

Zeitschrift:	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber:	Bundesamt für Gesundheit
Band:	52 (1961)
Heft:	6
Rubrik:	Bericht über die 73. Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie am 1. und 2. September 1961 in Lugano = Compte-rendu de la 73 Assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée le 1er et 2 septembre 1961 à Lugano

Nutzungsbedingungen

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

Conditions d'utilisation

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

Terms of use

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

Download PDF: 27.01.2026

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

MITTEILUNGEN
AUS DEM GEBIETE DER
LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE
VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN
Offizielles Organ der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE
ET D'HYGIÈNE

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

Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

ABONNEMENT:

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

BAND – VOL. 52

1961

HEFT – FASC. 6

Bericht über die 73. Jahresversammlung
der Schweizerischen Gesellschaft
für analytische und angewandte Chemie

am 1. und 2. September 1961 in Lugano

Compte-rendu de la 73^e Assemblée annuelle
de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

le 1er et 2 septembre 1961 à Lugano

Teilnehmer – Participants

A. Gäste – Invités

Cons. di Stato *F. Ghisletta*

Dipartimento Opere Sociali

On. *A. Arigoni-Nosotti*, Suppl. Municipale Città di Lugano

Prof. Dr. *K. Bergner*, Stuttgart

M. et Mme *R. Casares*, Madrid

Prof. Dr. *A. Castille*, Louvain

Minister Dr. *E. Feiſt*, Bern

Präsident der Schweiz. Ernährungskommission

Prof. Dr. *E. Giovannini*, Freiburg
Delegierter der Schweiz. Chemischen Gesellschaft
Prof. Dr. *O. Högl*, Bern
Delegierter des Bundesrates, des. Eidg. Gesundheitsamtes
und des Schweiz. Komitees für Chemie
M. *G. Janssens*, Paris
M. *H. Krombach*, Luxembourg
Dr. *E. Lenherr*, Zürich
Delegierter der Eidg. Weinhandelskommission
M. et Mme *R. Souverain*, Paris
Dr. *O. Thomann*, Zürich
Präsident der Gesellschaft schweiz. Lebensmittelinspektoren
Dr. *H. Woidich*, Wien

B. Ehrenmitglieder – Membres d'honneur

M. et Mme *L. Chardonnens*
Herr und Frau Prof. Dr. *E. Crasemann*

C. 113 Einzel- und Kollektivmitglieder – 113 membres individuels et collectifs

60 Damen haben uns mit ihrer Teilnahme geehrt.

Der Kanton Tessin mit seinem milden Klima, seinen lieblichen, von mediterraner Vegetation umgebenen Seen und der temperamentvollen, gastfreundlichen Bevölkerung ist allen nördlich der Alpen lebenden Schweizern ans Herz gewachsen. Groß war deshalb die Freude, als Kollege *P. Regazzoni* uns einlud, die 73. Jahresversammlung in seiner schönen Heimatstadt Lugano abzuhalten. Es war nicht verwunderlich, daß so viele Mitglieder dem Ruf in den sonnigen Süden folgten und daß zu unserer großen Freude die Damen in noch nie dagewesener Zahl an unserer Tagung teilnahmen.

Für den wissenschaftlichen Teil der Tagung stand uns die Aula magna des Palazzo degli Studi zur Verfügung. Inmitten eines schönen Parkes und nur wenige Minuten vom modernen Lido entfernt, für dessen Gestaltung sich *P. Regazzoni* ganz besonders eingesetzt hat, entsprach dieser Saal nicht nur den Anforderungen für die Sitzungen bestens, sondern bot auch ideale Möglichkeiten zur Abkühlung nach der Arbeit.

In einem Hauptreferat orientierte uns Dr. *W. Luck* von der Badischen Anilin- und Soda-fabrik in Ludwigshafen ausführlich über die Anwendung der Spektral-photometrie in der Chemie. Anschließend folgten 8 Kurzvorträge von Gästen und Mitgliedern. Allen Referenten sei an dieser Stelle für ihre wertvollen Beiträge bestens gedankt.

Unser Dank gilt vor allem auch dem Regierungsrat des Kantons Tessin und dem Stadtrat von Lugano sowie der Campari SA und der Stella SA für ihre großzügigen Gaben.

1. Sitzung – 1^{ère} séance

Freitag, den 1. September 1961, in der Aula magna des Palazzo degli Studi.

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

Jahresbericht 1960/61

Der Bericht über die 72. Jahresversammlung unserer Gesellschaft wurde unseren Mitgliedern im Band 51, Heft 6, der «Mitteilungen» zur Kenntnis gebracht; da keine Bemerkungen dazu eingegangen sind, darf er als genehmigt verabschiedet werden. Dem Verfasser, Herrn Dr. A. Schürch, sei im Namen unserer Gesellschaft für die zuverlässige Arbeit herzlich gedankt.

Mitgliederbewegung. Während des vergangenen Jahres wurden folgende Mitglieder aufgenommen:

Einzelmitglieder:	Dr. H. Barben, Thun Dr. P. Borgeaud, La Tour de Peilz Dr. W. Büchi, Sursee Prof. Dr. L. Ettlinger, Zürich Dr. O. Heinzl, Wermatswil H. Huber, Zürich Dr. R. Louis, Bern H. Pfenninger, Zürich A. L. Prabucki, Zürich K. Vogt, Thun F. Zeder, Baar
Kollektivmitglieder:	Kontron AG, Zürich Opopharma AG, Zürich Perkin-Elmer AG, Zürich Verbandsmolkerei Olten Vereinigte Schweizer Rheinsalinen, Schweizerhalle

Wir haben also die große Freude, die selten hohe Zahl von 16 neuen Mitgliedern in unserem Kreise willkommen zu heißen.

Leider hat aber auch dieses Jahr der Tod in unseren Reihen nicht Halt gemacht; fünf treue Kollegen hat er uns entrissen.

Nekrologie

Dr. Max Zürcher (1901–1960)

Am 17. Oktober 1960 erreichte uns die Nachricht vom Hinschied von Dr. *Max Zürcher*, der seit 1939 unserer Gesellschaft angehörte und stets gerne an unseren Jahresversammlungen teilnahm. Wenn wir das Wesen des Entschlafenen auf einen Nenner bringen wollen, so können wir es mit den Worten «Pflichttreue und Hilfsbereitschaft» ausdrücken. *Max Zürcher* gehörte zu den Menschen – sie werden immer seltener –, die Freude und Inhalt ihres Lebens in vollem Einsatz ihrer Kräfte für die Aufgaben, die uns das Leben stellt, sehen. Er selber ging bescheiden und anspruchslos durchs Leben. Auch suchte er sein Glück nicht in der weiten Welt, sondern wohnte Zeit seines Lebens im elterlichen Hause.

Sein Chemiestudium durchlief er an der ETH, war anschließend viele Jahre Assistent bei Professor *Treadwell*, um im Jahre 1942 in den Dienst des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins zu treten, dem er bis zu seinem Lebensende seine ganze Kraft und sein großes Können zur Verfügung stellte.

Im Laufe des Sommers 1960 zeigten sich die ersten gesundheitlichen Störungen, die schließlich zu einer Herzkrise ausarteten, von der er sich nicht mehr erholen sollte.

Dr. phil. Franz von Weber (1881–1960)

Am 24. Dezember 1960 wurde Dr. *Franz von Weber*, Mitglied unserer Gesellschaft seit 1909, in seinem 80. Altersjahr von dieser Erde abberufen. Nach Studien an der Chemischen Abteilung der ETH übersiedelte er nach Fribourg, um dort im Jahre 1906 zum Dr. phil. zu promovieren. Das berufliche Leben des Verstorbenen verzeichnet keine außergewöhnlichen Kurven. Nach seinem Studienabschluß fand er eine Anstellung als Assistent des Kantonschemikers in Bern, wurde anschließend Adjunkt, um einige Jahre später den verantwortungsvollen Posten des Kantonschemikers zu übernehmen, den er 20 Jahre inne hatte. Unter seiner Leitung wurden die neuen, für die damaligen Verhältnisse sehr modernen Laboratorien in Bern geschaffen. Der Verstorbene war als ausgezeichneter Analytiker und versierter Begutachter bekannt, ein Meister der Feder, die er gewandt und überlegen führte; seine Berichte waren stets bestens fundiert, gründlich bearbeitet und in einem glänzenden Stil abgefaßt. Eines schweren Herzleidens wegen mußte sich der arbeitsfreudige Kantonschemiker jedoch vorzeitig pensionieren lassen, und bald nötigte die angegriffene Gesundheit Dr. *von Weber*, ein Leben der Zurückgezogenheit und der Stille zu führen.

So wie er gelebt hat, ist er gestorben: gut vorbereitet, alles geordnet, gottvergeben mit dem klaren, unmißverständlichen «Ja» zum letzten göttlichen Befehl, der an ihn erging.

Hans Vogel
(1885–1961)

Hans Vogel, a. Kantonschemiker in Glarus, ist am zweiten Neujahrstag 1961 im 75. Altersjahr von einem schweren Halsleiden durch den Tod erlöst worden. Seit 1910 hielt er unserer Gesellschaft die Treue und fehlte selten an unseren Jahresversammlungen.

Hans Vogel diplomierte an der Chemischen Abteilung der ETH, übernahm 1910 eine Assistentenstelle am kantonalen Laboratorium in Glarus und wurde 1932 daselbst zum Kantonschemiker gewählt.

Hans Vogel, so sehr er seinen Beruf liebte, zeigte sich aber auch stets aufgeschlossen für außerberufliche Dinge. So stellte er sich fünfzig Jahre lang der Evang. Armenpflege zur Verfügung, deren Präsident er in den letzten sechs Jahren war. Wohl wurden dem Verstorbenen auch schwere Tage nicht erspart; so mußte er seine Gattin schon früh verlieren, aber er verbarg seine Sorgen vor den andern; seine innere Freiheit gab ihm die Stärke dazu. Sein Verhältnis zu den vorgesetzten Behörden war ungetrübt, ja vorbildlich. Kein falscher Ehrgeiz, kein Neid waren in ihm, er war zufrieden mit dem, was ihm das Leben gab. Seine beiden Töchter, beide musikbegabt, sorgten sich treu um ihn und verschönernten ihm den Lebensabend oft mit Musik, für die er großes Verständnis zeigte. Ihnen fällt das große Verdienst zu, daß *Hans Vogel* sein Alter mit überlegener Weisheit ertrug.

Dr. Alfred Stettbacher
(1888–1961)

Im Alter von 73 Jahren ist uns am 9. Juli 1961 in der Person von Dr. *Alfred Stettbacher* ein weiteres, sehr eifriges Mitglied entrissen worden. Der Verstorbene gehörte der Gesellschaft während vierzig Jahren an. Er bildete sich an der ETH zum Ing. chem. aus; diese Zeit brachte ihn auch in Kontakt mit Philosophie und Musik, denen er zeitlebens sehr verbunden blieb. An der Genfer Universität erwarb er sich den Doktorgrad der Naturwissenschaften. Seine erste Tätigkeit nahm der Verstorbene in Deutschland auf, wo er an verschiedenen Orten in der Sprengstoffbranche arbeitete, oft aber recht schmal durchkommen mußte und, wie er selber sagte, nicht immer ein bequemer Untergebener war, da er mit seiner eigenständigen Meinung nie zurückhielt. Vorübergehend war er vor dem ersten Weltkrieg Betriebsleiter in der Schweizerischen Sprengstofffabrik Dottikon. Dr. *Stettbacher* hatte eine leidenschaftliche Kampfnatur für Recht und Gerechtigkeit. In zahlreichen Publikationen, Büchern und Zeitungsartikeln über kirchliche, soziale, wirtschaftliche und schließlich chemische Probleme nahm er Stellung zu den Zeitfragen; auch bereicherte er unsere Jahresversammlungen mit einer Reihe von Kurzreferaten. Er war ein völlig unabhängiger Geist und ausgeprägter Individualist, was ihm seine berufliche Laufbahn nicht immer erleichterte. Mit 35 Jahren trat er als Mitarbeiter in die Landwirtschaftliche Ver-

suchsanstalt Oerlikon ein, wo er bis zu seiner Pensionierung, die er auf einem leitenden Posten erlebt hat, tätig war. Seit dem zweiten Weltkrieg stellte er seine Berufserfahrung auch als geschätzter Sprengstoffexperte für Gutachten und Untersuchungen bei Explosionsunfällen zur Verfügung.

Als Mitglied des Schweizerischen Alpenclubs war er ein begeisterter Berggänger. Er konnte sich über die zunehmende Motorisierung ärgern und auch über den Hang des breiten Publikums zur körperlichen Bequemlichkeit. Er ist der Technisierung des Alltags nicht zum Opfer gefallen, trotzdem er selber mit Leib und Seele Techniker war. Als ihm seine Pensionierung mit dem 65. Altersjahr mehr freie Zeit verschaffte, machte er mit Begeisterung noch drei große Weltreisen in die USA, nach Indien und in den Fernen Osten.

Aber auch die brennenden Probleme der Heimat, das Gebiet des Naturschutzes, die Bergbauernnot und das drückende Problem des Krieges haben ihn dauernd beschäftigt. Dem modernen Wohlfahrtsstaat gegenüber, der die persönliche Einsatzbereitschaft nach seiner Ansicht hemmt, war er sehr kritisch gesinnt. Er selber lebte bescheiden, half aber überall, wo er konnte und es für nötig fand.

Unserer Gesellschaft war er stets sehr verbunden und fehlte an unseren Jahresversammlungen praktisch nie. Er fand hier seinen alten Freundeskreis, den er schätzte und liebte. Ein schönes äußeres Zeichen hiefür stellt seine letzwillige Verfügung dar, indem er unsere Gesellschaft testamentarisch mit einem hochherzigen Legat bedachte. Nach einem erfüllten, bewegten und kämpferischen Leben hat der Tod unseren Freund und Gönner abberufen, einen offenen und aufrichtigen Menschen, der seine Wesensart nie verleugnet hat.

Dr. Pierre Balavoine (1882–1961)

C'est avec peine que nous apprenons au dernier moment le décès de notre membre, le Dr *Pierre Balavoine*, ancien chimiste cantonal.

Le Dr *Balavoine* était un membre très fidèle de notre Société à laquelle il appartenait depuis 1905, et ne manquait pratiquement jamais à l'une de nos assemblées.

M. *Pierre Balavoine* fit toutes ses études à Genève où il obtint le diplôme de chimiste en 1901. En 1905 il entra comme assistant au Service cantonal des denrées alimentaires. En 1942 il fut nommé chimiste cantonal et appelé à l'Université comme chargé de cours pour l'analyse des denrées alimentaires. Il était auteur d'une quantité de travaux et communications parus dans les revues spécialisées, sur les denrées alimentaires.

Au sein de notre Société, M. *Pierre Balavoine* représentait régulièrement la Commission du lait, de laquelle il savait présenter des rapports intéressants.

Il ne se bornait pas à sa spécialité. Il aimait les sciences naturelles auxquelles il s'adonnait à ses moments perdus. Homme probe, aimable et courtois, il était

très aimé et estimé de tous ses collaborateurs et de tous ceux avec qui il était en contact.

Die Anwesenden erheben sich in ehrendem Gedenken an die Verstorbenen.

Der Mitgliederbestand stellt sich auf:

	1961	1960
Ehrenmitglieder	9	9
Einzelmitglieder	287	282
Kollektivmitglieder	119	114
	<hr/>	<hr/>
	415	405

Von den Einzelmitgliedern entfallen 19 auf Freimitglieder, 249 auf Mitglieder des Inlandes und 19 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:

Sept. 1960	Sommerversammlung der Schweiz. Chem. Gesellschaft in Aarau (<i>Jaag</i>)
Okt. 1960	Jahresversammlung der Schweiz. Gesellschaft für chemische Industrie in Basel (<i>Jaag</i>)
März 1961	Winterversammlung der Schweiz. Chem. Gesellschaft in Fribourg (<i>Jaag</i>)
Mai 1961	Fachgruppe Lebensmittelchemie der deutschen Chemiker in Zürich (<i>Högl, Jaag</i>)
Mai 1961	Schweiz. Komitee für Chemie in Bern (<i>Högl, Achermann, Jaag</i>)

Kassabericht und Festsetzung des Jahresbeitrages

Im Jahre 1960 betragen die Einnahmen Fr. 23 077.99, die Ausgaben Fr. 17 329.–, so daß die Rechnung mit einem Einnahmenüberschuß von Fr. 5748.99 abschließt. Vermögensvermehrung Fr. 2064.52.

Das Gesellschaftsvermögen betrug am 31. Dezember 1960 Fr. 21 748.99.

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.

Im Namen des Vorstandes beantragt Dr. *Gisiger* eine Erhöhung des Jahresbeitrages der Einzelmitglieder von Fr. 10.– auf Fr. 12.–. Dieser Beitrag schließt das Abonnement für die «Mitteilungen» ein. Wegen der Erhöhung der Druckkosten hat sich die EDMZ gezwungen gesehen, die Abonnementsgebühren für unsere Zeitschrift um Fr. 1.– zu erhöhen. Da unser Jahresbeitrag sehr bescheiden ist und über eine lange Zeit unverändert beibehalten werden konnte, ist eine bescheidene Erhöhung, die ja den Mitgliedern an den Jahresversammlungen wieder zugute kommt, wohl am Platz.

Die Mitgliederversammlung stimmt der Erhöhung des Jahresbeitrages der Einzelmitglieder von Fr. 10.– auf Fr. 12.– einstimmig zu.

Kommissionsberichte

Comité Suisse de la Chimie

Rapporteur: Prof. *E. Cherbuliez*, Genève

1. *Relations internationales.* L'évènement le plus important à signaler est la XXIe Conférence de l'*Union Internationale de Chimie pure et appliquée* qui a eu lieu à Montréal (Canada) du 2 au 5 août 1961, suivie du XVIIIe Congrès International de Chimie pure et appliquée, du 6 au 12 août également à Montréal.

A la Conférence, la Suisse a été représentée par les professeurs *Feitknecht* (Berne), *Huber* (Berne), *Schwarzenbach* (EPF Zurich), *Ibl* (EPF Zurich) et le soussigné. Aux séances du Conseil, avaient en outre encore voix le Professeur *W. Kuhn* (Bâle) en qualité de président de Section et un des vice-présidents de l'Union, et le Dr *R. Morf* (Bâle), secrétaire général de l'Union. Parmi les décisions prises par la Conférence, nous ne signalerons que les plus importantes:

1. L'adoption, d'entente avec l'*Union Internationale de Physique pure et appliquée*, de la masse de l'isotope carbone = 12 comme base des poids atomiques, appelés maintenant masses atomiques, à la place de l'oxygène = 16.
2. L'adoption d'un projet de règles pour les abréviations et les symboles pour les noms chimiques d'un intérêt particulier en chimie biologique; idem en ce qui concerne le projet de nomenclature des stéroïdes.
3. Approbation d'une recommandation de la Section de Chimie physique concernant les unités de base (emploi du coulomb du volt ainsi que des unités dérivées, en ce qui concerne l'électricité; emploi du système dit MKSA pour tout problème portant à la fois sur des quantités électriques et mécaniques).
4. Désignation d'un Comité ad hoc présidé par le Professeur *P. E. Verkade* (Pays-Bas) chargé d'étudier la structure de l'Union ainsi que des modifications que l'on pourrait y apporter, notamment en ce qui concerne le problème des langues. Ce Comité présentera son rapport à la prochaine Conférence.
5. Une Commission de la Chimie des colloïdes et des surfaces est créée au sein de la Section de Chimie physique.

6. Cotisations et classement des membres. La nouvelle échelle des cotisations dont il a déjà été question dans le rapport précédent du Comité Suisse de la Chimie, est adoptée définitivement avec entrée en vigueur immédiate. L'ancienne catégorie A (cotisations \$ 1300.-) est subdivisée en des sous-groupes A 1 (\$ 2600.-), A 2 (\$ 5000.-) et A 3 (\$ 10 000.-). La Suisse, avec plusieurs des 7 pays membres appartenant jusqu'à présent à la catégorie A, se classe dans la catégorie A 1, ce qui lui vaut de conserver ses 6 délégués au Conseil de l'Union. Un certain nombre de changements de catégories, généralement dans le sens d'une promotion, ont été adoptés; notamment la Belgique et les Pays-Bas (anciennement catégorie B avec 4 délégués au Conseil) passent dans la catégorie A 1 (6 délégués au Conseil).
7. Pour des raisons d'économie, l'Union décide en 1962 que seules des réunions de sections, de divisions ou de commissions convoquées en Europe occidentale seront subventionnées; en 1963, ce genre de réunions ne sera financé que lorsqu'il aura lieu en relation avec la XXIIe Conférence de l'Union qui aura lieu précisément à Londres.

Quant au XVIIIe Congrès International de Chimie pure et appliquée, consacré cette année à la Chimie physique, à la Chimie appliquée, à la Chimie analytique et à un Symposium de Chimie organique, la participation suisse n'a pas été très forte au point de vue numérique, mais très honorable en ce qui concerne les conférences et les communications; une des 5 conférences principales avait été confiée au Professeur Schwarzenbach, EPF, Zurich, et au Symposium de Chimie organique, le Professeur Jeger, EPF, Zurich, a été invité à faire une conférence.

En ce qui concerne l'*Union Internationale de Biochimie* dans laquelle la Suisse est également représentée par le Comité Suisse de la Chimie, elle a tenu son 3e Congrès International de chimie à Moscou du 10 au 16 août. M. Martius (EPF, Zurich) y a représenté le Comité Suisse de la Chimie.

2. En ce qui concerne les *activités nationales* du Comité Suisse de la Chimie, elles se sont bornées à l'expédition des affaires courantes. Qu'il soit permis de rappeler que le Comité Suisse de la Chimie a pu conserver au sein de l'Union Internationale de Chimie pure et appliquée son rang de membre avec 6 délégués au Conseil de cette Union malgré l'augmentation de la cotisation qui, comme on vient de le dire, a passé de \$ 1300.- à \$ 2600.-, et ceci grâce à l'intérêt que manifestent les sociétés membres pour l'Union puisque cette cotisation est presque complètement à la charge de ces sociétés, et notamment de la Société Suisse des Industries chimiques que le Comité tient à remercier ici encore de sa compréhension. Des démarches sont en cours pour obtenir que la Confédération prenne une part plus importante de cette cotisation à sa charge.

Rappelons finalement que le mandat de 6 ans du Comité Suisse de la Chimie dans sa composition actuelle touche à sa fin avec cette année. Qu'il soit permis de rappeler à cette occasion l'extension, réalisée durant ce mandat, du Comité

Suisse de la Chimie qui a étendu son champ d'activité en englobant dans son sein la Société Suisse de Biochimie et la Société Suisse de Chimie clinique, si bien que les 5 Sociétés Nationales de Chimie les plus importantes sont toutes représentées au Comité et que ce dernier représente la Suisse, non seulement dans l'Union Internationale de Chimie pure et appliquée mais encore dans celle de Biochimie.

Schweizerische Milchkommission

Berichterstatter: Dr. F. Adam, Luzern
(verlesen durch Dr. A. Schürch)

Vorstand: Vom Internationalen Milchwirtschaftsverband wurde unter der Leitung des Präsidenten der SMK, Herrn Professor Kästli, vom 20. bis 24. September 1960 ein Seminar über das Thema «Die Haltbarkeit der Milch» durchgeführt, an welchem aus 15 Mitgliedstaaten 33 Fachexperten teilnahmen. Diskutiert wurde über folgende Fragen:

1. Einflüsse auf die Haltbarkeit der Milch am Produktionsort
2. Keimzahlzunahme während des Transportes zu den Sammelstellen
3. Einflüsse der Milchbehandlung in der Molkerei
4. Einflüsse während der Zustellung an die Konsumenten.

Die Ergebnisse der Diskussionen sind im Bulletin annuel 1961 des Verbandes (II. Teil) publiziert und beim Secrétariat général de la FIL, 10 rue Ortélieu, Bruxelles 4, erhältlich.

Kommissionstätigkeit: Die Spezialkommission für Käse der Kommission für internationale Angelegenheiten sieht sich vor schwere Probleme gestellt. Die Frage der Käsebenennungen ist immer noch internationales Diskussionsthema. Auf Grund der bisherigen Bezeichnungen hat das EGA bereits einen Entwurf zu einer Käseliste aufgestellt, die auf den herkömmlichen Eigenschaften der gegenwärtigen Käsesorten aufgebaut ist. International sind aber Bestrebungen im Gang, neue, auf ganz anderer Grundlage fabrizierte Käsesorten durch Ausdrücke, wie «nach Emmentalerart», mit alten eingesessenen Sortennamen zu verbinden. (Daß ein solches System im eigentlichen Detailhandel, wo es in erster Linie funktionieren sollte, versagen muß, ist vorauszusehen. Der Berichterstatter).

Eine Reihe von Analysenmethoden für Milchprodukte, insbesondere Butter, befinden sich in Umarbeitung durch die Spezialkommissionen für chemische bzw. für bakteriologische Untersuchungsmethoden. Die Arbeiten der letztern laufen parallel zu denjenigen der Hygienisch-bakteriologischen Kommission des Verbandes der Kantons- und Stadtchemiker. Für eine nützliche Koordination ist Herr Kollege W. Ritter besorgt.

Die Kommission für hygienische Milchgewinnung beschäftigte sich insbesondere mit der Bekämpfung der Nachteile, die durch die Verwendung von Anti-

biotika zur Euterbehandlung entstehen. Es muß immer wieder festgestellt werden, daß die Milch so behandelter Kühe zu früh in den Konsum gelangt. Nicht nur leidet darunter die technische Milchverarbeitung, auch die menschliche Gesundheit kann dadurch Schaden nehmen. Die Frist von 4 Tagen bis zur Wiederablieferung erscheint zu kurz und ist zu überprüfen. Es werden heute viele Präparate auf Oelbasis verwendet, die langsamer ausgeschieden werden und daher eine längere Nachwirkung auf die Milch haben. Es soll nach Fühlungnahme mit dem EGA und dem Verband der Kantons- und Stadtchemiker eine Färbung dieser Präparate, die sich auch der Milch mitteilen würde, in Erwägung gezogen und eventuell in freiwilliger Zusammenarbeit mit Fabrikanten und Tierärzten verwirklicht werden.

In der Spezialkommission für Konsummilch hatte man zur Frage der Geschmacks- und Geruchsverbesserung der pasteurisierten Milch durch Entlüftung Stellung zu nehmen. Die Kommission kam zum Schluß, unter schweizerischen Verhältnissen sei die Entlüftung nicht geeignet, diese Eigenschaften zu verbessern (hingegen geeignet, eine sekundäre bakterielle Kontamination herbeizuführen. Der Berichterstatter). Es werden ferner Richtlinien für eine qualitäts-erhaltende Milchverteilung aufgestellt. In der nächsten Sitzung wurden diese Richtlinien bereinigt.

Was wir immer noch vermissen, ist eine Behandlung des Themas «Qualitäts-erhaltung des pasteurisierten Rahms» durch die zuständige Spezialkommission. Es ist bedauerlich, daß der in den Pasteurisierbetrieben fast keimfrei erhaltene Rahm seiner hygienischen Qualität nach nicht bis zum Konsumenten einigermaßen erhalten werden kann. (Schuld daran ist m. E. insbesondere der Offen-verkauf. Der Berichterstatter.)

Kommission für Seifen und Waschmittel

Berichterstatter: Dr. *H. Sturm*, Zürich
(verlesen durch Dr. *Wyler*)

Die Seifenkommission ist direkt vorgängig der diesjährigen Jahresversamm-lung des Schweiz. Vereins für analytische und angewandte Chemie in Bern zusammengetreten, um endgültig Stellung zu nehmen zu den zu unternehmenden Schritten für einen besseren Absatz des Seifenbuches. Die im letztjährigen Bericht angekündigten Demarchen bei den Sekretariaten der in der AIS vertrete-nen Verbände und das über den Schweiz. Verein analytischer Chemiker von deutscher, belgischer und französischer Seite beigebrachte Adressenmaterial von allfälligen Interessenten haben nicht zu einer Belebung des Verkaufs geführt. Hingegen ergab sich aus der Aussprache, daß die Empfehlungen der EMPA St.Gallen und der textilchemischen Abteilungen der chemischen Betriebe in Basel hauptsächlich zum Verkauf des Büchleins geführt haben. Bei dieser Gelegenheit ist darauf aufmerksam gemacht worden, daß heute besonders Afrika

und Südamerika als hauptsächlichste Interessenten zu zählen sind, weshalb versucht werden soll, über die UNESCO die entsprechenden Verbindungen aufzunehmen.

Im Berichtsjahr sind an deutschen Büchern verkauft worden: 52 Exemplare, womit an unverkauften Büchern noch 525 verbleiben. Bei der französischen Ausgabe sind an unverkauften Büchern noch 984 vorhanden, nachdem im Berichtsjahr 42 zum Verkauf gelangten.

Man ist sich darüber einig, daß mit der Empfehlung des Seifenbuches eine Anpassung an den heutigen Stand der Analytik unumgänglich ist. Gerade im Verlaufe der letzten beiden Jahre sind auf dem Gebiet der Analytik der heute besonders interessierenden synthetischen Waschmittel mit Ionenaustauschern-Verfahren verblüffende Resultate erzielt worden. Auch die Trennung und Erfassung der verschiedenen Phosphate ist sehr weit gediehen, so daß eine Reihe wichtiger Methoden so weit bereinigt werden kann, daß sie im nächsten Frühling als Annex zum Seifenbuch in Druck gegeben werden kann. Desgleichen soll in diesem Anhang dann auch eine international festgelegte Methodik zur Ermittlung der Peroxydzahl Aufnahme finden.

Zum Schluß soll noch mitgeteilt werden, daß die Seifenkommission an Stelle des im letzten Jahr verstorbenen Herrn Dr. Albrecht von der Ciba Herrn Dr. Dürig, derzeit Präsident des Comité Suisse de Détergence, ebenfalls bei der Ciba tätig, gewinnen konnte.

Lebensmittelbuch-Kommission

Berichterstatter: Prof. Dr. O. Högl, Bern

I. Band

An der Sitzung der Lebensmittelbuch-Kommission vom 19. Mai dieses Jahres konnte die Arbeit am 1. Band als beendet erklärt werden. Wie bekannt, genügt aber die Beendigung und generelle Genehmigung eines Textes durch eine Kommission nicht, um ihn als «gut zum Druck» erklären zu können. Eine sehr umfangreiche und zeitraubende Kleinarbeit bleibt stets noch zu leisten, um dem Ganzen den letzten Schliff zu geben. Diese — man kann sagen — «Auffertigungsarbeit» wird zurzeit an unserem Amte intensiv betrieben. Dank der Bemühung einer Reihe temporärer Mitarbeiter schreitet diese Bereinigung rasch vorwärts. Einige der Texte in französischer Sprache sind ebenfalls gesetzt. Das Werk sollte auf Beginn nächsten Jahres in deutscher Sprache im Druck vorliegen. Die französische Auflage dürfte etwa ein Jahr später erscheinen.

II. Band

Wie letztes Jahr dargelegt, wurde hier eine Neuorganisation durchgeführt. Die 20 Subkommissionen wurden in 4 bis 5 Gruppen eingeteilt. Jeder Gruppe steht ein Obmann vor, der in Verbindung mit unserem Amte für möglichste

Koordination der Arbeiten in den einzelnen Kommissionen zu sorgen hat. Ein Kredit von je Fr. 100 000.– pro Jahr wurde vom Bunde für die Jahre 1961/62/63 eingeräumt, so daß die nötigen Mittel für die Anstellung von zusätzlichen Hilfskräften zur Verfügung stehen. Es war zunächst unsicher, ob es überhaupt möglich sein würde, trotz Bezahlung qualifizierte Mitarbeiter zu gewinnen. Da immer wissenschaftliche Literatur durchzusehen ist und die Methoden kritisch überprüft werden müssen, kamen in den meisten Fällen nur Akademiker in Frage.

Es ist im Laufe dieses Jahres gelungen, 10 Mitarbeiter, größtenteils sehr wertvolle Kräfte, zu gewinnen, zum Teil bereits pensionierte Lebensmittelchemiker, dazu Studenten vor dem Abschluß oder diplomierte Chemiker, die doktorieren. Der Arbeitsplan wurde wie folgt festgelegt:

1. Bis *30. Juni 1961* soll für jede Lebensmittelkategorie eine vollständige Liste der aufzunehmenden Untersuchungsverfahren aufgestellt werden.
Diese Listen liegen größtenteils vor, zum Teil bereits in Vervielfältigung. Der Termin konnte also, zum Teil dank den zusätzlichen Arbeitskräften, eingehalten werden.
2. In einem zweiten Schritt sollen bis *Ende Juni 1962* die verschiedenen Methoden überprüft und die für das Lebensmittelbuch geeignetsten ausgewählt werden.
3. Als *dritte Etappe* (Termin bis Ende 1963) ist die Bereinigung der Texte und deren Vorbereitung zur Drucklegung vorgesehen.

Da eine ansehnliche Zahl von Methoden bereits weitgehend bereinigt ist und deren Eignung für die Praxis festgestellt werden sollte, hat Herr Dr. Hadorn (Basel), Mitglied der Lebensmittelbuch-Kommission, einen interessanten Vorschlag gemacht. Die provisorisch bereinigten Methoden werden, nach Fachkapiteln zusammengefaßt, vervielfältigt und in Form von Ringbüchern an verschiedene Laboratorien, die sich dafür interessieren, zum Selbstkostenpreis abgegeben. Es kann danach praktisch im Laboratorium gearbeitet werden, womit Erfahrungen gesammelt und Anregungen für die endgültige Fassung erhalten werden. (Ein Ringbuch wird in Zirkulation gesetzt.)

In dieser Weise ist zu hoffen, daß nach Ablauf der drei budgetierten Jahre auch der 2. Band zur Publikation gelangen kann.

Schweizerische Tabakkommission

Berichterstatter: Dr. M. Staub, Zürich
(verlesen durch Dr. A. Schürch)

Auf Grund des von der Tabakkommission vorbereiteten Entwurfes für eine Revision des Art. 420 der eidgenössischen Lebensmittelverordnung hat das Eidg. Gesundheitsamt den ganzen Artikel bereinigt und am 10. August 1960 den Tabakfabrikanten davon Kenntnis gegeben. Besonders zu erwähnen ist die

neue Bestimmung, wonach Hinweise auf eine Verringerung der Schädlichkeit des Tabaks durch Verminderung des Nikotin- oder Teergehaltes vom Eidg. Gesundheitsamt genehmigt werden müssen.

Der Berichterstatter wurde vom Verband Schweizerischer Zigarrenfabrikanten in einer Besprechung orientiert über die für Tabakwaren heute verwendeten Zusatzstoffe. Anhand der eingereichten Zusammenstellung wird es nun möglich sein, Feuchthaltemittel, Konservierungsstoffe, Aromastoffe, Weißbrand- und Flottbrandmittel, Klebemittel und Farbstoffe von der hygienischen Seite aus zu beurteilen. Diese begrüßenswerte offene Bekanntgabe der Zusatzstoffe wird es erleichtern, den Art. 420 so zu gestalten, daß er auch im Interesse der seriösen Tabakindustrie liegt.

Professor *Högl* fügt zum Bericht der Tabakkommission bei, daß der erwähnte Entwurf im Frühjahr an die Interessenten zur Stellungnahme überwiesen worden sei. Bis Ende 1961 oder Anfang 1962 sollte es möglich sein, den Artikel zu bereinigen.

Wahlen

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

An Stelle von Dr. *F. Achermann*, der nach einer langjährigen Tätigkeit als Sekretär des Comité Suisse de la Chimie zurückgetreten ist, wurde Dr. *M. Potterat* als Vertreter unserer Gesellschaft in diesem Comité gewählt.

Festsetzung des nächstjährigen Tagungsortes

Die Einladung von Dr. *R. Jahn*, unsere nächste Jahresversammlung im Kanton Bern abzuhalten, wird mit Applaus zur Kenntnis genommen.

Verschiedenes

Herr Prof. Dr. *L. Chardonnens* wird in Anerkennung seiner fruchtbaren Tätigkeit auf dem Gebiete der organischen Chemie und seines großen Interesses an unserer Gesellschaft zum Ehrenmitglied ernannt.

Wissenschaftlicher Teil

Hauptvortrag: Dr. *W. Luck*, Badische Anilin- und Soda-fabrik AG, Ludwigshafen a. Rhein:

Ueber die Bedeutung der Spektroskopie für die Chemie

Kirchhoff und *Bunsen* haben in ihrer fundamentalen Arbeit, mit der sie 1860 die Spektroskopie für die chemische Analyse entdeckten, die Voraussage gemacht¹, daß die spektroanalytische Methode die Schranken, bis zu welchen die chemischen Kennzeichen der Materie reichen, ins Unbegrenzte hinausrücken wird. Der Versuch, einen Ueberblick zu geben, inwieweit diese Prophezeiung innerhalb der letzten hundert Jahre in Erfüllung ging, gleicht beinahe einer Eulenspiegelei. Die Spektroskopie hat sich in den chemischen Laboratorien ja heute so eingebürgert, daß ihre Ergebnisse allgemein bekannt sind. Außerdem sind die Anwendungen der Spektroskopie so umfangreich, daß es unmöglich erscheint, hierbei eine Vollständigkeit anzustreben. Wir können daher nur einige Beispiele zu diesem Thema herausgreifen.

Kirchhoff und *Bunsen* haben in ihrer epochemachenden Arbeit gezeigt, daß das Leuchten verschiedener Substanzen in einer Flamme für jedes Element außerordentlich spezifisch ist. Diese Methode ist daher für qualitative Analysen außerordentlich brauchbar und wurde später auch für die quantitative Analyse erschlossen. Die beiden Forscher hatten bald so viel Vertrauen zu ihrer Methode gewonnen, daß sie zwei neue Elemente, Caesium und Rubidium, entdecken konnten. Caesium wurde übrigens hierfür aus dem Bad Dürkheimer Mineralwasser gewonnen.

Fragen des Atombau

Anschließend hat sich das Schwergewicht der spektroskopischen Arbeiten nicht so sehr auf die chemische Analyse konzentriert, sondern es wurden die Zusammenhänge zwischen dem Atombau und den Spektren näher untersucht. Im ersten Bild ist das Wasserstoffspektrum gezeigt. Es ist auf den ersten Blick zu sehen, daß die einzelnen Spektrallinien einer strengen Gesetzmäßigkeit unterworfen sind. Es gelang dann dem Basler Mittelschullehrer *Balmer*³, die Frequenzen ν einer derartigen Gruppe von Wasserstofflinien durch eine mathematische Formel zu beschreiben:

$$\nu_{n, p} = \text{const} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \quad (1)$$

Die Bedeutung dieser Formel kann man vergleichen mit der Bedeutung der Auffindung des Dreisprachensteines von *Rosette* für die Aegyptologie. Es waren dann noch Dolmetscher notwendig, um die Sprache der Balmerschen Formel zu übersetzen. Diese Arbeit haben *Planck*, *Einstein* und *Bohr* leisten

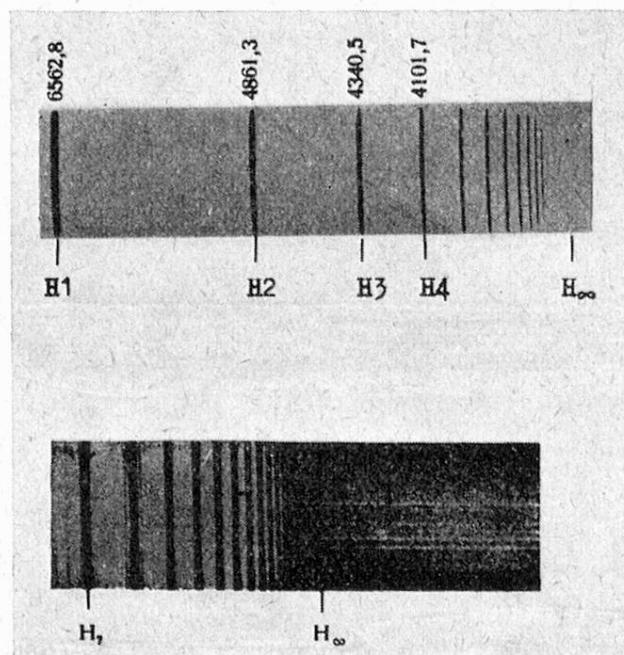


Abbildung 1

Spektrum des Wasserstoffatoms im sichtbaren und nahen ultravioletten Spektralgebiet (Balmer-Serie) in Emission (nach Herzberg [2])
 H_∞ gibt die theoretische Lage der Seriengrenze

Die höheren Glieder der Balmer-Serie des H-Atoms von der 7. Linie ab mit Grenzkontinuum (in Emission) nach Herzberg²

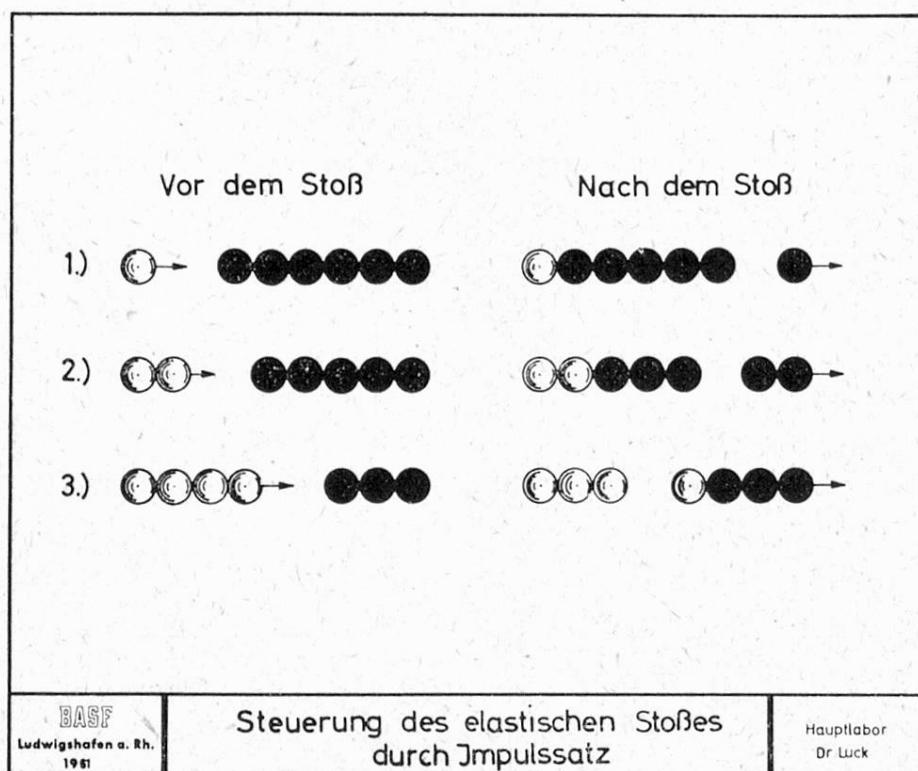


Abbildung 2

können. Die Atomtheorie, die dann durch die Spektren erschlossen wurde, ist so allgemein bekannt, daß man hierüber eigentlich nicht zu berichten braucht. Vielleicht ist es aber doch notwendig, ein paar Gedanken hierzu zu äußern. In der Physik ist das richtig, was mathematisch wenig Gleichungen braucht. Die Chemie hat dagegen eine ganz andere Arbeitsmethodik. Es erscheint mir daher notwendig, die physikalischen Ergebnisse dem Chemiker in einer ihm gemässeren Sprache näherzubringen. Dies kann man auf folgende Weise versuchen. Das Leitmotiv der Physik ist eigentlich der Energiesatz. Er ist sehr anschaulich, und seine Anwendungen werden wohl von jedem verstanden. Aber schon die Mechanik kommt nicht allein mit dem Energiesatz aus. Sie benötigt noch einen zweiten Satz, und das ist der Impulssatz. Normalerweise hat man wenig Beziehungen zu ihm. Doch an vielen Stellen der Physik, wo das Verständnis zunächst Schwierigkeiten macht, ist der Impulssatz mit im Spiel. Es ist vielleicht günstig, die Bedeutung des Impulssatzes sich noch einmal anhand des elastischen Stoßes von Kugeln gleicher Maße bzw. von gleichen Geldstücken klarzumachen. Liegen etwa 6 gleichschwere Kugeln in einer Reihe und lasse ich eine siebente Kugel mit der Geschwindigkeit v auf sie auffallen, so besagt der Energiesatz, daß eine Masse abfliegen muß, die die gleiche kinetische Energie hat wie die aufgetroffene Kugel. Es muß also die Beziehung gelten:

$$\frac{m_1}{2} \cdot v_1^2 = \frac{m_2}{2} \cdot v_2^2.$$

Mit diesem Energiesatz würde im Einklang stehen, daß 2 Kugeln, die die doppelte Masse haben, mit kleinerer Geschwindigkeit davonfliegen. Das ist jedoch unmöglich, denn nach dem Impulssatz muß auch die Beziehung gelten:

$$m_1 \cdot v_1 = m_2 \cdot v_2$$

Die letztere Gleichung ist bei gleichschweren Kugeln nur erfüllbar, wenn nur eine Kugel nach dem elastischen Stoß davonfliegt (s. Abb. 2).

Jetzt wiederholen wir den bekannten Versuch, daß wir 2 Kugeln auf eine Reihe von 5 Kugeln auftreffen lassen. Hierbei würde wieder nach dem Energiesatz möglich sein, daß eine Kugel mit größerer Geschwindigkeit davonfliegt. Nach dem Impulssatz fliegen jedoch in diesem Fall 2 Kugeln mit der Geschwindigkeit der ankommenden Kugeln davon. Versucht man nun das System zu überlisten, indem man 4 Kugeln auf eine Reihe von 3 Kugeln auftreffen läßt, so passiert das zunächst Ueberraschende, daß auch jetzt wieder 4 Kugeln davonfliegen, wie es der Impulssatz verlangt. Ein anderes Beispiel, daß der Impulssatz eine wichtige Rolle in der Physik spielt, ist die Thermodynamik. Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik entspricht dem Energiesatz der Mechanik. Daß es in der Thermodynamik dann noch einen 2. Hauptsatz gibt, den Entropiesatz, erscheint nicht so verwunderlich, wenn man daran denkt, daß auch die Mechanik 2 Sätze, eben Energie- und Impulssatz benötigt. Boltzmann benutzte in der kinetischen Gastheorie den Energie- und den Impulssatz und

berechnete dann die Entropiefunktion. Der zunächst schwerer verständliche Entropiesatz kann so als Parallel zum Impulssatz angesehen werden⁴. Ähnlich ist es mit dem Quantenphänomen der Atomtheorie.

Plancks fruchtbare Gedanke zur Deutung der kontinuierlichen Spektren kann so formuliert werden, daß ein Lichtfeld aus Lichtquanten zusammengesetzt ist, die jeweils den Drehimpuls $\frac{h}{2\pi}$ besitzen. Dann muß aber für die Emission und Absorption von Licht der Satz von der Erhaltung des Drehimpulses für das abgeschlossene System Atom + Lichtquant gelten. Bei der Emission bzw. Absorption eines Lichtquantes muß sich der Drehimpuls des Atomes um $\frac{h}{2\pi}$ ändern, da das Lichtquant diesen Drehimpuls mitbringt bzw. fortnimmt. Für eine auf einem Kreise mit dem Radius r und der Geschwindigkeit v bewegte Masse m ist aber nach den Gesetzen der Mechanik der Drehimpuls D gegeben durch das Produkt

$$D = m \cdot r \cdot v \quad (2)$$

Da die Geschwindigkeit v gegeben ist durch Bahn $2\pi r$, geteilt durch die Umlaufzeit τ , also

$$v = \frac{2\pi r}{\tau} \quad (2a)$$

oder

$$r = \frac{v \cdot \tau}{2\pi}$$

ist, können wir Gleichung (2) auch folgendermaßen umschreiben:

$$m \cdot v^2 \cdot \tau = 2\pi D = h \quad (3)$$

$m \cdot v^2$ ist identisch mit 2mal der kinetischen Energie, also:

$$m \cdot v^2 = 2 E_{\text{kin}}$$

Da nach dem sog. Virialsatz der klassischen Mechanik in einem Planetensystem, wie es Bohr auch für das Wasserstoffatom annimmt, die Beziehung gilt:

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} E_{\text{pot}}$$

wobei E_{pot} die potentielle Energie bedeutet, können wir Gleichung (3) auch schreiben:

$$2 E_{\text{kin}} \cdot \tau = E_{\text{pot}} \cdot \tau = h \quad (4)$$

Dieses fundamentale Plancksche Gesetz der Gleichung (4) ist nun der Schlüssel, mit dem wir die meisten Erscheinungen der Spektroskopie verstehen können. Die aus der Spektroskopie nach Bohr gefolgerten diskreten Bahnen des Wasserstoffatoms können wir beispielsweise aus der Gleichung (4) folgendermaßen ableiten:

Bohr sieht das Wasserstoffatom an als ein Planetenmodell, bei dem das bewegte Elektron im Gleichgewicht gehalten wird durch die elektrostatische Anziehungskraft

$$\frac{e^2}{r^2}$$

und durch die Zentrifugalkraft

$$\frac{m \cdot v^2}{r}$$

Es gilt also die Gleichung:

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{m \cdot v^2}{r} = \frac{m}{r} \left(\frac{2\pi r}{\tau} \right)^2 \quad (5)$$

wobei wir noch die Gleichung (2a) zur Umrechnung herangezogen haben.

Gleichung (5) entspricht dem Energiesatz, was sofort einzusehen ist, wenn man beide Seiten der Gleichung mit r multipliziert.

Nach Gleichung (5) wäre ein stabiles Wasserstoffatom möglich mit beliebigen Radien r und mit beliebigen Geschwindigkeiten v . Nun kommt aber das mit Hilfe des Drehimpulssatzes abgeleitete Plancksche Gesetz, das in diesem Fall lautet:

$$\frac{e^2}{r} \cdot \tau = n \cdot h \quad (6)$$

Gleichung (6) und (5) geben nun zwei Gleichungen mit den beiden Unbekannten r und τ , die hierdurch festgelegt sind und zu diskreten Energieniveaus Anlaß geben. Wir haben hier mit Hilfe des Drehimpulssatzes gezeigt, daß ein Quantenphänomen durch ihn verständlich wird. Die Bohrsche Theorie des Wasserstoffatoms war sehr elegant und deswegen so bewundernswert, weil sie auch quantitative Zusammenhänge zeigte. So folgerte Bohr, daß der Radius des Wasserstoffatoms $1/2$ Angström beträgt, eine Größe, die schon aus anderen Messungen in dieser Größenordnung bekannt war. Es gab jedoch noch einen großen Schönheitsfehler an der Bohrschen Theorie, und das war die Tatsache, daß ein auf einer Kreisbahn bewegtes Elektron nach den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik ständig Energie durch Strahlung verlieren muß. Ein derartig bewegtes Elektron kann also nicht stabil sein. Erst die Wellenmechanik konnte diese Schwierigkeit beseitigen. Die Wellenmechanik ist vom physikalischen Standpunkt aus außerordentlich elegant und leistungsfähig. Sie hat jedoch den Nachteil, daß ihre Rechnungen und Ergebnisse sehr schwer physikalisch interpretiert werden können.

Ein wichtiger Punkt ist zunächst zu beachten bei der Betrachtung der Wellenmechanik. Die Wellenmechanik zieht sich aus dem Dilemma der Strahlungslosigkeit, indem sie feststellt, daß wir bei allen Experimenten nur immer eine große Schar von Teilchen beobachten; eine exakte Theorie darf daher auch nur Aussagen über die Statistik einer großen Teilchenzahl machen und darf nicht

wie *Bohr* ein einzelnes Atom untersuchen. Die Wellenmechanik ging aus von den Gedanken *de Broglies*. Er führte die Hypothese ein, daß jede Teilchenbewegung mit der Geschwindigkeit v von einem noch unbestimmten Wellenvorgang mit der Wellenlänge λ begleitet ist. Die Größe dieser Wellenlänge λ können wir aber aus dem Planckschen Gesetz der Gleichung (4) für periodische Bewegungen sofort angeben. Es besteht zwischen der Frequenz ν und der Wellenlänge λ bei der periodischen Bewegung bekanntlich die Beziehung

$$v = \nu \cdot \lambda = \frac{\lambda}{\tau} \quad (7)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (7) in Gleichung (3) und (4) erhalten wir dann

$$m \cdot v \cdot \lambda = h \quad (8)$$

oder

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \quad (9)$$

Nach Gleichung (9) ist also jedem periodisch bewegten Teilchen, das den Impuls $m \cdot v$ hat, eine Wellenlänge λ , die durch die Plancksche Konstante gegeben ist, zugeordnet. Nach *de Broglie* sind stabile Atomzustände dadurch ausgezeichnet, daß der Wellenvorgang der Gleichung (9) eine stehende Welle ausbildet. Eine stehende Welle ist mathematisch nun dadurch ausgezeichnet, daß man sie durch Ueberlagerung zweier entgegengesetzt umlaufender gleicher Wellen darstellen kann. Die Wellenmechanik hat dann die *de Brogliesche* Vorstellung verfeinert. Auch die Schrödingersche Wellenmechanik benutzt wiederum die Vorstellung, daß die Elektronenbewegung als Wellenvorgang abläuft. Das

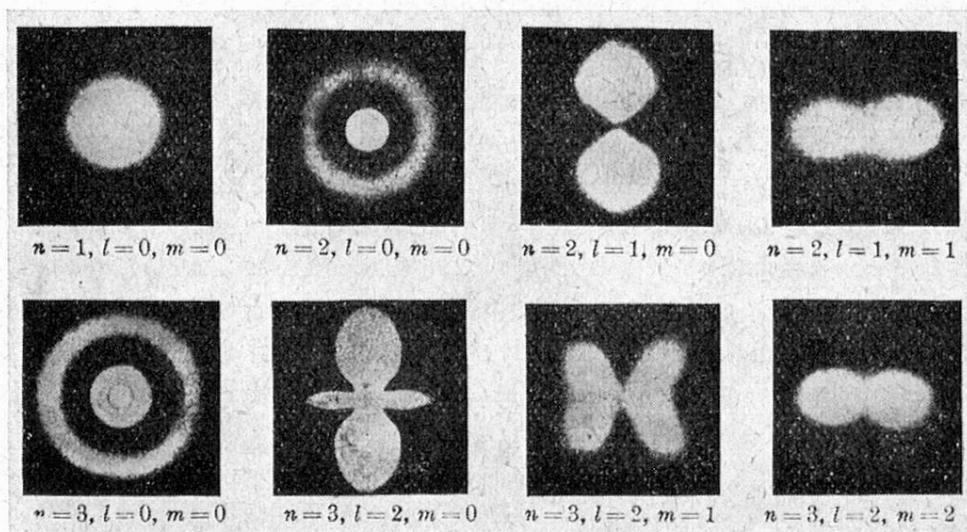


Abbildung 3

Elektronendichtestatistik verschiedener Zustände des H-Atoms⁵

Bild 3 gibt die nach Auflösung der sog. Schrödinger-Gleichung mögliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons im Wasserstoffatom. Das Teilbild links oben gibt den Grundzustand, der am stabilsten ist. Wenn in diesem Fall die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in einer großen Schar von Wasserstoffatomen eine kugelsymmetrische Verteilung darstellt, ist nach der Wellenmechanik dieser Zustand strahlungslos. Charakteristisch für die Lösungen der Schrödinger-Gleichung ist, daß immer zwei Lösungen gleichzeitig auftreten müssen, die sich nur durch eine Symmetrieroberung um 180° unterscheiden. Will man nun die Ergebnisse der Wellenmechanik dem Verständnis etwas näher bringen, so kann man folgende Parallele heranziehen, die hierbei etwas helfen kann. Wir nehmen aus der großen Schar von Wasserstoffatomen, die die Wellenmechanik untersucht, einmal zwei heraus, die sich nach Abbildung 4 durch bestimmte Phasenbeziehungen auszeichnen. Es würde das Ver-

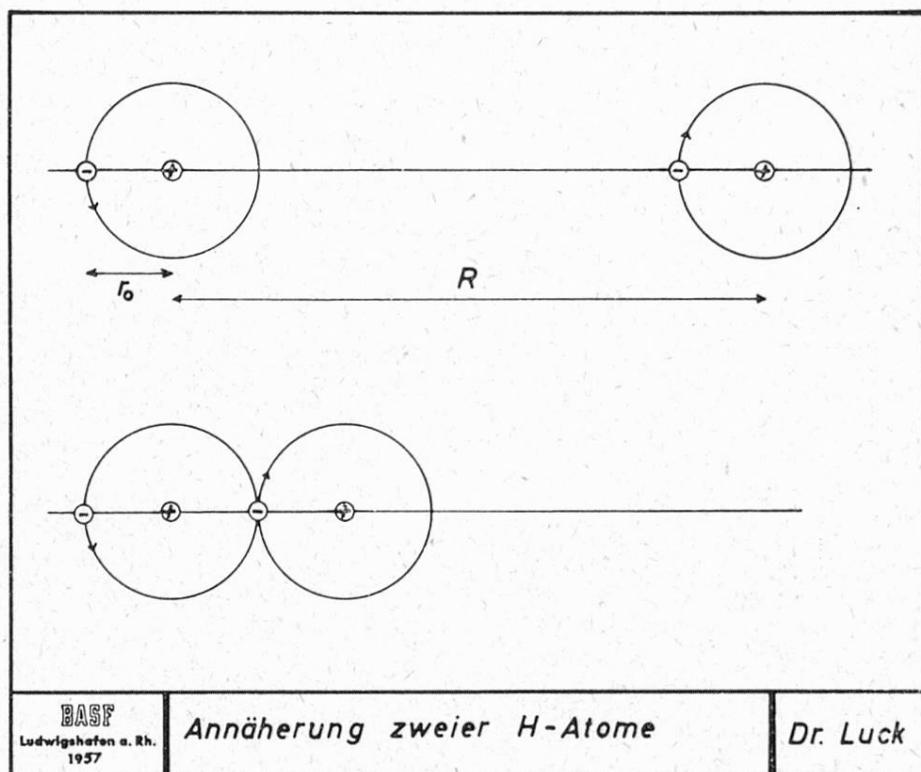


Abbildung 4

ständnis der Wellenmechanik erleichtern, wenn man annehmen könnte, daß es irgendwelche Interferenzbeziehungen gibt, nach denen zwei Atome, die sich in bestimmten Phasenbeziehungen zueinander bewegen, nach außen keine Strahlung abgeben. Die entgegengesetzt umlaufenden Wellen bei *de Broglie* und die in der Wellenmechanik immer gleichzeitig auftretenden zwei zueinander symmetrischen Eigenfunktionen stehen mit dieser Anschauungshypothese nicht im Widerspruch. Daß die Wellenmechanik gegenüber der Bohrschen Theorie voll-

commener war, würde nach dieser Anschauungshilfe daran liegen, daß sie durch die Statistik über viele Teilchen eben immer je zwei «Satelliten» gleichzeitig erfaßt. Die nach *Schrödinger* geforderte Kugelsymmetrie der Aufenthaltswahrscheinlichkeit würde also bedeuten, daß die Zahl dieser Paare vollständig sein muß. Dem Chemiker leuchtet diese Satellitenhypothese wohl besonders gut ein, denn er weiß, daß sich ja zwei Atome bei jeder Gelegenheit zu Molekülen vereinen werden. Es bleibt dem einzelnen überlassen, bei den stabilen Atomen sich die Interferenzbeziehungen nicht durch «Satelliten», sondern durch die zum Elektron in Phase befindliche Bewegung des Protons bzw. der innerhalb des Protons befindlichen Ladungsteile vorzustellen.

Anschließend an die Bohrsche Theorie hat sich beinahe eine ganze Generation von Physikern bemüht, auch die Spektren der übrigen Elemente mit Serienformeln zu deuten. In Abbildung 5 ist beispielsweise auf der linken Seite das Spektrum des neutralen Lithiumatoms dargestellt. In den vier Säulen rechts daneben sind dann die Linien zu vier verschiedenen Serien auseinandergezogen.

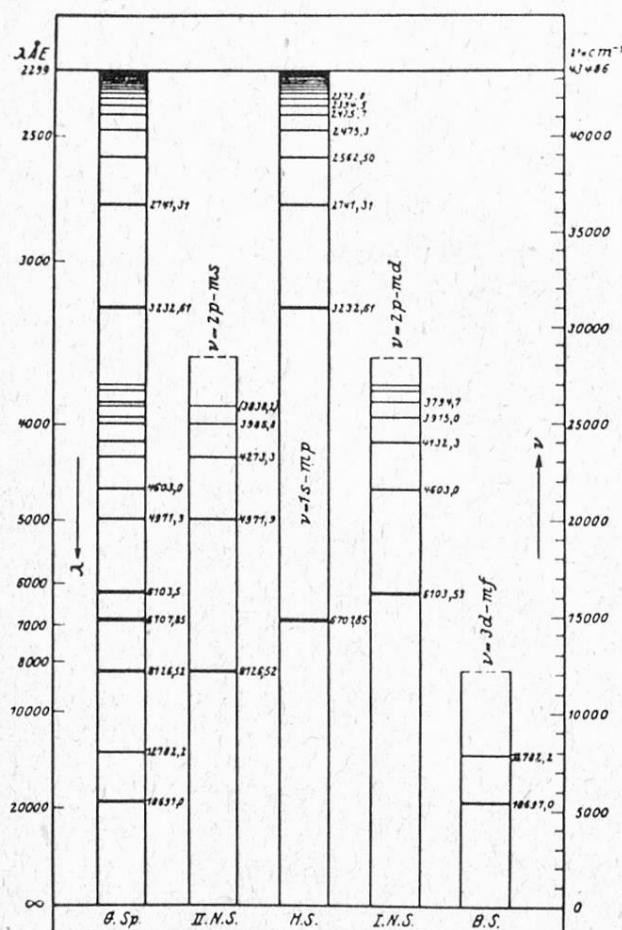


Abbildung 5

Serienanalyse des Li I-Spektrums⁶

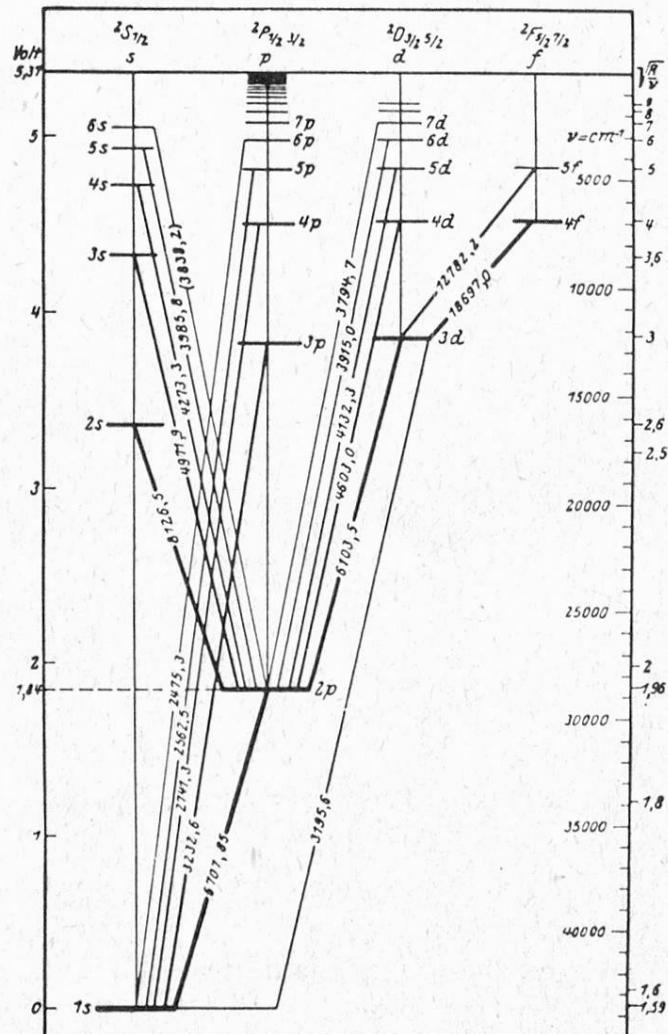


Abbildung 6

Niveauschema des Lithium I⁶

Auf diese Weise kann man dann aus den einzelnen Linien das Energieniveauschema des Lithiumatoms zeichnen. Das ist in Abbildung 6 geschehen. Aus diesem Energieniveau folgen dann die vier verschiedenen Elektronenzustände, die hier mit s, p, d und f symbolisiert sind. Aus dem Vergleich dieser Energieniveaus von verschiedenen Atomen konnte man dann die physikalische Deutung des periodischen Systems finden. An dieser wichtigen Arbeit haben von theoretischer Seite vor allem *Bohr* und – nicht zu vergessen – *Kossel* mitgearbeitet.

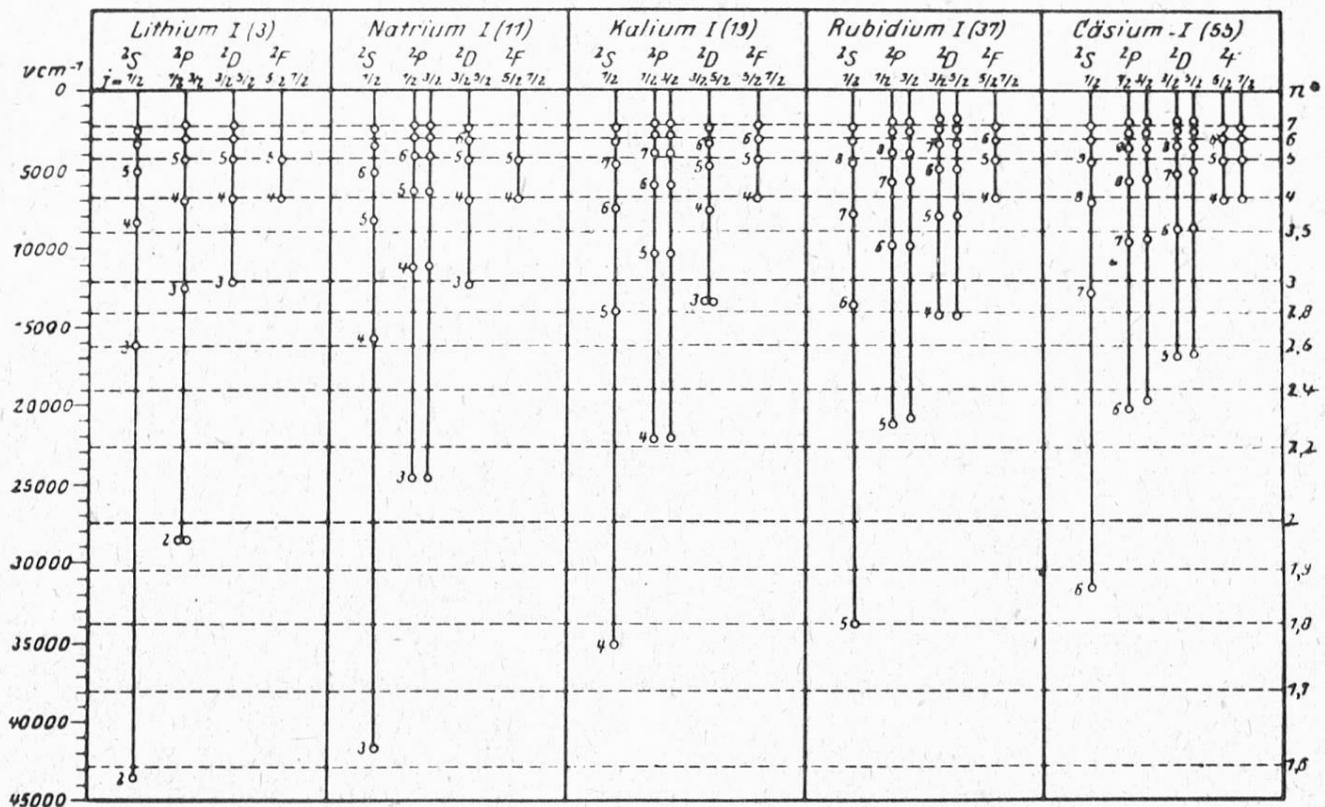


Abbildung 7
Die Termsysteme von Li I, Na I, K I, Rb I und Cs I⁶

In Bild 7 ist als Beispiel aus diesen umfangreichen Arbeiten das Niveauschema der Alkaliatome gezeigt. Aus der dort ersichtlichen Ähnlichkeit konnte man dann auf eine ähnliche Elektronenstruktur der Alkaliatome schließen. *Kossel* hat dann zusammen mit *Sommerfeld* den sogenannten spektroskopischen Verschiebungssatz aufgestellt. Er besagt, daß das Ion eines Elementes des periodischen Systems ein Spektrum erzeugt, das dem neutralen Atom der linken Nebengruppe entspricht. In der Abbildung 8 ist zu erkennen, daß die Spektren des neutralen Natriums verwandt sind mit dem einfach positiv geladenen Magnesium, symbolisiert durch Mg II mit dem zweifach positiv geladenen Aluminiumion Al III, mit dem dreifach geladenen Silicium Si IV, mit dem vierfach geladenen Phosphor P V und dem fünffach geladenen Schwefelion S VI. Dieser Verschiebungssatz⁷ gab einen wichtigen Schlüssel zur Deutung des periodischen Systems.

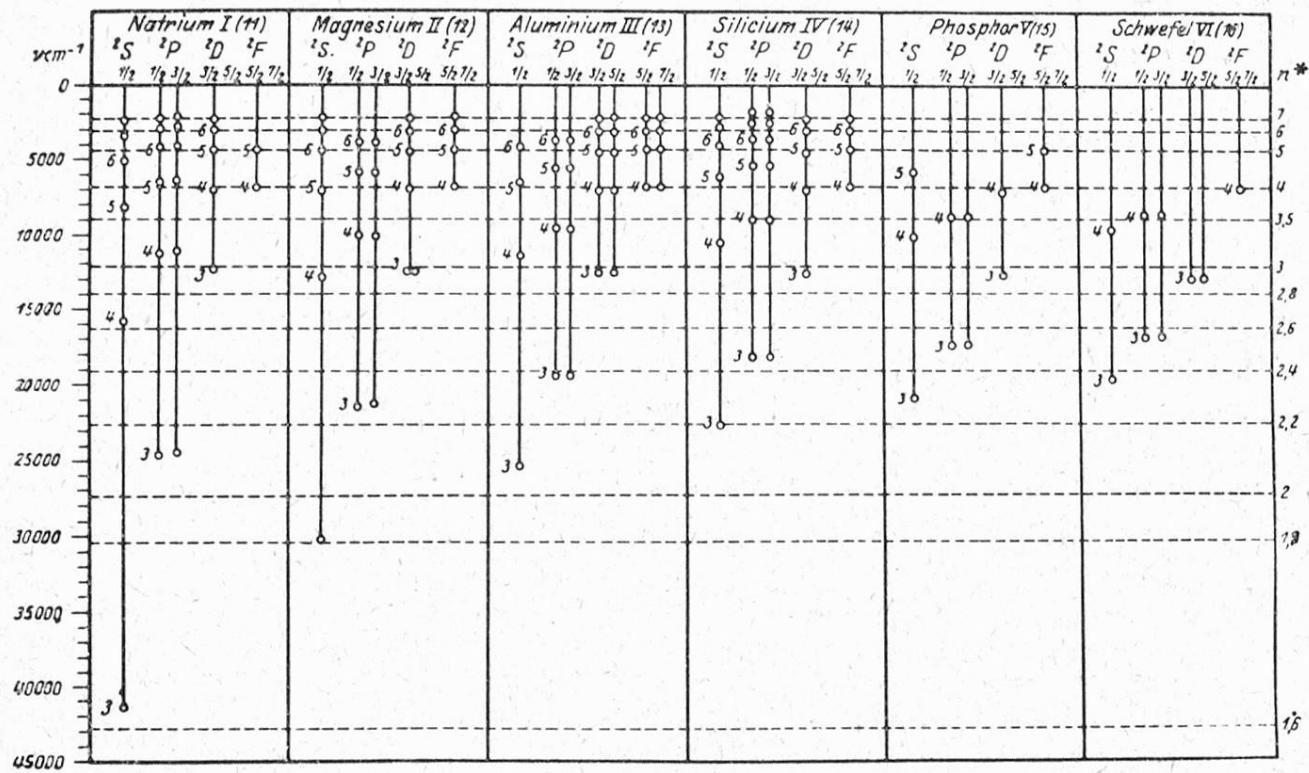


Abbildung 8

Die Termsysteme von Na I, Mg II, Al III, Si IV, PV und S VI⁶

Emissionsspektralanalyse

Erst nachdem die stürmische Entwicklung der Atomphysik sich einem gewissen Abschluß genähert hatte, konnte in den 20er Jahren die Anwendung der spektroskopischen Methoden auf chemische Analysenprobleme intensiver bearbeitet werden. Zunächst bürgeren sich die reinen Emissionsmethoden der Funken- und Bogenspektren in der qualitativen Analyse ein. Die chemische Spektralanalyse ist jedoch nicht so ganz einfach durchzuführen. Man muß beachten, daß verschiedene Fehler auftreten können. Eine Reihe der möglichen Fehler ist in der ersten Tabelle zusammengestellt. Zunächst ist bei quantitativen Analysen zu beachten, daß die Entladung, in dem die zu untersuchende

Tabelle 1
Fehlermöglichkeiten bei Emissionsanalysen

1. Inkonstanz der Entladung
2. Gegenseitige Beeinflussung der Komponenten
 - a) Dampfdruck
 - b) Oberflächenspannung
 - c) Komplexbildung
 - d) Potentialbeeinflussung
3. Absorption in der Entladung
4. Kontinuierlicher Untergrund

Substanz zur Emission angeregt wird, in ihrer Intensität schwanken kann. Weiterhin kann die Emission eines Elementes durch die gleichzeitige Gegenwart von weiteren Elementen geändert werden. Zunächst kann ein anders ionisierbares Atom das elektrische Potential in der Entladung ändern und damit die Intensität der Linien des zu untersuchenden Atoms abändern. Dann ist aber auch bei dem Vorgang der Verdampfung in die Funken oder Bogen hinein zu beachten, daß Fremdkomponenten den Dampfdruck und die Oberflächenspannung ändern können, oder auch daß durch Komplexbildung die Verdampfungsbedingungen abgeändert werden können. Drittens ist zu beachten, daß die Atome in der Flamme oder im Funken durch Absorption der von Nachbaratomen ausgesandten Strahlung die Intensität verfälschen können, weiterhin kann die Flamme oder nicht dissozierte Moleküle wie CN zum Beispiel zu einem kontinuierlichen Untergrund der Emission führen.

Trotzdem sind aber die emissionsanalytischen Methoden bis heute zu einer sehr hohen Vollendung entwickelt worden. In vielen Fällen arbeitet man mit der photographischen Platte, die zusätzlich noch durch Änderungen der Plattenempfindlichkeit und Nichtlinearität im Ansprechen auf Intensitäten Schwierigkeiten macht. Eine Methode, um die genannten Schwierigkeiten etwas zu kompensieren, zeigt Abbildung 9. Will ich zum Beispiel unbekannte Mengen eines

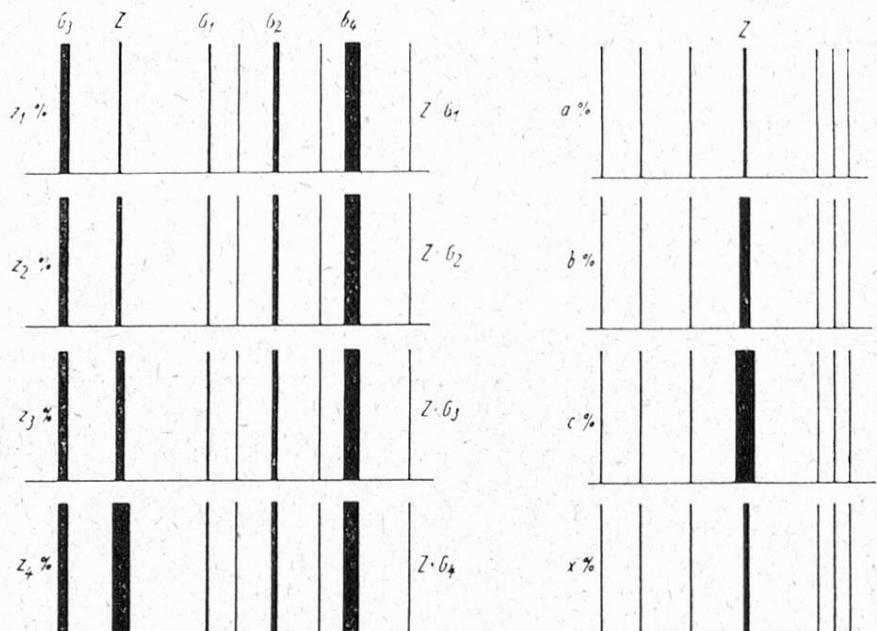


Abbildung 9

Schema für halbquantitative Auswertung mit homologen Linienpaaren⁸

Schematische Darstellung von vier Spektren mit verschiedenen Gehalten $z_1 \dots z_4\%$ an Z-Element in G, bei denen jeweils die Z-Linie mit einer Grundelementlinie $G_1 \dots G_4$ intensitätsgleich ist. Die Konzentrationen, bei denen eine derartige Intensitätsgleichheit zu beobachten ist, werden «Fixpunkte» genannt.

Schema für halbquantitative Auswertung mit Vergleichsspektren⁸

Schematische Darstellung von drei Spektren mit zunehmendem, bekanntem Gehalt an Z-Element und von einem Spektrum mit unbekanntem Z-Gehalt. Bei visuellem Vergleich der Intensitäten der Z-Linien erkennt man, daß der unbekannte Prozentgehalt $x\%$ zwischen $a\%$ und $b\%$ liegt.

Elementes Z analysieren, so kann ich vorher Proben mit bekanntem Gehalt an Z herstellen⁸. Ich nehme dann bei jeder Analyse die Vergleichsspektren bekannter Konzentrationen, die in der Abbildung auf der rechten Seite gezeigt sind, auf. Indem ich zugleich mit der unbekannten Substanz mit $x\%$ an Z bekannte Konzentrationen von $a\%$, $b\%$ und $c\%$ aufnehme, kann ich durch Vergleich mit den bekannten Konzentrationen ungefähr in einer halbquantitativen Analyse x bestimmen. Die Genauigkeit dieses Verfahrens liegt etwa bei einer halben Zehnerpotenz. Ein anderes Verfahren, das Verfahren der homologen Linienpaare, zeigt der linke Teil der Abbildung 9. Hier handelt es sich um das Problem kleine Mengen von Z in einer Substanz, die überwiegend aus dem Element G zusammengesetzt ist, zu bestimmen. Ich kann jetzt hier wiederum Eichspektren aufnehmen mit bekannten Konzentrationen an Z. Ich vergleiche diese eine Analysenlinie für Z nun mit den vier Linien des Elementes G, die mit G_1 , G_2 , G_3 und G_4 bezeichnet sind. Diese vier Linien sind so gewählt, daß sie sich durch ihre Intensität unterscheiden. Bei der Probe mit $z_1\%$ Beimischung ist die Analysenlinie für Z etwa intensitätsgleich mit G_1 . Im Beispiel mit $z_2\%$ ist die Z-Linie intensitätsgleich mit der Linie G_2 . Im dritten Beispiel haben wir Intensitätsgleichheit zwischen der Z-Linie und der G_3 -Linie und im vierten Beispiel der Z-Linie mit der G_4 -Linie. Durch einmalige Aufnahme dieser Eichung kann ich dann bei einer unbekannten Probe, in der die Z-Linie beispielsweise mit G_2 intensitätsgleich ist, die Konzentration an Z einigermaßen genau bestimmen, ohne in eine Reihe der obengenannten Fehler zu verfallen.

Im folgenden geben wir ein paar charakteristische Anwendungsbeispiele der Emissionsanalyse.

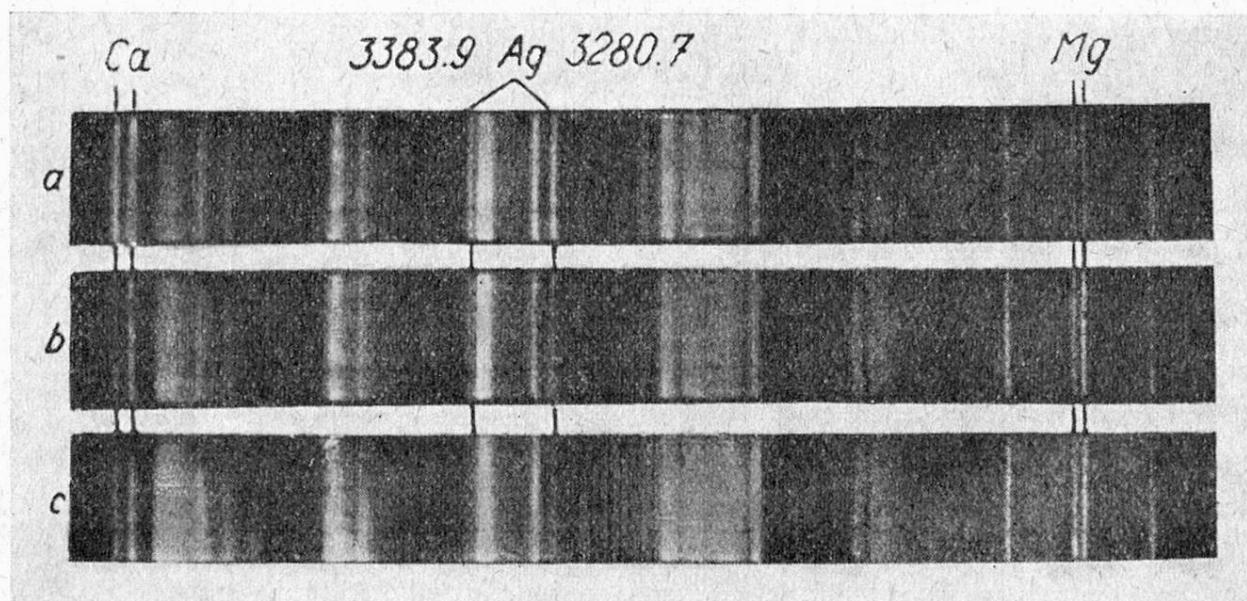


Abbildung 10
Argyrosefall⁹
a Nierenrinde b Nierenmark c Haut

In Abbildung 10 ist ein Beispiel aus der Medizin gezeigt. Es handelt sich hier bei einer Silbervergiftung um die Frage, in welchen Geweben das Silber besonders angereichert wurde. Die Emissionsanalyse wurde hier von *Gerlach*⁹ einfach so durchgeführt, daß ein Mikrotomschnitt des Gewebes angefertigt wird. Dieser Schnitt wird auf eine Glasplatte gelegt und mit einem Hochfrequenzfunkenzur Emission gebracht. Die spektroskopischen Aufnahmen gestatten dann festzustellen, an welchen Gewebeteilen sich besonders das Silber angereichert hat.

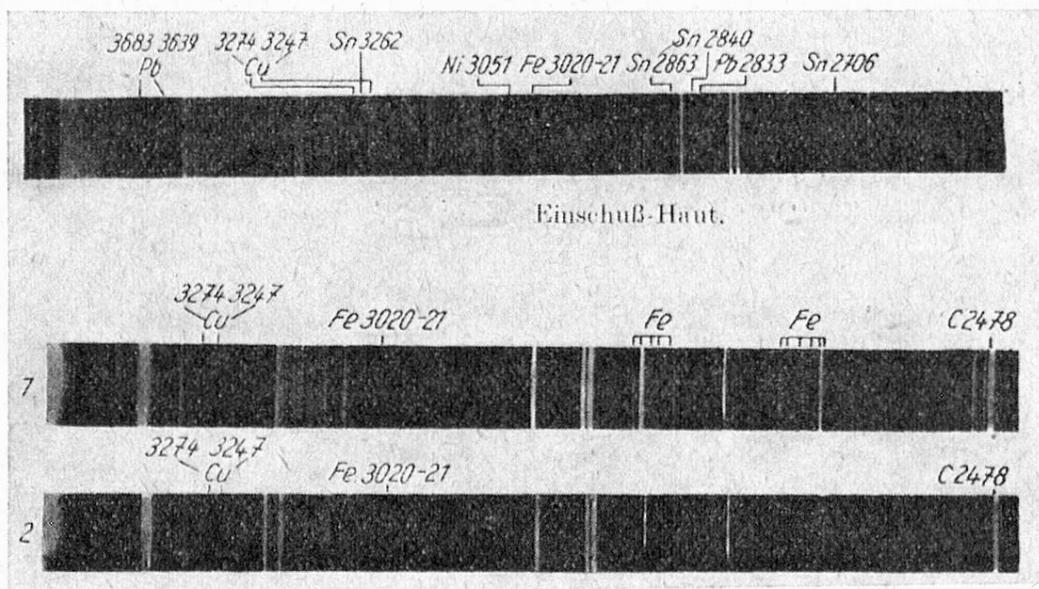


Abbildung 11
Einschuß-Haut⁹
Ausschuß⁹
1 Haut 2 Wirbelknochen

Die Emissionsspektroskopie spielt auch in der Kriminalistik oft eine große Rolle. Als Beispiel aus diesem Arbeitsgebiet ist in Abbildung 11 gezeigt, daß man durch Emissionsspektralanalyse von Haut- oder Knochenteilen bei einem Mordfall durch die Art der auftretenden Elemente Ein- und Ausschuß unterscheiden kann⁹.

Das nächste Beispiel der Abbildung 12 zeigt einen Fall der chemisch-analytischen Praxis. Es war hier die Aufgabe gestellt, die Art der Kationen in Stearaten quantitativ zu bestimmen. Man sieht auf der Abbildung die Eichkurven für die in Frage kommenden Kationen, die dann für die verschiedenen spezifischen Spektrallinien gelten. Aufgetragen ist in der Abbildung die Linienintensität der Kationen, verglichen mit einer als Standard zugegebenen Molybdänkonzentration. Als Abszisse ist die Konzentration der entsprechenden Kationen in Prozenten angegeben¹⁰.

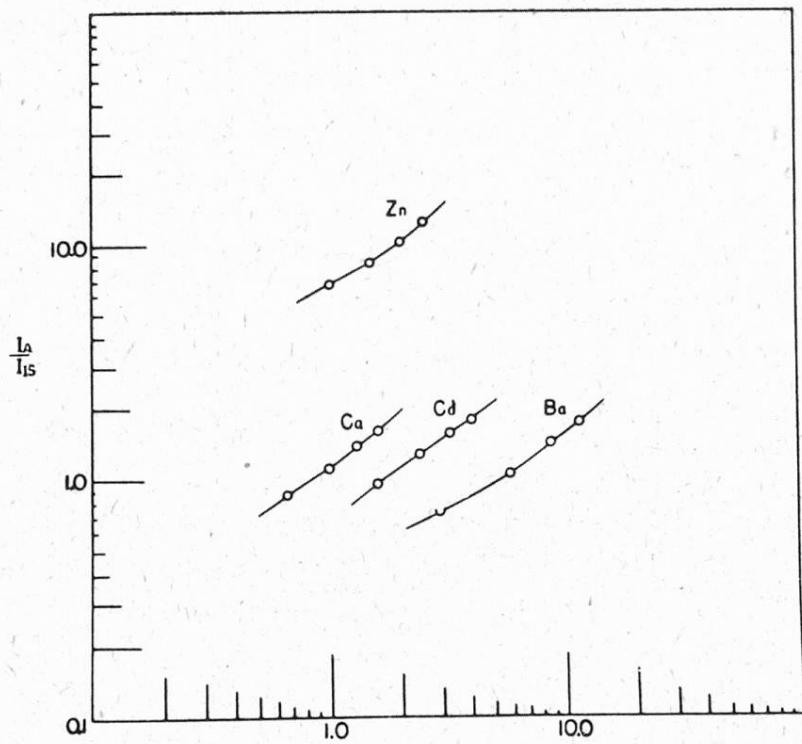


Abbildung 12
Eichkurve zur Kationenbestimmung von Seifen¹⁰

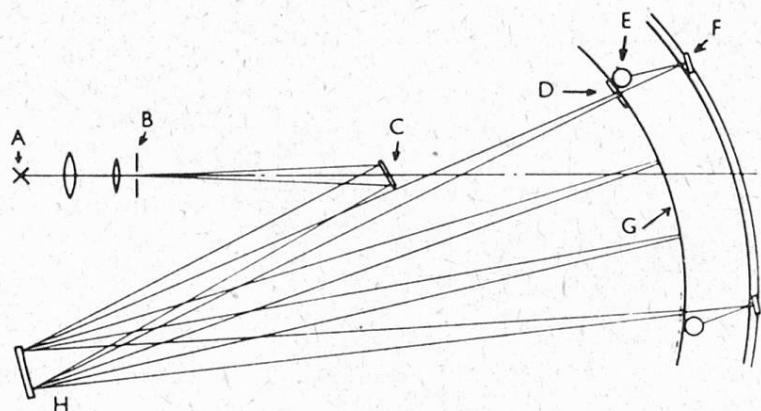


Abbildung 13
Strahlengang im Drei-Meter-Gitter-Polychromator¹¹

Schlüssel

A Entladung B Eintrittsspalt C Planspiegel D Austrittsspalt E Sekundärelektronenvervielfacher
F Spiegel G Rowlandkreis H Gitter

Durch den Einsatz der Photozellen als Empfänger ist die quantitative Emissionsspektroskopie sehr schön vorangekommen. Insbesondere werden heute gern die Sekundärelektronenvervielfacher, die sog. Multiplier eingesetzt. Als Beispiel für den Einsatz von Multipliern sei etwas näher auf die sog. Polychromatoren bzw. Quantometer eingegangen. Sie werden für Serienanalysen vor allem in der Stahlanalyse mit großem Erfolg eingesetzt. Hierbei wird ein sogenanntes Kon-

kavgitter nach *Rowland* eingesetzt. Dieses Gitter hat die Eigenschaft, auf einem Kreisumfang die einzelnen Spektrallinien scharf abzubilden (vgl. Abb. 13). Man benutzt Gitter mit großem Abbildungsradius und stellt jetzt in der Brennlinie des Rowland-Kreises einzelne Multiplier auf, bei den Wellenlängen, die untersucht werden sollen.

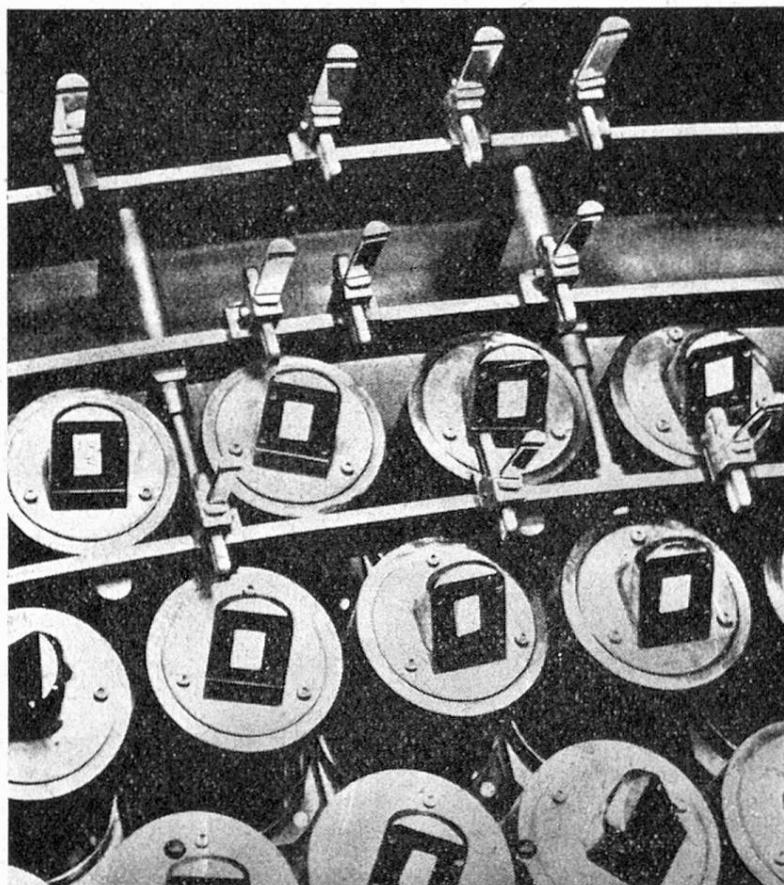


Abbildung 14
Multiplieranordnung am Rowland-Kreis eines «Polychromators»¹¹

In der Abbildung 14 ist ein Ausschnitt aus dem Rowland-Kreis gezeigt. Auf dem Rowland-Kreis sitzen kleine Spiegel, die nun für jedes Element die Intensität der für dieses Element charakteristischen Spektrallinie in einen Multiplier hineinspiegeln. Drei Reihen derartiger Multiplier stehen im Vordergrund der Abbildung 14.

Die Abbildung 15 zeigt die Gesamtansicht eines derartigen von der Firma Hilger gebauten Gerätes*. Die Entwicklung ging inzwischen noch weiter. Heute wird das Intensitätsmeßergebnis von bis zu 50 Multipliern gleich in eine große

* Neben der Firma Hilger haben auch andere Firmen derartige Großgeräte gebaut, wie zum Beispiel Fa. Applied Research Laboratories, Glendale USA, oder Fa. Jarrell Ash, Newtonville USA.

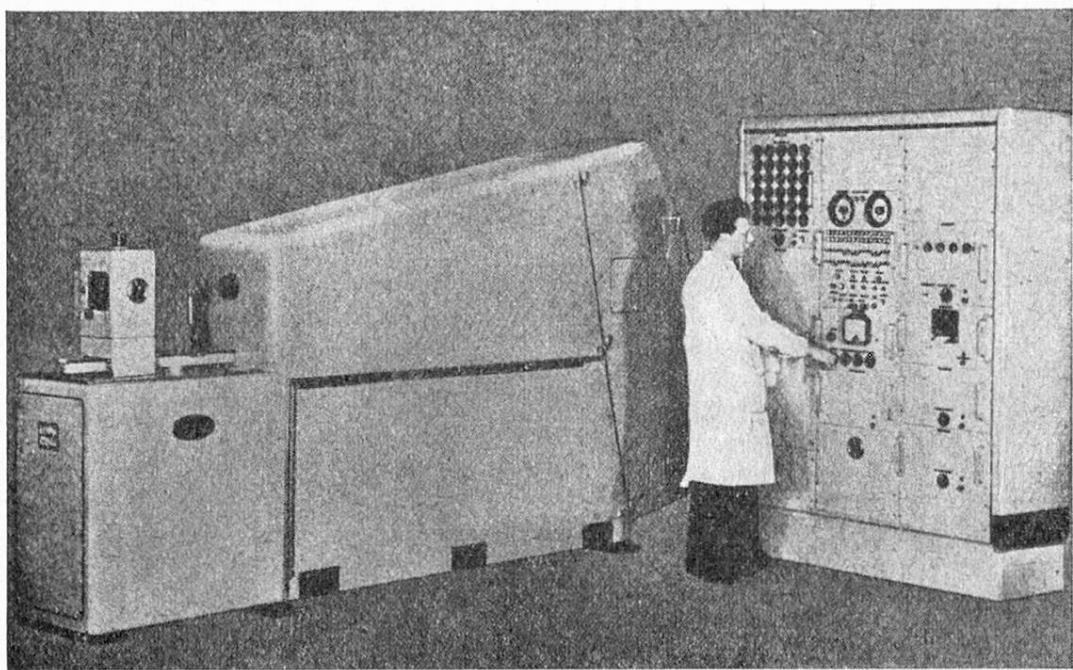


Abbildung 15
Gitterpolychromator mit Elektronikschränk ¹¹

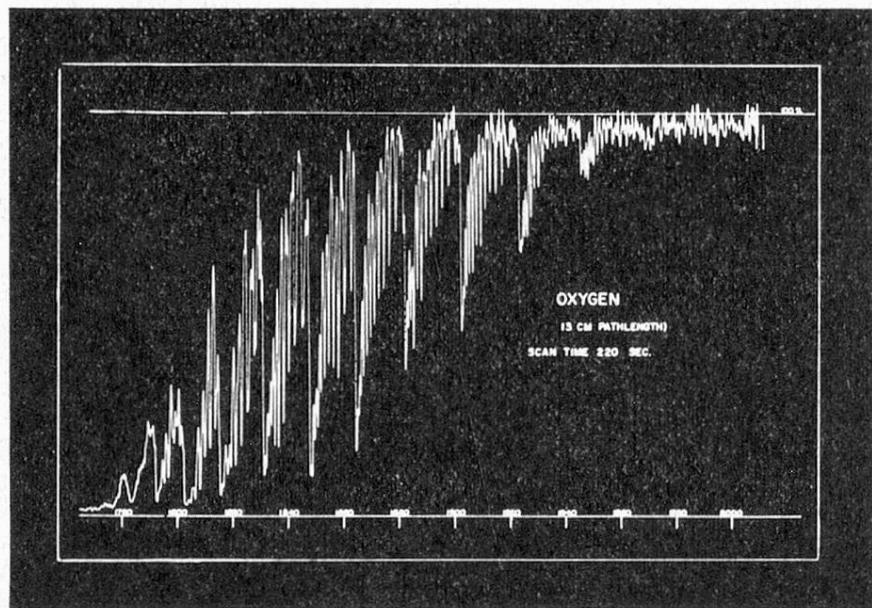


Abbildung 16
Sauerstoffabsorptionsspektrum im «Vakuum-UV» ¹²

Rechenmaschine gegeben, die das Analysenergebnis in Prozenten der einzelnen Komponenten druckt. Derartige Geräte haben sich trotz des hohen Preises in der Industrie gut eingebürgert. Sie sind dort mit großem Nutzen einzusetzen, wo immer wieder gleichbleibende Analysenprobleme auftauchen, damit das Gerät für dieses eine Problem eingestellt werden kann.

In der Stahlanalyse ist außerdem noch oft von Interesse, den Kohlenstoff-, Phosphor- und Schwefelgehalt zu kennen. Diese Elemente können auf Grund ihrer Emission bei folgenden Wellenlängen gemessen werden:

Kohlenstoff	bei 1657 Angström
Phosphor	bei 1782 Angström
Schwefel	bei 1820 Angström

Unterhalb von 2000 Angström absorbiert aber schon der atmosphärische Sauerstoff. Die Sauerstoffabsorption wird in der Abbildung 16 gezeigt. Man muß sich für Messungen unterhalb von 2000 Angström dadurch helfen, daß man entweder den Spektrographen evakuiert oder mit Stickstoff spült. Das Wellenlängengebiet unter 2000 Angström wird daher das Vakuum-UV genannt. Für das Problem der Kohlenstoff-, Phosphor- und Schwefelbestimmung in der Stahlanalyse werden daher auch Quantometer mit einem Vakuummonochromator geliefert. Die Entladung zur Anregung der Probenemission läuft in einer Argon-Atmosphäre ab. Auf diese Weise können auch die drei genannten Elemente mit guter Genauigkeit quantitativ bestimmt werden.

Literaturhinweise über Emissionsspektroskopie

W. Gerlach und F. Schweitzer, Die chem. Emissions-Spektralanalyse, Bd. I.

W. Gerlach und We. Gerlach, Die chem. Emissions-Spektralanalyse, Bd. II, Verlag L. Voß.

W. Gerlach und E. Riedl, Die chem. Emissions-Spektralanalyse, Bd. III, Tabellen.

H. Scheller, Einführung in die angew. Spektrochem. Analyse, Verlag Technik, Berlin 1958.

ASTM Committee, Methods for Emissions Spektrochemistry and Analysis, Philadelphia 1953.

H. Moritz, Spektrochemische Betriebsanalyse, Verlag Enke, Stuttgart 1946.

Flammenspektroskopie

Im nächsten Kapitel wollen wir die Methode der Flammenspektroskopie näher erwähnen. Die bisherigen Beispiele sind alle entweder im Funken oder Bogen gemessen worden. Im Funken oder Bogen treten meist höhere Ionisierungszustände des Atomes auf. Dies ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Es ist daher ein eleganter Kniff, in der Flamme zu arbeiten. Die übliche Anordnung¹³ hierzu zeigt die Abbildung 17. Die Substanz wird meist zunächst in einer Lösung zubereitet, wenn es nötig ist unter Verwendung von Säuren. Mit einem Zerstäuber 6 wird die Substanz dann in eine Flamme 13 hineinzerstäubt. Die Emission dieser Flamme wird nun mit einer Photozelle 18 photoelektrisch auf-

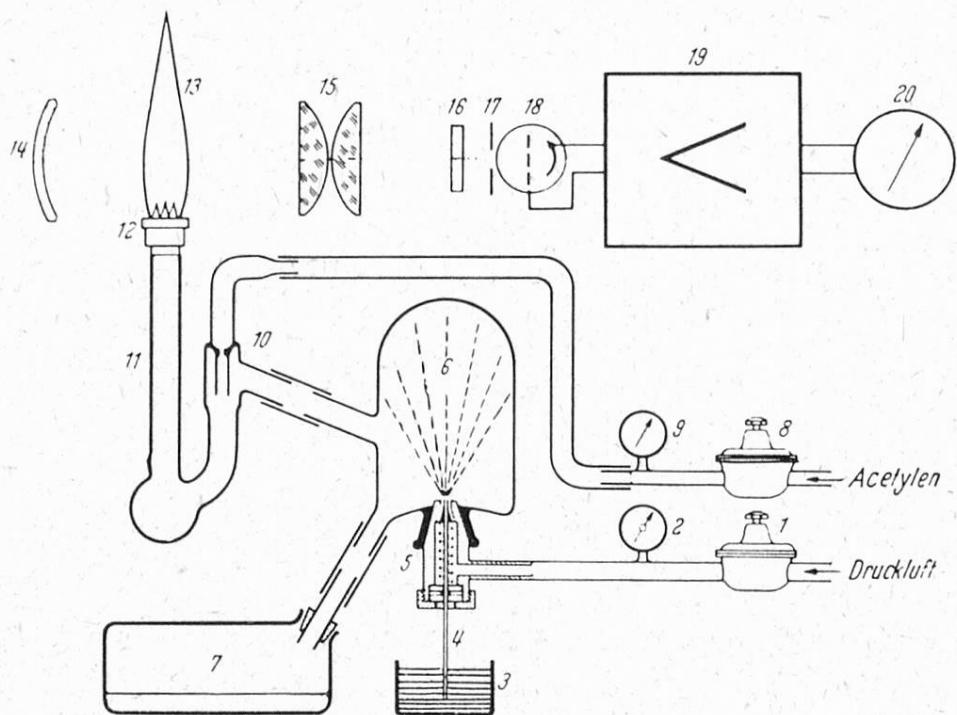


Abbildung 17

Beispiel für den Aufbau eines Flammenphotometers mit Filtern¹³
(PF 5 von C. Zeiß in Oberkochen)

1 Druckregler für Preßluft (zweiter niederdruckseitiger Druckminderer) 2 Druckmeßinstrument (Bourdonrohr-Manometer) 3 Probenbehälter mit der Analysenflüssigkeit 4 Ansaugcapillare 5 Zerstäuber 6 Zerstäuberkammer für Tropfenaussonderung 7 Ablaufgefäß 8 Druckregler für Acetylen (2. niederdruckseitiger Druckminderer) 9 Druckmeßinstrument (Bourdonrohr-Manometer) 10 Gaszumischdüse 11 Brennerrohr 12 Brennerkappe 13 Flamme 14 Rückspiegel 15 Kondensor 16 Filter, auswechselbar für verschiedene Spektrallinien (Banden) bzw. Elemente 17 Blende 18 Vervielfacher, als Photozelle gezeichnet 19 Verstärker 20 Meßinstrument

genommen. Zur Isolierung einzelner Linien können verschiedene Filter 16 benutzt werden. Wenn höhere Genauigkeiten verlangt werden, empfiehlt es sich, anstelle des Filters einen Monochromator, der ein Prisma oder ein Gitter verwendet, zu benutzen. Die Flammenmethode hat gegenüber der Funkenmethode einige Vorteile. Zunächst ist der apparative Aufwand bei der Flammenmethode meist kleiner, das Arbeiten erfordert oft nicht so viel Zeit, die erreichbare Genauigkeit ist in vielen Fällen auch höher. Einer der Hauptvorteile ist, daß in der Flamme die Atome im Grundzustand vorliegen, das bedeutet zunächst, daß weniger Linien auftreten, weniger Linien bedeutet weniger Linienüberlappungen. Außerdem sind die auftretenden Linien dann intensitätsreicher, ferner ist der Grundzustand durch Fremdpartner weniger über Änderungen des elektrischen Feldes beeinflußbar, so daß also auch die Störung durch Fremdpartner in der Flamme kleiner wird. Die Vor- und Nachteile der Flammenmethode können wir in der nächsten Tabelle zusammenstellen.

Flammenmethoden

Vorteile

- Mehrere Elemente gleichzeitig
- Geringe Substanzmengen
- Hohe Genauigkeit für kleine Konzentrationen
- Geringer Zeitaufwand (für Routine)

Nachteile

- Apparativer Aufwand
- Eichkurven
- Systematische Fehler

Um einige systematische Fehler der Flammenmethode auszugleichen, wird gern die sog. Leitlinienmethode eingesetzt¹³ (vgl. Abb. 18). Hierbei wird ein Teil der Emissionsstrahlung der Flamme 1 durch einen Spiegel 2 auf eine Vergleichszelle 9 ausgebendet. Mit dem Filter 8 wird dann auf eine Linie, die besonders unempfindlich gegen Störungen ist, eingestellt, und deren mit der Zelle 9 gemessene Intensität wird nun mit dem eigentlichen Meßlicht, das durch ein Prisma 5 spektral zerlegt worden ist, verglichen. Auf diese Weise kann man einige der systematischen Fehler gut eliminieren. Auch bei der Flammenmethode kann man ähnlich wie bei den Quantometern gleichzeitig mehrere Empfänger benutzen, die man ebenso wie dort in einem Monochromator an die

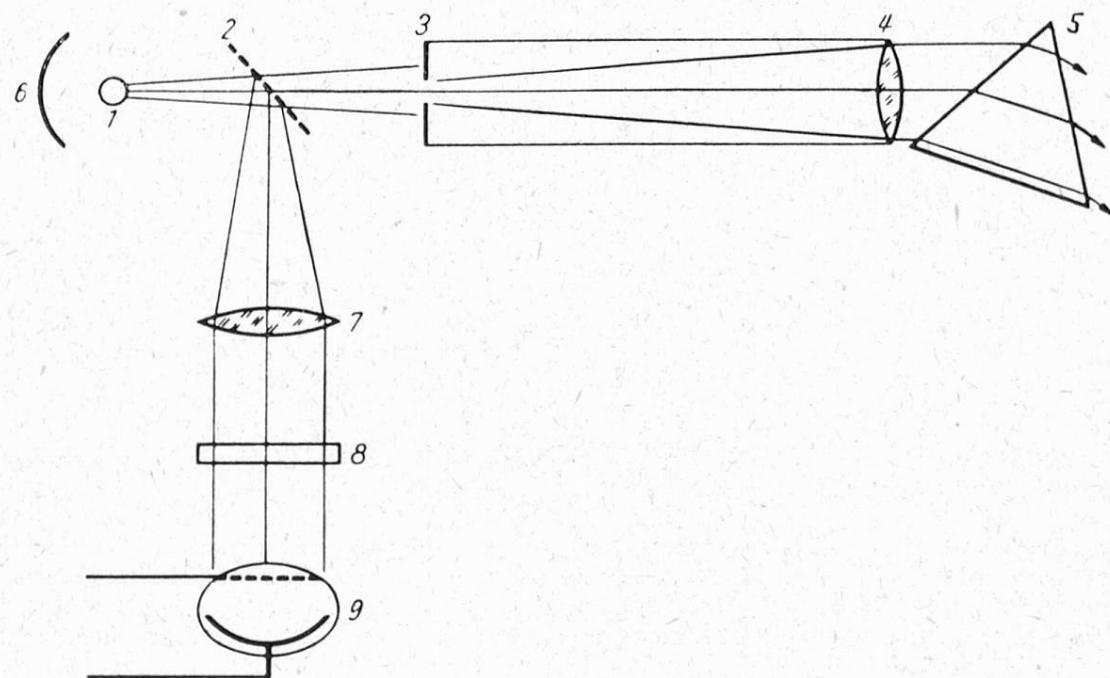


Abbildung 18

Optische Anordnung zur Messung nach dem Leitlinienverfahren mit einem (Einfach-) Monochromator und einer Filteranordnung¹³

1 Flamme 2 halbdurchlässiger Spiegel 3 Eintrittsspalt 4 Kollimatorlinse 5 Prisma des Monochromators 6 Rückspiegel 7 Kondensorlinse 8 Filter 9 Photozelle

Stelle der betreffenden Wellenlänge anordnet. In der Abbildung 19 sehen wir ein Schema einer derartigen Vielfachanordnung. Das Licht der Flamme A wird über einen Spiegel C₁ durch ein Gitter C₂ spektral zerlegt. Das Bild der einzelnen Spektrallinien erscheint an der Stelle E. Dort sitzen in diesem Beispiel 5 verschiedene Multiplier H. Die Intensitäten dieser Multiplier werden verstärkt und in diesem Fall durch 5 verschiedene Meßinstrumente angezeigt, so daß man hiermit 5 verschiedene Elemente gleichzeitig messen kann.

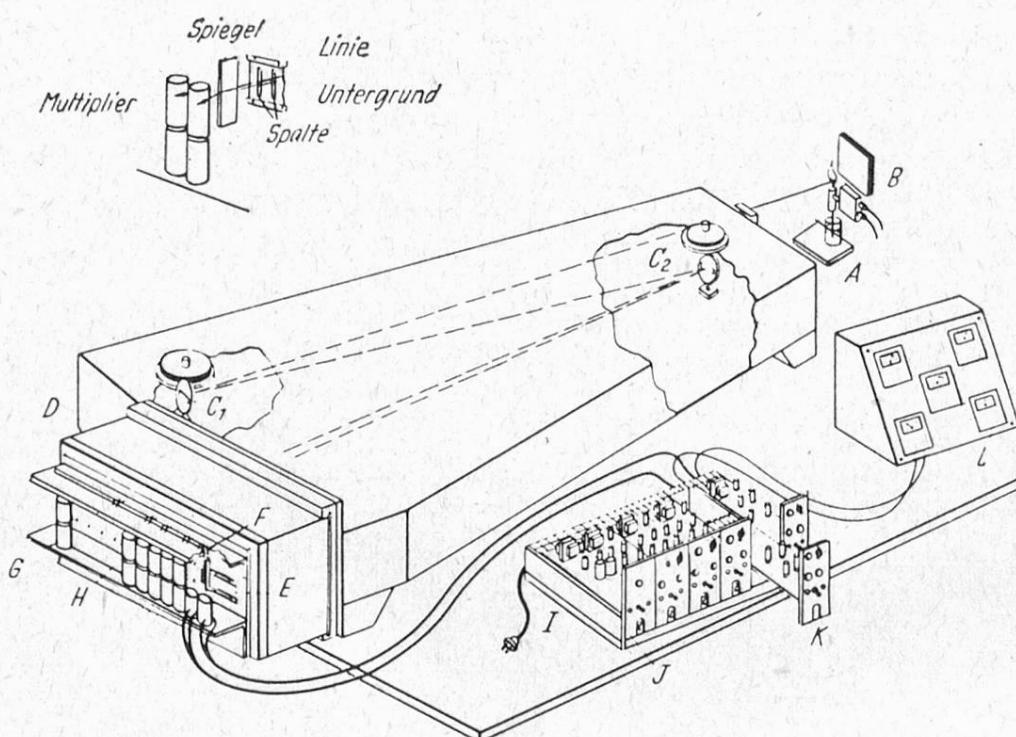


Abbildung 19

Der Aufbau eines Gitter-Flammenspektrophotometers zur gleichzeitigen Bestimmung mehrerer Elemente¹³

A Beckmann-Zerstäuber-Brennerkombination B Rückspiegel C₁ Kollimatorspiegel C₂ Gitter D Halterung für die Strahlungsempfänger E Ebene der Austrittsspalte F Spiegel G Sockel der Photozellen mit Sekundärelektronenvervielfachung H SEV I Verstärker J Niederspannungsversorgung K Hochspannungsversorgung L Mikroamperemeter für je eines der zu bestimmenden Elemente

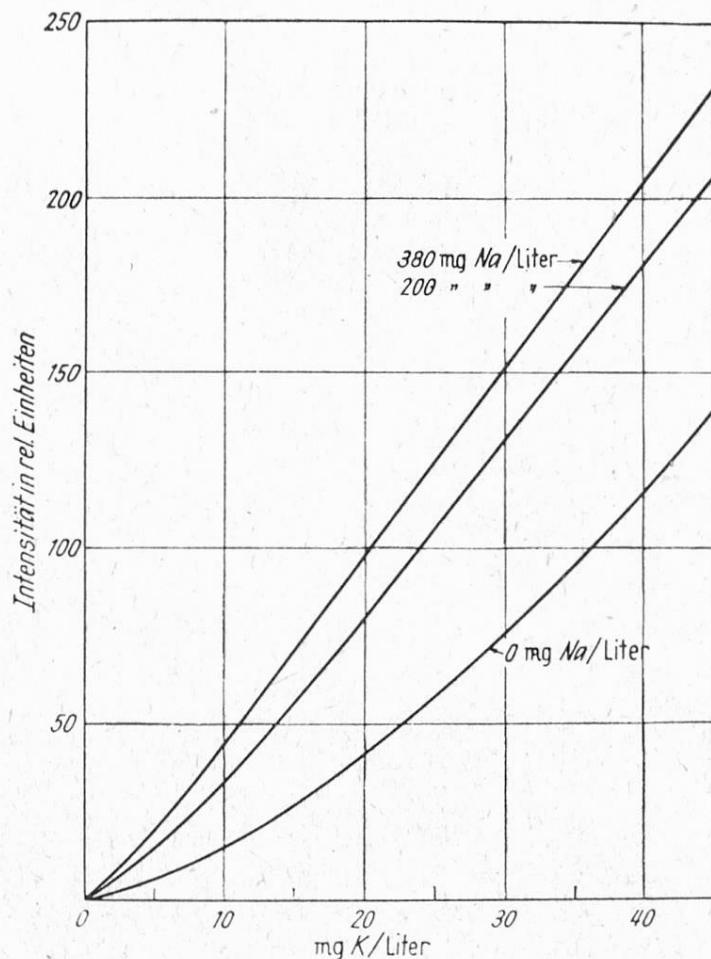


Abbildung 20
Kaliumeichkurven bei verschiedenen Na-Konzentrationen¹³

Die Abbildung 20 zeigt ein Beispiel für die schon wiederholt erwähnte Beeinflussung von Elementen in der Emissionsanalyse¹³. Die Abbildung zeigt die Eichkurven für Kalium in Gegenwart verschiedener Natriumkonzentrationen. Man sieht deutlich, wie die Intensität der Kaliumlinie sehr stark durch Natriumzusätze beeinflußt werden kann. Man kann sich dann helfen, daß man beide Elemente mit verschiedenen Linien gleichzeitig mißt oder durch das erwähnte Leitlinienverfahren.

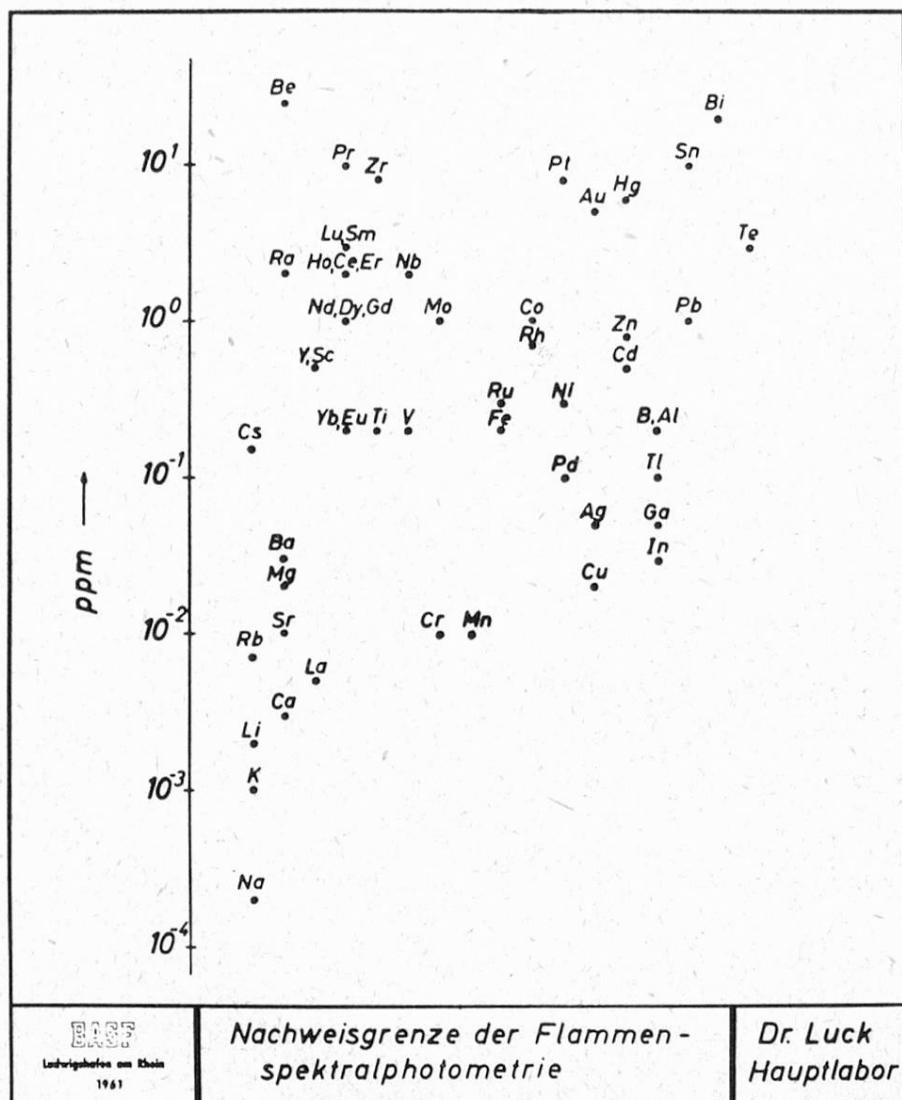


Abbildung 21

In der Abbildung 21 ist die Nachweisbarkeitsgrenze der Flammenpektrophotometrie für verschiedene Elemente zusammengestellt. Die Nachweisbarkeitsgrenze ist natürlich apparativ bedingt. In diesem nach Angaben der Firma Beckmann zusammengestellten Beispiel¹⁴ ist deutlich zu erkennen, daß die Nachweisbarkeitsgrenze von der Stellung des Elementes im periodischen System abhängt. Kleine Nachweisbarkeitsgrenzen bedeuten hohe Intensität der Spektrallinien. Die Systematik, die in dieser Abbildung zu erkennen ist, hängt damit zusammen, daß die Intensität der Spektrallinien mit der Änderung des Dipolmomentes des Senders zusammenhängt. Durch die Stellung im periodischen System ist die «Polarität» gegeben und damit die systematischen Intensitätsbeziehungen. Kleine Abweichungen können durch Verdampfungsbedingungen oder durch die benutzten Linien dieser Tabelle zustande kommen. Auch bei anderen Meßgeräten wird die relative Skala dieser Abbildung erhalten bleiben. Die Tabelle zeigt, daß die Flammenmethode bei recht kleinen Konzentrationen

eingesetzt werden kann. 1 ppm bedeutet bekanntlich 1 Teil auf eine Million. Es ist übrigens noch aus der Tabelle deutlich zu ersehen, welche glückliche Hand *Kirchhoff* und *Bunsen* hatten, als sie ihre Untersuchung gleich auf die Alkalimetalle anwandten. Die Anwendungsmöglichkeiten der Flammenanalyse sind recht groß. In der nächsten Tabelle sind einige der wichtigsten Gebiete, in denen Flammenmethoden mit Erfolg angewandt werden, zusammengestellt.

Anwendungsbeispiele der Flammenanalyse

1. Wasseranalyse
2. Boden- und Pflanzenanalysen
3. Abgasanalyse
4. Glas- und Zementanalysen
5. Treibstoffanalysen
6. Urananalyse
7. Lebensmitteluntersuchungen
8. Alkalibestimmungen in der Medizin
9. Gesteinsbestimmung für Geologie und Mineralogie
10. Reinheitsuntersuchungen bei Industrieprodukten
11. Kriminalistik

Im Bild 22 ist noch eine neue Entwicklung der Flammenspektroskopie gezeigt, das ist die Methode der atomaren Absorption¹⁵. Die beiden Gebiete der Emissionsspektroskopie und der Absorptionsspektroskopie verlangen allgemein verschiedene Methoden. Wegen der Kompliziertheit der auftretenden Fragen beherrscht im allgemeinen ein Labor nur eine der beiden Methoden. So kommt es, daß die Emissionsspektroskopiker und die Absorptionsspektroskopiker zwei getrennte Entwicklungen gegangen sind. Die Absorptionsspektroskopie nimmt für sich die mehr oder weniger haltbare Behauptung in Anspruch, daß sie genauer arbeiten kann. *Walsh* hat nun die nette Idee gehabt, die beiden Methoden, Emission und Absorption, zu vereinen. Er nutzt die Vorteile beider Verfahren geschickt aus. Die Abbildung 22 zeigt die Anordnung. Es wird in der links gezeigten Lampe, die eine Hohlkathode darstellt, das zu untersuchende Element zur Emission gebracht. Die Probe wird wie bei der Flamme normalerweise zerstäubt und in einen Brenner, der hier in einem Kasten untergebracht ist, in die Flamme hineingebracht. Es wird nun in einem rechts davon aufzustellenden Spektralapparat – es eignen sich hierzu alle normalen Spektralphotometer – die Absorption der in der Flamme befindlichen Analysensubstanz im Licht der Hohlkathodenröhre untersucht. Da die Lichtquelle hier nur die Emission des zu untersuchenden Elementes enthält, spricht diese Anordnung nur auf ein Element an. Die Methode hat daher den Vorteil, daß in den meisten Fällen Beeinflussungen durch Störpartner weniger eine Rolle spielen als bei der normalen Flammenmethode. Diese Methode der atomaren Absorption ist noch recht jung, und es bleibt abzuwarten, inwieweit sie sich in der Praxis durchsetzen wird.

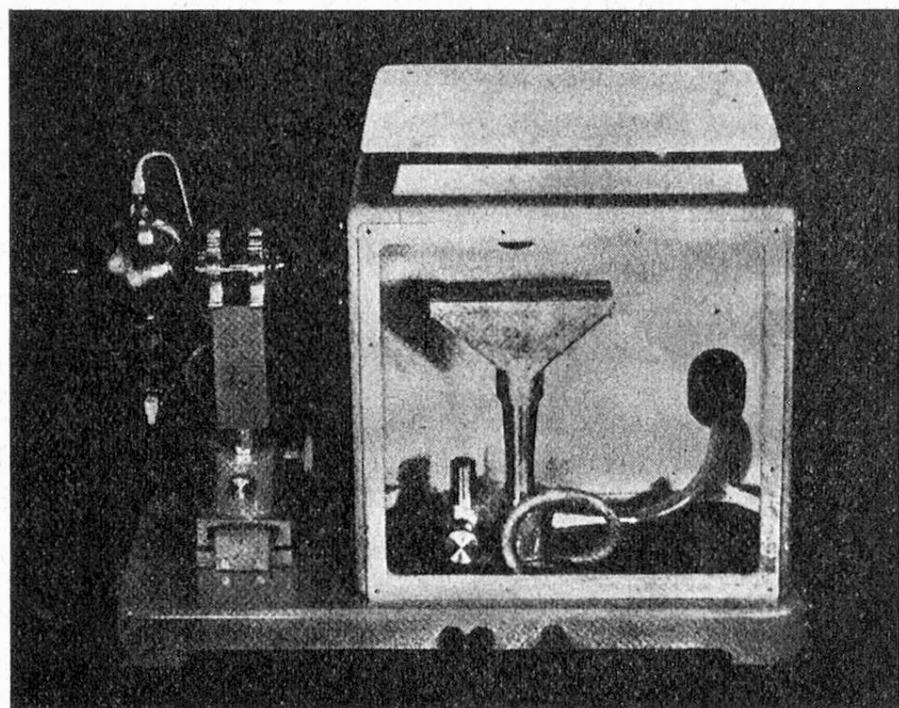


Abbildung 22
Zusatzeile zur «atomaren Absorption» (Fa. Hilger)
Links: Hohlkathode Rechts: Brenner mit Gehäuse

Literaturhinweise über Flammenspektroskopie

R. Hermann und C. Th. Alkemade, Flammenphotometrie, Verlag Springer 1960.
W. Schuhknecht, Die Flammenspektralanalyse. Die chem. Analyse Bd. 48, Verlag Enke 1961.

Linienbreiten

In den vorhergehenden Kapiteln haben wir an verschiedenen Beispielen gesehen, daß die Voraussage von *Kirchhoff* und *Bunsen*, daß die Spektroskopie unsere Kenntnisse beinahe ins Unbegrenzte ausdehnen wird, sich in vielen Richtungen bewahrheitet hat. Wenn man nur daran denkt, daß man mit einfachen Ausmessungen von Wellenlängen der Spektrallinien das Atommodell aufstellen konnte und Längenmessungen auf diese Weise bis in eine Größenordnung von 10^{-8} cm vornehmen konnte, so ist die Leistung der Spektroskopie wirklich sehr groß gewesen. Bald mußte man jedoch erkennen, daß unserem Wissensdurst Grenzen gesetzt sind. *Heisenberg* hat gezeigt, daß man das Plancksche Gesetz auch in folgender Weise anwenden muß. Bei allen Beobachtungen an Atomen müssen wir Meßsonden einsetzen. Meist sind das für atomare Systeme Lichtquanten. Jedes Lichtquant bedeutet aber für das Atom- system eine Störung. Hat die Störung eine Änderung der Periode um $\Delta \tau$ zur Folge, so muß nach *Heisenberg* das Plancksche Gesetz zu der sog. Unschärferelation ausgedehnt werden, die besagt, daß die Störung der Periode auch eine

Störung ΔE des Energieniveaus zur Folge haben muß, wobei die beiden Größen ΔE und $\Delta \tau$ durch die Beziehung verknüpft sind

$$\Delta E \cdot \Delta \tau \geq h \quad (10)$$

Hiermit ist unserem Vordringen in die Geheimnisse der Natur eine Grenze gesetzt, denn nach dieser Unschärferelation – Gleichung (10) – können wir nicht gleichzeitig etwa Energie und Periode eines Systems beliebig genau messen. Die Lebensdauer von angeregten Atomzuständen ist meist in der Größenordnung von 10^{-8} sec. Das bedeutet nach Gleichung (10), daß jedes Energieniveau nur um ein bestimmtes ΔE scharf beobachtbar ist. Eine Unschärfe des Energieniveaus um ΔE bedeutet aber eine Verbreiterung der Frequenz der Spektrallinien. So kann man mit der Ausmessung der Linienbreite der Spektrallinien die Unschärferelation kontrollieren bzw. die Lebensdauer von angeregten Zuständen quantitativ messen. Neben der Linienverbreiterung, die durch die Lebensdauer des Zustandes bedingt ist, gibt es noch einen anderen Grund der Linienverbreiterung, das ist der Dopplereffekt. Auch den Dopplereffekt kann

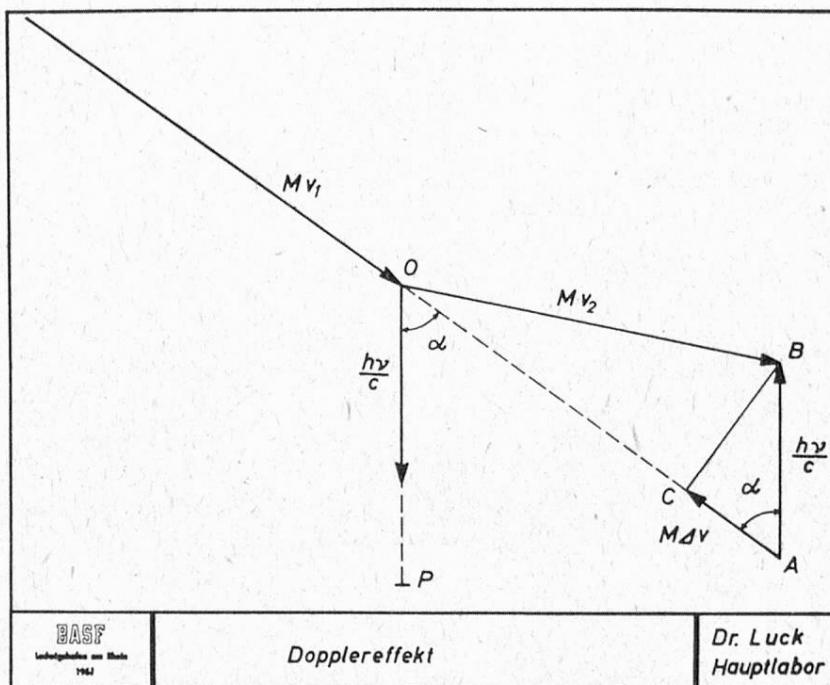


Abbildung 23
Vektorielle Deutung des Dopplereffektes¹⁷

man wiederum durch den Impulssatz verstehen. Es ist aus der Akustik bekannt, daß eine bewegte Schallquelle einen geänderten Ton am Orte eines Empfängers erzeugt. Aehnlich ist es nun in der Spektroskopie. Nach den Gesetzen der Elektrodynamik hat eine mit der Geschwindigkeit v bewegte Ladung einen Impuls von der Größe¹⁶

$$G = \text{Konst.} \cdot \frac{E}{c^2} \cdot v \quad (11)$$

Dehnen wir diese Beziehung auch auf das Feld eines Lichtquantes aus, so können wir für die Energie schreiben

$$E = h \cdot \nu$$

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichtes ist c , also ist für ein Lichtquant die Gleichung (11) zu schreiben

$$G = \frac{h \cdot \nu}{c} \quad (12)$$

Die Konstante der klassischen Elektrodynamik in Gleichung (11) hängt von der Geometrie der Ladung ab, sie ist hier 1 zu setzen. Nach Gleichung (12) nimmt bei der Emission eines Lichtquantes das Lichtquant einen Impuls $\frac{h \cdot \nu}{c}$ mit. Das aussendende Atom und das Lichtquant sind ein abgeschlossenes System. Auf dieses ist der Impulssatz anzuwenden. Der Impuls dieses Systemes muß konstant bleiben, das bedeutet, daß das Atom bei der Emission des Lichtes einen Rückstoßimpuls von der Größe $\frac{h \cdot \nu}{c}$ erleidet. In der Abbildung 23 ist dies durch die Strecke A-B gezeichnet. An der Stelle O soll das Atom, das mit einem Impuls $M \cdot v_1$ ankommt, ein Lichtquant $h \cdot \nu$ aussenden, die Strecke O-A hat die Länge des Impulses $M \cdot v_1$. Nach der Emission muß dann nach Vektoraddition der Impulse das Atom einen geänderten Impuls $M \cdot v_2$ und damit eine andere Geschwindigkeit $v_2 \neq v_1$ haben.

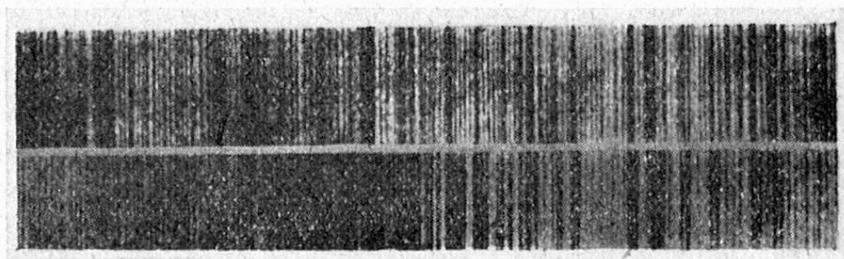


Abbildung 24
Verdopplung der Spektrallinien eines Doppelsterns
(nach Aufnahmen der Yerkes-Sternwarte)¹⁸

Die geänderte Geschwindigkeit nach der Emission bedeutet aber auch eine Änderung der kinetischen Energie des Atomes. Der Energiesatz muß auch erfüllt sein; das bedeutet, daß die Energie, die ein bewegtes Atom aussendet, geändert sein muß. Eine quantitative Durchrechnung der Abbildung zeigt, daß bei der Emission aus einem bewegten Atom eine Frequenzverschiebung $\Delta \nu$ sich ereignen muß, wobei $\Delta \nu$ gegeben ist durch die Größe

$$\Delta \nu = h \cdot \nu \cdot \frac{v}{c} \cdot \cos \alpha \quad (13)$$

Diese durch den Dopplereffekt verursachte Frequenzverschiebung spielt in der Astronomie eine große Rolle. Als Beispiel ist in der Abbildung 24 das Spektrum des Sternes Zeta im Sternbild des Großen Bären gezeigt. Hierbei beobachtet man, daß die Linien des oberen einfachen Spektrums dieses Sternes periodisch aufspalten (siehe unteres Spektrum der Abbildung 24). Als Erklärung

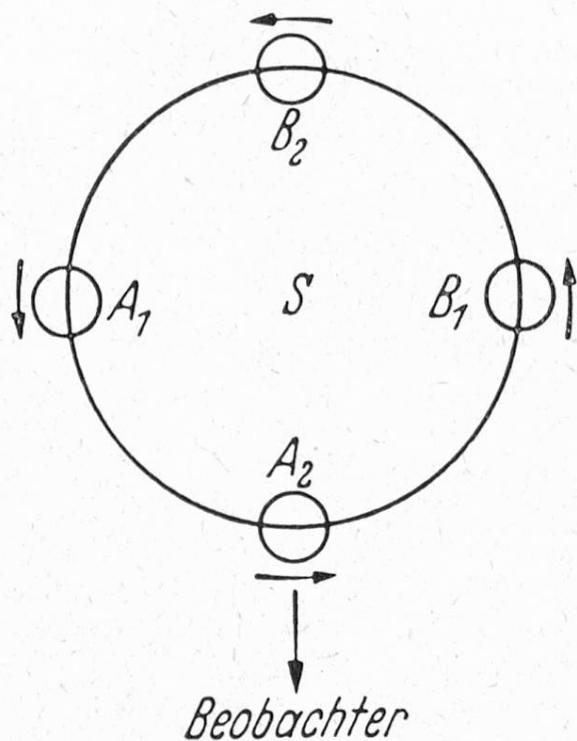


Abbildung 25
Bewegungsverhältnisse in einem Doppelsternsystem¹⁸

nimmt man an, daß es sich in Wirklichkeit um einen Doppelstern handelt, bei dem zwei einzelne Sterne um einen gemeinsamen Schwerpunkt rotieren (siehe Abb. 25). Das obere Spektrum ist nun in der Phase aufgenommen, bei der der vordere Stern den hinteren verdeckt, während das untere Spektrum in einem Fall gezeigt wird, in den der eine Stern sich von uns weg bewegt und der andere sich auf uns zubewegt. Daher ist die eine Linie nach rot verschoben und die andere nach violett.

Der Dopplereffekt bringt unsere Kenntnisse des Makrokosmos ebenfalls beinahe in unbegrenzte Weiten. Aus Intensitätsmessungen können wir die Entfernung von Sternen abschätzen. Man konnte auf diese Weise Entfernungsmessungen auf optischem Wege bis zu 220 Millionen Lichtjahren durchführen. Ein merkwürdiges experimentelles Ergebnis ist nun, daß alle Sterne – je weiter sie sich von uns befinden – eine umso größere Rotverschiebung der Spektrallinien aufweisen. Nimmt man nun an, daß diese Rotverschiebung durch den Dopplereffekt verursacht ist, so kann man das in der nächsten Abbildung 26 gezeigte Diagramm aufzeichnen. Hier ist die Geschwindigkeit, mit der der einzelne

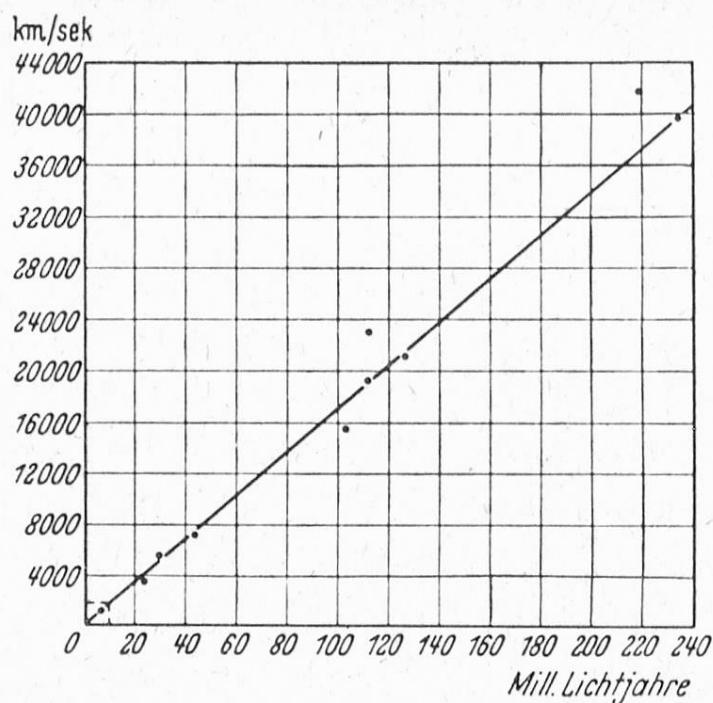


Abbildung 26

Sterngeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Entfernung¹⁸

Stern sich von uns fortbewegt, gegen seine Entfernung aufgetragen. Man erhält hierbei eine gute Gerade. Es gilt nun in der Physik das Grundgesetz, daß die Lichtgeschwindigkeit $c = 300\,000$ km/sec die oberste Grenze für alle erreichbaren Geschwindigkeiten darstellt. Wenn nun die Gerade der Abbildung zu extrapolieren wäre, so bedeutet das, daß ein Stern, der sich in einer Entfernung von 9 Milliarden Lichtjahren von uns befindet, Lichtgeschwindigkeit haben müßte. Diese Entfernung von 9 Milliarden Lichtjahren wird daher als größtmögliche Ausdehnung des endlichen Weltalls angenommen. Interessant ist, daß diese Zeit von einigen Milliarden Jahren auch bei geologischen Altersbestimmungen mit der Isotopenmethode eine gewisse Rolle spielt, so daß diese Betrachtung nicht nur reine Phantasie zu sein scheint. Was die Unschärferelation für den Mikrokosmos bedeutete, bedeutet diese Bestimmung der Endlichkeit des Weltalls für den Makrokosmos. Wenn auch also die Voraussagen von *Kirchhoff* und *Bunsen* in einer frappierenden Weise erfüllt worden sind, so geben doch diese beiden Gesetze die Grenzen an, bis zu denen der menschliche Geist vordringen kann.

Als weitere Anwendung des Dopplereffektes sei die Temperaturmessung genannt. Denn auch die ungeordnete Bewegung der Atome verursacht einen Dopplereffekt ihrer Spektrallinien, und zwar gibt es eine Verbreiterung nach kurzwelliger und langwelliger Seite. Die Berechnung mit Hilfe des Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes führt dann zu einer Intensitätsverteilung einer Spektrallinie nach folgender Gleichung:

$$J(\nu) = \sqrt{\frac{M c^2}{2\pi R T \nu^2}} \cdot e^{-\frac{M c^2}{\nu_0^2} (\nu - \nu_0)^2} \quad (14)$$

Durch Bestimmung der Linienbreite kann hiermit die Temperatur T eines Gases bestimmt werden.

Molekülspektren

Anschließend möchten wir auf die Spektren der Moleküle eingehen. Im Bild 27 ist als Beispiel das Spektrum des Joddampfes gezeigt. Während nun bei Atomspektren sehr scharfe Linien mit einer Breite von etwa 1 \AA auftreten, haben wir hier im Falle eines Molekülspektrums eine breite Bande mit einer

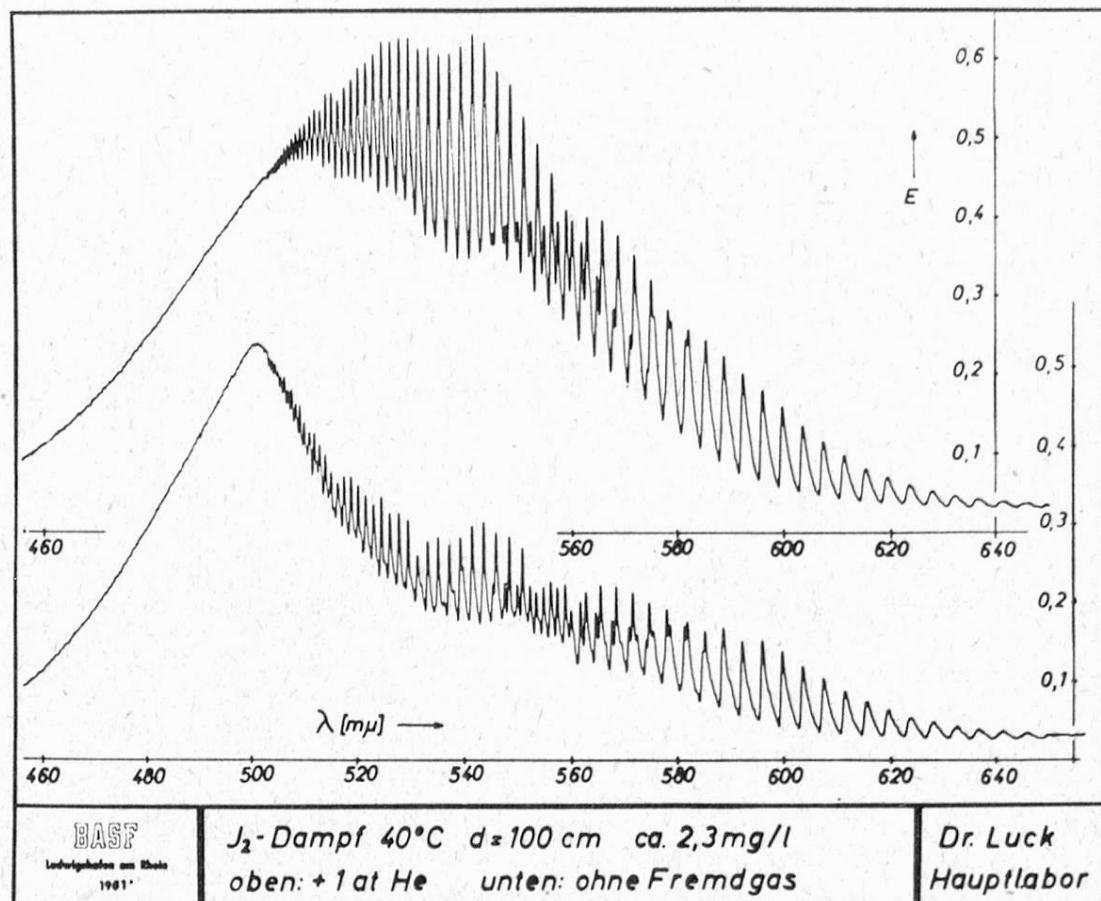


Abbildung 27

Breite von einigen 100 \AA , die zusätzlich noch eine vielfache Feinstruktur aufweist. Bekanntlich kommt diese Feinstruktur durch die Freiheitsgrade der Rotation und Schwingung der Molekülteile gegeneinander zustande. Auch die Rotation und Schwingung innerhalb eines Moleküls wird wieder durch das Plancksche Gesetz beherrscht. Mit ihm kann man die Molekülspektren wiederum vollständig deuten und durch seine Anwendung wertvolle Kenntnisse des Molekülbaues erhalten. In Bild 28 ist als Beispiel die Verteilung der spektralen Banden des Salzsäuremoleküls¹⁹ gezeigt. Im kurzweligen Bereich treten die breiten Banden, die wir am Beispiel des Jodes gesehen haben, auf. Geht man weiter ins Langwellige, so treten im Bereich von 1 \mu bis 10 \mu die sog. Schwingungsbanden



Abbildung 28

Uebersicht über das Absorptionsspektrum des HCl, also eines heteropleraen zweiatomigen Moleküles. Im Ultraroten liegen drei aus Spektrallinien zusammengesetzte Banden, im Ultravioletten mehrere nicht in Linien aufgelöste Banden¹⁹

auf, während oberhalb noch feine Linien auftreten, die der Rotation der Molekülteile zugeschrieben werden. Durch Anwendung des Planckschen Gesetzes kommt man dann zu einer Formel für die optischen Frequenzen, die auf Grund der Änderung der Rotationsstruktur auftreten können. Wir erhalten die Formel

$$\nu_{\text{opt.}} = \frac{J \cdot h}{4\pi^2 \cdot m \cdot r^2} \quad (15)$$

J ist die Rotationsquantenzahl, die sich um eine Einheit ändern darf. Diese einschränkende Bedingung hängt wiederum mit dem Drehimpulssatz zusammen; das Lichtquant nimmt einen Drehimpuls von der Größe $\frac{h}{2\pi}$ mit, daher kann der Rotationszustand eines Moleküls sich bei Absorption oder Emission von Licht nur um eine Einheit ändern, weil auch der Drehimpuls der Rotationsbewegung in einem Molekül sich nur um die Größe $\frac{h}{2\pi}$ ändern kann. In dieser Formel (15)

steht der Abstand r zwischen den Atombestandteilen eines Moleküls. Mit Hilfe der Rotationsspektren können daher die Feinheiten der Molekülabstände sehr genau gemessen werden. Bei mehratomigen Molekülen kann außerdem aus dem Spektrum die Lage der Trägheitsachsen und damit die Struktur des Moleküls recht gut identifiziert werden.

Neben der Rotation können die Atombestandteile eines Moleküls noch gegeneinander schwingen. Diese Schwingung ist ebenfalls eine periodische Bewegung und unterliegt dem Planckschen Gesetz. Es kommen wiederum diskrete Spektrallinien vor, bei denen sich wiederum der Schwingungszustand während der Absorption oder der Emission von Licht nur quantenhaft ändern kann. Man kann in diesem Fall die auftretenden Schwingungsfrequenzen ν_s rein klassisch berechnen. Wir erhalten dafür die Formel:

$$\nu_s = n \cdot \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (16)$$

k ist hierbei die sog. Bindungskonstante, m die schwingende Masse und n = 1,2... k gibt ein Maß für die Valenzkraft der Atomteile eines Moleküls und gibt auf

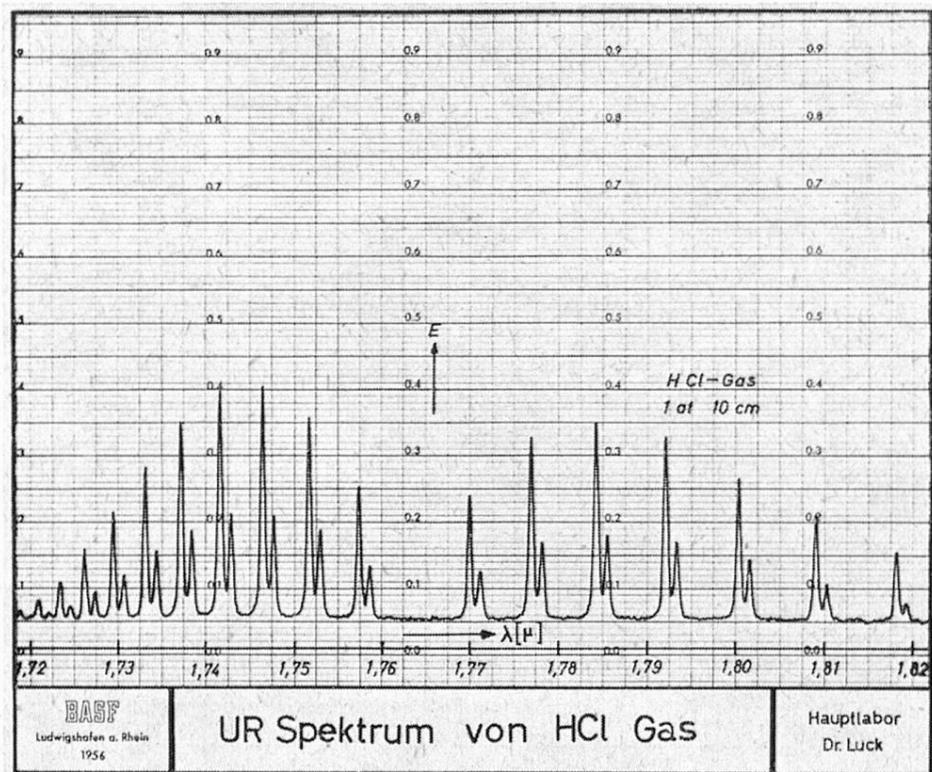


Abbildung 29

diese Weise einen direkten Zusammenhang zwischen dem Spektrum und den chemischen Eigenschaften eines Moleküls. Aendert sich nun der Schwingungszustand eines Moleküls durch Emission oder Absorption, so kann sich gleichzeitig der Rotationszustand ändern. Deshalb haben wir, wie Bild 29 am Beispiel des HCl-Spektrums zeigt, eine Aufspaltung einer Schwingungsbande durch die Rotationsübergänge²⁰. Die Aufspaltung jeder Linie in 2 Linien unterschiedlicher Intensität entsteht hierbei durch die beiden Chlorisotope Cl³⁵ und Cl³⁷. Etwas näher können wir dieses Zustandekommen beschreiben durch die Betrachtung der Energieniveaus. Im Bild 30 sind zwei verschiedene Schwingungsenergieniveaus J" und J' aufgetragen, jedes Schwingungsniveau ist aufgespalten in 10 verschiedene Rotationszustände. Aendert sich nun der Schwingungszustand durch Emission von Licht von J' auf J", so kann gleichzeitig der Rotationszustand sich um eine Einheit ändern. Die eingezeichneten senkrechten Linien geben die nach dem Drehimpuls erlaubten Uebergänge bei Aenderung der Schwingungsquantenzahl um 1 und gleichzeitigen Aenderung der Rotationsquantenzahl um 1²¹.

Diese Feinstruktur kann für die Theorie des Molekülbaues wertvolle Hinweise geben. Sie ist jedoch nur im Gaszustand beobachtbar. Bei hohen Drucken und erst recht in einer Flüssigkeit wird die Feinstruktur einer solchen Schwingungsbande vollständig verwischt. In Bild 31 ist dem HCl-Dampf etwas Dimethyläther zugesetzt, und wir sehen, daß vollständige Verschmierung der

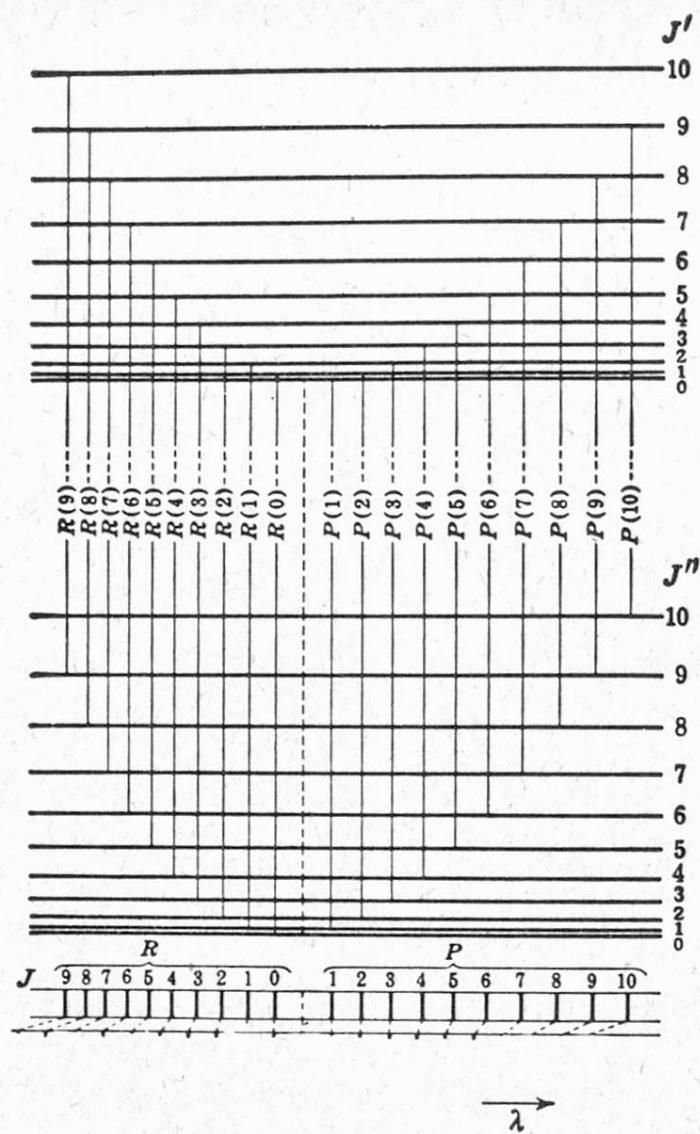


Abbildung 30
Schwingungsrotationsübergänge
Unten Spektren mit P- und R-Zweig²¹

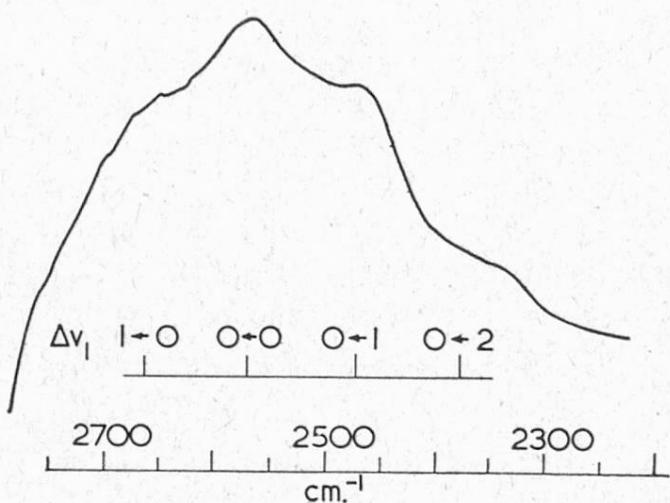


Abbildung 31
HCl-Bande unter Zusatz von Dimethyläther²²

Feinstruktur der Bande durch die Störung²², die die HCl-Moleküle bei Begegnungen mit Aethermolekülen erleiden, eintritt*. Mit derartig verschmierten Banden arbeitet man meistens heute in der Ultrarotspektroskopie, da man in den meisten Fällen Lösungen oder sogar Substanzen im festen Zustand untersucht.

Ultrarotspektroskopie

Die Ultrarotspektroskopie ist heute aus keinem größeren analytischen Laboratorium mehr wegzudenken. Kaum wird ein Chemiker heute noch eine Konstitutionsermittlung ohne die wertvolle Hilfe des Ultrarotspektrums durchführen wollen. Die Möglichkeit der Konstitutionsermittlung ergibt sich daraus, daß zunächst, wie oben gezeigt, in den Schwingungsfrequenzen die Kraftkonstante der chemischen Bindung eingeht, die also spezifisch von der chemischen Konstitution abhängt, anderseits haben wir aber verschiedene Freiheitsgrade der

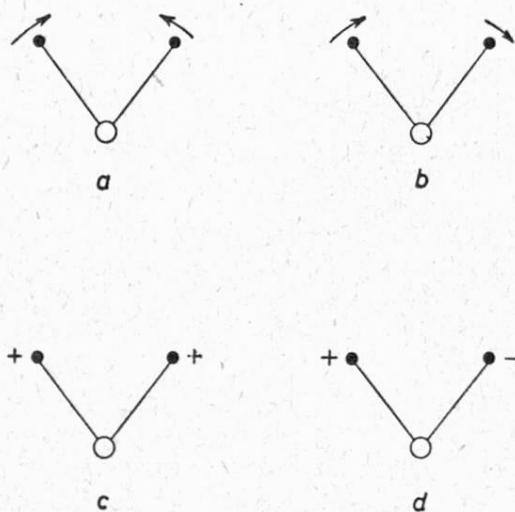


Abbildung 32

Die Bewegungsformen verschiedener Knickschwingungen der CH₂-Gruppe²³

a Deformationsschwingung b Schaukelschwingung c Nickschwingung d Torsionsschwingung. Pfeile bedeuten Bewegung in der Zeichenebene, + und — senkrecht dazu O C-Atom ● H-Atom

Schwingung je nach Konstitution. Als Beispiel sind in Bild 32 vier verschiedene Schwingungsmöglichkeiten der CH₂-Gruppe gezeigt. Die Wasserstoffatome können im Falle a gegeneinander scherenartig schwingen. Sie können beide (b) in gleicher Richtung um die Achse schwingen. Sie können in den unteren Bildern senkrecht zur Zeichenebene in Phase oder in 180° Phasenunterschied schwingen. Je nach Konstitution sind nun in jedem Molekülteil verschiedene Anzahlen von derartigen Schwingungen möglich, so daß wir zunächst empirisch

* Ueber die Ursache dieses Verschwindens der Feinstruktur vgl. S. 26 f.

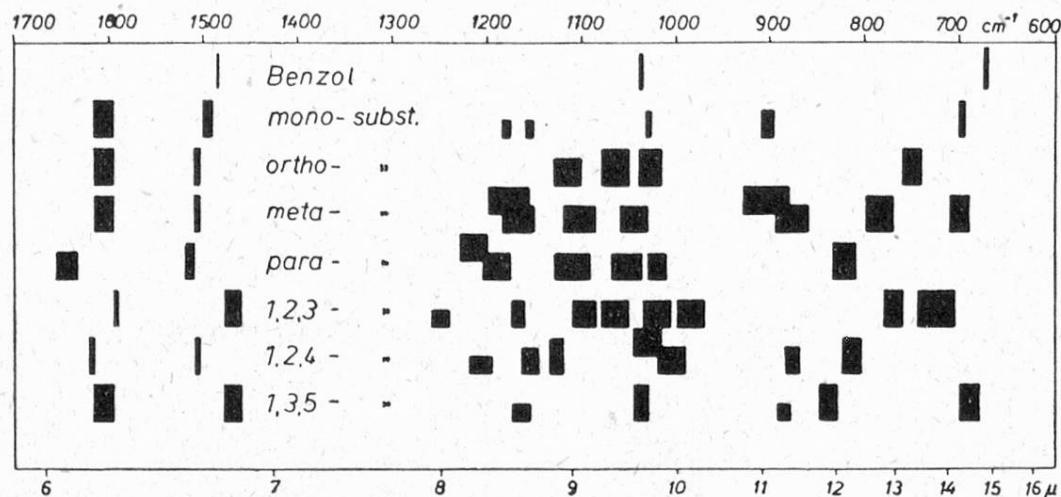


Abbildung 33

Charakteristische Banden des substituierten Benzolrings zwischen 6 und 15 μ
(nach McMurry und Thornton²³)

eine Wellenlängenzuordnungstafel für chemische Gruppen aufstellen können. Ein solches Beispiel ist in Bild 33 für die substituierten Benzolringe gezeigt. Je nachdem, ob wir monosubstituierte Benzolmoleküle vor uns haben oder disubstituierte bzw. trisubstituierte, treten je nach Lage der Substituenten verschiedene Banden auf, und wir haben so ein elegantes und schnelles Verfahren festzustellen, wo bei einer chemischen Reaktion Substituenten an den Benzolring herangegangen sind. Aehnliche Tafeln lassen sich nun für alle Molekülgruppen

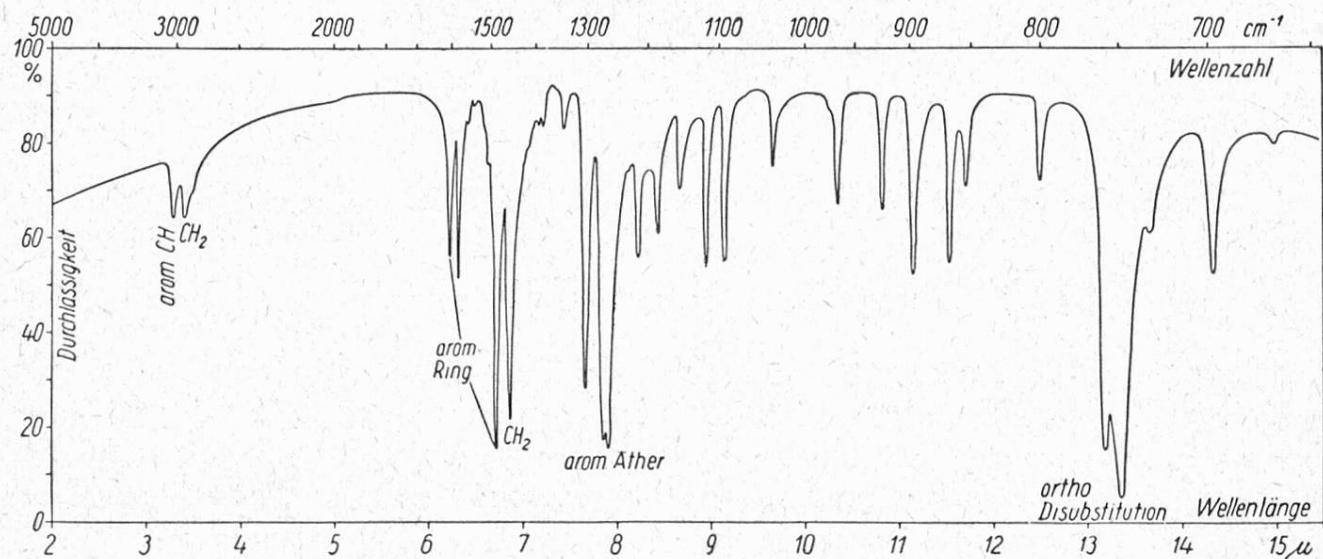


Abbildung 34

Ultrarotspektrum von Xanthen als Beispiel einer spektroskopischen Konstitutionsaufklärung²³

aufstellen. Sie sind heute ein wertvolles Hilfsmittel der Chemie geworden. Als Beispiel einer Konstitutionsermittlung zeigt die Abbildung 34 das Ultrarotspektrum des Xanthens. An den Hauptbanden sind die für sie spezifischen Gruppen angeschrieben, so daß man dann aus der Lage der beobachteten Banden das Molekül konstruieren kann. Für eine vollständige Konstitutionsaufklärung ist oft anzuraten, das hypothetisch angenommene Molekül zu synthetisieren und sein Spektrum mit der unbekannten Substanz zu vergleichen.

Neben der Konstitutionsbestimmung ist aber das Ultrarotspektrum auch ein wertvolles Hilfsmittel für quantitative Analysen. Man kann mit hoher Genauigkeit Konzentrationsbestimmungen durchführen. Als nächstes Beispiel zeigt die Abbildung 35 das Spektrum eines Gases, das Spuren Aethylen enthält²⁴. Das Gas wurde mit einer Küvette von 40 m Schichtdicke untersucht. Man kann auf diese Weise Mengen bis zu 60 ppb Aethylen nachweisen, wobei 1000 ppb = 1 ppm entsprechen. Dieses Beispiel ist allerdings als besonders günstig herausgesucht worden. Im allgemeinen sind die Bandenintensitäten aller Ultrarotbanden im Grundschwingungsgebiet von ähnlicher Größenordnung. Auf diese Weise können Konzentrationsbestimmungen im allgemeinen nur mit einer Genauigkeit von etwa 0,5 % durchgeführt werden. Nur in Sonderfällen kann man höhere Genauigkeit mit dem Ultrarotspektrum erreichen.

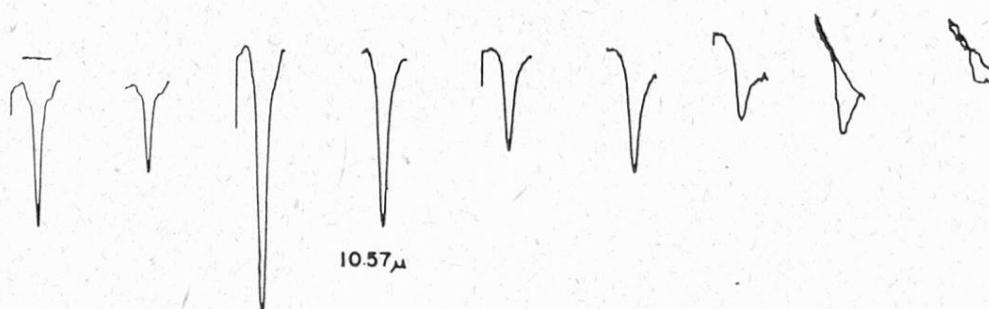


Abbildung 35

Konzentration:	16 ppm	8 ppm	4 ppm	2 ppm	1 ppm	500 ppb	250 ppb	125 ppb	60 ppb
Skalen Factor	IX	IX	5X	5X	5X	10X	10X	20X	20X
Federgeschwindigkeit	1100	1100	350	350	350	150	150	50	50
Auflösung	980	980	980	980	980	1000	1000	2000	2000

Aethylen
40 Meter Schichtdicke²⁴

Literaturhinweise über Ultrarotspektroskopie

W. Brügel, Einführung in die Ultrarotspektroskopie, Verlag Steinkopf.

L. Bellamy, Ultrarotspektrum und chem. Konstitution, Verlag Steinkopf 1955.

H. Hoyer, Ultrarotspektroskopie in Houben-Weyl, Bd. 3/2, S. 795.

Ullmann, Encyklopädie der techn. Chemie, Bd. 2/1, S. 236 (1961).

Ultraviolettspektren

Nachdem wir nun einige Einzelheiten aus dem Gebiet der Rotations- und Schwingungsspektren ins Gedächtnis zurückgerufen haben, möchten wir noch etwas eingehen auf die im ultravioletten Spektralbereich auftretenden Elektronenbanden. Erinnern wir uns an das Energieniveauschema der Atome, wie es

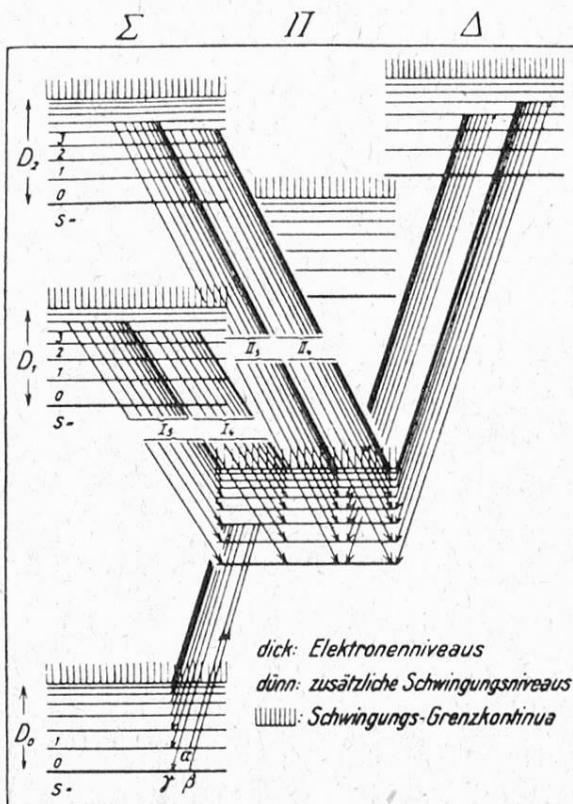


Abbildung 36
Durch Schwingungsniveaus modifiziertes Energieschema
der Elektronenzustände eines Moleküls²¹

im ersten Kapitel gezeigt worden ist (vgl. Abb. 6). In einem Molekül kann man sich nun ein ähnliches Energieschema vorstellen, nur mit dem Unterschied, daß jeder der vielen beim Atom auftretenden angeregten Zustände noch modifiziert wird durch eine Reihe von verschiedenen Schwingungsmöglichkeiten, so daß wir für ein Molekül ein Schema, wie es in der Abbildung 36 gezeigt ist, erhalten²¹. Jedes Schwingungsniveau dieser Abbildung spaltet nun nochmals auf in verschiedene Rotationsniveaus (vgl. Abb. 37). Zeichnen wir in der Abbildung 37 vergrößert einen einzelnen Übergang etwa von dem Π - zum Σ -Zustand auf, so sehen wir, daß dieser einzelne Elektronenübergang durch viele einzelne Linien spezifiziert ist²¹. Jedes Schwingungsniveau 0, 1, 2 usw. hat noch viele Rotationsniveaus. Auf diese Weise kann eine Molekülbande mehrere 10 000 einzelne Spektrallinien besitzen. Das oben gezeigte Beispiel der Joddampfbande ver-

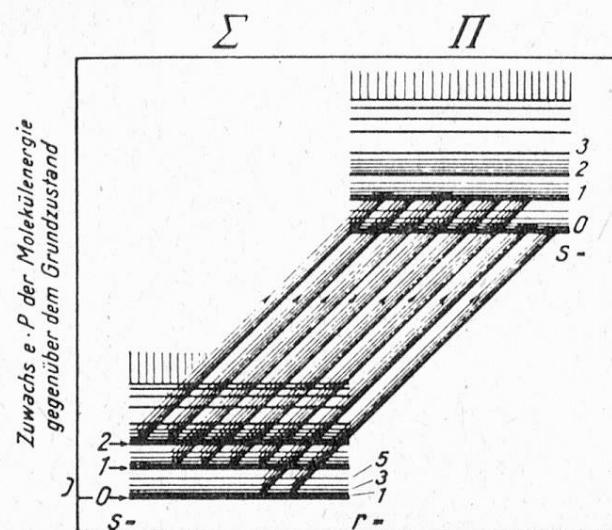


Abbildung 37

Elektronenübergang mit Schwingungs- und Rotationsfeinstruktur eines Moleküls²¹

mittelt zum Beispiel durch die Grenze der Auflösung nur die Feinstruktur des Schwingungsniveaus (vgl. Abb. 27). Jede dieser dort zu sehenden einzelnen Linien ist in Wirklichkeit eine Schwingungsbande mit nicht aufgelöster Feinheit von Rotationslinien. Joddampf hat etwa 60 000 Spektrallinien in der gezeigten Bande. Diese Vielheit der Linien konnte wesentliche Aussagen über die Molekülstruktur bringen.

Der Theorie machte die Quantennatur der Materie zunächst einige Schwierigkeiten; für den Experimentator brachte sie jedoch die Erleichterung, daß die für die Theorie notwendigen Informationen meist nur durch Wellenlängenmessungen gebracht werden konnten. Die Wellenlängenmessung ist jedoch relativ einfach. Die chemische Analytik und eine Reihe von Fragen, besonders das Gebiet der Ultraviolettspektren benötigt jedoch quantitative Intensitätsmessungen. Diese sind ungleich schwieriger durchzuführen als die reinen Wellenlängenmessungen. Wir möchten auf dieses Gebiet der quantitativen Messungen und die hierzu notwendigen Beziehungen etwas näher eingehen. Die notwendige Genauigkeit für quantitative Messungen konnte eigentlich erst durch die Einführung von Photozellen in die Spektralphotometrie erreicht werden. Hier hat in Zürich Professor *von Halban* in den 20er Jahren wahrhafte Pionierarbeit zusammen mit seinen Schülern geleistet²⁵⁻²⁶. Er konnte zeigen, daß Photozellen in Substitutionsverfahren und Kompensationsverfahren Messungen von hoher Reproduzierbarkeit in der Größenordnung von Promillen erlauben. In der Abbildung 38 ist eine Photozellenanordnung, wie sie von *Kortüm* im von Halbanschen Institut entwickelt worden ist, als Beispiel gezeigt²⁶. Das Licht der durch den Spalt S kommenden Lichtquelle wird durch eine Scheibe Q in zwei Wege geteilt. Ein Teil fällt auf die Vergleichszelle Z₂, während das Meßlicht auf die Zelle Z₁ trifft. Zunächst wird im Meßstrahlengang die Lösung

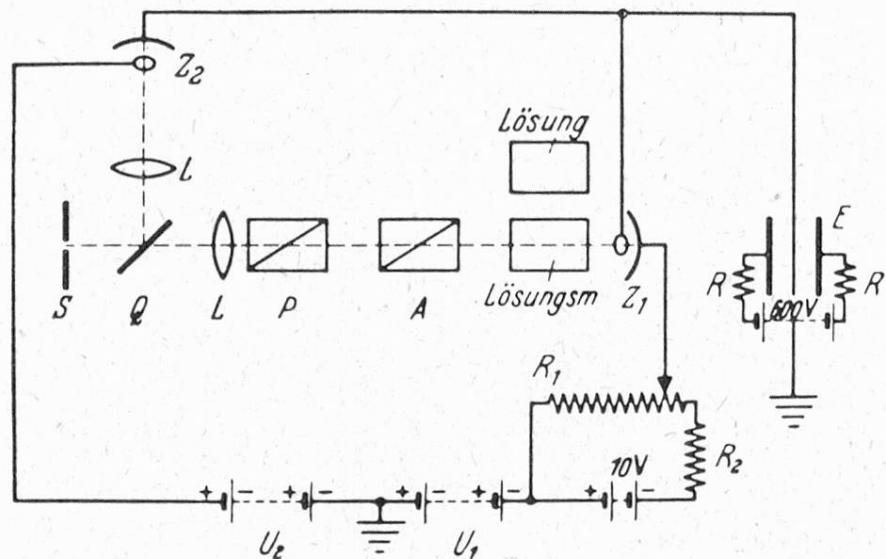


Abbildung 38
Schema einer Zweizellen-Substitutionsmethode²⁶

gemessen, dann das reine Lösungsmittel. Durch einen Polarisator P und Analyseator A kann ich nun in dem Meßstrahlengang die Lichtintensität im Falle des reinen Lösungsmittels so lange schwächen, bis ich gleiche Intensität in der Photozelle Z_1 erhalte, die die Lösung hindurchläßt. Die beiden Photozellen werden elektrisch auf 0 kompensiert. Durch dieses Verfahren kann man Schwankungen der Lichtquelle eliminieren. Als Nullmethode kann die Linearis-

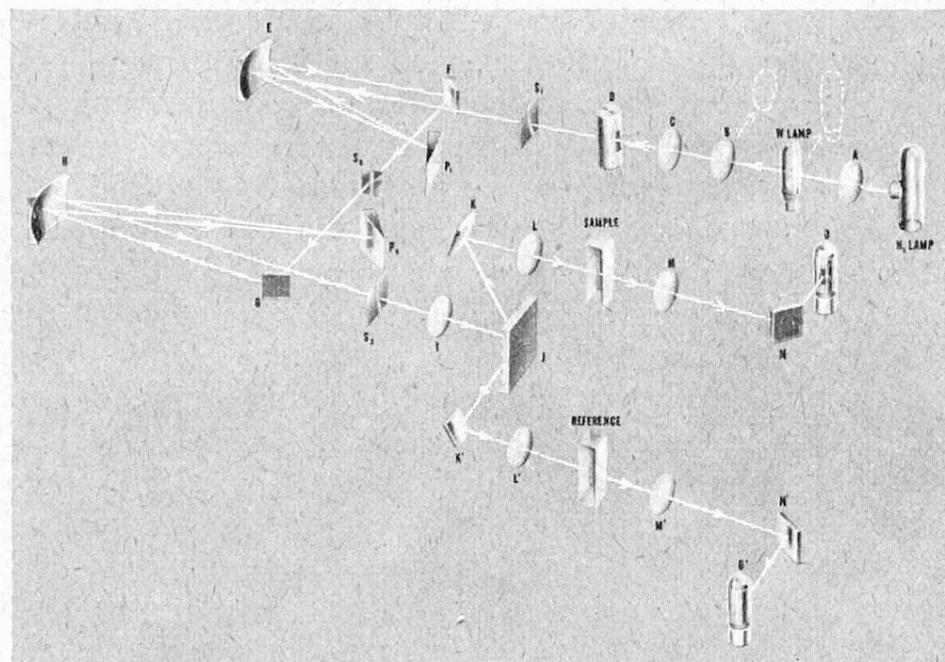


Abbildung 39
Optische Anordnung des Cary-Spektralphotometers²⁷, Modell 15

tät der Photozellen und ihre spektrale Abhängigkeit umgangen werden. Auf diese Weise kann eine hohe Genauigkeit erhalten werden. Nach diesem Prinzip arbeiten eigentlich heute die meisten Photometer. Meist werden allerdings Lösungsmittel und Lösung in beiden Strahlenwegen gleichzeitig aufgenommen, was gewisse Vorteile – vor allem in der Schnelligkeit der Analyse – hat. In Bild 39 ist als Beispiel ein modernes Ultraviolettgerät gezeigt. Hier wird das Licht durch zwei Prismen doppelt spektral gereinigt, das ist wichtig, weil für quantitative Messungen das Streulicht, das ein einzelner Monochromator noch durchläßt, sehr störend werden kann.

Für Intensitätsmessungen spielt eine große Rolle das sog. Lambertsche Gesetz. Man kann es recht anschaulich durch die folgende Abbildung 40 ableiten.

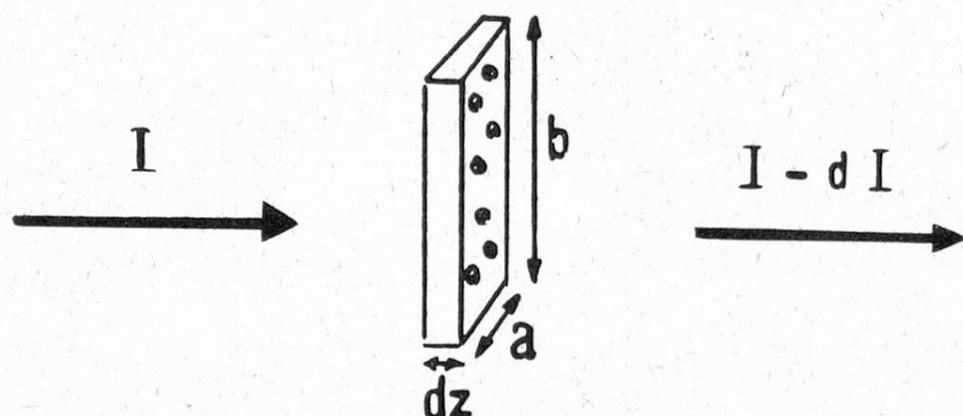


Abbildung 40

Wenn ich eine Lichtintensität I durch eine Schicht der Dicke dz hindurchgehen lasse, so wird hierin durch vorhandene Moleküle von der Intensität der Bruchteil dI absorbiert werden. Die Größe der Absorption kann ich nun abschätzen, indem ich einfach annehme, daß sich die Moleküle wie Zielscheiben verhalten. Die Absorption hängt dann einfach ab von der Fläche der einzelnen Moleküle im Verhältnis zur Gesamtfläche des Lichtbündels. Ich kann dann sofort hinschreiben, daß die Gesamtzahl der Moleküle in der Schicht von der Dicke dz und den Kantenlängen a und b gegeben ist durch N mal dem Volumen der Schicht $a b dz$, wobei N die Zahl der Moleküle pro cm^3 sein soll. Die Fläche eines Moleküls ist πr^2 , dann kann ich also schreiben:

$$\frac{dI}{I} = \frac{\pi r^2 N a b d z}{a \cdot b} \quad (17)$$

Die von den Molekülen besetzte Fläche in der Schicht dz hat die Größe $\pi r^2 N a b d z$, die Gesamtfläche ist $a \cdot b$. Durch diesen Quotienten der Gleichung (17) ist der Intensitätsverlust dI abgeleitet²⁸. Durch Integration erhält man dann das Lambertsche Gesetz:

$$I = I_0 \cdot e^{-\pi r^2 N z} = I_0 \cdot e^{-\varepsilon N z} \quad (18)$$

Für die Größe πr^2 führt man den Extinktionskoeffizienten ε ein. Versuchen wir einmal, ob dieser Ansatz sinnvoll ist. Die Radien der Atome liegen in der Größenordnung von 10^{-13} cm bis 10^{-8} cm. 10^{-8} als Durchmesser eines Atomes, 10^{-13} die Größenordnung des Radius der Protonen und Elektronen. Wenn man das in die Gleichung (18) einsetzt, erhält man als Grenzen für die Extinktionskoeffizienten – wenn hierbei Konzentrationen in Mol/Liter angegeben werden – folgende Größenordnung:

$$10^{-13} \text{ cm} < r < 10^{-8} \text{ cm}$$

$$2 \cdot 10^{-5} < \varepsilon \left(\frac{1}{\text{Mol. cm}} \right) < 2 \cdot 10^{+5}$$

Da der Radius um 5 Zehnerpotenzen variiert, variiert der Extinktionskoeffizient um 10 Zehnerpotenzen. Vergleicht man nun diese abgeschätzten Werte mit dem Experiment, so können wir bestätigen, daß 10^5 die Größenordnung der Extinktionskoeffizienten der UV-Banden organischer Moleküle darstellt, und 10^{-5} ist die Größenordnung des Absorptionskoeffizienten von Wasser für γ -Strahlen, wobei also bei γ -Strahlen für die Absorption die Wirkungsdurchmesser der Elementarbausteine maßgebend sind. Diese Ueberlegung bringt eine anschauliche Beziehung zu den Extinktionskoeffizienten, die wahre Naturkonstanten für jeden Stoff darstellen. Zu beachten ist nun, daß dieses Lambertsche Gesetz nur für monochromatisches Licht gilt. Monochromatisches Licht kann man aber nie erzeugen. Man hat bei jedem Spektralapparat eine endliche Spaltbreite bzw. Bandbreite bei Filtern, also eine Reihe von Wellenlängen. In diesem Fall muß man über die Intensität verschiedener Wellenlängen summieren. Wir haben also die Gleichung²⁸:

$$I = \sum_{\lambda} I_{\lambda} = \sum_{\lambda} I_{0\lambda} e^{-\varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot z} \quad (19)$$

Wenn anstelle der Summe nur eine einzelne e-Funktion dasteht, kann ich durch Logarithmieren eine einfache lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus der Intensität und dem Produkt aus Konzentration c und der Schichtdicke z erhalten. Bei polychromatischem Licht bekomme ich aber durch Logarithmieren der Intensität keine derartige lineare Beziehung mehr. Diese lineare Beziehung ist aber für das Lambertsche Gesetz Voraussetzung. Anstelle dessen ist die Extinktion

$$E = \log \frac{I_0}{I} = f(\varepsilon \cdot c \cdot z) \quad (20)$$

Die Extinktion E ist jetzt irgendeine Funktion der Teilchenzahl, also von dem Produkt Konzentration mal Schichtdicke. In vielen Fällen ist die Extinktion konstant, wenn ich das Produkt Konzentration mal Schichtdicke $c \cdot z$ konstant halte, aber die Faktoren beliebig variiere. Das ist das sog. Beersche Gesetz.

Wenn es nicht gültig ist, ist der Extinktionskoeffizient ϵ noch eine Konzentrationsfunktion. Das deutet dann darauf hin, daß das chromophore System irgendwelche Wechselwirkungen mit den Nachbarn erhält, die konzentrationsabhängig sind.

Ein derartiges Beispiel war gezeigt an dem Bild 27 des Joddampfspektrums. Im oberen Teil der Abbildung 27 war zu dem Joddampf noch Helium hinzugegeben. Man sieht an der Abbildung, daß die Banden durch Heliumzusatz sehr stark ansteigen. Im folgenden wollen wir diesen Fremdgaseffekt auf das Jodspektrum näher erläutern. Versuchen wir zunächst, den Extinktionskoeffizienten des Joddampfes möglichst monochromatisch zu messen. Wir benutzen hierzu die grüne Quecksilberlinie als Lichtquelle und haben die Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit von dem Produkt Konzentration mal Schichtdicke $N \cdot z$ aufgenommen. Der Extinktionskoeffizient, also der Logarithmus des Intensitätsverhältnisses sollte bei Gültigkeit des Lambertschen Gesetzes eine Konstante sein. An der Abbildung 41 ist aber zu erkennen, daß dies nicht der Fall ist^{29/30}. Der Extinktionskoeffizient nimmt mit dem Produkt Konzentration mal Schichtdicke ab, in kleinen Bereichen ist er konstant, in anderen Bereichen steigt er an. Das Beersche Gesetz ist auch nicht gültig. Fällt man ein Lot parallel zur Ordinatenachse, so sieht man, daß für verschiedene Schichtdicken bei Konstanthaltung des Produktes $N \cdot z$ der Extinktionskoeffizient stark variiert. Als Erklärung fanden wir, daß tatsächlich die grüne Quecksilberlinie für diesen Fall noch nicht monochromatisch genug ist. Durch Feinstrukturuntersuchungen kann man zeigen, daß innerhalb der grünen Quecksilberlinien noch 8 Rotationslinien des Joddampfes liegen. Das bedeutet aber, daß innerhalb des untersuchten Wellenlängenbereiches der Extinktionskoeffizient in dem Maximum der

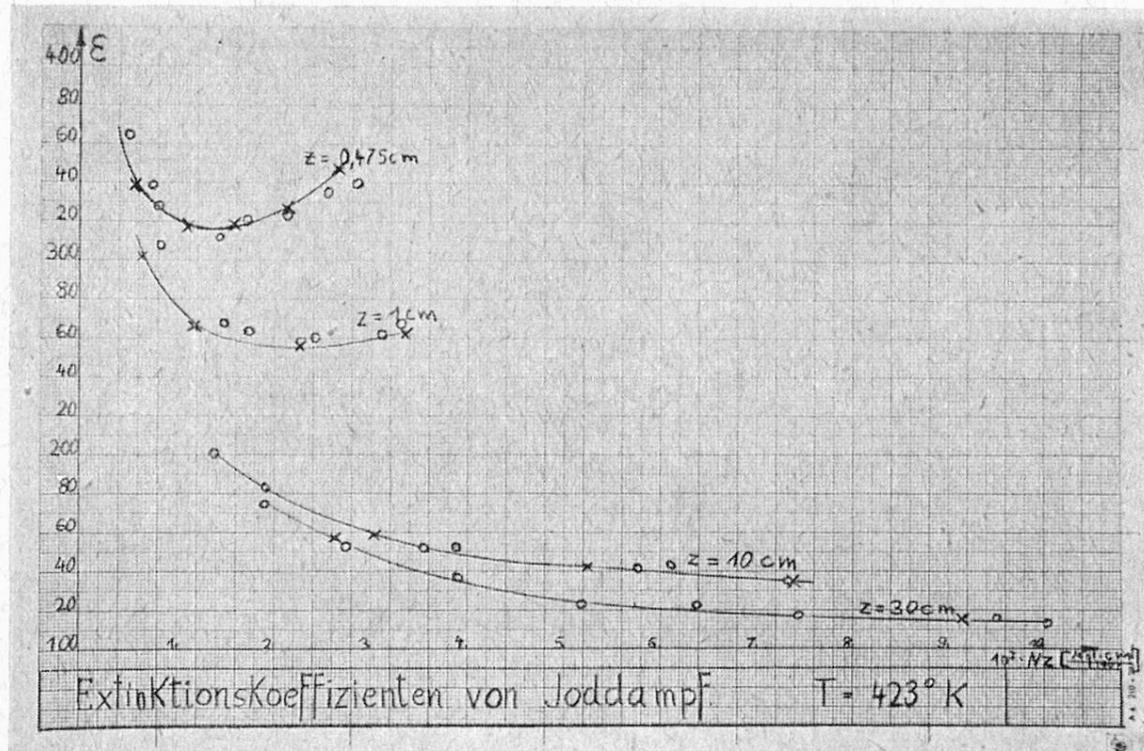


Abbildung 41

Rotationslinien sehr hoch ist und zwischen den Linien sehr kleine Werte annehmen kann. Für kleine Produkte $N \cdot z$ überwiegen daher zunächst die hohen Extinktionskoeffizienten in den Linien-Maxima. Bei größerem Wert des Produktes $N \cdot z$ ist dann die Intensität des Restlichtes in den Linien-Maxima sehr viel kleiner als in den Linienflügeln. Man mißt dann dort die kleineren Extinktionskoeffizienten der Linienflügel. Die kleineren Extinktionskoeffizienten der Linienflügel überwiegen dann, und das gibt ein Absinken des Extinktionskoeffizienten. Um das Wiederansteigen des Extinktionskoeffizienten bei noch höheren Werten von $N \cdot z$ zu verstehen, können wir in der nächsten Abbildung 42 ein theoretisches Rechenergebnis zu Hilfe nehmen. Es ist dort für den Fall, daß wir die Absorption bei einer Summe von gleichstarken Linien messen, der scheinbare Extinktionskoeffizient:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{N \cdot z} \cdot \text{hy} \frac{I_0}{I}$$

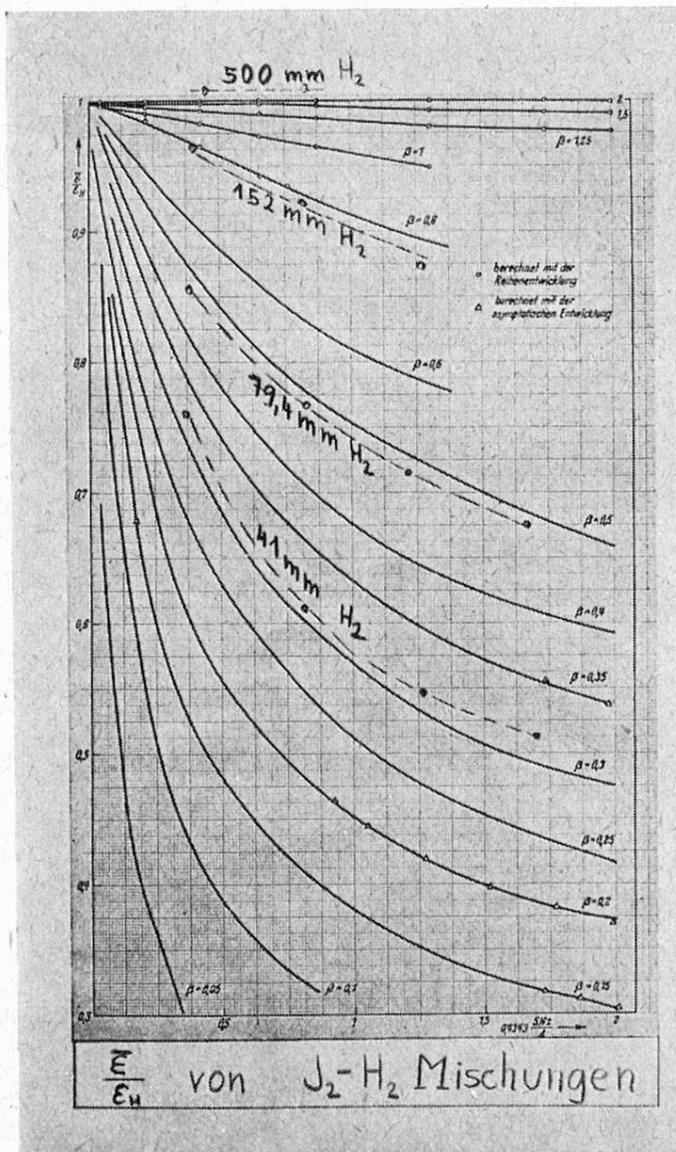


Abbildung 42

theoretisch berechnet für verschiedene Werte des Verhältnisses Linienbreite zu Linienabstand. Dieses Verhältnis ist dort mit β bezeichnet. Wenn man zu dem Joddampf eine große Menge Fremdgas – wie hier in dem Falle Wasserstoff – hinzugibt, so wird mit steigendem Joddruck der Gesamtdruck sich wenig ändern, weil der Joddruck sich nur in der Größenordnung von einem mm befindet. In diesem Fall bleibt die Linienbreite konstant, und wir haben – durch die in Abbildung 42 miteingezeichneten, bei H_2 -Zusatz erhaltenen experimentellen Werte – eine Bestätigung dieser theoretischen Berechnung der Abbildung 42. Wenn man aber nun – wie im vorigen Bild 41 gezeigt – ohne Fremddruck den Joddruck steigert, so nimmt die Linienbreite zu. Mit steigendem Joddruck wird durch Stöße die Lebensdauer der angeregten Zustände des Moleküls verkleinert. Nach der Heisenbergschen Unschärferelation bedeutet das eine Unschärfe der Energieniveaus und damit eine Verbreiterung der Spektrallinien. Mit Hilfe dieser Ueberlegung kann man diesen komplizierten Fall der Druck- und Schichtdickenabhängigkeit der Extinktionskoeffizienten quantitativ verstehen. Ebenso ist quantitativ zu verstehen, warum in dem oben gezeigten Bild 27 die Intensität der Joddampfbande angehoben wird. Durch Vergleich der Experimente mit der theoretischen Abbildung 42 kann man die Stoßzahl bestimmen, die die Jodmoleküle erleiden. Aus dieser Stoßzahl kann dann der Wirkungsdurchmesser der van der Waals-Kräfte bestimmt werden³¹.

Interessant ist nun noch, daß man den Druck so hoch steigern kann, daß das Verhältnis β , Linienbreite zu Linienabstand, den Wert 2 erreicht. In diesem Fall wird der Extinktionskoeffizient konstant und druckunabhängig. $\beta = 2$ bedeutet aber, daß die halbe Halbwertsbreite gleich wird dem Linienabstand. In diesem Fall ist die Linienstruktur vollständig verwischt. Wir haben wiederum ein Kontinuum und damit die

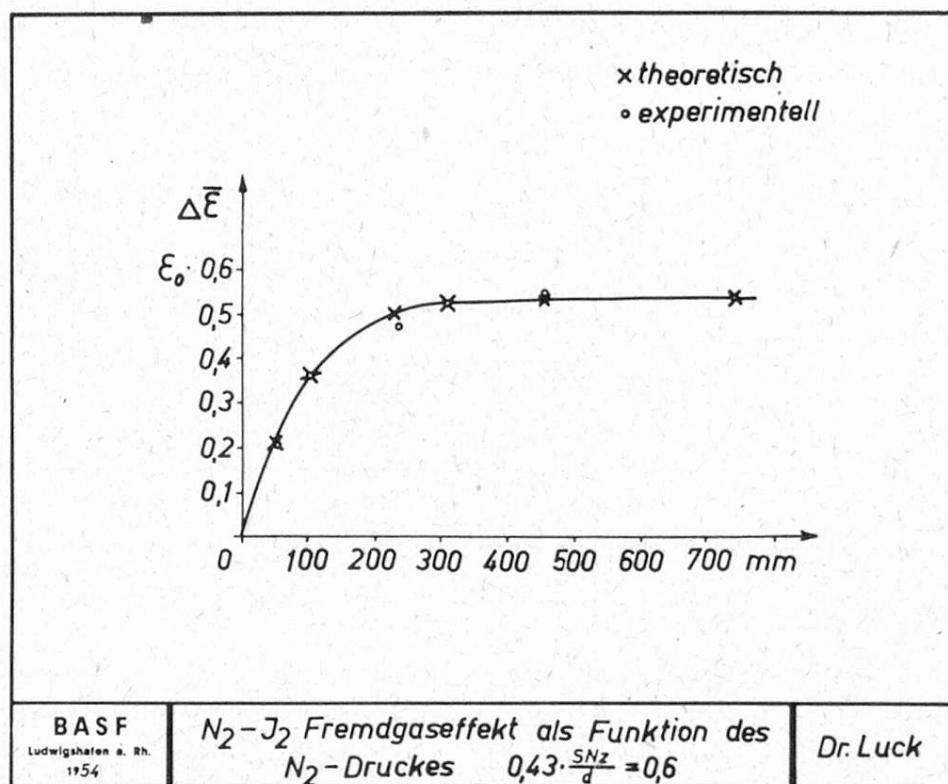


Abbildung 43

Gültigkeit des Lambertschen Gesetzes. Hiermit kann man quantitativ jetzt verstehen, wie die Feinstruktur, die durch die Rotationsschwingungsfreiheitsgrade zustande kommt, vollständig verwischt wird³¹. Im nächsten Bild 43 ist nochmals für konstanten Joddruck der Extinktionskoeffizient des Joddampfes innerhalb der grünen Quecksilberlinie als Funktion des Stickstoffdruckes aufgetragen. Man sieht deutlich, wie für Drücke ab 400 mm Stickstoff die Extinktion konstant wird. Wir haben hier ein Kontinuum. Interessant ist noch, daß in diesem Bereich die Stoßzahl gerade etwa so hoch wird, daß jedes Jodmolekül – ehe es einmal einen ungestörten Rotationsumlauf im Grundzustand erfährt – einen Zusammenstoß erleidet, so daß wir also hier keine ungestörte periodische Bewegung mehr haben. In diesem Fall hören die diskreten Spektrallinien auf. Man könnte jetzt dieselbe Theorie, die wir auf die Rotationslinien angewandt haben, versuchen, auf die Schwingungsfeinstruktur der Abbildung 27 anzuwenden. Die Schwingungsquanten haben etwa den 300fachen Abstand der Banden-Maxima gegenüber den Rotationslinien. Man könnte also, wenn diese Theorie der Feinstrukturverwischung auch für die Schwingungsbanden gilt, annehmen, daß auch bei 300 Atmosphären die Schwingungsbanden des Joddampfes verschwinden. Experimentell kann man dies leichter prüfen, indem man Jodspektren in Lösungen aufnimmt. Nach der van der Waalschen Gleichung herrscht in Lösungen ein Innendruck von über 1000 Atmosphären. Wie die nächste Abbildung 44 zeigt, ist in der Tat in Lösungsmitteln das Jodspektrum völlig strukturlos und zu einer einzigen breiten Bande geworden.

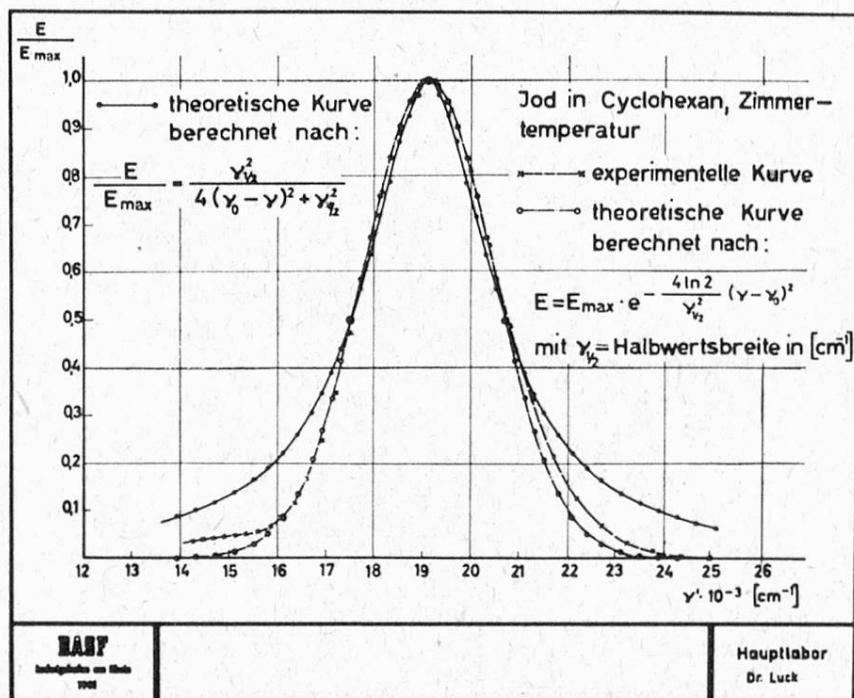


Abbildung 44

Diese Bandenformen sind nun recht interessant. Man kann versuchen, sie durch verschiedene Formeln darzustellen. Es zeigt sich, daß am besten die experimentellen Werte dargestellt werden, wenn man eine Gleichung annimmt, die der Linienform der Doppelverbreiterung einer Atomlinie entspricht (vgl. Gl. [14]). Die nach der Formel:

$$E = E_{\max} \cdot e^{-\frac{4 \ln 2 (\nu - \nu_0)^2}{\nu^{1/2}}} \quad (21)$$

berechnete Bande stellt in Abbildung 44 die experimentelle breite Molekülbande recht gut dar. Aus dieser Möglichkeit kann man in diesem Fall der Joddampfbande – dasselbe gilt auch für die Chlor- und Bromdampfbande – ein etwas anschauliches Analogiebild für die Erscheinung der breiten Bande im Falle der Molekülspektren ableiten. Die Vielfalt der Molekülspektren können wir uns so vorstellen, daß hier eine Art Dopplereffekt vorliegt. Gegenüber der einfachen Dopplerverbreiterung bei bewegten Lichtquellen, die wir aus dem Impulssatz ableiten konnten, sind aber beim Molekülteil nicht beliebige Änderungen des Impulses der Lichtquelle – also eines Moleküls möglich. In diesem Fall werden die Impulsänderungen durch Quantenbedingungen der Molekülbewegungen eingeengt.

Literaturhinweise über Ultraviolettspektroskopie

M. Pestemer und D. Brück, Absorptionsspektroskopie im Sichtbaren und Ultraviolett, Houben-Weyl Bd. III/2.

Ullmann, Encyklopädie der techn. Chemie, Bd. 2/1, S. 198 (1961).

Vgl. G. Kortüm, Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie, Verlag Springer 1955.

B. Lange, Kolorimetrische Analyse, Verlag Chemie.

Die homöopolare Bindung

Eine der wichtigen Anwendungen der Ultraviolettspektren ist die Tatsache, daß man aus den Elektronenübergangsbändern die Potentialkurven der Molekülbindung ableiten kann. In Bild 45 ist als Beispiel die aus dem Spektrum errech-

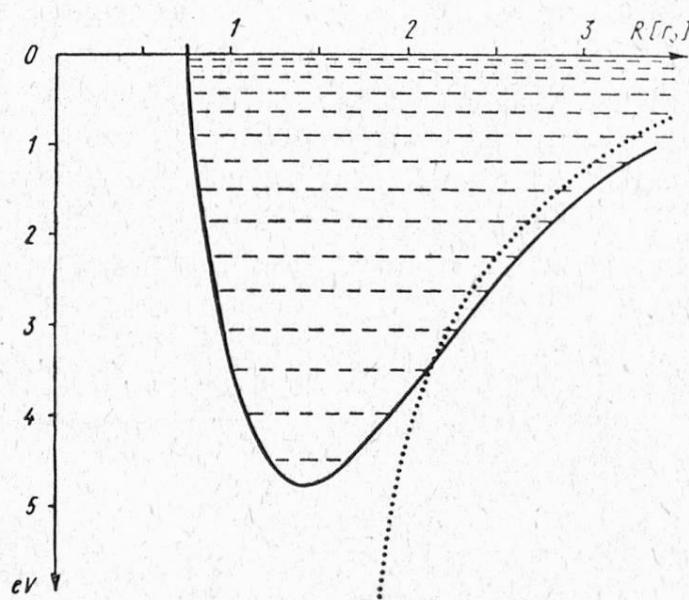


Abbildung 45
Potentialkurven der Wasserstoffmolekkel

nete Potentialkurve des Wasserstoffmoleküls aufgetragen³². In diesem Diagramm ist als Abszisse der Abstand der beiden Wasserstoffatome im Molekül gewählt und als Ordinate die potentielle Energie der Molekülbinding. Man sieht deutlich, daß im Abstand von $1,4 \cdot r_0$ (wobei r_0 der Radius des Bohrschen Wasserstoffatoms ist) das Potentialminimum liegt. Gestrichelt sind außerdem die Schwingungsniveaus eingezeichnet. Mit dieser Kurve konnte nun versucht werden, eine Theorie der homöopolaren Bindung aufzustellen. Bekanntlich konnte die ältere Bohrsche Theorie die homöopolare Bindung nicht befriedigend deuten. Erst die Wellenmechanik hat in der Rechnung von *London* und *Heitler* ähnliche Potentialkurven, wie sie das Spektrum feststellt, berechnen können. Die wellenmechanische Berechnung der homöopolaren Bindung ist außerordentlich elegant. Sie hat aber den Nachteil, daß man die physikalischen Prinzipien, die hierbei wirken, nicht leicht aus der Rechnung entnehmen kann. Dies führt zu der bedauerlichen Tatsache, daß bei dem heutigen Ausbildungstand der Chemiker die grundlegende homöopolare Bindung dem Verständnis verschlossen ist. Es erscheint uns daher notwendig, doch zu versuchen, die wellenmechanische Rechnung der chemischen Denkweise verständlich zu machen. Hierbei können wieder die Phasenbeziehungen zwischen den Elektronen der beiden Wasserstoffatome etwas weiter helfen³³, wenn man sich die Bindung so vorstellt, daß nur dann eine Bindung zustande kommt, wenn zwei Wasserstoffatome in der in Abbildung 4 gezeigten Phasenbeziehung zwischen den Elektronen sich befinden, d.h. daß nur, wenn die Elektronenbewegungen der beiden Atome zufällig richtig synchronisiert sind, eine Molekülbinding zustande kommt. Für den Fall, daß bei einer Begegnung zwischen zwei Atomen nicht diese Synchronisierung erfolgt, gibt es eine Abstoßungskurve. Auch dieser Abstoßungsfall kann aus Spektren beobachtet werden. Auch im Fall der Abstoßung liefert das Spektrum eine Potentialkurve. Dieses Bild der Synchronisierung erscheint sehr plausibel. Man kann nach dem Coulombschen Gesetz ausrechnen, daß dann in allen Lagen der Bewegung Anziehung zustande kommt. Ein derartiges Bild hat aber nur dann einen Sinn, wenn es auch quantitative Beziehungen des Moleküls darstellen kann. Versucht man nun, einfach abzuschätzen, wie groß die Bindungsenergie nach dem Coulombschen Gesetz sein kann, wenn man vier derartige Elementarladungen einander nähert, so kann



Abbildung 46

man zunächst sagen, daß Energieminimum ist dann erreicht, wenn alle vier Ladungen auf einer Geraden liegen (s. Abb. 46). Nun können wir zwei Wasserstoffatome in der Anordnung der Abbildung 46 einander so weit nähern, bis

sich die Atome im Bohrschen Radius r_0 berühren. Berechnet man nun nach dem Coulombschen Gesetz die Bindungsenergie, so kommt man zu dem überraschenden Ergebnis, daß die Bindungsenergie nach dieser Abschätzung gegeben ist durch ^{33/34}

$$W_{H_2} = -103,9 \text{ kcal/Mol}$$

Das Spektrum zeigt experimentell, daß die Bindungsenergie 103,15 kcal/Mol beträgt.

Die gute Uebereinstimmung ist zunächst überraschend. Nun kann man noch weitergehen. Man kann versuchen, auch die Potentialkurve durch eine so elementare Annäherung darzustellen. Wenn man diesen Versuch der Näherung der vier Elementarladungen auf einer Geraden als Funktion des Abstandes der beiden Wasserstoffkerne aufträgt, so bekommt man die in der Abbildung 45 gestrichelte Hyperbel. Man sieht, daß also auch bei sehr großen Kernabständen die Abschätzung zur richtigen Größenordnung der Anziehungsenergie führt. Im nahen Abstand der Atome passiert offenbar noch etwas Zusätzliches, denn dort sind die Bindungskräfte zwischen den beiden Atomen von derselben Größenordnung wie die Kraft zwischen einem Elektron und einem Proton innerhalb

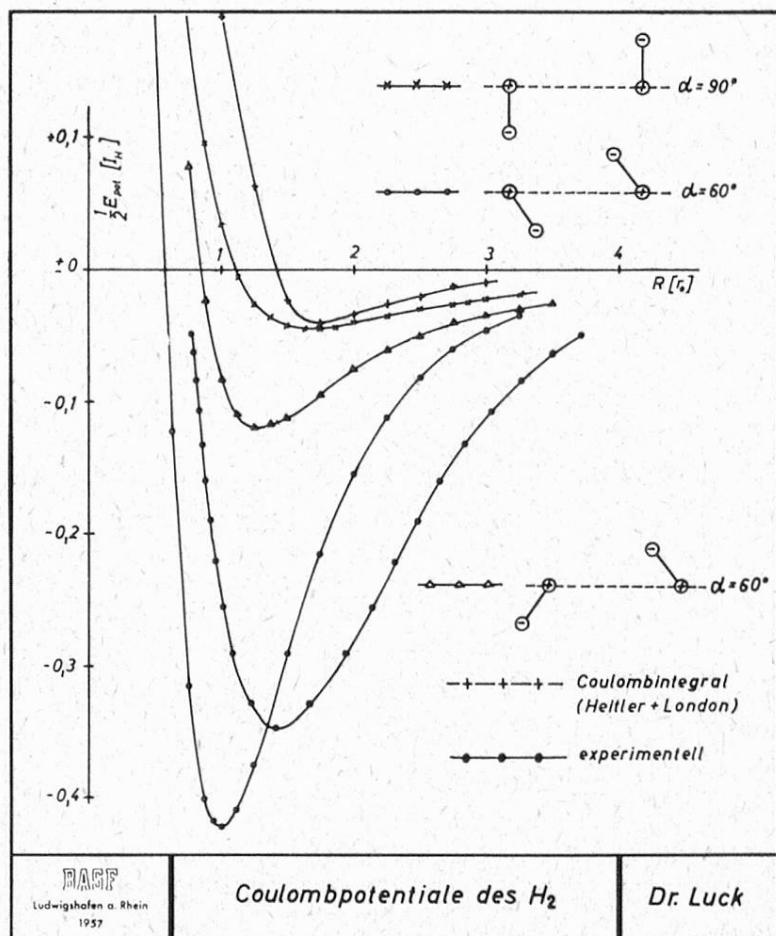


Abbildung 47

eines stationären Atomes. Man kann das nun noch weiter untersuchen. Zunächst versuchen wir einmal Coulomb-Abschätzungen für andere Bewegungsfälle durchzuführen, in denen die Bahnen der Elektronen senkrecht bzw. in 60° zur Zeichenebene liegen. Wenn man zum Beispiel dann wieder – für den Fall, daß die Elektronen so synchronisiert sind, daß in allen Bewegungslagen Anziehung für große Abstände herrscht – die Potentialkurve berechnet, so bekommt man im vorstehenden Bild tatsächlich Kurven, die den experimentellen Potentialkurven sehr ähnlich sind. Hier bekommen wir bei dieser einfachen Wechselwirkung zwischen zwei Dipolen Potentialkurven mit einem Minimum. Bei kleinem Kernabstand kommt tatsächlich eine Abstoßung heraus. Der Fall, daß die beiden Elektronenbahnen der beiden Atome in 60° zur Kernverbindungsachse geneigt sind, liegt der experimentellen Kurve, die miteingezeichnet ist, am nächsten. Die Bindungsenergie ist sogar etwas zu groß. Will man nun versuchen, auch quantitativ die experimentelle Potentialkurve durch ein derartiges Bild zu analogisieren, so muß man beachten, daß eben für die kleinen Abstände der beiden Atome die Wechselwirkung zwischen den Atomen in die Größenordnung der Bindungsenergie des Elektrons an ein Proton innerhalb des Atomes kommt. Mit anderen Worten: man muß den Elektronenabstand in dem Atom polarisieren.

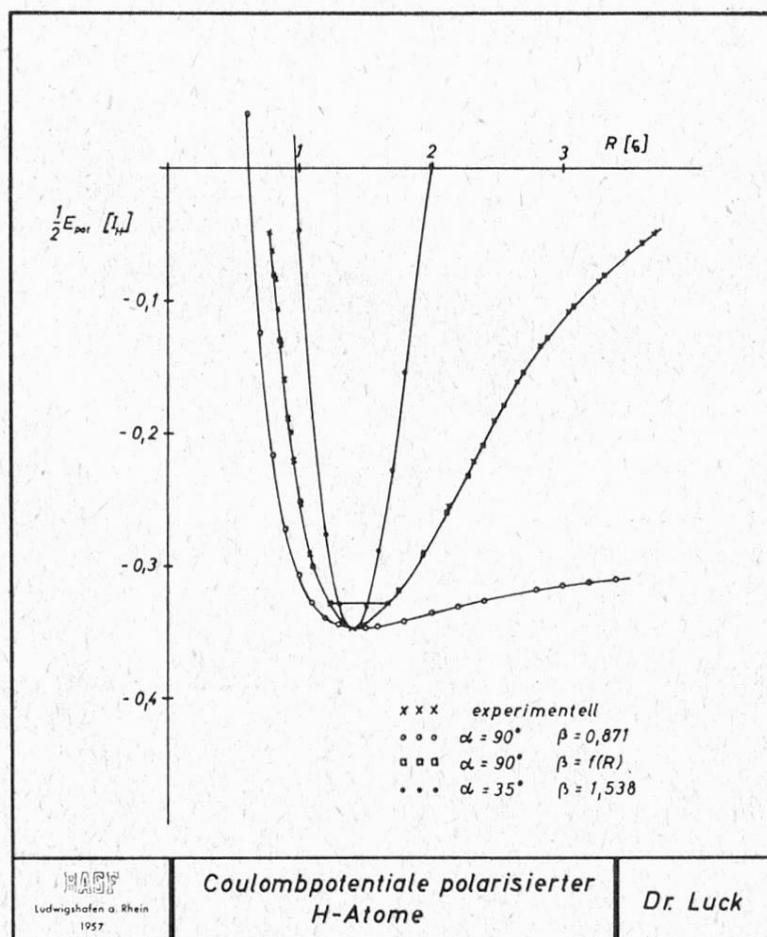


Abbildung 48

Unter Beachtung dieser Tatsache kann man nun die experimentelle Potentialkurve quantitativ beschreiben³³. Das ist im Bild 48 gezeigt.

Die hier vorausgesetzte Polarisierbarkeit hat Abstandsänderungen innerhalb der Atome bis zu 10 %, vorausgesetzt, diese sich hieraus berechnende Polarisierbarkeit ist in der Größenordnung der experimentell gemessenen Werte³³. Die Coulomb-Abschätzung mit einfachen Ladungen kann auf diese Weise jeden Schritt der wellenmechanischen Rechnung physikalisch interpretieren und so dem Verständnis nahebringen. In einigen Büchern wird die sog. Austauschkraft, die die Wellenmechanik einführt, leider etwas irreführend beschrieben. Die Austauschkraft ist keine etwa der Coulomb-Kraft gleichwertige neue Kraft, sondern das Austauschglied der wellenmechanischen Rechnung ist nur durch die Art der Näherungslösung bedingt. Das Austauschglied erfaßt nur wiederum eine Art Phasenbeziehung zwischen den Elektronen der beiden Atome. Es steuert nur die Möglichkeiten der Elektronenlagen. Die Bindungsenergie ist auch nach der Wellenmechanik immer durch Coulomb-Kräfte gegeben. Diese grundlegenden Überlegungen sind leider oft missverstanden worden. Als Charakteristikum der homöopolaren Bindung kann man sich die Bedeutung der Phasenbeziehungen merken³³. Nur bei synchronisiertem Bewegungszustand zwischen zwei Atomen kann eine homöopolare Bindung zustande kommen. Diese Tatsache erinnert wieder an die oben eingeführte Verständlichmachung der stabilen Atomzustände. Dort hatten wir an Interferenzbeziehungen gedacht. Auch hier wiederum liegt der Zusammenhang zwischen Interferenzbeziehungen und Phasenbeziehungen nahe.

Molekulare Elektronenbanden und chemische Konstitution

Die einfache Coulomb-Abschätzung des Wasserstoffmoleküls kann auch ein Schlüssel zum Verständnis der Lage der Molekülbanden im ultravioletten Spektralbereich geben. Für ein Wasserstoffatom entspricht der erste angeregte Zustand der Entfernung eines Elektrons auf die Entfernung

$$2^2 \cdot r_0 = 4 \cdot r_0$$

(wobei r_0 wieder der Bohrsche Radius im Grundzustand ist). Man kann nun die Coulomb-Abschätzung, die wir oben zur Erklärung der homöopolaren Bindung eingeführt haben, wiederholen, nur mit dem Unterschied, daß wir ein Wasserstoffatom nach Bohr auf den Abstand $4 \cdot r_0$ anregen³³. Führt man dann wieder die Abschätzung durch, so bekommt man eine potentielle Energie, die in der Abbildung 49 dargestellt ist. Verglichen ist wiederum mit einer Potentialkurve, die aus dem Spektrum für das angeregte Wasserstoffmolekül erhalten wurde³⁵. Auch hier ist wieder die Größenordnung des Anziehungsteiles der Potentialkurve des angeregten Moleküls erfaßt. Die Abbildung 49 ist oberhalb der Abbildung 45, die wir für den Grundzustand des Wasserstoffmoleküls gezeigt haben, zu denken. Übergänge, die optisch beobachtet werden können, sind nun zwischen diesen beiden Potentialkurven so möglich, daß jeweils unter Erhal-

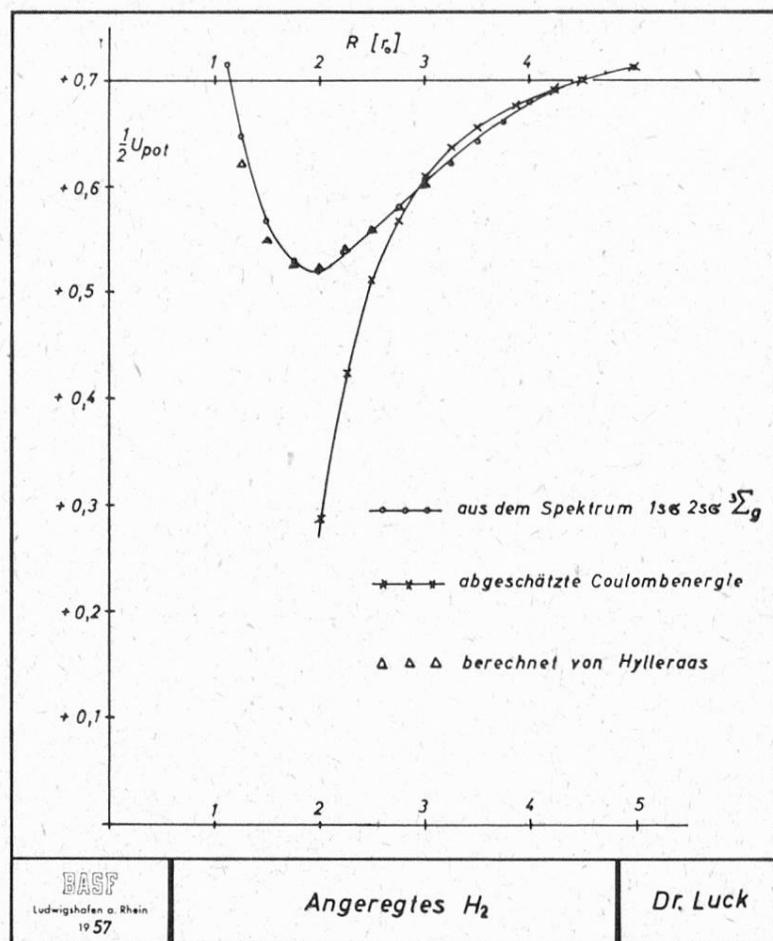


Abbildung 49

tung des Kernabstandes von einem Schwingungszustand des oberen angeregten Molekülzustandes in den Grundzustand ein Uebergang stattfindet. Das führt dann – wie wir schon oben besprochen haben – zu einer breiten Molekülbande.

Bei den Betrachtungen der Ultraviolettspektren fallen nun zwei Gruppen von Molekülen auf. Die einen haben nur Banden im sehr kurzweligen Gebiet, im Vakuumultraviolet, die andere Gruppe von Molekülen hat Spektren im Ultravioletten und Sichtbaren. Diese beiden Gruppen sind chemisch identisch mit den gesättigten und ungesättigten Verbindungen.

Moleküle, die π -Elektronen oder freie Elektronenpaare besitzen, fallen durch langwelligere Absorption auf. Derartige Gruppen sind in dem folgenden Bild 50 zusammengestellt³⁶. Die Intensität der Elektronenbanden ist nun sehr verschieden, und auf diese Weise kann man für die analytische Chemie sehr empfindliche Konzentrationsbestimmungen in günstigen Fällen durchführen. Treten nun derartig chromophore Systeme in Konjugation zueinander auf, so ist nicht mehr die Elektronenkonfiguration der isolierten Gruppe für das Spektrum maßgebend, sondern die Elektronen der einzelnen Gruppen sind derartig gekoppelt, daß sie gemeinsam eine langwelligere Bande zur Folge haben. Die Kopplungsweise derartiger Konfigurationen ist von Kuhn³⁷ quantitativ gedeutet worden.

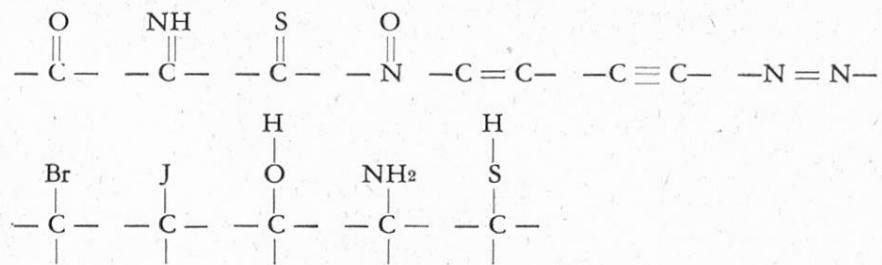


Abbildung 50 Chromophore im UV

Er faßt die gekoppelten Elektronen als Elektronengas auf, behandelt sie einheitlich und kommt dann zu einer Formel, z.B. für Polyene, bei denen die Lage der langwelligen Bande neben Naturkonstanten nur von der Ausdehnung des Elektronengases abhängt. Wiederum kann man die von *Kuhn* abgeleiteten Formeln aus dem Planckschen Gesetz ableiten. Man muß dort nur anstelle der in der periodischen Kreisbewegung vorkommenden Bahnlänge $2r$ die Molekül-länge L einführen. Man kommt dann auf die Formel für die Frequenzen ν_{\max} des Bandenmaximums

$$\nu_{\max} = \frac{h}{8m} \cdot \frac{N+1}{L^2} \quad (22)$$

N ist hier identisch mit der Zahl der π -Elektronen. Die Formel (22) kann nach dem in Abbildung 51 gezeigten Beispiel des Amidiniumions so interpretiert

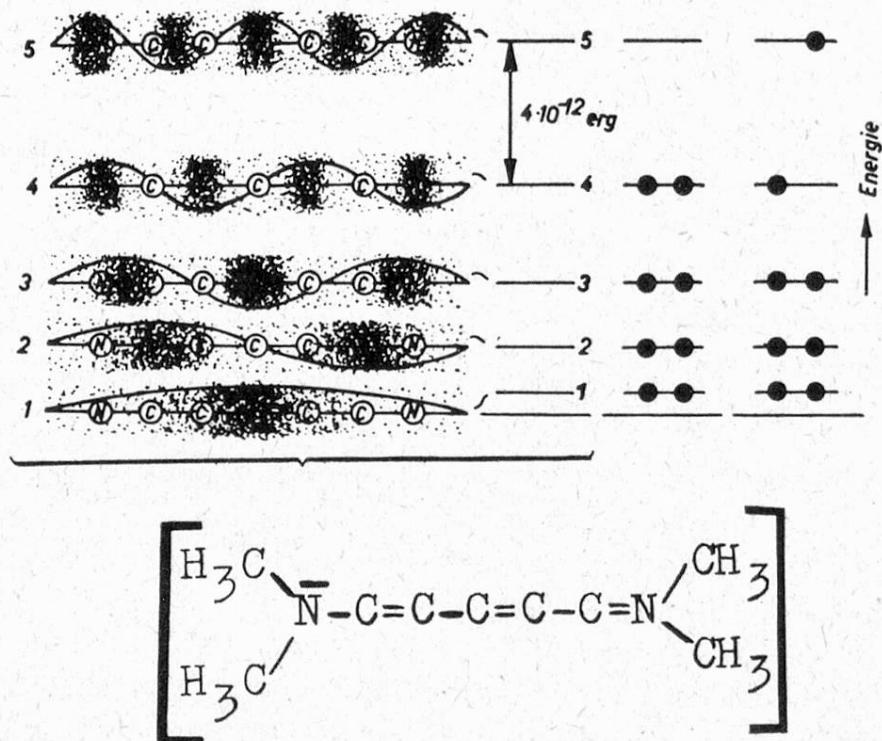


Abbildung 51

werden, daß eben nach dem Pauli-Prinzip in jedem Zustand nur zwei Elektronen sein dürfen. Wir haben dann die in der Abbildung 51 gezeigte Ladungsverteilung³⁷. Zwei Elektronen sind im Grundzustand, das ist sozusagen die Grundschwingung des Moleküls. Man kann jetzt das Molekül einfach als schwingende Saite ansehen, wie ja auch bei der schwingenden Saite die Wellenlänge von der Länge der Saite abhängt. Die zwei nächsten Elektronen sind in der nächsten Oberschwingung usw. Die erste Bande kommt dadurch zustande, daß das 8. Elektron im Beispiel der Abbildung 51 auf den 5. Zustand angehoben wird. So kommt die Analogie zwischen der Formel (22) und den Quantenzuständen des Wasserstoffatoms zustande. Die Kuhnsche Theorie, die auch teilweise recht anschaulich arbeitet, ist wiederum eine glänzende Interpretation der wellenmechanischen Rechnungen. Sie hat den Vorteil, daß sie auch quantitativ die Spektren recht gut darstellen kann. In der Abbildung 52 ist die Lage der längstwelligsten Bande als Funktion der Kettenlänge für Polymethine dargestellt, und man sieht, daß die von *Kuhn* geforderte Abhängigkeit zwischen der Wellenlänge der Bande und der Länge der π -Elektronenwolke recht gut experimentell erfaßt wird.

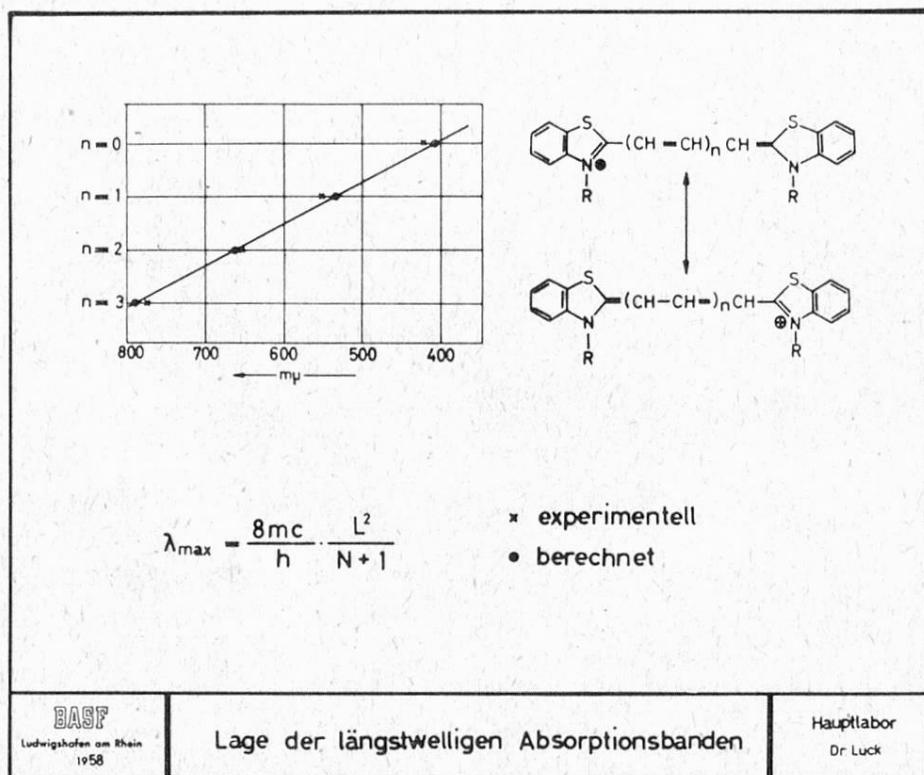


Abbildung 52

Derartige Betrachtungen kann man nun für eine ganze Reihe von Molekülen durchführen. Leider ist die Theorie heute noch nicht so weit, daß wir für alle Moleküle die Berechnungen quantitativ durchführen können. Man ist daher in der UV-Spektroskopie oft darauf angewiesen, für jede Stoffgruppe die

Lage der Bande experimentell zu ermitteln. Es gibt im UV noch keine vollständige Zuordnungstafel, wie wir sie für das Ultrarote heute besitzen. Trotzdem können wir aber in vielen Fällen wertvolle Hilfen bei Konstitutionsfragen mit Hilfe der Ultraviolettspektroskopie geben. Als Beispiel bringen wir im

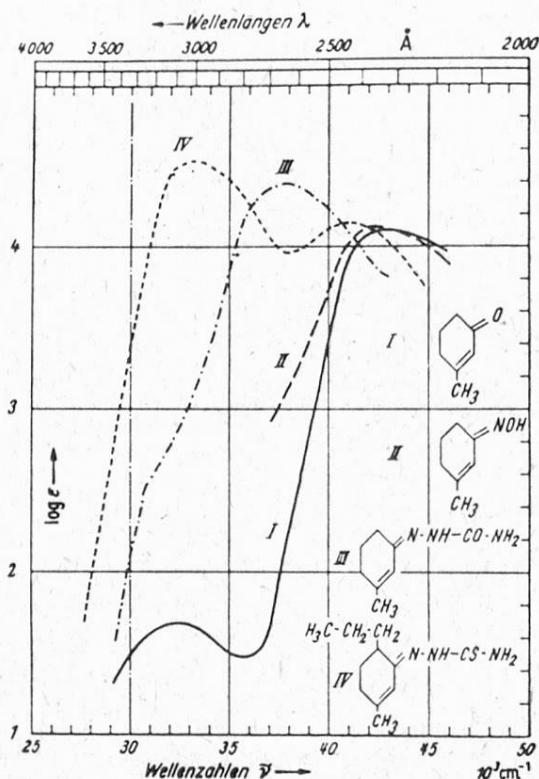


Abbildung 53

nächsten Bild 53 experimentelle Spektren für Cyclohexenone³⁸. Die Abbildung 53 zeigt, wie durch Konjugation verschiedener Chromophore das Maximum verschoben wird. Gleichzeitig sieht man an der Kurve I, daß die Extinktionskoeffizienten der Banden sich um 3 Zehnerpotenzen unterscheiden. Die UV-Spektren hängen empfindlich ab von der Bindung der π -Elektronen und der freien Elektronenpaare, das bedeutet aber, daß die Lage des UV-Spektrums ein Spiegelbild ist der chemischen Reaktivität der Moleküle.

Neben den Konstitutionsermittlungen kann man nun ebenso wie im ultravioletten Spektralbereich auch quantitative Analysen mit Hilfe der UV-Spektroskopie durchführen. Die Geräte der UV-Spektroskopie sind sogar meistens photometrisch noch genauer, so daß Konzentrationsbestimmungen im UV oft noch genauer durchgeführt werden können. Als Beispiel für eine Konzentrationsbestimmung ist im nächsten Bild 54 die Bande eines Indikators in Abhängigkeit vom p_H -Wert dargestellt³⁹. Es treten zwei Banden auf, je nach p_H -Wert. Die eine Bande gehört dem dissoziierten Molekül, die andere dem undissoziierten Molekül. Aufgetragen ist als Ordinate die Extinktion. Sie ist

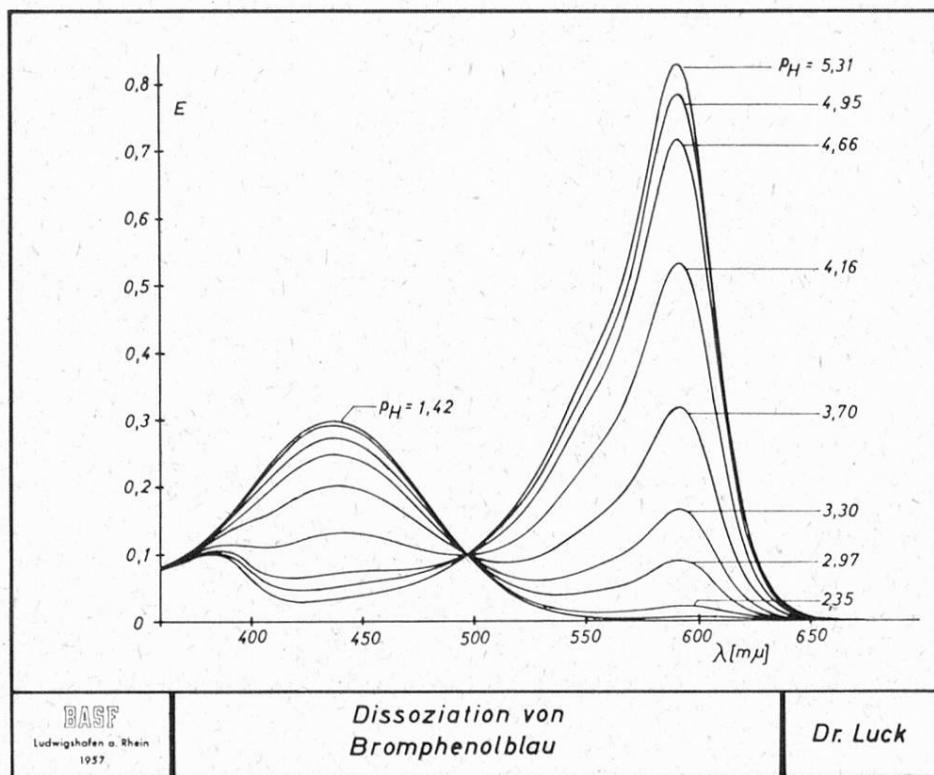


Abbildung 54

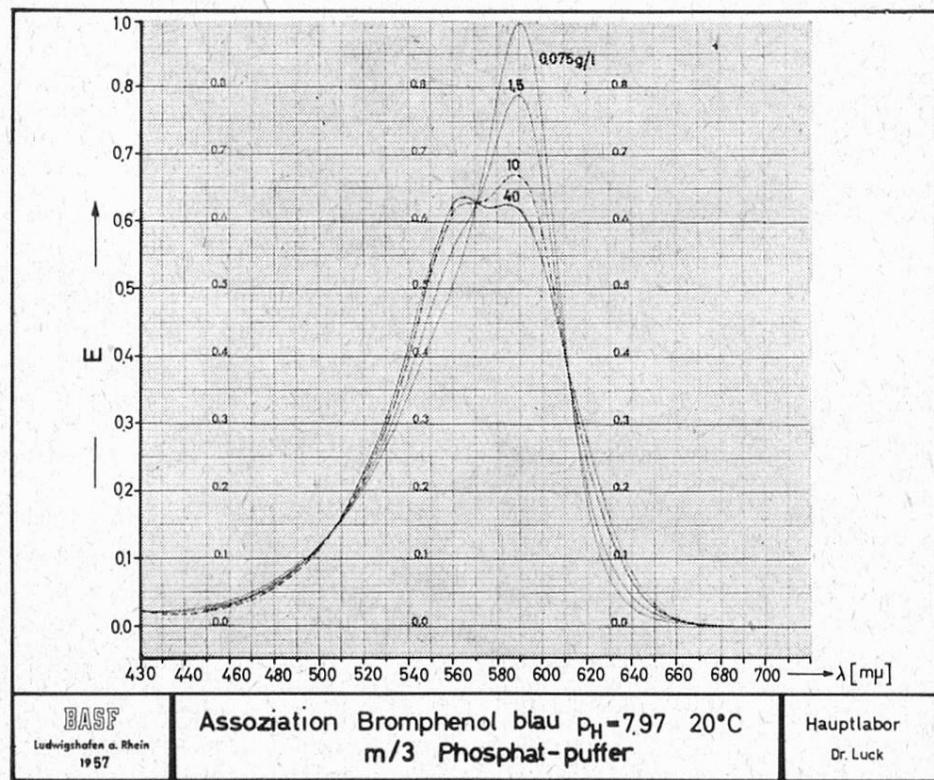


Abbildung 55

linear proportional der Konzentration. Man kann mit diesen Spektren für jeden pH-Wert die Konzentration an dissoziierten und undissoziierten Molekülen ablesen und kann auf diese Weise auch den pH-Wert bestimmen.

Man kann nun noch einen Schritt weitergehen. Die Spektren hängen nicht nur von den chemischen Valenzpartnern ab, sondern werden auch durch die van der Waalsschen Kräfte der Umgebung beeinflußt. Als derartiges Beispiel der Wirkung van der Waalsschen Kräfte auf die Lage der Banden ist im nächsten Beispiel, Abbildung 55, die Konzentrationsabhängigkeit des Bromphenolblau-Spektrums gezeigt^{39/40}. Es ist hier das Beersche Gesetz geprüft, d.h. das Produkt Konzentration mal Schichtdicke wurde konstant gehalten und die beiden Faktoren variiert. Man erkennt, wie mit steigender Konzentration eine neue kurzwellige Bande auftritt und die ursprüngliche Bande verschwindet. Die quantitative Durchrechnung zeigt nun, daß die langwellige Bande dem Monomerenmolekül zugeschrieben werden muß, während die kurzwellige Bande zu dem dimeren Assoziationsprodukt gehört. Man kann aus dem Spektrum die Konzentration der beiden Molekülformen quantitativ entnehmen und auf diese Weise die Gleichgewichtskonstante der Assoziation berechnen. Aus der Temperaturabhängigkeit dieser Gleichgewichtskonstanten kann dann die Assoziationswärme bestimmt werden. Diese Wirkung der van der Waalsschen Kräfte auf die kleinen Verschiebungen der Banden kann in vielfältiger Weise in der Praxis ausgenutzt werden.

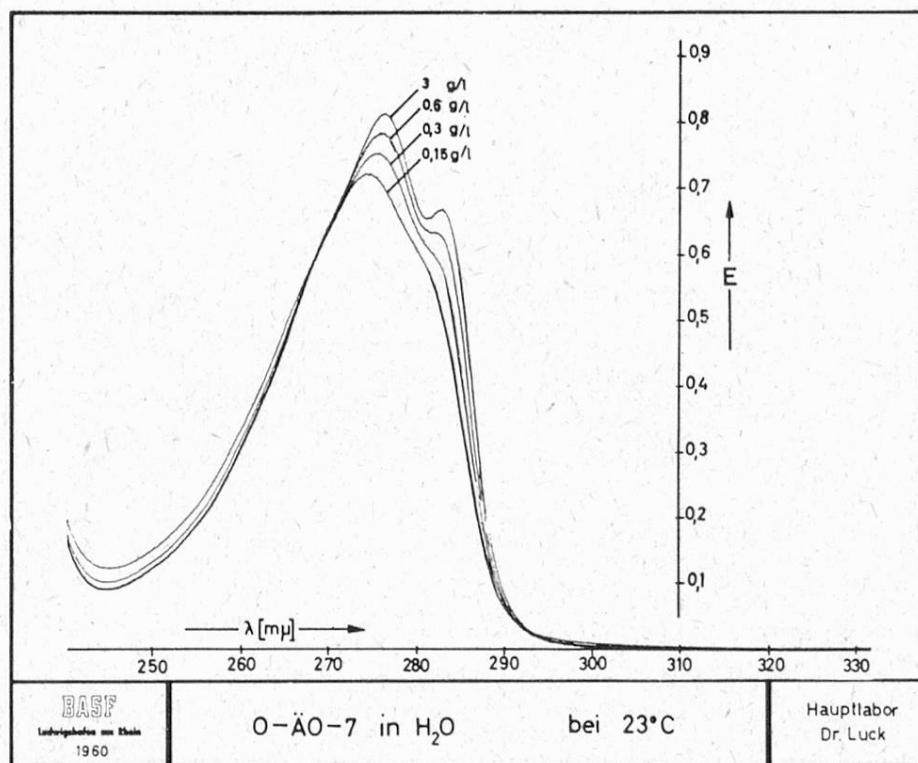
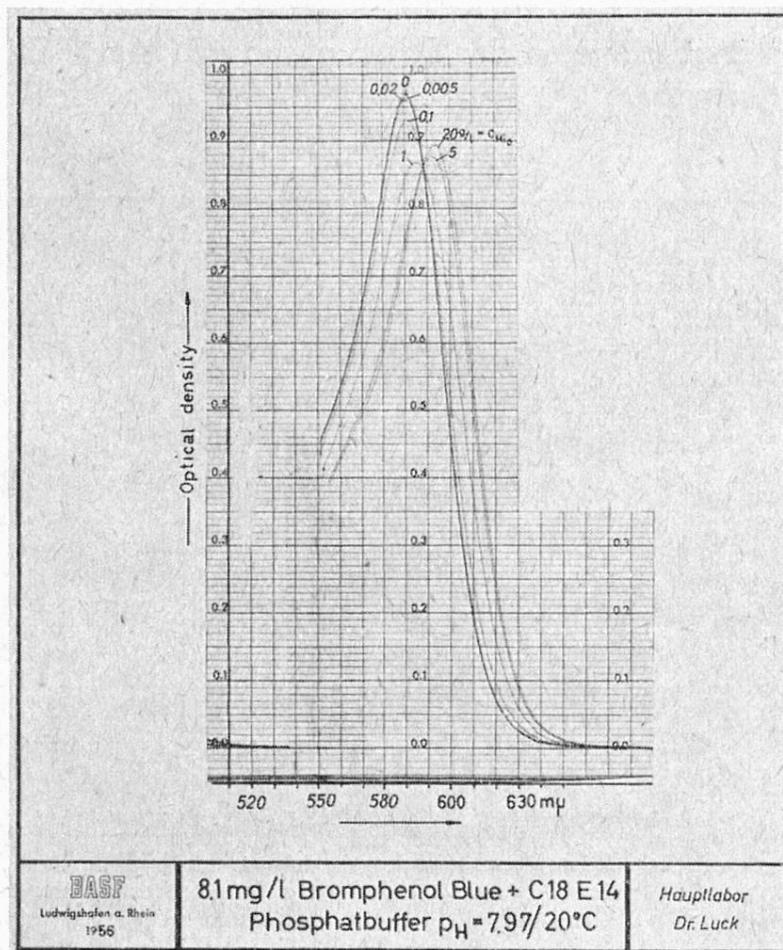


Abbildung 56

Als nächstes Beispiel bringen wir in Abbildung 56 einen für die Kolloidchemie interessanten Fall^{40/41}. Wir haben hier siebenfach äthoxyliertes p-iso-Octylphenol untersucht. Es ist wieder das Beersche Gesetz in der Abbildung geprüft. Man erkennt aus Abbildung 56, wie mit steigender Konzentration diesmal eine langwellig verschobene Bande auftaucht. Die quantitative Untersuchung dieses Falles führt nun zu dem interessanten Schluß, daß hier etwa 6 Moleküle sich zu einer Art Mizelle zusammenlagern. Man kann auf diese Weise das Molekulargewicht dieser Mizelle bestimmen, und zwar haben wir eine stark hydratisierte Mizelle vor uns. Bei vielen Molgewichtsbestimmungen wird die Hydrathülle mitgemessen. In diesem Fall messen wir aber spektroskopisch das Molgewicht ohne das Hydratwasser.

Diese Untersuchung hat nun auch praktische Bedeutung, da ähnliche Substanzen in der Textilchemie als Färbereihilfsstoff angewandt werden. Spektroskopisch kann man nun zeigen, daß Farbstoffe mit derartigen Aethylenoxyderivaten Anlagerungsverbindungen bilden. Das nächste Beispiel, Abbildung 57, zeigt das Spektrum von Bromphenolblau in Gegenwart von verschiedenen



Mengen eines C₁₈-Alkohols, an den 14 Aethylenoxydgruppen angelagert wurden^{39/40}. Wir haben hier mit steigendem Gehalt an Zusatz eine langwellige Verschiebung. Alle Banden schneiden sich in einem Punkt. Das nennt der Spektroskopiker einen isosbestischen Punkt. Er ist ein Kriterium, daß ein Gleichgewicht vorliegt. Man kann hier wiederum die Gleichgewichtskonstante der Anlagerungsverbindung aus dem Spektrum quantitativ entnehmen. Die nähere Diskussion dieser Anlagerungsverbindung führt dann zu der Erklärung, warum derartige Zusätze in der Färberei zu egalen Färbungen führen.

Die letzten Beispiele sind einer relativ jungen Wissenschaft, der sog. Eigenschaftstechnik entnommen. Unter *Eigenschaftstechnik* verstehen wir die Klärung der Zusammenhänge zwischen den technischen Eigenschaften chemischer Produkte und ihrer Konstitution bzw. ihren molekularen Konstanten. Die Schwierigkeit des jungen Gebietes der Eigenschaftstechnik liegt darin, daß hier zwar dieselben aus der Wissenschaft bekannten Phänomene wirken. Bei wissenschaftlichen Untersuchungen wird meist nur ein Parameter untersucht, während alle anderen Faktoren konstant gehalten werden können; in der Technik aber laufen meist mehrere Vorgänge gleichzeitig ab. Wir haben gekoppelte Vorgänge. Die Untersuchungen dieser Fälle sind etwas schwierig, aber hier können wir gerade spektroskopische Hilfsmittel mit Erfolg einsetzen, weil die Spektroskopie erlaubt, an verschiedenen Wellenlängen verschiedene Substanzen gleichzeitig zu beobachten. Es ist zu hoffen, daß mit Hilfe der Spektroskopie in Zukunft noch weitere Fälle der Eigenschaftstechnik geklärt werden können.

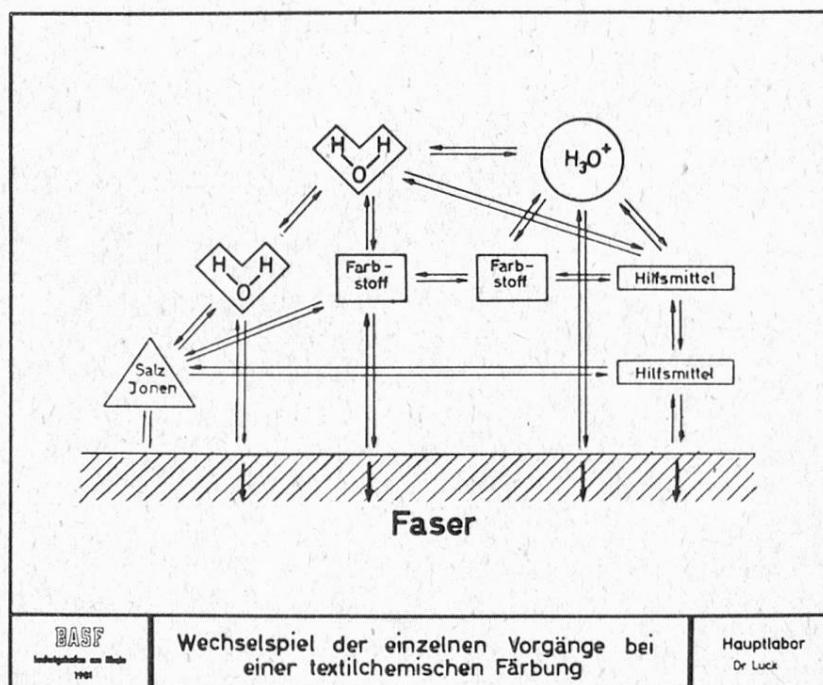


Abbildung 58

Als Beispiel für eine derartige Untersuchung können wir die textilchemische Färberei heranziehen^{40/42}. Mit Hilfe der Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, daß in diesem Fall eine recht große Zahl von Vorgängen gleichzeitig abläuft. Es ist dies in der nächsten Abbildung 58 zusammengestellt. Wir haben dort den Hauptvorgang der Wechselwirkung des Farbstoffes mit der Faser, dann das Eindringen des Farbstoffes in die Faser. Diese beiden Vorgänge hängen aber wesentlich ab von Assoziationen der Farbstoffmoleküle untereinander. Eine große Rolle spielt für die Assoziation die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel, in diesem Fall mit Wasser. Außerdem spielen Säureionen oder Salzionen für diese Gleichgewichte eine wichtige Rolle. Ferner haben wir noch – wie oben erwähnt – die Wechselwirkung zwischen zugesetzten Hilfsmitteln und dem Farbstoff. Diese Hilfsmittel haben wiederum – wie erwähnt wurde – ein Assoziationsgleichgewicht. Alle Komponenten können in die Faser eindringen, und wir haben hier einen Fall von 21 nebeneinander laufenden Vorgängen. All diese konnten spektroskopisch näher studiert werden. Dieser Fall ist nicht nur auf technische Probleme beschränkt, sondern auch in der Biochemie etwa muß man sich eine derartige Kopplung von vielen Vorgängen gleichzeitig denken.

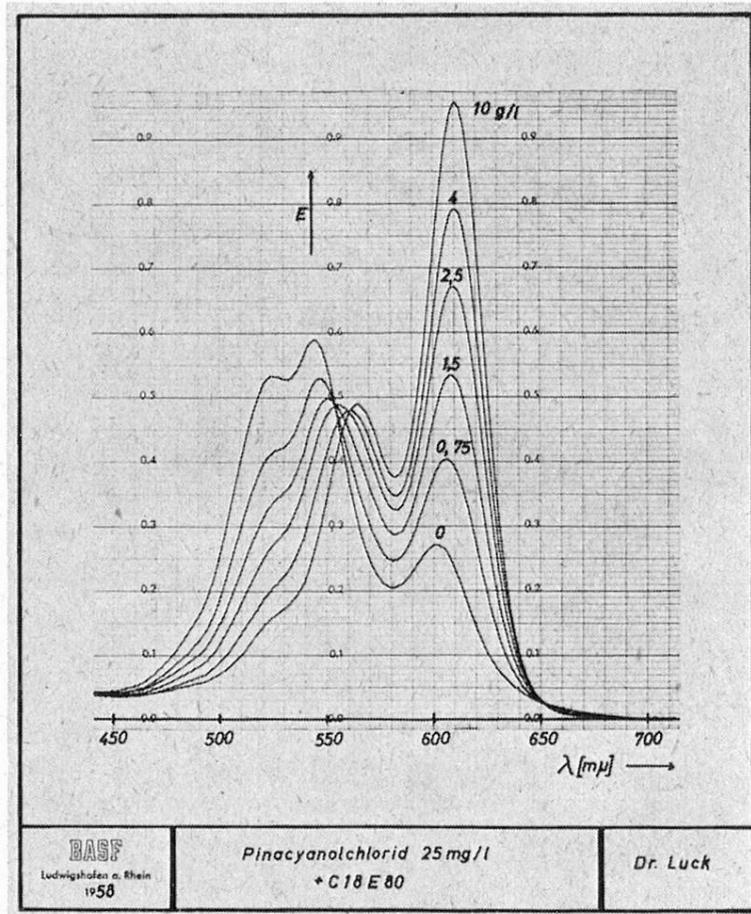


Abbildung 59

Im letzten Beispiel, Abbildung 59, möchten wir noch an einem Fall zeigen, wie die Spektroskopie ein gekoppeltes Gleichgewicht studieren kann³⁹. Es ist hier das Spektrum des Farbstoffes Piancyanochlorid gezeigt. Wie Untersuchungen von *Scheibe*⁴³ zeigen konnten, gehört die langwelligste Bande dem Monomerenfarbstoff, die Bande in der Mitte dem Assoziat von zwei Farbstoffmolekülen und die kurzwelligste Bande einem höheren Aggregat von mindestens 5 Farbstoffmolekülen. Es ist hier eine Schar von Spektren aufgenommen worden, wieder unter Zusatz eines Aethylenoxydderivates, und man sieht, wie mit steigenden Mengen dieses Zusatzes die monomere Bande ansteigt, während die Assoziationsbanden zurückgehen. Wir haben hier 3 Gleichgewichte, die miteinander gekoppelt sind, monomere Farbstoffe \rightleftharpoons Dimere, Dimere \rightleftharpoons Polymere und jeweils Gleichgewichte mit dem Hilfsmittel. Einen derartig komplizierten Fall kann man sonst nur schwer studieren. Das Spektrum erlaubt aber ein elegantes Studium dieses Beispiels aus der Eigenschaftstechnik. Hiermit ist auch näher gezeigt, wie die Dispergierwirkung von Hilfsmitteln in der Kolloidik zustandekommt.

Damit wollen wir unseren Ueberblick über die Spektroskopie abschließen. Wir konnten nur einen kleinen Ausschnitt aus der großen Fülle der Anwendungen, die in den letzten hundert Jahren erarbeitet worden sind, hier erwähnen. Wenn auch die Prophezeiung *Kirchhoffs* und *Bunsens*, daß wir unsere Kenntnisse mit Hilfe der Spektroskopie ins Unermeßliche ausdehnen können, durch die Unschärferelation und durch die Hypothese der endlichen Ausdehnung des Weltalls Einschränkungen erlitten hat, so sind doch die Kenntnisse der Materie durch die Spektroskopie in den letzten hundert Jahren in beinahe schwindelnde Höhen emporgestiegen. Wir können hier noch erwähnen, daß auch die ersten Kenntnisse über Feinstrukturen der Atomkerne durch die Hyperfeinstruktur der Spektrallinien mit Hilfe der optischen Spektren errungen werden konnten.

Literatur

- 1 *G. Kirchhoff* und *R. Bunsen*, A. P. 110 (1860) 161.
- 2 *G. Herzberg*, A. P. 84 (1927) 565.
- 3 *Balmer*, A. P. 25 (1885) 80.
- 4 *W. Luck*, in *Houben-Weyl*: Methoden der organ. Chemie, Bd. III/1, S. 11.
- 5 Aus: *A. Eucken*, Lehrbuch der chem. Physik, Bd. I, S. 167, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1949.
- 6 Aus: *W. Grotrian*, Graphische Darstellung der Spektren von Atomen und Ionen mit 1, 2 und 3 Valenzelektronen, Verlag Springer.
- 7 *W. Kossel* und *A. Sommerfeld*, Phys. Ges. 21 (1919) 240.
- 8 Aus: *R. Hermann* und *C. Th. Alkemade*, Flammenphotometrie, Verl. Springer 1960.
- 9 Aus: *W. Gerlach* und *We. Gerlach*, Die chem. Emissions-Spektralanalyse, Bd. II, Verlag L. Voß.
- 10 Aus: *B. M. Fagau*, Jarell Ash News Letter 3 (1959) 6.
- 11 Aus: Hilger Journal II (1956) 51.
- 12 Aufnahme Hawes, Fa. Applied Physics Corp., Pasadena.

- 13 Aus: *R. Hermann und C. Th. Alkemade*, Flammenphotometrie, Verl. Springer 1960.
- 14 Siehe Firmenschrift der Fa. Beckmann Instruments Spektralphotometer Modell DU.
- 15 *A. Walsh*, Spektrochim acta 7 (1955) 108; *G. D. David*, Analyst, 85 (1960) 779.
- 16 Vgl. *R. Becker*, Theorie der Elektrizität, Bd. 2, S. 33, Verlag Teubner 1949.
- 17 Aus: *A. Sommerfeld*, Vorlesungen Theoretische Physik, Bd. IV.
- 18 Aus: *W. Kruse*, Die Wissenschaft von den Sternen, Verlag Springer 1939.
- 19 Aus: *R. W. Pohl*, Optik, Verlag Springer.
- 20 Aus: *W. Luck*, Mell. Textilber. 41 (1960) 1267, 42 (1961) 221.
- 21 Aus: *G. Herzberg*, Molecular spectra und Molecularstructure, Bd. I.
- 22 Aus: *J. Arnold, J. E. Bertie und D. J. Millen*, Proc. Chem. Soc. (1961) 121.
- 23 Aus: *W. Brügel*, Einführung in die Ultrarotspektroskopie, Verlag Steinkopf.
- 24 *Fred. W. Behnke*, unveröffentlichte Mitteilung der Perkin Elmer Corp. 1958.
- 25a *R. v. Halban und H. Geigel*, Z. phys. Chemie 96 (1920) 214;
R. v. Halban und Siedentopf, Z. phys. Chemie 100 (1922) 208.
- 25b *G. Kortüm*, Z. phys. Chemie 1934–1939, z.B. Z. phys. Chemie B. 334 (1936) 243.
- 26 Aus: vgl. *G. Kortüm*, Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie, Verlag Springer 1955.
- 27 Zeichnung Fa. Applied Physics Corp., Pasadena.
- 28 *W. Luck*, i. Z. Naturf. 6a (1951) 191.
- 29 *W. Luck*, i. Z. Naturf. 6a (1951) 313.
- 30 *W. Luck und G. Kortüm*, Z. Elektrochem. 55 (1951) 619.
- 31 *W. Luck*, Z. Elektrochem. 56 (1952) 870.
- 32 *Beutler*, Ztschr. phys. Chemie 29 (1935) 315.
- 33 *W. Luck*, Ztschr. für Elektrochem. 61 (1957) 1057.
- 34 *W. Luck*, Houben-Weyl, Bd. III/1, S. 27.
- 35 *W. Finkelnburg und W. Weizel*, Z. Phys. 68 (1931) 577.
- 36 Aus: *M. Pestemer und D. Brück*, Absorptionsspektroskopie im Sichtbaren und Ultraviolet, in Houben-Weyl, Bd. III/2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.
- 37 Aus: *H. Kuhn*, Chimia 4 (1950) 203; Z. Elektrochem. 52 (1949) 165; Helv. chim. acta 31 (1948) 91; 34 (1951) 1308.
- 38 Aus: *M. Pestemer und D. Brück*, Absorptionsspektroskopie im Sichtbaren und Ultraviolet, in Houben-Weyl, Bd. III/2.
- 39 Aus: *W. Luck*, J. Soc. Dyers, Col. 74 (1958) 221.
- 40 Aus: *W. Luck*, Angew. Chemie 72 (1960) 57.
- 41 Aus: *W. Luck*, III. Internationaler Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe, Bd. I A, S. 264.
- 42 *W. Luck*, Mell. Textilber. 41 (1960) 315.
- 43 *G. Scheibe*, Koll. Ztschr. 82 (1938) 1.

Kurzvortrag: *H. Rentschler*, Eidg. Versuchsanstalt, Wädenswil:

**Kritische Betrachtungen
zum Nachweis eines Zucker- bzw. Spritzzusatzes zu Wein
auf Grund des Gehaltes an Glycerin und 2,3-Butylenglycol
(Verfahren Rebelein)**

Vor einigen Jahren hat *H. Rebelein*, Würzburg, über ein von ihm entwickeltes Verfahren des Nachweises eines Alkohol- bzw. Zuckerzusatzes zu Wein berichtet. Es beruht darauf, daß aus dem Gehalt des zu prüfenden Weines an Glycerin und 2,3-Butylenglycol, zweier Nebenprodukte der alkoholischen Gärung, auf die Naturreinheit des Weines geschlossen wird. Basierend auf der Untersuchung einer großen Anzahl naturreiner und gezuckerter deutscher Weine schlägt *Rebelein* eine Konstante K vor, welche wie folgt zu berechnen ist:

$$K = \frac{\text{Glycerin} \times 2,3\text{-Butylenglycol}}{\text{Alkohol}^3 \text{ (in g/l)}}$$

Gemäß den Erfahrungen des Verfassers weisen naturreine ungezuckerte Weine zwischen 6 und 7 liegende K-Werte auf, während gezuckerte Weine K-Werte von 4 bis 6 und mit Sprit versetzte Weine unter 4 liegende K-Werte ergeben (Tab. 1).

*Tabelle 1
Schlußfolgerungen Rebelein*

	K-Werte
Naturreine Weine, Normalreife	6—7
Weine aus gut ausgereiften Trauben, Auslesen, Spälesen	über 7
Weine aus weniger reifen Trauben; gezuckerte Weine	4—6
Gespritzte Weine	unter 4

Seit dem Erscheinen der *Rebeleinschen* Veröffentlichungen haben sich verschiedene Forscher mit dem von *Rebelein* entwickelten Verfahren beschäftigt und haben das letztere einer kritischen Prüfung unterzogen. An diesen Arbeiten haben sich insbesondere deutsche Forscher, gleichzeitig aber auch italienische, französische, österreichische und schweizerische Wissenschaftler beteiligt. Nachfolgend möchten wir versuchen, die Ergebnisse dieser Arbeiten zusammenzufassen, indem wir die einzelnen den K-Wert beeinflussenden Faktoren und das Ausmaß ihres Einflusses kritisch betrachten.

Es ist das Verdienst von *Rebelein*, dem Oenologen eine relativ einfache und gut reproduzierbare Werte liefernde Bestimmungsmethode für Glycerin und für 2,3-Butylenglycol in die Hand gegeben zu haben. Wohl erfordert das vor-

geschlagene Bestimmungsverfahren einen gewissen apparativen Aufwand und das Vorhandensein eines Spektrophotometers. Anderseits ist es aber den bisher angewandten Bestimmungsmethoden einwandfrei überlegen.

Die einzelnen den K-Wert beeinflussenden Faktoren:

1. Zuckerung

Die Erfahrung lehrt, daß der K-Wert nach *Rebelein* durch einen vor der Gärung vorgenommenen Zusatz von 2,5 kg Zucker/hl zu Traubenmost bzw. Traubenmaische um eine Einheit erniedrigt wird. Sofern die übrigen Bedingungen konstant gehalten werden, erniedrigt sich somit bei Ausführung einer Zuckerung mit beispielsweise 5 kg/hl der resultierende K-Wert von 6 auf 4. Wenn berücksichtigt wird, daß gerade im Herbst 1960 Zuckerungen im erwähnten Ausmaß oft überschritten wurden, so läßt sich folgern, wie tief der resultierende K-Wert zu sinken vermochte und wie delikat die daraus abzuleitende Interpretation eines Zusatzes von Alkohol zum betreffenden Wein ist.

2. Gärtemperatur

Rebelein hat selbst festgestellt, daß die Bildung von Glycerin und von 2,3-Butylenglycol von der während der alkoholischen Gärung herrschenden Temperatur des Substrates maßgebend beeinflußt wird. Aus der nachfolgenden Tabelle 2 ist ersichtlich, in welchem Ausmaß der K-Wert eines bei 25° C vergorenen Weines ($K = 7$) im Falle veränderter Gärtemperaturen absinkt bzw. ansteigt. *Rebelein* gibt auch eine Formel an, aus welcher der K-Wert für verschiedene Gärtemperaturen berechnet werden kann (Tab. 2).

Tabelle 2
Abhängigkeit des K-Wertes von der Temperatur

$$\text{Formel (Rebelein)} : \log K_{T_2} = \log K_{T_1} + 900 \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Mittlere Gärtemperatur (° C)	K-Wert · 10 ⁶
5	4,25
10	4,84
15	5,50
20	6,22
25	7,00
30	7,85
35	8,77
40	9,76

3. Glyceringehalte der Moste und Maischen

Rebelein hat seinerzeit auf die Tatsache hingewiesen, daß aus faulen (edelfaulen) Trauben bereitete Weine, wie Spätlesen, Beeren-Auslesen, über der

Zahl 7 liegende K-Werte ergeben. Nach neueren Arbeiten anderer Forscher (Kielhöfer) soll diese Erscheinung davon herrühren, daß aus faulen Trauben bereitete Moste bereits vor Einleitung der alkoholischen Gärung Glycerin gehalte von unter Umständen mehr als 1 g/l aufweisen können, eine Menge, welche den Endglyceringehalt nach Abschluß der Gärung maßgebend erhöht und den erwähnten K-Wert nach oben verschiebt. Schlüsse auf die Naturreinheit solcher Weine auf Grund des ermittelten K-Wertes sind somit nur mit großer Vorsicht zu ziehen.

4. Entschleimung

Unter Entschleimung verstehen wir die Behandlung eines ab Presse fließenden Traubenmostes mit schwefliger Säure in einem Ausmaß, welches innert 24 Stunden die weitgehende Klärung (Entschleimung!) des Mostes bewirkt und die Einleitung einer sauberen Gärung mittels Reinhefe ermöglicht. Eine solche Entschleimung beeinflußt gewisse sich im Verlaufe der alkoholische Gärung bildende Nebenprodukte, und zwar durch deren Bindung an schweflige Säure. Dadurch wird die Bildung von Glycerin und 2,3-Butylenglycol ihrerseits beeinflußt, was daran erkannt werden kann, daß entschleimte Moste nach erfolgter Vergärung einen um etwa eine Einheit verminderten K-Wert ergeben.

5. Einfluß von krankhaften Veränderungen der Weine

Es ist bekannt, daß verschiedene Mikroorganismen den vergorenen Wein nachteilig beeinflussen können.

- a) Durch *Essigstich* wird, wie schon *Mohler* 1938 nachgewiesen hat, 2,3-Butylenglycol in eine andere Verbindung, vermutlich Acetyl-Methylcarbinol, umgewandelt, was sich durch ein Absinken des K-Wertes bemerkbar macht.
- b) Durch einen *Milchsäurestich* während der alkoholischen Gärung, verursacht durch *bacterium mannitopoeum*, wird aus anwesendem Zucker Mannit gebildet. Gemäß den von *Rebelein* selbst ausgeführten Versuchen stört Mannit die Glycerinbestimmung, indem ein zu hoher Glycerinwert gefunden wird. Dieser erhöht den resultierenden K-Wert.
- c) *Glycerin-Weinstein zersetzen*de Mikroorganismen (*bacterium tartarophthorum*) vernichten vorhandenes Glycerin. So sind uns von dieser Krankheit befallene Weine zur Prüfung vorgelegt worden, welche überhaupt kein Glycerin mehr aufwiesen. Solche Weine liefern enorm niedrige K-Werte, welche nach *Rebelein* fälschlicherweise als stark gespritzt beurteilt wurden.

6. Verschnitt mit Obstwein

Obstwein enthält bekanntlich Sorbit im Ausmaß von 3 bis 12 g/l. Wie im Falle des Mannits, so wird auch durch Sorbit die Glycerinbestimmung nach *Rebelein* gestört, indem zu hohe Glycerinwerte ermittelt werden, wodurch die K-Werte ihrerseits erhöht werden.

Den vorstehenden Ausführungen ist zu entnehmen, daß der von *Rebelein* als Kriterium für die Beurteilung der Naturreinheit von Weinen postulierte K-Wert einer Vielzahl von Beeinflussungsmöglichkeiten unterworfen ist, welche von Fall zu Fall gebührend berücksichtigt werden müssen. Für die Beurteilung eines Spritzusatzes zu Wein genügt es nicht, ausschließlich die Gehalte des zu prüfenden Weines an Glycerin und 2,3-Butylenglycol in Beziehung zu setzen zum vorhandenen Alkohol; es ist vielmehr unerlässlich, zusätzlich Gesundheit und wenn möglich angewendete Behandlungsverfahren des zu prüfenden Weines gebührend zu berücksichtigen. In diesem Zusammenhang sei auch erneut auf die große Bedeutung einer degustativen Beurteilung des zu beurteilenden Weines hingewiesen, welche ihrerseits in vielen Fällen über Gesundheit und Qualität besser Auskunft zu geben vermag als eine allzu schematisch vorgenommene Ermittlung des K-Wertes.

Den sich mit Fragen der Beurteilung der Naturreinheit von Weinen befassenden Laboratorien möchten wir empfehlen, inskünftig das *Rebeleinsche* Verfahren mit mehr Vorsicht und nur unter Berücksichtigung der dargelegten zahlreichen Beeinflussungsmöglichkeiten anzuwenden und zu interpretieren. Neben den Bestimmungen des Glycerins und des 2,3-Butylenglycols sind bei Verdacht des Vorliegens eines Spritzusatzes weitere Analysenwerte zu ermitteln, insbesondere der Gehalt des Weines an Mineralstoffen und seine Aschenalkalität. Unerlässliche Voraussetzung ist die Vornahme einer degustativen Beurteilung des zu untersuchenden Getränks, welche ihrerseits manchen Hinweis auf Gesundheit und Art der Kellerbehandlung vermittelt.

Literatur

- Costa, D.*, Relazione sul Contenuto di Butilenglicole nei Vini e sui Metodi analitici per determinarlo (Private Mitteilung, 1954).
- Francesco, F. de, G. Margheri e B. Caumo*, Bollettino dei Lab. Chim. Prov. **4**, 400 (1959).
- Garoglio, P. G.*, Riv. di Vit. e di En. **XIII**, 11 (1960).
- Hennig, K. und A. Lay*, Z.L.U.F. **111**, 505 (1960).
- Kielhöfer, E. und G. Würdig*, Z.L.U.F. **114**, 376 (1961).
- Lindner, A. F. und A. Patschky*, Deutsche Lebensmittel-Rdsch. **56**, 159 (1960).
- Prillinger, F.*, Mitt. Rebe und Wein, Serie A, **IX**, 27, 114 (1959).
- Rebelein, H.*, Z.L.U.F. **105**, 296, 403 (1957); Deutsche Lebensmittel-Rdsch. **54**, 297 (1958).

Diskussion

Dr. Potterat: En mai 1960 la régie fédérale des alcools a décidé de n'accorder le droit de monopole réduit de Fr. 60.— qu'aux Malvoisies et Muscats dont la proportion d'alcool ajouté ne dépassait pas le 33 $\frac{1}{3}$ % de l'alcool total. Les conséquences de cette mesure se firent aussitôt sentir et trouvent une illustration suggestive dans le tableau ci-dessous:

		Moyenne 1959-1960	Moyenne 1960-1961
<i>Provenance A</i>			
Glycérine	g/l	5,82	8,36
2—3 butylène-glycol	g/l	0,44	0,98
Alcool ajouté	%	49,3	26,2
<i>Provenance B</i>			
Glycérine	g/l	5,45	5,74
2—3 butylène-glycol	g/l	0,29	0,85
Alcool ajouté	%	56,3	30,0

L'alcool total et le sucre étant restés sensiblement les mêmes, il est aisément de déduire que les facteurs influençant la constante de *Rebelein* ne sont pas tous naturels.

Dr. Achermann: Hat Dr. *Rentschler* die Extraktzahl mit den K-Werten verglichen? Ich habe eine gute Übereinstimmung zwischen den beiden Größen beobachtet.

Dr. Rentschler: Es wird zweckmäßig sein, die beiden Verfahren zu vergleichen, doch habe ich bisher keine Erfahrungen mit der Extraktzahl.

Um 19.45 Uhr trafen sich die Gäste und Mitglieder mit ihren Damen zum traditionellen Bankett im Ristorante Morandi. Halb Grotto Ticinese, halb großstädtische Apachenkneipe, bildete dieses Lokal den geeigneten Rahmen und der regierungsrätliche Merlot den Katalysator zu einer sich rasch entwickelnden Hochstimmung.

In seiner Präsidialansprache, die leider nicht von allen Anwesenden gehört werden konnte, hieß Dr. *Jaag* alle Tagungsteilnehmer willkommen und gab seiner Freude über das rege Interesse Ausdruck, das der Jahresversammlung entgegengebracht wurde.

Regierungsrat *Ghisletta* übermittelte der Tagung die Grüße des Kantons Tessin. Er wies auf die Bedeutung der Förderung der Kontakte der italienisch-sprechenden Minorität zur übrigen Schweiz hin. In seinen Wünschen für einen schönen und erfolgreichen Aufenthalt wurde er von Herrn *Arigoni-Nosotti*,

dem Vertreter der Stadt Lugano, sekundierte. Professor *Högl* überbrachte der Gesellschaft die besten Wünsche des Bundesrates und des Eidg. Gesundheitsamtes. Als neugewählter Präsident des Codex Alimentarius (herzliche Gratulation!) wird ihm nun die Vereinheitlichung des Lebensmittelrechtes auf internationaler Basis obliegen.

Bis in die ersten Morgenstunden wurde der gute Tessiner Wein gewürdigt, während eine rassige Kapelle zum Tanz aufspielte.

2. Sitzung – 2^e séance

Samstag, den 2. September 1961, 08.15 Uhr

Kurzvortrag: *H. Mohler*, Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel:

Bewertung getrockneter Lebensmittel

Einleitung

Wenn wir 2800 kcal täglich als erforderlich annehmen für die ausreichende Ernährung eines normalen gesunden Erwachsenen, dann zeigen die Statistiken der UNO, daß nicht weniger als 60 % der Menschheit diesen Wert nicht angenähert erreichen. Mit anderen Worten: von den 3 Milliarden Menschen, die heute die Erde bevölkern, leiden fast 2 Milliarden chronisch Hunger, sind schlecht oder ungenügend ernährt. Auf der andern Seite hat man errechnet, daß mehr als ein Fünftel aller auf der Erde angebauten Nahrungsmittel verloren gehen und nie auf den Tisch gelangen, sondern Insekten, Nagetieren, Pflanzenkrankheiten und anderen schädlichen Einflüssen zum Opfer fällt. Nach Angaben der FAO betrug die Weltproduktion an Getreide im Jahre 1959, ausschließlich Rußland, 856 Millionen Tonnen, wovon mindestens 10 % oder 85 Millionen Tonnen durch Insekten, Nagetiere und Pilze vernichtet wurden. Diese Menge würde ausreichen, um 300 Millionen Menschen ein Jahr lang mit 800 g pro Tag zu versorgen. In den Vereinigten Staaten kostet jede Ratte in einem Getreidelager den Farmer 6 Dollar im Jahr. Dieses Land gibt jährlich Unsummen aus zur Einlagerung von Ueberschüßweizen und zur Schädlingsbekämpfung in den Lagerhäusern. Es ist paradox, daß ein Teil der Menschheit an Ueberschüß und an den Auswirkungen des zu vielen Essens leidet, während eine Mehrheit von Mitmenschen nie genug Nahrung hat zur Sicherung normalen Wachstums und zur Erhaltung von Gesundheit und Lebensmut. Diese Diskrepanz wird von Tag zu Tag größer: Verschwendungen auf der einen Seite, großer Mangel auf der andern Seite verschärfen die Spannungen und Krisen. Schon vor Jahren bezeichnete *John Boyd Orr*, der erste Direktor der FAO, den Aufstand Asiens als eine Revolte gegen Hunger und Armut. «Ein hungerndes Volk, das an die Möglichkeit einer hinreichenden Ernährung glaubt, wird jede Regierung stürzen, die sie nicht ermöglicht.» Jedoch, der Hunger läßt sich be-

siegen. Der finnische Professor *A. I. Virtanen* zeigte an der diesjährigen Lindauer Tagung der Nobelpreisträger, daß, wenn wir Grünalgen einbeziehen, allein auf Grund unseres heutigen Wissens Nahrung für 20 Milliarden Menschen beschafft werden kann.

Unser aller Ziel muß es also sein, die Lebensmittelquellen zu entwickeln, wobei nach Auffassung der FAO der Nahrungsmittel-Technologie, wozu die Konservierung, insbesondere das Trocknen zählt, eine dominierende Rolle zu kommt.

Bisweilen wirkten kriegerische Ereignisse auf die Ernährungsindustrie katalysierend. So bereitete Napoleon die Lebensmittelversorgung seiner Heere, die auf verschiedenen europäischen Kriegsschauplätzen, selbst in Aegypten, kämpften, große Schwierigkeiten und Sorgen. Der hierauf von der französischen Regierung ausgeschriebene Preis für die Erfindung einer Methode zur Haltbarmachung von Lebensmitteln, die gleichzeitig einen leichten Transport erlaubte, wurde bekanntlich von *Nicolas Appert*, dem Vater der Konservenindustrie, gewonnen. Aehnliche Sorgen hatten die Vereinigten Staaten bei der Lebensmittelversorgung ihrer Truppen in Korea mit Hilfe der Kühlkette, die nicht nur sehr kostspielig, sondern auch sehr kompliziert war. Diese Erfahrungen riefen nach Forschungen mit ionisierenden Strahlen zur Lebensmittelkonservierung.

Auf dem Bestrahlungsgebiet folgte dem übersteigerten Optimismus der Nachkriegsjahre eine Zeit des Pessimismus, die jetzt einer vernünftigen Beurteilung Platz macht. Die von der amerikanischen Armee angestrebte vollständige Strahlensterilisation (sog. Kaltsterilisation) ist wohl möglich, aber nicht zu empfehlen, weil dabei «off-flavors» und eventuell auch toxische Substanzen entwickelt werden können (aus diesen Gründen wurde das Stockton-Projekt des U.S. Army Quartermaster Corps gestoppt). Nun konzentriert man sich auf die Pasteurisierung.

Gegenwärtig studiert man vorwiegend folgende Produkte zur Bestrahlung nach wirtschaftlichen Grundsätzen: Gefriereier (Salmonellenvernichtung), Oberflächen von Backwaren und Fischen (Verlängerung der Lagerzeit), Kartoffeln (Sprossungsverhinderung) und Getreide (Schädlingsbekämpfung). Diese Resultate wurden von *Bruce H. Morgan* dem 4. Internationalen Konservenkongreß am 15. bis 18. Mai 1961 in Berlin und von *E. Mrak* am Kolloquium «Menschheit und Ernährungsgrundlage» in Vevey am 21. bis 23. April 1960 mitgeteilt. Die Resultate der Versuche zur Lebensmittelbestrahlung in Europa werden von nationalen Korrespondenten der European Nuclear Energy Agency übermittelt, und im Bulletin international trimestriel «Irradiation des Aliments» wird periodisch Bericht erstattet.

Trocknungsverfahren

Die Konservierung von Lebensmitteln durch den Entzug von Wasser ist seit biblischen Zeiten bekannt. Ursprünglich war die Sonne das trocknende Agens. Heute versteht man unter Trocknung in der Lebensmittelindustrie den Wasser-

entzug unter Kontrolle von Temperatur, Luftstrom, Wärmezufuhr, relativer Feuchtigkeit u.a. Im Idealfall wird dem zu trocknenden Gut nur Wasser entzogen, was im Prinzip möglich ist durch Zufuhr von Hochfrequenz der Schwingungen des Wassermoleküls.

Die wichtigsten, heute in der Lebensmittelindustrie angewandten oder in Entwicklung begriffenen Trocknungsverfahren sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1
Trocknungsverfahren

Verfahren unter atmosphärischem Druck:

Kanaltrockner, Bandtrockner (inkl. Belt-Trough Drier), Vibrationstrockner, Schildtrockner, Fließbett-Trockner, Schwebetrockner, Stromtrockner, Trommeltrockner, Walzentrockner, Schaumtrockner (Foam-Mat Drier), Zerstäubungstrockner.

Verfahren unter Vakuum:

Vakuumtrockenkammer, Vakuumwalzentrockner, Dünnschichtverdampfer, Vakuumzerstäubungstrockner, Vacupuff Dehydration.

Gefriertrocknung:

(Trocknen im Vakuum unter Sublimation des Wassers.)

Dehydrofreezing:

(Das Gut wird vor dem Gefrieren teilweise entwässert.)

Chemische Entwässerung:

(Wasserentzug z.B. mit Alkohol oder Aceton.)

Cold Nitrogen Drying:

(Ein Strom von sehr trockenem, kaltem Stickstoffgas wird über das gefrorene Gut geleitet. Die aufgenommene Feuchtigkeit wird dem Stickstoff mit Silicagel entzogen. Der regenerierte Stickstoff wird dem Prozeß wieder zugeführt.)

Es sind auch andere kombinierte Verfahren denkbar, z.B. teilweiser Wasserentzug unter atmosphärischem Druck, dann Gefriertrocknung und Entzug des Restwassers mit Hochfrequenz oder teilweiser Wasserentzug unter atmosphärischem Druck, Herbeiführen einer porösen Struktur in einer «expansion gun» und abschließend Fortsetzung der Trocknung unter atmosphärischen Bedingungen.

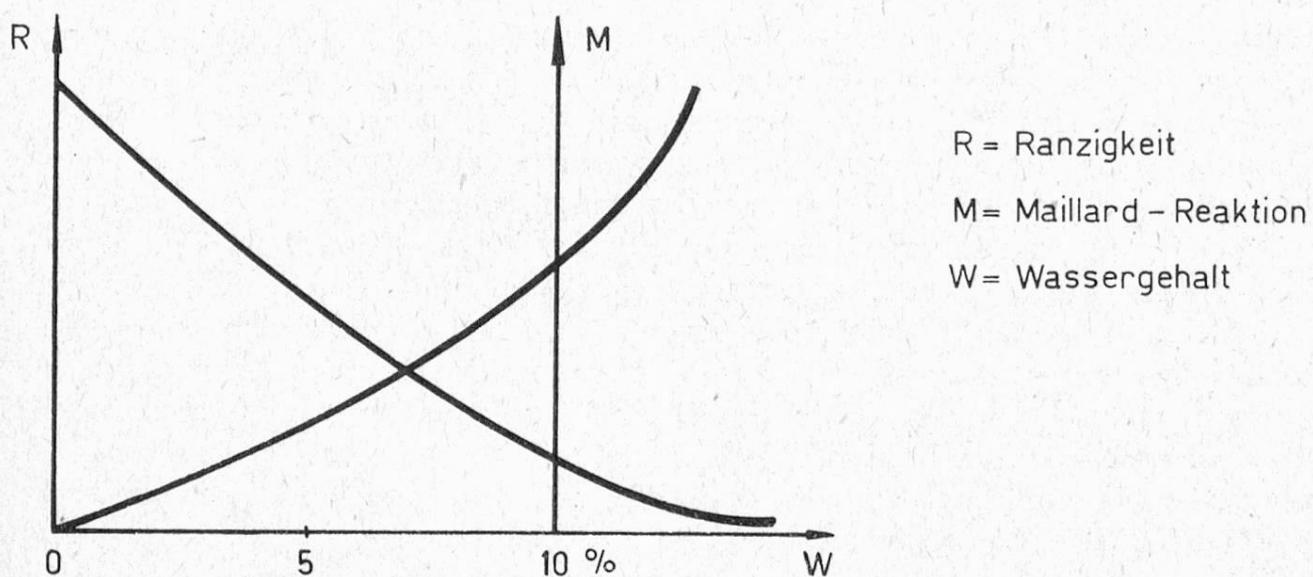
Beurteilungsmethoden

Vor die Frage gestellt, bei der Trocknung eines bestimmten Lebensmittels zwischen verschiedenen möglichen Verfahren zu entscheiden oder eine geeignete Trocknungsart selbst zu entwickeln, bedarf man Beurteilungsmethoden,

wobei man nach *Täufel* die «Verknüpfung der Dreiheit von Nahrung, Ernährung und Stoffwechsel» in Rechnung stellen muß. Leben ist Stoffwechsel. Er ist nur bei einer ihm adäquaten Ernährung möglich, die nur durch adäquate Nahrung sichergestellt werden kann. Damit ist Nahrung mehr als nur ein meist kompliziert zusammengesetztes Gemisch von Bestandteilen, sie ist ein geordnetes System, das nach dem Nähreffekt bewertet wird. Zur Erzielung optimaler Ernährung muß die Lebensmittelchemie nach *Täufel* als angewandte physiologische Chemie betrachtet werden, «es gilt zu berücksichtigen einmal Produktion, Bereitstellung, Verarbeitung, Zubereitung der Lebensmittel, zum andern Bedarf des Menschen unter Adaption an seine gesamten Lebensbedingungen». Die Aufgabenstellung ist nicht konstant. Beziehen wir Entwicklungsländer in unsere Ueberlegungen ein, so wird der Begriff der optimalen Ernährung ein anderer, wenn ein Volk aus seiner fatalistischen Lebensauffassung dazu geführt wird, sein Leben aktiv zu gestalten.

Bei der Trocknung gibt es für jedes Lebensmittel einen optimalen Wassergehalt. So zeigte *Kuprianoff*, daß in eiweißhaltigen Nahrungsmitteln ein Teil des Wassers nicht ausgefroren werden kann, und zwar im Verhältnis von 2 Molekülen Wasser zu 1 Atom Protein-N. Bei Trockenkartoffeln, die beim Uebergießen mit heißem Wasser oder Milch oder beidem einen tischfertigen

Abhängigkeit von Ranzigkeit und Maillard – Reaktion vom Wassergehalt bei Trockenkartoffeln



Figur 1

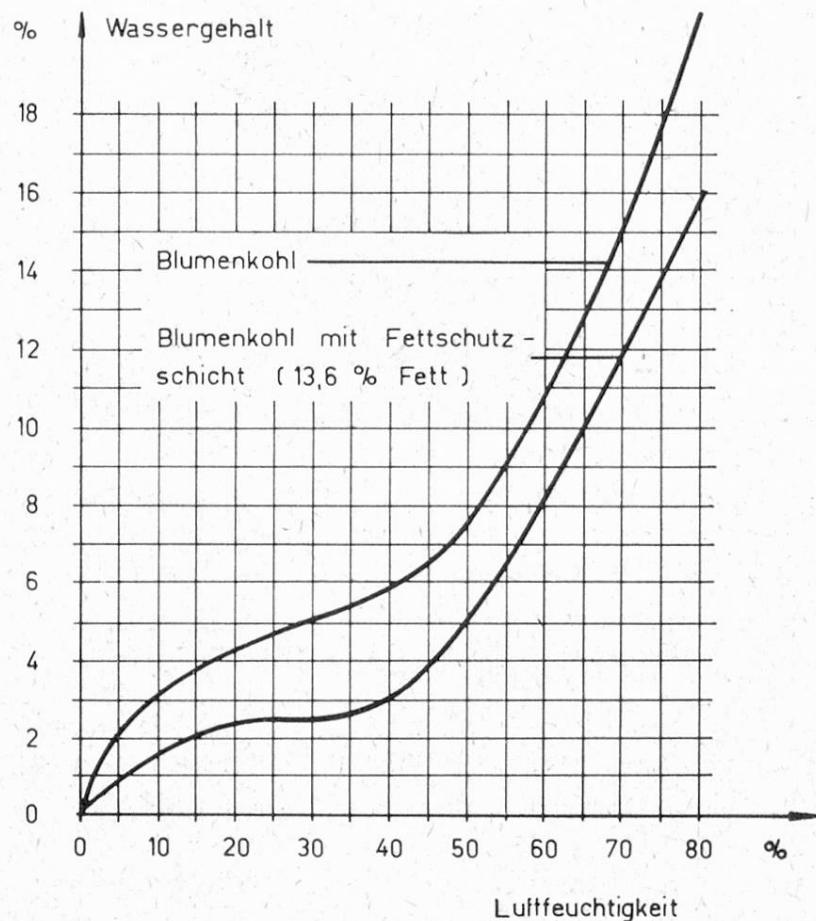
Kartoffelstock ergeben, sind in bezug auf den Wassergehalt zwei divergente Effekte zu unterscheiden. Die Bräunung (Maillard-Reaktion) entsteht in völlig wasserfreien Produkten nicht, sie nimmt jedoch mit steigendem Wassergehalt zu und erreicht bei 30 % ein Optimum. Im Gegensatz dazu werden völlig wasserfreie Trockenkartoffeln rasch ranzig, während das Ranzigwerden mit steigendem Wassergehalt verlangsamt wird, wobei zu berücksichtigen ist, daß ein erhöhter Wassergehalt auch die Schimmelbildung fördert (Fig. 1). Zur Entfaltung natürlicher Stabilisatoren in Trockenkartoffeln ist somit ein bestimmter Wassergehalt erforderlich, der möglicherweise auch zur koordinativen Absättigung von prooxygen wirkenden Schwermetallionen (Ausbildung einer Schutzhülle im Sinne von Uri) notwendig ist.

Noch schwieriger wird das Problem, da wir wissen, daß nicht der Wassergehalt als solcher, sondern die durch die Sorptionsisotherme dargestellte Funktion Wassergehalt zu relativer Feuchtigkeit zu berücksichtigen ist, denn das Wasser kann in einem Gut in verschiedener Weise vorhanden sein, und zwar als monomolekularer Film, multimolekularer Film oder als Kapillarwasser. Güter mit gleichem Wassergehalt können daher verschiedene Dampfdrücke aufweisen. Dieses Problem behandelt die zum Abschluß gelangte Dissertation von Herrn *Arnold Hofer*.

Neben den geschilderten chemischen oder «abiotischen» Veränderungen treten auch solche durch Wirkung arteigener Enzyme auf, die durch die Trocknung zu inaktivieren sind. Hier ist das Oxydations-Reduktionspotential ein mitbestimmender Faktor. In anderen Fällen, z.B. Saatgetreide und Braugerste, muß die Keimkraft erhalten werden. Ferner ist auf die Erhaltung der Precursors Rücksicht zu nehmen, worüber früher berichtet wurde. Durch Feuchtigkeitsveränderungen entstehen auch physikalische Veränderungen, wie zu starkes Austrocknen, wodurch das Gut hart wird, oder Klumpenbildung durch Feuchtigkeitsaufnahme; schließlich kann das Gut durch das Trocknen spröde und brüchig werden. Bisweilen ist es deshalb notwendig, das Trockengut mit einer Schutzschicht zu versehen (Patentanspruch aus dem Jahre 1957), die außerdem gegen oxydative Einflüsse schützt und den Wasseraustausch in Mischgütern, die zusammen hermetisch verschlossen gelagert werden müssen, verhindert (Fig. 2). Andererseits ist der Trocknungsprozeß so zu leiten, daß eine weitgehende Wiederaufnahme des abgegebenen Wassers gewährleistet ist, damit es in den Zustand zurückverwandelt wird, den es als frisches Lebensmittel hinsichtlich Aussehen, Geruch, Geschmack, Textur und Nährwert besaß (Rekonstitution und plasmolytischer Test). Wenn wir noch auf mikrobiologische Veränderungen hinweisen, so ist erkenntlich, daß wir vor einem recht komplexen Problem stehen beim Versuch, Standards für getrocknete Lebensmittel aufzustellen. Veränderungen des Gutes können beim Trocknen selbst oder erst bei der nachfolgenden Lagerung auftreten.

Um einen ersten Schritt in dieser Richtung zu tun, zogen wir im Laufe der letzten Jahre zehn Teste in Betracht (Tab. 2).

Sorptions - Isotherme von gefrier - getrocknetem Blumenkohl



Figur 2

Tabelle 2 Beurteilungsteste

1. Organoleptischer Test (Aussehen, Geruch und Geschmack)
2. Nährwert und Verdaulichkeit
3. Hygienischer Test (Mikroben und Spritzmittelrückstände)
4. Enzymatische Aktivität
5. Rekonstitution
6. Plasmolytischer Test
7. Sprödigkeitstest
8. Oxydative Veränderungen
9. Bräunung (Maillard-Reaktion)
10. Sorptionsisotherme und kernmagnetische Resonanz

Mit Absicht wurde der organoleptische Test in den Vordergrund gestellt, denn wenn ein Trockenprodukt in Aussehen (einschließlich Farbe), Geruch und Geschmack vom Konsumenten nicht akzeptiert wird, ist der in Frage stehende Trocknungsprozeß illusorisch. Die Bestimmung von Nährwert und Verdaulichkeit fallen in den Aufgabenkreis von Spezialinstituten. Über den hygienischen Test, im besondern das bakteriologische Problem, sowie über die Sorptionsisotherme werden wir später berichten. Hier treten wir auf die Rekonstitution und den Sprödigkeitstest ein. Unsere Vorschläge stellen wir damit zur Diskussion.

Rekonstitutionstest

1. Problemstellung

Durch den Trocknungsvorgang wird Nahrungsmitteln Wasser entzogen. Vor dem Genuss wird bei der Zubereitung diesen Nahrungsmitteln üblicherweise wieder Wasser zugeführt. Diese Wiederaufnahme von Wasser, die oft meist mit einer Volumenvergrößerung verbunden ist, nennen wir Rekonstitution. Des öfters wird auch der Begriff «Rehydration» verwendet. Ein großer Rekonstitutionsgrad ist erwünscht; wenn mehr Wasser aufgenommen wird, als ursprünglich im Material war, steigt er auf über 100 % an. Man verfolgt auch den zeitlichen Verlauf der Wasseraufnahme.

Das Problem wurde schon von verschiedener Seite bearbeitet, z.B. *Diemair, Sharp, Tappel, Ballantyne, Yao*. Bei unserm Vorschlag stützen wir uns auch auf einen Gedankenaustausch mit dem Institut für Aufbewahrung und Verwertung von Gartenerzeugnissen in Wageningen (Holland).

2. Test für Trockengemüse

10 g feines Gut (z.B. Petersilie oder Kerbel) oder 20 g grobes Gut (z.B. Blumenkohl, Lauch, Karotten) Trockengemüse werden mit 500 ml kochendem destilliertem Wasser, in dem vorher 5 g Kochsalz gelöst wurden, übergossen. Anschließend werden die Proben folgende Zeiten gekocht:

Petersilie, Kerbel, Karotten	10 Minuten
Lauch	15 Minuten
Blumenkohl	20 Minuten

Sie werden dann auf ein Drahtsieb (14 mesh = DIN-Sieb mit 1,2 mm lichter Maschenweite) aus Messing oder rostfreiem Stahl gegeben und eine Minute lang abgetropft. Die weitere Entfernung des überschüssigen Wassers geschieht durch ein einminütiges Aufbringen auf Filterpapier; hierauf wird sofort gewogen.

3. Test für Trockenfleisch

20 g Trockenfleisch werden mit 500 ml kochendem destilliertem Wasser (mit 5 g NaCl) übergossen und fünf Minuten gekocht. Günstig ist, besonders bei Hühnerfleisch, der Ersatz des Kochsalzes durch einen Hühnerbouillonwürfel.

4. Auswertung

Das Ergebnis kann angegeben werden als

$$\text{Rekonstitutionsfaktor} = \frac{\text{Gewicht des feuchten Guts}}{\text{Gewicht des trockenen Guts}}$$

oder als

$$\text{Rekonstitutionsgrad} = \text{Wasserzuwachs in \%},$$

wobei die während des Trocknungsprozesses entfernte Wassermenge = 100 % gesetzt wird.

Das Gewicht vor dem Trocknungsvorgang sei a Gramm (mit b % Wasser), nachher c Gramm (mit d % Wasser). Das Endgewicht nach dem Rekonstitutionstest sei e Gramm. Eine 100%ige Rekonstitution wird dann erreicht, wenn a = e ist. Nun wird man meistens das Trockengut als Ausgangsmaterial wählen. Für das absolute Trockengewicht f (ohne Wasser) gilt

$$f = \frac{a (100 - b)}{100}$$

und

$$f = \frac{c (100 - d)}{100}$$

also gilt: $a (100 - b) = c (100 - d)$

oder auch: $a = \frac{c (100 - d)}{100 - b}$

Nun ist der Rekonstitutionsgrad in %

$$\frac{100 (e - c)}{a - c}$$

Zweckmäßigerweise wird man in dieser Gleichung a eliminieren:

$$\% \text{ Rekonstitution} = \frac{100 (e - c) (100 - b)}{c (b - d)}$$

wobei:

b = Wassergehalt des Rohprodukts

c = Gewicht des getrockneten Materials

d = Wassergehalt des getrockneten Materials

e = Gewicht nach dem Rekonstitutionstest

bedeuten. Alle Gewichte und Wassergehalte sind dabei auf die fettfreie Substanz zu beziehen.

5. Beispiel

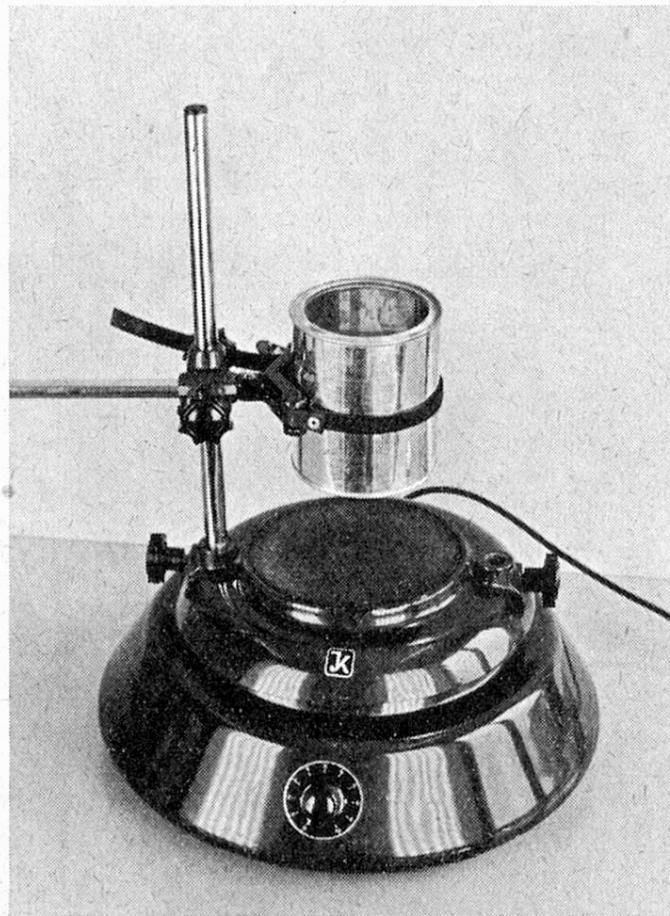
20 g Trockengemüse (fettfrei) weisen einen Wassergehalt von 10 % auf. Im Naturzustand sind 90 % Wasser vorhanden. Nach dem Rekonstitutionstest (10 Minuten Kochzeit) ist das Gewicht auf 160 g gestiegen.

$$\% \text{ Rekonstitution} = \frac{100 (160 - 20) (100 - 90)}{20 (90 - 10)} = \underline{\underline{87,5 \%}}$$

Sprödigkeitstest

1. Problemstellung

Bei der Herstellung, der Lagerung und beim Transport getrockneter Lebensmittel werden diese mechanisch beansprucht. Eine sehr spröde Substanz wird dabei rasch in ein Pulver zerfallen, das keine Formbeziehung mehr zum Ausgangsprodukt hat. Der Konsument soll aber die Gemüsesorte, das Fleisch usw.



Figur 3
Schüttelapparat S 20 Z

Der obere Teil mit dem Stativ wird durch den Antrieb im unteren Teil bewegt. Die Geschwindigkeit kann am Knopf eingestellt werden. Die Amplitude ergibt sich aus der Einstellhöhe der Büchse.

erkennen können. Bei Suppen mit klarer Brühe bewirkt die Pulverbildung zusätzlich eine Trübung, die unerwünscht ist. Es sind demnach Trocknungsverfahren vorzuziehen, die ein nichtsprödes Material ergeben.

2. Ueberlegungen für eine Testapparatur

Die Testapparatur muß reproduzierbare Resultate ergeben; ferner soll sie den Schüttel- und Rüttelbedingungen der Praxis möglichst nahe kommen. In Frage kommen zwei verschiedene Prinzipien: beim ersten wird das Gut in einer Schüttelapparatur horizontal bewegt; beim zweiten wird das Gut durch freien Fall mit definierter Fallhöhe zerkleinert. Die erste Methode kommt der Praxis näher.

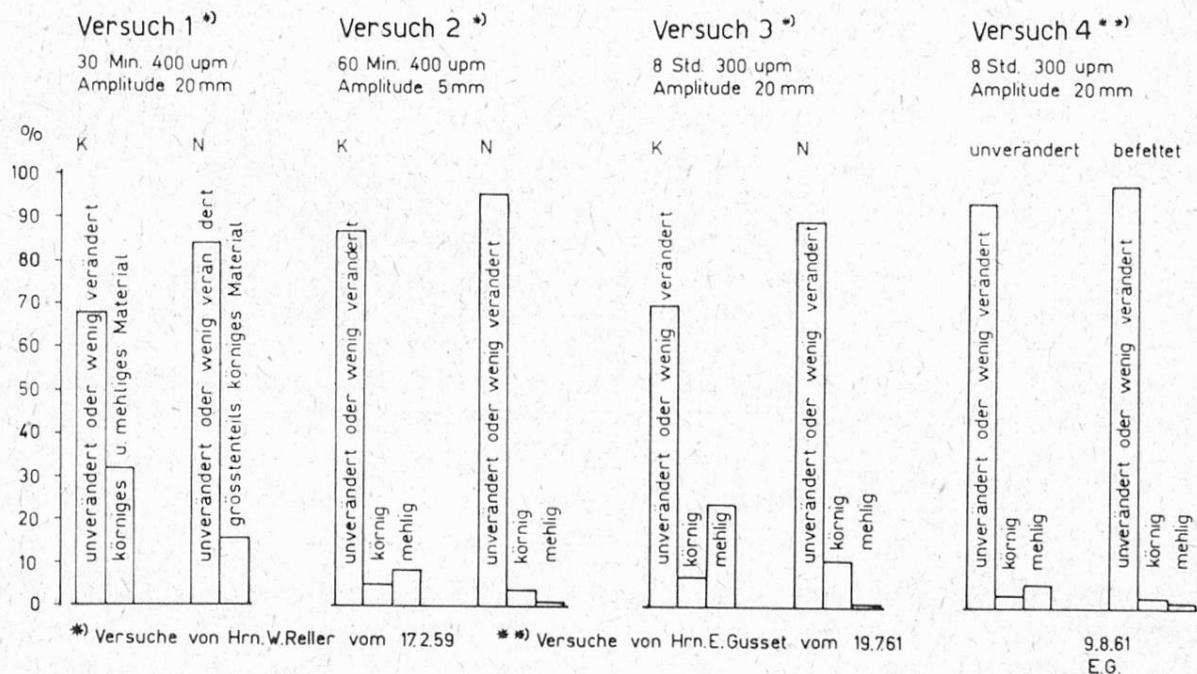
3. Ausführung des Versuchs

Verwendet wurde eine Schüttelmaschine S 20 Z der Firma Janke & Kunkel, Staufen i. Br. (Fig. 3). Um einen meßbaren Effekt zu erzielen, kann man entweder bei kleiner Schüttelwirkung lange Zeit oder bei großer kurze Zeit schütteln. Eine Vergrößerung der Amplitude wirkt sich dabei viel stärker aus als eine Erhöhung der Drehzahl (Tab. 3, Versuche 1-3). Bei der Bemessung der

Tabelle 3

SPRÖDIGKEITSTEST VON GETROCKNETEM BLUMENKOHL

K = KONTAKTTROCKNUNG (5% H₂O) N = FETTROCKNUNG (5% H₂O, 59% FETT)
 GEFRIERGETROCKNET (VERSUCH 4): (7,2% H₂O, 1,4% FETT) BEFETTET: (7,3% H₂O, 17,2% FETT)



Schüttelzeit kann die reine Transportzeit zwischen Fabrik und Konsument zugrunde gelegt werden; diese wurde zu 8 Stunden angenommen. Die notwendige Drehzahl beträgt dann 300 Schüttelbewegungen pro Minute (upm) bei einer Amplitude von 20 mm. Als Gutsgefäß wird eine Blechbüchse von 11 cm Höhe und 10 cm Durchmesser verwendet.

4. Siebversuch

Als großstückig bezeichnen wir willkürlich eine Ware, die nicht durch das DIN-Sieb Nr. 14 geht; körnige Ware geht durch das DIN-Sieb Nr. 14, bleibt aber auf DIN 36 liegen. Mehlige Produkte gehen durch das DIN-Sieb Nr. 36 hindurch. Die Arbeitszeit auf der Siebmaschine (Max Lüscher, Seon, Typ 12 E 10) muß kurz gehalten werden, sonst tritt ein zusätzlicher Zerkleinerungseffekt auf. 30 Sekunden erwiesen sich als brauchbarer Kompromiß.

5. Beispiel (Tab. 3, Versuch 4)

Gefriergetrocknete Blumenkohlblüten zeigten folgende Verteilung nach der Siebung und nachfolgendem Schütteln (wie oben beschrieben):

Großstückig	93,1 %
Körnig	2,0 %
Mehlig	4,9 %

Dasselbe Material, jedoch mit Fett besprüht (17,2 % Fett; der normale, gefriergetrocknete Blumenkohl enthält 1,4 % extrahierbares Fett), zeigt folgende Verteilung:

Großstückig	98,2 %
Körnig	1,6 %
Mehlig	0,2 %

Durch die Befettung wird also der mehlig Anteil auf ein Zwanzigstel reduziert (Wassergehalt beider Proben 7,2 %).

Für die Mitarbeit danke ich den Herren Dr. F. W. Conti, Dr. P. Tschichold, A. Hofer, J. De Pizzol und W. Reller.

Zusammenfassung

Es werden die wichtigsten Trocknungsverfahren in der Lebensmittelindustrie behandelt und zehn Beurteilungsteste für getrocknete Lebensmittel aufgeführt, wovon Rekonstitutions- und Sprödigkeitstest näher behandelt wurden.

Résumé

Les plus importants procédés du séchage dans l'industrie alimentaire sont traités et dix épreuves pour des aliments séchés sont mentionnées, spécialement celles de la reconstitution et de la fragilité.

Summary

A list of the important drying processes is given and ten control tests for dried food are shown, whereof the reconstitution test and the brittleness test are explained in detail.

Literatur

- Ballantyne, R. M.* et al., Dehydrated Cooked Meat Products, *Food Technol.* 12 (1958) 398.
- Boyd Orr, J.*, Werden nur die Reichen satt? Düsseldorf 1954.
- Diemair, W.* et al., Studien zur Chemie und Technologie der Trockengemüse, *ZUL* 88 (1948) 594.
- Desrosier, N. W.*, The Technology of Food Preservation, Westport 1959.
- Desrosier, N. W.* und *Rosenstock, H. M.*, Radiation Technology in Food, Agriculture and Biology, Westport 1960.
- Elder, A.*, Population Growth – A Challenge to Chemists, *Chem. Eng. News* 38 (1960) No. 38, 34.
- Eskew, R. K.*, Die Geschmackserhaltung von Lebensmitteln bei Konzentrierungs- und Trocknungsprozessen, *Fette-Seifen-Anstrichm.* 60 (1958) 1153.
- FAO Publikationen.*
- Fixari, F.* et al., Continuous High Vacuum Drying Techniques, *Food Technol.* 13 (1959) 217.
- Gane, R.*, The Water Relations of some Dried Fruits, Vegetables and Plant Products, *Sc. Food and Agr.* No. 2 (1950) 42.
- Görling, P.*, Untersuchungen zur Aufklärung des Trocknungsverhaltens pflanzlicher Stoffe, *VDI-Forschungsh.* 458 (1956).
- Görling, P.*, Forschungsergebnisse und Forschungstendenzen in der Trocknungstechnik, *Chemie-Ing.-Techn.* 29 (1957) 170.
- Heiß, R.*, Grundlagen der Haltbarkeit verpackter feuchtigkeitsempfindlicher Güter, in «Packstoffe und Verpackungen», Baden-Baden, Frankfurt a.M. 1959.
- Heiß, R.*, Konservierung getrockneter Lebensmittel bei niedrigen Sauerstoffgehalten, *VDI-Ztschr.* 92 (1950) 452.
- Heiß, R.*, Verpackung feuchtigkeitsempfindlicher Güter, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1956.
- Kuprianoff, J.*, Bound Water in Foods, Aberdeen Conference on Fundamental Aspects of the Dehydration of Foodstuffs, 25.–27. März 1958.
- Loesecke, H. W.*, Drying and Dehydration of Foods, New York 1955.
- Lowe, E.* et al., Belt-Trough, a New Continuous Dehydrator, *Food Eng.* Juli 1955, 43.
- Lubieniecka-von Schelhorn, M.*, Das Oxydations-Reduktions-Potential, ein bestimmender Faktor bei mikrobiologischen Umsetzungen in Lebensmitteln, *Dtsch. Lebensmittel-Rdsch.* 55 (1959) 213.
- Mohler, H.*, Die Bedeutung der Enzyme in der Lebensmittelindustrie, *Mitt.* 49 (1958) 406.
- Mohler, H.*, Behandlung von Lebensmitteln mit ionisierenden Strahlen, *Mitt.* 47 (1956) 387.
- Mohler, H.*, Ueber die Welternährungslage, *Dtsch. Lebensmittel-Rdsch.* (1958) 179 und 220.

- Morgan, B. H.*, The Canner Looks at Food Radiation, 4. Internationaler Konservenkongreß, Berlin, 15.–18. Mai 1961.
- Morgan, A. I.* et al., Recent Developments in Foam-Mat Drying, *Food Technol.* 15 (1961) 37.
- Mrak, E.*, Food Science and Subsistence, in «Menschheit und Ernährungsgrundlage», Vevey 1961.
- Neumann, K.*, Grundriß der Gefriertrocknung, Göttingen, Frankfurt, Berlin 1955.
- Plank, R.*, Die Lagerfähigkeit von Lebensmitteln als Funktion der Temperatur, Kälte-technik 11 (1959) 306.
- Ramage, W. D.*, Dehydrofreezing, *Food Eng.* Mai 1957, 104.
- Rey, L.* et al., *Traité de Lyophilisation*, Paris 1960.
- Sabry, Z. I.*, Browning in Dried Fruit Products: Nonenzymatic Browning and its Effect on the Carotenoids in Qamareddon, a Dried Apricot Pulp, *J. Agric. and Food Chem.* 9 (1961) 53.
- Sharp, J. G.*, Dehydrated Meat, London 1953.
- Steffa, R. K.* et al., Application of Nuclear Magnetic Resonance in Meats Research, *Food Research* 24 (1959) 210.
- Streuli, H.*, Abiotischer Lebensmittelverderb, *Mitt.* 51 (1960) 166.
- Symposion «Trocknen in der Lebensmittelindustrie»*, *De Ingenieur*, Nr. 2, 6, 7, 10, 17, 18 und 21, 1957.
- Tappel, A. L.* et al., Freeze-Dried Meat, V. Preparation, Properties and Storage Stability of Precooked Freeze-Dried Meats, Poultry, and Seafoods, *Food Technol.* 11 (1957) 599.
- Täufel, K.*, Wandlung der Volksnährung: ein Auftrag an die Lebensmittelchemie, Mitteilungsblatt der GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie 15 (1961) 113.
- Uri, N.*, Metal Ion Catalysis and Polarity of Environment in the Aerobic Oxidation of Unsaturated Fatty Acids, *Nature* 177 (1956) 1177.
- Wright, N. C.*, Dehydrated Vegetables for the Caterer, London 1957.
- Wolfson, M. L.* et al., *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 5435.
- Yao, A.* et al., Factors Affecting the Rate of Chicken Meat Dehydration under Vacuum, *Food Technol.* 10 (1956) 145.

Diskussion

Dr. Schetty: Die getrockneten Erdbeeren, die ich gesehen habe, sind schwierig zu hydratisieren. Wie kann man diesem Nachteil begegnen?

Prof. Mohler: Man kann sich nicht helfen.

Kurzvortrag: *J. Vogel et D. Monnier*, Laboratoire de Chimie Minérale, de Chimie Analytique et de Microchimie de l'Université de Genève:

Séparation et dosage de traces de zinc par polarographie à rayons cathodiques, pertes et contaminations

L'étude du métabolisme du zinc dans les organismes humains et animaux nécessite une méthode de dosage sensible et précise, permettant de travailler sur de faibles prises de substances (sang, plasma, organes, etc.) de manière à réduire les opérations de minéralisation et de séparation. Des variations significatives de la teneur en zinc par rapport à sa teneur normale dans les différents constituants du sang se produisent, notamment en cas de leucémie où d'anémie pernicieuse.

Les méthodes proposées mettent en œuvre principalement des déterminations colorimétriques, polarographiques, turbidimétriques et même gravimétriques.

Un excellent procédé est décrit par *Vallée et Gibson*¹ pour doser des quantités de zinc de 2 à 30 µg dans le sang et les tissus. La prise est calcinée dans un creuset de platine durant 12 à 24 heures à 600°, puis dissoute dans l'acide chlorhydrique et additionnée de tartrate, de thiosulfate et de cyanure. On extrait ensuite au pH de 5,5 par une solution de dithizone dans le tétrachlorure de carbone et on mesure l'extinction de la phase organique à deux longueurs d'onde de manière à éviter toute interférence due à l'excès de réactif. Une modification de cette méthode consiste à faire une triple précipitation à l'aide d'acide trichloracétique, elle permet d'éviter la calcination de la prise, mais doit être effectuée avec grands soins.

Pour leur part, *Weitzel et Fretzdorff*² effectuent une minéralisation mixte par voie humide à l'aide d'acide sulfurique et de perhydrol, après traitement du produit à 90—120° durant 12 à 48 heures. Après extraction par le dithizone, ils minéralisent le dithizonate de zinc. La détermination se fait ensuite polarographiquement, en présence de tampon tartrique à pH 5,5. La méthode est applicable pour des teneurs en zinc de 2 à 20 µg.

Nous avons pour notre part mis à profit la très grande sensibilité du polarographe à rayons cathodiques pour étudier un procédé permettant de doser rapidement le zinc dans les substances biologiques et en particulier dans le sang. Les différentes étapes de l'analyse ont été contrôlées par l'emploi de ⁶⁵Zn de manière à déterminer les pertes moyennes qui se produisent à chaque stade. Une série d'essais à blanc permet d'autre part de déterminer des valeurs moyennes en ce qui concerne les contaminations en zinc qui sont inévitables à l'échelle où l'on travaille.

Il est bien entendu que si l'on utilise la méthode des traceurs pour les analyses courantes, celles-ci gagnent en précision du fait que les pertes peuvent être déterminées pour chaque analyse particulière.

Appareillage

Nous avons utilisé pour les mesures polarographiques, l'appareil de Southern Instruments (Camberley) type «Polarotrace K 1000» avec des cuves de mesure permettant de travailler sur 0,5 à 1 ml de solution. Les mesures d'activité ont été faites à l'aide d'une échelle décadique «Tracerlab», type SC-33 A équipée d'une sonde à scintillation P-20 B avec cristal NaI(Tl) à puits.

Réactifs

Acides perchlorique, chlorhydrique et nitrique concentrés; acide nitrique à 1 %; acide chlorhydrique 4-n.

Soude caustique 4-n et 0,1-n.

Solution de KCl 0,1 et 0,01-n.

Chloroforme.

Solution de dithizone à 0,01 % dans le chloroforme.

Tartrate sodico-potassique à 20 %, amené au pH de 8,5 par NaOH 0,1-n.

^{65}Zn ayant une activité de 0,065 $\mu\text{C}/\text{ml}$ et une concentration de 0,62 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de Zn (provenance Harwell).

Les réactifs employés sont des produits Merck pro anal, mais on a avantage à purifier certains d'entre eux pour abaisser leur teneur en zinc.

On utilise les acides nitrique, chlorhydrique et perchlorique tels qu'ils sont livrés. Il est possible de les purifier par distillation sous vide dans un appareil en quartz mais l'amélioration obtenue est faible et ne justifie pas le travail nécessaire.

Solution de KCl 0,1 et 0,01-n: On utilise pour en éliminer le zinc, une colonne d'échangeur d'ions contenant de la résine Dowex 1-X8 sur une hauteur de 2 cm, pour un diamètre intérieur de colonne de 0,8 cm. On prépare une solution de KCl 1-n que l'on fait passer sur la colonne pour en fixer le zinc sous forme d'anion complexe. La solution ainsi purifiée est diluée à l'aide d'eau bidistillée dans un appareil en quartz de manière à obtenir les concentrations 0,1 et 0,01-n nécessaires pour les analyses. Ces solutions sont conservées dans des flacons de polyéthylène.

Solution de tartrate sodico-potassique: Elle est purifiée par agitation énergique en présence de la solution de dithizone qu'on utilise pour l'analyse. La dernière extraction ne doit plus présenter de changement de teinte. Cette solution doit également être conservée dans un flacon de polyéthylène.

Verrerie

Toute la verrerie qui est utilisée en cours d'analyse doit être soigneusement nettoyée à l'acide nitrique, rinçée à l'eau bidistillée et conservée à l'abri de la poussière jusqu'au moment de l'emploi. Les ampoules à robinet sont encore rinçées, après avoir enduit robinets et bouchons d'un peu de graisse de silicone, avec la solution de dithizone jusqu'à ce que celle-ci ne présente plus de changement de teinte.

Mode opératoire

Minéralisation. Les prises de substance sont placées dans des bêchers philips de 50 ml recouverts d'un verre de montre. Dans le cas du sang par exemple, cette prise est de 0,2 ml, additionnée de ^{65}Zn s'il y a lieu. Les opérations sont les suivantes:

1. Ajouter dans chaque becher 1 ml de solution de KCl 0,1-n comme support pour éviter les phénomènes d'adsorption, puis 2 ml d'acide nitrique concentré. Porter à douce ébullition après avoir recouvert du verre de montre. Continuer le chauffage jusqu'à évaporation totale du contenu.
2. Laisser refroidir un instant et verser sur le résidu 1 ml de NO_3H et 0,5 ml de ClO_4H . Porter à nouveau à douce ébullition et après 30 minutes enlever le verre de montre pour laisser évaporer à sec. Laisser refroidir un peu et ajouter 0,5 ml de ClH concentré en inclinant le bêcher pour bien humecter tout le résidu. Chauffer à nouveau pour chasser l'acide. On obtient de cette manière une minéralisation totale laissant un résidu tout à fait blanc.
3. Ce résidu est repris par 5 ml d'eau en chauffant. Après transvasement, on ajoute encore 1 ml de ClH 4-n, chauffe à nouveau et dilue avec 3 ml d'eau. On ajoute cette solution à celle précédemment recueillie et neutralise avec 1 ml de NaOH 4-n. En procédant de cette manière, on assure une récupération pratiquement totale du zinc, il ne reste aucun dépôt adhérent au fond du becher.
4. On ajoute à la solution obtenue, 5 ml de tartrate sodico-potassique à 20 % et amène le pH à 8,5 à l'aide d'un peu de NaOH 0,1-n. La solution n'est pas tamponnée, mais il ne se produit pratiquement pas de variation de pH durant l'extraction.

Séparation du zinc. L'emploi de ^{65}Zn nous a permis de déterminer les meilleures conditions d'extraction, elles sont les suivantes:

1. La solution obtenue après minéralisation est placée dans une ampoule à robinet de 50 ml et on effectue l'extraction par trois portions successives de 2 ml de dithizone. On termine par un lavage à l'aide de 2 ml de chloroforme pur.
2. La phase organique est ensuite lavée avec 2 ml d'eau bidistillée amenée au pH de 8,5 environ, par une trace de NaOH 0,1-n. On y ajoute alors 2 ml d'acide nitrique à 1 % et agite énergiquement. On répète encore deux fois l'opération. Le dithizonate de zinc se trouve décomposé et le cation repasse en solution aqueuse.
3. La phase aqueuse est soigneusement lavée deux fois avec 2 ml de chloroforme pour éliminer toutes traces de résidus organiques qui pourraient gêner la détermination polarographique.
4. On verse finalement la solution dans une petite capsule de pyrex et y ajoute 1 ml de solution de KCl 0,01-n. On place sous une calotte chauffante et évapore à sec. On ajoute 1 à 2 ml d'eau bidistillée et évapore à nouveau pour chasser les dernières traces d'acide.

Détermination polarographique. On reprend le résidu par 1 ml d'eau bidistillée et place la solution dans une semi-microcuve polarographique. On fait passer un courant d'azote pur durant 10 minutes et on polarographie en maintenant la solution à l'abri de l'air. Le saut de réduction du zinc se produit à $E^{1/2} = -1,25$ volt par rapport à la surface mercure/solution.

Si du ^{65}Zn a été ajouté au départ, on mesure également l'activité de la solution pour pouvoir déterminer les pertes avec exactitude.

Si la séparation a été bien faite, on obtient un saut polarographique d' excellente qualité, comparable à celui que donne une solution pure de zinc.

Etude des pertes

Nous avons pu constater que pour des séries de dosages fait dans les mêmes conditions, les pertes ne varient que peu autour d'une valeur moyenne. Quelles que soient les précautions prises, ces pertes sont inévitables et il est nécessaire d'en tenir compte, soit par la méthode des traceurs radioactifs, soit en faisant intervenir un facteur correctif.

Dans nos conditions de travail, nous avons trouvé les valeurs suivantes:

	Pertes	Zn restant
Prise	—	100 %
Minéralisation, reprise	5 %	95 %
Extraction à la dithizone	2 %	93 %
Extraction par NO_3H à 1 %	5 %	88 %
Evaporation, reprise par 1 ml d'eau	5 %	83 %
Pertes mécaniques diverses. ordre de	3 %	80 %

Nous avons constaté des variations de pertes totales comprises entre 15 et 24 %. Le facteur correctif pour en tenir compte peut donc être établi à 1,25.

Etude des contaminations

La contamination des solutions par le zinc se produit avec une extrême facilité si l'on ne prend pas de précautions suffisantes pour les prévenir. On obtient alors finalement pour les essais à blanc des valeurs qui sont beaucoup trop importantes par rapport à la quantité de zinc présente dans l'échantillon à doser. Ces contaminations se produisent tout au long de l'analyse et nous avons fait une série de contrôles pour nous rendre compte de leur importance relative.

Le zinc étranger au dosage provient essentiellement des acides que l'on utilise pour la minéralisation. On veillera donc à en utiliser des quantités égales (et provenant des mêmes flacons) pour tous les essais d'une série.

Une contamination se produit également par les parois de verre des récipients. Elle est très faible si le contact n'est pas prolongé, mais comme nous l'avons signalé par ailleurs, toutes les solutions stockées doivent être conservées dans des récipients de polyéthylène que l'on referme immédiatement après

usage. Il faut naturellement n'y plonger que des pipettes extrêmement propres, tant intérieurement qu'extérieurement.

Une autre cause de contamination est constituée par les évaporations à sec sous calotte chauffante. Il se produit alors une forte circulation d'air (et par conséquent de poussières) autour des capsules et les solutions peuvent s'enrichir en zinc. La solution idéale consiste à travailler sous enceinte fermée dans laquelle on provoque une circulation d'air filtré à l'entrée.

Les contaminations que nous avons observées lors de nos essais ont été en moyenne les suivantes:

Acides utilisés pour la minéralisation	0,3 μg
Support KCl 0,1 et 0,01-n, effet du contact avec les parois	0,03 μg
Contaminations diverses (évaporations, neutralisations par NaOH, etc.)	0,07 μg
Total moyen	0,4 μg

Résultats

Courbe d'étalonnage sur solutions de zinc pures. Une courbe d'étalonnage a été établie à partir de solution pures de zinc et contrôlée par l'étonnage interne de prises de sang. Comme il est dit dans le mode opératoire, nous avons utilisé du KCl 0,01-n pour constituer la solution de base. La courbe d'étalonnage a été établie dans les limites de 0,02 à 5 μg en utilisant trois sensibilités du polarographe à rayons cathodiques. Les valeurs suivantes ont été obtenues:

Dosage polarographique du Zn: courbe d'étalonnage en milieu KCl 0,01-n sur prises de 1 ml			
Prises $\mu\text{g}/\text{ml}$	Sensibilité de l'appareil	Hauteur du saut (μA)	Rapport ($\mu\text{g}/\mu\text{A}$)
4,340	0,40	1,993	2,178
3,255	0,40	1,513	2,151
2,170	0,40	0,995	2,181
1,085	0,40	0,507	2,140
0,953	0,10	0,438	2,176
0,715	0,10	0,328	2,180
0,477	0,10	0,213	2,240
0,238	0,10	0,112	2,125
0,0953	0,015	0,0453	2,104
0,0715	0,015	0,0313	2,284
0,0477	0,015	0,0195	2,446
0,0238	0,015	0,0100	2,380

Valeur moyenne du rapport $\mu\text{g}/\mu\text{A}$ (calculé sur les 9 premières mesures): 2,164. L'erreur relative est de $\pm 3,51\%$.

Analyses de différents échantillons de sang. Des analyses ont été effectuées sur différents échantillons de sang selon le mode opératoire précédemment décrit.

Les dosages se font dans d'excellentes conditions car on se trouve bien au-dessus des possibilités limites de la méthode. Le saut polarographique du zinc séparé du sang est comparable à celui que donne une solution pure, il ne se produit aucune influence gênante et la mesure de sa hauteur peut se faire avec précision.

Des séries de dosages ont été effectuées, dont voici quelques exemples:

Dosage du zinc dans le sang						
Sang	Prises (ml)	Etalon interne (μg)	Pertes (%)	Hauteur du saut (μA)	Zn trouvé (μg)	Teneur en Zn (μg/ml)
A	0,2	—	19	1,299	2,68	10,9
A	0,2	—	23	1,119	2,44	9,9
A	0,2	2,38	16	2,119	4,62	10,1
blanc (+ ^{65}Zn)	—	—	—	0,422	0,92	—
B	0,2	—	17	1,114	2,43	9,4
B	0,2	—	22	1,046	2,28	9,0
B	0,2	2,38	21	1,908	4,16	8,9
blanc (+ ^{65}Zn)	—	—	—	0,399	0,87	—
C	0,5	—	45,8*	1,573	3,43	9,2
blanc (+ ^{65}Zn)	—	—	—	0,431	0,94	—

* Ce chiffre particulièrement élevé est dû à une perte accidentelle.

Conclusions

La méthode décrite permet, du fait de son extrême sensibilité et moyennant certaines précautions, d'effectuer rapidement le dosage du zinc en partant de très petites prises de substance.

Les déterminations polarographiques peuvent être faites sur n'importe quel appareil courant, avec une sensibilité moindre il est vrai, mais encore suffisante. On peut, si besoin est, faire la détermination en utilisant, non pas une semi-micro, mais une microcuvette³ permettant de travailler sur un volume de 0,1 ml au lieu de 0,5 ou 1 ml.

A titre d'indication, signalons que l'on peut effectuer une série d'analyses (sur quatre échantillons de sang par exemple) en 5 heures environ, pour autant que tout le matériel et les solutions nécessaires soient prêts à l'emploi.

Bibliographie

- 1 B. L. Vallée et J. G. Gibson, *J. Biol. Chem.*, **176** (1948) 435.
- 2 G. Weitzel et A. M. Fretzdorff, *Z. Physiol. Chem.*, **292** (1953) 212.
- 3 D. Monnier, J. Vogel, W. Haerdi et P. E. Wenger, *Helv. Chim. Acta*, **42** (1959) 1672.

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

Die Beeinflussung des Körperfettes wachsender Küken durch die Beschaffenheit des Futterfettes

Bei der Fütterung der Nutztiere, vor allem bei der Fütterung des Schweines und des Geflügels, gelangen seit einigen Jahren als Mischfutterkomponenten vermehrt animalische und vegetable Fette zum Einsatz. Dieser vermehrte Einsatz soll sowohl die zum Zwecke der menschlichen Ernährung immer weniger geschätzten Fettstoffe auf andere Weise verwerten, als auch das Futter schnellwachsender Tiere energiereicher gestalten lassen. Abgesehen von Spezialfragen technischer und wirtschaftlicher Natur, verdient die Fettbeimischung zum Futter der Nutztiere vor allem deshalb unsere Aufmerksamkeit, weil damit zu rechnen ist, daß sie die *Qualität* der animalischen Erzeugnisse in erwünschter oder unerwünschter Weise beeinflußt. Bekannt ist zum Beispiel, daß die mit aufgefettetem Futter erzeugten Schlachtprodukte einen erhöhten Fettgehalt aufweisen können, eine Tatsache, der im Hinblick auf die heutigen Marktansprüche besondere Beachtung zu schenken ist.

Tabelle 1 enthält einige Angaben über den Eiweiß- und Fettgehalt sowie über das Eiweiß-Fett-Verhältnis von mittelfettem Muskelfleisch verschiedener Tierarten.

Tabelle 1

Der Anteil Eiweiß und Fett in der Trockensubstanz sowie das Eiweiß-Fett-Verhältnis in mittelfettem Muskelfleisch verschiedener Tierarten

Tierart	% Eiweiß in der Trockensubstanz	% Fett in der Trockensubstanz	Einweiß-Fett-Verhältnis
Rind	42,3	52,5	1 : 1,24
Schaf	49,6	48,2	: 0,97
Schwein	51,7	45,3	: 0,88
Kalb	61,9	35,5	: 0,57
Gans	33,5	64,3	: 1,92
Ente	34,8	62,2	: 1,79
Mastküken	62,5	34,3	: 0,55

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß eine mit der Verabfolgung von aufgefettetem Futter verbundene, nicht zu weit gehende und die Qualität eher verbessernde als benachteiligende Erhöhung der Fetteinlagerung im Muskelfleisch in erster Linie beim Kalb und beim Masthuhn angängig erscheint.

Hervorzuheben ist, daß für die Qualität des Schlachtproduktes nicht nur der Menge (und der Verteilung) des intra- und extramuskulär zur Ablagerung gelangenden Fettes, sondern auch dessen *Chemismus* erhebliche Bedeutung zu-

kommt. Hier sei lediglich daran erinnert, daß zwischen der Beschaffenheit des vom Menschen aufgenommenen Nahrungsfettes und dem Auftreten von Arteriosklerose eine gewisse Beziehung zu bestehen scheint. Jedenfalls steht fest, daß Fette mit einem hohen Anteil an gesättigten Fettsäureresten das Zustandekommen eines erhöhten Cholesterinspiegels im Blut begünstigen, während bei Fetten mit einem hohen Anteil an ungesättigten, insbesondere an mehrfach ungesättigten Fettsäureresten das Gegenteil zutrifft. In der Regel weisen die vegetabilen Fette, die Oele, einen hohen, die tierischen dagegen einen niedrigeren Gehalt an ungesättigten Fettsäureresten auf. Tabelle 2 enthält einige der Literatur entnommenen Angaben über die Anteile gesättigter und ungesättigter Fettsäuren in verschiedenen Nahrungsfetten.

Tabelle 2

Der Anteil gesättigter und ungesättigter Fettsäuren in den verschiedenen Nahrungsfetten, bezogen auf die Gesamtmenge der Säurereste nach Hilditch (1947)

Fett	gesättigte Fettsäuren	ungesättigte Fettsäuren
Olivenöl	10 %	90 %
Sonnenblumenöl	13 %	87 %
Erdnußöl	20 %	80 %
Kokosöl	90 %	10 %
Rinderfett	52 %	48 %
Schaftalg	52 %	48 %
Schweinefett	42 %	58 %
Hühnerfett	28 %	72 %

Aus dieser Uebersicht scheint hervorzugehen, daß Hühnerfett, von anderen tierischen Fetten abweichend, einen hohen Anteil an ungesättigten Fettsäuren aufweist, eine Feststellung, die allerdings auf Grund unserer eigenen Untersuchungen nicht ohne weiteres verallgemeinert werden darf. Anderseits zeigt Tabelle 2 am Beispiel Kokosöl, daß nicht jedes vegetabile Fett reich an ungesättigten Fettsäuren ist.

Seit langem bekannt und durch zahlreiche Untersuchungen belegt ist die Tatsache, daß die Zusammensetzung des Tierkörperfettes stark von der Beschaffenheit der mit dem Futter aufgenommenen Fettstoffe beeinflußt wird. Besondere Aufmerksamkeit schenkte man immer wieder der engen Beziehung zwischen der Jodzahl im Futterfett einerseits und der Jodzahl im Fett von Masttieren anderseits. Andere, mehr ins einzelne gehende Beziehungen wurden weniger verfolgt und bedürfen der weiteren Abklärung. Hierzu soll die vorliegende Arbeit einen Beitrag leisten, indem sie im Hinblick auf die eingangs erörterte Auffettung des Futters verschiedener Nutztierarten die Frage zu be-

antworten sucht, *in welcher Weise der Chemismus des Körperfettes rasch wachsender Mastküken durch die Beifütterung verschiedener Fettstoffe beeinflußt wird*. In diesem Sinne wurden am Institut für Tierernährung der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich Versuche mit männlichen Küken der Mastrasse *Hybro-Gelb* durchgeführt. Dabei wurde die Wirkung der folgenden, mit einem Anteil von 5 % zusätzlich in ein normales Geflügelmastfutter eingebauten Fettstoffe geprüft: *Rindertalg, Schweineschmalz, Sojaöl, Kokosöl und Kakaobutter*. Diese Fette, die etwa 70 % des Gesamtrohfettes des lufttrockenen Futters ausmachten, weisen ein teilweise recht unterschiedliches Fettsäuremuster auf.

Das Futter der zunächst in Gemeinschaft gehaltenen Versuchstiere bestand bis zum 5. Lebenstage lediglich aus Hafergrütze. Alsdann wurden die Küken in Einzelkäfige mit Drahtgitterboden verbracht, in welchen sie das aufgefettete Futter ad libitum bis zum 25. Lebenstag vorgesetzt erhielten. Hierauf wurden sie getötet, einzeln homogenisiert, getrocknet und zur Analyse bereitgestellt. Jede Versuchsgruppe bestand aus 5 bis 6 Einzeltieren.

In den Tierkörpern wurden vorerst folgende Gehalte ermittelt:

- Trockensubstanz (Frischsubstanz minus Rohwasser)
- Eiweiß (Stickstoffgehalt $\times 6,25$)
- Rohfett (Aetherextrakt)
- Rohasche (Glührückstand).

Die in einem aliquoten Teil der einzelnen Hühnertrockenhomogenate vorgenommene Extraktion des zu untersuchenden Körperfettes erfolgte mit Diäthyläther. Nach Verseifung des Extraktes wurden die freigesetzten Fettsäuren methyliert, worauf die Fettsäuremethylestergemische zur gaschromatographischen Untersuchung gelangten (Prabucki [1960]). Chromatographiert wurde bei einer Temperatur von 225° C und bei einem Gasdurchfluß von 90 ml/min. an einer Säule, die mit Reoplex 400 auf Celite 545 beschickt war. In gleicher Weise wurde auch das im Futter enthaltene Fett (Aetherextrakt der Grundfuttermischung + Fettzulage) untersucht.

Die Tiere entwickelten sich normal. Bei einem Anfangsgewicht von durchschnittlich 42,7 g zeigten sie bis zum 25. Lebenstag eine Gewichtszunahme von durchschnittlich 257,3 g. Signifikante Unterschiede zwischen den mit verschiedenen Fettzulagen gefütterten Gruppen traten nicht auf. Am 25. Lebenstage ergaben sich die folgenden durchschnittlichen *Wachstumsindices*:

Gruppe I	(Rindertalgzulage)	6,871
Gruppe II	(Schweineschmalzzulage)	7,176
Gruppe III	(Sojaölzulage)	7,198
Gruppe IV	(Kokosölzulage)	7,043
Gruppe V	(Kakaobutterzulage)	6,837

Die Unterschiede sind unbedeutend; auf die Berechnung ihrer Signifikanz wurde verzichtet.

Der Wachstumsindex errechnet sich aus dem Verhältnis Lebendgewicht am n-ten Tage nach Versuchsbeginn, dividiert durch das Lebendgewicht bei Versuchsanfang. Er erlaubt eine vergleichende Aussage über den Zuwachs verschiedener Tiere bzw. Tiergruppen, die bei Versuchsanfang nicht das gleiche Lebendgewicht aufwiesen. Der Wachstumsindex erübrigt die allgemein gebräuchliche, jedoch umständliche Korrektur auf gleiches Anfangsgewicht. Die durchschnittliche Futterverwertung (hier gleich Rohverwertung = Gramm lufttrockenes Futter je Gramm Lebendgewichtzunahme) betrug in der Versuchsperiode 2,04.

Grobchemisch setzten sich die Tierkörper gesamtdurchschnittlich wie folgt zusammen:

Trockensubstanz	28,9 %
Rohasche	2,9 %
Organische Substanz	26,0 %
Eiweiß	18,6 %
Fett	6,8 %
Uebrige Substanzen	0,6 %

Gesicherte Abweichungen der Gruppendurchschnitte von diesen Gesamtdurchschnittswerten traten nicht auf. Bei der Verarbeitung der Einzelwerte ergab sich dagegen eine statistisch hochgesicherte, geradlinige Beziehung zwischen dem Fettgehalt der Tierkörper und ihrem Gehalt an Trockensubstanz. Diese Beziehung ist so zu deuten, daß mit zunehmendem bzw. abnehmendem Fettansatz direkt proportional eine entsprechende Ab- bzw. Zunahme des Wassergehaltes der Tierkörper verbunden war. Dieses Ergebnis deckt sich mit einem Befund, der von *Berkowitsch* (1960) ebenfalls an Mastküken gemacht wurde.

Das eigentliche Hauptkriterium unserer Untersuchungen, die Beeinflussung des Fettsäuremusters des Körperfettes durch die Art der im Futter enthaltenen bzw. diesem zugesetzten Fettstoffe kommt in den nachstehenden Bildern und Tabellen zum Ausdruck.

Die Bilder 1 bis 5 zeigen die zu den einzelnen Tiergruppen gehörenden Fractogramme der Fettsäuremethylestergemische. Die den Peaks aufgesetzten Zahlen geben die Anzahl C-Atome der im Fractogramm auftretenden Säuren an. Die diesen Zahlen beigefügten Striche bedeuten die Anzahl der den betreffenden Fettsäuren zukommenden Doppelbindungen.

Bilder 1 bis 5

Fractogramme von Fettsäuregemischen aus Kükenfett, beeinflußt durch das Futterfett

1. Zulage von Rindertalg
2. Zulage von Schweineschmalz
3. Zulage von Sojaöl
4. Zulage von Cocosöl
5. Zulage von Kakaobutter

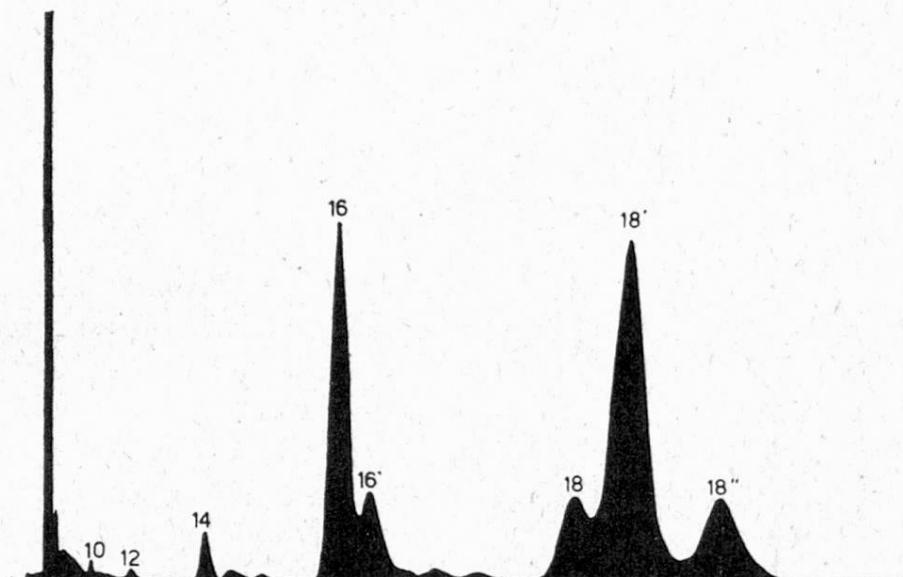


Bild 1

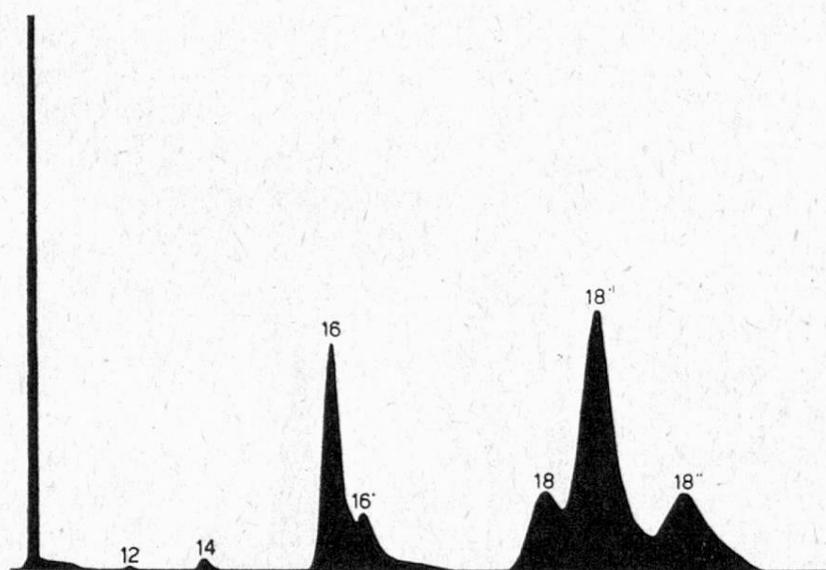


Bild 2

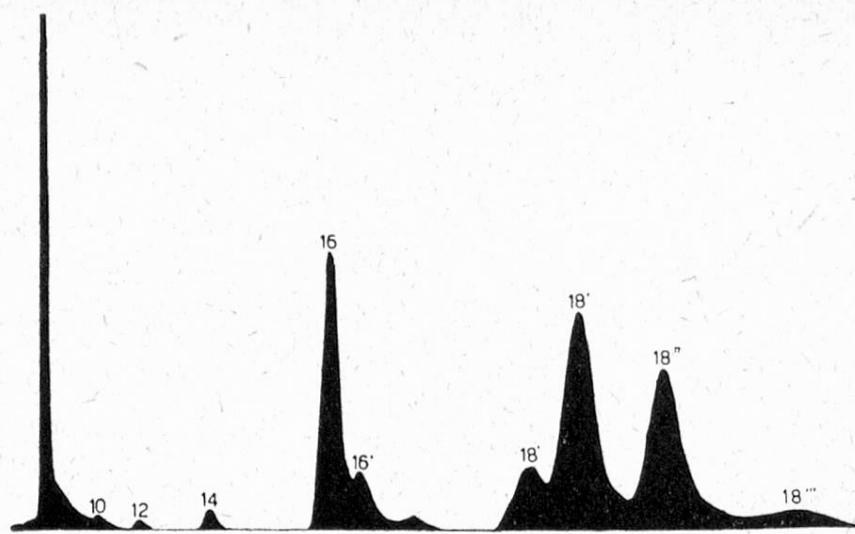


Bild 3

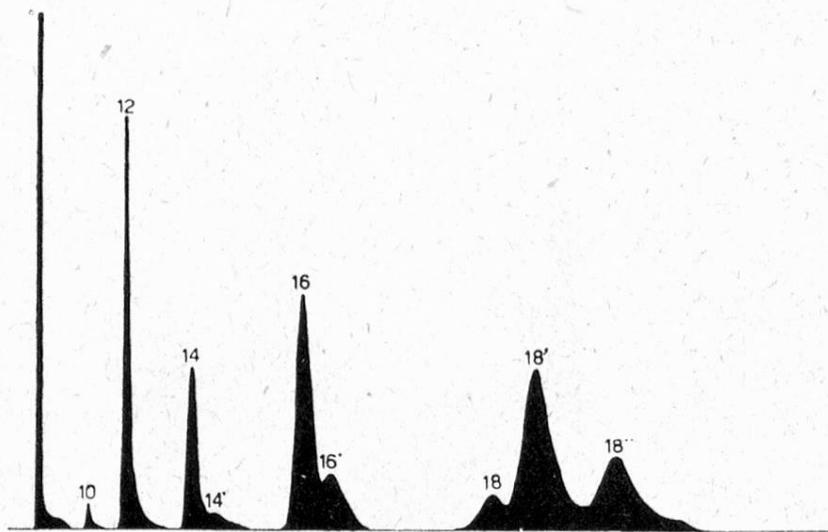


Bild 4

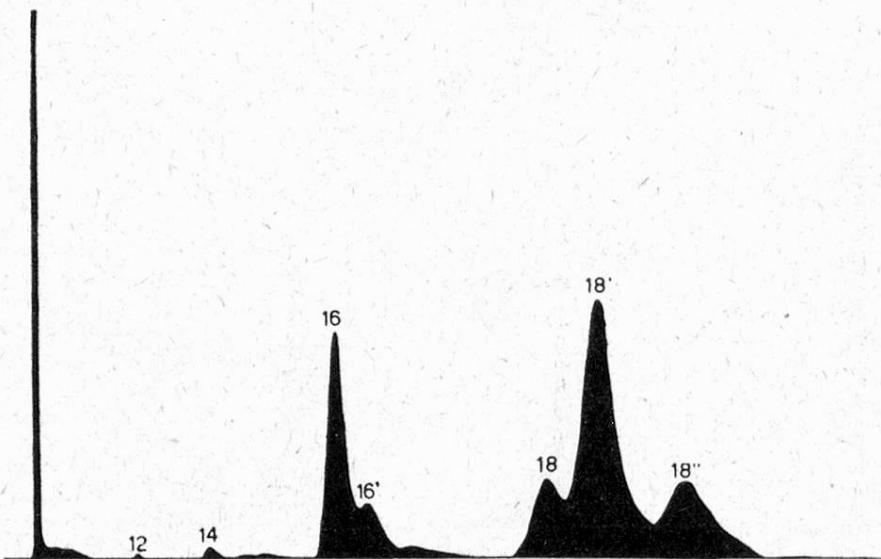


Bild 5

Tabelle 3 enthält eine die Uebersicht erleichternde Zusammenfassung der gaschromatographischen Untersuchung über die Fettsäuremuster der Gesamt-futterfette und der durchschnittlichen Muster der Körperfette.

Aus dieser Tabelle geht zunächst hervor, daß die Zusammensetzung des Rohfettes des Gesamtfutters (Aetherextrakt) als Folge der verschiedenen Fettzulagen eine teilweise recht weitgehende Variation erfuhr. Wie zu erwarten war, hat sich diese Variabilität mehr oder weniger ausgeprägt auf die Zusammensetzung des Körperfettes der Versuchstiere übertragen. Dies zeigt sich schon auf Grund eines Vergleiches der Gruppen I und II (tierische Fettzulagen) mit den Gruppen III, IV und V (pflanzliche Fettzulagen). Besonders augenfällig wird diese Uebertragung, wenn die Gruppen III bis V unter sich verglichen werden. Hinzuweisen ist unter anderem auf die eindeutig durch den Sojaölzusatz bewirkte Anreicherung der Linolsäure im Kükenfett. Sehr bemerkenswert ist auch das Ergebnis, wonach der im Vergleich zum Rohfett der übrigen Futtermischungen um einiges erhöhte Gehalt des Futters III an Linolensäure dazu geführt hat, daß diese dreifach ungesättigte Fettsäure auch in der Fettfraktion der Tiere auftrat, während sie bei den Küken der übrigen Gruppen nicht nachweisbar war. Augenfällig ist ferner, wie sehr das Fettsäuremuster der Tiere der Gruppe IV durch den für das Kokosöl bezeichnend hohen Anteil an Laurin- und Myristinsäure beeinflußt wurde. Besonders zu beachten ist schließlich die durch die Kakaobutterzulage bewirkte Erhöhung der Stearin-säure im Fett der Küken der Gruppe V. Aus all dem ergibt sich auf eindrucksvolle Weise, daß die Zusammensetzung des Futterfettes das Fettsäuremuster der Küken der Gruppen III bis V weitgehend zu beeinflussen vermochte. Anderseits zeigt das mit den Gruppen III bis V gewonnene Analysenmaterial, daß diese Beeinflussung ihre Grenzen hatte, indem sich das Fettsäuremuster des Futterfettes in verschiedener Hinsicht mit demjenigen des Kükenfettes nicht deckt. Hervorzuheben ist zum Beispiel das Auftreten von Plamitoleinsäure im Kükenfett, obwohl diese einfach ungesättigte Fettsäure im Futter gar nicht, bzw. kaum zugegen war. Auffallend ist auch die im Vergleich zum Futterfett sich zeigende Anreicherung von Palmitin- und Oleinsäure. Als Ursache dieser Befunde sind sowohl selektive Resorption als auch im Küken sich abspielende katabolische und anabolische Prozesse in Betracht zu ziehen.

Bei den Tieren der Gruppen I und II, die Rindertalg bzw. Schweineschmalz zugelegt erhielten, besteht eine überraschend weitgehende Uebereinstimmung zwischen dem Fettsäuremuster des Kükenfettes und demjenigen des Futterfettes. Diese auffallende Uebereinstimmung der Zusammensetzung des Futter- und Körperfettes kann so gedeutet werden, daß das Fettsäuremuster der Küken der Gruppen I und II eine noch viel weitergehende Angleichung an dasjenige des Futters erfahren hat, als dies bei den Gruppen III bis V der Fall war. Möglicherweise fand jedoch eine solche Angleichung gar nicht statt, indem vermutet werden könnte, es gestalte sich das Fettsäuremuster des Hühnerfettes unter normalen Bedingungen (z.B. keine Mitverfütterung extrem zusammen-

Tabelle 3
Die Fettsäuremuster des Gesamtfutterfettes und des entsprechenden
Körperfettes wachsender Küken (5. bis 25. Lebenstag)

Fettsäure	Kurz- bezeich- nung *	Gruppe I Zulage Rindertalg		Gruppe II Zulage Schweineschmalz		Gruppe III Zulage Sojaöl		Gruppe IV Zulage Kokosöl		Gruppe V Zulage Kakaobutter	
		Futter- fett	Körper- fett	Futter- fett	Körper- fett	Futter- fett	Körper- fett	Futter- fett	Körper- fett	Futter- fett	Körper- fett
Capronsäure	6	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
Caprylsäure	8	—	—	—	—	—	—	0,5	—	—	—
Caprinsäure	10	0,2	0,2	0,1	0,2	—	0,2	3,3	0,9	—	0,2
Laurinsäure	12	0,4	0,2	0,7	0,2	0,8	0,3	38,6	17,1	1,4	0,3
Myristinsäure	14	2,2	2,0	2,2	1,3	0,6	1,1	13,1	10,2	0,5	1,1
Myristoleinsäure	14'	0,9	0,7	0,9	0,2	—	—	—	2,1	—	—
Palmitinsäure	16	23,2	24,4	23,6	26,3	14,8	22,4	14,3	23,6	20,2	22,2
Palmitoleinsäure	16'	7,3	8,8	1,8	8,4	—	5,9	0,6	6,4	—	6,9
Stearinsäure	18	10,3	9,5	12,4	8,6	3,9	7,6	2,8	5,3	20,4	12,3
Oleinsäure	18'	39,2	42,4	38,3	42,2	24,8	34,5	13,7	24,8	38,3	43,9
Linolsäure	18''	14,5	11,6	18,7	12,9	48,9	26,3	9,9	9,4	17,6	13,3
Linolensäure	18'''	1,7	—	1,3	—	6,2	1,8	1,4	—	1,6	—

* Kurzbezeichnung: Die Zahlen geben die Anzahl C-Atome in der Fettsäure an, die Striche die Anzahl der zugehörigen Doppelbindungen

gesetzter Fettstoffe) sehr ähnlich demjenigen anderer tierischer Fette, was bedeutete, daß sich eine von unseren Zulagen ausgehende spezifische Beeinflussung des Körperfettes kaum oder nur sehr wenig geltend machen konnte.

Das eben Gesagte scheint der aus der Literatur stammenden Aussage der Tabelle 2 zu widersprechen. Nach dieser sollte Kükenfett bedeutend mehr ungesättigte Fettsäuren enthalten als Rindertalg und Schweineschmalz. Wir vermuten jedoch, daß der in jener Tabelle mit 72 % wiedergegebene Anteil der ungesättigten Fettsäuren an der Gesamtmenge der Säurereste des Kükenfettes eher einem Extremfall als der Norm entsprechen dürfte. Bei unseren Küken beteiligten sich die ungesättigten Fettsäuren am gesamten Fettsäuremuster in einem Falle mit 43 % (Gruppe IV), in 3 Fällen mit 64 % (Gruppen I, II und V) und nur in einem Falle mit 69 % (Gruppe III), d.h. mit einem Wert, welcher dem in Tabelle 2 enthaltenen nahe kommt. Im übrigen bestätigen die eben aufgeführten Daten die schon lange bekannte Tatsache, wonach der Gehalt des Körperfettes der Schlachttiere an ungesättigten Fettsäuren in hohem Maße von der Gegenwart dieser Säuren im Futterfett abhängig ist. Uebertragen auf unseren Versuch kommt diese Abhängigkeit in der folgenden Regression zum Ausdruck:

$$y = 27,62 + 0,564 x$$

$$r = 0,92 \quad (P < 0,001)$$

Hierin bedeuten:

x = Anteil der ungesättigten Fettsäuren im Futterfett in %

y = Anteil der ungesättigten Fettsäuren im Körperfett in %

Diese statistisch hochgesicherte Beziehung ist in Bild 6 graphisch dargestellt.

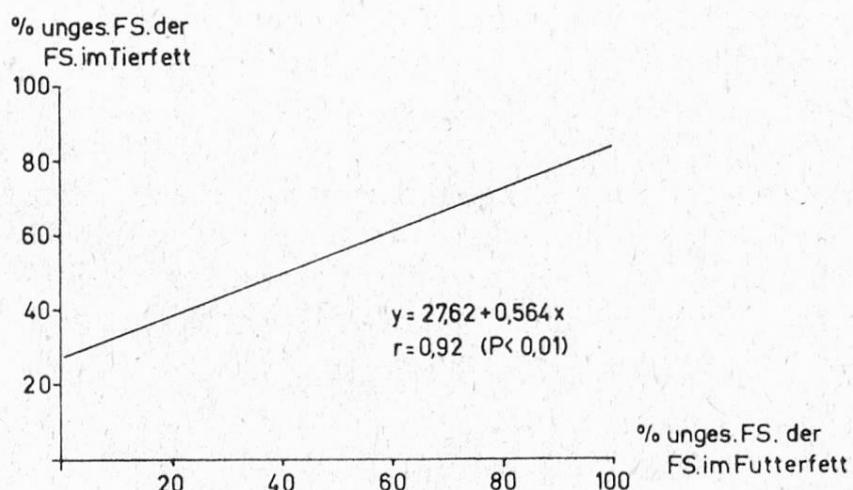


Bild 6

Selbstverständlich war für den Grad der vom Futter ausgehenden Beeinflussung des Körperfettes der Küken nicht nur das Fettsäuremuster des Futterrohfettes, sondern auch die mit diesem verzehrten *Mengen* der einzelnen Fettsäuren maßgeblich. Da wir den Futterverzehr der Einzeltiere feststellten, konn-

die aufgenommenen Mengen an Fettsäuren genau bestimmt werden. In der folgenden Tabelle 4 sind eine Anzahl aus unserem Zahlenmaterial errechnete Regressionsgleichungen zusammengefaßt, welche die als geradlinig ausgewiesene Beziehung zwischen der Menge einzelner mit dem Futter aufgenommener Fettsäuren und dem Gehalt dieser Säuren im Kükenfett zum Ausdruck bringen sollen.

Tabelle 4
Korrelationen zwischen der Menge einzelner mit dem Futter aufgenommenen Fettsäuren und dem entsprechenden Fettsäureanteil im Körperfett der Tiere

Fettsäure	Kurzbezeichnung	Regressionsgleichung	Korrelationskoefizient	P
Laurinsäure	12	$y = 0,229 + 1,227x$	$r = 0,99$	$< 0,001$
Myristinsäure	14	$y = 0,733 + 2,043x$	$r = 0,79$	$< 0,01$
Palmitinsäure	16	$y = 20,103 + 0,512x$	$r = 0,40$	$< 0,05$
Palmitoleinsäure	16'	$y = 6,518 + 1,007x$	$r = 0,58$	$< 0,01$
Stearinsäure	18	$y = 6,156 + 0,685x$	$r = 0,61$	$< 0,01$
Oleinsäure	18'	$y = 17,494 + 1,732x$	$r = 0,93$	$< 0,001$
Linolsäure	18''	$y = 5,871 + 1,099x$	$r = 0,94$	$< 0,001$

Hierin bedeuten:

x = Menge aufgenommene Fettsäure in Gramm

y = Anteil der Fettsäure im Körperfett in %

Die in Tabelle 4 aufgeführten Regressionsgleichungen, die aus einem mit 27 Einzeltieren gewonnenen Zahlenmaterial hervorgehen, sind statistisch ausnahmslos gesichert. Besonders in die Augen springend ist die enge Beziehung der aufgenommenen Menge und des zugehörigen Anteils im Körperfett bei der Laurin- und Myristinsäure sowie bei der Olein- und Linolsäure.

Wenn auch die von uns berechneten Regressionsgleichungen, streng genommen, nur für die gewählten Versuchsbedingungen Gültigkeit besitzen, so lassen sie sich doch ganz allgemein dahingehend interpretieren, daß eine ins Gewicht fallende Anreicherung der Ration von Mastküken mit Fetten das Fettsäuremuster der Tiere entscheidend beeinflußt.

Zusammenfassung

Nach einem kurzen Hinweis auf die Bedeutung der neuzeitlichen Auffettung des Futters von Nutztieren wird über einen Versuch mit Mastküken berichtet, deren sonst normal zusammengesetzte Ration, nach Gruppen zu 5 bis 6 Tieren getrennt, mit Rindertalg, Schweineschmalz, Sojaöl, Kokosöl oder Kakaobutter angereichert worden war. Der Anteil der Zulagen betrug 5 % des lufttrockenen Futters, bzw. 70 % des verabfolgten Gesamtrohfettes. Die Küken standen bei ad libitum Fütterung vom 5. bis 25. Lebenstag im Versuch. Alsdann wurden sie getötet und analysiert. Die Analyse er-

streckte sich insbesondere auf die gaschromatographische Bestimmung des Fettsäuremusters des Körperfettes. Auch das Fettsäuremuster des mit dem Futter verabfolgten Gesamtrohfettes (Aetherextrakt) wurde gaschromatographisch erfaßt.

Ergebnisse:

1. Es fand sich bestätigt, daß der Wassergehalt des Kükens umgekehrt proportional zum Fettanteil ansteigt bzw. abnimmt.
2. Ebenfalls bestätigt wurde die bekannte Tatsache, daß der Chemismus des Futterfettes denjenigen des Körperfettes teilweise stark zu beeinflussen vermag. Besonders augenfällig trat diese Beeinflussung bei den Küken, die pflanzliche Oele zugelegt erhielten, in Erscheinung.
3. Zwischen dem Gehalt des Futterfettes an ungesättigten Fettsäuren und dem entsprechenden Gehalt im Kükenkörper ergab sich die folgende hoch signifikante Beziehung

$$y = 27,62 + 0,564 x$$

wobei y = Anteil der ungesättigten Fettsäuren im Körperfett
und x = Anteil der ungesättigten Fettsäuren im Gesamtutterfett.

4. Zwischen der verzehrten Menge an einzelnen Futterfettsäuren und deren Anteil im Körperfett ergaben sich ebenfalls statistisch gesicherte Korrelationen.
5. Es ergibt sich die Schlußfolgerung, daß es nicht schwerhält, mit Hilfe einer geeigneten Auffettung des Futters von Mastküken deren Fettsäuremuster im günstigen Sinne (z.B. Erhöhung des Anteiles an ungesättigten Fettsäuren) zu beeinflussen.

Summary

After a general discussion of the use of fats and oils in feed mixtures it is reported on an experiment with male chicks, in which feed mixtures containing beef tallow, lard, soybean oil, coconut oil and cacaobutter on a 5 percent level were tested. The chicks were fed a libitum from the fifth to the twentyfifth day of age. Then they were euthanized and the bodies were worked up for analysis. The compositions of the body and the feed fats were determined by gas chromatography.

Results:

1. The water content of the bodies varied proportionally to the converse of the fat content.
2. The compositions of the feed fat had a significant influence on the composition of the body fat. This influence was most evident in the chicks with vegetable oils in their diet.
3. A highly significant correlation between the content of unsaturated fatty acids in the dietary and in the body fats was found. The corresponding equation is:

$$y = 27,62 + 0,564 x$$

(x = content of unsaturated fatty acids in chicken fat)
(y = content of unsaturated fatty acids in dietary fat).

4. There were significant correlations also between the amount of fatty acids eaten and their contents in the body fats.
5. It is concluded that it is possible to influence the composition of the body fat of chicks in a desirable manner (for example to increase the content of unsaturated fatty acids) by using suitable fat supplements in the diet.

Résumé

L'enrichissement en graisse des fourrages destinés aux animaux domestiques prend une importance accrue. L'influence de la nature des graisses du régime alimentaire sur les graisses corporelles a été étudiée au cours d'un essai sur des poussins répartis en groupes de 5 à 6 animaux chacun. Chaque groupe a reçu une ration normale enrichie d'un des compléments suivants: suif de bœuf, saindoux, huile de soja, huile de coco, beurre de cacao. Ceux-ci représentaient le 5 % de la ration resp. le 70 % de la graisse totale. Pendant l'essai, qui dura du 5e au 25e jour à dater de la naissance, les poussins furent affouragés ad libitum. Ils furent alors tués et analysés. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse permit le dosage des acides gras de la graisse corporelle. Les acides gras des matières grasses de la ration (extrait éthéré) furent aussi dosés par chromatographie en phase gazeuse.

Résultats:

1. Il se trouve confirmé que la teneur en eau du poussin varie proportionnellement avec l'inverse de la teneur en matières grasses.
2. Se trouve également confirmé que le chimisme des matières grasses du fourrage peut influencer en partie fortement celui des graisses corporelles. Cette influence est particulièrement évidente chez les poussins qui ont reçu des compléments d'huiles végétales.
3. Il s'ensuit une relation hautement significative entre la teneur en acides gras insaturés du fourrage et la teneur correspondante des graisses corporelles

$$y = 27,62 + 0,564 x$$

(y = teneur en acides gras insaturés des graisses corporelles)

(x = teneur en acides gras insaturés du fourrage).

4. Des corrélations, assurées statistiquement, furent établies entre la quantité ingérée des divers acides gras et leurs proportions respectives dans les graisses corporelles.
5. Il résulte qu'il n'est pas difficile d'influencer dans le bon sens (p. ex. élévation de la teneur en acides gras insaturés) les proportions des divers acides gras des graisses corporelles par un enrichissement approprié des matières grasses du fourrage.

Literatur

Hilditch, T. P., The chemical constitution of the natural fats, New York (1947),

Prabucki, A. L., diese Mitt. 51, 509 (1960).

Berkowitsch, J., Diss. ETH Zürich, Nr. 3081 (1960).

Kurzvortrag: *E. Michelsen* und *E. Märki*, Eidg. Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG), Zürich:

Labor- und Feldmethode für den Nachweis anionaktiver Detergentien in Oberflächen-, Grund- und Abwasser

Die synthetischen, oberflächenaktiven Stoffe, kurz als Detergentien bezeichnet, verdanken ihre praktische Bedeutung hauptsächlich zwei Eigenschaften, die sie vor den Seifen voraus haben:

1. Sie bilden lösliche Kalkverbindungen.
2. Sie sind auch in schwach alkalischer Flotte und sogar noch in schwach saurem Medium (pH 4) wirksam.

Es sind vor allem die Industrie und die Haushaltungen, die sich diese Vorteile zunutze machen, wobei letztere, auf die USA bezogen, rund 85 % der Gesamtproduktion verbrauchen und damit die weitaus größte Konsumentengruppe bilden.

Die zunehmende Bedeutung der oft auch als Synthetika bezeichneten synthetischen Waschmittel erhellt aus den nachstehenden, einer neueren Publikation von *E. Jaag* entnommenen Zahlen:

1955 erreichte die Produktion an Synthetika 19 % der inländischen Seifenproduktion,

1959 waren es etwas über 33 %, entsprechend rund 15 200 t. Ausgedrückt in 100 % Aktivsubstanz stehen einander in diesem Vergleichsjahr 13 250 t zu Seife verarbeitete Fettsäuren und 4430 t synthetische waschaktive Substanz gegenüber. Von letzterer entfallen wiederum 1312 t auf leicht abbaubare Fettsäurekondensationsprodukte, so daß einer Gesamtproduktion von rund 14 560 t an leicht abbaubaren waschaktiven Stoffen 3116 t schwer eliminierbare Aktivstoffe gegenüberstehen¹.

Der Gehalt an waschaktiver Substanz, im folgenden kurz WAS bezeichnet, schwankt in den Handelspräparaten je nach dem Verwendungszweck zwischen wenigen Prozenten in den Putzmitteln (ca. 3 %) und durchschnittlich 15 % in den Vorwaschmitteln und bis zu 30 bis 40 % in den sogenannten «Heavy Duties», den Schwerwaschmitteln.

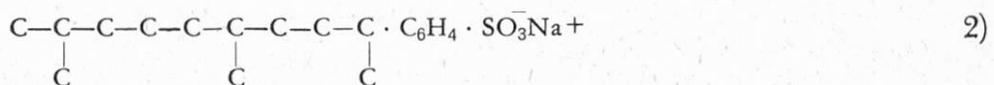
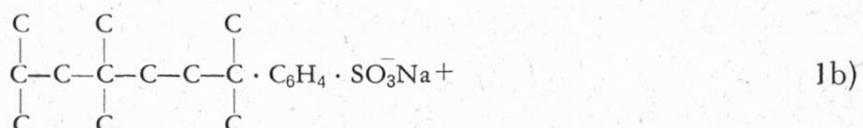
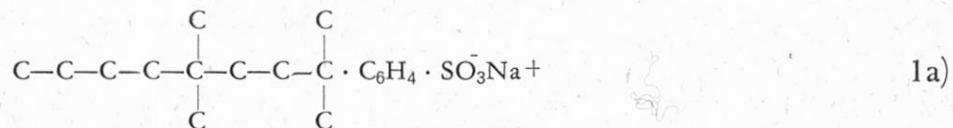
Chemisch gliedern sich die Detergentien in drei Typen, die nach den wirksamen Gruppen in

anionaktive,
kationaktive und
nichtionogene Verbindungsgruppen zusammengefaßt werden.

Die überwiegende Menge, rund 85 % der Gesamtproduktion, entfällt auf die Gruppe der anionaktiven Detergentien (1959) und innerhalb dieser Gruppe wiederum auf die Arylalkylsulfonate. Sie zeigen die nachstehend abgebildeten Strukturformeln, wobei die Gruppierungen nach 1a und 1b schematisch dem

heute allgemein verwendeten Typ des Tetrapropylenbenzolsulfonats mit verzweigter Seitenkette und mehreren quaternären C-Atomen im Molekül entsprechen. Der Typus 2 stellt ein Beispiel für einen andersartigen Aufbau innerhalb der Seitenkette dar. Verbindungen nach diesem Schema sollen biologisch leichter abbaubar sein.

*Typische Strukturformeln von Arylalkylsulfonaten
(Tetrapropylenbenzolsulfonat)*



1a) und 1b) ABS, älterer Typ. 2) ABS neuer Typ, leicht abbaubares sog. «weiches» Detergents.

Die Wirkungen der Detergentien lassen sich vereinfacht folgendermaßen zusammenfassen:

Der hydrophobe, lipophile Teil des Moleküls, im vorliegenden Fall die Alkylkette und der Benzolring, verankert sich in der zu netzenden Oberfläche (Schmutzpartikel) und erzeugt über die hydrophile Sulfogruppe eine Wasserhülle. Deren Lösungsdruck vermag schließlich das Schmutzpartikelchen in Suspension zu bringen und bis auf eine die Stabilität der Waschflotte gewährleistende Korngröße zu zerteilen.

Von der Wasserchemie und -biologie aus werfen die rund 4400 Jahrestonnen waschaktiver Substanz, welche größtenteils in wenig veränderter Form in die Vorfluter gelangen, eine Reihe von Problemen auf, die stichwortartig und auf praktische Anwendungsbeispiele übertragen ungefähr folgendermaßen zu formulieren sind:

1. Störungen in der Wasserbiologie (Fischsterben, Veränderungen in der Wasserflora und Fauna (vgl. Tab. 1 «Wirkung von Haushaltswaschmitteln auf Barsche»),
2. gebietsweise Beeinträchtigung der Trinkwasserqualität durch Infiltration von Detergentien in den Grundwasserstrom oder Durchbrechen durch die Filteranlagen für die Aufbereitung von Oberflächenwasser (Beispiel: Essen 1959),

3. Schaumbildung an Ueberfällen, Schleusen bei Konzentrationen über 0,6 mg WAS/Liter (*Klotter*, Vortrag Int. Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe, Köln, September 1960) und in Kläranlagen,
4. Störungen im Betrieb von Abwasserreinigungsanlagen und unvollständige Elimination, speziell der Tetrapropylenbenzolsulfonate, durch die üblichen biologischen Reinigungsverfahren. Durch halbtechnische Versuche an der EAWAG konnten *Hörler* und *Novak*³ zeigen, daß mindestens ein Teil des Leistungsabfalles in Belebtschlammbecken auf Veränderungen in den Strömungsverhältnissen infolge der durch Detergentien verminderten Oberflächenspannung zurückzuführen ist (vgl. die schematische Darstellung).

Tabelle 1

*Wirkung von Haushalt-Waschmitteln auf Barsche (10-Tage-Test, 15–18°) **

Mittel	approx. Gehalt an WAS %	Lebensdauer in Stunden (0 = keine Wirkung) (' = Minuten)				
		Konzentration in mg/l				
		100	50	25	10	5
1	45	5	21	23	50	0
2	unbek.	5	16	48	123	0
3	27	-/40	1	46	48	0
4	15	—	4	20	0	0
5	25	1	36	45	0	0

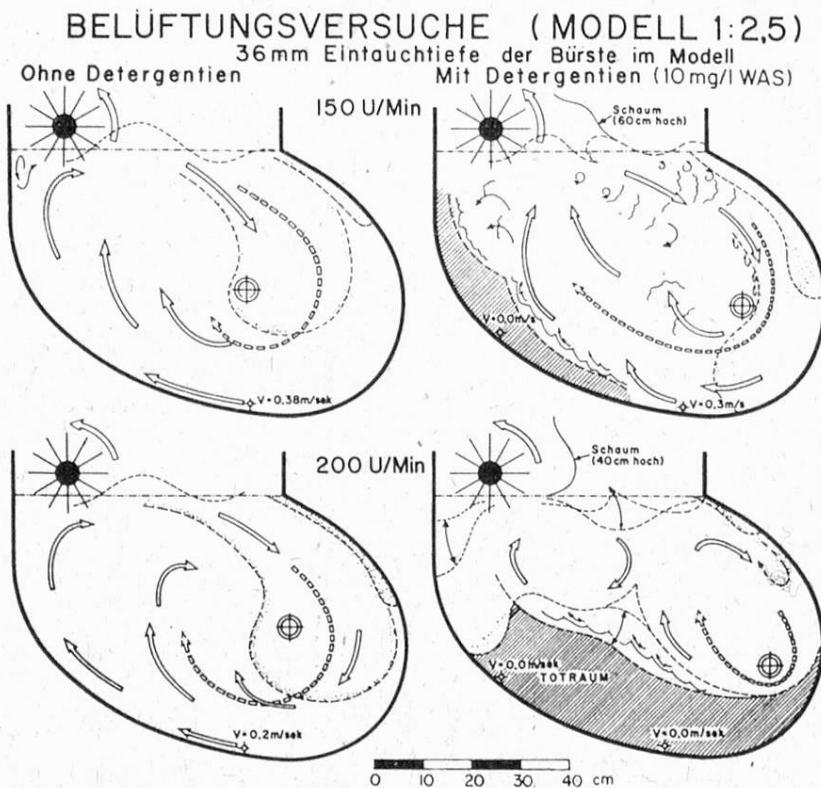
* *Liebmann*, Handbuch der Frischwasser- und Abwasserbiologie, Bd. II, S. 964.

Die Voraussetzung zur Bearbeitung des umrissenen Fragenkomplexes bildet ein geeignetes Analysenverfahren.

Bei der Ueberprüfung der bestehenden Methoden an der EAWAG zeigten vergleichende Bestimmungen nach den Verfahren des British Governement Laboratory (*Longwell* und *Manière*)⁴ und der Emschergenossenschaft⁵, daß der Zeitaufwand für die Untersuchung größerer Serien von Proben die Arbeiten stark verzögern würde. In dieser Situation wurde eine Mitteilung von *Slack*⁶ über Erfahrungen mit einer vereinfachten Modifikation der Methode von *Longwell* und *Manière* für die weiteren Arbeiten richtungweisend und führte zur Ausarbeitung von zwei Methoden, von denen die erste für Untersuchungen im Laboratorium, die zweite als eigentliche Schnellmethode für Untersuchungen unmittelbar am Ort der Probenahme ausgestaltet wurde.

Nach dem Laborverfahren* wird der aus einer gepufferten, alkalischen Lösung mit Chloroform in einer Stufe extrahierte Methylenblau-Detergentien-

* Siehe Analysenvorschrift im Anhang.



Schematische Darstellung des Strömungsverlaufes in einem Belebtschlamm-Modellbecken bei Zusatz von anionaktiven Detergentien
Belüftungsversuche (Modell 1 : 2,5)

komplex mit angesäuertem, methylenblauhaltigem Waschwasser von mitextrahierten Verunreinigungen und ihren in saurer Lösung unbeständigen Methylenblaukomplexen getrennt und anschließend kolorimetriert.

Das Einmaß beträgt bei Oberflächen- und Grundwasseruntersuchungen in der Regel 50 ml, bei Abwasseruntersuchungen mit Rücksicht auf die Emulsionsbildung beim Ausschütteln zwischen 10 und 20 ml. Die auf ein konstantes Volumen (100 ml) verdünnte Probe wird mit einer abgemessenen Menge (10 ml) eines Phosphatpuffers (pH 10) versetzt. Bei Anwesenheit von Sulfid oxydert man anschließend während fünf Minuten mit 2 ml einer 20%igen Wasserstoffperoxydlösung. Nach Zugabe von 5 ml neutraler wässriger Methylenblaulösung schüttelt man den Detergentienkomplex einmal während einer Minute mit Chloroform (50 ml) aus, überführt den Extrakt in einen zweiten Schüttelzylinder, setzt ein der wässrigen Phase in der ersten Extraktionsstufe entsprechendes Wasservolumen (110 ml) und 5 ml angesäuerte Methylenblaulösung zu und wäscht durch Schütteln während einer halben Minute aus. Der gereinigte Chloroformextrakt wird durch einen kleinen Wattebausch in ein Auffanggefäß filtriert und in einem Kolorimeter bei 640 bis 650 μ gemessen. Die Umrechnung erfolgt mittels Eichkurve.

Im Minimum lassen sich auf diese Weise in Abwasser 0,1 mg WAS pro Liter, in reinem Wasser, und bei doppeltem Einmaß (100 ml) noch 0,02 mg

WAS pro Liter bestimmen. Die statistischen Streugrenzen für 95 % aller möglichen Abweichungen (± 2 Sigma) wurden für Oberflächen- und Grundwasser bei 2 mg WAS pro Liter mit $\pm 9,6 \%$, bei 10 mg WAS pro Liter mit $\pm 6,0 \%$ ermittelt. Für Abwasser errechnet sich aus fortlaufend während eineinhalb Jahren durchgeführten Doppelbestimmungen in der Versuchsanlage Tüffenwies eine Streuung der Einzelwert von $\pm 7,6 \%$ bei einem mittleren Gehalt von 3,1 mg WAS/Liter.

Eine Doppelanalyse beansprucht ohne Voroxydation einschließlich Reinigung der Schütteltrichter rund 30 Minuten.

Von der Originalmethode nach *Longwell-Manière* unterscheidet sich die vorliegende Bestimmung durch den Fortfall der mehrstufigen Extraktion mit kleinen Chloroformportionen und den Verzicht auf das Nachwaschen mit reinem Lösungsmittel. Der theoretische Fehler infolge dieser Vereinfachung wird durch die verminderten Verluste und die verringerte Emulsionsbildung bei der alkalischen Extraktion praktisch aufgehoben (Tab. 2).

Tabelle 2
WAS-Anteile in den Einzelextrakten bei wiederholter Extraktion
nach der Methode Longwell-Manière

Gehalte der Testlösungen	mg WAS/l	0,1	3,0	10,0
Gefunden im 1. Extrakt	mg WAS/l	0,08 0,07	2,96 2,92	9,7 9,5
Gefunden im 2. Extrakt	mg WAS/l	0,00 0,00	0,10 0,08	0,2 0,5
Gefunden im 3. Extrakt	mg WAS/l	0,00 0,00	0,00 0,00	0,00 0,00
Total der 3 Extrakte (Mittel)	mg WAS/l	0,08	3,03	10,0

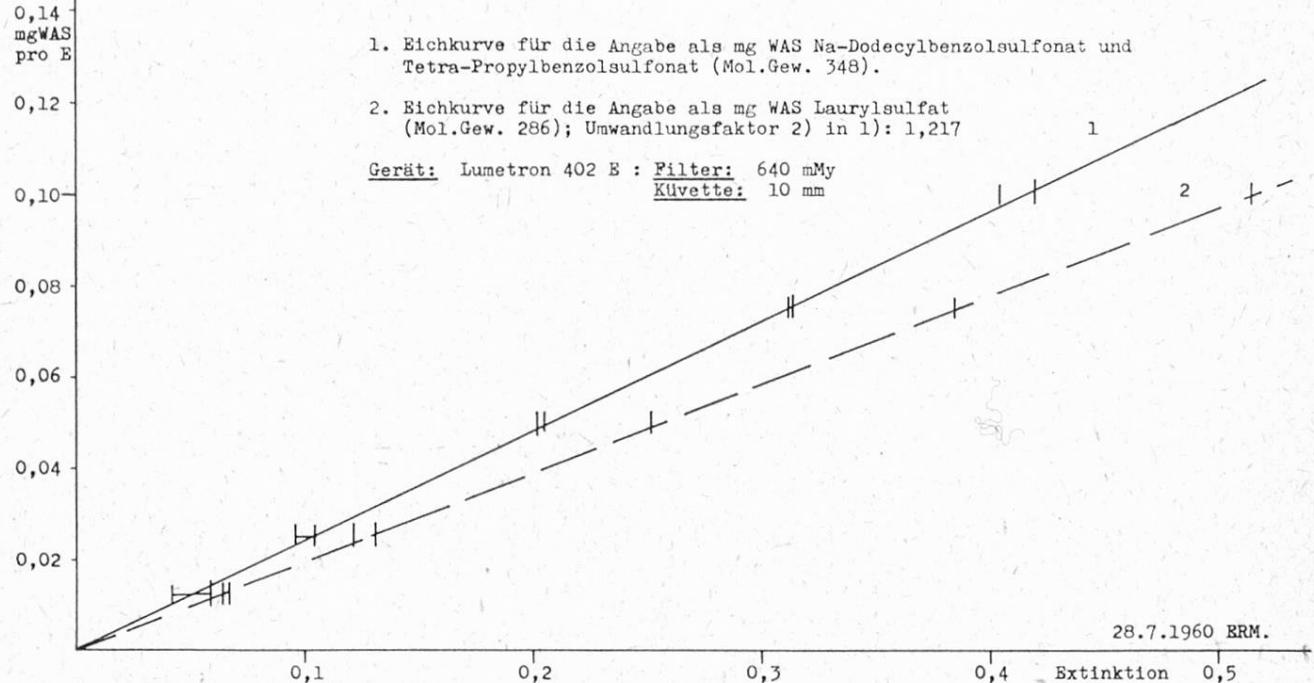
Der geradlinige Verlauf der beiden mit Tetrapropylenbenzolsulfonat (TPS) und Laurylsulfat (AS) aufgenommenen Eichkurven (Diagramm 1) zeigt, daß das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt ist. Die beiden Aeste sind auf die unterschiedlichen Molekulargewichte der Eichsubstanzen zurückzuführen. Der empirische Umwandlungsfaktor stimmt mit dem theoretischen von 1,217 überein.

Da für Detergentienbestimmungen zur Zeit keine allgemein anerkannte normierte Testsubstanz eingeführt ist, wurde diese Schwierigkeit nach Versuchen

Diagramm 1.

Eichkurve für die Bestimmung von Anionaktiven Detergentien

nach Longwell-Manière und Slack, Analyst 80/84 (1955/59).



mit mehreren Präparaten temporär in der Weise gelöst, daß die Testlösungen aus einem größeren Quantum eines reinen TPS-Präparates mit definiertem Gehalt an WAS-Substanz hergestellt werden *.

Vergleichsbestimmungen an verschiedenen Wasser- und Abwasserproben nach der Originalmethode und der modifizierten Bestimmung zeigten im Bereich zwischen 0 und 3 mg WAS/Liter Uebereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen. Bei höheren Gehalten ergibt die modifizierte Methode größere Werte (Tab. 3).

Die zweite Bestimmungsmethode, zum Unterschied von der Laboratoriumsmethode, kurz Feldmethode genannt **, entstand nach vergeblichen Versuchen mit Benetzungszeiten von Baumwolle durch nochmalige Vereinfachung des kolorimetrischen Verfahrens. Sie basiert auf der Beobachtung, daß der alkalische Chloroformextrakt abhängig vom Detergentiengehalt der Probe unterschiedlich

* Neuerdings haben *Veldhuis* und vor kurzem *Heinerth* Phenoxypropan-w-sulfonate als Standardsubstanzen vorgeschlagen. *Heinerth* empfiehlt insbesondere das p-Benzol-Phenoxypropan-w-sulfonat. Im Gegensatz zu den TPS-Präparaten sollen diese Verbindungen leicht herzustellen sein und sich auf einfache Weise auf den für Testsubstanzen erforderlichen Reinheitsgrad bringen lassen *Veldhuis*, B., Anal. Chem. 32, 1681 [1960]; *Heinerth*, E., Vortrag an der Fachtagung «Pro Aqua», Basel, 1961).

** Siehe Analysenvorschrift im Anhang, S. 569.

gefärbt ist. Die Chloroformlösung mit dem Detergentien-Methylenblaukomplex wird unmittelbar nach dem Ausschütteln der alkalischen, gepufferten Probe visuell mit Standardfärbungen verglichen. Es können auf diese Weise fünf Konzentrationsstufen zwischen 0 und 5 mg WAS/Liter, in günstigen Fällen bei halbem Einmaß bis zu 10 mg WAS/Liter in guter Annäherung an den nach der Laboratoriumsmethode bestimmten Gehalt erfaßt werden (Tab. 4). Die Aus-

Tabelle 3
Bestimmung anionaktiver Detergentien
Vergleich der Resultate nach den Methoden Longwell-Manière und EAWAG

Bezeichnung:	Resultate nach Longwell-Manière		Resultate nach EAWAG	
	mg WAS/l	mg WAS/l	mg WAS/l	mg WAS/l
1. Leitungswasser	0,00		0,00	
2. Leitungswasser mit Zusatz von 0,1 mg WAS/l	0,11	0,10	0,10	0,11
3. Häusliches Abwasser Probe a	1,85		1,70	
4. Häusliches Abwasser Probe b	3,3		3,2	
5. Häusliches Abwasser Probe c	3,6		4,2	
6. Häusliches Abwasser Probe d	5,4		6,4	

Tabelle 4
Detergentien-Feldmethode
Ergebnisse der von verschiedenen Personen ausgeführten Testanalysen

Probe Nr.	WAS-Gehalt nach der Labor- methode mg/l	WAS-Gehalte nach der Feldmethode (mg/l) bestimmt von den Versuchspersonen 1—6					
		1	2	3	4	5	6
1	2,2	3	3—5	3	3	3	4
2	4,8	5	5	5	3—5	5	5
3	1,2	1	1	1	1	1	0,5
4	0,2	0,5	0,5	0,5	0—0,5	0—0,5	0
5	0,7	1	1—3	1	0,5	0,5	0,5

NB. Die Proben Nr. 1—3 stellen Abwasserproben, die Proben Nr. 4—5 Flußwasserproben dar

führung erfordert keine besonderen Vorkenntnisse und kann von angelerntem Personal leicht gehandhabt werden. Die Methode ist für die laufende Ueberwachung von Kläranlagen, Grundwasserpumpwerken und einzelnen Flußläufen vorgesehen.

Sie wurde zu Vergleichszwecken erstmals bei einer Untersuchung der Glatt vom Ausfluß des Greifensees bis zur Mündung (34 km) eingesetzt (Tab. 5). Die Resultate weichen von den mit der Laboratoriumsmethode erzielten Werten nur unwesentlich ab. Die Werte bis zu 0,3 mg WAS pro Liter scheinen dabei weniger sicher bestimmbar als höhere Konzentrationen.

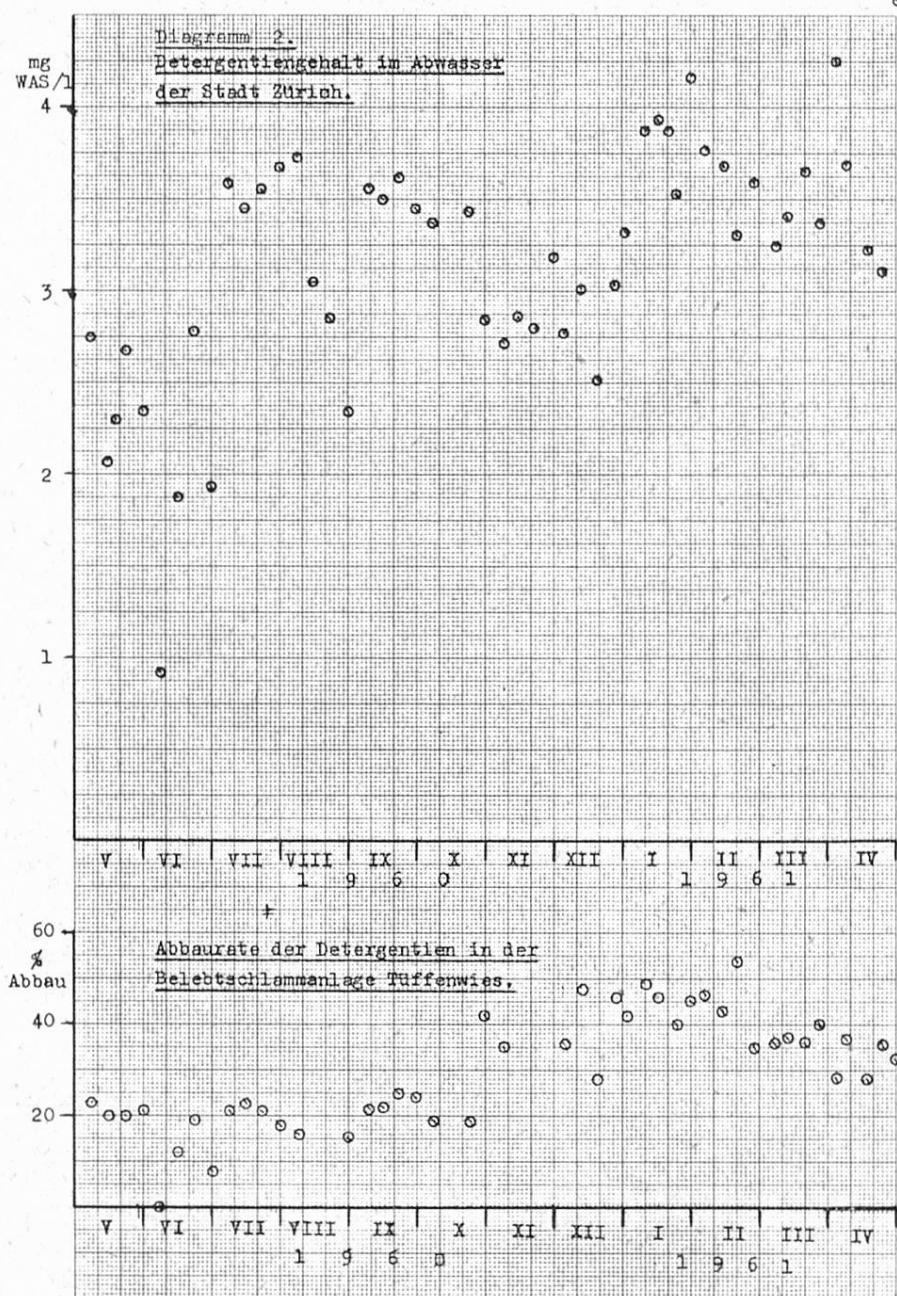
Die Untersuchung bot zugleich erstmals die Möglichkeit, das Verhalten der Detergentien in einem Fluß des Mittellandes zu beobachten. Dabei konnte auch eine «Welle» (Wehrüberfall, km 8,6) sowie mehrere Anfallstellen, insbesondere Fabrik- und Kläranlageausläufe (km 5,2; 8,8; 24,2) erfaßt werden.

Trotz diesen mengenmäßig in einem Fall (Kläranlage Zürich) erheblichen Zuflüssen zeigten die Analysen, daß der Fluß nach einer kurzen Laufstrecke nur noch geringe Bruchteile der ursprünglichen Mengen mitführt. Die Ursache dieser raschen Eliminierung konnte noch nicht bestimmt werden.

Die Laboratoriumsmethode dient seit 1960 zur fortlauenden Kontrolle für das Abwasser der Stadt Zürich und die Abläufe aus der Versuchskläranlage Tüffenvies (Diagramm 2). Die Ergebnisse weisen darauf hin, daß der Anteil an nicht eliminierten Detergentien im Kläranlageabfluß, ausgedrückt in Prozent der jeweiligen Konzentration im Abwasser, zu letzterer umgekehrt proportional ist. Gehalte von ca. 1 mg WAS im Liter Abwasser werden überhaupt nicht mehr eliminiert.

Tabelle 5
Detergentiengehalte in der Glatt
(Untersuchung vom 28. November 1960)

Distanz vom Greifen- see km	Probenahmestellen:	Tempe- ratur °C	Oxydier- barkeit mg/l	Detergentien mg/l	
				Feld- methode	Labor- methode
0	Seeausfluß	6,1	15,9	0,5—1	0,1
1,1	Auslauf Kläranlage Schwerzenbach	9,8	14,2	0,5	0,1
1,1	Glatt oberhalb Auslauf	6,9	15,6	0—0,5	0,1
2,2	Brücke Hermikon	6,9	18,3	0—0,5	0,1
3,7	Untere Brücke Dübendorf	7,8	13,6	0,5	0,1
5,2	Auslauf Fabrik Zwicky	26,8	142	5	4,8
5,2	Glatt vor Auslauf Zwicky	8,0	19,9	—	0,5
7,0	Glatt Herzogenmühle	8,0	17,3	0,5	0,2
7,2	Kanal Herzogenmühle	6,6	19,9	0,5	0,2
8,6	Mündung Leutschenbach	6,8	85	0—0,5	0,1
8,6	Glatt Wehrüberfall (1. Probl.)	8,0	20,4	0,5	0,3
8,6	Glatt Wehrüberfall (2. Probl.)	8,0	72	5	2,4
8,8	Auslauf Kläranlage Zürich	13,5	610	> 5	8
9,0	Glatt 200 m nach Auslauf	9,0	31,4	1	1,1
10,5	Brücke Glattbrugg	9,8	34,5	ca. 1	1,1
12,3	Auslauf Kläranlage Kloten (Flugpl.)	9,6	131	0—0,5	0,6
12,3	Brücke Glatthof	8,8	30,2	ca. 1	1,0
13,7	Brücke Rümlang	8,8	34,0	1	0,8
16,4	Obere Brücke Oberglatt	8,6	24,9	0,5	0,6
19,6	Brücke Niederglatt	8,5	27,9	0,5	0,3
21,2	Glatt Brücke Höri	8,4	19,6	0—0,5	0,2
21,2	Kanal Brücke Höri	8,4	16,9	0,5	0,2
24,2	Auslauf Kläranlage Bülach	13,1	86	5	4,4
24,3	Glatt unterhalb Auslauf	8,4	16,3	0,5	0,2
25,2	Brücke Hochfelden	8,4	13,5	0—0,5	0,2
30,7	Kanaleinlauf Glattfelden	8,5	13,0	0—0,5	0,2
31,9	Kanal in Glattfelden	8,4	14,9	0,5	0,2
32,1	Glatt Brücke Glattfelden	8,4	13,8	0—0,5	0,2
34,1	Glatt vor Mündung	8,7	17,3	0—0,5	0,2
34,1	Kanal vor Rheinsfelden	8,4	17,3	0—0,5	0,3



Literaturverzeichnis

- 1 Entnommen dem nachträglich veröffentlichten Fortschrittsbericht «Der heutige Stand der Waschmittelchemie» von E. Jaag, *Chimia* **15**, 450—460 (1961).
- 2 G. E. Eden, G. A. Truesdale, Pollution by Synthetic Detergents, paper presented to the Soc. for Water Treatment and Examination, Autumn Meeting, Oxford 1960.
- 3 A. Hörler, Bericht VSA Nr. 69/8, 1961.
- 4 J. Longwell, W. D. Manière, *Analyst* **80**, 167 (1955).
- 5 Physikal., Chem., Bakteriolog. und Biolog. Arbeitsmethoden der Bundesanstalt für Wasserbiologie und Abwasserforschung, Wien-Kaisermühlen, November 1958.
- 6 J. H. Jones, *Journ of the Assoc. of Official Agricultural Chemists*, 28, 398 (1945).

Anhang

Anionaktive Detergentien (AD) Labormethode

Prinzip

Extraktion der Komplexverbindung der AD mit Methylenblau aus der gepufferten, alkalischen und gegebenenfalls mit Wasserstoffperoxyd oxydierten Probe. Auswaschen des Extraktes mit saurer, wässriger Methylenblaulösung und kolorimetrische Gehaltsbestimmung.

Standard

Na-Tetrapropyl-Benzolsulfonat (handelsübliche Bezeichnung: Na-Tetrapropylen-Benzolsulfonat) Handelsmarke «Tipagol 8100 Pulver» der Cottoferm AG, Horgen, 77,7 % WAS-Gehalt (WAS = waschaktive Substanz) *.

Reagenzien

1. *Phosphat-Puffer*: 10 g Di-Natriumphosphat (sek. Na-Phosphat), analysenrein, in entsalztem Wasser lösen, mit Natriumhydroxyd, analysenrein, auf pH 10 einstellen und zum Liter auffüllen.
2. *Wasserstoff-Peroxyd*: 20 ml Perhydrol reinst, 30%ig, mit entsalztem Wasser auf 30 ml verdünnen. Die Lösung ist täglich frisch anzusetzen.
3. *Neutrale Methylenblaulösung*: 0,35 g Methylenblau in 500 ml entsalztem Wasser lösen und mit 6,5 ml analysenreiner, konzentrierter Schwefelsäure (98/99%ig) an säuern und zum Liter auffüllen.
5. *Chloroform*: Reinst Ph. H.V.

Das gebrauchte Chloroform kann durch Destillieren über gebranntem Kalk regeneriert werden.

Ausführung

Die Probe soll zwischen 0,02 und 0,12 mg WAS (ausgedrückt als Na-Tetrapropyl-Benzolsulfonat) enthalten.

Entsprechend dem erwarteten Gehalt werden zwischen 5 und 100 ml Probe** in einem Schütteltrichter mit Glasstopfen und Spitzkonus, vorzugsweise in der Ausführung nach *Squibb*, unter mehrmaligem Umschwenken mit 10 ml Phosphatpuffer (1) versetzt und mit entsalztem Wasser auf ein Gesamtvolumen von 110 ml aufgefüllt. Anschließend werden unter gründlichem Umschwenken 2 ml Wasserstoffperoxydlösung (2) zugesetzt. Die Probe wird nun zur Oxydation während 5 Minuten (Stoppuhr) beiseite gestellt.

* Die Gehaltsbestimmung (Seifen- und Waschmittel, 1955, 2. Auflage, S. 95/96) ist bei jeder Lieferung der Standardsubstanz neu auszuführen.

** Häusliches Abwasser wird mit Rücksicht auf die Emulsionsbildung beim Ausschütteln zweckmäßig mit Einmaßen von 10 bis 20 ml untersucht.

Hierauf werden 5 ml neutrale Methylenblaulösung (3) zugegeben und nach kurzem Umschwenken sofort 50 ml Chloroform (5) einpipettiert. Das Gemisch wird während 1 Minute (Stoppuhr) unter mehrmaligem Lüften des Stopfens kräftig geschüttelt. Nach dem Absetzen der Unterphase lässt man die Chloroformschicht in einen zweiten Schütteltrichter ab *. Aufschwimmende und an den Wandungen haftende Chloroformtropfen werden vor dem Abtrennen durch leichtes Schütteln und Neigen mit der Hauptmenge des Chloroforms vereinigt.

Der zweite Schütteltrichter wird vor dem Einfüllen des Chloroforms aus dem ersten Trichter mit 110 ml entsalztem Wasser und 5 ml saurer Methylenblaulösung (4) beschickt. Die Chloroformlösung wird nun während 1/2 Minuten mit dieser Waschlösung kräftig ausgeschüttelt. Nach dem Absetzen wird die Unterphase durch einen Trichter mit einem kleinen Wattebausch im Auslauf in ein verschließbares Gefäß filtriert. Einzelne Chloroformtropfen sind dabei vorher, wie oben beschrieben, mit der Hauptmenge zu vereinigen.

Die Messung erfolgt in einem Spekralphotokolorimeter mit Kompensations schaltung bei 640 bzw. 650 μ gegen eine gleichbehandelte Blindprobe der Reagentien in reinem Wasser. Die gemessene Schichtdicke soll mindestens 10 mm betragen.

Für jede Versuchsserie ist neben dem Blindwert eine Testprobe mit bekanntem WAS-Gehalt auszuführen.

Die Berechnung erfolgt anhand einer mit Na-Tetrapropyl-Benzol-sulfonat von bekanntem WAS-Gehalt ermittelten Eichkurve. Bei Abweichungen im Ergebnis der Testprobe wird mit dem entsprechenden Korrekturfaktor multipliziert.

Die Resultate werden mit nachstehenden Genauigkeiten angegeben:

Gefunden mg WAS pro Liter:	Angabe der Resultate auf:
unter 0,1	Spur
0,1 — 2,0	0,1 mg
2,0 — 5	0,2 mg
5 und darüber	0,5 mg

Berechnung

e_p = gemessene Extinktion (% Absorption, umgerechnet mittels Tabelle),
 e_{st} = gemessene Extinktion für 0,1 mg WAS der Testprobe mit Standardlösung,
 b = Einmaß der Probe in ml

$$\frac{e_p}{10 \cdot e_{st}} \cdot \frac{1000}{b} = \text{mg WAS pro Liter.}$$

* Eine allfällige Zwischenschicht wird durch Umrühren mit einem verzinkten Draht zerstört. Reste derselben sind mit der Chloroformphase abzutrennen.

Beispiele

100 ml der Probe ergeben 56,7 % Absorption, entsprechend 0,246 Extinktion, 10 ml Standardlösung mit einem Gehalt von 10 mg WAS pro Liter ergeben unter gleichen Bedingungen

39,3 % Absorption, entsprechend 0,406 Extinktion.

a) Berechnung nach der Formel:

$$\frac{0,246}{10 \cdot 0,406} \cdot \frac{1000}{100} = 0,606 = \underline{\underline{0,6 \text{ mg WAS pro Liter.}}}$$

b) Aus der Eichkurve ergibt sich für die Extinktion 0,246 ein Gehalt von 0,060 mg WAS im Einmaß:

$$0,006 \cdot \frac{1000}{100} = 0,60 = \underline{\underline{0,6 \text{ mg WAS pro Liter.}}}$$

Zürich, den 14. Oktober 1960. ERM/bi.

Anionaktive Detergentien (AD) Feldmethode

Prinzip

Extraktion der Komplexverbindung der AD mit Methylenblau aus der gepufferten, alkalischen und gegebenenfalls mit Wasserstoffperoxyd oxydierten Probe. Gehaltsbestimmung durch Farbvergleich der Chloroformphase mit einer Standard-Farbskala.

Reagentien

1. *Phosphat-Puffer*: 10 g Di-Natriumphosphat (sek. Na-Phosphat), analysenrein, in entsalztem * Wasser lösen, mit Natriumhydroxyd, analysenrein, auf pH 10 einstellen und zum Liter auffüllen.
2. *Wasserstoff-Peroxyd*: 20 ml Perhydrol reinst, 30%ig, mit entsalztem * Wasser auf 30 ml verdünnen. Die Lösung ist täglich frisch anzusetzen.
3. *Methylenblaulösung*: 0,35 g Methylenblau in 500 ml entsalztem * Wasser lösen und zum Liter auffüllen. Die Lösung muß klar sein und ist gegebenenfalls zu filtrieren.
4. *Chloroform*: Reinst, Ph. H.V.
5. *Javellewasser*: Konzentriertes Javellewasser (Natriumhypochlorit) wird 1:9 verdünnt (25 ml auf 250 ml).

* Anstelle von entsalztem Wasser kann auch destilliertes oder längere Zeit ausgekochtes Wasser verwendet werden.

Standardreihe	Mg WAS/Liter	0	0,5	1	3	5
ml Kupfersulfat n-1		1	25	—	—	—
ml Kupfersulfat 10%ig		—	—	38	48	40 *
ml Kobaltnitrat 10%ig		10	13	8	2	1
ml Wasser, entsalzt		50	62	20	—	—

Ausführung

Die Probe wird durch einen Trichter mit einem Wattebausch im Auslauf** filtriert und 20 ml des Filtrats in das kalibrierte Reagenzglas (bis zur untersten Marke) eingefüllt. Anschließend werden 2 ml Phosphatpuffer (1) und, bei Untersuchung von Abwasser und stark verunreinigtem Oberflächenwasser, 4 Tropfen Wasserstoffperoxyd (2) zugegeben. Das Gemisch wird unter gelegentlichem Umschwenken während 2 Minuten oxydiert. Dann gibt man 1 ml Methylenblaulösung (3) und, nach kurzem Umschwenken, Chloroform (4) bis zur oberen Marke zu (10 ml) und schüttelt mit aufgesetztem Stopfen kräftig während genau 30 Sekunden.

Der Gehalt wird durch Farbvergleich der sich trennenden Phasen (Chloroform ist schwerer als Wasser und sammelt sich daher im unteren Teil des Reagenzglases) bzw. der Chloroformschicht innerhalb von 5 Sekunden mit den Standardfarben der Vergleichsskala bestimmt. Die Färbung des Chloroforms geht besonders bei Gehalten zwischen 0 und 1 mg WAS/Liter nach kurzem Stehen in Blau über. Der Farbvergleich muß deshalb unmittelbar nach Beendigung des Schüttelns durchgeführt werden, sobald einzelne größere Chloroformtropfen sich sammeln.

Bemerkungen

Schmutzige Farbtöne außerhalb der Skala können entstehen, wenn: a) unreines Chloroform verwendet wird, b) die Reagenzgläser vor der Bestimmung nicht gereinigt wurden.

Die Reagenzgläser sind unmittelbar nach der Bestimmung zu leeren und mit Wasser gründlich auszuspülen. Nach Beendigung der Untersuchungsreihe, bei größeren Untersuchungen jedoch auch nach Durchführung mehrerer Bestimmungen, sind die Reagenzgläser mit Javellewasser (5) und anschließend mit Wasser gründlich zu reinigen und Farbränder mit einem Lappen oder einer Bürste zu entfernen.

* 30%ige Kupfersulfatlösung.

** Getrübte Proben mit fein verteilten Schwebestoffen sind durch ein Rundfilter zu filtrieren.

Materialbedarf für Untersuchungen im Feld

- a) Reagenzgläser mit gut sitzendem Stopfen und je 1 Marke bei 20 und 33,4 ml (Einguè)
- b) 2 PVA-Flaschen, ca. 200 ml Inhalt, für Chloroform und Javellewasser
- c) 3 Tropfflaschen, 50 ml, mit eingesetzter Pipette mit 1 ml Fassungsvermögen und entsprechender Marke (selbst zu eichen)
- d) 1 Trichter \varnothing 5 cm
- e) entfettete Watte
- f) Rundfilter \varnothing 7 cm, gehärtet
- g) Uhr oder Stoppuhr mit Sekundenzeiger.

Kurzvortrag: *C. Zäch*, Eidg. Versuchsanstalt, Wädenswil:

Orientierung über Aufgaben und Ziele der CPAC (Europäische Arbeitsgruppe für Analysenmethoden von Pflanzenschutzmitteln)

Unter der Bezeichnung CPAC (Collaborative Pesticides Analytical Committee of Europe) * hat sich vor einigen Jahren eine kleine Arbeitsgruppe zwischen Fachleuten verschiedener Länder gebildet, welche sich mit den Analysenmethoden für Pflanzenschutzmittel befaßt.

Die Wünschbarkeit einer internationalen Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Pflanzenschutzmittelanalyse zeigte sich insbesondere nach dem letzten Weltkrieg, als die sprunghafte Zunahme der organischen synthetischen Insektizide eingesetzt hatte und die einzelnen Länder vielfach nicht mehr in der Lage waren, innert nützlicher Frist für die vielen neuen Wirkstoffe brauchbare Analysenmethoden auszuarbeiten.

Anläufe zur Bildung einer internationalen Arbeitsgruppe waren schon 1952 gemacht worden, hauptsächlich auf Initiative von Frankreich, Großbritannien und der Niederlande. Die eigentliche Gründung der CPAC erfolgte dann anlässlich des internationalen Pflanzenschutzkongresses in Hamburg im September 1957.

Die CPAC hat sich die Aufgabe gestellt, die Analysenmethoden für Pflanzenschutzmittel zu sammeln, nachzuprüfen und bestimmte Analysenverfahren als Standardmethoden herauszugeben. Dabei sollen nicht nur die Pflanzenschutzmittel im engeren Sinn, also die Fungizide und Insektizide, sondern auch die Unkrautvertilgungsmittel (Herbizide) sowie die Mittel gegen schädliche Nager (Rodentizide) berücksichtigt werden, d.h. diejenigen Mittel, welche unter den in den angelsächsischen Ländern gebräuchlichen Begriff «Pesticides» ** fallen.

* In Frankreich wird die Bezeichnung CEMAP (Commission Européenne des Méthodes d'Analyses de Pesticides) verwendet.

** Neuerdings beginnt sich auch in deutschsprachigen Ländern der Begriff «Pesticide» einzubürgern.

Die Tätigkeit der CPAC beschränkt sich auf die Analysenmethoden für Wirkstoffe sowie für Fertigpräparate (Formulierungen). Dabei sollen auch die Methoden zur Bestimmung der physikalischen Eigenschaften, wie Feinheit, Netz- und Haftvermögen, Schwebefähigkeit usw., welche für die praktische Beurteilung von Pflanzenschutzmitteln wichtig sind, Berücksichtigung finden. Nicht befassen kann sich dagegen die CPAC mit den Analysenmethoden zur Bestimmung von Rückständen von Pflanzenschutzmitteln in Lebensmitteln. Auch ist vorläufig nicht vorgesehen, Anforderungen an Pflanzenschutzmittel auf internationaler Basis aufzustellen.

Es wurde Wert darauf gelegt, daß in der CPAC in erster Linie die Länder mit namhafter Pflanzenschutzmittelindustrie durch je einen unabhängigen Wissenschaftler vertreten sind.

Zur Zeit sind in dieser Arbeitsgruppe folgende Länder vertreten:

Frankreich (Vorsitz) (Dr. J. Prat, Institut national de recherche chimique appliquée, Annexe du Bouchet, Vert-Le-Petit, S. et O.)

Großbritannien (Sekretariat) (Dr. de B. Ashworth, Plant Pathology Laboratory, Harpenden, Herts.)

Belgien (Dr. J. Henriet, Station de Phytopharmacie de l'Etat, Gembloux)

Deutschland (DBR) (Dr. H. Zeumer, Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Braunschweig)

Italien (Prof. Dr. Maria Alessandrini, Istituto Superiore di Sanità, Rom)

Niederlande (Dr. L. Westenberg, Plantenziektekundige Dienst, Wageningen)

Schweiz (Dr. C. Zäch, Eidg. Versuchsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau, Wädenswil)

Skandinavien (Dr. H. Poulsen, Kemikaliekontrollen, Springforbi-Kopenhagen).

Vielleicht können mit der Zeit noch weitere Länder für diese Zusammenarbeit gewonnen werden. Es ist aber die Absicht, diese Arbeitsgruppe möglichst klein zu halten, da erfahrungsgemäß kleine Kommissionen speditiver arbeiten können als große. Aus diesem Grunde war es auch nicht angängig, Vertreter aus der Pflanzenschutzmittelindustrie aufzunehmen. Dagegen bleibt es den einzelnen Ländern überlassen, besondere nationale Komitees aus Vertretern der staatlichen Versuchsanstalten und der Industrie für die Prüfung und Standardisierung von Analysenmethoden zu gründen, welche mit der CPAC zusammenarbeiten. Solche Komitees bestehen zum Beispiel bereits in England, Frankreich und Skandinavien.

Die Arbeitsorganisation der CPAC ist kurz folgende: Wirkstoffe, für welche international anerkannte Analysenmethoden wünschenswert sind, werden zur Bearbeitung denjenigen Mitgliedsländern zugeteilt, in welchen der betreffende Wirkstoff entwickelt wurde und in Fabrikation ist und wo die Voraussetzungen für analytische Forschungen bestehen. Mit der Zuteilung eines Wirkstoffes übernimmt es das betreffende Land, für die Bearbeitung und Auswahl geeigneter Methoden in Zusammenarbeit mit inländischen Fachleuten besorgt zu sein. Geeignete Methoden werden der CPAC zusammen mit einem Rapport

über kollektive Analysenresultate zur Annahme als eine vorläufige CPAC-Methode («Draft CPAC method») unterbreitet. Vorausgesetzt, daß innert 12 Monaten von keinem der Mitgliedländer Einwände erhoben werden, ist die Methode als anerkannte CPAC-Methode angenommen.

Die CPAC kommt alljährlich zu einer Konferenz zusammen, an welcher die Fortschritte in den Arbeiten besprochen und nötigenfalls neue Wirkstoffe zugeteilt werden.

Diese internationale Zusammenarbeit, wie sie die CPAC anstrebt, kann trotz manchen Schwierigkeiten als durchaus positiv bewertet werden. Es ist klar, daß die Möglichkeiten der einzelnen Länder, aktiv an einem solchen uneigennützigen Team-Work mitzumachen, sehr verschieden sind. So können sich die offiziellen Stellen der Schweiz, welche sich mit der chemischen Pflanzenschutzmittelprüfung befassen (d.h. die Eidg. Versuchsanstalten in Lausanne und Wädenswil) angesichts des gegenwärtigen knappen Bestandes an Fachpersonal nur in bescheidenem Maße an der Nachprüfung von Methoden und an den Kollektiv-Analysen der CPAC beteiligen. Die rege Mitarbeit unserer inländischen Pflanzenschutzmittelindustrie, vorab der Basler Firmen Ciba, Geigy und Sandoz, welche vielfach die Unterlagen für Analysenmethoden der von ihnen entwickelten Wirkstoffe liefern, ist deshalb sehr zu begrüßen.

Von den der Schweiz zugeteilten Wirkstoffen konnten vorläufig die Analysenmethoden für Diazinon als provisorische CPAC-Methode anerkannt werden. Weitere Wirkstoffe (z.B. Isolan, Phenkapton, Phosphamidon, Thiometon, die Herbizide der Simazingruppe) sind noch in Bearbeitung.

Obschon die CPAC eine unabhängige Arbeitsgruppe ist, hat sie doch gewisse Beziehungen zu den großen internationalen Organisationen für Ernährung und Landwirtschaft, insbesondere zu der FAO (Food and Agriculture Organization). Diese Organisation hat in zuvorkommender Weise ihre Spalten im FAO Plant Protection Bulletin (Bulletin Phytosanitaire) für die Publikation der CPAC-Methoden zur Verfügung gestellt. Nach Maßgabe des verfügbaren Raumes sollen die Analysenmethoden periodisch in den drei offiziellen FAO-Sprachen (Englisch, Französisch, Spanisch) veröffentlicht werden. Dabei besteht die Möglichkeit, die Methoden später auch in einer beliebigen Sprache in Fachzeitschriften zu publizieren.

Bisher konnten etwa 20 Analysenmethoden als CPAC-Methoden angenommen werden. Eine erste Publikation im FAO Plant Bulletin erfolgte im Herbst 1960 (Mercury in formulated or technical products). Publikationsfertig sind zur Zeit weitere 6 Methoden (Präparate auf Basis von Schwefel, Lindan, MCDA sowie eine Methode zur Messung des Netzvermögens). Weitere Methoden sind in Bearbeitung, auch ist die CPAC bestrebt, ältere Methoden durch neue und bessere zu ersetzen, falls sich dies als notwendig erweist. Die Kommission hofft, daß die publizierten CPAC-Methoden verbreitete Anwendung finden und nimmt Kommentare oder Verbesserungsvorschläge gerne zur Prüfung entgegen.

Nebenbei sei erwähnt, daß die Weltgesundheitsorganisation (WHO/OMS) seit einigen Jahren ein Expertenkomitee eingesetzt hat, das sich ebenfalls mit Analysenmethoden für Schädlingsbekämpfungsmittel (vorab Insektizide zur Verwendung im Hygienesektor) befaßt *. Wenn auch die Arbeitsrichtung des WHO-Komitees und der CPAC etwas verschieden ist, so können sich diese beiden Arbeitsgruppen doch in manchen Fällen in ihrer Tätigkeit unterstützen.

In unserem Kreis interessiert gewiß noch die Frage, ob die an der Revision des Schweizerischen Lebensmittelbuches beteiligten Kommissionen, insbesondere die Subkommission 19 (Methoden zur Bestimmung von Pflanzenschutzmittelrückständen in Lebensmitteln) aus der Tätigkeit der CPAC Nutzen ziehen können. Wie bereits früher erwähnt, befaßt sich die CPAC nur mit der Analyse von Rohstoffen und Fertigpräparaten, also zur Hauptsache mit Makroanalysen, während für die Bestimmung von pestiziden Rückständen nur Mikroanalysen in Frage kommen. Die Arbeitsgebiete dieser Kommissionen liegen also nicht auf der gleichen Ebene, gleichwohl können sich aber doch gewisse gemeinsame Berührungspunkte ergeben. So sind manche Makromethoden nach entsprechender Modifikation auch als Mikromethoden geeignet und umgekehrt. Ferner ist darauf hinzuweisen, daß viele der modernen physikalischen Methoden – wir denken besonders an die Reinigung und Abtrennung durch Säulen- und Papierchromatographie, an die Analysenmethoden mit Hilfe der Polarographie, der UV- und insbesondere der IR-Spektralphotometrie – sowohl bei der Makro- als auch bei der Mikroanalyse von Pflanzenschutzmitteln eingesetzt werden können. Wir glauben deshalb, daß auch die erwähnte Lebensmittelbuchkommission von der Tätigkeit der CPAC bis zu einem gewissen Grad profitieren kann.

* Veröffentlicht in «Specifications for Pesticides», World Health Organization, Geneva, 2d ed. 1961.

Kurzvortrag: Dr. R. Louis, Eidg. Agrikulturchemische Versuchsanstalt, Liebefeld-Bern:

Nachweis der Antibiotika in Futtermitteln

In den letzten Jahren hat sich die Beimischung gewisser Antibiotika in Mischfutter für Aufzucht und Mast von Geflügel, Schweinen und Kälbern immer stärker eingebürgert und ist heute aus der modernen Fütterungspraxis kaum mehr wegzudenken.

Ihre größte Wirksamkeit entfalten die Antibiotika in der Zeit des intensiven Jugendwachstums. Eine sachgemäße Antibiotikafütterung beschleunigt das Wachstum der Tiere, verbessert die Futterverwertung und senkt die Aufzuchtblüste; Fütterungsantibiotika können aber keinesfalls schlechte Rohstoffe aufwerten, noch Nachlässigkeiten in Fütterung und Haltung der Tiere ausgleichen, noch gute Nachzucht aus schlechtem Zuchtmaterial erbringen, noch Diagnose und Behandlung des Tierarztes ersetzen. Antibiotika sind keine Wundermittel, und zu einer guten Ration gehören in erster Linie ein ausgewogenes Nährstoffverhältnis (Eiweiß zu Energie) und dazu die einzelnen Mineralstoffe (Ca, P usw.), Spurenelemente und Vitamine in den richtigen Mengen.

In der Hauptsache werden die Antibiotika Aureomycin und Terramycin, in geringerem Umfange auch Penicillin verwendet. Von den zuständigen Versuchsanstalten können für Aureomycin und Terramycin Mengen bis zu höchstens 50 mg/kg Fertigfutter bewilligt werden, für Penicillin bis zu 25 mg/kg. Die zugelassenen Dosierungen sind nur so hoch bemessen, daß der gewünschte nutritive Zweck erfüllt wird, der wie erwähnt unter anderem in einer Verbesserung der Futterverwertung und einer rascheren Gewichtszunahme besteht. Die von den Tieren aufgenommenen Antibiotikamengen sind auch bei reichlichster Futteraufnahme minimal, weit geringer als die vom Tierarzt verabreichten therapeutischen Dosen.

Um eine wirksame Kontrolle auszuüben und möglichen Mißbräuchen vorzubeugen, ist es notwendig, über Methoden zu verfügen, die erlauben, *Art und Menge* des beigemischten Wirkstoffs zu ermitteln.

Qualitativer Nachweis

In manchen Fällen gilt es vorerst abzuklären, ob eine vorliegende Futterprobe eine Antibiotikabeimischung enthält oder nicht. Zu diesem Zwecke beimpfen wir in einer Petrischale einen festen Nährboden mit einem empfindlichen Testorganismus, beispielsweise *Staphylococcus aureus*; anschließend werden mit einem Korkbohrer in gleichmäßigen Abständen Löcher ausgestanzt und in diese die zuvor befeuchtete Futterprobe eingefüllt. Die so vorbereiteten Platten werden alsdann bei 37° C einige Stunden bebrütet. Ein antibiotikumhaltiges Futter gibt sich an einer Zone gehemmten Wachstums rund um die

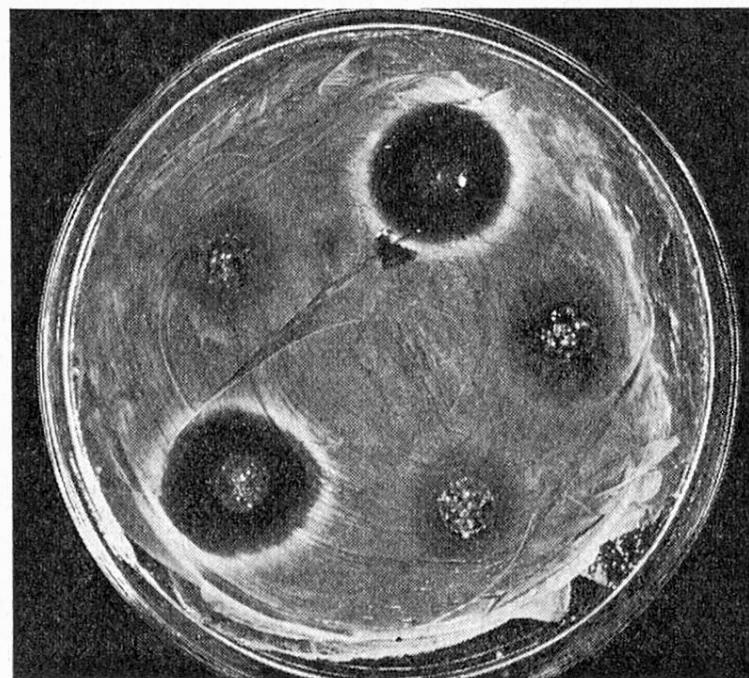


Bild 1

Qualitativer Antibiotikumnachweis

Zwei Proben enthalten ein Antibiotikum; das Wachstum des Testorganismus
Staphylococcus aureus wird deutlich gehemmt.

betreffende Probe zu erkennen (Bild 1). Mit Hilfe dieser einfachen Methode lässt sich rasch feststellen, ob in einer Futtermittelprobe Antibiotika anwesend sind oder nicht; dagegen gestattet sie noch keine Aussage über die Natur des vorhandenen Wirkstoffes.

Für den qualitativen Nachweis von Aureomycin und Terramycin im Mischfutter eignet sich ein von *Selzer* und *Wright*¹ ausgearbeitetes papierchromatographisches Verfahren sehr gut. Als stationäre Phase wird ein Citronensäure-Phosphatpuffer vom pH 3,5 verwendet, die mobile Phase besteht aus einem Gemisch von Chloroform-Nitromethan-Pyridin (10 : 20 : 3). Wenn die Fließmittelfront etwa 10 cm über der Startlinie liegt, wird unterbrochen und das Chromatogramm mit Warmluft getrocknet. Im UV-Licht erscheinen die beiden Tetracycline als gelb-fluoreszierende Flecken; durch Behandlung mit Ammoniakdämpfen kann die Fluoreszenz bedeutend verstärkt werden. Bild 2 gibt ein nach diesem Verfahren erhaltenes Chromatogramm wieder. Bei Mengen unter 10 mg/kg gelingt aber der direkte Nachweis von Aureomycin und Terramycin durch ihre Fluoreszenz nicht mehr einwandfrei. Mit Hilfe der Autobiographie des Papierchromatogramms ist es aber trotzdem möglich, die Anwesenheit dieser Antibiotika festzustellen. Zu diesem Zwecke wird das getrocknete Chromatogramm als Ganzes oder in Streifen zerschnitten für 10 bis 15 Minuten auf eine mit einem empfindlichen Testkeim beimpfte Agarplatte aufgelegt. Aureo-

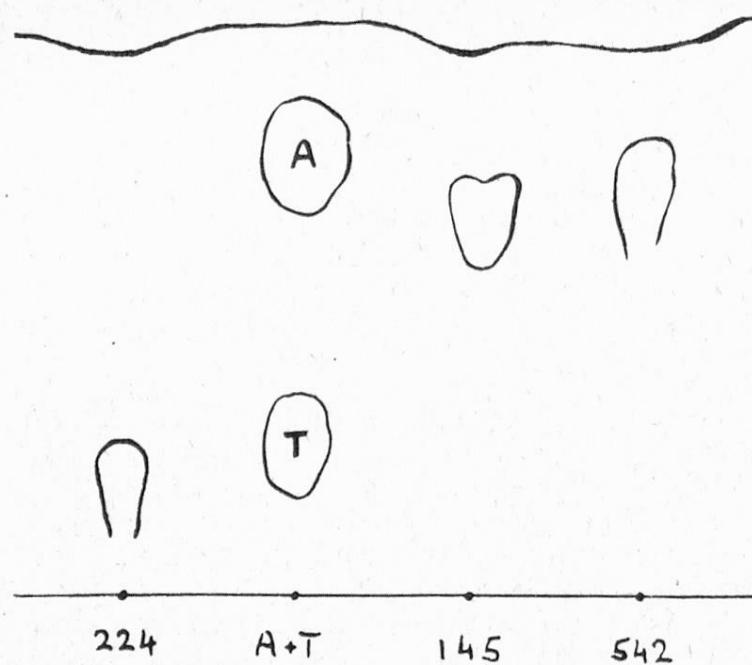


Bild 2

Papierchromatographische Trennung von Aureomycin (A) und Terramycin (T); links eine Futterprobe, die Terramycin enthält, rechts zwei aureomycinhaltige Mischfutter.

mycin und Terramycin geben sich nach dem Bebrüten der Platte durch eine deutliche Hemmung des Bakterienwachstums an der ihrem R_f -Wert entsprechenden Stelle zu erkennen (Bild 3).

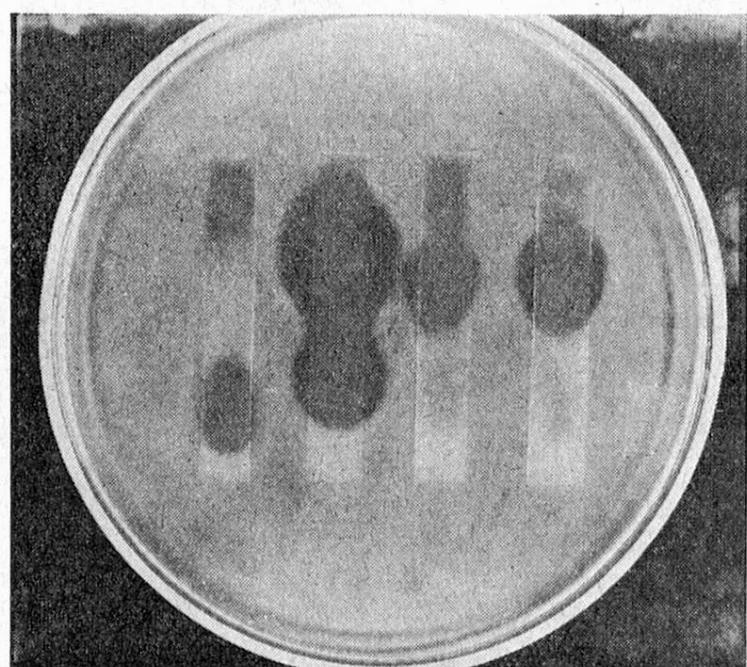


Bild 3

Autobiographie eines Papierchromatogramms. Testorganismus: *Bacillus cereus*
Von links nach rechts: terramycinhaltiges Futter, Gemisch von Aureomycin und Terra-
mycin, zwei Proben, die Aureomycin enthalten.

Quantitative Bestimmung

Bedingt durch die sehr geringe Konzentration der Antibiotika im Fertigfutter, kommen für die quantitative Bestimmung nur mikrobiologische Arbeitsmethoden in Frage.

Das Agarplattenverfahren in seinen verschiedenen Abwandlungen (Zylinderplatte, Lochplatte, Filterscheibenplatte) eignet sich dafür vorzüglich. Die zur Verfügung stehende Zeit gestattet es nicht, auf technische Einzelheiten dieser Methode einzutreten. Wir verweisen deshalb auf die ausführlichen Angaben in dem Werk von *Grove und Randall: Assay Methods of Antibiotics*². Zur Gehaltsbestimmung in Futtermitteln verwenden wir mit gutem Erfolge das Lochplattenverfahren. Antibiotikahaltige Lösungen bekannter Konzentration und die zu prüfenden Futtermittelextrakte werden auf derselben Platte getestet, damit Faktoren, die die Größe der Hemmzonen beeinflussen können, sich auf Standard und Prüflösung in gleicher Weise auswirken. Das Antibiotikum diffundiert aus der Lösung in den Agar und bewirkt das Entstehen von Zonen ohne Bakterienwachstum. Die Größe dieser Hemmzonen ist abhängig von der Antibiotikumkonzentration der geprüften Lösungen. Nach dem Bebrüten der Platten bei geeigneter Temperatur werden die Durchmesser der entstandenen Hemmzonen gemessen und daraus der Gehalt der Probe an antibiotisch wirksamer Substanz errechnet.

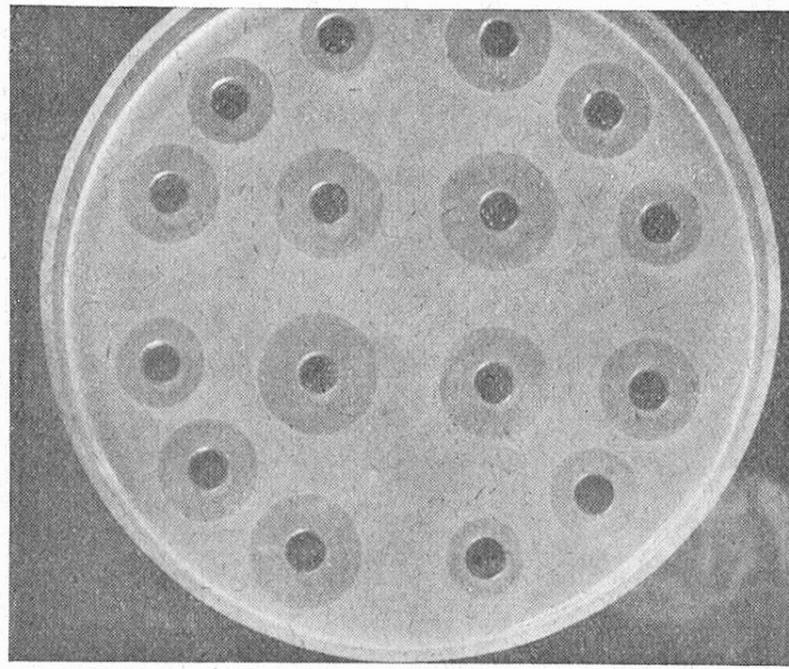
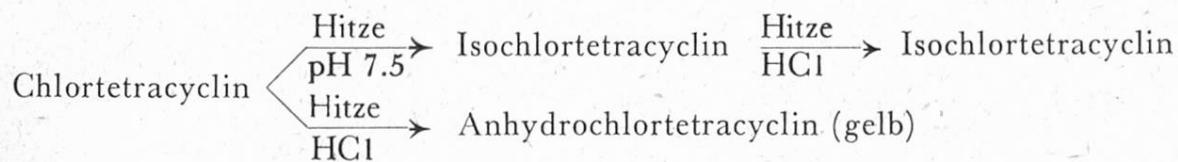


Bild 4

Quantitative Antibiotikumbestimmung. Testorganismus: *Bacillus cereus*
Links oben und rechts unten der Aureomycin-Standard mit den Konzentrationen 0,4,
0,2, 0,1 und 0,05 γ /ml. Rechts oben und links unten der zu prüfende Futtermittelextrakt,
der auf dieselben, angenommenen Konzentrationen verdünnt wurde.

Turbidimetrische Methoden sind ebenfalls für die Bestimmung von Antibiotika in Futtermitteln geeignet, sie haben den Vorteil einer kürzeren Inkubationszeit, gewöhnlich nur 3 bis 4 Stunden. Die Ergebnisse sind also, im Gegensatz zum Agarplattenverfahren, schon am selben Tage erhältlich. Zu beachten ist jedoch, daß Trübungen in den Extrakten, Lösungsmittelrückstände oder andere Hemmstoffe die Bestimmung in einem flüssigen Medium viel leichter stören können, als dies bei der Agarplattenmethode der Fall ist.

Für die Bestimmung von Chlortetracyclin (Aureomycin) in Konzentraten steht ferner eine von *Chiccarelli, Woolford* und *Trombitas*³ beschriebene colorimetrische Methode zur Verfügung. Das Verfahren beruht auf folgendem Reaktionsschema:



Unter dem Einfluß der Salzsäure bildet sich in der Hitze aus Chlortetracyclin Anhydrochlortetracyclin, das ein Absorptionsmaximum bei 445 m μ besitzt. Wird dagegen Chlortetracyclin bei pH 7,5 erhitzt, so entsteht Isochlortetracyclin, das sich durch die nachfolgende Säurebehandlung nicht mehr verändert und bei 445 m μ keine Absorption aufweist. Aus der Differenz der Absorption der beiden Lösungen läßt sich dann der Gehalt an Chlortetracyclin (Aureomycin) ermitteln.

Zusammenfassung

Mit Hilfe der beschriebenen Verfahren ist es möglich, die in der Praxis gebräuchlichen Fütterungsantibiotika qualitativ und quantitativ zu bestimmen.

Literatur

- 1 *Selzer G. B. und Wright W. W.*, Antibiotics and Chemotherapy **7**, 292 (1957).
- 2 *Grove D. C. und Randall W. A.*, Assay Methods of Antibiotics, Medical Encyclopedia, Inc., New York 1955.
- 3 *Chiccarelli F. S., Woolford M. H. und Trombitas R. W.*, J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 922 (1957).

Diskussion

Minister Dr. Feiñt macht als Präsident der Eidg. Ernährungskommission darauf aufmerksam, daß von medizinischer Seite Bedenken betreffend die Beifügung von Antibiotika zu Futtermitteln angemeldet worden sind. Der Vortrag von Dr. *Louis* hat insofern beruhigend gewirkt, als er gezeigt hat, daß eine genaue Kontrolle der Antibiotika möglich ist.

Dr. Wyler: Das Problem der Antibiotika interessiert auch das Eidg. Veterinär-amt. Es gibt Antibiotika, die über die Darmbarriere gelangen können, wäh-

rend andere im Darm verbleiben und deshalb als harmlos zu bezeichnen sind. Die Antibiotikapräparate zur Bekämpfung der Mastitis durch Euterinfusion sollten gefärbt sein, damit Rückstände in der Milch festgestellt werden können.

G. Meyer: Antibiotikazusätze können auch zur Lebensmittelkonservierung verwendet werden. In der Natur kommen Antibiotika häufig vor.

Kurzreferat: *H. Jucker*, Institut für Tierernährung der ETH, Zürich:

**Ueber die Wirkung von Kupfersulfatzulagen zum Futter
wachsender Schweine auf den Lebendgewichtszuwachs,
die Futterverwertung und den Kupfergehalt
einzelner Gewebe**

Anlässlich der Jahresversammlung 1956 der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie berichtete *A. Schürch*¹ erstmals über englische Versuche, die eine wachstumsfördernde Wirkung von relativ hohen, im Futter verabreichten Kupfergaben beim Mastschwein erkennen ließen. In einem eigenen Versuch fand er nach Zulage von 230 ppm Kupfer in Form von Kupfersulfat eine Verbesserung der Futterverwertung und des Wachstums von je etwa 13 %. Während der inzwischen verflossenen fünf Jahre hat sich die Zahl der einschlägigen Veröffentlichungen stark vermehrt, und die damals noch bestehenden Zweifel an der Wirksamkeit des Kupfers als Stimulans bei der Mast des Schweines sind weitgehend gegenstandslos geworden.

Vermerkt sei, daß der natürliche Kupfergehalt der üblicherweise bei der Mast des Schweines verwendeten Rationen den Bedarf für eine normale Entwicklung (min. 5 ppm) gut zu decken vermag. Er beträgt, auf lufttrockenes Futter bezogen, etwa 10 bis 30 ppm. Auf welchem Wege die das Wachstum und die Futterverwertung spezifisch fördernde Wirkung verhältnismäßig hoher Kupfersulfatgaben zustande kommt, ist nach wie vor umstritten. Daß tatsächlich das Kupfersulfat und nicht irgendwelche der darin enthaltenen Begleitstoffe für die Verbesserung des Masterfolges verantwortlich sind, geht aus vergleichenden Versuchen mit Kupfersulfat unterschiedlicher Reinheit hervor². Andere, ebenfalls als Sulfat und in ähnlicher Dosierung geprüfte Schwermetalle erwiesen sich als unwirksam. Zum Einsatz gelangten beispielsweise Zinksulfat, Nickelsulfat und Kobaltsulfat³. Angesichts der bekannten fungiziden Eigenchaften des Kupfers liegt die Vermutung nahe, daß der günstige Effekt seines Sulfatsalzes durch eine die Produktivität des Schweines fördernde Veränderung der intestinalen Mikroflora zustande komme. Sollte diese Annahme zutreffen, so hätte man von organischen Fungiziden eine ähnliche Wirkung erwarten sollen wie vom Kupfersulfat. Diesbezügliche Untersuchungen verliefen jedoch

negativ^{4,5}. Im übrigen lauten die Angaben über die durch Kupfersulfat bewirkte Veränderung der intestinalen Mikroflora teilweise recht verschiedenartig^{2,4,6}. Ziemlich sicher scheint das Kupfersulfat eine Reduktion der Zahl der Darm-Colibakterien zur Folge zu haben.

Der wachstumsfördernde Effekt des Kupfersulfates ist offenbar an die gute Löslichkeit dieses Salzes gebunden. Jedenfalls erwies sich das schwer lösliche Kupfersulfid als unwirksam^{7,8}. Kupfer-64 zeigte eine wesentlich bessere Resorption, wenn es in Form des Sulfates statt in Form des Sulfides zugelegt wurde.

Nach allen bisher vorliegenden Berichten zeigt außer dem Schwein keine andere Tierart nach Kupfersulfatzulagen einen besseren Zuwachs und eine bessere Futterverwertung. Beim Schwein entspricht die Wirkung von Kupfersulfatzulagen annähernd derjenigen nutritiv eingesetzter Antibiotika. Gegenüber diesem Einsatz ist jedoch bei der Zugabe von Kupfersulfat insofern große Vorsicht geboten, als sein optimaler Wirkungsbereich und der Schwellwert seiner Toxizität offensichtlich nicht weit auseinander liegen. Schon eine verhältnismäßig bescheidene Ueberdosierung kann, auch wenn sie noch zu keinen klinisch feststellbaren Erscheinungen führt, eine Verzögerung der Mast zur Folge haben.

In England, von wo aus die Versuche mit Kupfersulfat ihren Anfang nahmen, wurden in der Regel dann die besten Erfahrungen gemacht, wenn die Dosierung, bezogen auf das lufttrockene Futter, etwa 250 ppm Kupfer entsprach. Bei schwächeren oder stärkeren Zulagen erschien die produktionsfördernde Wirkung reduziert. In Belgien und Holland dagegen wurden z.T. ebenso gute oder noch bessere Erfolge erzielt, wenn die Kupferzulage statt 250 ppm nur 125 bis 190 ppm betrug.

Die Dosierung, bei der das Kupfersulfat eine schädigende Wirkung ausübt, ist offenbar variabel. So wurde in Holland beobachtet, daß 500 und 750 ppm Kupfer lediglich eine Verzögerung der Futteraufnahme, jedoch keine wahrnehmbare Vergiftung zur Folge hatten, während andere Berichte vorliegen, wonach in gewissen Fällen schon bei einem Zusatz von 250 und weniger ppm Kupfer Störungen und vereinzelte Abgänge zu verzeichnen waren. Zweifellos spielen hier Unterschiede in der individuellen Reaktionsbereitschaft der Tiere eine Rolle. Anderseits besteht der Verdacht, daß gelegentliche Störungen durch eine nicht genügend homogene Verteilung einer an sich zulässigen Menge Kupfersulfat im Futtergemisch verursacht wurden^{2,9}. Wo eine zu hohe Kupfersulfatgabe zum Tode führte, wurde vorausgehend u.a. eine starke Gelbfärbung der Haut beobachtet, während die postmortale Untersuchung einen sehr hohen Kupfergehalt in der Leber ergab. Als charakteristisch erwies sich auch ein stark reduzierter Hämoglobingehalt des Blutes.

Die ersten der in den USA durchgeführten Versuche mit unterschiedlich hohen Kupfersulfatzulagen ergaben den besten Effekt im Bereich von 65 bis 100 ppm Kupfer; höhere Dosierungen erwiesen sich als unwirksam oder führten

zu Wachstumsdepressionen^{10, 11}, mitunter auch zum Tode der Tiere. Dabei kam eine deutliche Schutzwirkung des Eiweißes zur Geltung. Wies die Ration einen hohen Eiweißgehalt auf, trat die sonst bei reichlicher Kupferdosierung beobachtete Zuwachsdepression wesentlich geringer in Erscheinung, als wenn eine ähnliche Ration mit gleichem Kupfergehalt, jedoch mit einem kleineren Eiweißanteil verabreicht wurde. Es wird vermutet, daß die Schutzwirkung reichlicher Eiweißgaben der Immobilisierung eines Teils des Kupfers durch Bildung von Kupfer-Aminosäure-Chelaten zuzuschreiben sei. Die offenbar vorhandene Schutzwirkung des Nahrungseiweißes gegen die Toxizität überdosierter Kupfermengen mag mit ein Grund für die unterschiedlichen Befunde hinsichtlich der optimalen Kupferzulagen sein. Bisher wurden in den USA die für die Mast des Schweines bestimmten Rationen meist mit weniger Eiweiß angereichert, als dies in europäischen Ländern zutrifft. Schließlich sei auf eine in England gemachte Feststellung verwiesen, wonach die günstige Wirkung von Kupfersulfatzulagen bei hoher Umgebungstemperatur stärker in Erscheinung tritt als bei mäßiger¹². Neuen Publikationen aus den USA zufolge ist hinsichtlich des optimalen Dosierungsbereiches eine weitgehende Annäherung an die englischen Befunde zu verzeichnen^{4, 13}, indem sich Zulagen von 250 ppm Kupfer höheren oder niedrigeren Zulagen in der Regel als überlegen erweisen. Es wird auch festgestellt, daß die stimulierende Wirkung optimaler Kupferzulagen derjenigen gleichzeitig geprüfter Antibiotikazusätze zum mindesten ebenbürtig ist.

Wie unser summarisch gehaltener Ueberblick erkennen läßt, wird die beim Schwein mit Kupferzulagen erzielbare Verbesserung der Produktivität zunehmend bestätigt, wobei aber noch zahlreiche Fragen, u.a. solche, die sich auf die Rolle des Tiermaterials sowie auf die Rolle der Fütterungs- und Haltungsbedingungen beziehen, einer weiteren Abklärung bedürfen. Weitere Aufmerksamkeit ist auch der Frage zu widmen, ob durch den Genuß von Schlachterzeugnissen, die von Schweinen stammen, welche Kupferzulagen erhielten, irgendwelche gesundheitliche Nachteile zu befürchten seien. Auf Grund dieser Ueberlegung erachteten wir es für angezeigt, die Wirkung von Kupferzulagen beim Mastschwein unter Bedingungen, die auf unsere Verhältnisse abgestimmt sind, einer erneuten und erweiterten Prüfung zu unterziehen.

In einem *ersten*, vom Januar bis Juni 1959 dauernden Versuch standen acht, hinsichtlich Abstammung, Lebendgewicht und Geschlecht der Tiere ausgeglichene Gruppen zu je acht rund 20 kg schweren Jungschweinen zur Verfügung. Die Kontrolle des Gewichtszuwachses erfolgte monatlich durch Wiegen jedes Einzeltieres, während der Futterverzehr ebenfalls monatlich gruppenweise ermittelt wurde. Um eine allfällige Wirkung der Kupfersulfatzulage möglichst deutlich in Erscheinung treten zu lassen, wurde als Grundfutter eine rein vegetabile Mischung verwendet. Da rein vegetabile Futtermischungen bezüglich der biologischen Wertigkeit des Eiweißes den Mischungen, die neben pflanzlichen auch tierische Proteine enthalten, in der Regel unterlegen sind und daher beim Schwein nicht selten eine deutliche Wachstumsverzögerung herbeiführen,

konnte damit gerechnet werden, daß für einen zuwachsstimulierenden Effekt der Kupferzulage vermehrt Spielraum zur Verfügung stehe. Gleichzeitig mit dem Effekt der Kupferzulage sollte auch die Wirkung eines bei uns als nutritives Stimulans zugelassenen Antibiotikums, nämlich des Aureomycins, geprüft werden. Zwei Gruppen, deren Futter bei gleichem Energie- und Eiweißgehalt u.a. Fischmehl und Hefe enthielt, dienten als Kontrolle. Auch die Versuchsmischungen wurden an je zwei Gruppen verabreicht. In Tabelle 1 wird das Endergebnis dieses ersten Versuches aufgeführt.

Tabelle 1

*Wirkung einer Kupfersulfat- und einer Antibiotikazulage zu einem vegetabilen Alleinfutter auf das Endergebnis im ersten Schweinemastversuch
(Mast von 21 auf 98 kg)*

Grundfutter		mit tierischem Eiweiß	ohne tierisches Eiweiß		
+ Aureomycin	ppm	—	—	—	20
+ Kupfer als Sulfat	ppm	—	—	250	
Tageszuwachs	rel.	100 (618 g) *	98.9	107.5	99.2
StE je kg Zuwachs	rel.	100 (2.67)	100.0	92.7	99.7
Bruttoerlös je Tier und Tag	rel.	100 (0.30)	106.7	163.3	110.0

*) Absolute Daten

Der für alle Gruppen ermittelte durchschnittliche Tageszuwachs (über 600 g) darf als recht gut bezeichnet werden. Bemerkenswert ist, daß der Tageszuwachs und die Futterverwertung (Stärkeeinheiten je kg Zuwachs) bei der rein vegetabilen, nicht ergänzten Diät entgegen der Erwartung nahezu bzw. ebensogut ausfielen wie bei der Kontrolle. Dies dürfte vor allem dem Umstande zuzuschreiben sein, daß das Grundfutter reichlich Sojaschrot enthielt, ein Eiweißträger, der sich durch seinen verhältnismäßig hohen Gehalt an den beiden oft limitierenden Aminosäuren Methionin und Lysin auszeichnet. Da es sich um durchaus gesundes Tiermaterial handelte und Fütterung und Haltung wesentlich über dem landesüblichen Niveau lagen, bedeutete es kaum eine Ueberraschung, daß die Antibiotikazulage ohne eine den Zuwachs und die Futterverwertung verbessernde Wirkung blieb. Eindrucksvoll ist dagegen der Effekt der Kupferzulage, indem diese den Tageszuwachs und die Futterverwertung um ungefähr 7 % verbesserte.

Hinsichtlich der Schlachtausbeute und der Schlachtkalität waren keine Unterschiede zu verzeichnen. Der Bruttoerlös, in welchem außer den Arbeits- und den Regiekosten alle den Erfolg der Mast beeinflussenden Kostenelemente zum Ausdruck kommen, läßt bei der Gruppe mit der Kupfersulfatzulage eindeutige Ueberlegenheit erkennen.

Der zweite Versuch, der ebenfalls acht Gruppen zu acht Tieren umfaßte, begann im Januar 1960, wobei ausschließlich Alleinfutter mit tierischem Eiweiß Verwendung fand. Als Zulagen wurden geprüft: 125 und 250 ppm Kupfer in Form von Kupfersulfat sowie 20 ppm Aureomycin. Das Schlußergebnis dieses Versuches ist in Tabelle 2 enthalten.

Tabelle 2

*Wirkung zweier Kupfersulfatzulagen und eines Antibiotikazusatzes zu einem Alleinfutter, ergänzt mit tierischem Eiweiß, auf das Endergebnis im zweiten Schweinemastversuch
(Mast von 21 auf 108 kg)*

Aureomycin Kupfer als Sulfat	ppm ppm	— —	— 125	— 250	20
Tageszuwachs StE je kg Zuwachs	rel. rel. mm rel.	100 (615 g) * 100 (2.41) 33.3 100 (0.28)	103.2 96.7 34.3 100	108.0 94.8 35.5 128.6	103.7 98.3 34.8 82.1

*) Absolute Daten

Wie ersichtlich, bewirkte der Aureomycinzusatz in diesem Versuche eine bessere Verbesserung der Lebendgewichtszunahme und der an sich schon guten Futterverwertung. In der gleichen Größenordnung (2 bzw. 4 %) bewegte sich auch der stimulierende Einfluß der kleineren Kupferzulage. Eindeutig am besten wirkte die mit 250 ppm Kupfer ergänzte Ration. Die Qualitätsbeurteilung im Schlachthof fiel für die Kontrollgruppe am besten aus, mit leichtem Abstand gefolgt von der Beurteilung der Gruppen mit der Aureomycin- und der kleinen Kupferzulage, während einige Tiere der Gruppe mit hoher Kupferzulage eine deutlich schlechtere Qualität, d.h. eine stärkere Verfettung erkennen ließen. Dieser negative Einfluß, der gemäß Tabelle 2 in einer deutlichen Erhöhung der Rückenspeckdicke zum Ausdruck kommt, ist offensichtlich auf die durch die Kupferzulage bewirkte Zuwachssteigerung zurückzuführen.

Während die das Wachstum und die Futterverwertung verbessende Wirkung des Antibiotikumzusatzes nicht genügte, um die durch ihn verursachten höheren Futterkosten aufzufangen, ergab sich mit 250 ppm Kupfer eine ansehnliche Verbesserung der Bruttorendite.

Mitte 1960 begann ein dritter Versuch. Auch dieser umfaßte acht Gruppen zu je acht Jungschweinen. Dabei ging es uns darum, einen im Vergleich zum zweiten Versuch ausgedehnteren Bereich von Sulfatzulagen zu testen, nämlich 125, 250 und 375 ppm Kupfer (auf das lufttrockene Futter bezogen). Zugleich wollten wir uns eine gewisse Information über die bei unterschiedlicher Zulage zu erwartende Kupferanreicherung im Muskel und in der Leber der Schlacht-

tiere verschaffen. Als Grunddiät wurde wie im zweiten Versuch ein Alleinfutter, das mit tierischem Eiweiß ergänzt worden war, verwendet. Im Gegensatz zu den beiden vorbeschriebenen Versuchen, in welchen die Tiere das Futter annähernd bis zur Sättigung erhielten, war für den dritten Versuch begrenzte Fütterung vorgesehen. Das Schlußergebnis des dritten Versuches wird in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3

Wirkung unterschiedlicher Kupfersulfatzulagen zu einem Alleinfutter, ergänzt mit tierischem Eiweiß, auf das Endergebnis im dritten Schweinemastversuch (Mast von 21 auf 98 kg)

Kupfer als Sulfat	ppm	—	125	250	375
Tageszuwachs	rel.	100 (538 g) *	104.5	107.1	111.9
StE je kg Zuwachs	rel.	100 (2.49)	95.7	96.1	94.4
Rückenspeckdicke	mm	30.7	31.3	31.3	31.7
Bruttoerlös je Tier und Tag	rel.	100 (0.27)	114	127	146
Kupfer in Frischfleisch					
Muskel	ppm	2.7	1.5	3.5	3.0
Leber	ppm	16	20	39	312

*) Absolute Daten

Der mittlere Tageszuwachs bewegte sich im Rahmen dessen, was angesichts der beschränkten Futterzuteilung erwartet werden konnte. Auch in diesem Versuche haben die Kupferzulagen den Zuwachs begünstigt. Dabei sei herausgestellt, daß diese Begünstigung um so deutlicher in Erscheinung trat, je höher die Kupferdosierung war. Entgegen unserer Befürchtung, die Zulage von 375 ppm Kupfer könnte bereits von Nachteil sein, hat diese Dosis am stärksten positiv gewirkt. Eine statistische Bearbeitung der mit den einzelnen Tieren erhaltenen Zuwachswerte zeigte, daß im geprüften Bereich zwischen Kupferdosis und Zuwachsverbesserung eine lineare Beziehung bestand. Jede Erhöhung der Kupferzulage um 125 ppm verbesserte den Zuwachs um rund 20 g bzw. 4 %.

Bezüglich der Futterverwertung ergab sich im Vergleich zur Kontrolle bei der niedrigsten Kupferzulage eine annähernd ebenso deutliche Verbesserung wie bei der höchsten. Die nach der Schlachtung vorgenommene Qualitätsbeurteilung ließ keine auf die Kupferzulagen zurückzuführenden Unterschiede erkennen. Tabelle 3 zeigt, daß alle Zulagen den Bruttoerlös deutlich verbesserten, wobei die Gruppe mit der höchsten Kupferzugabe am besten abschnitt. Im übrigen ist hervorzuheben, daß in keiner Gruppe Störungen auftraten, die auf die Kupfersulfatbestimmung hätten zurückgeführt werden können.

Im Zusammenhang mit der zusätzlichen Verabfolgung von Kupfer an das Mastschwein melden sich auf die Ernährungshygiene des Menschen bezugneh-

mende Bedenken an. Vorwiegend an Plasmaproteine des Blutes gebunden, wird das aus dem Futter resorbierte Kupfer der Leber zugeführt, wo es sich als Folge einer erhöhten Dosierung erheblich anreichern kann. Dabei stellt sich die Frage, ob diese Anreicherung auch in andern für den Konsum bestimmten Geweben, z.B. im Muskel, in Erscheinung tritt. Indem auch wir dem Problem der Kupferanreicherung im Schweinekörper Beachtung schenkten, haben wir im Rahmen des dritten Experimentes bei jeder der 4 Versuchsgruppen 6 bis 7 Leber- und 3 Karreeproben auf ihren Kupfergehalt geprüft. Das Ergebnis dieser Prüfung ist ebenfalls in Tabelle 3 enthalten. Aus ihr geht hervor, daß der Kupfergehalt des Muskelfleisches durch die Höhe der Kupfer- bzw. Kupfersulfatdosierung kaum beeinflußt wurde. Dieser Befund stimmt mit andernorts gemachten Beobachtungen überein. In der Leber bewirkte die zusätzliche Dosierung von 125 bzw. 250 ppm Kupfer eine nur unbedeutende Zunahme des Kupfergehaltes, während die Dosierung von 375 ppm einen sprunghaften Anstieg dieses Gehaltes zur Folge hatte. Beizufügen ist, daß der in diesem Falle festgestellte Kupfergehalt der Leber eine Größenordnung erreichte, die von andern Autoren bei teilweise ziemlich niedrigeren Kupferzulagen beobachtet wurde^{2, 9, 14}. Anderseits deckt sich das Ergebnis unserer Untersuchung mit demjenigen anderer Versuchsansteller insofern, als die Kupferanreicherung in der Leber auch bei unseren Tieren mit steigender Kupferdosierung progressiv zunahm.

Eine ins Gewicht fallende, durch zusätzliche Kupfergaben bewirkte Kupferanreicherung im Schweinekörper wurde bis jetzt nur in der Leber beobachtet^{2, 8}. Daß diese Anreicherung bedenklich sein könnte, ist wohl kaum anzunehmen. Einmal spielt die Schweineleber als Nahrungsmittel eine nur untergeordnete Rolle; zum anderen sieht man sich vor die Notwendigkeit gestellt, die zu einer Erhöhung des Kupfergehaltes der Leber führende Kupfersulfatzfütterung nach Möglichkeit zu begrenzen, ansonst, wie gezeigt wurde, die Produktivität der Tiere beeinträchtigt wird. Vermerkt sei auch, daß sich die Kupferanreicherung in der Leber merklich reduzieren läßt, wenn die Mastschweine etwa 14 Tage vor der Schlachtung auf ein kupfersulfatfreies Futter umgestellt werden, ohne daß dabei der Masterfolg in Frage gestellt wird¹⁵.

Zusammenfassung

Drei Mastversuche mit insgesamt 192 Schweinen dienten der Prüfung einer den Masterfolg begünstigenden Wirkung relativ hoher, im Futter verabreichter Kupfersulfatgaben. Die Mast erstreckte sich auf den Lebendgewichtsabschnitt von rund 20 auf etwa 100 kg. Dem lufttrockenen Grundfutter ohne und mit tierischem Eiweiß wurden 0, 125, 250 und 375 ppm Kupfer in Form des Sulfates zugesetzt. Mit steigender Dosierung ergab sich im allgemeinen zunehmend eine von 3 auf 12 % gehende Verbesserung des Gewichtszuwachses. Die Verbesserung der Futterverwertung bewegte sich ziemlich unabhängig von der Kupferdosierung zwischen 3 und 7 %. Zulagen von über 125 ppm Kupfer führten durchwegs zu einer deutlichen Verbesserung des Bruttoerlöses (Schwankungsbreite 27 bis 63 %). Von Einzelfällen abgesehen, hatte die durch die Kupferzulage

bewirkte Stimulation des Gewichtszuwachses keine Qualitätsverschlechterung der Schlachtkörper zur Folge. Die in zwei Versuchen durchgeführte vergleichsweise Prüfung einer Antibiotikazulage ließ wahrscheinlich des sehr guten Tiermaterials und der günstigen Haltebedingungen wegen keinen bzw. nur einen geringen produktionsfördernden Effekt erkennen. Eine im dritten Versuch vorgenommene Untersuchung zeigte, daß die Kupfersulfatzulagen den Kupfergehalt von Muskelgewebe (Karree) kaum beeinflußt hatten, während die Kupferkonzentration der Leber mit steigenden Zulagen progressiv erhöht worden war (Gehalt in der Frischsubstanz bei den oben erwähnten Zulagen 16, 20, 39 bzw. 312 ppm).

Résumé

L'action favorable du sulfate de cuivre fut étudiée au cours de trois essais d'engraissement groupant au total 192 porcs. L'engraissement débuta avec 20 kg environ et se termina avec un poids vif moyen de 100 kg. A la ration de base, avec et sans protéines animales, furent ajoutées des doses de 0, 125, 250 e 375 ppm de cuivre sous forme de sulfate. La dose augmentant, l'accroissement du poids subit une stimulation croissant de 3 à 12 %. Plus ou moins indépendante de la dose de cuivre, l'amélioration de l'indice de consommation s'établit entre 3 et 7 %. Des adjonctions dépassant 125 ppm de cuivre conduisirent toujours à une nette amélioration de la recette brute (marge de fluctuation 27 à 63 %). Mis à part quelques cas isolés, la stimulation de croissance, causée par l'addition de cuivre, ne provoqua pas de dépréciation de la qualité à l'abattage. Dans deux des trois essais l'addition d'un antibiotique ne produisit aucune resp. qu'une faible amélioration de la production, vraisemblablement à cause des conditions d'engraissement favorables. Dans le troisième essais, l'analyse chimique montra que les adjonctions de sulfate de cuivre n'influençaient pratiquement pas la teneur en cuivre du tissu musculaire (carré), tandis que la concentration en cuivre du foie augmentait progressivement avec des adjonctions croissantes (Teneur de la substance fraîche pour les adjonctions citées ci-dessus 16, 20, 39 resp. 312 ppm).

Summary

In three experiments a total of 192 pigs were fattened from about 20 to 100 kg live weight in order to test the influence of high level copper sulfate in the feed on performance. Basal diets without and with animal protein were supplemented by 0, 125, 250 and 375 ppm copper as sulfate. An increase of the copper sulfate supplement resulted in general in an improvement of weight gains ranging from 3 to 12 %. Independently from the dosage of copper sulfate, improvements of the feed conversion between 3 and 7 % were found. The copper additions above 125 ppm also resulted in considerably increased returns (range from 27 to 63 %). With the exception of a few animals, the growth stimulating effect of copper sulfate was not related to carcass quality. An antibiotic, tested simultaneously in two of the three experiments, had little or no effect on the fattening performance of the pigs, probably due to the fact that all animals were of good health and were kept under favorable conditions. Copper determinations in the third experiment showed, that copper supplements had practically no effect on the copper content of the muscle tissue. On the other hand, the same additions resulted in a significant and progressively increasing accumulation of copper in the liver tissue, the copper level in the fresh tissue rising from 16 ppm in the unsupplemented pigs to 20, 39 and 312 ppm respectively.

Literatur

- 1 *Schürch, A.*, diese Mitt. **47**, 458—463 (1956).
- 2 *Lucas, I. A. M.* et al., Animal. Prod. **3**, 111—119 (1961).
- 3 *Dammers, J.* et al., Versl. Landbouwk. Onderzoek, Nr. 65. 12 (1959).
- 4 *Hawbaker, J. A.* et al., J. Animal. Sci. **20**, 163—167 (1961).
- 5 *Gardiner, M. R.* et al., J. Agric. W. Autsral. **1**, 237—238 (1960); Ref. 6907, Nutr. Abtsr. Rev. **30** (1960).
- 6 *Stolk, K.* et al., Versl. Landbouwk. Onderzoek, Nr. 65. 12 (1959).
- 7 *Bowland, J. P.*, Brit. J. Nutr. **15**, 59—72 (1961).
- 8 *Barber, R. S.* et al., Brit. J. Nutr. **15**, 189—197 (1961).
- 9 *Buysse, F.*, Rev. de l'Agricult. **13**, No. 9 und 10 (1960).
- 10 *Baß, B.* et al., J. Animal. Sci. **15**, 1230 (1956).
- 11 *Wallace, H. D.* et al., J. Animal Sci. **19**, 1153—1163 (1960).
- 12 *King, J. O. L.*, Vet. Rec. **72**, 304—306 (1960).
- 13 *Hoefer, I. A.* et al., J. Animal Sci. **19**, 249—259 (1960).
- 14 *Barber, R. S.* et al., Brit. J. Nutr. **14**, 499—508 (1960).
- 15 *Barber, R. S.* et al., Ber. VIII. Intern. Tierzuchtkongr. Hamburg, 78—79 (1961).

Um 11.30 Uhr wurde der wissenschaftliche Teil der Tagung abgeschlossen. Eine Seerundfahrt bot anschließend Gelegenheit, die reizenden Gestade des Lunganersees in beschaulicher Weise zu genießen, wobei eine einfache Mahlzeit auch die leiblichen Bedürfnisse nicht zu kurz kommen ließ.

Den großen Erfolg der Luganeser Tagung verdanken wir unserem Kollegen *P. Regazzoni* und seinen Mitarbeitern am Laboratorio Cantonale d'Igiene. Unser Dank gilt aber auch Frau *Regazzoni* und Frau *Massarotti* für die aufmerksame Betreuung unserer Damen.

Der Sekretär: *A. Schürch*