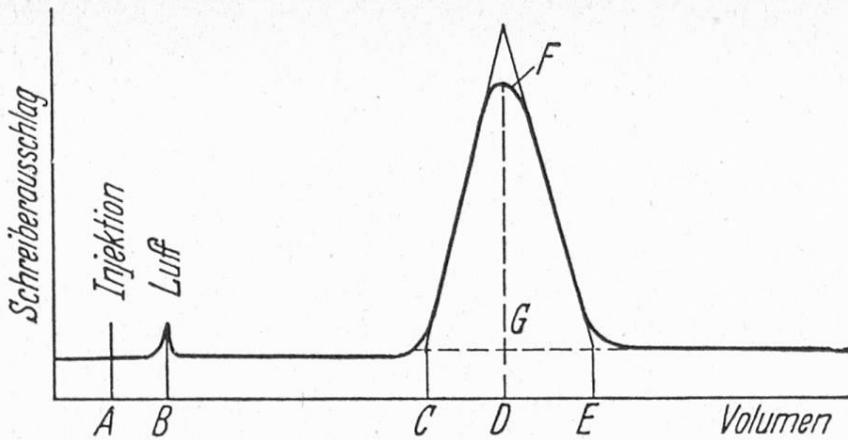


Abbildung 2
Chromatogramm

AB	Gasraumvolumen der Kolonne
BD	Retentionsvolumen
CE	Peakbreite
GF	Peakhöhe

(Aus E. Bayer, Gaschromatographie, Berlin, 1959)

Je nach dem Typus der Isotherme der Verteilung einer Verbindung zwischen der stationären und mobilen Phase werden sich bei der Elution, abgesehen von apparativ bedingten Verzerrungen der Peaks, auch charakteristische Typen von Peakformen ergeben. Für drei solche Typen von Verteilungsisothermen sind diese Chromatogramme in Abbildung 3 dargestellt. Ein symmetrischer Peak entsprechend Abbildung 3 A ist wünschenswert, da bei gegebenem Abstand zwischen zwei Peaks und bei konstanter Fläche derselben eine geringere Ueberlappung der Peakflächen eintritt, als dies bei den Typen B und C mit der breiten Peakbasis der Fall ist. Des weiteren sind bei asymmetrischen Peaks die auf das Peak-

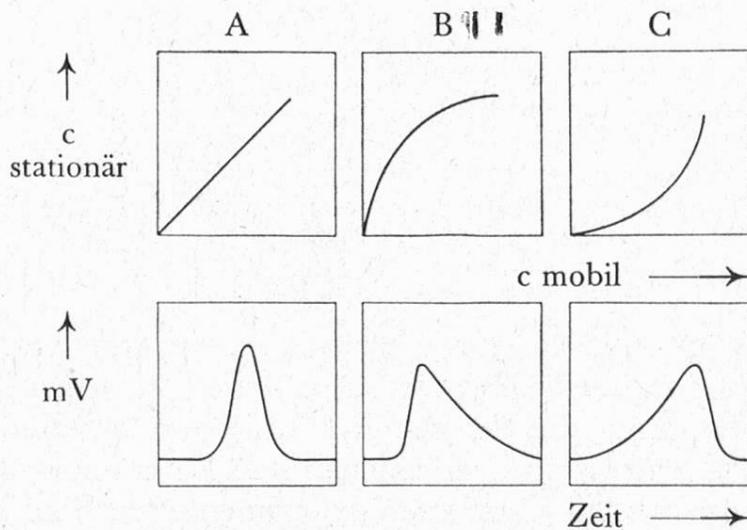


Abbildung 3
Verteilungsisothermen und zugehörige Typen von Chromatogrammen
(Aus R. L. Pecsok, Principles and Practice of Gas Chromatography, New York, 1959)

maximum bezogenen Retentionsvolumina deutlich von der Substanzmenge abhängig. Normalerweise treten unter den Arbeitsbedingungen der Gas-Flüssig-chromatographie mehr oder weniger lineare Verteilungsisothermen und somit praktisch symmetrische Peaks auf. Kurven vom Typus B, d.h. Chromatogramme mit Schwanzbildung findet man in der Gas-Adsorptionschromatographie, und sie werden in Analogie auch dann in der Gas-Flüssigkeitschromatographie beobachtet, wenn Verbindungen vom Träger zusätzlich zurückgehalten werden. Dies kann besonders für stark polare Verbindungen wie z.B. Carbonsäuren der Fall sein²³⁾.

Eine für die Wirksamkeit von gaschromatographischen Kolonnen charakteristische Größe ist die ihr zukommende Anzahl der theoretischen Böden n . Ein theoretischer Boden ist jene Zone einer Kolonne der Länge L , innerhalb welcher sich das Gleichgewicht zwischen der mittleren Konzentration der Verbindung in der Gasphase und ihrer mittleren Konzentration in der flüssigen Phase eingestellt hat. Die Größe HETP (Height Equivalent to a Theoretical Plate)¹⁾, d.h. die Länge dieser Zone ist definiert als

$$HETP = \frac{L}{n}$$

Je trennwirksamer die Kolonne ist, umso kleiner wird HETP und umso grösser wird n sein. Basierend auf dem Kolonnenmodell von *Martin und Syngel*¹⁾, lässt sich n in der in Abbildung 4 angegebenen Weise berechnen⁷⁾. Es ist ersichtlich, dass n im wesentlichen ein Mass für Ausgeprägtheit (Schärfe) eines Peaks darstellt.

Die Zahl der theoretischen Böden nimmt mit steigender Kolonnenlänge zu, fällt jedoch mit zunehmendem Kolonnendurchmesser leicht ab²⁾²⁶⁾²⁷⁾. Bei konstanter Kolonnendimension ist die Größe HETP und somit auch n eine Funktion

$$n = 16 \left(\frac{t_R}{\Delta t} \right)^2$$

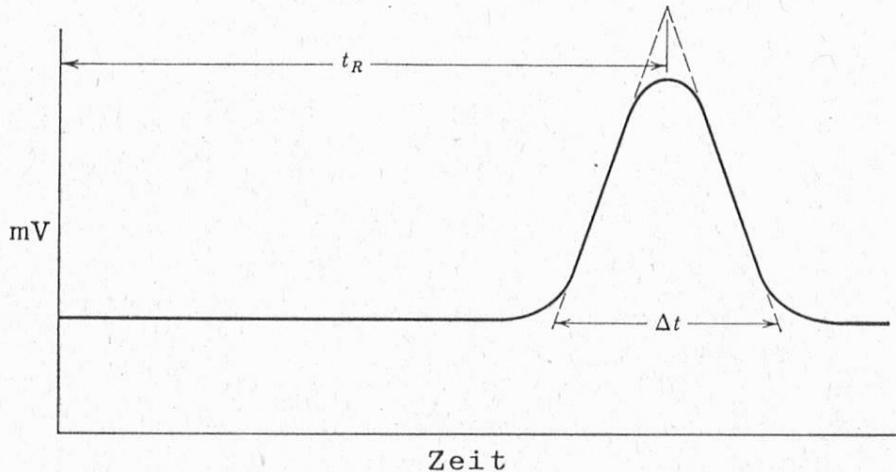


Abbildung 4
Berechnung der Anzahl theoretischer Böden n

(Aus R. L. Pecso, Principles and Practice of Gas Chromatography, New York, 1959)

einer grösseren Anzahl von Parametern, wie z.B. der Strömungsgeschwindigkeit, der Art und des Drucks des Trägergases, der Partikelgrösse des Trägers, der Menge Lösungsmittel auf dem Träger und der Kolonnentemperatur. Die Abhängigkeit der Grösse HETP von diesen Parametern ist in der *van Deemter-Gleichung*²⁸⁾ zusammengefasst und verschiedentlich ausführlich diskutiert worden⁴⁾⁵⁾¹⁶⁾²⁸⁻³¹⁾.

Die Trennung zweier Komponenten durch Gaschromatographie hängt *im wesentlichen* von den folgenden beiden Faktoren ab:

- a) Anzahl der theoretischen Böden n
 - b) Trennung pro theoretischen Boden
(Relative Flüchtigkeit, Relative Retention α)
- $$\alpha = \frac{\text{Retentionszeit Verbindung 1}}{\text{Retentionszeit Verbindung 2}}$$

Die Retentionszeit einer Verbindung ist jene Zeit, welche bei der Aufnahme des Chromatogrammes zwischen dem Auftreten des Maximums des Peaks von Luft und dem Peakmaximum der zu untersuchenden Komponente verstreicht. In Abbildung 5 wird an einem schematischen Chromatogramm gezeigt, dass die Trennung zweier Verbindungen mit gleichem Wert von α durch die Erhöhung der theoretischen Bodenzahl n deutlich verbessert wird. Die relative Retention ist vor allem von der Temperatur, der Art der stationären Phase sowie von der

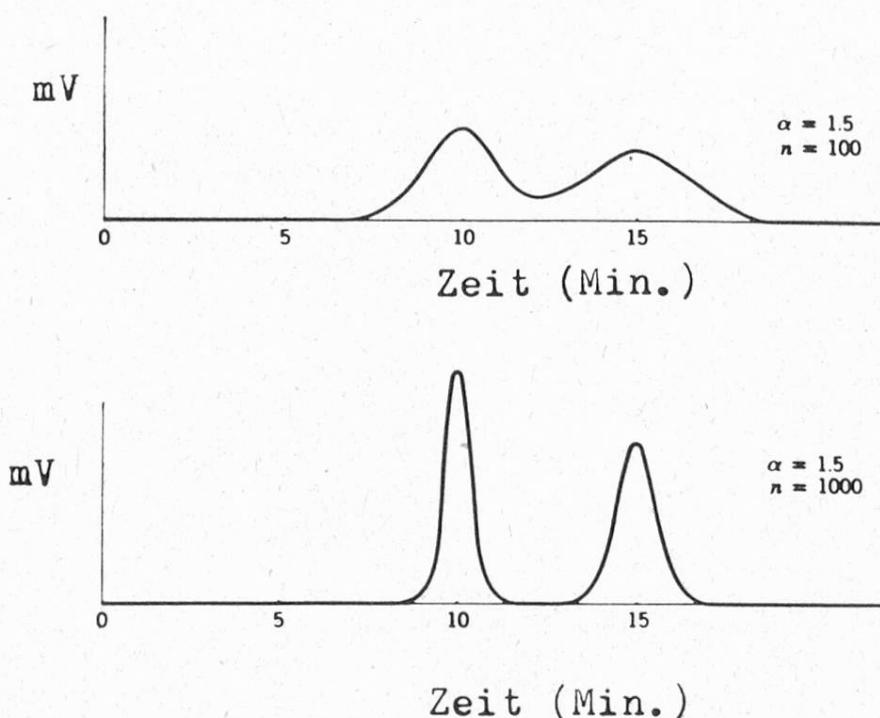


Abbildung 5

Einfluss von relativer Retention und Anzahl theoretischer Böden
auf Trennung zweier Komponenten

(Aus R. L. Pecsok, Principles and Practice of Gas Chromatography, New York, 1959)

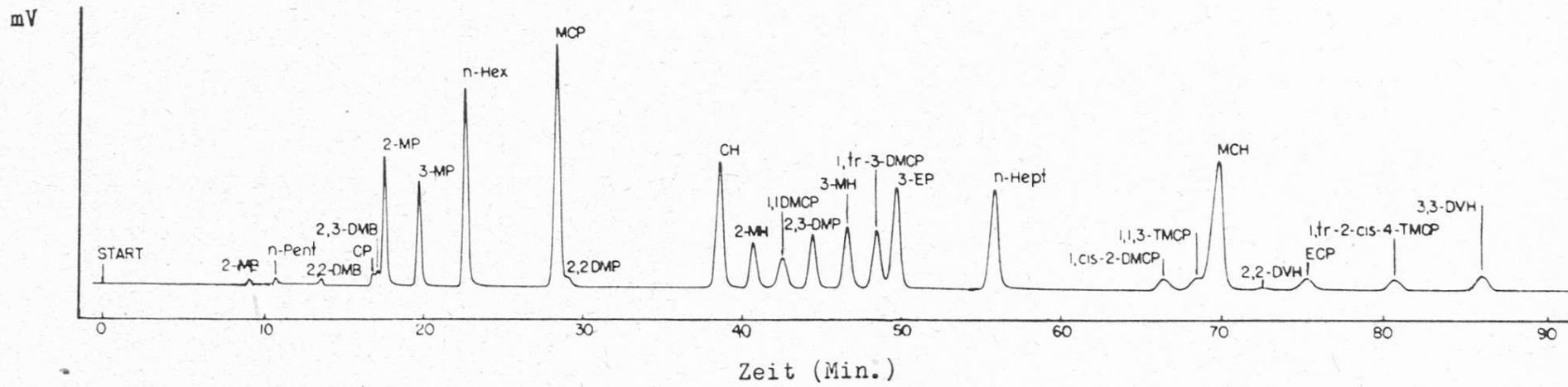


Abbildung 6

Chromatogramm eines Gemisches von C₅- bis C₈-Kohlenwasserstoffen (mittels Kapillarkolonne). Kolonne: Länge 30,5 m, innerer Durchmesser 0,25 mm. Stationäre Phase: Squalan. Trägergas: Argon. Temperatur: 100° C. Probemenge: 1 Gamma. Anzahl theoretische Böden: 50 000 (*A. Zlatkis und J. E. Lovelock, Anal. Chem.* 31, 620 (1959)).

Art der untersuchten Komponenten abhängig. Als Regel gilt, dass bei tieferen Temperaturen günstigere Trennungen erzielt werden als bei höheren Temperaturen (vgl. ¹⁶)).

Zwei Substanzen, die zu verschiedenen homologen Reihen gehören, lassen sich in der Regel durch entsprechende Wahl der stationären Phase voneinander trennen. Diese kann auf Grund der ungefähren Kenntnis intermolekularer Wechselwirkungen getroffen werden. So wird z.B. Benzol an einer stationären Phase von Paraffinöl schneller als Cyclohexan eluiert. Bei der Verwendung von Benzylbiphenyl als stationäre Phase erfolgt jedoch unter den gleichen Bedingungen die Elution von Cyclohexan schneller als jene von Benzol ³²). Von besonderer Wirksamkeit ist die Ausnutzung spezifischer Wechselwirkungen, wie z.B. der Wasserstoffbrückenbildung ³³⁾³⁴), der Komplexbildung ungesättigter Verbindungen mit Silbernitrat ³⁵⁾³⁶) usw.

Für besonders schwierige Trennungen stehen heute hochwirksame Kolonnen mit Werten von n bis zu 750 000 und mehr zur Verfügung ²²⁾³⁷). Als Beispiel ist in der Abbildung 6 ein Chromatogramm eines Gemisches von C₅ bis C₈ Kohlenwasserstoffen wiedergegeben, das mit Hilfe einer Kapillarkolonne bei einer Anzahl theoretischer Böden von etwa 50 000 aufgenommen wurde.

Die Trennung isomerer Phenole mit nur sehr kleinen Unterschieden in den Siedepunkten ist in Abbildung 7 festgehalten.

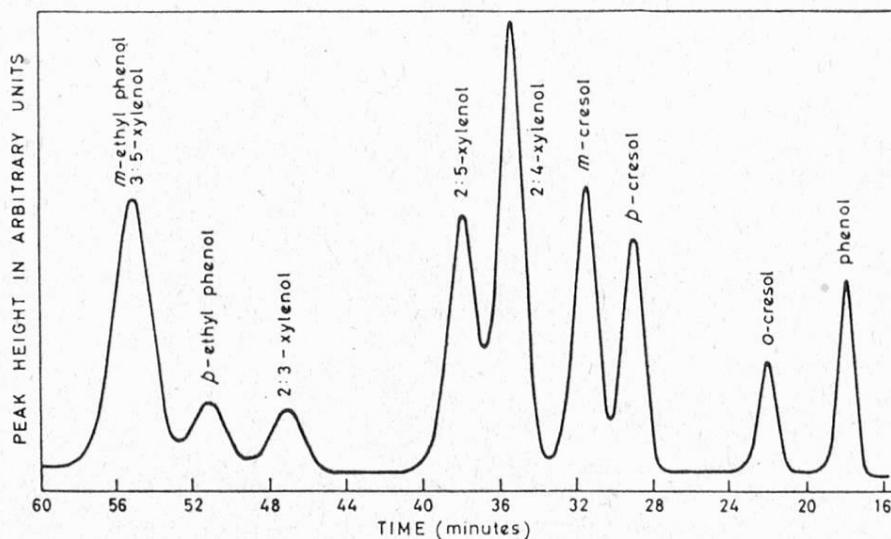


Abbildung 7
Trennung isomerer Phenole

Kolonne: Länge 120 cm, Innerer Durchmesser 4,5 mm

Stationäre Phase: 5 Gew.% 2,4-Xylenol-phosphat auf Celite ²⁴)
(100 bis 120 mesh)

Trägergas: Argon

Temperatur: 110° C

Probemenge: < 0,1 µl

Siedepunkte einzelner Komponenten: m-Cresol 202,2; p-Cresol 201,9;
2,4-Xylenol 211,5; 2,5-Xylenol 211,5° C

(V. T. Brooks, Chemistry and Industry 1959, 1317)

III. Aufbau eines Gaschromatographen

Der prinzipielle Aufbau eines Gaschromatographen ist aus Abbildung 1 ersichtlich. Die Abbildung 8 soll die wesentlichen Einheiten einer derartigen Anlage darstellen:

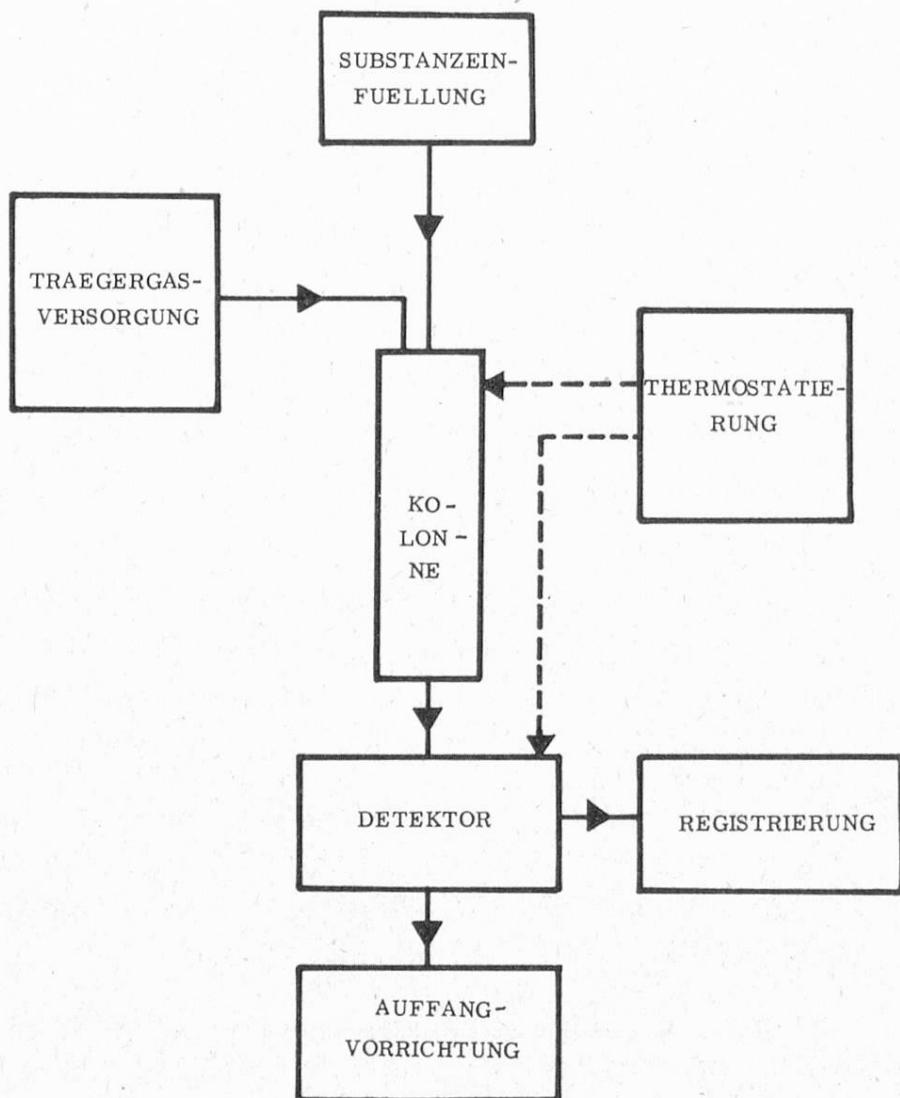


Abbildung 8
Schema eines Gaschromatographen

Trägergasversorgung: Das Trägergas wird meistens einer Druckflasche entnommen, auf einen möglichst konstanten Druck entspannt und über ein Feinregulierventil der Kolonne zugeführt. Normalerweise wird entweder der Kolonnenausgang oder der Kolonneneingang auf Atmosphärendruck gehalten. Die Strömungsmessung erfolgt je nach Apparatur vor oder hinter der Kolonne.

Substanzeinfüllung: Flüssige Proben: In den meisten Fällen wird die Probe mit Hilfe einer Injektionsspritze (Abb. 9) in die Kolonne gebracht. Mit besonderen Mikro-Injektionsspritzen sollen sich auf diese Weise Mengen von 15 mm^3 auf $\pm 0,2\%$ genau dosieren lassen³⁸⁾.

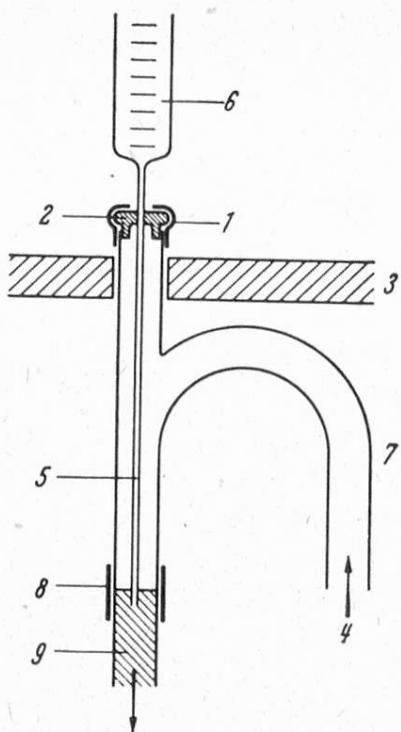


Abbildung 9
Substanzeinfüllung mittels Mikrometerspritze

- | | |
|--------------------------------|---------------------------|
| 1 Halterung der Serumkappe | 6 Mikrometerspritze |
| 2 Serumkappe | 7 Zuleitung für Trägergas |
| 3 Thermostatenwand | 8 Verbindung mit Kolonne |
| 4 Trägergaszufluss | 9 Stationäre Phase |
| 5 Kanüle der Mikrometerspritze | |

(Aus E. Bayer, Gaschromatographie, Berlin, 1959)

Ein von *Tenney* und *Harris*³⁹⁾ beschriebenes Probeneinlass-System ist in Abbildung 10 dargestellt.

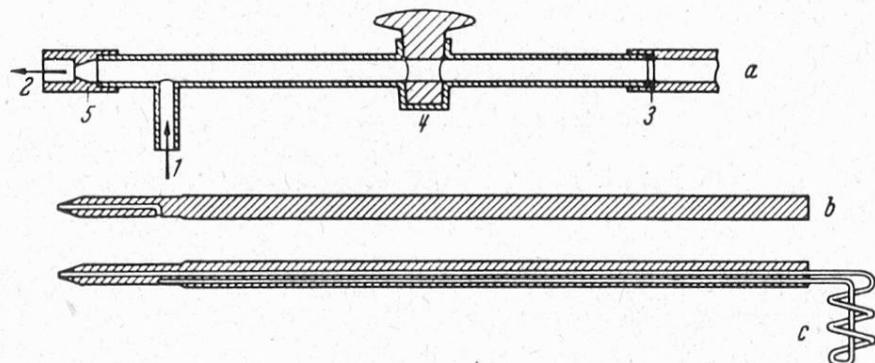


Abbildung 10
Probeneinlass-System nach H. M. Tenney und R. J. Harris

- | | |
|---------------------------|------------------------|
| a Hahnsystem | 4 Hahn |
| 1 Trägergasstrom | 5 Sitz für b bzw. c |
| 2 Kolonne bzw. Verdampfer | b Flüssigkeitsspiralle |
| 3 Dichtungsring | c Gaspiralle |

(Aus E. Bayer, Gaschromatographie, Berlin, 1959)

Diese Einfüllvorrichtung wird folgendermassen gehandhabt: Durch Oeffnen des Hahns 4 wird die Luft aus dem rechten Teil des Hahnsystems a durch das bei 1 einströmende Trägergas verdrängt. Die mit Flüssigkeit (bzw. Gas) gefüllte Pipette b (bzw. c) wird zunächst auf den Dichtungsring 3 gesetzt, um nach erreichtem Druckausgleich bis zur Dichtung bei 5 durchgeschoben zu werden. Durch den Trägergasstrom wird so die Probe bei 2 direkt in die Kolonne oder zunächst in einen Verdampfer gespült. Die Dosiergenauigkeit soll bei einem Pipettenvolumen von $0,002 \text{ cm}^3$ etwa 1 % betragen (95 % Sicherheitsschwelle)³⁹). Probeneinlass-Systeme für spezielle Bedingungen sind verschiedentlich beschrieben worden (vgl. ⁴⁾⁵⁾¹⁶⁾⁴⁰)).

Gasförmige Proben: Diese werden normalerweise in Systeme bekannten Volumens, die mit einem Hahn abgeschlossen sind, abgefüllt. Durch Verbinden dieser Systeme mit der Kolonne wird dann die Probe vom Trägergas in die Kolonne gespült⁴¹) (vgl. auch weiter oben).

Feste Proben: Diese werden entweder in geschmolzenem Zustande oder gelöst in einem leicht flüchtigen Lösungsmittel (z.B. Diäthyläther) analog den Flüssigkeiten eingeführt⁴²⁻⁴⁴).

Kolonne: Die z.B. aus Glas, rostfreiem Stahl, Kupfer, Polyäthylen und Nylon bestehenden Kolonnen werden besonders bei grösseren Längen vorteilhaft zu weiten Spiralen gewunden und so im Thermostaten untergebracht.

Thermostatierung: Eine genaue Thermostatierung der Kolonne ist eine wesentliche Voraussetzung für eine hohe Reproduzierbarkeit in den Retentionsvolumina und in den Ergebnissen der quantitativen Analysen. Die Temperaturkonstanz sollte allgemein in der Grössenordnung von $\pm 0,1^\circ\text{C}$ liegen⁴⁵). Zur Erreichung guter Trennungen ist jedoch eine derartige Temperaturkonstanz nicht unbedingt erforderlich. Oft wird zwar der Detektor zusammen mit der Kolonne im gleichen Thermostaten untergebracht, doch ist die Verlegung des Detektors in einen separaten Thermostaten vorteilhaft. Allerdings sollte die Detektortemperatur nicht zu weit unterhalb der Kolonnentemperatur liegen, da sonst die Gefahr der Kondensation von Komponenten im Detektor besteht.

Registrierung: Normalerweise wird das Signal des Detektors mit Hilfe eines Kompensationsschreibers laufend registriert. Der Einsatz von Integratoren⁴⁾⁴⁵⁻⁴⁷), welche die vom Linienschreiber registrierte Peakfläche noch integrieren und das Ergebnis wenn möglich ebenfalls kontinuierlich registrieren, ist zur Erhöhung der Messgenauigkeit und vor allem zur Zeitersparnis bei der Ausführung quantitativer Analysen sehr zu empfehlen. Es ist anzunehmen, dass derartige Integritoren in absehbarer Zeit zur Standardausrüstung eines Gaschromatographen gehören werden.

Detektoren: In Tabelle 3 sind einige Angaben über eine kleine Auswahl von in kommerziellen Gaschromatographen gebräuchlichen Detektoren zusammengestellt. Umfangreichere Angaben über Detektoren, die in der Gaschromatographie eingesetzt werden, sind an anderer Stelle zu finden⁴⁾⁶⁾¹⁶⁾⁴⁵).

Auffangvorrichtung: Die aus dem Detektor austretenden Komponenten können, soweit sie bei der Detektion nicht zerstört werden, durch Ausfrieren zurückgewonnen werden⁴⁸⁻⁵¹). Wird auf möglichst quantitative Ausbeute Wert gelegt, so sollten die Kühlfallen zur Erhöhung der Stosswahrscheinlichkeit zwischen der zu gewinnenden Komponente und den kalten Flächen mit Füllkörpern gefüllt werden⁵⁰⁾⁵²). Diese Arbeitstechnik hat allerdings den Nachteil, dass die gereinigte Probe meistens mit Hilfe eines Lösungsmittels wieder aus der Kühlafalle entfernt werden muss. Ein Zentrifugalkühler, der sich besonders zur Rückgewinnung von Schnee oder Nebel bildenden Substanzen eignen soll und ohne Füllkörper arbeitet, ist kürzlich beschrieben worden⁵³).

IV. Typische Anwendungsmöglichkeiten der Methodik

Die Ueberlegenheit der Gaschromatographie gegenüber anderen Trennverfahren liegt darin, dass hochwirksame Trennungen mit kleinem Zeit-, Substanz- und Arbeitsaufwand durchgeführt werden können und dass ausserdem gleichzeitig eine *qualitative* und *quantitative Analyse* vorliegt. Zudem kann die Methodik auch für präparative Arbeiten Verwendung finden. Im Gegensatz zu dem in der organischen Chemie normalerweise beschrittenen Weg, nämlich zur Analyse bzw. Charakterisierung von flüssigen Verbindungen kristalline Derivate herzustellen, wird man heute oft umgekehrt aus festen Substanzen flüchtige Derivate bereiten, um sie dann einer gaschromatographischen Trennung zu unterwerfen.

1. Qualitative Analyse

Bei der qualitativen Analyse treten im wesentlichen die Probleme der

- a) Identifizierung und der
- b) Reinheitsprüfung

auf. Zur *Identifizierung* von Verbindungen können z.B. die für den Druckabfall an der Kolonne, die Temperatur und das Gasraumvolumen korrigierten Retentionsvolumina, die sogenannten Netto-Retentionsvolumina herangezogen werden (vgl. dazu⁷⁰)). Für den Praktiker ist hingegen die Kenntnis der relativen, auf eine Standardsubstanz bezogenen Retention, die z.B. entsprechend Abbildung 11 berechnet werden kann, in den meisten Fällen durchaus genügend⁷⁰⁻⁷²). Diese Werte sind jedoch von der Temperatur, der stationären Phase und in geringerem Masse von weiteren experimentellen Einzelheiten abhängig. Als Standardsubstanzen sind verschiedene Verbindungen vorgeschlagen worden, von denen z.B. n-Pantan verbreitet Eingang gefunden hat⁶⁾⁷⁰⁾⁷²). Zur Charakterisierung von Verbindungen ist auch eine als Retentionsindex I bezeichnete Grösse eingeführt worden⁷³). Im wesentlichen stellt I den Logarithmus einer relativen Retention dar, wobei als Standardsubstanzen geradzahlige n-Kohlenwasserstoffe Verwendung finden. Die Berechnung von I einer Verbindung wird durch logarithmische Interpolation der relativen Retention vorgenommen.

Tabelle 3
Auswahl von Detektoren

Typ	Prinzip	Empfindlichkeit in p.p.m. (vgl. auch ⁶⁹⁾)	Bemerkungen	Literatur
Wärmeleitfähigkeitsmesszelle (Katharometer)	Messung von Temperatur- und somit Widerstandsänderung von Heizdraht bzw. Thermistor beim Auftreten von Komponenten im Trägergas	10		<i>A. Schleiermacher</i> ⁵⁴⁾ <i>G. A. Shakespear</i> ⁵⁵⁾ vgl. ⁴⁾ ⁵⁶⁻⁵⁸⁾
Argon-Detektor	Messung des Ionisationsstromes, hervorgerufen durch Kollision von metastabilem Ar mit Komponenten (Ar mittels β -Strahlen angeregt)	10^{-4}	Nur für Komponenten mit Ionisationspotential $< 11,7 \text{ eV}$	<i>J. E. Lovelock</i> ⁵⁹⁻⁶²⁾
Flammen-Ionisations-Detektor	Messung der elektrischen Leitfähigkeit einer Flamme, in welcher die Komponenten verbrannt werden	10^{-2}	Nicht anwendbar für $\text{O}_2, \text{N}_2, \text{H}_2, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$, Halogene und Edelgase	<i>I. G. McWilliam</i> und <i>R. A. Dewar</i> ⁶⁵⁾ ^{66); <i>J. Harley, W. Nel</i> und <i>U. Pretorius</i> ⁶⁷⁾, vgl. ⁶⁸⁾}
Flammen-Detektor	Messung der Temperatur einer Flamme, in welcher die Komponenten verbrannt werden	1	Nur für verbrennbare Komponenten	<i>R. P. W. Scott</i> ⁶⁴⁾ , vgl. ⁶³⁾

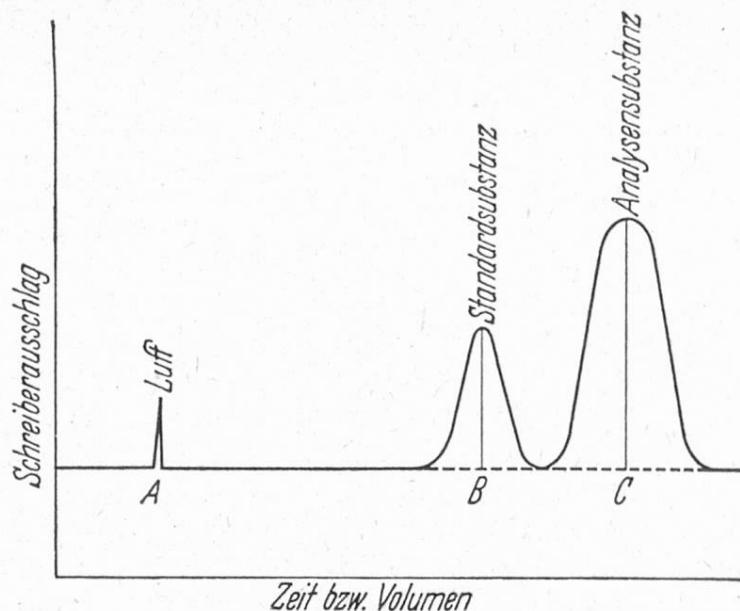


Abbildung 11

Bestimmung der relativen Retention

$$\text{Relative Retention} = \frac{\overline{AC}}{\overline{AB}}$$

(Aus E. Bayer, Gaschromatographie, Berlin, 1959)

Wertvolle Anhaltspunkte zur Charakterisierung von Verbindungen können auch aus der Abhängigkeit der relativen Retention vom Typus der stationären Phase abgeleitet werden (vgl. 73) 75-78).

Für die Identifizierung einer Verbindung wird zunächst z.B. die relative Retention oder der Retentionsindex bestimmt. Aus tabellierten Daten⁶⁾⁷²⁾ lassen sich dann Schlüsse auf die mit den beobachteten Daten zu vereinbarenden Konstitutionen der Komponenten ziehen. Bei der Verwendung von mindestens zwei verschiedenen stationären Phasen lässt sich die Wahrscheinlichkeit eines Fehlschlusses beträchtlich verringern. Vorteilhafterweise wird schliesslich wenn möglich eine authentische Probe der fraglichen Verbindung unter den gleichen Bedingungen entweder allein oder gemischt mit der zu untersuchenden Probe chromatographiert. Ein schlüssiger Beweis der Identität wird in den meisten Fällen mit Hilfe einer unabhängigen Methodik durchgeführt werden müssen.

Eine interessante Möglichkeit zur Identifizierung schwer flüchtiger organischer Verbindungen (z.B. Kunststoffe, Kaliumsalze von Aminosäuren usw.) mittels Gaschromatographie besteht darin, dass die zu untersuchenden Proben im Trägergasstrom am Kolonnenanfang mit Hilfe eines Heizdrahtes in einer kurzen Zeitperiode pyrolysiert werden. Die Pyrolysenprodukte werden anschliessend in konventioneller Weise gaschromatographisch analysiert⁷⁴⁾. Zwei Beispiele der Anwendung dieser Methodik sind in den Abbildungen 12 und 13 wiedergegeben.

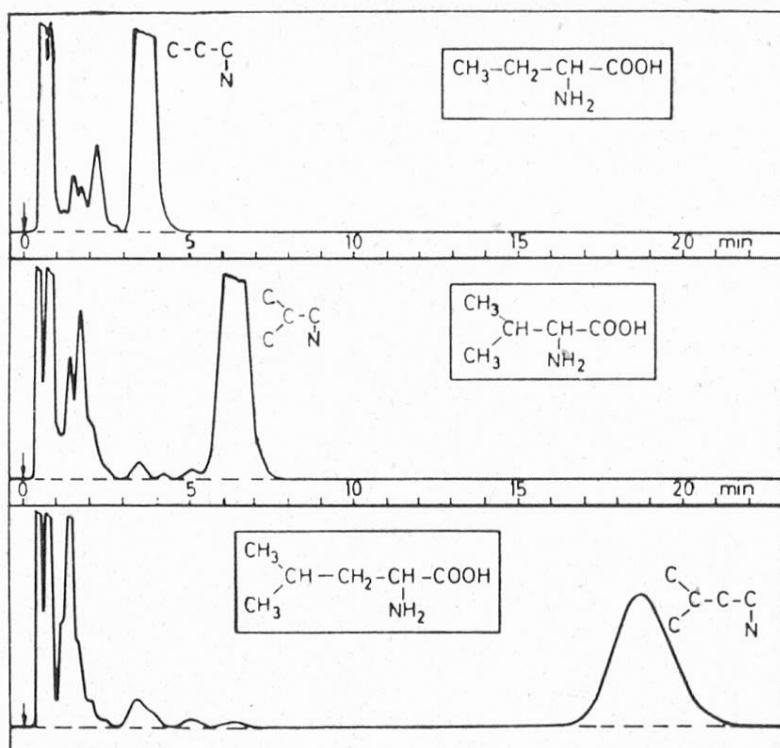


Abbildung 12
Gaschromatogramm der Pyrolyse von K-Salzen von Aminosäuren

Stationäre Phase: 20 bis 25 Gew.% Squalan auf Celite 545²⁴⁾

Trägergasstrom: ca. 90 cm³/Min.

KolonnenTemperatur: 30° C

(J. Janák, Preprints of papers to be read at the Third Symposium on Gas Chromatography,
Edinburgh 8th to 10th June 1960, S. Y 233)

Die Reinheitsprüfung von Präparaten ist eine Aufgabe, die mit Hilfe der Gaschromatographie meistens sehr leicht gelöst werden kann.

Im Idealfall sind die in Frage kommenden Verunreinigungen bekannt, so dass die Versuchsbedingungen derart gewählt werden können, dass die Peaks der einzelnen Komponenten im Chromatogramm mit genügender Auflösung getrennt erscheinen. Die Aufnahme eines einzelnen Chromatogrammes wird in einem derartigen Fall oft genügend Information über die Reinheit des Produktes liefern.

Ist die Art der Verunreinigung nicht bekannt, so ist eine zuverlässige Reinheitsprüfung wesentlich schwieriger durchzuführen. In diesem Falle ist das Auftreten eines einzelnen Peaks in einem Chromatogramm noch keinesfalls als Beweis für die Einheitlichkeit des Produktes zu betrachten. In derartigen Fällen ist die Probe unbedingt an mindestens zwei in ihrer Polarität unterschiedlichen stationären Phasen (z.B. an Squalan und Polyäthylenglycol) zu untersuchen.

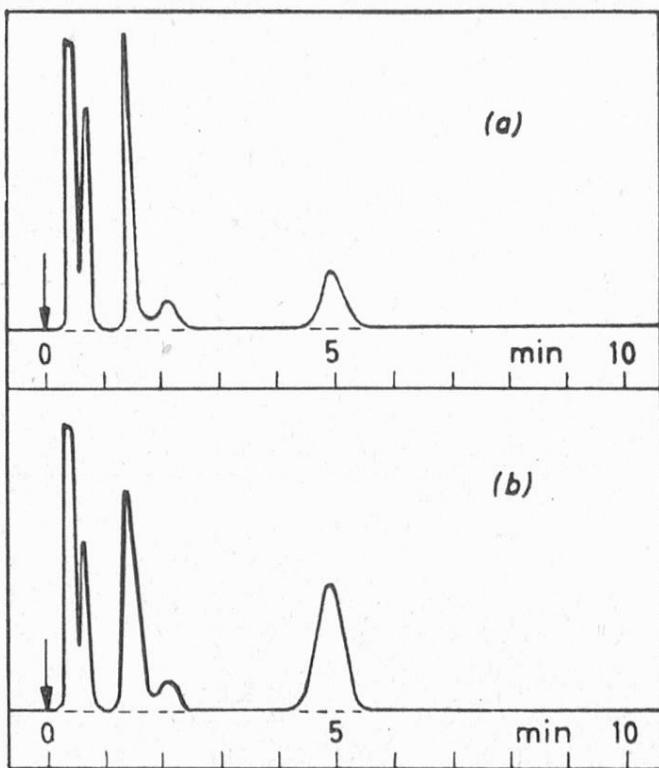


Abbildung 13

Identifizierung von Veronal durch Gaschromatographie der Pyrolyseprodukte

- a) Standard aus reinem Veronal.
- b) Aetherextrakt aus dem Urin eines Kindes, das vorher nicht näher bekannte Tabletten verschluckt hat.

(J. Janák, Preprints of papers to be read at the Third Symposium on Gas Chromatography,
Edinburgh 8th June 1960, S. Y 233)

In der Abbildung 14 sind Chromatogramme wiedergegeben, die zur Erfassung von Verunreinigungen in Cyclohexan aufgenommen wurden. Die totale Menge der Verunreinigung betrug ca. 0,3 %⁷⁹). Es sind auch Spuren von Komponenten in Konzentrationen von 1:10⁸ mit Hilfe der Gaschromatographie bestimmt worden⁷⁹⁻⁸¹).

Liegen die zu bestimmenden Verunreinigungen in Konzentrationen vor, die kleiner als etwa 1 ppm sind, so wird man im allgemeinen gezwungen sein, diese Komponenten vorerst anzureichern. In Abbildung 15 ist ein Chromatogramm wiedergegeben, das sich bei der Analyse von Los Angeles Smog ergab, nachdem die Verunreinigungen vorerst mittels Durchleitung durch eine Probe einer geeigneten stationären Phase angereichert wurden. Die Verunreinigungen in der betreffenden Luft lagen in Mengen der Größenordnung 1:10⁶ bis 1:10⁸ vor⁸¹).

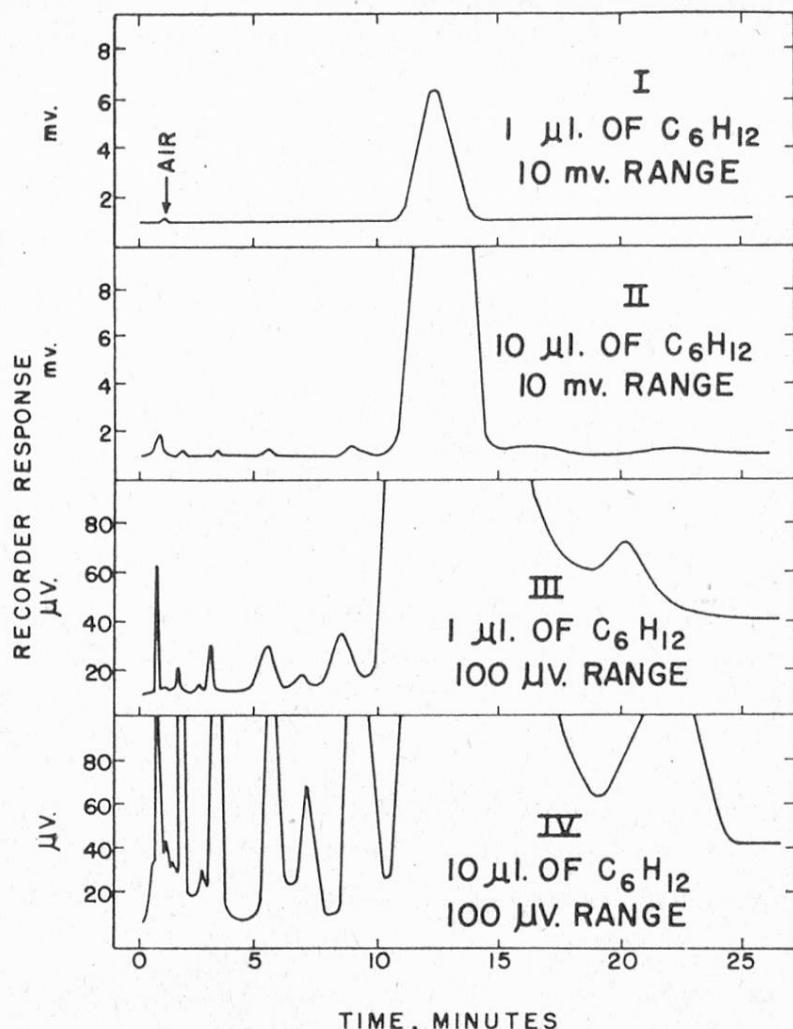


Abbildung 14
Verunreinigungen in Cyclohexan

Totale Verunreinigung: ca. 0,3 %

(C. E. Bennett, S. D. Nogare, L. W. Safranski und C. D. Lewis, Anal. Chem. 30, 898 [1958])

Eine mit Chromatothermographie bezeichnete und von Zhukhovitski, Turkel-taub und Mitarbeitern⁸²⁾ entwickelte Methodik dürfte für die Spurenanalyse von Interesse sein. Entsprechend dieser Methodik könnte z.B. die verunreinigte Luft fortwährend in eine gepackte Kolonne eingeleitet werden. Die Verunreinigungen würden nach gewissen Zeitperioden vorwiegend dadurch eluiert, dass ein kurzer Ofen vom Eintrittsende der Kolonne langsam gegen das Austrittsende zu bewegt wird, wobei der Ofen in der Strömungsrichtung der als Trägergas dienenden Luft einen Temperaturabfall aufweist. Die einzelnen Komponenten können so in relativ hoher Konzentration am Kolonnenende erfasst werden⁸²⁾.

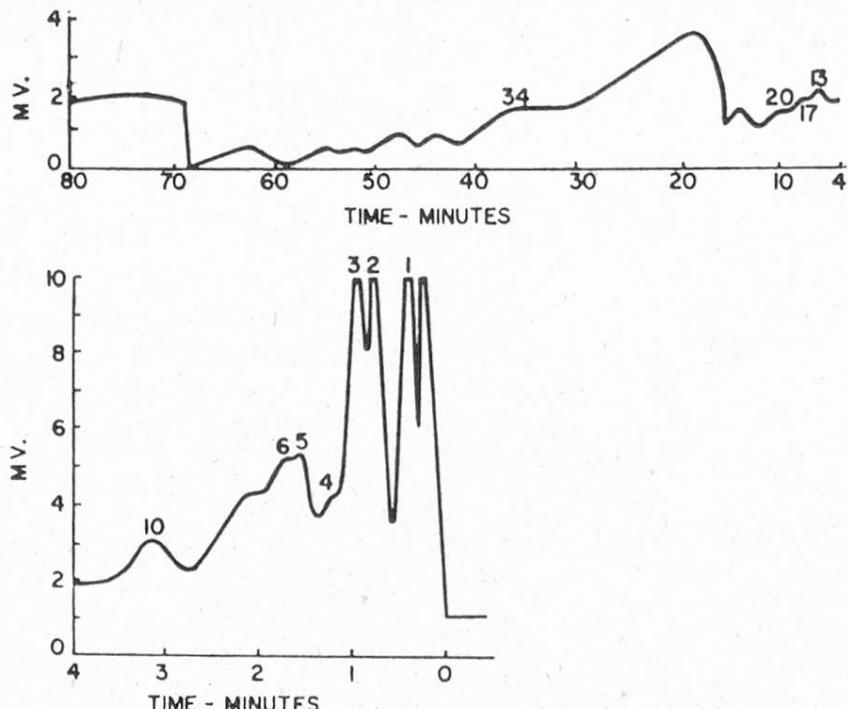


Abbildung 15
Gaschromatogramm von Los Angeles Smog

Vermutlich vorhandene Komponenten:

1 n-Butan	10 n-Hexan
2 Isopentan	13 2,3-Dimethylpentan
3 n-Pentan	17 cis-1,3-Dimethylcyclopentan
4 2,2-Dimethylbutan	20 2,4-Dimethylbutan
5 2,3-Dimethylbutan	34 Toluol
6 2-Methylpentan	

Kolonnen temperatur: 25° C

Trägergas: 81 cm³ Helium/Min.

Kolonne: 61 x 0,5 cm (außen). 25 Gew.% Di-n-butylphthalat
auf Sil-O-Cel C-22 insulating brick (60 bis 80 mesh)

(P. S. Farrington, R. L. Pecsok, R. L. Meeker und T. J. Olson, Anal. Chem. 31, 1512 [1959])

Da die Möglichkeit des Auftretens von Sekundärreaktionen während des Chromatographievorgangs gegeben ist, muss davor gewarnt werden, ein Produkt mit Sicherheit als uneinheitlich zu bezeichnen, wenn zwei oder mehrere Peaks im zugehörigen Chromatogramm auftreten. In Abbildung 16 ist z.B. ein Chromatogramm einer einheitlichen Probe von Geraniol abgebildet⁸³). Eine oberflächliche Betrachtung des Chromatogramms könnte zum Schluss verleiten, dass im Ausgangsmaterial mindestens zwei Komponenten vorhanden gewesen sind. Wird jedoch durch Ausfrieren der am Kolonnenende austretende und dem strichliert markierten Gebiet von Abbildung 16 entsprechende Teil der reinen

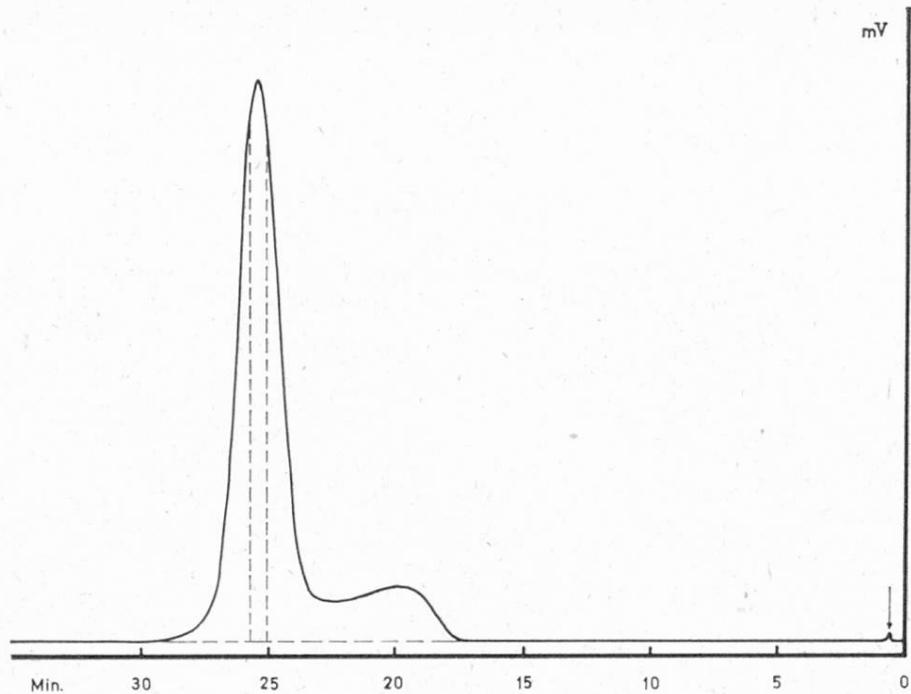


Abbildung 16
Chromatogramm von Geraniol

Stationäre Phase: Apiezon-L/Celite = 40/60 (Gewichtsverhältnis)
 Kolonnenlänge: 2 m
 Kolonnendurchmesser: 0,6 cm
 Temperatur: 182° C
 Trägergas: Helium
 Strömungsgeschwindigkeit: 40 cm³/Min.
 Probemenge: 2 mm³
 Druckabfall: 307 Torr

Hauptkomponente isoliert und wieder chromatographiert, so erhält man im wesentlichen wieder das in Abbildung 16 dargestellte Chromatogramm. Es konnte gezeigt werden, dass ein Kurvenverlauf von dem in Abbildung 16 dargestellten Typ auftritt (Abb. 17), wenn angenommen wird, dass eine partielle Zersetzung der Substanz entsprechend einer Reaktion erster Ordnung stattfindet⁸⁴⁾. Sekundärreaktionen wie Wasserabspaltung, Cyclisation, Isomerisierung usw. werden durch die hohen Temperaturen in der Kolonne und oft auch infolge der Aktivität des Trägers besonders bei frisch hergestellten stationären Phasen begünstigt. Zur Verringerung des Einflusses des Trägers ist es vorteilhaft, mit einem relativ hohen Prozentsatz von flüssiger Phase auf dem Träger zu arbeiten.

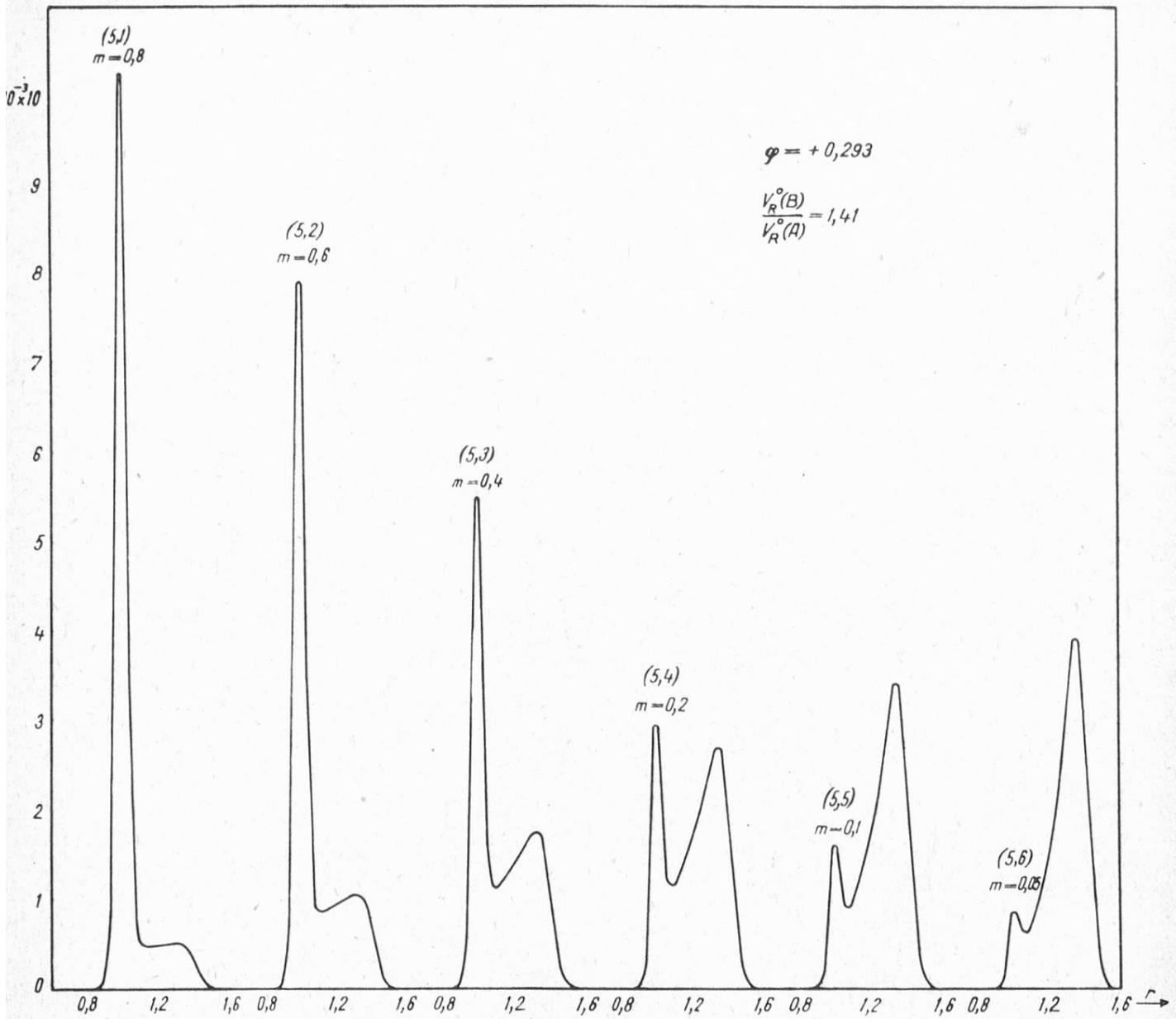


Abbildung 17
Berechnete Gaschromatogramme einer labilen Verbindung
(J. Kallen und E. Heilbronner, Helv. 43, 489 [1960])

2. Quantitative Analyse

Bei quantitativen Arbeiten mit Hilfe der Gaschromatographie werden meistens Proben in Mengen auf die Kolonne gegeben, die nicht genau bekannt sind. Die quantitative Erfassung der Komponenten kann dann im wesentlichen nach einer der beiden folgenden Methoden vorgenommen werden:

Methode der inneren Normalisierung

Zuerst wird die Summe aller Peakflächen bestimmt. Der Anteil an einer bestimmten Komponente ist dann dem Verhältnis der entsprechenden Peakfläche zur Gesamtfläche proportional. Die einzelnen Peakflächen sind dabei je nach dem Detektor, dem Typ der Komponente und dem Trägergas mit einem Korrekturfaktor zu multiplizieren⁴⁰⁾⁸⁵⁾⁸⁶⁾. Für orientierende Analysen können diese Korrekturfaktoren gleich 1 gesetzt werden⁸⁶⁾. Verwendet man ein Katharometer als Detektor und Helium als Trägergas, so ist mit Standardabweichungen bis zu 10% und mehr zu rechnen, wenn man den Korrekturfaktor vernachlässigt⁴⁰⁾⁸⁵⁾⁸⁷⁾. Diese Fehler können jedoch beim Einsatz anderer Detektoren und Trägergase noch beträchtlich grösser sein⁸⁶⁾. Ein Beispiel zur Anwendung der Methodik der inneren Normalisierung – die Analyse eines Tetralin-Decalin-Gemisches – ist in Abbildung 18 wiedergegeben.

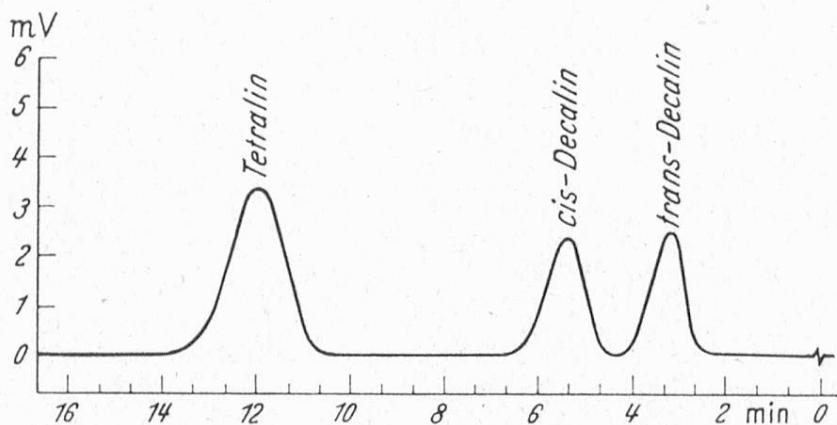


Abbildung 18
Gaschromatogramm einer Tetralin-Decalin-Mischung

(A. Castiglioni, Z. anal. Chemie 161, 191 [1958])

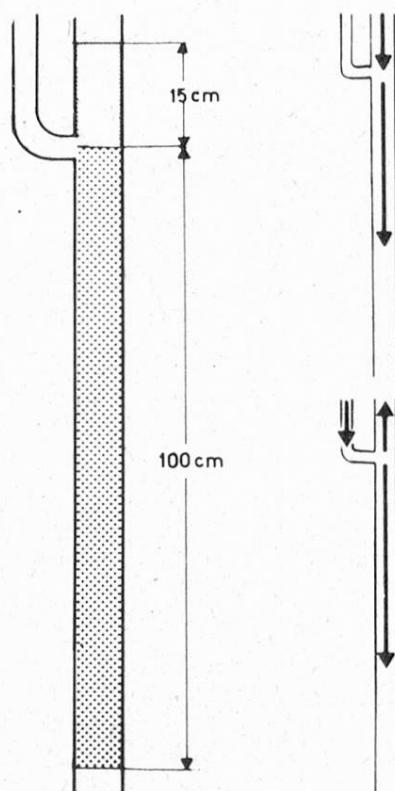
Markierungsmethode

In diesem Verfahren wird der zu untersuchenden Probe eine genau bekannte Menge einer geeigneten reinen Substanz (Markierungssubstanz) beigegeben. Die Peakfläche der zu bestimmenden Komponente wird dann relativ zur Peakfläche der Markierungssubstanz gemessen und dieses Verhältnis der relativen Menge der Komponente und der Markierungssubstanz gleich gesetzt.

Zur Bestimmung der Peakflächen dienen automatische Integriervorrichtungen⁴⁾⁴⁵⁻⁴⁷⁾, Planimetrie, geometrische Näherungsmethoden und schliesslich auch das Wägen der aus dem Registrierstreifen ausgeschnittenen Flächen. Die Analysengenauigkeit liegt in günstigen Fällen bei 1% (vgl. ⁴⁰⁾ und ¹⁶⁾ S. 30).

Die Analyse verdünnter wässriger Lösungen mit Hilfe der Gaschromatographie ist bei Verwendung einer einzigen stationären Phase im wesentlichen auf Verbindungen beschränkt, die vor dem Wasser eluiert werden, da dieses

normalerweise als breiter Peak mit ausgeprägter Schwanzbildung erscheint und eine weitere Auswertung des Chromatogrammes empfindlich erschwert. Zudem verstreicht bis zur vollkommenen Elution des Wassers eine beträchtliche Zeit, während der meistens keine weiteren Chromatogramme aufgenommen werden können. Für zahlreiche Fälle der Analyse wässriger Lösungen ist das von Swoboda⁸⁸⁾ vorgeschlagene Verfahren adäquat. Dabei werden die zu untersuchenden wässrigen Lösungen auf die in Abbildung 19 schematisch dargestellte



P. A. T. Swoboda, 1960

Abbildung 19
Schematische Darstellung der Anordnung zur Analyse
verdünnter wässriger Lösungen
(P. A. T. Swoboda⁸⁸⁾)

Kolonne gebracht, und der Trägergasstrom wird vorerst in der in Abbildung 19 rechts oben dargestellten, allgemein üblichen Weise eingeleitet. Unmittelbar bevor das Wasser aus der ca. 15 cm langen Vorkolonne in die Hauptkolonne übertritt, erfolgt die Einleitung des Trägergases nunmehr über den seitlichen Ansatz (vgl. Abb. 19 rechts unten), so dass einerseits das Wasser aus der Vorkolonne wieder entfernt wird und anderseits in der Hauptkolonne die in diese eingetretenen Komponenten aufgetrennt werden. Dadurch kann erreicht werden, dass die Kolonne nach der Elution der zu bestimmenden Komponenten, die nun nicht mit Wasser vermischt sind, sofort für die nächste Analyse Verwendung

finden kann. In Tabelle 4 sind einige typische Ergebnisse zusammengefasst. Die in dieser Tabelle für die C₅- und C₆-Alkohole angegebenen kleinen relativen Peakflächen im zweiten angeführten Versuch werden dadurch verursacht, dass beim Auftreten von Wasser die Empfindlichkeit des Argon-Ionisationsdetektors beträchtlich reduziert wird.

3. Anwendung zur präparativen Trennung von Gemischen organischer Verbindungen

Die Anwendung der GLC zur präparativen Trennung von Gemischen organischer Verbindungen weist im wesentlichen die folgenden Vorzüge auf:

- a) hohe Trennwirksamkeit, die durch geeignete Wahl der stationären Phase dem jeweiligen Problem angepasst werden kann;
- b) eine mit der Destillation verglichen kurze Verweilzeit von empfindlichen Verbindungen bei hoher Temperatur;
- c) minimaler Substanzverlust, verteilt über alle Komponenten.
- d) kein Auftreten von Azeotropen.

*Tabelle 4
Gaschromatographische Analyse verdünnter wässriger Lösungen
(Swoboda⁸⁸))*

Probe	Relative Peakflächen für n-Alkohole im Gewichtsverhältnis 1 : 1 : 1 : 2			
	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
0,025 mm ³ 20%ige Lösung in Octanol-2	100	123	108	232
5 mm ³ 0,1%ige Lösung in Wasser Ohne Rückspülung des Wassers	100	124	9	85
5 mm ³ 0,1%ige Lösung in Wasser Mit Rückspülung des Wassers	100	120	103	232

Detektor: Argon-Ionisations-Detektor
 Temperatur: 75° C
 Vorkolonne: 20 % Diglycerin auf Celite (0,4×15 cm)
 Hauptkolonne: 10 % Polyäthylenglycol 400 auf Celite (0,4×100 cm)
 Trägergas: 30 cm³ Argon/Min.

Kolonnen der Grösse, wie sie bei analytischen Arbeiten Verwendung finden, können ohne weiteres dazu dienen, Komponenten in so kleinen Mengen (einige mg) zu isolieren, wie man sie z.B. für die Kernresonanz, Elementaranalyse, Ultraviolett-, Infrarot- oder Massenspektroskopie benötigt. Die in Abbildung 20 dargestellte Anordnung ermöglicht ein Auffangen der Proben in einer handelsüblichen Kochsalzzelle, indem ein in diese Zelle ragender Glaskonus zusammen mit der Kochsalzzelle und einer geeigneten Schutzvorrichtung in ein Kühlmittel getaucht wird. Der Ausgang der gaschromatographischen Kolonne wird mit einer der beiden in Abbildung 20 ersichtlichen Injektionsnadeln verbunden, so

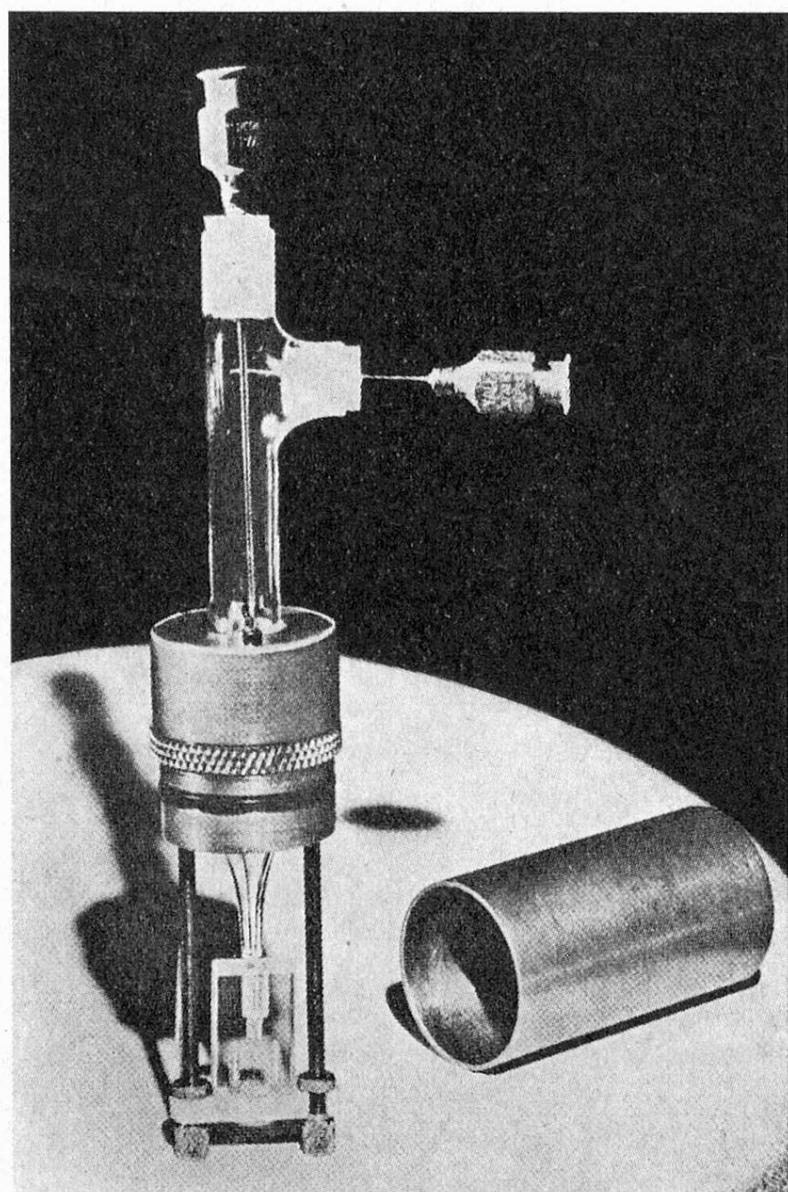


Abbildung 20
Vorrichtung zum Auffangen von Komponenten in einer Kochsalzzelle
(Connecticut Instrument Corporation)

dass das aus der Kolonne austretende Gas den Glaskonus durchströmt. Die durch Auskühlung gewonnenen Komponenten können in der betreffenden Zelle ohne weiteren Probenverlust IR-spektroskopisch untersucht werden.

Grössere Gemischmengen lassen sich nur dann rationell verarbeiten, wenn entweder a) der Kolonnenquerschnitt entsprechend vergrössert oder b) die zu trennende Menge in zahlreichen einzelnen Portionen chromatographiert wird. Die Methodik a wurde z.B. von *Evans* und *Tatlow*⁴⁸⁾⁸⁹⁾⁹⁰⁾ zur Trennung von Gemischmengen zwischen 10 und 70 g erfolgreich eingesetzt. Ein Nachteil liegt darin, dass die Füllungen derartig grosser Kolonnen (Durchmesser 3 bis 7,5 cm, Länge bis zu 5 m) recht kostspielig sind, was sich vor allem dann auswirkt, wenn die stationäre Phase zur Anpassung an das jeweilige Problem oft ausgewechselt werden muss. Die Methodik b führt selbstverständlich bei grossen Probemengen und relativ kleinem Kolonnenquerschnitt zu einem beträchtlichen Arbeitsaufwand. Eine Reduktion des Arbeitsaufwandes kann dadurch erreicht werden, dass die sich stets wiederholenden Arbeitsvorgänge der einzelnen Zyklen des Trennvorganges automatisiert werden. Ein erster Vorschlag zum Aufbau einer derartigen Anlage stammt von *Ambrose* und *Collerson*⁹¹⁾. In der Folge sind Apparaturen beschrieben worden, die mit Hilfe von programmierbaren Steuerungen die Zuteilung der Fraktionen einer Probe in vorgewählte Kühltschen sowie die Beschickung der Kolonne mit Substanz selbsttätig durchführen⁴⁹⁾⁹²⁾⁹³⁾.

V. Heutiger Stand der Entwicklung, Möglichkeiten und Grenzen der Methodik

Durch die Anwendung der Gaschromatographie im organisch-chemischen Laboratorium sind heute bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen nahezu alle auftretenden Trennprobleme lösbar, vorausgesetzt, dass die Komponenten des Gemisches genügend flüchtig und stabil sind. Beispiele von Trennungen recht komplexer Gemische sind in den Abbildungen 6, 7 und 21 wiedergegeben. In neuerer Zeit sollen auch optische Isomere mit Hilfe der Gaschromatographie getrennt worden sein⁹⁴⁾.

Die schwerwiegendste Begrenzung der Gaschromatographie liegt wohl darin, dass nur relativ leicht flüchtige (Sdp. unter ca. 450° C) und genügend stabile Verbindungen untersucht werden können. Eine wesentliche Erhöhung der Kolonnentemperatur, wie sie für die Trennung von schwerer flüchtigen Verbindungen notwendig wäre, ist aus Gründen der thermischen Instabilität der Komponenten und wegen der Flüchtigkeit und Instabilität der stationären Phase oft nicht möglich⁹⁶⁾. Von *Baxter* und *Keen*⁹⁵⁾ sind immerhin erfolgreich Trennungen aromatischer Kohlenwasserstoffe bei 445° C durchgeführt worden (vgl. auch Abb. 21).

Es ist anzunehmen, dass die hochwirksamen, von *Golay*¹⁸⁻²¹⁾ eingeführten Kapillarkolonnen allgemein Eingang finden werden. Der Vorteil derartiger

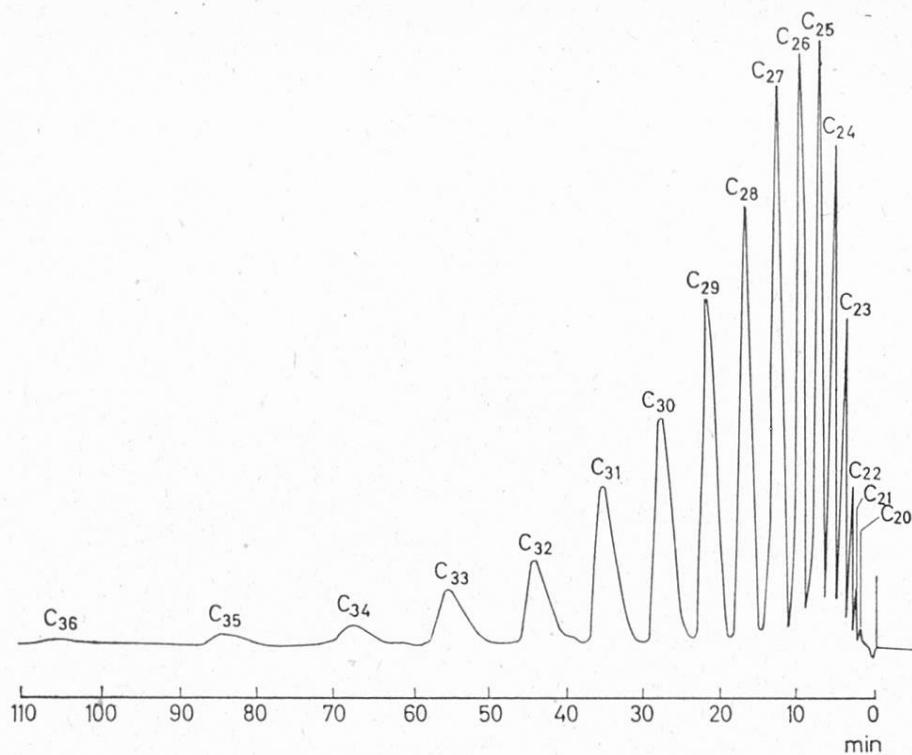


Abbildung 21
Chromatogramm eines Wachses

Kolonne: Länge 86 cm, Innerer Durchmesser 6 mm
 Stationäre Phase: Silikonfett E 301 (auf Sterchamol ²⁵))
 Trägergas: Stickstoff (1,3 l/h)
 Kolonnentemperatur: 270° C
 Katharometertemperatur: 280° C
 Probemenge: 25 µl
 Einlassdruck: 383 Torr
 Ausgangsdruck: 63 Torr

(E. R. Adlard und B. T. Withman, in D. H. Desty, Gas Chromatography, Butterworths Sci. Publ., London, 1958, S. 351)

Kolonnen gegenüber konventionellen gepackten Kolonnen liegt darin, dass die Trennung mit wesentlich höheren Bodenzahlen oft in kürzerer Zeit und mit Probenmengen von theoretisch nur rund 1 Gamma durchgeführt werden können.

Die Einführung dieser kleinen Probemengen in die Kolonne ist jedoch ein Problem, das noch nicht befriedigend gelöst worden ist. Bei den jetzt allgemein üblichen Einfüllvorrichtungen werden Proben der Größenordnung von 1 mm³ verdampft, mit Trägergas gemischt und von diesem Gemisch durch eine Teilung des Gasstromes nur etwa 0,1 % in die Kolonne geleitet (vgl. ⁴) S. 199 und ⁹⁷).

Von besonderer Bedeutung dürfte die Anwendung von Kapillarkolonnen bei der Analyse von Gemischproben mit grossem Siedepunktsintervall sein.

Dadurch, dass die Proben in Kapillarkolonnen allgemein in grösserer Verdünnung analysiert werden, wird eine gewisse Ausdehnung der Gaschromatographie auch auf schwerer flüchtige Verbindungen möglich sein ⁹⁷). Analog

können auch mit gepackten Kolonnen bei Verwendung hochempfindlicher Detektoren Verbindungen noch bei Temperaturen, die 100 bis 150° C unterhalb des Siedepunktes liegen, chromatographiert werden⁹⁸⁾. So sind z.B. Steroide und Alkaloide erfolgreich gaschromatographisch getrennt worden⁹⁹⁾¹⁰⁰⁾.

Eine völlige Verdrängung der üblichen gepackten Kolonnen durch Kapillarkolonnen ist schon allein deshalb keinesfalls zu erwarten, weil letztere kaum zu präparativen Arbeiten herangezogen werden können¹⁰¹⁾.

In neuester Zeit ist eine deutliche Tendenz zur Ausführung von Analysen mittels Gaschromatographie innerhalb sehr kurzer Zeitperioden festzustellen. Derartige Analysen sind von besonderem Interesse z.B. bei der Ueberwachung von Patienten bei anästhetischen Arbeiten¹⁰²⁾ sowie in der Betriebsüberwachung. Die Zeit, die zwischen der Probeentnahme und dem Vorliegen des Analysenergebnisses verstreicht, kann derart klein gehalten werden, dass diese Analysenergebnisse als Regelgrößen in selbsttätigen Regelkreisen verwendet werden können. Leider ist es im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht möglich, über das heute schon sehr grosse Arbeitsgebiet der selbsttätigen Betriebsüberwachung

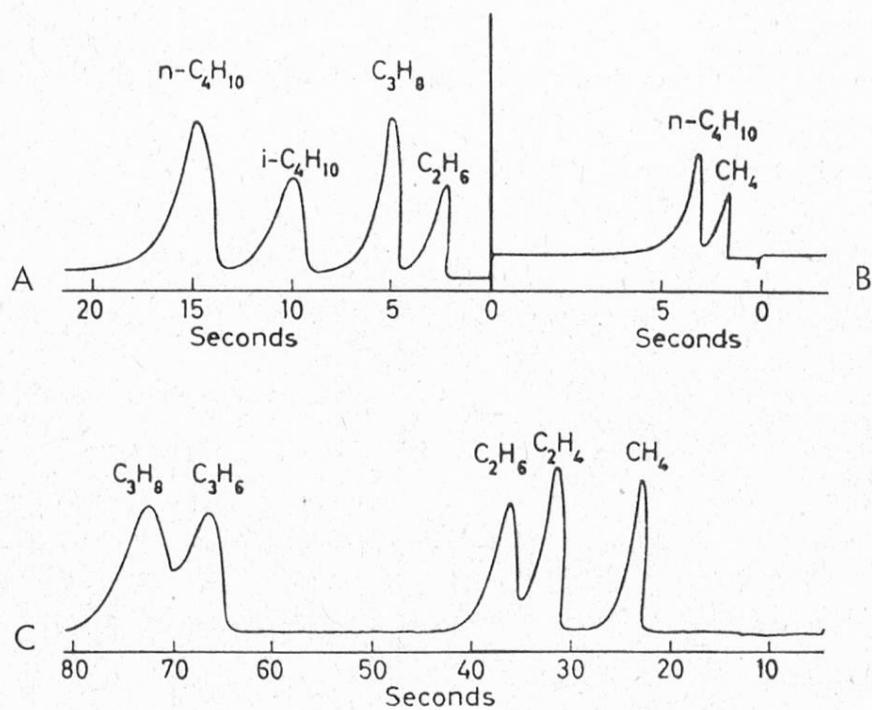


Abbildung 22

Trennungen an gepackten Kolonnen innerhalb kurzer Zeitperioden

Temperatur: 20° C

Trägergas: Wasserstoff

Kolonnen: a) 75 x 0,44 cm, 20 % Squalan auf 140 bis 170 A.S.T.M. firebrick

Kolonnen: b) 30 x 0,44 cm, 5 % Squalan auf 60 bis 70 A.S.T.M. firebrick

Kolonnen: c) 300 x 0,44 cm, 20 % Squalan auf 140 bis 170 A.S.T.M. firebrick

(J. H. Purnell und C.P. Quinn, Preprints of papers to be read at the Third Symposium on Gas Chromatography, Edinburgh 8th to 10 th June 1960, S. R 154)

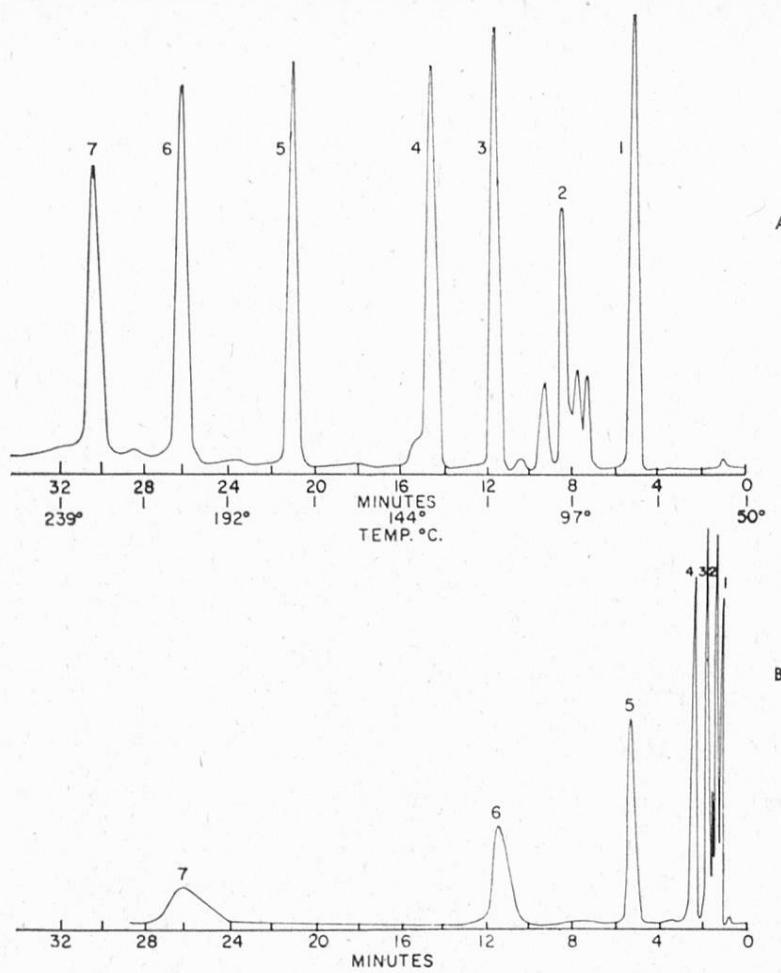


Abbildung 23
Gaschromatogramm von Kohlenwasserstoffen

- A Kolonnentemperatur programmiert
- B Analyse desselben Gemisches bei konstanter Kolonnentemperatur von 168° C
- Gemisch: 4 Octen-1
- 1 Pentan 5 Decan
- 2 Hexan 6 Dodecen-1
- 3 Heptan 7 Tetradecen-1
- Kolonne: 120 x 0,5 cm, 25 % Siliconöl DC-200 auf Chromosorb (35 bis 80 mesh)
- Trägergas: Helium (35 cm³/Min.)

(S. D. Nogare und C. E. Bennett, Anal. Chem. 30, 1157 [1958])

mittels Gaschromatographie zu berichten. In Abbildung 22 sind Chromatogramme wiedergegeben, die in einer Zeitspanne von wenigen Sekunden an gepackten Kolonnen ausgeführt worden sind.

Scott und Cumming¹⁰³⁾ analysieren Kohlenwasserstoffe innerhalb sehr kurzer Zeiten an Nylon-Kapillarkolonnen und erfassen die Chromatogramme mit Hilfe eines Kathodenstrahlzsillographen.

In zunehmendem Masse wird die Gaschromatographie auch zur Analyse anorganischer Verbindungen herangezogen. Eine Ausdehnung dieser Analysen-

methodik auf recht verschiedene Elemente wird durch das Arbeiten an den entsprechenden Halogeniden bei Temperaturen von zum Teil weit über 500° C möglich sein¹⁰⁴). Vorerst sind jedoch noch verschiedene apparative Probleme zu lösen¹⁰⁴).

VI. Kommerziell erhältliche Apparaturen

In Anbetracht der weiten Verbreitung, welche die Gaschromatographie allgemein gefunden hat, sind eine grosse Reihe von Firmen mit der Herstellung von verschiedenen Typen von Gaschromatographen beschäftigt. Im Gegensatz zur Zeit vor 1958 ist heute für praktisch jedes spezielle Anwendungsgebiet der Gaschromatographie ein geeigneter Gaschromatograph erhältlich. Von mehreren Firmen sind Kapillarkolonnen zum Teil als Zusatzgeräte zu bestehenden Typen und zum Teil in spezielle Chromatographen eingebaut auf den Markt gebracht worden. Ebenso sind verschiedene Geräte erhältlich, deren Kolonnentemperatur nach einem Programm während der Aufnahme des Chromatogrammes verändert werden kann. Derartige Apparaturen sind vor allem bei der Untersuchung von Gemischen mit grossem Siedepunktsintervall von Vorteil (vgl. Abb. 23).

Eine Zusammenstellung einiger Daten von kommerziell erhältlichen Gaschromatographen ist in Tabelle 5 wiedergegeben.

Sämtlichen Firmen, die in grosszügiger Weise technische Unterlagen über ihr Fabrikationsprogramm auf dem Gebiete der Gaschromatographie zur Verfügung stellten, sei bestens gedankt.

Frau *Ch. Friedli-Spiegelhalder* und Herrn *Dr. P. F. Sommer* danke ich für ihre Hilfe bei der Zusammenstellung des in Tabelle 5 vereinigten Materials.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

Tabelle 5
*Kommerziell erhältliche Gaschromatographen *)*

Firma	Gerät	Temperaturbereich °C	Detektor	Bemerkungen
American Instrument Company, Silver Spring, (Md., USA)	Aminco Chromatograph	bis 500	Katharometer (Hitzdraht bzw. Thermistor), R. F. Helium-Ionisations-Detektor	Verwendung von Kapillarkolonnen möglich
Barber-Coleman Company, Rockford (Ill., USA)	Modell 10	bis 300	Argon-Ionisations-Detektor	Verwendung von Kapillarkolonnen möglich
	Modell 20	bis 250	Argon-Ionisations-Detektor	Verwendung von Kapillarkolonnen
N. V. Julian H. Becker, Delft (Holland)	Typ 1455 A Typ 1452 Typ 1458 R Typ 1458 RK	30 bis 50 bis 300 bis 300 bis 300	Katharometer Katharometer Katharometer Katharometer	Wie Typ 1458 R, jedoch mit separatem Thermostat für Katharometer
Beckman Instruments Inc., Fullerton (Calif., USA)	GC-1 (Modell 178) GC-2 Modell 220 Controller	40 40 bis 225 40 bis 110	Katharometer Katharometer Katharometer (Hitzdraht bzw. Thermistor)	Gerät zur automatischen Betriebsüberwachung
	Gas Chromatograph Analyzer «A» Series	40 bis 150	Katharometer	Gerät zur automatischen Betriebsüberwachung
Burrel Corporation, Pittsburgh (Pa., USA)	Kromo-Tog Modell K-1 sowie Modell K-2 Kromo-Tog Modell K-3	bis 290 Umgebungs-temperatur,	Katharometer Katharometer	Verwendung von Ionisations-Detektoren bei allen Kromo-Tog-Modellen möglich. Temperaturanstieg programmierbar

	Kromo-Tog Modell K-5	mit Zusatzgerät bis 290 bis 350	Katharometer	Probenauffangvorrichtung eingebaut
Carlo Erba, Milano (Italien)	Fractovap	bis 200, mit Zusatzgerät 0 bis 200 bis 400	Katharometer	Zusatzgerät zu Fractovap
Central Scientific Company, Chicago (Ill., USA)	Hi Temp. Modell 600	50, 130	Katharometer (Probe vorher an CuO verbrannt) Katharometer (Thermistor)	Gerät zur automatischen Prozesskontrolle
Consolidated Electro- dynamics Corporation, Pasadena (Calif., USA)	Fractomatic Modell 110	bis 200	Katharometer	
D.A.M., Lyon (Frankreich)	Nr. 70 130 Vapor Phase Analyzer	bis 250	Katharometer (Hitzdraht, even- tuell Thermistor) wie Typ 26-201	Gerät zur automatischen Prozesskontrolle
Davis Instrument Inc., Newark (N.J., USA)	Typ 26-201	bis 150	Katharometer	
bzw. Greenbrier Instru- ments, Inc., Ronceverte (W.V., USA)	Typ 26-202	bis 500	Katharometer (Thermistor)	
	Ugine	bis 250	Katharometer	
	Chroma-Matic Series	bis 200	Katharometer	Gerät zur automatischen Prozesskontrolle
	Chroma-Cat Series	bis 200	Detektion durch katalytische Ver- brennung Katharometer bzw.	Gerät zur automatischen Prozesskontrolle
	Chroma-Lab	bis 150	Detektion durch katalytische Ver- brennung	

Fortsetzung von Tabelle 5

Firma	Gerät	Temperaturbereich °C	Detektor	Bemerkungen
F & M Scientific Corporation, New Castle County Air Base, New Castle, (Del., USA)	Modell 202 Linear Temperature Gas Chromatograph Series 119 Trace Analysis Gas Chromatographs Modell 124 All Steel High Temperature Gas Chromatograph Series 21 Dual Heater High Temperature Gas Chromatograph	bis 300 bis 250 bis 500 bis 500 bis 300	Katharometer (Thermistor) Katharometer (Thermistor) Katharometer Katharometer Argon-Ionisations-Detektor, Katharometer	Temperaturerhöhung der Kolonne linear nach vorwählbarem Programm
Gas Chromatography Ltd., London (England)				Wie Modell 124, jedoch separates Temperaturkontrollsysteem für Kolonne, Detektor und Vorwärmer
Griffin & George Ltd., Alperton, Wembley (Middlesex, England)	Mark 2 B	bis 250	Katharometer	Hauptsächliche Verwendung von Elementen aus Glas zum Aufbau verschiedener Typen von Geräten
E. Haage, Mülheim-Ruhr (Deutschland)	Vier-Säulen-Chromatograph für Gase Apparatur zur Gaschromatographie Chromagraph	21 Raumtemperatur ? 0 bis 275	Katharometer Azotometer (gefüllt mit Kalilauge) Katharometer	Betrieb unter reduziertem Druck
Hallikainen Instruments, Berkeley (Calif., USA)				Kohlendioxyd als Trägergas
				Standardausführung mit Kühlsystem, Vakuumpumpe und Integrator versehen

Hitachi Ltd. (Japan)	KGL-2	bis 250	Katharometer	
Jobin & Yvon, Arcueil (Seine, Frankreich)		bis 300, mit Zusatzgerät bis 0	Katharometer	Mit Zusatzgerät Betrieb unter reduziertem Druck möglich
Kotaki Co. Ltd. (Japan)	GDV-2 GV-21	bis 250 ?	? ?	
Loe Engineering Co., Pasadena (Calif., USA)	Chromat-O-Flex Modell 1-A und Modell 11 Chromat-O-Flex Modell 15	bis 225 (Zusatzgerät für Kühlung) bis 250 (mit Zusatzgerät bis 350)	Katharometer (Hitzdraht bzw. Thermistor) Katharometer	
MECI S.A., Paris (Frankreich)	Typ 49	bis 300, mit Zusatzgerät bis -20	Katharometer	
	Typ 68	55	Katharometer	Gerät zur automatischen Pro- zesskontrolle
Dr. W. Ness, Zürich	Präzisions-Gas- chromatograph PC 5	bis 350	Katharometer	
Perkin-Elmer Corporation, Norwalk (Conn., USA)	Modell 154 C	bis 225, mit Zusatzgeräten bis 325	Katharometer (Hitzdraht bzw. Thermistor), Ioni- sations-Detektoren als Zusatzgeräte wie Modell 154 C	Mit Zusatzgeräten auch Be- trieb mit Kapillarkolonnen möglich
	Modell 188	wie Modell 154 C, dritte Stufe bis 100; Betrieb dieser Stufe unter Raumtempe- ratur mit Kühlvor- richtung möglich		Drei Einheiten des Modells 154 C in Serie geschaltet

Fortsetzung von Tabelle 5

Firma	Gerät	Temperaturbereich °C	Detektor	Bemerkungen
Perkin-Elmer Corporation, Norwalk (Conn., USA)	Modell 116	Wie Modell 154 C	Wie Modell 154 C	Wie Modell 154 C. Herstellung des Gerätes im Bodenseewerk, Perkin-Elmer & Co. GmbH, Ueberlingen Gerät zur automatischen Prozesskontrolle Verwendung von Kapillarkolonnen
	Modell 184	50, 75 oder 100	Katharometer (Thermistor)	
	Modell 208	bis 300	Argon- bzw. Flammen-Ionisations-Detektor	
Podbielniak Inc., Chicago (Ill., USA)	Chromacon Series 9580	bis 300	Katharometer (Hitzdraht bzw. Thermistor), Argon-Ionisations-Detektor	Gerät zur automatischen Prozesskontrolle
	Chromacon Series 9400	bis 160	Katharometer (Thermistor)	
Precision Scientific Development Company, Chacago (Ill., USA)	Precision Hycalog Chronofrac	40	Detektion durch katalytische Verbrennung bzw. Katharometer	
W. G. Pye & Co. Ltd., Cambridge (England)	Argon Chromatograph	50, 75, 100, 150, 200, 225, 250	Argon-Ionisations-Detektor	Einfüllung flüssiger Proben mit Pipetten in Mengen von 0,1 bis 0,025 µl
Research Specialties Co., Richmond (Calif., USA)		bis 300	Katharometer bzw. Argon-Ionisations-Detektor	
Rubarth & Co., Hannover (Deutschland) Sakashita Factory Ltd. (Japan)	Rumed	bis 300	Katharometer	
	VC-1	bis 260	Katharometer	

Shandon Scientific Comp. Ltd., London (England)	Universal Gas Chromatograph	bis 300	Flammen-Detektor bzw. Argon- bzw. Flammen-Ionisa- tions-Detektor	
Shimadzu Seisakusho Ltd. (Japan)	GC-1A	bis 250, Betrieb unterhalb Umgebungstempe- ratur möglich		
	GC-2A	bis 300	Katharometer	
Siemens & Halske AG, Karlsruhe (Deutschland)	Präzisions-Gas- Chromatograph		Katharometer	Unter anderem Vakuu- mum system zum Einlass gasförmiger Proben
Dr. H. Stage KG, Köln-Niehl (Deutschland)	Chromatotest	bis 250	Katharometer	
Dr. Virus KG, Bonn (Deutschland)	Gasofract Modell B	25 bis 250 (in 10 Stufen)	Katharometer	
Well Logging Equipment Manufacturing Co., Houston (Tex., USA)	Modell 6-L	bis 160	Katharometer (Thermistor)	Gerät zur Sumpfgasanalyse
	Modell DC-6 Chromonitor	?	?	Gerät zur automatischen
	H-Fi Gas Monitor H-Fi Gas Analyzer	?	Katharometer (Thermistor)	Analyse von Methan, Aethan und Propan in Luft
Wilkens Instrument & Research, Inc., Walnut Creek (Calif., USA)	Aerograph	bis 300	Flammen-Ionisa- tions-Detektor	
Yanagimoto Co. Ltd. (Japan)	GCG-200	bis 200	Katharometer	
	GCG-10	80 bis 180	Katharometer	Kontinuierliche Temperatur- steigerung (2° C/min) möglich
	GCG-2	bis 250	Katharometer	

Literatur

- 1) A. J. P. Martin und R. L. M. Syngle, Biochem. J. **35**, 1358 (1941).
- 2) A. T. James und A. J. P. Martin, Biochem. J. **50**, 679 (1952).
- 3) A. T. James und A. J. P. Martin, Analyst **77**, 915 (1952).
- 4) A. I. M. Keulemans, Gas Chromatography, Reinhold Publ. Corp. New York, 1959.
- 5) R. L. Pecsok (Ed.), Principles and Practice of Gas Chromatography, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1959.
- 6) E. Bayer, Gaschromatographie, Springer-Verlag, Berlin 1959.
- 7) D. H. Desty (Ed.), Vapour Phase Chromatography, Butterworths Sci. Publ., London, 1957.
- 8) E. Lederer und M. Lederer, Chromatography, Elsevier Publ. Co., New York, 1955.
- 9) M. Tswett, Ber. dtsch. bot. Ges. **24**, 316, 384 (1906).
- 10) R. Kuhn, A. Winterstein und E. Lederer, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **197**, 141 (1931).
- 11) W. Ramsay, Proc. Roy. Soc., A **76**, 111 (1905).
- 12) E. Cremer und F. Prior, Z. Elektrochem. **55**, 66 (1951); E. Cremer und R. Müller, ibid. **55**, 217 (1951); E. Cremer und R. Müller, Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta **36/37**, 553 (1951).
- 13) J. Janák und M. Rusek, Chem. Listy **47**, 1190 (1953); J. Janák und M. Rusek, ibid. **48**, 207, 397 (1954).
- 14) A. Bittel, Diss. Universität Tübingen, 1957.
- 15) T. Johns, Beckman Gas Chromatography Manual 80'875.
- 16) C. J. Hardy und F. H. Pollard, J. Chromatography **2**, 1 (1959).
- 17) E. Cremer und L. Roselius, Angew. Chemie **70**, 42 (1958).
- 18) M. J. E. Golay, in D. H. Desty, Gas Chromatography, Butterworths Sci. Publ., London, 1958, S. 36.
- 19) M. J. E. Golay, Anal. Chem. **29**, 928 (1957).
- 20) M. J. E. Golay, Nature **180**, 435 (1957).
- 21) M. J. E. Golay, in U. J. Coates, H. J. Noebels und I. S. Fagerson, Gas Chromatography, Academic Press, New York, 1958, S. 1.
- 22) R. P. W. Scott, Nature **183**, 1753 (1959).
- 23) H. S. Knight, in R. L. Pecsok, Principles and Practice of Gas Chromatography, John Wiley & Sons, Inc., New York 1959, S. 63.
- 24) Johns-Manville Corporation, New York.
- 25) Sterchamol-Werke, Dortmund.
- 26) H. W. Patton, in R. L. Pecsok, Principles and Practice of Gas Chromatography, John Wiley & Sons, New York, 1959, S. 9.
- 27) Vgl. dazu D. E. M. Evans, W. F. Massingham, M. Stacey und J. C. Tatlow, Nature **182**, 591 (1958).
- 28) J. J. van Deemter, F. J. Zuiderweg und A. Klinkenberg, Chem. Eng. Sci. **5**, 271 (1956).
- 29) A. I. M. Keulemans und A. Kwantes, in D. H. Desty, Vapour Phase Chromatography, Butterworths Sci. Publ., London 1957, S. 15.
- 30) J. J. van Deemter, in D. H. Desty, Gas Chromatography, Butterworths Sci. Publ., London, 1958, S. 3.
- 31) A. B. Littlewood, in D. H. Desty, Gas Chromatography, Butterworths Sci. Publ., London, 1958, S. 23.
- 32) H. W. Patton, vgl. ²⁶⁾ S. 10.

- 33) A. T. James, Biochem. J. **52**, 242 (1952).
 34) A. T. James, Analyt. Chem. **28**, 1564 (1956).
 35) B. W. Bradford, D. Harvey und D. E. Chalkley, J. Inst. Petrol. **41**, 80 (1955).
 36) M. E. Bednas und D. S. Russel, Canad. J. chem. **36**, 1272 (1958); E. Gil-Av, J. Herling und J. Shabtai, Chem. and Ind. **1957**, 1483.
 37) Vgl. dazu auch R. P. W. Scott und J. D. Cheshire, Nature **180**, 702 (1957); R. P. W. Scott, in D. H. Desty, Gas Chromatography, Butterworths Sci. Publ., London, 1958, S. 189.
 38) D. W. Carle, in U. J. Coates, H. J. Noebels und I. S. Fagerson, Gas Chromatography, Academic Press, New York, 1958, S. 59.
 39) H. M. Tenney und R. J. Harris, Analyt. Chem. **29**, 317 (1957).
 40) M. Dimbat, P. E. Porter und F. H. Stross, Anal. Chem. **28**, 290 (1956).
 41) W. C. Percival, Anal. Chem. **29**, 20 (1957).
 42) S. D. Nogare und L. W. Safranski, Anal. Chem. **30**, 895 (1958).
 43) L. D. Quin und M. E. Hobbs, Anal. Chem. **30**, 1400 (1958).
 44) J. L. Ogilvie, M. C. Simmons und G. P. Hinds, Jr., Anal. Chem. **30**, 25 (1958).
 45) C. M. Drew, in R. L. Pecsok, Principles and Practice of Gas Chromatography, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1959.
 46) S. D. Nogare, C. E. Bennett und J. C. Harden, Gas Chrom. Symp., Michigan Univ., USA, 28. bis 30. August 1957.
 47) A. Strickler und W. S. Gallaway, Conf. Anal. Chem., Pittsburgh, USA, 3. März 1958.
 48) D. E. M. Evans und J. C. Tatlow, J. Chem. Soc. 1184 (1955).
 49) E. P. Atkinson und G. A. P. Tuey, in D. H. Desty, Gas Chromatography, Butterworths Sci. Publ., London, 1958, S. 270.
 50) J. C. Robb und D. Uofsi, in D. H. Desty, Vapour Phase Chromatography, Butterworths Sci. Publ., London, 1957, S. 429.
 51) G. J. Frisone, Chemist-Analyst **48**, 47 (1959).
 52) C. M. Drew und J. R. McNesby, in D. H. Desty, Vapour Phase Chromatography, Butterworths Sci. Publ., London, 1957, S. 213.
 53) A. Wehrli und E. Kováts, J. of Chrom. **3**, 313 (1960).
 54) A. Schleiermacher, Wiedemanns Ann. **34**, 621 (1888); **36**, 346 (1889).
 55) G. A. Shakespear, Proc. Phys. Soc. London **33**, 163 (1921).
 56) H. A. Daynes, Gas Analysis by Measurement of Thermal Conductivity, Cambridge University Press, London 1933.
 57) E. R. Weaver, in W. G. Berl, Physical Methods in Chemical Analysis, Vol. II, New York, Academic Press, Inc., 1951, S. 387.
 58) A. L. Lindsay und L. A. Bromley, Ind. Eng. Chem. **42**, 1508 (1950).
 59) J. E. Lovelock, Nature **181**, 1460 (1958).
 60) J. E. Lovelock, J. Chromatogr. **1**, 35 (1958).
 61) A. Zlatkis und J. E. Lovelock, Anal. Chem. **31**, 620 (1959).
 62) J. E. Lovelock, Nature **182**, 1663 (1958).
 63) M. M. Wirth, in D. H. Desty, Vapour Phase Chromatography, Butterworths Sci. Publ., London, 1957, S. 154.
 64) R. P. W. Scott, in D. H. Desty, Vapour Phase Chromatography, Butterworths Sci. Publ., London, 1957, S. 131.
 65) I. G. McWilliam und R. A. Dewar, Nature **181**, 760 (1958).
 66) I. G. McWilliam und R. A. Dewar, in D. H. Desty, Gas Chromatography, Butterworths Sci. Publ., London, 1958, S. 142.

- 67) *J. Harley, W. Nel und U. Pretorius*, Nature **181**, 177 (1958).
 68) *A. E. Thompson*, J. Chromatogr. **2**, 148 (1959).
 69) *H. W. Johnson, Jr. und F. H. Stross*, Anal. Chem. **31**, 1206 (1959).
 70) *D. H. Desty, E. Glueckauf, A. T. James, A. I. M. Keulemans, A. J. P. Martin und C. S. G. Phillips*, in *D. H. Desty*, Vapour Phase Chromatography, Butterworths Sci. Publ., London, 1957, S. XI.
 71) *A. T. James und A. J. P. Martin*, Analyst **77**, 915 (1952); *A. T. James*, Biochem. J. **52**, 242 (1952).
 72) *D. H. Desty und B. H. F. Whyman*, Anal. Chem. **29**, 320 (1957).
 73) *E. Kováts*, Helv. **41**, 1915 (1958); *A. Wehrli und E. Kováts*, Helv. **42**, 2709 (1959).
 74) *J. Janák*, Preprints of papers to be read at the Third Symposium on Gas Chromatography, Edinburgh 8th to 10th June 1960, S. Y 233. Vgl. auch *W. H. T. Davison, S. Slaney und A. L. Wragg*, Chemistry and Industry **1954**, 1356, *E. Bayer*⁶⁾ S. 97.
 75) *A. T. James*, Research, London **8**, 8 (1955).
 76) *J. S. Lewis, H. W. Patton und W. I. Kaye*, Anal. Chem. **28**, 1370 (1956).
 77) *G. J. Pierotti, C. H. Deal, E. L. Derr und P. E. Porter*, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2989 (1956).
 78) *A. T. James, A. J. P. Martin und G. Howard-Smith*, Biochem. J. (London) **52**, 238 (1952).
 79) *C. E. Bennett, S. D. Nogare, L. W. Safranski und C. D. Lewis*, Anal. Chem. **30**, 898 (1958).
 80) *J. D. Boggus und N. G. Adams*, Anal. Chem. **30**, 1471 (1958); *P. W. West, B. Sen und N. A. Gibson*, Anal. Chem. **30**, 1390 (1958).
 81) *P. S. Farrington, R. L. Pecsok, R. L. Meeker und T. J. Olson*, Anal. Chem. **31**, 1512 (1959).
 82) *A. A. Zhukhovitski, N. M. Turkeltaub und T. V. Georgievskaya*, Doklady Akad. Nauk SSSR (Compt. rend. acad. sci. URSS) **92**, 987 (1953).
 83) Herrn Dr. *E. Kováts* sei für die Ueberlassung der Probe und für den Hinweis auf die Instabilität von Geraniol bestens gedankt.
 84) *J. Kallen und E. Heilbronner*, Helv. **43**, 489 (1960).
 85) *A. E. Messner, D. M. Rosie und P. A. Argabright*, Anal. Chem. **31**, 230 (1959).
 86) Vgl. *R. L. Pecsok* (vgl. ⁵⁾ S. 135).
 87) *E. Bayer*, vgl. ⁶⁾ S. 49.
 88) *P. A. T. Swoboda*, Privatmitteilung. Vgl. auch *P. A. T. Swoboda*, Chemistry and Industry, im Druck.
 89) *D. E. M. Evans und J. C. Tatlow*, Vapour Phase Chromatography, Butterworths Sci. Publ., London, 1957, S. 256.
 90) *D. E. M. Evans, W. E. Massingham, M. Stacey und J. C. Tatlow*, Nature **182**, 591 (1958).
 91) *D. Ambrose und R. R. Collerson*, Nature **177**, 84 (1956).
 92) *E. Heilbronner, E. Kováts und W. Simon*, Helv. **40**, 2410 (1957).
 93) *E. Kováts, W. Simon und E. Heilbronner*, Helv. **41**, 275 (1958).
 94) *G. Karagounis und G. Lippold*, Naturwissenschaften **46**, 145 (1959); vgl. hingegen *N. A. Goeckner*, Diss. Abstr. **19**, 3127 (1959).
 95) *R. A. Baxter und R. T. Keen*, Anal. Chem. **31**, 475 (1959).
 96) *W. Gerrard, S. J. Hawkes und E. F. Mooney*, Preprints of papers to be read at the Third Symposium on Gas Chromatography, Edinburgh 8th to 10th June 1960, S. AC 263.

- ⁹⁷⁾ R. D. Condon, The Design Considerations of a Gas Chromatography System Employing High Efficiency Golay Columns, Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, Connecticut.
- ⁹⁸⁾ G. Eglinton, R. J. Hamilton, R. Hodges und R. A. Raphael, Chem. and Ind. **1959**, 955.
- ⁹⁹⁾ W. J. A. VandenHeuvel, C.C. Sweely und E. C. Horning, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 3481 (1960).
- ¹⁰⁰⁾ H. A. Lloyd, H. M. Fales, P. F. Highet, W. J. A. VandenHeuvel und W. C. Wildman, J. amer. Chem. Soc. **82**, 3791 (1960).
- ¹⁰¹⁾ Vgl. auch A. I. M. Keulemans ⁴⁾ S. 200.
- ¹⁰²⁾ D. W. Hill, Preprints of papers to be read at the Third Symposium on Gas Chromatography, Edinburgh 8th to 10th June 1960, S. B 95.
- ¹⁰³⁾ R. P. W. Scott und C. A. Cumming, Preprints of papers to be read at the Third Symposium on Gas Chromatography, Edinburgh 8th to 10th June 1960, S. D 20.
- ¹⁰⁴⁾ E. Bayer, vgl. ⁶⁾ S. 92.

Kurzvortrag: A. L. Prabucki, Institut für Tierernährung ETH, Zürich:

Die Anwendung der Gaschromatographie zur Bestimmung der Fettsäuren in natürlich vorkommenden Fetten

Mit der Einführung der Gaschromatographie wurde dem Analytiker ein Hilfsmittel an die Hand gegeben, mit dem es möglich ist, selbst schwierige Trennungsanalysen sowohl qualitativ als auch quantitativ verhältnismässig rasch durchzuführen. Dabei kann eine Genauigkeit und Reproduzierbarkeit erreicht werden, die mit den bisher gebräuchlichen Methoden oft nicht zu bewerkstelligen war. Für Serienuntersuchungen ist die Gaschromatographie besonders geeignet. Ihr Anwendungsbereich ist verhältnismässig breit, indem Substanzgemische aufgetrennt werden können, die, ohne sich zu zersetzen, noch bei Temperaturen bis zu 350° C in Dampfform überführbar sind. Da der Transport durch die Kolonne grundsätzlich im Strome eines inerten Trägergases erfolgt, können auch solche Stoffgemische verarbeitet werden, die chemisch labil, z.B. oxydationsempfindlich sind.

Eines der vielen Anwendungsgebiete der Gaschromatographie stellt die *Fettchemie* dar, so im Zusammenhang mit der Aufklärung der Zusammensetzung der natürlich vorkommenden Fette und Wachse inklusive Konstitutionsermittlungen sowie im Zusammenhang mit der Untersuchung von Reaktionsmechanismen chemischer und physiologischer Natur. In der fettverarbeitenden Industrie wird die Gaschromatographie wegen ihrer Schnelligkeit und Zuverlässigkeit als die Methode der Wahl angesprochen, so beispielsweise bei der Produktionsüberwachung und bei der Untersuchung von Zwischenprodukten. Schliesslich dürfte die auf den Fettsektor bezugnehmende Gaschromatographie in zahlreichen amtlichen und nichtamtlichen Aufsichts- und Ueberwachungsstellen, z.B. zum Nachweis von Fälschungen usw., immer mehr zur Anwendung gelangen.

Zwecks Untersuchung des Fettsäuremusters in natürlichen Fetten sind verschiedene vorbereitende Arbeitsgänge notwendig, um die Fettsäuren in eine für die Gaschromatographie günstige Form zu bringen. Fettsäuren bis zu einer Kettenlänge von sechs C-Atomen (Capronsäure) lassen sich als freie Säuren chromatographieren, die höheren Homologen dagegen müssen in eine leichtflüchtige Form gebracht werden, da bis heute noch keine stationäre Phase bekannt ist, mit der die langkettigen Monocarbonsäuren direkt getrennt werden können. Allgemein hat sich die Veresterung der Säuren mit kurzkettigen, einwertigen Alkoholen, insbesondere mit Methanol bewährt.

Bei der Aufarbeitung von biologischem Material sind, bis ein fertiges Analysenergebnis vorliegt, folgende Schritte zu unternehmen:

1. Extraktion der Fettstoffe
2. Freisetzen der Säuren durch Hydrolyse
3. Umformen der Säuren in die Esterform
4. Gaschromatographische Trennung der Monocarbonsäuremethylester
5. Auswertung des Chromatogramms.

Bei der *Extraktion* sind verschiedene Wege gangbar (Soxhlet, Flüssigkeitsextraktion), wobei zur Extraktion allgemein die bekannten Fettlösungsmitte, wie Diäthyläther, Aethanol, Methanol, Chloroform oder Gemische von diesen, verwendet werden.

Bei der *Hydrolyse* werden die Fettproben allgemein einige Stunden unter Rückflusskühlung in einem mehrfachen Ueberschuss methanolischer Kalilauge verseift. Nach genügend langer Verseifungsdauer wird der Alkohol abgedampft und so viel Wasser zugesetzt, dass eine klare Seifenlösung erhalten wird. Diese wird zwecks Abtrennung des Unverseifbaren mehrfach mit Petroläther ausgeschüttelt. Die wässrige Lösung wird sodann mit Schwefelsäure behandelt, um die Fettsäuren abzuscheiden, worauf diese durch Ausschütteln mit einem Lösungsmittel ausgezogen werden. Die vorliegenden freien Fettsäuren sollen nicht lösungsmittelfrei aufbewahrt werden, da sie leicht oxydieren. In Lösungsmitteln und bei Temperaturen von unter 10° C sind sie und ihre Derivate längere Zeit haltbar.

Die Veresterung bzw. Methylierung. Es könnte daran gedacht werden, die in den Fetten enthaltenen Fettsäuren unter Umgehung der zuvor beschriebenen Verseifung mittels einer Alkoholyse direkt in ihre Methylester überzuführen. Dieser Weg ist jedoch nicht gangbar, da in dem Alkoholysat neben den Methyl-estern noch andere Substanzen vorliegen, welche das Ergebnis der Gaschromatographie stören. Die direkte Veresterung der durch Hydrolyse in Freiheit gesetzten Fettsäuren mittels Methanol scheint der geeignete Weg zu sein. Die ebenfalls in Frage kommende Methylierung mit Diazomethan ist zwar einfacher, doch sollen nach James¹⁾ bei dieser Methode Verluste an ungesättigten Fettsäuren entstehen. Nach unseren Erfahrungen ist es zu empfehlen, die Veresterung der freien Säuren mit Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff- oder Schwefel-

säure (ca. 1 % der Methanolmenge) oder noch besser von p-Tuluolsulfonsäure (ca. 0,5 %) vorzunehmen. Bei der Aufarbeitung kleiner Fettsäuremengen in einem grossen Ueberschuss an Methanol und in Gegenwart der als Katalysator dienenden Säure ist die Veresterung bereits nach einigen Minuten vollständig. Die Isolierung der Fettsäuremethylester aus der Lösung erfolgt nach der üblichen Methode (Flüssigkeitsextraktion). Nach vollkommener Entwässerung sind die Methylester zur gaschromatographischen Trennung bereit. Es ist notwendig, dass auch die Ester wegen der hohen Oxydationsempfindlichkeit der ungesättigten Komponenten unter Lösungsmittel aufbewahrt werden.

Die *Auf trennung* des Methylestergemisches in die Einzelkomponenten an der gaschromatographischen Kolonne wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst. Neben der richtigen Wahl der Säulentemperatur, der Durchgangsgeschwindigkeit des Trägergases und der Säulenlänge ist für die Trennung die Art der Säulenfüllung besonders wichtig. Als günstige Temperaturen erwiesen sich 180 bis 240° C; der Gasdurchfluss wird meist höher als normal mit 70 und mehr ml/min gewählt, während sich die Säulenlänge nach der Art der stationären Phase zu richten hat. Das von mehreren Seiten vorgeschlagene Arbeiten mit hohen Durchflussgeschwindigkeiten des Trägergases und mit kurzen Säulen kann

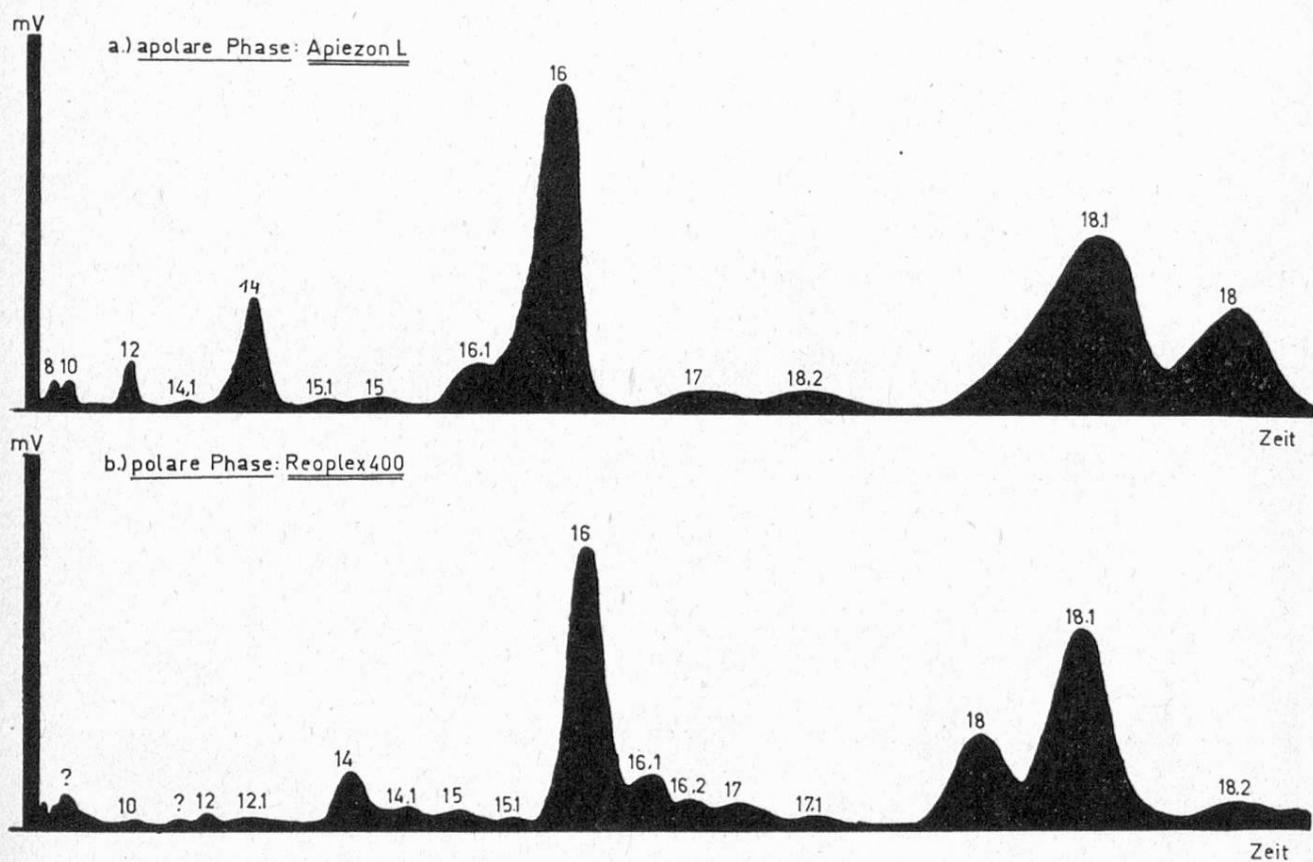


Bild 1

Fraktogramme von Fettsäuremethylestergemischen aus Rindertalg
a) an Apiezon L und b) an Reoplex 400 getrennt

nicht immer befriedigen. Als stationäre Phasen kommen in Betracht: gesättigte Hydrocarbone (z.B. Apiezon L und M) sowie Siliconpolymere (z.B. DC-Silicon-Grease) als apolare, ferner Polymerisate von Diäthylglycol, verestert mit zweibasischen, organischen Säuren, als polare Phase. Die verschiedenen Phasen zeigen eine unterschiedliche Trennwirkung. Apiezon als apolare Phase hat den Nachteil, dass die zwei- und dreifach ungesättigten Octadecensäuren nicht getrennt werden. Bei dieser Phase erscheinen die ungesättigten Homologen vor den gesättigten. Bild 1 zeigt die Unterschiede im Trenneffekt bei Verwendung einer apolaren bzw. polaren Phase. Es handelt sich um ein Fraktogramm des gleichen Fettes. Unter a) wurde das Methylestergemisch an einer apolaren, unter b) an einer polaren Kolonne getrennt. Die Zahlen, mit denen die einzelnen Peaks bezeichnet sind, geben, vor dem Punkt stehend, die Kettenlänge der zugehörigen Fettsäuren an; die Zahlen hinter dem Punkt bedeuten die Anzahl der vorhandenen Doppelbindungen. Diese Bezeichnungen sind geeignet, die Unterschiede des Trenneffektes zu verdeutlichen.

Mit einer anderen apolaren, aus Siliconfett bestehenden stationären Phase fanden wir eine noch schlechtere Auftrennung als mit der apolaren Phase Apiezon L. An Siliconfett wurden lediglich die Säureester verschiedener Kettenlänge

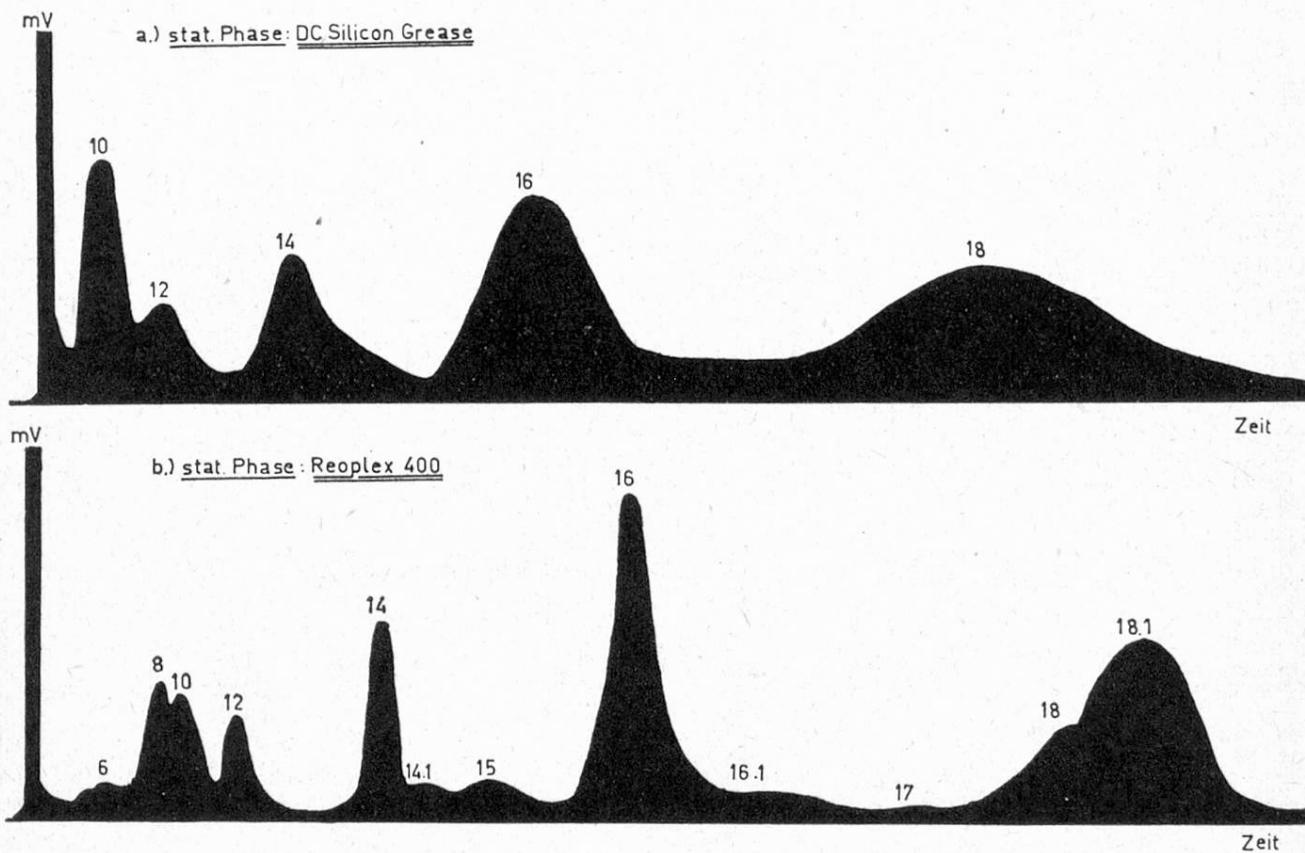


Bild 2
Fraktogramme von Fettsäuremethylestergemischen aus ranzigem Käse
a) an Siliconfett und b) an Repolex 400 getrennt

getrennt, eine Trennung der gesättigten von den ungesättigten Homologen fand nicht statt. Dieses Ergebnis bestätigt den Befund von *Malin*²⁾. Bild 2 zeigt am Beispiel einer Fettsäuremethylestermischung aus ranzigem Käse den unterschiedlichen Trennungseffekt der apolaren stationären Phase DC-Silicon-Grease im Vergleich zur polaren Phase Reoplex 400, das einen Polyglycolester darstellt.

Die sich bei der Fettsäuremethylestertrennung besser bewährenden polaren Phasen haben insofern einen Nachteil, dass sie weniger thermostabil sind als die apolaren. In Versuchen fanden wir, dass die Trennwirksamkeit der Polyglycolester mit zunehmender Kettenlänge ihrer zweibasischen Säuren abnimmt, anderseits erwies sich ihre Thermostabilität umso geringer, je kurzkettiger ihre zweibasischen Säuren waren.

Verschiedene stationäre Phasen sind im Handel erhältlich. Die Polyglycolester lassen sich leicht selbst herstellen, indem man im Molgleichgewicht Diäthylglycol mit der entsprechenden Säure unter Durchfluss von Stickstoff bei 180° C und bei Verwendung von p-Tuluolsulfonsäure als Katalysator polymerisiert. Das Reaktionsprodukt muss vollständig wasserfrei gemacht werden. Man erhält eine viskose Flüssigkeit, die bei ca. 50° C erstarrt.

Die besten Erfahrungen haben wir mit Reoplex 400 als stationäre Phase gemacht. Es handelt sich um einen Polyoxyalkalenadipatpolyester, der von der Geigy Chemicals in England als Textilhilfsmittel hergestellt wird. Unseres Wissens ist er in der Schweiz noch nicht im Handel³⁾). Reoplex 400 war in unseren Versuchen wärmestabiler als andere Polyglycolester.

Die von *Orr* und *Callen*³⁾ vorgeschlagene Säulenlänge von 120 cm bei einem Gasdurchfluss von 265 ml/min befriedigte nicht; eine vollständige Trennung eines so komplexen Gemisches, wie es z.B. aus tierischen Fetten erhalten wird, ist offenbar auf diese Weise nicht möglich. Wir wählten daher eine Säulenlänge von 400 cm und reduzierten den Durchfluss des Trägergases (Wasserstoff) auf 70 ml pro Minute. Die Säulentemperatur betrug 230° C. Unter diesen Bedingungen erhielten wir eine rasche und gute Auftrennung (vgl. Bilder 1 und 2). Einige auf Grund unserer Arbeitsweise von einigen Fetten erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

³⁾ Diese Substanz wurde uns in freundlicher Weise durch die Geigy AG, Basel, vermittelt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Tabelle 1
Die mit Hilfe der Gaschromatographie ermittelte Zusammensetzung der Fettsäurefraktion in natürlich vorkommenden Fetten
 (angegeben in Gewichts-%)

	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀	C _{16,1}	C _{16,2}	C _{18,1}	C _{18,2}	C _{18,3}	C _{20,1}
<i>Weizenkeimöl</i> (Hilditch ⁴⁾)										
Probe 1	0,1	15,1	3,5	0,8	1,1	—	25,5	43,5	10,5	1,9
Probe 2	0,9	13,8	1,6	0,3	0,8	0,5	24,0	54,7	3,4	Spur
	Spur	18,7	1,3	1,2	0,4	0,3	13,5	57,6	6,3	0,7
<i>Sojaöl</i> (Hilditch ⁴⁾)	—	8,5	1,5	—	—	—	26,0	55,0	7,0	—
Probe 3	1,2	11,2	2,1	1,6	1,2	1,0	19,4	51,3	10,9	—

Die nach Hilditch⁴⁾ angegebenen Werte stellen Durchschnittswerte dar.

Zusammenfassung

Es wird über die Anwendung der Gaschromatographie zur Ermittlung der Zusammensetzung der Fettsäurefraktion natürlicher Fette berichtet. Dabei werden die notwendige Aufbereitung des Analysenmaterials und die Wahl zweckmässiger Bedingungen der Chromatographie behandelt.

Résumé

Le présent rapport traite de l'utilisation de la chromatographie gazeuse pour la recherche de la composition en acides gras des graisses naturelles. On étudie également les préparatifs préalables nécessaires et les conditions favorables à la chromatographie.

Summary

The present report deals with the application of gas chromatography for the determination of the fatty acid composition in natural fats. The pretreatment of the analytical material and the choice of suitable chromatographic conditions are especially considered.

Literatur

- ¹⁾ A. T. James, Methods of biochemical analysis, 1960, VIII, 1-59.
- ²⁾ R. Malin, Soap, Perfumery and Cosmetics, 1959, **32**, 597-599.
- ³⁾ Ch. Orr und J. E. Calen, Ann. N.Y. Acad. Sc., 1959, **72**, 649.
- ⁴⁾ T. P. Hilditch, The chemical composition of natural fats London, 1956, 3rd. ed.

Die Rolle des Amylalkohols bei der Fettbestimmung nach Gerber

In milchwirtschaftlichen Laboratorien spielt die Fettbestimmung nach *Gerber* nach wie vor eine sehr wichtige Rolle. Das Verfahren geht rasch und eignet sich vorzüglich für die Serienuntersuchung von Milch, Käse und Rahm. Die Durchführung der Bestimmungen ist recht einfach. Die Milch oder das zu untersuchende Milchprodukt wird im sogenannten Butyrometer mit Schwefelsäure von bestimmter Konzentration behandelt, so dass die Eiweißstoffe aufgelöst werden und sich das Fett als klare durchsichtige Flüssigkeit abscheidet. Dieser Vorgang wird stark erleichtert und beschleunigt durch die Zugabe von wenig Amylalkohol. Durch Zentrifugieren wird die Fettschicht vollständig von der wässerigen Phase getrennt, worauf der prozentuale Fettgehalt des untersuchten Produktes unmittelbar an der Butyrometerskala abgelesen werden kann.

Trotz seiner häufigen Verwendung befriedigt das Verfahren nach zwei Richtungen hin nicht ganz. Erstens wird im allgemeinen keine gute Uebereinstimmung mit der international anerkannten Methode nach *Röse-Gottlieb* bzw. *Schmid-Bondzynski* erzielt. Zweitens treten bei mehrfacher Untersuchung derselben Probe ziemlich grosse Streuungen der Ergebnisse auf.

Im Lauf der Jahre sind grosse Anstrengungen unternommen worden, diese Gegebenheiten bei der Milchanalyse zu verbessern. Zur Erreichung einer befriedigenderen Uebereinstimmung mit *Röse-Gottlieb* wird empfohlen, statt 11 ml Milch, wie ursprünglich vorgeschrieben, nur 10,77 oder 10,74 ml in die Butyrometer abzumessen. Dabei ist der Umstand etwas befreidlich, dass in verschiedenen Ländern verschiedene Abmessmengen als richtig angesehen werden.

In schweizerischen Verhältnissen hat die Bestimmung des Rahmfettgehaltes besondere Wichtigkeit erlangt. Der zur Herstellung der hochwertigen Markenbutter «Floralp» verwendete Rahm wird den Lieferanten nach Menge und Fettgehalt bezahlt. In den Butterzentralen wird vom Rahm jedes Lieferanten täglich eine Probe entnommen, deren Grösse sich nach der Rahmmenge richtet. Die Proben werden konserviert, kühl aufbewahrt und alle 10 Tage nach *Gerber-Roeder* auf den Fettgehalt untersucht. Bei den grossen Mengen des so zur Verarbeitung gelangenden Rahmes haben schon kleine Abweichungen vom wirklichen Fettgehalt für den Lieferanten wie für den Fabrikanten beträchtliche finanzielle Auswirkungen.

In den Jahren 1958 und 1959 wurden in einigen grossen Butterzentralen genaue Versuche über die Butterausbeute durchgeführt. Es stellte sich dabei heraus, dass die Ausbeutefaktoren etwas verschieden ausfielen, je nachdem die Rahmfettbestimmung nach *Gerber-Roeder* oder nach *Röse-Gottlieb* vorgenommen wurde.

Es ist offensichtlich, dass in solchen Fällen die *Gerber*-methode überfordert wird, das heisst, dass man von ihr eine Genauigkeit verlangt, die sie ihrem We-

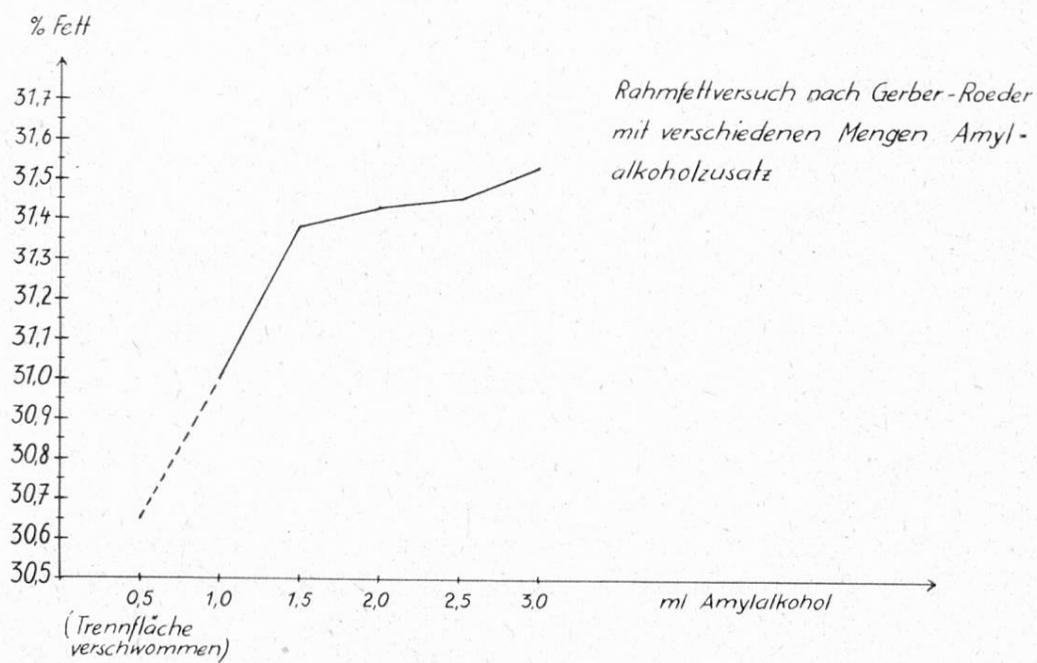
sen nach als technische Methode gar nicht zu liefern imstande ist. Hier können nur die gewichtsanalytischen Extraktionsverfahren nach *Röse-Gottlieb* oder nach *Weibull-Stolt* genügen. Sie könnten aber von den Butterzentralen nur unter erheblich grösserem Aufwand hinsichtlich Material und Personal eingeführt werden.

Die dem butyrometrischen Verfahren innewohnenden Mängel sind seit langem bekannt. Es fehlt nicht an Vorschlägen zu seiner Verbesserung.

*Roeder*¹⁾, *Hostettler* und *Lehmann*²⁾, *O'Sullivan*³⁾, *Zeisset*⁴⁾, *Kiermeier*⁵⁾, *Steinmann*⁹⁾ u.a. haben die verschiedenen Einflüsse untersucht, die besonders bei der Fettbestimmung im Rahm zu fehlerhaften Ergebnissen führen können. Aus all den bisherigen Untersuchungen über die Fehlerquellen des acidbutyrometrischen Verfahrens und den daraus abgeleiteten Vorschlägen zu seiner Verbesserung darf wohl der Schluss gezogen werden, dass der Amylalkohol mittelbar und unmittelbar eine sehr grosse Rolle spielt. Viele Unzukämmlichkeiten der Methode können auf die Verwendung dieses Reagens zurückgeführt werden.

Es seien nun einige eigene Versuche mitgeteilt, die diese Feststellungen erhärten sollen.

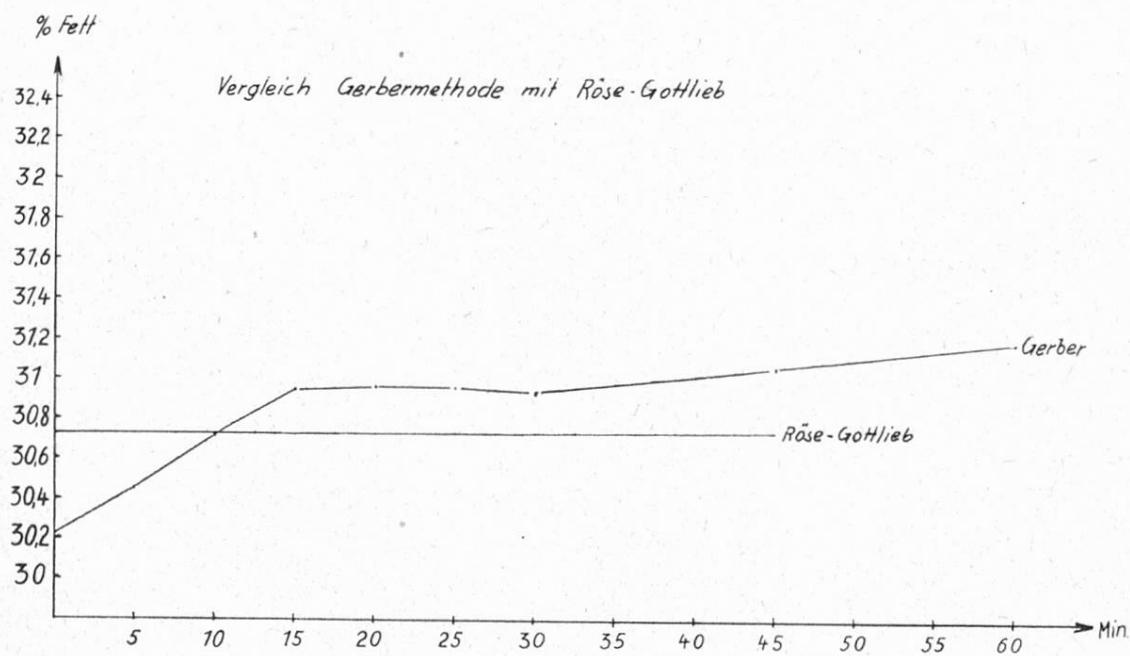
Bei der Kontrolle der Rahmfettbestimmung in verschiedenen Butterzentralen wurde die Beobachtung gemacht, dass die zum Abmessen des Amylalkohols verwendeten Automaten manchmal nicht genau 1 ml, wie vorgeschrieben, abgeben. Es wurde deshalb nachgeprüft, welchen Einfluss die Menge des zugesetzten Alkohols auf die Fettbestimmung (bei Rahm) ausübt. Zu diesem Zwecke wurden von einem sehr gut durchgemischten Rahm je 6 Analysen mit Zusatz von 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 und 3,0 ml Amylalkohol durchgeführt. Die erhaltenen Resultate sind



Figur 1

aus Figur 1 ersichtlich. Beim Zusatz von 0,5 ml entstand an der Grenzfläche zwischen Fett und Schwefelsäure eine milchige Trübung. Die Butyrometer konnten nicht abgelesen werden. Bei mehr als 1,0 ml wurden zu hohe Resultate ermittelt. Natürlich weisen die bei der praktischen Durchführung der Fettbestimmung zur Anwendung gelangenden Mengen Amylalkohol lange nicht so grosse Schwankungen auf. Es sollte hier nur gezeigt werden, dass die Amylalkoholmenge überhaupt einen Einfluss ausübt. Als praktische Forderung ergibt sich, dass die Abmessvorrichtungen möglichst genau 1,0 ml abgeben müssen.

Im weiteren wurde festgestellt, dass bei der Wiederholung von Rahmanalysen zum Zwecke der Nachprüfung oft schlechte Uebereinstimmung mit den früher gefundenen Werten zu erhalten war. Es wurde vermutet, dass solche Unstimmigkeiten in manchen Fällen durch verschiedene langes Verweilen der Butyrometer im Wasserbad vor dem Zentrifugieren verursacht würden. Um diesen Einfluss abzuklären, führten wir eine grosse Zahl von Fettbestimmungen aus. Dabei wurde so vorgegangen, dass in viele Butyrometer unmittelbar nacheinander je 5 g vom selben, gut durchgerührten Rahm eingewogen wurde. Nach dem Zusatz von Schwefelsäure verblieben die Butyrometer bis zur völligen Auflösung des Rahmes im Wasserbad. Dann wurde Amylalkohol zugegeben, geschüttelt und mit Schwefelsäure aufgefüllt. Von diesem Augenblick an bis zum Zentrifugieren blieben je 6 Butyrometer genau 5, 10, 15, 20 und 30 Minuten im Wasserbad. Figur 2 zeigt die erhaltenen Werte. Es lässt sich erkennen, dass der abgelesene Fettgehalt mit längerer Verweildauer der Butyrometer im Wasserbad stark ansteigt. Besonders in der ersten Viertelstunde ist die Zunahme stark ausgeprägt. Später nimmt die abgelesene Fettmenge weniger rasch zu.



Figur 2
Rahmversuch (2. 7. bis 9. 7. 1959)

Bei 10 Minuten Verweildauer wurde, wie aus dem Diagramm hervorgeht, Uebereinstimmung mit dem nach *Röse-Gottlieb* ermittelten Fettgehalt erzielt. Allerdings muss dazu gesagt werden, dass bei sehr niedrig- oder sehr hochprozentigem Rahm die Ergebnisse der beiden Methoden auch bei 10 Minuten Verweildauer weniger gut übereinstimmen. Bei Fettgehalten unter etwa 20 % gibt *Röse-Gottlieb* höhere Werte als *Gerber*. Bei Rahm über etwa 40 % sind die Verhältnisse umgekehrt. Stets aber wird bei längerem Verweilen der Butyrometer im Wasserbad eine Zunahme des Fettgehaltes erreicht. Nach dem Zentrifugieren dagegen können die Proben bis zu einigen Stunden bei 65° verbleiben, ohne dass eine Veränderung eintritt.

In diesem Zusammenhang kann auch die Betrachtung der Abhängigkeit des abgelesenen Fettgehaltes von der Konzentration der angewendeten Schwefelsäure von Nutzen sein. Es zeigt sich die überraschende Erscheinung, dass die Fettgehalte umso höher ausfallen, je niedriger die Konzentration der Säure ist.

Tabelle 1

*Einfluss der Schwefelsäurekonzentration auf die Fettbestimmung im Rahm
nach der Methode Gerber*
(nach Hostettler und Lehmann²⁾)

Spezifisches Gewicht der Schwefelsäure	Fettgehalt in %	
	Rahm I	Rahm II
1,500	—	36,23
1,525	35,40	35,67
1,550	35,40	35,30
1,575	35,20	35,40
1,600	35,08	35,50
1,625	35,00	35,43

Wie können diese eben beschriebenen Einflüsse erklärt werden? Es ist bekannt, dass sich im Butyrometer ein bestimmtes Verteilungsgleichgewicht des Alkohols zwischen der wässerigen und der Fettphase einstellt. 1 ml Amylalkohol löst sich vollständig in der zum Aufschliessen nötigen Menge Schwefelsäure auf, sofern kein Fett zugegen ist. Anderseits mischt sich Amylalkohol in jedem Verhältnis mit Milch- oder Butterfett. Wenn alle 3 Stoffe zugleich vorhanden sind, so löst sich der Amylalkohol zu etwas mehr als 90 % in der Säure. Abbauprodukte des Alkohols, die durch die Wirkung der heißen Schwefelsäure entstehen, Ester des Alkohols mit der Schwefelsäure oder Amyläther und wohl auch unveränderter Alkohol gelangen in die Fettschicht und vergrössern deren Volumen. Was in der Skala abgelesen wird, ist also nicht reines Fett, sondern ein Gemisch

von Fett, Amylalkohol und Umwandlungsprodukten desselben. Dafür werden, wenn auch in geringerem Umfange, Abbauprodukte des Fettes von der Säure aufgenommen.

Die Kenntnis dieser Tatsachen lässt eine zwanglose Erklärung der Einflüsse von Amylalkoholmenge, Verweildauer im Wasserbad und Säurekonzentration zu.

Wenn mehr Amylalkohol als 1 ml zugesetzt wird, so gelangt auch ein grösserer Anteil in die Fettsäule, und es wird mehr Fett abgelesen, als wirklich vorhanden ist.

Beim Erwärmen der Butyrometer im Wasserbad vor dem Zentrifugieren ist das Fett vorerst noch als Emulsion mit der Schwefelsäure vorhanden. Die Tröpfchen lagern sich zusammen und steigen langsam an die Oberfläche. Dabei haben sie Gelegenheit, die sich gleichzeitig bildenden Abbau- und Umwandlungsprodukte des Amylalkohols aufzunehmen. Dieser Vorgang tritt umso deutlicher in Erscheinung, je länger die Butyrometer bei 65° im Wasserbad verbleiben und je öfter sie in dieser Zeit geschüttelt werden. Ist einmal das Fett auszentrifugiert, so kann an der kleinen Grenzfläche zwischen Fettsäule und wässriger Lösung praktisch keine Aufnahme von Substanzen mehr erfolgen. Deshalb verändern sich, wie die Erfahrung lehrt, nach dem Zentrifugieren die Fettwerte nicht mehr.

Die Erhöhung des prozentualen Fettgehaltes bei abnehmender Säurekonzentration ist wahrscheinlich ganz einfach die Folge davon, dass das Verteilungsgleichgewicht des Amylalkohols und seiner Abbauprodukte stärker zugunsten der Fettpause verschoben wird.

Leider sind die sich abspielenden Reaktionen noch wenig abgeklärt. Doch lässt sich mit Sicherheit feststellen, dass bei allen Schwankungen der Analysenresultate und Unstimmigkeiten gegenüber dem gewichtsanalytischen Verfahren dem Amylalkohol eine wesentliche Rolle zukommt. Er sollte durch ein Reagens ersetzt werden, das vollkommen unlöslich im Fett wäre, mit der Schwefelsäure keine Reaktion einginge und trotzdem die Abscheidung einer klaren Fettschicht bewirkte. Es ist indessen bis jetzt nicht gelungen, einen Stoff zu finden, der den Amylalkohol vollwertig ersetzen könnte, ohne seine Nachteile aufzuweisen⁶⁾.

Die Kenntnis der dem Verfahren *Gerber-Roeder* anhaftenden Fehler hat dazu geführt, dass neue, besonders ausführliche Bestimmungen über seine Handhabung aufgestellt worden sind⁷⁾. Zusammen mit der ausschliesslichen Verwendung amtlich geeichter Butyrometer konnten die Unstimmigkeiten auf ein erträgliches Mass gesenkt werden, und die Ergebnisse stimmen nun, zumindest bei Fettgehalten zwischen 25 und 35 %, weitgehend mit *Röse-Gottlieb* überein.

Solange der Amylalkohol nicht durch ein besser geeignetes Reagens ersetzt werden kann, wird man danach trachten müssen, die Prüfmethoden auf seine Qualität so zu verbessern, dass aus dem reichen Angebot verschiedener Sorten nur die wirklich geeigneten ausgewählt werden können.

Amylalkohol bildet sich als Nebenprodukt bei der alkoholischen Gärung. Er macht den Hauptbestandteil des Fuselöls aus und wird daraus durch Destillieren und Rektifizieren gewonnen. Im Fuselöl sind mehrere Isomere des Amylalkohols,

sowie Propylalkohol, Butyl- und Hexylalkohol nachgewiesen worden⁸⁾. Diese Verbindungen haben ähnliche Eigenschaften und vor allem ähnliche Siedepunkte, so dass es nicht einfach ist, aus dem Gemisch den reinen Iso-Amylalkohol, der für die *Gerbermethode* richtig ist, abzutrennen.

Es ist damit zu rechnen, dass käufliche Amylalkohole solche Stoffe als Verunreinigungen enthalten. Diese sind aber in jedem Falle durchaus unerwünscht, denn durch sie werden die Reaktionsmöglichkeiten im Butyrometer noch manigfältiger, so dass zu den erwähnten Störungen neue hinzukommen. Welchen Einfluss solche Stoffe auf die Fettbestimmung im Rahm ausüben, ist aus der Tabelle 2 ersichtlich. Es wurden von einem sehr sorgfältig durchgemischten Rahm je sechs Fettbestimmungen mit den isomeren Amylalkoholen sowie mit Butanol und Hexanol ausgeführt. Man erkennt, dass die primären Alkohole n-Pentanol, iso-Amylalkohol, 2-Methylbutanol-1 und sogar n-Hexanol praktisch zu gleichen Resultaten führen, während die sekundären und besonders der tertiäre Amylalkohol beträchtliche Abweichungen verursachen, die bis zu 7½ % Fett ausmachen können. Ähnliche Ergebnisse wurden von *Valiant* und *Herrington*¹⁰⁾ bei Milch erhalten.

Mit Butanol entsteht an der Grenzfläche zwischen der Fettsäule und der Schwefelsäure eine milchige Trübung, so dass die Butyrometer nicht abgelesen werden können.

Bei der üblichen Prüfung von Amylalkoholen wird eine Anzahl von physikalisch-chemischen Tests vorgenommen. Man bestimmt das spezifische Gewicht, den Siedepunkt, nimmt die Siedekurve auf und prüft auf Wasser und Furfurol. Viel angewendet wird die sogenannte Blindprobe. Sie besteht darin, dass eine Fettbestimmung im Butyrometer vorgenommen, dabei aber die Milch oder das Milchprodukt durch die entsprechende Menge Wasser ersetzt wird. Wenn sich nach dem Zentrifugieren eine ölige Abscheidung zeigt, ist selbstverständlich der geprüfte Alkohol unbrauchbar.

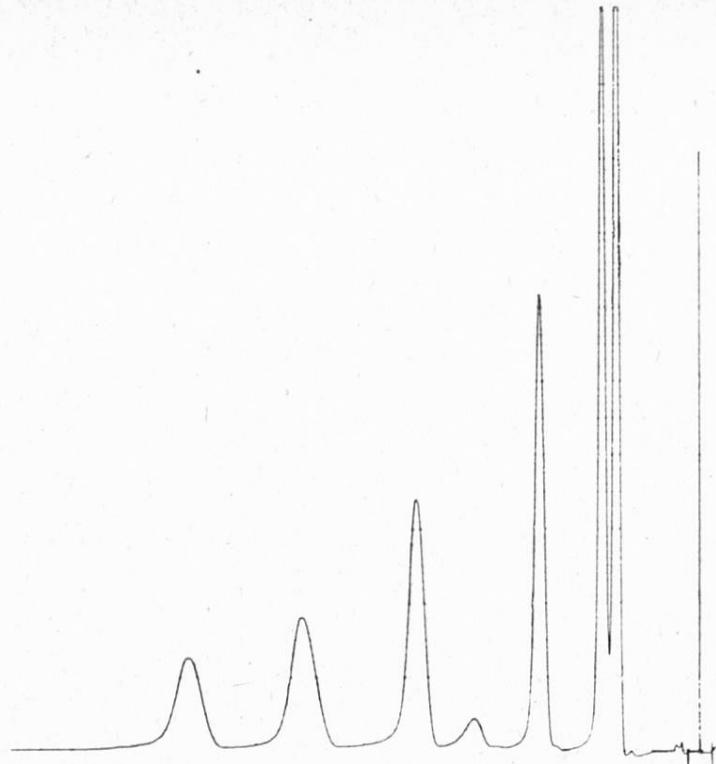
Die Prüfung einer unbekannten Probe ist eine recht umständliche und zeitraubende Angelegenheit. Manche unerwünschte Verunreinigungen werden dabei nicht erfasst.

Viel besser geeignet zur Lösung dieser Aufgabe ist die Gaschromatographie. Mit geeigneten Trennsäulen, die zum Beispiel Polyäthylenglykol «Carbowax» als stationäre Phase enthalten, lassen sich Amylalkohole sehr gut untersuchen. Es gelingt, die meisten Isomeren nebeneinander und neben dem für die Fettbestimmung geeigneten iso-Amylalkohol zu erkennen.

Figur 3 zeigt das Fraktogramm eines Gemisches verschiedener Alkohole. Die senkrechte Gerade rechts markiert den Einspritzpunkt. Es folgen nach links die Ausschläge von Methanol, Aethanol, n-Propanol, Wasser, n-Butanol, iso-Amylalkohol und n-Amylalkohol.

Tabelle 2

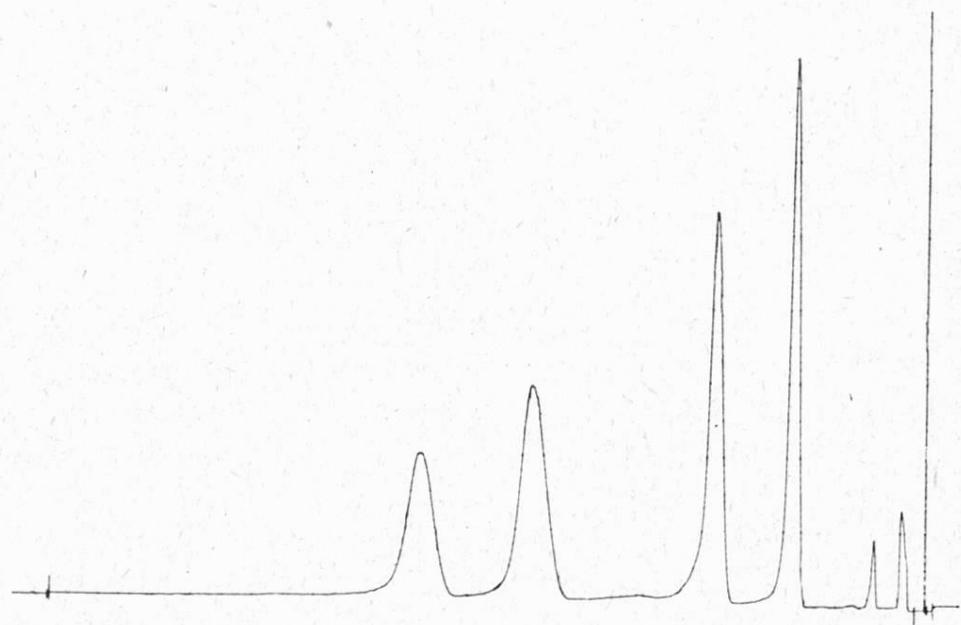
Angewendeter Alkohol		Abgelesener Fettgehalt im Butyrometer in %						Mittelwert in %
iso-Amylalkohol	$\text{HO}-\text{C}-\text{C}(\text{C})-\text{C}$	30,0	29,7	29,9	30,0	29,8	30,1	29,92
n-Amylalkohol	$\text{HO}-\text{C}-\text{C}(\text{C})-\text{C}-\text{C}$	30,0	30,0	30,1	30,1	30,0	30,1	30,05
2-Methylbutanol-1	$\text{HO}-\text{C}-\text{C}(\text{C})-\text{C}$	30,0	30,0	30,1	30,0	30,0	30,1	30,03
2,2-Dimethylpropanol-1	$\text{HO}-\text{C}-\text{C}(\text{C})-\text{C}$	30,2	30,4	30,2	30,1	30,1	30,3	30,22
Pentanol-2	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	31,0	30,9	31,1	31,1	31,0	30,9	30,98
Pentanol-3	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}-\text{C}(\text{C})-\text{C}-\text{C} \end{array}$	32,1	31,8	32,0	31,8	31,8	32,0	31,92
2-Methylbutanol-2	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	37,4	37,5	37,2	37,4	37,2	37,3	37,33
2-Methylbutanol-3	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	33,8	34,0	33,8	—	34,1	33,9	33,92
n-Hexanol	$\text{HO}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	30,0	30,0	29,9	29,8	29,8	29,9	29,90
Sekundär Butanol	$\text{HO}-\text{C}-\text{C}(\text{C})-\text{C}$	Milchige Trübung an der Trennfläche, nicht ablesbar						



Figur 3

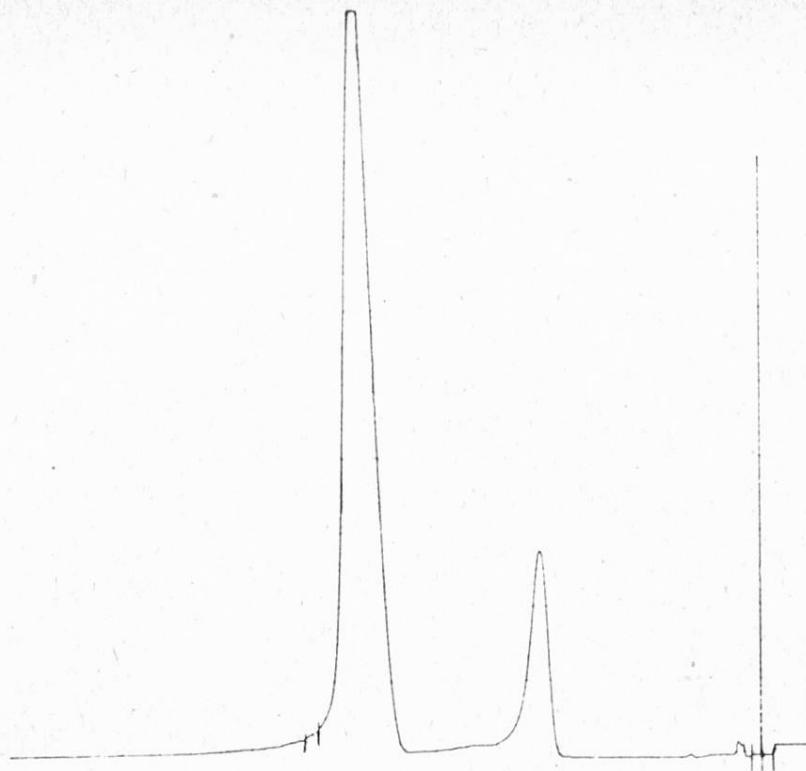
Trennung von Methanol, Aethanol, n-Propanol, Wasser, n-Butanol,
iso-Amylalkohol und n-Amylalkohol

Aus Figur 4 ist die Auftrennung einer Mischung von verschiedenen isomeren Amylalkoholen zu erkennen.



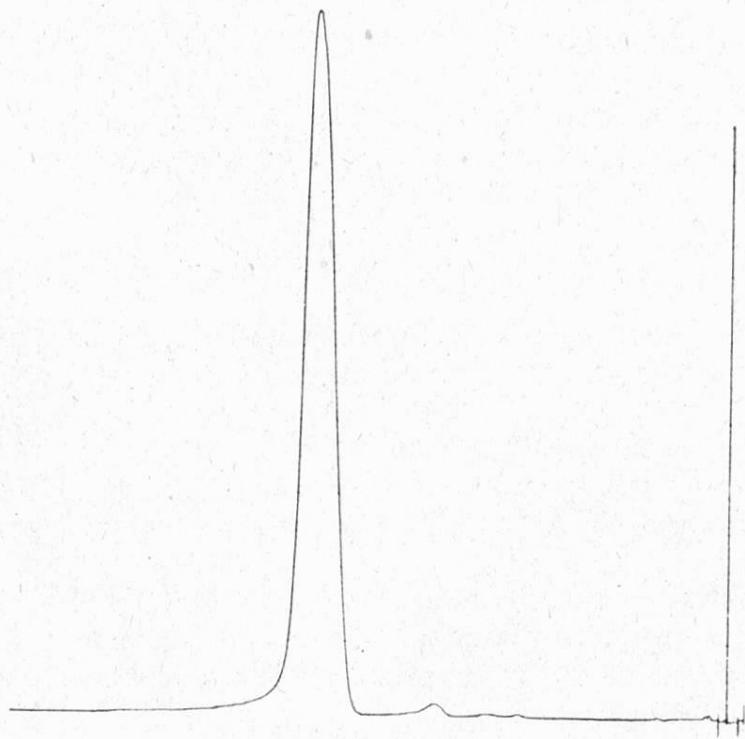
Figur 4

Trennung von n-Amylalkohol, iso-Amylalkohol,
2,2-Dimethyl-propanol-1 und 2-Methylbutanol-2



Figur 5
iso-Amylalkohol, wasserhaltig

Figur 6 zeigt den Kurvenverlauf bei einer so behandelten Probe. Dieses Fraktogramm stellt gleichzeitig sozusagen das Idealbild eines sehr guten Amylalkohols dar.



Figur 6
iso-Amylalkohol, mit gechlühtem Natriumsulfat entwässert

Die Prüfung eines unbekannten Amylalkohols auf seine Verwendbarkeit für die Fettbestimmung nach *Gerber* gestaltet sich demnach recht einfach. Man verdampft vorerst eine kleine Probe auf dem Wasserbad, um eventuell vorhandene nichtflüchtige Verunreinigungen festzustellen.

Dann führt man die Furfurolreaktion aus, indem man 5 ml Amylalkohol mit 5 ml konz. Schwefelsäure vermischt. Dabei soll sich nur eine schwache gelbliche oder rötliche Färbung zeigen.

Schliesslich führt man eine kleine Menge (0,0005 bis 0,002 ml) in den Gaschromatographen ein. Die Temperatur der Trennsäule betrug bei unsrern Prüfungen 85°. Als Trägergas diente Helium mit einem Druck von 2 atü und einer Strömungsgeschwindigkeit von 100 ml/min.

Gute Amylalkohole geben Fraktogramme gemäss Figur 5. Meistens enthalten sie eine geringe Menge Wasser. Dieses gibt sich durch das Auftreten eines zusätzlichen Ausschlages zu erkennen, der vor demjenigen des iso-Amylalkohols erscheint. Um sicher zu sein, dass dieser «Peak» nicht von einer andern unerwünschten Verunreinigung stammt, kann man solche Alkohole mit geblühtem Natriumsulfat entwässern.

Zusammenfassung

Die Fettbestimmung nach *Gerber* führt sowohl bei Milch als auch bei Rahm und Käse zu Ergebnissen, die nicht genau mit denjenigen übereinstimmen, die nach den gewichtsanalytischen Verfahren nach *Röse-Gottlieb* oder *Schmid-Bondzynski* erhalten werden. Diese Abweichungen sind in erster Linie durch die Verwendung von Amylalkohol als Mittel zum Verhindern von Emulsionen im Butyrometer bedingt. Die Fehler können bedeutend grösser werden, wenn Amylalkohole mit gewissen Verunreinigungen zur Anwendung gelangen.

Mit Hilfe der Gaschromatographie gelingt es verhältnismässig leicht, störende Begleitstoffe zu erkennen und die Eignung unbekannter Amylalkohole zur Fettbestimmung festzustellen.

Literatur

- ¹⁾ G. Roeder, Milchw. Forschungen **5**, 258–297 (1928) und **20**, 200–256 (1940).
- ²⁾ H. Hostettler und W. Lehmann, Berichte Int. Milchwirtschaftskongress Haag **3**, 1216 bis 1221 (1953).
- ³⁾ D. O'Sullivan, Analyst **60**, 301–306 (1935).
- ⁴⁾ A. Zeisset, Z. Lebensmitteluntersuchungen und Forschung **84**, 301–308 (1942).
- ⁵⁾ F. Kiermeier und Gertraud Pirner, Z. Lebensmitteluntersuchungen und Forschung **100**, 135–143 (1955).
- ⁶⁾ H. Hoffer, Milchwiss. Berichte (Oesterreich) **6**, 233–241 (1956).
- ⁷⁾ Ausführungsbestimmungen für Rahmannahme, Probefassung und Fettbestimmung, aufgestellt durch den Zentralverband schweiz. Milchproduzenten, revidiert auf 1. Mai 1960.
- ⁸⁾ J. Baraud und L. Genevois, C. R. Acad. Sci. (Paris) **247**, 2479–2481 (1958).
- ⁹⁾ A. Steinmann, Schweiz. Milchztg. **59**, Nr. 39, S. 251 (1933).
- ¹⁰⁾ J. Valiant und B. L. Herrington, Milchwiss. **14**, 275–279 (1959).

Kurvvortrag: R. Aeschbacher, Seifenfabrik F. Steinfels AG, Zürich:

Die Gaschromatographie in der Stearinfabrikation

Bei der technischen Herstellung von Stearin und Olein wird im allgemeinen nach dem folgenden Schema verfahren.



Die als Ausgangsmaterial dienenden Talgfettsäuren werden durch eine Kaltpressung in einen flüssigen Anteil, das Olein, und einen festen Anteil, den Kaltpressrückstand, aufgeteilt. Durch Abkühlen des Oleins auf 5° C wird ein kristalliner und ein flüssiger Anteil erhalten, die durch Filtration getrennt werden. Der flüssige Anteil ist das Olein AA oder das abgekühlte Olein. Der auskristallisierte Anteil wird als Abkühlrückstand bezeichnet. Er kann wieder in den Prozess zurückgeführt oder zur Seifenherstellung verwendet werden.

Der Kaltpressrückstand wird einer Warmpressung unterworfen, wobei ein fester Anteil, das Stearin, und ein flüssiger Anteil, der sogenannte Rücklauf, anfallen. Der Rücklauf wird einer neuen Charge Talgfettsäure zugegeben.

Das Ausgangsmaterial, die beiden Zwischenprodukte und die vier Endprodukte wurden nach den üblichen Methoden analysiert und in Form ihrer Methyl-ester gaschromatographisch untersucht.

Apparatur und Analysenmethode

Zur gaschromatographischen Analyse wurde das handelsübliche Modell des Argon-Ionisations-Chromatographen der PYE Scientific Instruments Ltd., Cambridge, England, verwendet. Als Kolonnenfüllung diente *Craig-poly-ester-succinate* (BDS) 25%ig auf G-22 firebrick, mesh 60–80 der WILKENS Instrument and Research, Inc., Walnut Creek, Calif.

Im allgemeinen wurden die Chromatogramme bei den folgenden Arbeitsbedingungen aufgenommen:

Temperatur 175° C
Ionisationsspannung 1000 V

Empfindlichkeit X 10

Säule BDS

Gasströmungsgeschwindigkeit 50 cm³/min Argon «reinst» der Sauerstoff- und

Wasserstoffwerke AG, Luzern

Papiervorschub 10 Zoll/h.

Zur Analyse gelangten gewöhnlich 0,05 bis 0,1 µl der unverdünnten Ester. Bei Verwendung so grosser Mengen werden alle vorhandenen Ester bis zu 0,05 % herab qualitativ erfasst. Gewöhnlich genügt dann eine Verdünnung 1:10 zur quantitativen Auswertung der Peakflächen.

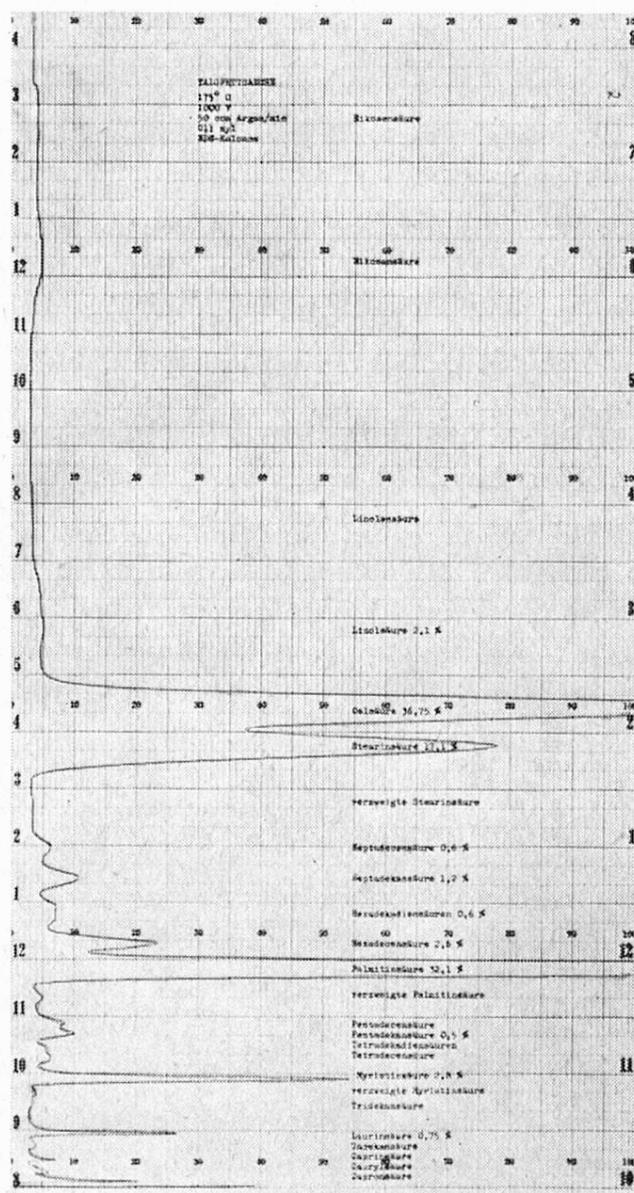


Abbildung 1

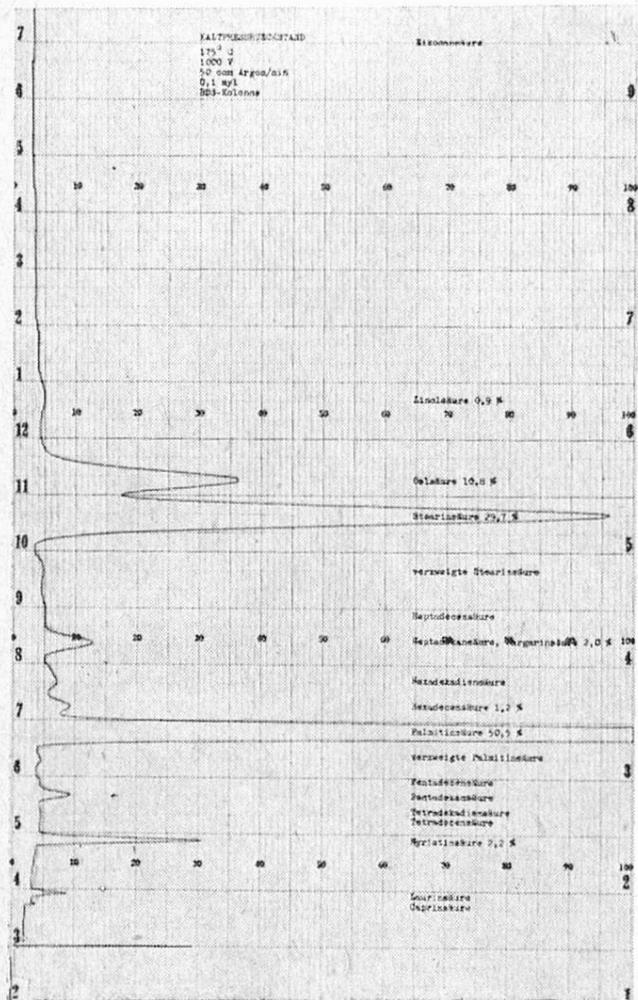


Abbildung 2

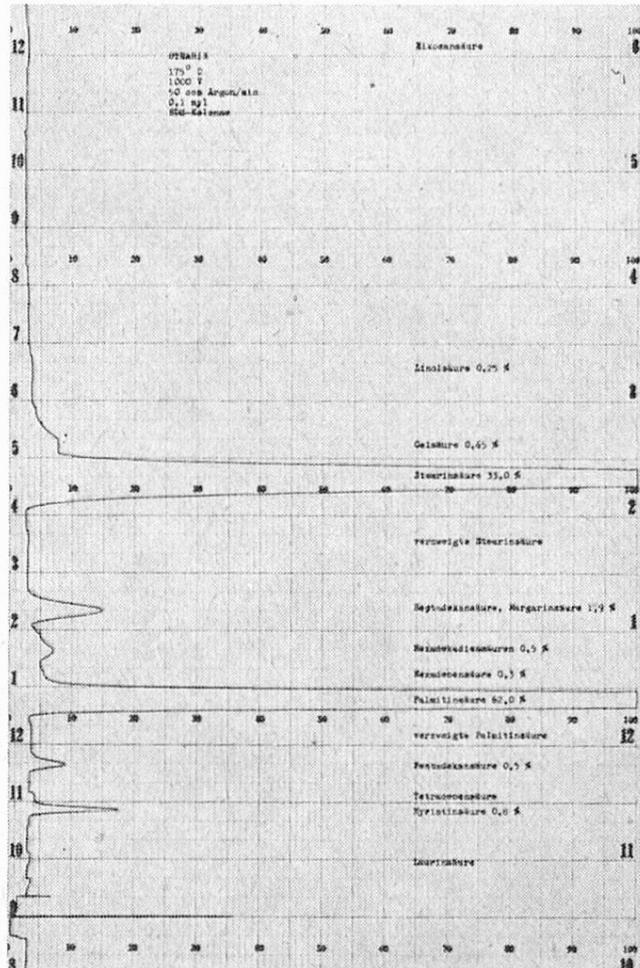


Abbildung 3

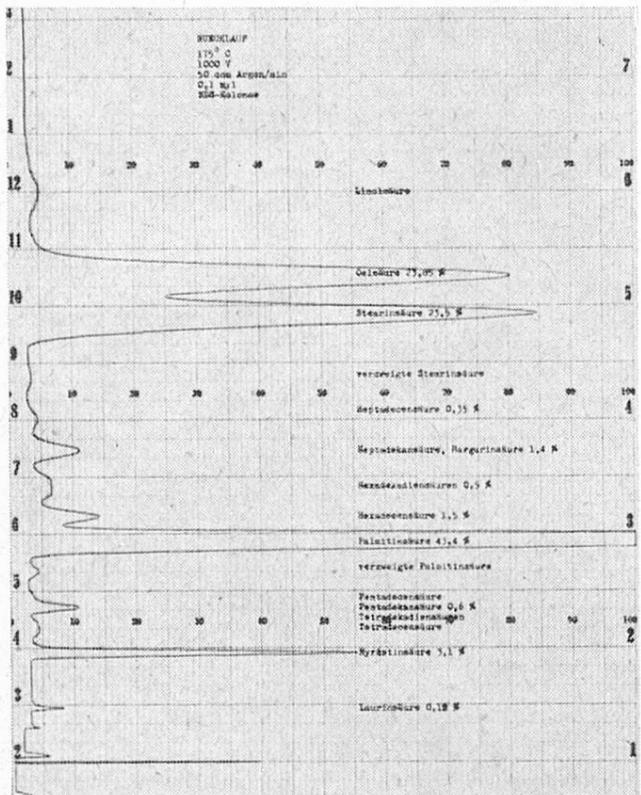


Abbildung 4

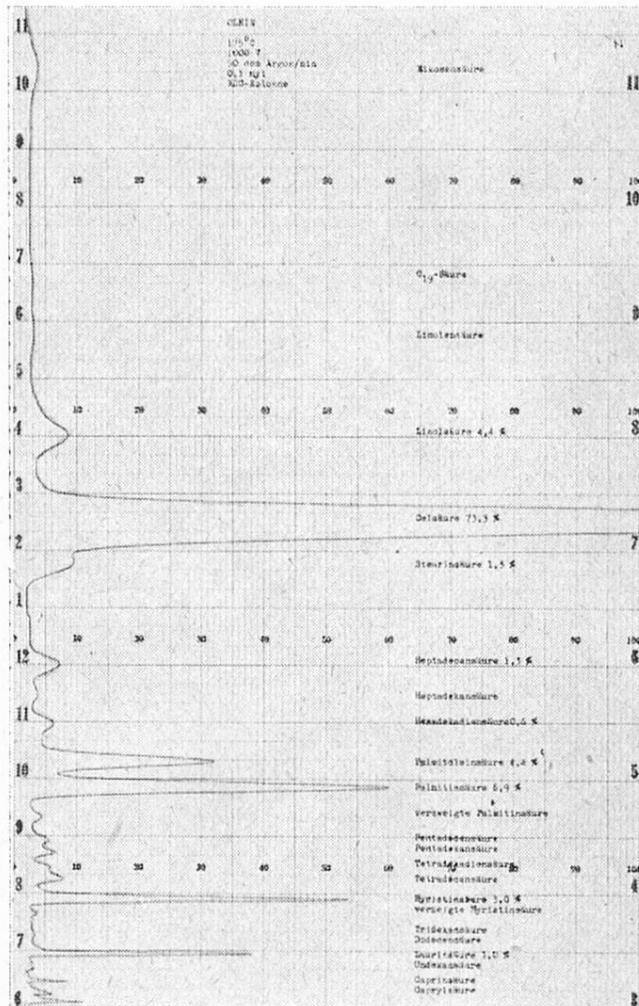


Abbildung 5

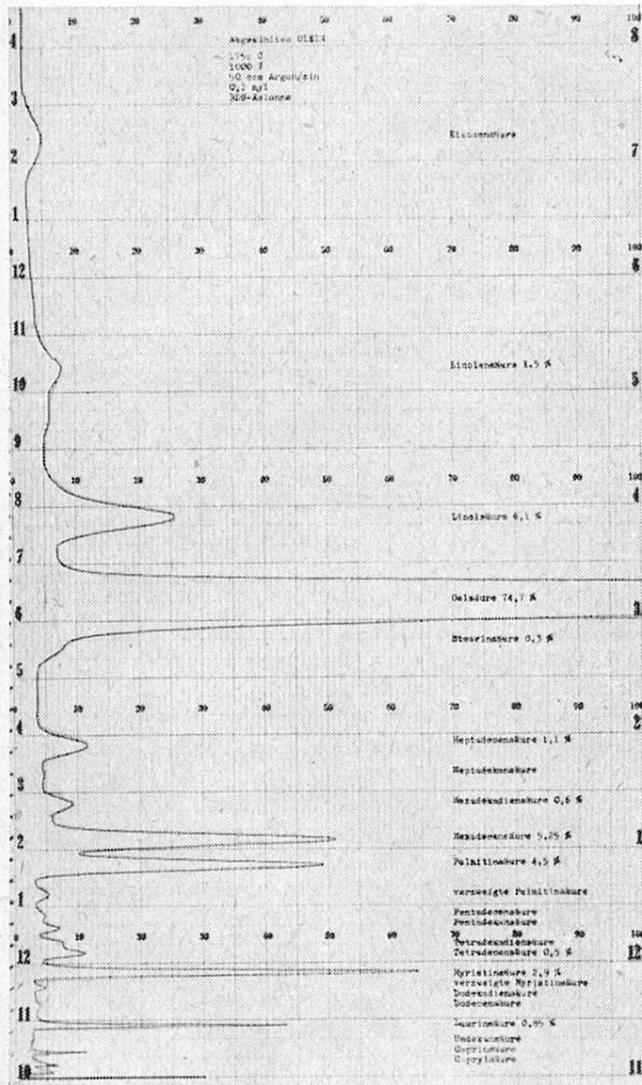


Abbildung 6

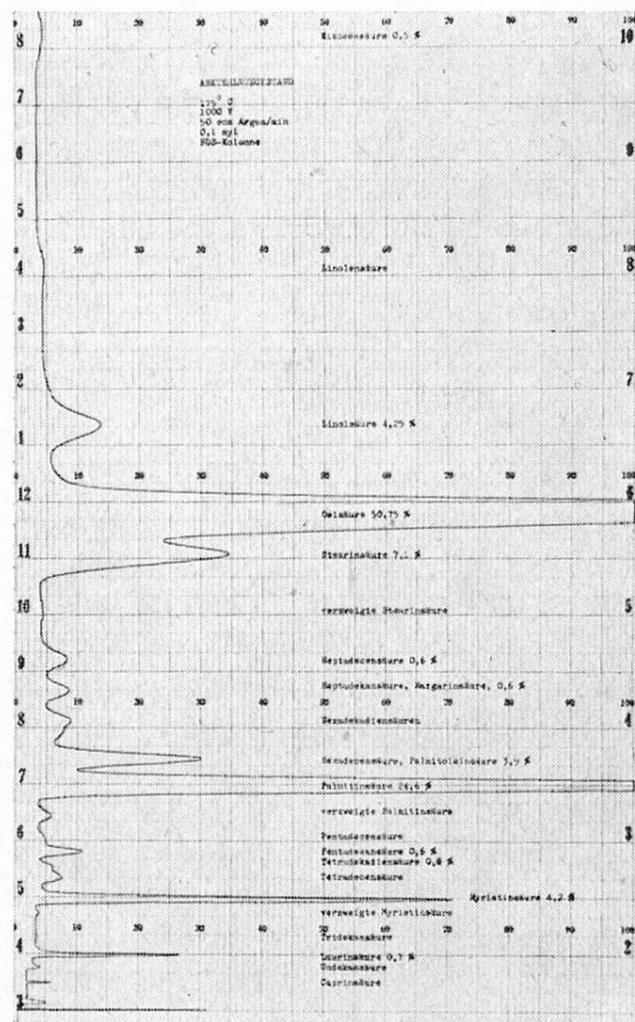


Abbildung 7

Analysenergebnisse

Die Peaks wurden durch Vergleich mit Testgemischen bekannter Zusammensetzung identifiziert. Unbekannte Peaks konnten auf Grund der von James¹⁾ angegebenen Retentionsvolumina einwandfrei zugeordnet werden.

Talgfettsäuren (Abb. 1). Das Chromatogramm gibt die Zusammensetzung des Ausgangsmateriales wieder. Trotz der komplizierten Zusammensetzung aus über 25 Fettsäuren erkennt man, dass 5 Fettsäuren, nämlich die Myristin-, die Palmitin-, die Palmitolein-, die Stearin- und die Oelsäure über 90 % ausmachen. Interessant ist das Vorkommen der ungeradzahligen C₉-, C₁₁-, C₁₃-, C₁₅- und C₁₇-Säuren, sowie der einmal ungesättigten C₁₅- und C₁₇-Säuren. An doppelt ungesättigten findet man neben der Linolsäure auch C₁₄- und C₁₆-Säuren. Möglicherweise liegen noch verzweigte C₁₄-, C₁₆- und C₁₈-Säuren vor.

Kaltpressrückstand (Abb. 2). Das Chromatogramm dieses Zwischenprodukts ist bedeutend einfacher als das des Ausgangsmaterials, da nur 3 Säuren schon über 90 % der Zusammensetzung ausmachen, wobei die Palmitinsäure mit über 50 % vertreten ist.

Stearin (Abb. 3). Dieses Endprodukt setzt sich praktisch nur aus gesättigten Säuren zusammen. Es enthält 62 % Palmitin- und 33 % Stearinsäure, was nahezu der Zusammensetzung des Eutektikums dieser beiden Säuren entspricht.

Rücklauf (Abb. 4). Auch dieses Chromatogramm ist recht einfach. Der Anteil an ungesättigten Säuren ist jedoch bedeutend grösser als im Stearin.

Olein (Abb. 5). Das Chromatogramm dieses Zwischenprodukts ist erheblich komplizierter als das des Kaltpressrückstandes. Die ungesättigten, die verzweigten und die niedrigen, mit andern Worten, die flüssigen Fettsäuren finden sich hier angereichert, wobei die Oelsäure mit über 70 % die Hauptkomponente darstellt.

Abgekühltes Olein (Abb. 6). Dieses Endprodukt ist noch reicher an flüssigen Fettsäuren als das gewöhnliche Olein. Wir vergleichen nachstehend unser Olein mit einem Produkt der Firma ARMOUR & Comp., Chicago²⁾, das bis vor kurzem als 85%iges Olein verkauft wurde.

	Armour %	Steinfels %
Laurinsäure	0,5	0,85
Myristinsäure	3,5	2,9
Palmitinsäure	3,0	4,5
Palmitoleinsäure	6,5	5,25
Margarinsäure	1,0	0
Heptadecensäure	0	1,05
Stearinsäure	Spuren	0,3
Oelsäure	76,0	74,7
Linolsäure	6,5	6,1
Linolensäure	1,0	1,5
Eikosensäure	0	0,8

Tabelle

	Talgfettsäuren	Kaltpressrückstand	Stearin	Rücklauf	Olein	Abgekühltes Olein	Abkühlrückstand
Capronsäure	0/0	Sp*)	—	—	—	—	—
Caprylsäure	0/0	Sp	Sp	—	—	Sp	Sp
Caprinsäure	0/0	Sp	Sp	—	Sp	0,1	0,1
Undekansäure	0/0	Sp	—	—	—	Sp	—
verzweigte C ₁₂ -Säure	0/0	Sp	—	—	—	—	—
Laurinsäure	0/0	0,75	0,2	—	0,15	1,0	0,85
Dodecensäure	0/0	Sp	—	—	—	Sp	—
Tridekansäure	0/0	Sp	—	—	Sp	Sp	—
verzweigte C ₁₄ -Säure	0/0	Sp	—	—	0,05	Sp	0,1
Myristinsäure	0/0	2,8	2,2	0,8	3,1	3,0	2,9
Tetradecensäure	0/0	0,2	Sp	Sp	0,1	0,4	0,5
Tetradekadiensäure	0/0	0,15	Sp	—	0,1	0,3	0,3
Pentadekansäure	0/0	0,55	0,7	0,5	0,6	0,4	0,25
Pentadecensäure	0/0	Sp	—	Sp	0,05	—	Sp
verzweigte C ₁₆ -Säure	0/0	0,1	0,1	—	0,1	0,2	0,1
Palmitinsäure	0/0	32,1	50,5	62,0	43,4	6,9	4,5
Palmitoleinsäure	0/0	2,6	1,2	0,3	1,5	4,4	5,25
Hexadekadiensäure	0/0	0,6	1,1	0,5	0,5	0,6	0,6
Margarinsäure	0/0	1,2	2,0	1,9	1,4	0,2	—
Heptadecensäure	0/0	0,6	0,1	Sp	0,35	0,9	1,05
verzweigte C ₁₈ -Säure	0/0	0,15	0,1	—	0,1	—	—
Stearinsäure	0/0	17,1	29,7	33,0	23,5	1,3	0,3
Oelsäure	0/0	36,75	10,8	0,65	23,85	73,3	74,7
Linolsäure	0/0	2,05	0,9	0,25	0,8	4,4	6,1
Linolensäure	0/0	0,35	—	—	0,05	1,1	1,5
Eikosansäure	0/0	0,6	0,9	—	—	—	—
Eikosensäure	0/0	0,7	—	—	—	1,4	0,8
SZ gefunden		205,8	209,9	210,3	206,4	202,0	201,5
SZ berechnet		206,4	210,1	211,3	208,0	204,4	203,6
VZ gefunden		208,7	211,2	212,1	212,4	206,1	204,7
JZ gefunden		42,5	15,35	2,25	29,8	86,8	92,6
JZ berechnet		42,45	14,75	2,35	26,3	86,15	91,6
							67,8
							66,0

*) Spuren

Abkühlrückstand (Abb. 7). Dieses Endprodukt besteht hauptsächlich aus 2 Säuren, nämlich 25 % Palmitin- und 50 % Oelsäure.

Auf Grund der gaschromatographisch ermittelten Zusammensetzung wurden für alle 7 Produkte die Säure- und Jodzahlen berechnet. Von Herrn G. Jetzer wurden in unserem analytischen Laboratorium alle Säure-, Verseifungs- und Jodzahlen nach den üblichen Methoden bestimmt. In der vorstehenden Tabelle sind die gaschromatographischen Analysenwerte zusammengestellt. Die analytisch gefundenen und die berechneten Kennzahlen sind vergleichsweise aufgeführt. Die Uebereinstimmung ist befriedigend.

Zusammenfassung

Die bei der Stearinfabrikation verwendeten Talgfettsäuren, die auftretenden Zwischenprodukte und die anfallenden Endprodukte Stearin und Olein wurden in Form ihrer Methylester gaschromatographisch analysiert. Die teilweise recht komplizierten Gemische konnten qualitativ aufgeklärt werden. Die quantitative Auswertung ergab gute Uebereinstimmung der berechneten Kennzahlen mit den analytisch ermittelten.

Résumé

Les acides gras des suifs servant à la fabrication de la stéarine et de l'oléine, les produits de fabrication intermédiaires ainsi que les produits finals ont été soumis, sous forme de leurs esters méthyliques, à l'analyse en phase de vapeur. Cette méthode a permis d'établir la composition de ces mélanges compliqués d'acides gras d'une façon qualitative et quantitative. Les indices calculés à l'aide de l'analyse chromatographique quantitative ont été vérifiés par les valeurs obtenues au moyen de l'analyse chimique usuelle.

Summary

Gas-liquid chromatography was used to investigate the composition of the starting, intermediate, and end products occurring in the refinery process which leads from tallow fatty acids to stearin and oleine. The acid and iodine numbers calculated from the quantitative evaluation of the chromatographic analyses were found to be in good agreement with those obtained through the usual chemical analysis of the fatty acid mixtures.

Literatur

- ¹⁾ A. T. James, J. Chromatog. **2**, 552 (1959).
- ²⁾ Siehe Chem. and Eng. News **38**, No. 29, p. 59, July 28th, 1960.

Kurzvortrag: *F. Ruf, K. Glandorf und O. Gehrig*, Joh. A. Benckiser GmbH, Chemische Fabrik, Ludwigshafen a/Rh.:

Zum Nachweis von Mono- und Polyphosphaten in «phosphatfrei» bezeichneten Mitteln zur Verhinderung der Blutgerinnung und zur Brühwurstherstellung

Neben den verarbeitungstechnisch sich am besten bewährten Polyphosphaten¹⁾ wird zur Verhinderung der Blutgerinnung auch Natrium citricum benutzt. Infolge des in verschiedenen Ländern bestehenden Verbotes für die Anwendung der die Adenosintriphosphorsäure in ihrer actomyosindissoziierenden Wirkung ersetzen Polyphosphate zur Brühwurstherstellung wird das nicht wirkungs-gleiche Natriumcitrat²⁾ auch als Kutterhilfsmittel eingesetzt. Daneben dienen noch die Natriumsalze der Essigsäure, Milchsäure und Weinsäure dem gleichen Verwendungszweck.

Die von uns zur Verhinderung der Blutgerinnung und zur Blutplasmagewinnung sowie als Brätzusatzmittel hergestellten Fertigprodukte werden vor dem Inverkehrbringen einer lebensmittelchemischen Kontrolle unterzogen, die sich bei den ausdrücklich als «phosphatfrei» bezeichneten Zusatzstoffen speziell auch auf die Prüfung auf einen Phosphatgehalt erstreckt. Obwohl nach unseren Analysen diese Produkte vor dem Inverkehrbringen «phosphatfrei» waren, häuften sich die Behauptungen, ja sogar Beanstandungen, dass in Brät-Fbrisol® und Brät-Fbrisol® neu Phosphate enthalten seien. In einigen Fällen wurde angeblich der papierchromatographische Nachweis von Diphosphat (= Pyrophosphat) erbracht.

Da wir aus verschiedenen Verarbeitungsbetrieben, bei denen die Anwendung «phosphatfreier» Zusatzstoffe wegen des vorhandenen Phosphatgehaltes zum Teil strafrechtlich verfolgt wurde, Proben unserer ausgelieferten Ware zur erneuten Untersuchung erhielten, konnten wir zwar wiederum keine Phosphate nachweisen, jedoch dieses Problem einer Klärung zuführen.

Zunächst untersuchten wir Citronensäure pro analysi, Natriumcitrat pro analysi, unsere im Handel befindlichen «phosphatfreien» Brät-Zusatzmittel – bei den damaligen Untersuchungen als V 38 bezeichnet – sowie Kochsalz nach dem von *Ebel*³⁾ entwickelten und von *Thilo* und Mitarbeitern⁴⁾ variierten Verfahren der Papierchromatographie der kondensierten Phosphate. Im aufsteigenden Chromatogramm unter Benutzung des sauren Lösungsmittels I (75 ml Isopropanol, 25 ml Wasser, 5 g Trichloressigsäure und 0,3 ml 20%iges Ammoniak), des Entwicklungsreagenzes (1 g Ammonmolybdat, 85 ml Wasser, 10 ml n/1 Salzsäure, 5 ml 60%ige Perchlorsäure) und Reduktion des zuerst gebildeten Molybdophosphats zu Phosphormolybdänblau durch H₂S-Gas trat an der als Fixpunkt in der Papierchromatographie der Phosphate anzusehenden Stelle des Monophosphats (= Orthophosphat) ein blauer Fleck, von der Citronensäure bzw. ihrem Natriumsalz herrührend, auf, der zunächst die Annahme des Vorliegens von

Monophosphat rechtfertigte. Dies um so mehr, als der Rf-Wert für Citronensäure bzw. Natriumcitrat bei 0,68 und der für Monophosphat bei 0,69 lag. Jedoch verschwindet diese Blaufärbung der Citronensäure und ihrer Salze nach einigen Stunden, während der Monophosphatfleck auch nach Tagen noch seine – wenn auch etwas geringer gewordene – Blaufärbung behält.

Interessanterweise tritt an der Stelle des Diphosphats (=Pyrophosphat) nach einiger Zeit ein bräunlich-blauer Farbfleck mit einem Rf-Wert von 0,43 auf, der dann bestehen bleibt. Hierbei handelt es sich um Kochsalz, das somit Diphosphat (Rf-Wert = 0,44) bzw. diese Hydrolyseabbaustufe von höher molekularen Polyphosphaten vortäuscht. Zu berücksichtigen ist allerdings die von einem reinen Diphosphatfleck verschiedene Färbung. Die beiden Abbildungen 1 und 2 zeigen ein solches Chromatogramm direkt nach dem Entwickeln und nach 24 Stunden, wobei in Abbildung 2 die Citronensäureflecken verschwunden, die Kochsalzflecken in voller Farbe, sogar noch intensiver vorhanden sind. Im Vergleich dazu wurden Mono-, Di- und Triphosphat chromatographiert.

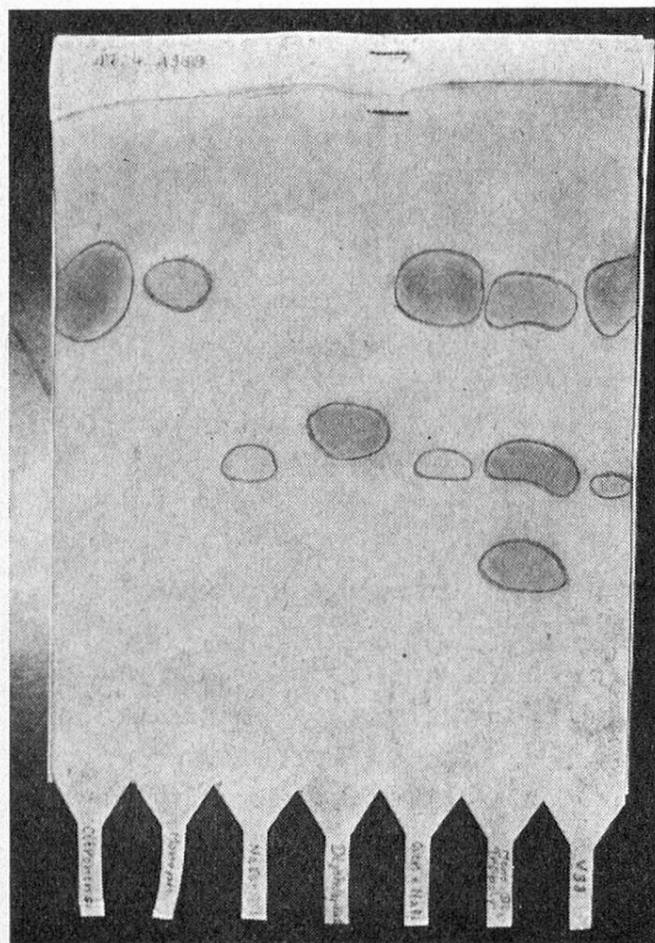


Abbildung 1

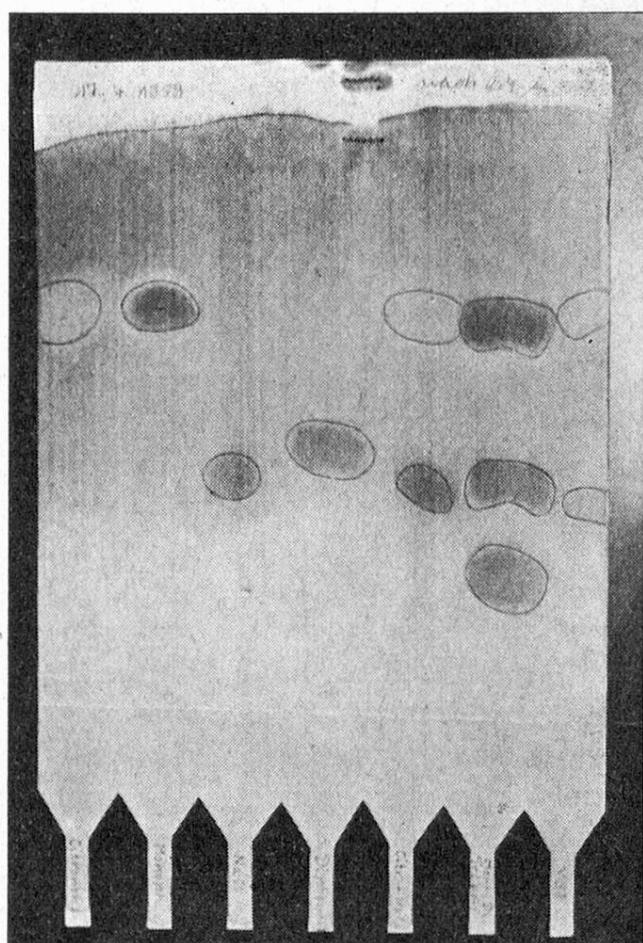


Abbildung 2

Das Chromatogramm einer mit 0,4 % Brät-Fbrisol® – «phosphatfrei» hergestellten Brühwurst im Vergleich zu Mono- und Diphosphat bzw. reinem phosphatfreiem Brät-Fbrisol® sieht folgendermassen (Abb. 3) aus:

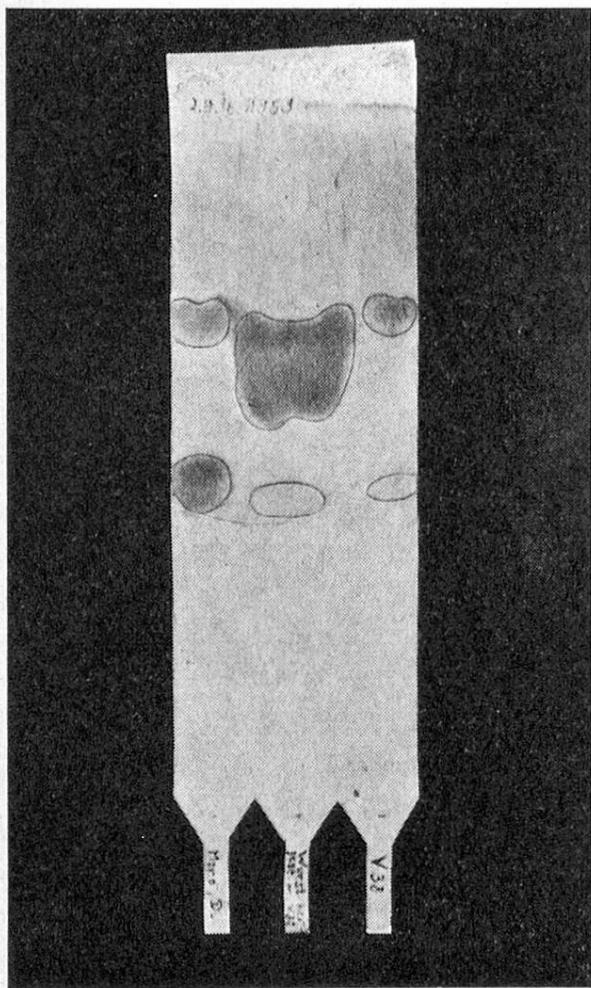


Abbildung 3

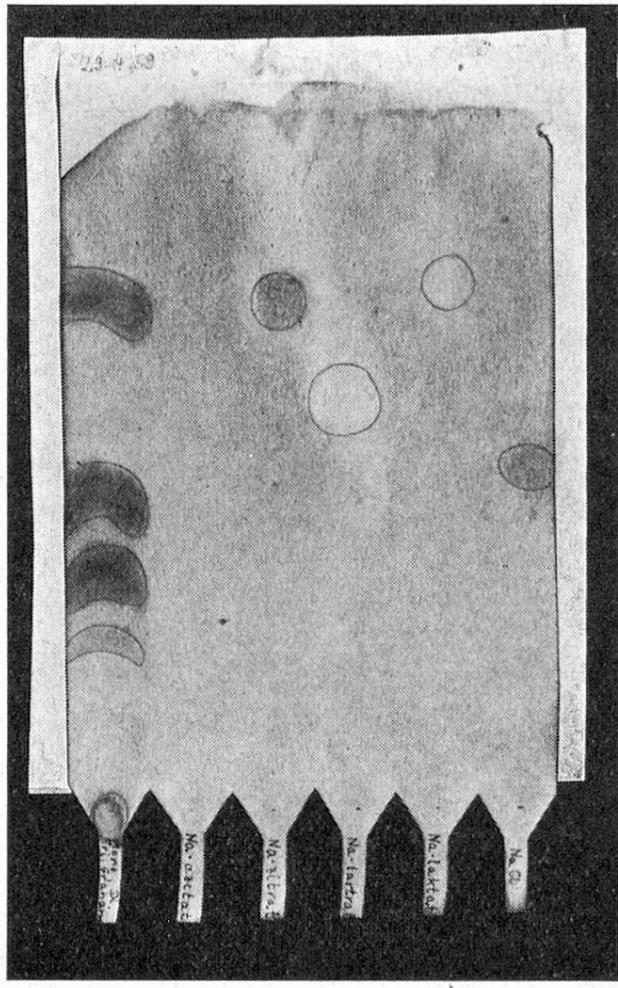


Abbildung 4

Zur Vervollständigung dieser Ergebnisse wurden sodann die einleitend erwähnten Natriumverbindungen der Essigsäure, Milchsäure und Weinsäure im Vergleich mit Mono-, Di-, Triphosphat, Grahamsalz und Kochsalz chromatographiert, wobei wir die Abbildung 4 erhielten.

Beim Entwickeln zeigten in der reduzierenden schwefelwasserstoffhaltigen Atmosphäre – ausser Natriumacetat – alle anderen Natriumsalze dieser organischen Säuren eine den Phosphaten farbgleiche Blaufärbung. Während diese Färbung des Natriumlactats und Natriumtartrats beim Herausnehmen aus der schwefelwasserstoffhaltigen Atmosphäre sofort unter Hinterlassung einer weissen Stelle verschwand, blieb sie beim Natriumcitrat und Kochsalz bestehen, wodurch die von uns beschriebenen Ergebnisse eine erneute und weitere Bestätigung fanden.

Da somit die aufsteigende Papierchromatographie der kondensierten Phosphate in phosphatfreien Brät-Zusatzmitteln und Mitteln zur Verhinderung der Blutgerinnung durch deren Gehalt an Citraten und Kochsalz die Anwesenheit von Mono- bzw. Diphosphat im reinen Produkt als auch in den damit hergestellten Wurstwaren vortäuschen kann, wendeten wir nun zwei quantitative Verfahren zur direkten Bestimmung von Phosphat an. Der so beschrittene Weg schien uns einfacher, da die sonst notwendige Mikrobestimmung der Phosphate in allen erhaltenen Flecken zu umständlich und schwierig ist.

1. Gravimetrisch

Hierbei wurde nach dem durch geringfügige Änderungen variierten Phosphorsäure-Molybdänsäureanhydrid-Fällungsverfahren von Woy⁵⁾ folgendermassen gearbeitet:

10 g Citrat oder Citratmischung werden in einem Becherglas in ca. 100 ml destilliertem Wasser gelöst und nach Zugabe von 20 bis 25 ml konzentrierter Salpetersäure 1/2 Stunde auf dem Sandbad, mit einem Uhrglas bedeckt, erwärmt, um damit eventuell vorhandene Polyphosphate zu Monophosphat zu hydrolysierten. Nach einem Zusatz von 30 ml Ammonnitratlösung (340 g NH₄NO₃/l) wird das so gebildete Monophosphat mit 100 ml 3%iger Ammonmolybdatlösung in der Siedehitze wie üblich gefällt. Bei einer zunächst nur entstehenden Gelbfärbung lässt man die Probe noch 1 bis 2 Minuten weitersieden, um die Bildung des Ammonphosphormolybdatniederschlages zu begünstigen. Der Niederschlag wird dann mit Filtertiegel A2 abfiltriert, über der Bunsenflamme kurz geäugt und dadurch der gelbe Ammonphosphormolybdatniederschlag in das blaue P₂O₅ · 24MoO₃ übergeführt und auch als solches ausgewogen. Der Umrechnungsfaktor P₂O₅ : P₂O₅ · 24MoO₃ = 0,03947. Nach dieser Methode gelang es nicht, Phosphat in den beanstandeten Citratmischungen nachzuweisen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass 10 mg% P₂O₅, d.h. also 1 mg P₂O₅ in 10 g Einwaage einwandfrei zu bestimmen sind, wovon wir uns anhand von Vergleichsversuchen überzeugt haben. Selbst bei einem Gehalt von 5 mg% P₂O₅ (= 0,5 mg P₂O₅ in 10 g Einwaage) tritt immer noch eine sichtbare Niederschlagsbildung ein, die jedoch nicht mehr quantitativ zu erfassen ist. Somit lässt sich innerhalb 2 Stunden mit Sicherheit sagen, dass beim Ausbleiben einer Niederschlagsbildung weniger als 5 mg% P₂O₅ und beim Nichtauftreten einer Gelbfärbung kein Phosphat in einer Citratmischung enthalten sind.

Die bei den Kontrollbestimmungen mit Natriumcitrat pro analysi gefundenen Werte sind:

Einwaage	10 g Citrat zugesetzt	1 mg P ₂ O ₅	gefunden	1,01 mg P ₂ O ₅	
»	1	»	»	0,87	»
»	1	»	»	1,05	»
»	2	»	»	1,90	»
»	2	»	»	1,95	»
»	2	»	»	1,92	»
»	2,5	»	»	2,58	»
»	5	»	»	5,3	»
»	5	»	»	4,96	»
»	5	»	»	5,13	»
»	10	»	»	10,02	»
»	10	»	»	10,08	»
»	10	»	»	10,02	»

2. Kolorimetrisch

Statt der quantitativen gravimetrischen Bestimmung kann auch nachstehend angegebene kolorimetrische Methode nach *Boratyński* und *Glixelli*⁶⁾, die noch sicher 25 mg% P₂O₅ zu erfassen gestattet, angewandt werden.

Erforderliche Lösungen:

1. 2,5%ige Lösung von Ammonmolybdat in 5n-Schwefelsäure
2. 0,5 g Photorex (Monomethyl-p-Aminophenolsulfat) in 195 ml 15%iger NaHSO₃-Lösung und 5 ml 20%iger Na₂SO₃-Lösung gelöst.
3. Testlösung: 1,9167 g KH₂PO₄ (nach *Soerensen*) + 10 ml 10nH₂SO₄ zu 1 l im Messkolben mit dest. Wasser gelöst (1 ml = 1 mg P₂O₅).

Messgerät:

Zur Messung wurde ein Elko II von Zeiss mit Filter S 72 E verwendet.

Durchführung der Bestimmung

10 g Citrat oder Citratmischung werden im Platintiegel verascht. Die hierbei erhaltene klare Schmelze wird in ca. 100 ml dest. Wasser mit 5 ml 5n-Schwefelsäure in einem Becherglas aufgelöst und 1/2 Stunde auf dem Sandbad zur Hydrolyse eventuell vorhandener Polyphosphate am Sieden gehalten. Dann lässt man abkühlen, gibt die Lösung in einen 250 ml-Messkolben und füllt mit dest. Wasser bis zur Marke auf. Hiervon wird ein aliquoter Teil abpipettiert und in einen 100 ml-Messkolben gegeben. Nun fügt man 10 ml der schwefelsauren Ammonmolybdatlösung und 10 ml der Photorexlösung zu, füllt bis zur Marke mit dest. Wasser auf und lässt 1/4 Stunde im Dunkeln zum Entwickeln der Phosphormolybdänblaufärbung stehen. Dann wird gegen eine gleiche aliquote Abnahme, der keine Ammonmolybdatlösung zu gesetzt wurde, nach Auffüllung gemessen. Die

Aufnahme der Eichkurve erfolgt in analoger Weise mit Hilfe der KH_2PO_4 -Lösung. Die gemessenen Absolutmengen sollen bei Verwendung der 0,5 cm-Küvette 0,5 bis 1,0 mg P_2O_5 betragen.

Bei Kontrollbestimmungen mit reinem Natriumcitrat, dem P_2O_5 in Form von KH_2PO_4 zugesetzt war, wurden folgende Werte erhalten:

Natriumcitrat g	P_2O_5 gegeben mg	P_2O_5 gefunden	
		I mg	II mg
5	26,1	26,5	26,6
5	10,4	10,5	10,6
5	5,2	5,4	5,2
10	5,2	5,4	5,3
10	2,6	2,7	2,8

Mit beiden Methoden liessen sich in den fraglichen Proben keine Phosphate nachweisen, ein Befund also, der auch durch die Ergebnisse der papierchromatographischen Untersuchung bestätigt wurde.

In der Praxis der Lebensmittelüberwachung werden zum Nachweis von Polyphosphaten in Brät-Zusatzmitteln und in Brühwürsten auch die papierchromatographischen Methoden nach *Grau* und Mitarbeiter⁷⁾ sowie nach *Peltzer*⁸⁾ angewandt. Eine Ueberprüfung dieser Verfahren ergab, dass bei beiden Methoden weder durch die Natriumsalze der Citronensäure, Weinsäure, Milchsäure und Essigsäure noch durch die freien Säuren und Kochsalz eine Reaktion auf dem Papier zu erkennen ist und somit keine Polyphosphate bzw. Di- und Monophosphat vorgetäuscht werden.

Zusammenfassung

Die Anwendung der gebräuchlichsten papierchromatographischen Methode nach *Thilo* und *Grunze* zum Nachweis von Mono- und Polyphosphaten zeigte, dass Citronensäure bzw. deren Natriumverbindungen im aufsteigenden Chromatogramm eine nach längerer Zeit wieder verschwindende Blaufärbung an der Stelle des Monophosphates ergeben. Kochsalz lässt sich gleichfalls mit dem Phosphatentwickler in Schwefelwasserstoffatmosphäre an der Stelle des Diphosphates bräunlich-blau anfärben. Dieser Fleck bleibt nicht nur bestehen, sondern seine Farbe wird mit der Zeit noch intensiver. Somit können die in phosphatfreien Brät-Zusatzmitteln und Mitteln zur Verhinderung der Blutgerinnung vorhandenen Citrate und das Kochsalz sowohl einen Gehalt an Mono- bzw. Diphosphat im reinen Produkt als auch in den damit hergestellten Wurstwaren vortäuschen. Daher ist es erforderlich, die papierchromatographischen Flecken qualitativ auf ihren Phosphatgehalt zu prüfen. Da hierbei eine Mikrotechnik angewendet werden muss, schien es uns einfacher, den Nachweis direkt durchzuführen. Es wurden deshalb zwei quantitative Analysenmethoden zum Nachweis von Mono- und/oder Polyphosphaten in

phosphatfreien Kombinationen für die Fleischwarenindustrie beschrieben, die es erlauben, noch 5 mg% P₂O₅ bzw. 25 mg% P₂O₅ sicher nachzuweisen. Die heute gleichfalls gebräuchlichen papierchromatographischen Nachweisverfahren für Mono- und Polyphosphate in Brät-Zusatzmitteln und Brühwürsten nach *Grau* und Mitarbeiter sowie nach *Peltzer* täuschen in phosphatfreien Produkten für die Fleischwirtschaft keine «Phosphatreaktion» und damit einen Phosphatgehalt vor.

Literatur

- 1) *F. Ruf*, diese Mitt. **48**, 462 (1957).
- 2) *L. Kotter*, Symposion «Kondensierte Phosphate in Lebensmitteln» 1957 in Mainz, Springer-Verlag, Heidelberg, 1958.
- 3) *J. P. Ebel*, Dissertation 1951, Universität Strassburg.
- 4) *E. Thilo* und *K. Grunze*, Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphate, Akademie-Verlag, Berlin, 1955.
- 5) *R. Woy*, Chem. Ztg. **21**, 442, 469 (1897).
- 6) *K. Boratyński*, Z. analyt. Chem. **102**, 421 (1935) und
S. Glixelli und *K. Boratyński*, Z. anorg. allg. Chem. **235**, 225 (1938).
- 7) *R. Grau*, *R. Hamm* und *A. Baumann*, Z. angew. Chem. **65**, 242 (1953).
- 8) *I. Peltzer*, Mitteilungsblatt der Fachgruppe Lebensmittel-Chemie der GDCh **11**, 31, 109 (1957).

Um 11.35 Uhr wurde der wissenschaftliche Teil der Tagung abgeschlossen. Die Teilnehmer fuhren anschliessend bei strahlendem Wetter nach dem für seine Riegelbauten bekannten Stammheim im zürcherischen Weinland, wo sie im Gasthaus Schwert eine einfache Mahlzeit einnahmen. Bei dieser Gelegenheit übermittelte *M. R. Souverain* mit freundlichen Worten den Dank der ausländischen Gäste für die Einladung zur Tagung.

Mit der Rückfahrt nach Winterthur fand die Jahresversammlung ihren Abschluss. Unseren Kollegen Dr. *Forster*, Dr. *Staub* und vor allem Dr. *Escher* gebührt der herzliche Dank aller Teilnehmer für die Organisation dieser wohl-gelungenen Tagung.

Der Sekretär: *A. Schürch*