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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 56 (1965)

Heft: 4

Rubrik: Bericht über die 77. Jahresversammlung der Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie am 3. und 4. September 1965 in Zermatt = Compte-rendu de la 77e Assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée les 3 et 4 septembre 1965 à Zermatt

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: 22.01.2026

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. 22.— per Jahrgang (Ausland Fr. 27.—) Preis einzelner Hefte Fr. 4.— (Ausland Fr. 5.—)
Suisse fr. 22.— par année (étranger fr. 27.—) Prix des fascicules fr. 4.— (étranger fr. 5.—)

Band - Vol. 56 1965 Heft - Fasc. 4

Bericht über die 77. Jahresversammlung der Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

am 3. und 4. September 1965 in Zermatt

Compte-rendu de la 77e Assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

les 3 et 4 septembre 1965 à Zermatt

Teilnehmer - Participants

A. Gäste - Invités

Herr und Frau Dr. *J. Aufdenblatten*
Präsident der Gemeinde Zermatt
Herr und Frau Prof. Dr. *R. Casares*, Madrid
Monsieur et Madame le Professeur *A. Castille*, Louvain
Herr Prof. Dr. O. *Högl*
Präsident der Eidg. Weinhandelskommission und des Codex Alimentarius, Bern

Monsieur et Madame *V. Jans*, Paris
Herr Dr. *R. Morf*
Generalsekretär der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie, Basel
Monsieur et Madame *R. Pahud*, Gamsen
Monsieur le Professeur *F. Deplet*, Paris
Monsieur et Madame *J. Ruffy*
délégué du Département fédéral de l'Intérieur, Service fédéral de l'hygiène publique, Berne
Herr Prof. Dr. *L. Schmid*, Wien
Herr *P. Seitz*
Delegierter der Gesellschaft schweiz. Lebensmittelinspektoren, Liestal
Monsieur et Madame *R. Souverain*, Paris

B. Ehrenmitglieder - Membres d'honneur

Herr und Frau Prof. Dr. *E. Crasemann*, Zürich

C. 247 Einzel- und Kollektivmitglieder - 247 Membres individuels et collectifs

75 Dames nous ont honorés de leur présence.

Une fois de plus, notre Société a bénéficié, pour ses assises annuelles, de la généreuse hospitalité du canton du Valais. C'est en 1909 que la première de nos assemblées annuelles s'est tenue dans ce canton, à Sion, sous la présidence de M. le Dr. *Bertschinger*, de Zurich. En 1933, c'était M. le Dr. *Rehsteiner*, de St. Gall, et en 1948 M. le Dr. *Viollier*, de Bâle qui présidaient notre Société reçue, à ces deux reprises, à nouveau dans la plaine du Rhône, à Sion. Cette année donc, en 1965, pour la 4e fois nous avons eu le privilège d'être invités en terre valaisanne et de pouvoir admirer durant les instants où le ciel a bien voulu se découvrir, l'imposante et grandiose beauté de cette contrée de notre pays. Le choix de Zermatt comme lieu de rendez-vous était particulièrement heureux en cette «Année des Alpes» et l'accueil qui nous fut réservé a été digne de la renommée de cette station mondialement connue.

L'assemblée annuelle a pu donc être ouverte, par notre président, dans la meilleure humeur qui soit. Monsieur le Prof. *W. Simon*, de l'Ecole polytechnique fédérale, à Zurich, avait bien voulu accepter d'être le conférencier principal. Il nous a fait bénéficier de ses vastes connaissances dans le domaine des «Méthodes analytiques modernes de la chimie organique». Sa conférence a été suivie avec un intérêt très rarement rencontré. Nous avons eu le regret de devoir limiter à 12, par suite du temps à disposition plus restreint que d'habitude, le nombre des communications brèves; elles ont porté sur des sujets variés de chimie analytique. Les conférenciers ont apporté une contribution scientifique de valeur à cette assemblée annuelle.

Qu'on nous permette de citer et remercier ici les Autorités de l'Etat de Valais et de la Commune de Zermatt, la Direction de la Grande-Dixence, ainsi que les nombreuses Industries et Maisons énumérées ci-après, pour les dons qu'ils nous ont faits et qui ont permis au Comité de passer pour extrêmement généreux:

Aluminium Suisse SA., Chippis
Arval SA. et Sunval SA., Sion
Ciba SA., Monthey
H. Djévahirdjian SA., Monthey
Dragoco SA., La Tour-de-Peilz
Electro-Watt, Sion
Lonza AG., Visp
Migros-Valais, Sion
Orgamol SA., Evionnaz
Seba SA., Sion
Société de Ciments Portland de St. Maurice, St. Maurice
Société Suisse des explosifs, Gamsen
Zanchi vins SA., Lausanne

Il faut y ajouter les Maisons qui, par leurs annonces, ont permis aux organisateurs d'éditer un magnifique livret de participants.

Les dames qui nous ont honorés de leur présence étaient particulièrement nombreuses cette année; elles se rendirent en téléphérique à l'alpe de Sunegga où le thé leur fut offert, accompagnées par Madame Dr. N. Avalle de Sion.

1. Sitzung - 1ère Séance

Vendredi 3 septembre 1965, à la Maison d'école de Zermatt

Monsieur le Dr. *M. Potterat,* notre président, ouvre l'assemblée annuelle à 14 h. 35 avec la partie administrative. Il s'adresse aux invités et aux participants dans les termes suivants:

Mesdames et Messieurs,
Chers Collègues- amis et amies, de Suisse et de l'Etranger,

Il est de coutume pour notre Société de changer chaque année le lieu et le canton où se tiennent nos assemblées. L'an passé nous avons été reçus dans le cadre historique et pittoresque de la ville et du canton de Soleure. Cette année c'est dans le cadre grandiose des Alpes valaisannes que vont se tenir nos assises, endeuillées par la tragique catastrophe de lundi dernier.

Ce n'est pas sans émotion que je vous souhaite la bienvenue à Zermatt, qui — lui aussi — a été le théâtre d'un des plus dramatiques épisodes de l'Histoire des Alpes: la conquête du *Cervin* il y a juste 100 ans.

Je vous suis reconnaissant d'être venus si nombreux; une fois de plus cela prouve que les liens qui nous unissent deviennent toujours plus forts.

J'aimerais remercier les conférenciers qui se sont mis à notre disposition, en particulier M. le Prof. *Simon* et présenter nos vives excuses aux auteurs que nous n'avons pu prendre en considération. Leurs travaux, bien que ne pouvant pas être présentés ici, trouveront un accueil favorable dans notre journal, à la rédaction duquel ils voudront bien les adresser directement.

S'il est quelqu'un à qui doit aller toute notre reconnaissance, c'est au Dr. *Venetz,* chimiste cantonal du Valais. Pour la deuxième fois il a pris sur lui la lourde charge d'organiser notre congrès. Il a pu le faire de façon parfaite, grâce à l'appui efficace du Dr. *Perriard* et de ses autres collaborateurs. Le fait d'être une personnalité très estimée lui a valu un soutien presque sans précédent de la part des autorités et des industries valaisannes, auxquelles je tiens à exprimer notre vive gratitude.

Mais je ne voudrais pas ouvrir la 77ème Assemblée de la Société de Chimie analytique et appliquée sans exprimer notre plus sincère sympathie aux familles dans le deuil et au peuple valaisan et leur dire combien profondément nous avons ressenti les tragiques événements de Mattmark.

Rapport Annuel

Le *procès-verbal de la 76e assemblée annuelle de Soleure* a été publié dans le fascicule No 6, 1964, des «Travaux». Jusqu'à ce jour aucune observation ni aucune remarque n'ont été adressées au comité à son sujet. Il peut donc être considéré comme accepté et je remercie vivement, en votre nom et au nom du comité, M. le Prof. *Schürch* pour son excellent travail.

Mouvement des membres

L'année qui vient de s'écouler a été particulièrement dure pour notre société. Nous avons, en effet, à déplorer le décès de

1 membre d'honneur
3 membres libres
3 membres individuels
1 délégué d'un membre collectif français.

Il s'agit des personnalités suivantes:

Prof. Dr. *Emile Briner,* Genève
Dr. *Wilhelm Müller,* Basel
Herr *Paul Huber,* Vevey

Herr *Ottmar Bänninger*, Bern
Dr. *Heinrich Rauch*, Bern
Ing. chimiste *Dario Pedrioli*, Bâle
Dr. *Rudolf Walser*, Zollikofen
Monsieur *Jean Vollaire-Salva*, Paris

Nous conserverons longtemps un souvenir fidèle de nos chers collègues et amis disparus, dont une nécrologie plus complète sera publiée dans le compte-rendu de cette assemblée. Mesdames et Messieurs, je vous demande de vous lever pour honorer, par une minute de silence et de recueillement, leur mémoire ainsi que celle des victimes de Mattmark. Merci.

Nous avons eu un certain nombre de démissions cette année, dues en partie à des changements de personnel. Ont donné leur démission les membres individuels suivants:

Dr. *K. Huber*, Binningen
Prof. *F. Leuthardt*, Rüschlikon
Dr. *G. Weder*, St-Gall
Dr. *P. Urech*, Neuhausen

et les membres collectifs suivants:

Bioforce AG., Roggwil
Sanitätskommission Appenzell A. R.

Par contre, c'est avec un grand plaisir que nous avons pu accueillir parmi nous 13 nouveaux membres, dont certains, présents aujourd'hui en tant qu'invités, sont déjà pour nous plus que des collègues, des amis, et qui par leur savoir et leurs travaux sont des personnalités de haute valeur. Je cite nos nouveaux membres par ordre alphabétique. Ce sont:

MM. Dr. *E. Benk*, Sigmaringen
Prof. Dr. *K. G. Bergner*, Stuttgart
Dr. *H. Brüschweiler*, St-Gall
(en remplacement de M. le Dr. *Weder*, EMPA)
Frl. Dr. *Ruth Burkhardt*, Geisenheim
MM. *E. Forte*, Sierre
A. Giroud, Lausanne
Prof. Dr. *K. Grob*, Wallisellen
Dr. *J. Hulstkamp*, Ostermundigen
S. Ismaïl, Berne
Dr. *L. Kreienbühl*, Lenzburg
R. Perren, Directeur, Sion
C. Richard, Pully
Dr. *R. Sulzberger*, Neuhausen
(en remplacement de M. le Dr. *Urech*)
R. Wenger, Bern

et comme membre collectif:

Nuxo-Werk, J. Kläsi AG., Rapperswil

Qu'il me soit permis de renouveler à ces nouveaux membres nos meilleurs voeux de bienvenue dans notre société.

A ce jour l'effectif de notre Société est le suivant:

	1964	1965
membres d'honneur	8	8
membres individuels	299	301
membres collectifs	122	121
	429	430

Nécrologie

Dr. Wilhelm Müller
(1884—1964)

Am 17. Dezember 1964 starb Dr. *Wilhelm Müller* im hohen Alter von 80 Jahren. Der Verstorbene gehörte unserer Gesellschaft seit 1912 an.

Kurz nach Abschluß seines Chemiestudiums und der Erlangung seines Doktorhutes trat Dr. *Müller* in den Dienst des Eidgenössischen Gesundheitsamtes. Zahlreiche Publikationen auf dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung zeugen von seiner regen Tätigkeit. 1927 wurde er zum Lebensmittelexperten beim Zollamt Badischer Bahnhof in Basel ernannt, wo er bis zu seiner Pensionierung verblieb.

Dr. *Müller* war ein sehr aktives Mitglied unserer Gesellschaft. Er wurde bald in den Vorstand gewählt und bekleidete 12 Jahre lang das Amt des Sekretärs. Mit Dr. *Müller* verlieren wir einen lieben und bescheidenen Kollegen, den wir stets in guter Erinnerung behalten werden.

Dr. Heinrich Rauch
(1896—1965)

Am 6. Februar 1965 verschied im Alter von 69 Jahren Dr. *Heinrich Rauch*, Mitglied unserer Gesellschaft seit 1945.

Sein fachliches Rüstzeug erwarb sich Dr. *H. Rauch* nach Abschluß des Chemiestudiums an der ETH in Zürich, vorerst als Hochschulassistent im chemisch-technischen Laboratorium, um anschließend seine praktischen Kenntnisse in einer amerikanischen Asbest-, Zement- und Papierfabrik zu erweitern. Die Wirtschaftskrise in den Vereinigten Staaten, nach dem ersten Weltkrieg, zwang ihn zur Rückkehr in die Schweiz, wo er sich in der Versuchsstation der schweizerischen Brauereien zum Spezialisten für Malz ausbilden konnte. Am 1. Dezember 1926 trat er in die Firma Dr. Wander AG. ein.

Eine der ersten Aufgaben von Herrn Dr. *Rauch* war die Einführung der bis dahin nicht ausgeübten Malzanalysen und der übrigen systematischen Kontrollarbeiten auf dem Gebiete der Malzverarbeitung. Dazu kamen, bedingt durch den damals kleinen Mitarbeiterstab im Laboratorium, weitere Entwicklungs-, Kontroll- und Begutachtungsarbeiten für die Bäckereihilfsstoffe und für den technisch-chemischen, pharmazeutischen und diätetischen Sektor. Seine Ernennung zum Ehrenmitglied der Fachlehrervereinigung des Schweiz. Bäcker- und Konditorenmeisterverbandes im Jahre 1935 sowie die langjährige Mitarbeit als Mitglied der Schweiz. Lebensmittelbuchkommission bewiesen, daß er auch außerhalb seiner Arbeitsstätte gerne zu Rate gezogen worden ist.

In den Jahren des zweiten Weltkrieges, als es galt, den Malzmangel und andere Rohstofflücken durch Ersatzprodukte zu überbrücken — wer erinnert sich nicht noch an das DAWA-Salatsaucenpulver als Ersatz des damals fehlenden Salatöls —, da wurden viele dieser neuen und nicht leichten Probleme Herrn Dr. *Rauch* anvertraut. Heute noch erfreut sich eine ganze Reihe von Präparaten aus dem Gebiete der Backhilfsmittel und der Haushaltprodukte, die aus seinem Laboratorium hervorgegangen sind, einer steten Nachfrage.

Bei scheinbar bester Gesundheit wurde Herr Dr. *Rauch* am 31. Dezember 1961 pensioniert. Leider konnte er seine vielen Pläne, die er für die Zeit seiner Pensionierung gemacht hatte, nur noch zum kleinsten Teil verwirklichen. Es machte sich ein hartnäckiges Leiden bemerkbar, das sich ständig verschlimmerte und gegen den Schluß einen überaus schmerzhaften Verlauf nahm, so daß der Tod eine Erlösung bedeutete. Wir gedenken Herrn Dr. *Rauch* in Dankbarkeit und werden ihm das beste Andenken bewahren.

Prof. Dr. Emile Briner

(1879—1965)

Le 11 avril 1965 s'est éteint à Genève, sa ville natale, dans sa 87ème année, le Professeur *Emile Briner*, membre d'honneur de notre société depuis 1943. Le Professeur *Emile Briner* avait succédé, en 1922, à son maître Philippe-Auguste Guye à la Direction du Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Genève. Il avait occupé la chaire de Chimie théorique, de Chimie technique et d'Electrochimie de l'Université genevoise qui lui avait conféré le titre de Professeur honoraire. L'originalité, la variété et la valeur de ses travaux avaient encore accru la réputation d'un laboratoire tenu en haute estime depuis de nombreuses années. *Emile Briner* fut l'un des pionniers de la Chimie physique et l'un des principaux animateurs de cette discipline pendant plus d'un demi-siècle.

Le nom d'*Emile Briner* restera attaché aux recherches sur l'ozone dont il avait fixé les meilleures conditions d'analyse et de préparation. Il avait étudié, de façon très approfondie, son action sur les substances organiques. Ces travaux l'avaient conduit à déterminer la structure des ozonides en utilisant, l'un des premiers, la spectrographie infrarouge et à rechercher le mécanisme des phénomènes d'autoxydation.

Dans le domaine de l'électrochime, les recherches d'*Emile Briner* sur la combinaison des gaz par action de l'étincelle ou de l'arc électrique font autorité. Il a accumulé dans ces études un nombre considérable de faits expérimentaux et montré les limites qu'on peut espérer atteindre dans les opérations industrielles.

Précurseur en cinétique chimique, *Emile Briner* a étudié l'influence de la pression sur la stabilité de l'oxyde azotique. Les combinaisons azotées ont particulièrement retenu son attention. Les faits nouveaux qu'il a décrits ont eu une grande importance technique.

Emile Briner était un expérimentateur de talent, mais il était aussi l'auteur de travaux théoriques. Il a montré que dans les études sur la formation de l'oxyde azotique à haute température, il était nécessaire de rectifier les calculs de Nernst et Haber en faisant intervenir la décomposition des molécules en atomes. Dès 1915, devançant d'une trentaine d'années les idées admises, *Emile Briner* avait suggéré que l'énergie solaire doit trouver son origine dans des phénomènes nucléaires et non dans des réactions chimiques.

L'autorité d'*Emile Briner* avait largement dépassé les frontières de la Suisse, où il fut Président du Conseil de la Chimie. Il était Docteur honoris causa des Universités de Paris, de Bruxelles et de Bâle. Il avait été membre de la Commission scientifique de l'Institut international de Chimie Solvay et Président de la Commission des Tables de constantes de l'Union internationale de Chimie pure et appliquée. Il fut l'un des membres fondateurs de la Société de Chimie physique qui l'avait nommé Président d'honneur. Il était aussi membre de la Société chimique de France. Le gouvernement français lui avait décerné la Légion d'honneur.

Homme doux et affable, n'élevant jamais la voix dans les réunions internationales, *Emile Briner* savait néanmoins faire accepter ses points de vue par la sûreté et la droiture de ses jugements qui lui valaient la confiance de tous.

Sa disparition a été douloureusement ressentie par tout le monde scientifique, mais la peine est encore plus grande pour ceux qui ont eu la joie de bien le connaître et l'honneur de mériter son estime.

Ingénieur chimiste Dario Pedrioli

(1924—1965)

Am 11. April 1965 ist im Alter von nur 41 Jahren, Herr *Dario Pedrioli*, Mitglied unserer Gesellschaft seit 1957, von uns gegangen.

Dario Pedrioli hat seine wissenschaftliche Ausbildung an der Universität Genf erworben. Nach vorübergehender Tätigkeit im gerichtlichmedizinischen Institut der Universität Zürich trat der junge Ingenieur-Chemiker im Herbst 1956 in die Dienste des kantonalen Laboratoriums Basel. Er arbeitete sich als Analytiker schnell in die verschiedenen lebensmittelchemischen Arbeitsgebiete ein. Er war es, der zunächst die Untersuchung der Fette und Speiseöle mit den Schwierigkeiten und Kompliziertheiten, welche die klassischen Methoden mit sich brachten,

durchführte und während geraumer Zeit auch die Blutalkoholbestimmungen betreute.

Die Fortschritte im Apparatebau, insbesondere auf dem Sektor der Fraktometer, brachten die Möglichkeit, einen Gaschromatographen für das Basler Laboratorium anzuschaffen. Sofort nahm sich Herr *Pedrioli* der vielfältigen Probleme, die das Arbeiten mit einem Gaschromatographen aufwirft, tatkräftig an. Er bearbeitete zunächst die Gebiete der Fettanalyse und der Untersuchung von Lösungsmittelgemischen. Daneben befaßte er sich mit der Analyse der Stadtluft. Obwohl ihm eine Tätigkeit sozusagen unter den Augen des Publikums nicht lag, hat er doch die Untersuchungen entweder selber durchgeführt oder zum mindesten unter seinen Auspizien ausführen lassen. Die Methode der 3,4-Benzpyrenbestimmung war sein Werk. In letzter Zeit nahm er noch die ersten gaschromatographischen Analysen von Gewürzextrakten an die Hand.

Während er in früheren Jahren gerne an den Veranstaltungen unserer Gesellschaft teilnahm, entwickelte sich *Dario Pedrioli* immer mehr zu einem Einsiedler, der am liebsten im Laboratorium ungestört arbeiten wollte. Wir wollen ihm ein freundliches Andenken bewahren.

Jean Vollaire-Salva

(1906—1965)

Le 11 avril 1965 est décédé à Paris, à l'âge de 58 ans, M. *Jean Vollaire-Salva,* délégué depuis 1951 des Laboratoires des Chambres syndicales des Chocolatiers et Confiseurs de France.

Jean Vollaire-Salva était né à Bogota en Colombie, le 1er septembre 1906, de père français et de mère espagnole. Il a fait ses études en Colombie où il a passé son baccalauréat. Rentré en France, il a repassé son baccalauréat à Grenoble puis est rentré à l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon.

Il a passé douze ans dans un laboratoire commercial d'oenologie où il ne s'est occupé que des questions purement scientifiques et où il fut chef de Laboratoire. Il a ensuite travaillé entre 1941 et 1950 au Laboratoire d'une importante maison de condiments et est entré vers 1950 comme chef au Laboratoire de la Chambre syndicale des Chocolatiers et Confiseurs où il a installe un laboratoire doté de tous les appareils les plus modernes.

Il a publié divers travaux, notamment en ce qui concerne l'analyse des poudres de jaunes d'œufs, l'extraction des colorants acides par les bases d'ammonium quaternaire et l'expertise des chocolats «fourrés crème vanille».

Notre ami était un expert scientifique scrupuleux et apportait dans son travail une impartialité totale. C'est le plus bel hommage qu'on puisse reconnaître à un expert.

Ajoutons qu'il a fait partie de nombreuses commissions internationales où il a représenté dignement la France.

Il fut le secrétaire général de la Compagnie des experts chimistes près la Cour d'Appel de Paris où il apporta tout son dévouement.

Jean Vollaire-Salva était un grand ami de la Suisse et en particulier de notre Société. Chaque année il revenait avec sa famille participer à nos assemblées, toujours fidèle et de plus en plus apprécié. Nous perdons en *Jean Vollaire-Salva* un ami d'une gentillesse exquise et d'un grand savoir, dont le souvenir restera toujours dans nos cœurs.

Dr. Rudolf Walser

(1919—1965)

Nach schwerer Krankheit ist am 18. April 1965 Herr Dr. *Rudolf Walser* von uns geschieden. Unserer Gesellschaft, der er ein sehr geschätztes Mitglied war, gehörte er seit dem Jahre 1951 an.

Der Verstorbene erblickte am 6. Februar 1919 in Wolfhalden im Appenzeller Vorderland das Licht dieser Welt und wuchs in einem glücklichen Familienkreis auf einem kleinen Bergbauernbetrieb auf. Nach der Schulzeit begann er eine Gießerlehre. Doch bald kehrte er zu den Schulbüchern zurück. Nach dem Besuch der Molkereischule Rütti absolvierte er die Abteilung Landwirtschaft an der ETH. Nach der Diplomierung 1944 arbeitete er einige Zeit in der Milchverarbeitungsstelle Uster, um dann 1946 zunächst als Laborchef und dann zusätzlich als Fabrikationsleiter in die Milchpulverfabrik Sulgen einzutreten. Dort verstand er es, theoretische Kenntnisse und praktische Begabung zu verbinden.

Im Mai 1956 folgte Dr. *Walser* einem Ruf der Molkereischule Rütti-Zollikofen und übernahm dort die Stelle als Fachlehrer und Laborvorstand.

Er hatte ein besonderes Geschick, den Unterricht interessant und lehrreich zu gestalten. Neben dem Unterricht schuf der Verstorbene auch bleibende Werke. Zu erwähnen sind zahlreiche wissenschaftliche Publikationen, aber auch eine glänzende Laboranleitung für den Unterricht an der Schule. Seine Forschungsarbeiten sind gekennzeichnet durch Gründlichkeit bis in alle Details.

Leider machte sich in letzter Zeit ein altes Leberleiden wieder bemerkbar, wodurch eine Operation erforderlich wurde, von der er nicht mehr genesen konnte.

So nehmen wir heute Abschied von einem bescheidenen, zurückgezogenen und stillen Menschen und werden ihm stets ein treues und dankbares Andenken bewahren.

Paul Huber

(1878—1965)

Nach kurzer Krankheit durfte am 28. Mai 1965 *Paul Huber*, Mitglied unserer Gesellschaft seit 1926, sanft entschlafen.

Paul Huber wurde am 30. März 1878 in Schaffhausen geboren. Er verbrachte in dem damals noch weit vor der Stadt liegenden Haus «Bethanien» am Emmersberg eine frohe Jugendzeit, durchlief die Elementar- und Kantonsschule und bestand 1897 die Matura. Seinem Wunsche, Apotheker zu werden, Folge leistend, absolvierte er ein Praktikum in der Apotheke Dr. Schmid an der Kramgasse in Bern. Leider erwies sich seine beginnende Schwerhörigkeit im Verkehr mit der Kundschaft als hemmend. Deshalb entschloß er sich zum Chemiestudium an der

Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich. Nach anschließenden Kursen an einer landwirtschaftlichen Schule schloß er sein Studium im Jahre 1903 ab. Aus einer Zeit schwerer Krise fand er den Weg zurück zu wissenschaftlicher Betätigung. Er arbeitete vorübergehend in den Metallwerken Dornach, in der Eidgenössischen Versuchsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau in Wädenswil und im Eidgenössischen Gesundheitsamt in Bern, wo er über 2000 Proben von Gletscherwassern untersuchte.

Im Jahre 1927 trat er in die Firma Nestlé in Vevey ein und kam 1930 in das chemische Kontrollaboratorium von Dr. Morgenthaler, dem späteren Erfinder des Nescafés, wurde 1934 in dessen Speziallaboratorium übernommen und hatte so Gelegenheit, die ersten Analysen von Nescafé auszuführen. Schon im Kontrollaboratorium war *Paul Huber* mit unermüdlichem Eifer und Pflichtbewußtsein bestrebt, seinen analytischen Arbeiten obzuliegen. Seine Freizeit widmete er mit Vorliebe einer seiner Spezialitäten, der Untersuchung der Gewässer.

Im Jahre 1941 wurde aber *Paul Huber* ein Opfer des Arbeitsmangels. Bei der jungen Gesellschaft «Dental Products» in Vevey fand er in der Folge ein neues Arbeitsfeld. Dank seinem umfassenden Wissen arbeitete er sich mit Leichtigkeit in das neue Gebiet ein, das nicht nur analytischer Natur war, sondern sich auch auf die seiner Gesundheit nicht gerade zuträgliche Fabrikation erstreckte.

Mitte 1961, im Alter von über 83 Jahren, zog sich *Paul Huber* in den wohlverdienten Ruhestand zurück.

Wir verlieren mit *Paul Huber* einen lieben Kollegen, den wir in guter Erinnerung behalten werden.

Ottmar Bänninger

(1881—1965)

Am 19. Juli 1965 starb, im hohen alter von 84 Jahren, Herr *Ottmar Bänninger*. Geboren am 2. Mai 1881, wuchs er in Bülach auf und studierte Chemie am Polytechnikum in Zürich. 1913 wurde er Mitglied unserer Gesellschaft.

Die Wanderjahre führten den jungen Chemiker drei Jahre lang nach Hamburg, dem Ruhrgebiet und Berlin; er betrieb dort hauptsächlich chemisch-analytische Arbeiten, die er mit Erfolg ausführte. 1907 fand er eine Anstellung in der Seifenfabrik Steinfels in Zürich, wo ihn seine 6jährige Tätigkeit in leitende Stellungen brachte. 1912 wurde *Ottmar Bänninger* vom Regierungsrat des Kantons Bern zum kantonalen Lebensmittelinspektor für Mittelland und Seeland — später kamen noch andere Amtsbezirke dazu — gewählt. Diese Tätigkeit wurde ihm zur Lebensaufgabe, die er während 32 Jahren pflegte. Sein beweglicher Geist, seine große Gewissenhaftigkeit, sein geradliniges Denken ließen ihn im Umgang mit dem Volk und den Behörden den rechten Ton finden. Die vorzüglichen wissenschaftlichen Kenntnisse und die Pionierarbeit bei der Instruktion der Ortsexperten fand das Lob seiner Vorgesetzten. Unsere Gesellschaft verliert in *Ottmar Bänninger* ein liebes und treues Mitglied. Sie wird ihm stets ein ehrendes Andenken bewahren.

Séances de comité

Durant l'année écoulée le Comité s'est réuni 4 fois pour liquider les affaires courantes de la Société et préparer l'assemblée annuelle.

Il a procédé à une modification de constitution, en ce sens que c'est M. le Dr. *Miserez* qui a repris les fonctions de secrétaire. J'aimerais adresser au Prof. *Schürch,* «secrétaire sortant», les chaleureux remerciements du comité et de la société. Il a en effet mené son secrétariat de façon exemplaire et expéditive depuis 1956. Il a su être plus encore, d'une part sa mémoire infaillible des personnes et des événements a permis au comité d'éviter maints écueils et maints faux pas, et d'autre part il fut une source de bonnes idées pour le président. Aussi lui dis-je personnellement un grand merci.

En novembre passé nous avons été contactés par le président de la «Fachgruppe Analytische Chemie» de la «Gesellschaft deutscher Chemiker», M. le Dr. *Kienitz,* dans le but d'organiser, avec l'appui du «Verein Österreichischer Chemiker» et de notre Société, un congrès dans le courant de l'année 1966.

Une rencontre préliminaire réunissant des délégués des 3 sociétés, a eu lieu à Bâle, le 22 mars de cette année. Il en est ressorti ce qui suit:

1. Les journées Allemagne-Autriche-Suisse auront lieu les 13, 14 et 15 avril 1966 à Lindau, le programme provisoire étant le suivant:
   Thèmes principaux
   13 avril: «Automatisierte Analysenmethoden» inclus «Produktionskontrolle»
   Conférenciers: MM. Prof. *Malissa, Graz;* Dr. *Kaiser,* BASF
   14 avril: «Spurenanalyse und ihre Anwendungsgrenzen»
   Conférencier: M. le Prof. *Specker,* Dortmund
   15 avril: «Kombination analytischer Verfahren zur Strukturaufklärung»
   Conférencier: M. le Prof. *Simon,* Zürich
   De plus 10 communications brèves sont prévues par jour, ainsi que des colloques.
2. Les journées seront organisées par la «G. d. Ch., Fachgruppe Analytische Chemie».
3. Le déficit, si déficit il y a, sera réparti entre les 3 sociétés, avec un maximum fixé à 2 000 francs pour notre société et à 1 000 francs pour la société autrichienne.
4. Le programme définitif sera établi par une délégation des 3 sociétés. Le comité a décidé de donner son accord de principe sous réserve de votre ratification.

Je tiens à vous informer que la «Société suisse de micro-chimie» nous a demandé, par le truchement de M. le Dr. *Lehner,* son président et un de nos membres, de pouvoir participer à ce congrès. Le comité a agréé cette demande avec plaisir. Je dois aussi ajouter que ce congrès ne doit influencer en aucune manière notre assemblée annuelle.

Mise aux voix, la proposition du comité de participer à ces journées est acceptée à l'unanimité. Il en est de même pour la garantie de 2 000 francs, accordée en cas de déficit.

Le président remercie pour ce vote de confiance et espère que nos membres participeront nombreux à ce congrès, tant comme conférenciers que comme auditeurs. Il poursuit alors son rapport annuel:

Le comité a reçu en outre une invitation de l'Association suisse des chimistes, pour l'organisation d'une journée de «chimie analytique» durant l'ILMAC à Bâle. Le comité a décidé de s'en tenir au proverbe «2 c'est assez, 3 c'est trop» et de décliner cette invitation. Le comité a également renoncé à envoyer un délégué au 2e Congrès de la science et de la technologie de l'alimentation, qui se tiendra du 22 au 27 août 1966, à Varsovie. Si quelqu'un désire y participer, il voudra bien s'adresser à nous.

Ainsi que vous le savez, un «Symposium sur les problèmes de l'empaquetage» s'est tenu le 21 mai dernier, à Berne, en présence d'une assez forte délégation du «Foodgroup» de la «Society of Chemical Industry» de Grande Bretagne et de nos membres. Les publications présentées étaient d'un grand intérêt et paraîtront dans les «Travaux».

L'Association internationale des experts chimistes tiendra ses assises à Rome et Naples, du 9 au 18 septembre prochain. Malgré les très aimable invitation de son président, M. le Dr. *V. Jans,* ici présent que je remercie tout particulièrement, il ne me sera pas possible, pour des raisons professionnelles, d'y représenter notre Société.

Durant l'année écoulée notre Société a été représentée

— au Comité suisse de la chimie *(Högl, Achermann, Potterat)*
— à l'assemblée générale de la Société suisse de l'industrie *(Potterat)*
— aux séances du bureau de l'IUPAC, à Paris *(Potterat)*
— à l'assemblée d'été de la Société suisse de chimie, à Zurich *(Potterat).*

Et maintenant je donne la parole à notre très dévoué caissier, M. le Dr. *Gisiger,* conformément à l'ordre du jour.

Kassabericht - Rapport du caissier

Im Jahre 1964 betrugen die Einnahmen über den Postcheck einschließlich

Saldo vom Vorjahr	Fr. 12 189.49
die Ausgaben	Fr. 8 984.—
Die Rechnung schließt mit einem Überschuß von	Fr. 3 205.49 ab.
Das Gesellschaftsvermögen betrug am 31. Dezember 1964	Fr. 26 554.99

Nach Verlesen des Berichtes der Revisoren *M. Salvisberg* und Dr. *J. Wyttenbach* wird die Rechnung von der Versammlung genehmigt und dem Kassier, Dr. *L. Gisiger,* unter Verdankung der pflichtgetreuen Arbeit, Decharge erteilt.

Jahresbeitrag - Cotisation annuelle

Les propositions suivantes du comité, d'augmenter les cotisations annuelles, sont mises aux voies et acceptées à l'unanimité:

Membres libres:	suisses	20.— fr.	
	étrangers	25.— fr.	
Membres collectifs		50.— fr.	(au minimum)
Membres à vie		350.— fr.	, l'assemblée

refusant de supprimer cette dernière catégorie de membres.

Kommissionsberichte - Rapports des Commissions

Comité suisse de la chimie pour la période du 1. 9. 64 au 31. 8. 65

Rapporteur: Prof. *E. Cherbuliez*, président, Genève

I. Composition. Les 5 sociétés groupées dans le Comité y sont représentées, les 3 premières par deux délégués chacune, et les 2 dernières, par un délégué chacune; les présidents des sociétés prennent part aux séances avec voix consultative s'ils ne figurent pas au Comité à titre de délégué et leur société.

Société suisse de chimie: Prof. *A. Guyer* (EPF, Zurich) et prof. *E. Cherbuliez* (Genève); prof. *C. Grob* (Bâle) à titre de président de la société.

Société suisse des industries chimiques: Ing. *E. Sieber* (Fabrique de cellulose Attisholz) et Dr. *Ch. Barrelet* (Siegfried S. A., Zofingue); directeur général *E. Junod* (Hoffmann-La Roche, Bâle) à titre de président de la société.

Société suisse de chimie analytique et appliquée: Dr. *F. Achermann* (Neuchâtel) et prof. *O. Högl* (Berne); Dr. *M. Potterat* (Berne) à titre de président de la société.

Société suisse de biochimie: Prof. *P. Favarger* (Genève), en même temps président de la société.

Société suisse de chimie clinique: Dr. *J. Frei* (Lausanne), en même temps président de la société.

Organisation du Comité: président: M. *Cherbuliez;* vice-président: M. *Barrelet;* secrétaire: M. *Achermann.*

II. Relations internationales. Le Comité représente la Suisse au sein des Unions internationales resp. de biochimie (UIB) et de chimie pure et appliquée (UICPA). En ce qui concerne l'UIB, le seul fait à signaler se rapporte à la cotisation de la Suisse, qui — avec l'accord tacite ou exprès des sociétés membres du Comité — a passé de $ 200 à $ 300 par an. — Quant à l'UICPA, il y a lieu de signaler la XXIIIe Conférence de cette Union, qui a eu lieu à Paris du 2 au 9 juillet (séance du Conseil de l'Union: les 6 et 8 juillet). La Suisse a été représentée au Conseil (où elle a droit à 6 délégués) par MM. *Ch. Haenny,* prof. à l'Université de Lausanne, le Dr. *M. Potterat,* président de la Société suisse de chimie analytique et appli-

quée, et par le président du comité. Les questions à l'ordre du jour étaient essentiellement administratives; comme dans ce cas le vote se fait non pas individuellement mais par délégation, la modestie relative, au point de vue numérique, de la délégation suisse n'a pas diminué le poids de sa voix. Voici les principales décisions prises à Paris:

1. Le président en exercice, Lord *Todl* (Royaume Uni) étant arrivé au terme de son mandat, c'est le vice-président, prof. *W. Klemm* (Münster, Allemagne fédérale) qui lui succède comme président; le prof *V. N. Kondratiev* (Moscou, URSS) est nommé vice-président (et futur président); le Dr *R. Morf* (Bâle) continue de fonctionner comme secrétaire général; il y a eu quelques mutations parmi les 10 membres qui font encore partie du Bureau.

2. Les statuts, revisés à la conférence de Londres (1963), ont été adoptés définitivement dans un texte préparé par une commission ad hoc.

3. Nouveaux membres accueillis: Cuba (catégorie encore à déterminer); Grèce, Mexique, Nouvelle-Zélande, Nigéria et Vénézuéla (tous dans la catégorie avec 2 délégués au Conseil de l'Union); changements de catégorie: Allemagne fédérale et Suède (six délégués comme jusqu'à présent, mais cotisation portée à $ 5000); Danemark (passe de la catégorie à 4 délégués à celle à 6 délégués, avec une cotisation de $ 2600.

4. Le Comité sur l'enseignement de la chimie a présenté un rapport fort intéressant; comme action immédiate, il propose la création de cours de prefectionnement (retraining of teachers) pour enseignants au niveau pré-universitaire, qui auraient lieu tous les 5 à 7 ans; il fournira son concours à la préparation de l'Annuaire de l'enseignement de la chimie, que l'UNESCO se propose de publier; financé par l'UICPA à raison de $ 7200 par an, le comité compte recevoir de l'UNESCO une contribution supplémentaire de $ 3000, ce qui lui permettra de continuer son travail.

5. Le Conseil a précisé les conditions dans lesquelles l'Union peut accorder son patronage à des manifestations organisées en dehors de l'Union. (Les intéressés peuvent obtenir tous renseignements à ce sujet auprès de M. *Morf*, secrétaire général).

6. Futures manifestations générales de l'Union: la XXIVme conférence et le XXImе Congrès international de chimie auront lieu, sur invitation de l'Académie tchécoslovaque des sciences et de la Société tchécoslovaque de chimie, à Prague en automne ou été 1967; parmi les domaines auxquels sera consacré le congrès figurerait aussi la chimie organique à laquelle de Congrès de cette année à Moscou n'avait pas réservé de place. Pour le XXIIe Congrès, qui aura lieu en 1969, Canberra (Australie) est envisagée comme lieu de réunion.

7. Situation financière de l'Union: par suite de l'extension constante de l'activité de l'Union, cette situation reste toujours tendue malgré l'apport croissant de cotisations des membres (augmentation de leur nombre, passages dans des catégories à cotisation plus élevée), et l'Union tâche d'obtenir un appui financier direct de l'industrie chimique. A titre de remarque personnelle, le soussigné constate que, dans ce domaine, la Suisse occupe une place très honorable (signalée d'ailleurs

à la conférence) du fait que l'industrie suisse assume pratiquement tous les frais (salaires, etc.) du secrétariat.

III. Activités nationales. Le soussigné est heureux de pouvoir signaler que grâce à l'augmentation des versements des sociétés affiliée, acceptées l'an passé, la situation financière du Comité est saine. — Le problème de l'affiliation de l'Association suisse des chimistes (Schweiz. Chemiker-Verband) est en bonne voie de solution.

Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée

Rapporteur: *R. Morf,* secrétaire général, Bâle

XXème Congrès International de Chimie Pure et Appliquée

Le XXème Congrès International de Chimie Pure et Appliquée s'est tenu à Moscou sous la présidence de l'Académicien V. N. *Kondratiev,* qui est également Vice-Président de l'IUPAC. Le programme scientifique du Congrès comportait six sections:

— Chimie physique des phénomènes aux interfaces et des systèmes disperses
— Chimie des radiations
— Chimie cosmique
— Chimie minérale
— Chimie analytique
— Principes de technologie chimique.

Quelque 3—4000 savants, parmi lesquels ont comptait des contingents très remarquables des Etats-Unis, de France, du Royaume-Uni et d'Allemagne, ont participé au Congrès qui a connu un immense succès.

En même temps que le XXème Congrès, un Symposium sur les Propriétés et les Applications du Plasma à basses températures a eu lieu à Moscou.

XXIIIème Conférence Internationale de Chimie Pure et Appliquée

La XXIIIème Conférence Internationale de Chimie Pure et Appliquée s'est tenue à Paris. La nouvelle version des Statuts de l'IUPAC a été acceptée. La demande d'adhésion des pays suivants: Cuba, Grèce, Mexico, Nouvelle-Zélande, Nigéria et Vénézuéla, a reçu l'approbation du Conseil.

Lord *Todd,* qui a assuré la présidence jusqu'à la fin de la Conférence, avait, conformément à une résolution prise par le Conseil en 1963, chargé un Comité de travail présidé par le Dr *R. Connor,* de l'étude des meilleures méthodes pour servir l'industrie chimique. Tenant compte des recommandations de ce Comité, le Conseil à Paris en 1965 a chargé le Dr *Holroyd* et le Comité National du Royaume-Uni d'organiser en 1967 un congrès sur la recherche et le développement dans l'industrie chimique. A cette occasion, les directeurs de la recherche des principales firmes de l'industrie chimique seront spécialement invités.

Le Comité de l'IUPAC sur l'enseignement de la chimie, sous la présidence du Prof. *Nyholm* (Royaume-Uni), a fait un rapport sur son activité. Les Organisations adhérentes ont été invitées à consulter ce Comité spécial par correspondance.

Les poids atomiques du cuivre, du brome et de l'argent ont été ajustés selon les méthodes modernes et sont les suivants: cuivre 63,546, brome 79,904 et argent 107,868. Quelques petits changements sont également intervenus dans les listes des éléments radio-actifs et concernent: 61 Promethium (Pm), 96 Curium (Cm), 97 Berkelium (Bk) et 99 Einsteinium (Es).

La nouvelle définition du Mole, dont nous ne possédons que la version anglaise, est la suivante:

«A mole is an amount of a substance, of specified chemical formula, containing the same number of formula units (atoms, molecules, ions, electrons, quanta, or other entities) as there are in 12 grams (exactly) of the pure nuclide 12 C.»

Dans le domaine de la nomenclature un progrès très important a été accompli:

— En Chimie minérale, la publication des règles de nomenclature, sous forme *provisoire,* est prévue pour les composés organométalliques, de coordination, d'addition, et du bore.
— En Chimie organique, la Commission de Nomenclature est encore au travail. Les résultats seront publiés vers la fin de cette année. Il y aura deux nouvelles éditions des règles de nomenclature de chimie organique.
— En Biochimie, grâce aux efforts de la Commission conjointe IUPAC-IUB, des règles de nomenclature ont été établies. Ces règles sont à l'impression et paraîtront dans le Bulletin d'Information no 24.

En Chimie analytique, le rapport du Dr *Perrin* sur les constantes de dissociation des bases organiques a fait l'objet d'une publication spéciale. Deux rapports sur la purification des solvants acétonitrile et éthylènediamine, seront publiés dans le journal officiel de l'IUPAC «Chimie Pure et Appliquée». Des rapports récents sur le diméthylsulfoxyde, le tétrahydrofurane et l'acide cyanhydrique seront communiqués pour observations à la Commission intéressée.

L'IUPAC a été sollicitée par les autorités du Marché Commun d'une part et par les Agences des Nations Unies d'autre part, pour faire des expertises sur les pesticides et pour déterminer les méthodes d'analyse en matière de toxicologie pour les denrées alimentaires et les boissons. Les Organisations adhérentes de l'IUPAC ont été instamment priées de fournir des listes d'experts en ces différentes matières.

La Délégation de la Suisse à Paris comprenait:
— Le Prof. *E. Cherbuliez*
— Le Prof. *Ch. Haenny*
— Le Dr. M. *Potterat.*

Les prochaines réunions de l'IUPAC auront lieu à Stockholm et à Zurich; elles auront pour thème respectivement la chimie des substances naturelles et les composés de coordination.

Le prochain Congrès aura lieu aux mois d'août et septembre 1967 à Prague; il portera sur la chimie analytique et toxicologique et comprendra une section de chimie organique.

Lebensmittelbuch-Kommission

Berichterstatter: Prof. Dr. O. *Högl*, Bern

1. Band

Bei der letzten Jahresversammlung wurde darauf hingewiesen, daß die Drucklegung des umfangreichen Bandes mehr Zeit erforderte als ursprünglich angenommen wurde. Diese Arbeit ist im Laufe des Winters 1964/65 zum Abschluß gelangt, so daß im Monat März dieses Jahres das Werk der Öffentlichkeit übergeben werden konnte. Ich nehme an, daß die meisten von Ihnen schon Gelegenheit hatten, Einsicht in das Buch, das einen Umfang von 857 Seiten aufweist, zu nehmen. Eine Reihe von Exemplaren wurde an maßgebende Fachleute und an die Fachpresse des In- und Auslandes verschickt. Die uns bisher zugegangenen Urteile lauten recht günstig.

In letzter Zeit sind verschiedene Werke in deutscher Sprache erschienen, die sich ebenfalls mit der Untersuchung der Lebensmittel befassen. Ich nenne hier das «Handbuch der Lebensmittelchemie», dessen 1. Band unter der Schriftleitung von Prof. *Schormüller*, Berlin, vor einigen Wochen erschien, sowie das groß angelegte Tabellenwerk «Die Zusammensetzung der Lebensmittel» von *Souci, Fachmann* und *Kraut*, das bereits in 2 Bänden vorliegt. Ich habe nicht den Eindruck, daß diese Bücher irgendwie in Konkurrenz zueinander treten: sie ergänzen sich eher, so daß in den nächsten Jahren dem Lebensmittelchemiker auch in deutscher Sprache eine recht umfassende Dokumentation zur Verfügung stehen wird.

Ich darf wohl die Gelegenheit benützen, allen Mitarbeitern am 1. Band im Namen dieser Gesellschaft, die ja maßgebend an der Erarbeitung des Werkes beteiligt war, meinen herzlichen Dank auszusprechen. Die Drucklegung des 1. Bandes in französischer Sprache wird wohl noch im Laufe dieses Jahres beginnen können.

2. Band

Dieser Band, geordnet nach den einzelnen Lebensmitteln, soll in einem etwas größeren Format als Ringbuch erscheinen. Wie Ihnen bekannt ist, wurde schon eine große Zahl von Kapiteln, etwa die Hälfte des Werkes, in Form von provisorischen Ringbüchern an eine Reihe von Laboratorien in der Schweiz zur Überprüfung der Methoden verteilt. Ich möchte alle Leiter dieser Laboratorien nochmals dringend ersuchen, die neuen Methoden verwenden zu lassen und uns über die erhaltenen Ergebnisse zu orientieren. Je mehr aufbauende Kritik erfolgt, um so besser wird das endgültige Werk! Die Bereinigung ist bei einigen Kapiteln (diätetische Lebensmittel, Eier und Eierkonserven, Teigwaren) so weit gediehen,

daß mit der Drucklegung der ersten Faszikel im Laufe des Winters begonnen werden kann. Da noch nicht auf später erscheinende Kapitel verwiesen werden kann, hat die Kommission beschlossen, möglichste Vollständigkeit in bezug auf die Methoden anzustreben, damit nicht Lücken im Analysengang entstehen. Dies auch auf die Gefahr hin, daß später einzelne Methoden in einem andern Kapitel neuerdings erscheinen. Das Ringbuch bietet neben gewissen Nachteilen, den großen Vorteil, daß diejenigen Teile, die fertig bereinigt sind, bereits publiziert werden können, ohne Rücksicht auf die übrigen Kapitel. Jeder publizierte Teil muß aber doch soweit abgerundet sein, daß er in der Praxis Verwendung finden kann.

Schweizerische Milchkommission

Berichterstatter: *O. Dönz*, Chur

Da der Jahresbericht 1964 der Schweiz. Milchkommission noch nicht vorliegt, kann sich der Berichterstatter nur über die Tätigkeit der beiden *Spezialkommissionen für amtliche Kontrolle der Milch und Milchprodukte* (Präsident Dr. *J. Wicki*, Luzern) und *für Konsummilch* (Präsident Dr. *P. Ritter*, Liebefeld-Bern), denen er als Mitglied angehört, äußern. Die in der letztjährigen Berichterstattung erwähnten Vorschläge an das Eidg. Gesundheitsamt über Vorschriften für *pasteurisierte Milch* in bezug auf Datierung, Aufbewahrung, Einfüllmasse und bakteriologische Beschaffenheit, haben in der Folge durch Bundesratsbeschluß vom 10. November 1964 Gesetzeskraft erhalten, durch die Neufassung der Art. 73, Abs. 1, 5 und 7 und Art. 73bis, Abs. 2 der Eidg. Lebensmittelverordnung.

Durch das kürzliche Erscheinen von teilweise entrahmter Milch auf dem Markte und die große Ausweitung des Yoghurt-Konsums, speziell von Yoghurt mit Fruchtzusätzen, drängt sich eine Revision der entsprechenden Artikel der Lebensmittelverordnung auf. In gemeinsamer Sitzung haben die beiden oben erwähnten Spezialkommissionen Revisionsentwürfe ausgearbeitet, die im wesentlichsten nachfolgende Neuerungen enthalten. In Art. 74 wird der neue Begriff *«Halbentrahmte Milch»* mit einem Fettgehalt von 2,0 % festgelegt und ferner verlangt, daß *«Magermilch»* weniger als 0,5 % Fett enthalten muß. Der Bedeutung des *Yoghurts* entsprechend wird der neue Art. 75 zu einem ausgesprochenen Yoghurt-Artikel; die übrigen Sauermilcharten wie Kefir, Kumiß, Schaummilch usw. werden in den Schlußabsatz verlegt. Neben der Umschreibung der verschiedenen Yoghurtarten (Yoghurt ohne und mit Zusätzen, Yoghurt aus ganz oder teilweise entrahmter Milch) unter Angabe der entsprechenden Milchfettgehalte, der fettfreien Milchtrockensubstanz und bei Frucht-Yoghurt noch der Mindestgehalt an vollwertigen Fruchtanteilen (5 %), wurde neu der Fremdbakteriengehalt beim Verlassen des Erzeugerbetriebes (max. 25 000 Fremdbakterien und max. 10 coliforme Keime) und bei Abgabe an Konsumenten (max. 50 000 Fremdbakterien und 10 coliforme Keime) festgelegt. Da auf dem Markt verschiedene Packungen vorhanden sind, die einen größeren Inhalt vortäuschen, hat der Bund Schweiz. Frauenvereine den schriftlichen Antrag gestellt, es seien als wirksamen Konsumentenschutz bei Yoghurt, Butter und Rahm einheitliche Gewichte

festzulegen. Bei Yoghurt ist nun vorgesehen, die zulässigen Gewichte auf 180 g, 500 g und 1000 g zu normieren. Erwähnenswert ist noch, daß die künstliche Färbung, auch die der Zusätze, verboten ist und die Beschriftungsvorschriften straffer gefaßt werden.

Kommission für Seifen und Waschmittel

Berichterstatter: Dr. *H. Sturm*, Zürich

Die Seifenkommission hat im Berichtsjahr keine Veranlassung gehabt, zu einer Sitzung zusammenzutreten. Sowohl Seifenbuch wie auch Nachträge sind noch in genügender Zahl vorhanden, so daß eine Neubearbeitung sich nicht aufdrängt. Was die in den Büchern niedergelegten Methoden anbetrifft, so wird sich in einigen wenigen Fällen eine Anpassung an international festgelegte Methoden als notwendig erweisen. Auch sind einzelne moderne Methoden bekannt geworden, die in einem zeitgemäßen Buche Aufnahme finden müßten. Was die Gemüter in der Seifenbranche am meisten bewegt, ist die Frage der biologischen Abbaubarkeit von synthetischen Waschmitteln. Vorderhand ist die Industrie froh, wenn die EMPA in der Lage ist, darüber einwandfrei Auskunft zu geben. Es ist zu hoffen, daß die Erfahrungen in den nächsten Jahren zu einer vereinfachten Methode zu gelangen gestatten. Eine solche müßte dann natürlich im Seifenbuch Aufnahme finden.

Über den Verkauf des Seifenbuches und des Nachtrages geben folgende Zahlen Auskunft: Durch den Verlag Huber sind 51 deutsche Exemplare verkauft worden. Zusammen mit der Abgabe eines Werbeexemplars hat sich der Bestand innert Jahresfrist von 272 auf 225 Exemplare reduziert. Äußerst schleppend gestaltet sich nach wie vor der Absatz des französischen Buches. Verkauft wurden 27 Exemplare, so daß noch ein Restbestand von 806 Büchern zu verzeichnen ist.

Einen großen Erfolg hat jedoch die Abgabe des Nachtrages zu verzeichnen. Der Verkauf liegt zur Hauptsache in den Händen von Herrn Dr. *Potterat*. Es sind an Mitglieder unserer Gesellschaft verkauft worden:

119 Exemplare und an Nichtmitglieder 137 Exemplare, was einem Erlös von Fr. 1 156.— entspricht. Von der französischen Ausgabe, die erst im Laufe des letzten Jahres zum Verkauf gelangte, sind 23 Nachträge an Mitglieder und 40 an Nichtmitglieder verkauft worden, entsprechend einem Erlös von Fr. 292.—. Damit übersteigt der Erlös aus den Nachträgen bereits die zu seiner Herausgabe aufgewendeten Kosten.

Kommissionsberichte - Rapports des Commissions

Schweizerische Tabak-Kommission - Commission suisse du tabac

Da diese Kommission im Laufe des Jahres neu gebildet worden ist, liegt kein Bericht vor.

Wahlen - Elections

L'assemblée prend connaissance avec regret de l'obligation, pour M. le Dr. *Potterat,* de se démettre de sa charge de président. On a pu apprécier, durant 3 années, l'expérience et le dévouement infatigable de M. *Potterat,* qui a conduit avec une amabilité qui n'excluait pas la fermeté nos séances de comité et nos assemblées annuelles. Qu'il nous permette de lui exprimer la plus vive gratitude, au nom du comité et de notre Société, pour son grand travail, en nous réjouissant qu'il demeure membre du comité. Monsieur le Professeur *A. Schürch,* de l'Ecole polytechnique fédérale, notre très actif secrétaire de 1956 à 1964, proposé pour lui succéder, est élu par acclamation. M. le Professeur *Schürch* remercie, en quelques paroles chaleureuses, pour l'honneur qui lui est fait et la confiance qu'on lui témoigne. C'est aussi avec regret que l'on apprend que M. le Dr. *Jaag* a fait part de son désir d'être remplacé au sein du comité. Il présida notre Société, de 1957 à 1962 avec une autorité et une aisance que nous souhaiterions tous avoir. A lui aussi va toute notre reconnaissance. Proposé pour lui succéder au comité, M. *Max Salvisberg,* de la Maison Franck-Aroma SA., Bâle, est élu par acclamation. Les autres membres du comité, demeurant à disposition, sont ensuite réélus. Il est constitué provisoirement, jusqu'à la fin de l'année, comme suit:

MM. *A. Schürch,* président
R. Müller, vice-président
L. Gisiger, caissier
A. Miserez, secrétaire
A. Massarotti, adjoint
M. Potterat, adjoint
M. Salvisberg, adjoint.

M. le Dr. *J. Wyttenbach* est confirmé dans sa charge de vérificateur des comptes. Il lui est adjoint M. le Dr. *M. Refardt,* chimiste cantonal adjoint, à Bâle, en remplacement de Monsieur *Salvisberg* nommé membre du comité.

Festsetzung des nächstjährigen Tagungsortes - Choix du lieu de la prochaine assemblée

Sur l'aimable invitation de M. le Dr. *R. Müller,* nos prochaines assisses annuelles se tiendront à Bâle, ville d'art et de culture, au grand plaisir de tous. Merci d'avance à notre vice-président pour la réception qu'il nous réserve dans sa chère cité.

Verschiedenes - Divers

La parole n'étant pas demandée, le président poursuit alors la partie administrative en ces termes:

J'ai le plaisir de vous annoncer que cette année 5 de nos membres ont passé le cap des 35 ans d'activité et deviennent de ce fait membres libres de notre Société. Ce sont:

MM. *F. Adam,* Lucerne
A. Farine, Genève
J. Gay, Epesses
F. Kutter, Zürich
C. Zäch, Wädenswil.

C'est avec joie que je leur délivre leur carte de libre-passage vers un heureux futur, accompagné d'une excellente santé. Puissent-ils y voir un signe de notre reconnaissance pour leur fidélité vis-à-vis de notre Société.

Et maintenant je passe à ce qui nous réjouit le plus. Permettez-moi de citer l'article 4 de nos statuts:

«L'assemblée générale peut, sur proposition motivée du comité, procéder à la nomination de membres d'honneur, pour des services éminents rendus à la Société ou pour des travaux remarquables dans son champs d'activité.

Nous pensons, en vous citant cet extrait de nos statuts, à M. le Dr. *Staub,* ancien chimiste cantonal, à Zürich.

La proposition du Comité est la suivante:

Nach Erlangung der Maturität oblag *Maximilian Staub* dem Studium der Chemie unter der Leitung von Prof. Dr. *P. Karrer* an der Universität Zürich. Die Themen seiner Dissertation lauteten: I. Zur Kenntnis des Inulins und des Xylans, II. Zur Kenntnis des Tannins. Bereits mit 24 Jahren hat *Staub* den Doktorgrad erworben.

Nach einigen Assistenzjahren bei Prof. *Karrer* übernahm er die Leitung der chemischen Laboratorien der Firma Maggi AG. in Kemptthal. Damals entstanden die grundlegenden Arbeiten über Kreatinin und Laevulinsäure, die erst später veröffentlicht wurden. Während dieser Zeit hat sich Dr. *Staub* gründlich in das Gebiet der Lebensmittelchemie eingearbeitet. Mitten aus dem Militärdienst heraus, den Dr. *Staub* als Hauptmann leistete, wurde er am 1. Januar 1943 vom Regierungsrat des Kantons Zürich auf den Posten des Kantonschemikers berufen.

Im kantonalen Laboratorium fand er sein eigentliches Wirkungsfeld, das in fachlicher und organisatorischer Hinsicht ganz besonders seiner Neigung und seinem Talent entsprach. Während seiner Tätigkeit als Amtschemiker sind annähernd 40 Arbeiten aus dem Gebiet der Lebensmittelchemie von ihm veröffentlicht worden. Vor allem sind seine Arbeiten über Fleischextrakte, dem oxydativen Verderb der Fette, seine Veröffentlichungen über die Rauchanalysen sowie über die Beurteilung von Kunststoffen und Kaffee-Extrakten hervorzuheben. Im Laufe der zweiundzwanzigjährigen Tätigkeit von Dr. *Staub* als Kantonschemiker hat das kantonale Laboratorium sich sehr entwickelt. Sämtliche Untersuchungsgebiete haben eine Ausweitung erfahren, neue Methoden sind erprobt und alte verbessert worden.

Bedeutende Arbeit hat Dr. *Staub* auch in den verschiedenen eidgenössischen und kantonalen Kommissionen geleistet. Vorab ist hier die Interkantonale Gift-

kommission zu nennen, die er in Ermangelung eines eidg. Giftgesetzes zu gründen half und der er während 12 Jahren als Präsident vorstand. Maßgeblich hat er sich ferner in der Tabakkommission und in der eidg. Ernährungskommission betätigt.

Dr. *Staub* wirkte als Kantonschemiker in etwa 30 Kommissionen mit. 1956 erhielt er den Werder-Preis. Gegenwärtig bemüht er sich als Berater des Eidg. Gesundheitsamtes um das Zustandekommen eines eidg. Giftgesetzes und seiner Ausführungsbestimmungen.

Das Bild von Dr. *Staub* wäre unvollständig, würde man nicht seiner steten Hilfsbereitschaft in analytischen Belangen gegenüber Kollegen Erwähnung tun. Er war ein guter Kollege und der so wichtigen Sinnenprüfung zu gegebener Zeit nicht abhold.

Dr. Max *Staub* trat 1937 der Gesellschaft bei und wurde schon 1938 zum Vorstandsmitglied ernannt. Als solcher hat er es 20 Jahre lang ausgehalten und sich durch zahlreiche Anregungen um das Wohl unserer Gesellschaft verdient gemacht. Der Vorschlag, Dr. *Staub* zu unserem Ehrenmitglied zu ernennen, wurde deshalb vom Vorstand einstimmig und freudig angenommen.

Si l'assemblée approuve cette proposition, je lui demande de le faire par applaudissements.

Herr Dr. *Staub*, es ist mir eine besondere Ehre und Freude, Sie hiermit zum

Ehrenmitglied

unserer Gesellschaft zu ernennen, und Sie als solches herzlich unter uns willkommen zu heißen. Es ist unser heißer Wunsch, Sie noch lange Jahre hindurch an unserer Jahresversammlung treffen zu können, um zusammen die Bande der Freundschaft zu erneuern.

In seinen Dankesworten ruft Dr. *Staub* die Zeit in Erinnerung, während der er selbst im Vorstand der Gesellschaft tätig war und nach seinen Worten versuchte «die Sitzungen durch unpassende Bemerkungen aufzulockern». Er war dabei als aus dem ehemaligen «Verein analytischer Chemiker» unsere «Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie», d. h. eine Art Akademie der angewandten Wissenschaften, entstand. Er schließt mit den Wünschen für weiteres Gedeihen der Gesellschaft und hofft ihre Entwicklung noch lange weiterverfolgen zu können, ein Wunsch, dem sich alle Anwesenden von ganzem Herzen anschließen.

On passe alors à la *partie scientifique*, avec la conférence de M. le Professeur *W. Simon*. Elle est suivie, le samedi, de 5 communications brèves. Le soir les invités et tous les participants se retrouvent réunis au banquet officiel, au Zermatterhof. L'amitié commanda à la fête et «l'âme du vin chantait dans les bouteilles», réveillant en chacun les meilleurs souvenirs.

Samedi matin, la *2e séance* est ouverte et présidée par M. *Massarotti*. On y entendit 6 communications brèves (M. *A. Prabucki*, de Zürich, étant empêché) suivies avec grand intérêt, comme plusieurs discussions qui suivirent l'ont montré. La partie scientifique s'est ainsi terminée, un peu avant 11 heures.

Après un succulent «jambon du pays sur cendres», servi au Zermatterhof avec une rare perfection, l'ancien et le nouveau président se transmettent leur charge. Ils souhaitent encore à tous les participants une joyeuse fin de congrès, en renouvelant les remerciements de tous à M. le Dr. *Venetz* et M. le Dr. *Perriard*, grands responsables du succès de l' assemblée annuelle 1965. Il restait l'excursion au Gornergrat, qui fut un émerveillement, même si le Cervin s'est montré récalcitrant, puisque, par bonheur, d'autres sommets non moins grandioses ont tout de même fait honneur à leur carte d'invités. Les chimistes analystes savent aussi délaisser leurs préoccupations pour admirer la nature.

Le secrétaire: *A. Miserez*

Wissenschaftlicher Teil

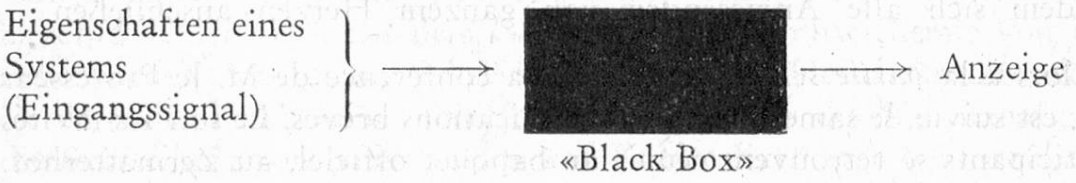
Hauptvortrag: Prof. Dr. *W. Simon*, Laboratorium für organische Chemie, Eidg. Technische Hochschule, Zürich:

Methoden der modernen organisch-chemischen Analytik

Das gesamte chemische Wissen stützt sich letzten Endes auf analytische Daten verschiedenster Art, so daß die Analytik zweifellos als das Fundament allen chemischen Wissens betrachtet werden kann (1, 2). Es liegt dementsprechend im Interesse jedes Chemikers, möglichst zuverlässige analytische Daten zu erfassen, und über die Grenzen und Möglichkeiten in der Anwendung der dabei eingesetzten Meßgeräte erschöpfend aufgeklärt zu sein (1, 2).

Ganz allgemein kann ein analytisches Instrument als ein Gerät definiert werden, das eine bestimmte Eigenschaft eines Systems (Eingangssignal) in eine brauchbare Anzeige umwandelt (2) (Abbildung 1).

Abbildung 1
Analytisches Instrument



Die Fortschritte auf dem Gebiete der Analytik beruhen nun hauptsächlich darauf, daß der Zusammenhang zwischen dem Eingangssignal und der Anzeige im Laufe der Zeit ganz beträchtlich spitzfindiger geworden ist. Vor nur etwa 25 Jahren bestand das Instrumentarium eines Chemikers lediglich aus Waagen, volumetrischen Glaswaren, Colorimetern bzw. Photometern und besonders

einfachen elektrischen Geräten basierend auf der *Poggendorf*'schen Kompensationsschaltung oder der *Wheatstone*'schen Brückenschaltung. Die Entwicklung der Elektronenröhre und der Elektronik hat in der analytischen Instrumentierung nach etwa 1940 vor allem infolge der Einführung von drei Elementen revolutionierend gewirkt (2).

Es sind dies
a) die Verstärker hoher Eingangsimpedanz,
b) die Stabilisierung von Schaltungen durch Feedback und
c) die Servo-Mechanismen,

die den Weg zur automatischen Registrierung von Daten sowie zur Automation allgemein wiesen.

Heute werden in einem organisch-chemischen Laboratorium Methoden wie UV-, IR-, Kernresonanzspektroskopie, Spektroskopie im sichtbaren Spektralbereich, Massenspektrometrie, Röntgenanalyse, Rotationsdispersion und Gaschromatographie neben den klassischen Analysenmethoden auf breitester Basis eingesetzt. Es hat sich dabei besonders beim organischen Chemiker die sogenannte «Black Box» Philosophie abgezeichnet, d. h. die Tendenz, analytische Instrumente ohne genaue Kenntnis ihrer Grenzen, Möglichkeiten und Idiosynkrasien einzusetzen. Dabei wird gelegentlich übersehen, daß ein analytisches Instrument ein Meßgerät ist, das eine bestimmte Eigenschaft eines Systems *messend* zu erfassen hat. Das Meßergebnis wird dementsprechend im allgemeinen von der Intelligenz abhängen, mit der das Meßgerät eingesetzt wurde. Der hie und da angeführte Vergleich von analytischen Instrumenten mit Fernsehapparaten und Automobilen ist unzulässig, da letztere im wesentlichen entweder funktionierende oder nicht funktionierende bzw. *Ja/Nein*-Einrichtungen darstellen (2). Bei solchen Einrichtungen ist vorwiegend von Interesse, in welchem der beiden Zustände sie sich befinden. Es ist zu hoffen, daß analytische Instrumente in absehbarer Zeit eine derartige Perfektion erreichen, daß sie tatsächlich als *Ja/Nein*-Geräte eingesetzt werden können. In der Routineanwendung der Infrarotspektroskopie ist dies heute bereits weitgehend der Fall. Die Entscheidung *Ja* bzw. *Nein* wird dabei von der Erfüllung bzw. Nichterfüllung eines Testprogrammes abhängig gemacht, das vorteilhaft durch entsprechend geschultes Personal in regelmäßigen Zeitabständen an den fraglichen Geräten zum Einsatz kommt.

In der modernen organisch-chemischen Analytik stellen sich so Probleme einerseits der Interpretation der anfallenden Daten (Anzeige, vgl. *Abbildung 1)* und anderseits der Instrumentierung («Black Box», vgl. Abbildung 1). Die Interpretation der Daten wird in der Zukunft allgemein in die Ausbildung des organischen Chemikers einbezogen werden müssen. So wird denn auch die kombinierte Anwendung der Infrarot-, Kernresonanz-, Massen- und Elektronenspektroskopie in der organischen Chemie an gewissen Hochschulen heute schon systematisch doziert.

Die eigentliche Instrumentierung, wie z. B. die Entwicklung neuer Geräte sowie die Ausarbeitung neuer Analysenverfahren unter Verwendung solcher Instru-

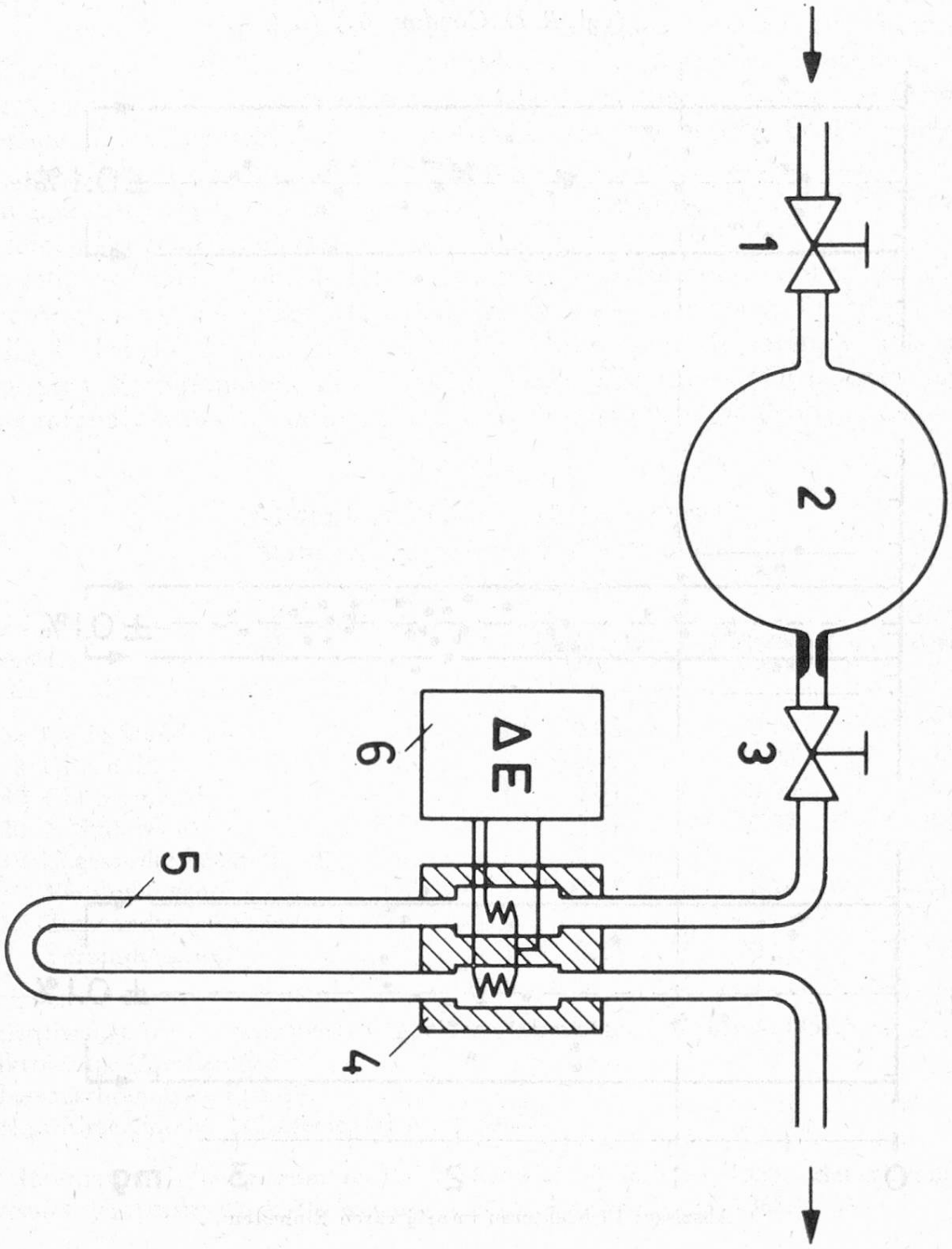
mente wird analytischen Chemikern neuer Prägung vorbehalten bleiben. Es ist zu befürchten, daß in absehbarer Zukunft die Nachfrage nach derartigem Personal das Angebot weit übersteigen wird.

Einer der ersten Schritte bei der Erfassung eines neuen Produktes (Synthese, Isolierung eines Naturproduktes) ist die Ermittlung seiner Elementarzusammensetzung. So werden in den größeren Laboratorien der schweizerischen chemischen Industrie jährlich je etwa 20 000 bis 40 000 Simultanbestimmungen von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen durchgeführt. Der dazu benötigte Personalbestand ist beachtlich, da auch ein erfahrener Mikroanalytiker täglich nur etwa 15 Bestimmungen ausführen kann. In der Routinebestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff wird die rund 50 Jahre alte *Pregl*'sche Methodik mit bescheidenen Abänderungen allgemein verwendet. Die Methodik besteht darin, daß Probemengen von 3 bis 4 mg verbrannt und die Verbrennungsprodukte Kohlendioxid und Wasser durch selektive Absorption getrennt werden. Die Menge an gebildetem Kohlendioxid und Wasser wird durch Messen der Gewichtszunahme der Absorptionsapparate bestimmt. Eine Störquelle dieser Methodik besteht darin, daß kleine Gewichtszunahmen von verhältnismäßig schweren Absorptionsvorrichtungen bestimmt werden müssen. Es ist dies am besten mit der Methodik zu vergleichen nach der das Gewicht eines Kapitäns ermittelt wird durch Wägen des Schiffes mit Kapitän, Wägen des Schiffes ohne Kapitän und anschließender Differenzbildung (1). Eine prinzipielle Grenze in der Anwendbarkeit des *Pregl*'schen Verfahrens liegt darin, daß es auch beim Einsatz empfindlicherer Waagen nicht möglich ist, diese Methodik ohne großen Verlust an Meßgenauigkeit auf Probemengen von einem mg und weniger anzuwenden (3). Der Hauptnachteil der Methodik ist jedoch der, daß sie nur dann zu reproduzierbaren Analysenergebnissen führt, wenn sämtliche Versuchsparameter peinlich genau konstant gehalten werden. Dadurch werden an den Analytiker hohe Anforderungen hinsichtlich Geschicklichkeit und besonders hinsichtlich Konzentrationsfähigkeit gestellt.

Die Suche nach einer Methodik zur Umgehung der gravimetrischen Erfassung der Verbrennungsprodukte ist besonders in den letzten Jahren intensiv betrieben worden. Der Einsatz von Wärmeleitfähigkeitsmeßzellen schien besonders vielversprechend zu sein. Der von verschiedenen Arbeitsgruppen beschrittene Weg besteht darin, daß nach der Verbrennung der Probe die Oxydationsprodukte oder ihre Konversionsprodukte im allgemeinen gaschromatisch getrennt und mit Hilfe eines Trägergases einem Katharometer zugeführt werden (4). Die Menge der Oxydationsprodukte ergibt sich nach der zeitlichen Integration des Katharometer-Signals durch Vergleich mit Standards. Die erzielten Genauigkeiten lassen aus verschiedenen Gründen zu wünschen übrig. Fehler entstehen durch die Integration, die zudem kostspielig ist, durch Schwankungen in der Trägergasversorgung, durch Instabilität der Signale von Wärmeleitfähigkeitsmeßzellen in strömenden Systemen, sowie Nichtlinearität. Diese Störungen lassen sich durch die in Abbildung 2 schematisch gezeigte Meßanordnung beheben (1, 5). Die Produkte der *Verbrennung* in reinem *Sauerstoff* einer gewogenen Probe zu untersuchender Verbindung werden mittels Helium durch Hahn 1 in das Volumen 2 gespült. Beim Erreichen

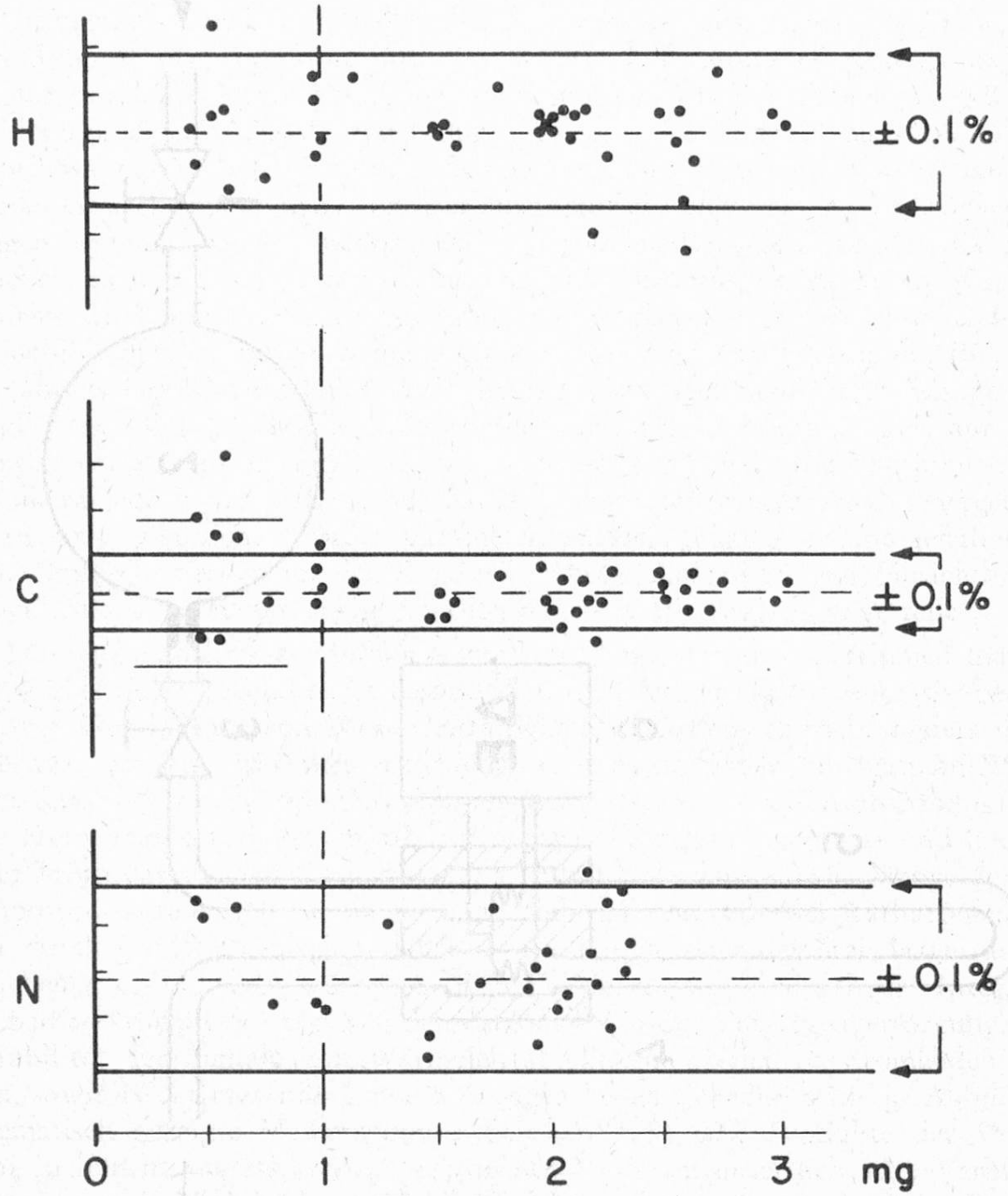
eines vorgegebenen Enddruckes in 2 wird der Heliumzufluß abgestellt (Schließen von Hahn 1). Die mit Helium vermischten Oxydationsprodukte Kohlendioxid, Wasser und Stickstoff werden durch Öffnen von Hahn 3 in ein System von Wärmeleitfähigkeitszellen überführt, von denen in Abbildung 2 lediglich eine gezeigt ist. Zwischen dem ersten und zweiten Kanal der Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle 4 wird Wasser entfernt, so daß das Differenzsignal Δ E dieser Zelle proportional der

Abbildung 2
Meßprinzip des Elementaranalysators



Wasserkonzentration in der Gasphase ist. Das Volumen, der Druck und die Temperatur des Gasgemisches in 2 vor der Dilatation sind konstant, so daß das im stationären Zustand gemessene Differenzsignal ΔE direkt der Menge Wasserstoff in der untersuchten Probe proportional ist. Analog lassen sich in der zweiten Zelle Kohlendioxid und in einer dritten Zelle Stickstoff bestimmen. Eine Entfernung von Stickstoff ist nicht notwendig, da in einer dritten Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle die Wärmeleitfähigkeit des noch verbleibenden Stickstoff/He-

Abbildung 3
Abhängigkeit der Eichfaktoren des Elementaranalysators von der Probemenge
(vgl. *R. D. Condon* [6])



Abszisse: Eichfaktoren in arbiträren Einheiten

lium-Gemisches mit jener von reinem Helium aus separater Versorgung verglichen werden kann. Aus Abbildung 3 geht die Linearität des Systems hervor, indem Proben im Bereiche von 0,5 bis 3 mg Eichfaktoren ergeben (Δ E/µg zu bestimmendes Element), die im wesentlichen innerhalb $\pm$ 0,1 % absolut liegen (6). Bei Probemengen unter 1 mg nimmt die Streuung im Eichfaktor für die Kohlenstoffbestimmung (µV/µg C) etwas zu. Dies ist auf Wägefehler zurückzuführen, die sich bei der Stickstoff- und Wasserstoffbestimmung nicht so stark auswirken. Derartige Fehler lassen sich durch entsprechende Wahl der Waage und sorgfältiges Wägen der Probe eliminieren. Mit der skizzierten Methodik können Probemengen im Bereich von 0,2 bis 3,0 mg mit hinreichender Präzision verarbeitet werden, während bei den konventionelleren Wärmeleitfähigkeitsverfahren zur Vermeidung von Nichtlinearitätsfehlern und unvollständiger Verbrennung Probemengen von 1 mg und weniger eingesetzt werden *müssen*. Die Beeinflussung der Analysenergebnisse durch menschliche Unzulänglichkeiten, die durch die Umgehung der gravimetrischen Erfassung der Endprodukte eliminiert wurde, wird somit in diesen konventionelleren Verfahren dadurch wieder eingeführt, daß die Einwaage der kleinen Probemengen eine drastische Erschwerung erfährt.

Ergebnisse von Kohlenstoff/Wasserstoff/Stickstoff-Bestimmungen, die mit einem Analysator des skizzierten Prinzips erhalten wurden (6, 7), finden sich in Tabelle 1. Tabelle 2 zeigt Ergebnisse von schwer analysierbaren, von Besuchern vorgelegten Verbindungen, die anläßlich einer öffentlichen Demonstration eines Elementaranalysators (6) während einer Ausstellung*) unter denkbar ungünstigen

Tabelle 1
*Resultate von C/H/N-Bestimmungen**
Standardabweichungen (% absolut)
(vgl. *R. D. Condon* [6])

Proben	Kohlenstoff (%)	Wasserstoff (%)	Stickstoff (%)
35 CHN Standards[1]	0,06	0,04	0,04
8 Ultramikro[1]	0,12	0,06	—
40 CH Standards[2]	0,08	0,06	—
20 N Standards[2]	0,06	0,07	0,11
19 Zugesandte bekannte Verbindungen[2 3]	0,15	0,14	0,15
10 Zugesandte unbekannte Verbindungen[2 3]	0,20	0,10	0,16

[1] Elektrowaage (Cahn Instrument Company, Paramount, California, USA)
[2] Mikrowaage (Mettler, Stäfa)
[3] Schwerverbrennbare Proben
* Perkin-Elmer Model 240 Elemental Analyzer

* International Symposium on Microchemical Techniques 1965, Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania, USA, August 22—27, 1965.

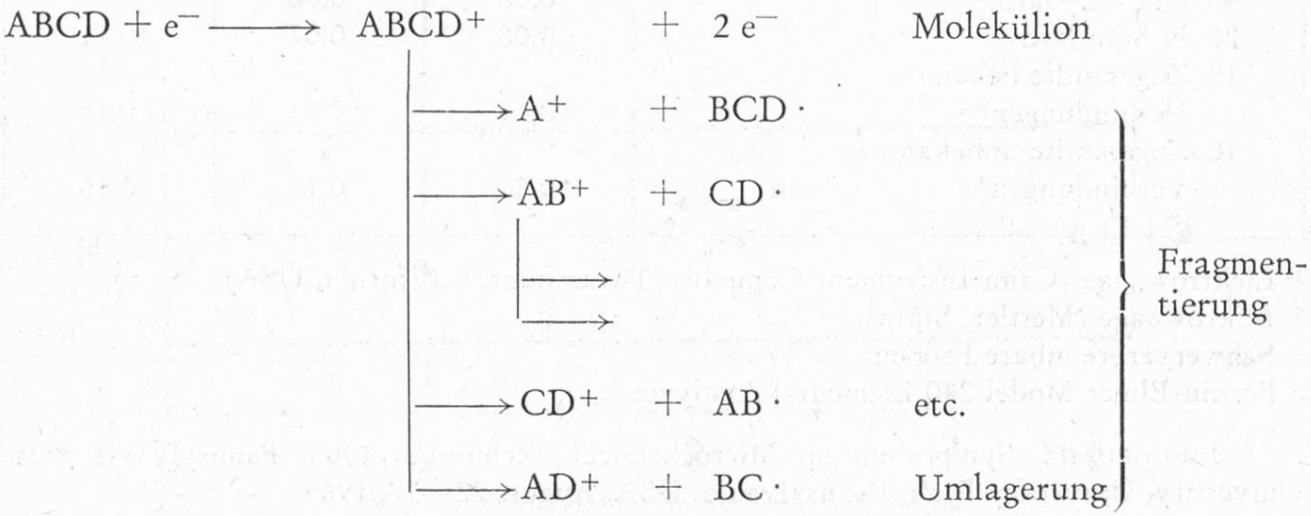
Tabelle 2
*Resultate von C/H/N-Bestimmungen an schwer analysierbaren Proben**
(vgl. Text)

Probe	Gewicht (mg)	Kohlenstoff			Wasserstoff			Stickstoff		
		theor.	gef.	Abw.	theor.	gef.	Abw.	theor.	gef.	Abw.
Melamin	2,279	28,52	28,47	0,05	4,81	4,77	0,04	66,66	67,03	0,37
Melamin	1,868	28,52	28,50	0,02	4,81	4,71	0,10	66,66	66,93	0,27
Farbstoff	2,230	66,72	66,37	0,35	2,80	2,73	0,07	19,46	19,65	0,19
Aminhydrochlorid	1,551	60,98	60,87	0,11	5,12	5,09	0,03	15,23	15,22	0,01
Acetanilid	1,633	71,07	70,91	0,16	6,71	6,79	0,08	10,37	10,52	0,15
Enthält S	1,903	47,24	47,25	0,01	3,96	3,97	0,01	11,02	11,08	0,06
Azobenzol (modifiziert)	1,501	79,16	79,16	0,00	5,66	5,49	0,17	15,55	15,74	0,19

* Perkin-Elmer Modell 240 Elemental Analyzer. *R. D.* Condon danken wir für die Überlassung der Daten.

Verhältnissen ermittelt wurden. Die Einwaage der Proben erfolgte unter analog ungünstigen Bedingungen. In Anbetracht der unvorteilhaften Versuchsbedingungen sind die Ergebnisse als hervorragend zu bezeichnen. Von sämtlichen nach dem *Pregl*'schen Verfahren analysierbaren Verbindungen lassen sich mit der beschriebenen Methodik in 13 Minuten Simultanbestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff vornehmen (7), wobei lediglich die Einwaage der Probe und deren Einführung in die Verbrennungszone manuell vorzunehmen sind.

In der Massenspektrometrie organischer Verbindungen werden die Proben im allgemeinen durch Elektronenbeschuß ionisiert und fragmentiert, was bei einer Molekel bestehend aus den Atomen A, B, C und D schematisch wie folgt formuliert werden kann (8):



Die Intensität der entstehenden Ionen als Funktion des entsprechenden Massen/Ladungsverhältnisses (m/e) — das Massenspektrum — gibt Auskunft über die Struktur der Ausgangsverbindung ABCD. In den meisten Fällen wird durch die Beobachtung des Molekülions eine exakte Molekulargewichtsbestimmung möglich. Als Folge der genauen Massenbestimmung gibt die hochauflösende Massenspektrometrie (9) zudem die Möglichkeit, die Elementarzusammensetzung von Molekülion und Fragmentionen zu ermitteln. Photographisch registrierte Massenspektren lassen sich neuerdings mit mechanisierten Verfahren derart auswerten, daß schließlich Tabellen durch Rechenautomaten ausgedruckt werden, wie dies in Abbildung 4 als Ausschnitt wiedergegeben ist (10)*. Für sämtliche beobachteten Signale wer-

Abbildung 4
Ausschnitt aus Massenspektrum mit Hochauflösung (10)

Intensität	Exp.	Ber.	Fehler	C^{12}	C^{13}	H	N	O
73	249.0649	249.0664	—1.52	15	0	9	2	2
73	249.0649	249.0637	1.16	12	0	11	1	5
37	249.0880	249.0902	—2.24	15	0	11	3	1
37	249.0880	249.0875	.44	12	0	13	2	4
30	250.0719	250.0742	—2.32	15	0	10	2	2
30	250.0719	250.0715	.36	12	0	12	1	5
125	250.0970	250.0980	—1.07	15	0	12	3	1
125	250.0970	250.0994	—2.42	17	0	14	0	2
125	250.0970	250.0954	1.61	12	0	14	2	4
2	250.9939	250.9940	— .16	9	0	3	2	7
2	250.9939	250.9913	2.52	6	0	5	1	10
10	251.0813	251.0821	— .75	15	0	11	2	2

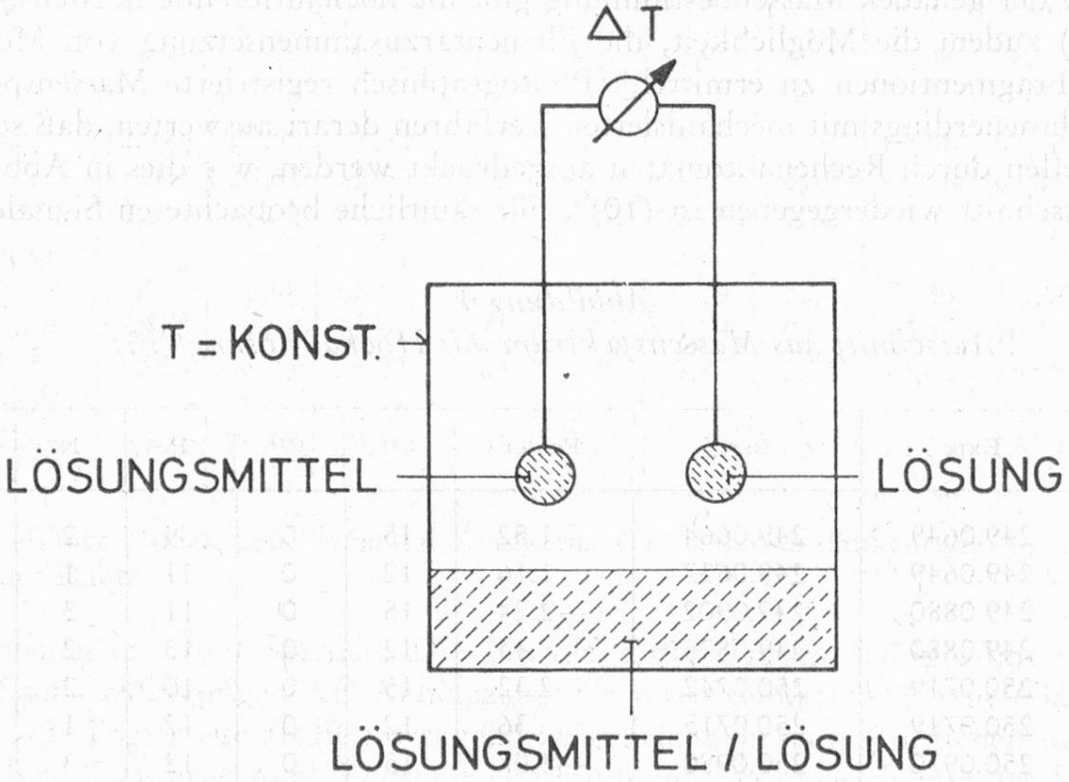
den in solchen Darstellungen die experimentell ermittelten Massen jenen gegenübergestellt, die sich auf Grund geeigneter Atomkombinationen (Kolonnen 5 bis 9) berechnen lassen. Innerhalb der Fehlergrenze der Meßmethodik sind so für das gleiche beobachtete Signal (vgl. Kolonne 1) oft mehrere Bruttoformeln möglich. Der Umfang der ausgedruckten Tabellen ist beachtlich. Für eine durchschnittliche Verbindung vom Molekulargewicht 400 sind etwa 1000 Zeilen zu erwarten.

Die Molekulargewichte von schwerflüchtigen Proben sowie solchen, die keine beobachtbaren Molekülionen ergeben, lassen sich massenspektrometrisch nicht ermitteln. Eine zuverlässige Routinemethodik zur Erfassung von Molekulargewichten im Bereich bis zu etwa 100 000 ist noch ausstehend. Von *Hill* (11) ist jedoch 1930 eine Arbeitstechnik entwickelt worden, die in den letzten Jahren vor allem zur Ermittlung von Molekulargewichten unter etwa 1000 verbreitet eingesetzt wurde (12, 13, 14, 15). Das Prinzip der Methodik ist in Abbildung 5 dargestellt.

* Herrn Prof. Dr. *K. Biemann* danken wir für die Überlassung dieser Daten.

Abbildung 5

Meßprinzip der thermoelektrischen (vaporometrischen) Molekulargewichtsbestimmung



$$\Delta T = d \cdot m$$

$$\Delta R = -k \cdot m$$

m : MOLALITÄT DER LÖSUNG $\left[\text{g-mol kg}^{-1}\right]$

d : KONSTANTE $\left[\text{grd kg g-mol}^{-1}\right]$

k : KONSTANTE $\left[\Omega \text{ kg g-mol}^{-1}\right]$

In einer thermostatierten Zelle befindet sich ein geeignetes Lösungsmittel. In die an Lösungsmittel gesättigte Zellenatmosphäre ragen zwei Temperaturmeßelemente, vorteilhaft Thermistoren. Auf den einen Thermistor wird ein Tropfen Lösungsmittel, auf den zweiten Thermistor ein Tropfen der Lösung der zu unter-

suchenden Verbindung im gleichen Lösungsmittel gebracht. Bei Versuchsbeginn seien die Temperaturen der beiden Tropfen und der Zelle gleich groß. Der Dampfdruck an der Lösungstropfenoberfläche ist somit kleiner als jener der Zellenatmosphäre, so daß eine Kondensation von Lösungsmittel am Lösungstropfen stattfindet. Dieser wärmt sich solange auf, bis schließlich ein Gleichgewicht herrscht. Die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Tropfen wird in diesem stationären Zustand gemessen. Aus dieser Temperaturdifferenz ΔT bzw. der Widerstandsänderung ΔR der Thermistoren und der Konzentration der eingebrachten Probelösung läßt sich nach der Eichung der Meßapparatur das Molekulargewicht der Probe berechnen. Die Temperaturdifferenz ΔT kann bei Berücksichtigung der Wärmebilanz des Systems mit erstaunlicher Präzision aus veröffentlichten Lösungsmitteldaten sowie Parametern der Meßapparatur unter Einsatz von programmgesteuerten Rechenanlagen berechnet werden (vgl. Tabelle 3) (13). Dementsprechend ist es möglich geworden, apparative Störparameter rechnerisch zu erfassen. Die scheinbar widersprechenden Literaturangaben (12) über den Einfluß der Tropfengröße auf das gemessene Signal sind dadurch erklärbar, daß je nach Probenkonzentration keine, eine positive und schließlich negative Abhängigkeit von der Tropfengröße vorausgesagt werden kann (Abbildung 6) (15). Wie Abbildung 7 zeigt, stehen die Voraussagen mit dem Experiment im Einklang (15, 13). Es ist daraus auch ersichtlich, daß Signale an 0,001 M Lösungen nur dann mit einer Reproduzierbarkeit von etwa 1 % gemessen werden können, wenn eine bestimmte Tropfengröße genau eingehalten wird. Dies ist der Grund dafür, daß bis anhin Reproduzierbarkeiten um 1 % lediglich an 0,01 M Lösungen erzielt wurden. Das Arbeiten an hochverdünnten, möglichst idealen Lösungen ist jedoch eine Voraussetzung zur Ausdehnung des Anwendungsbereiches der Methodik zu hohen Molekulargewichten.

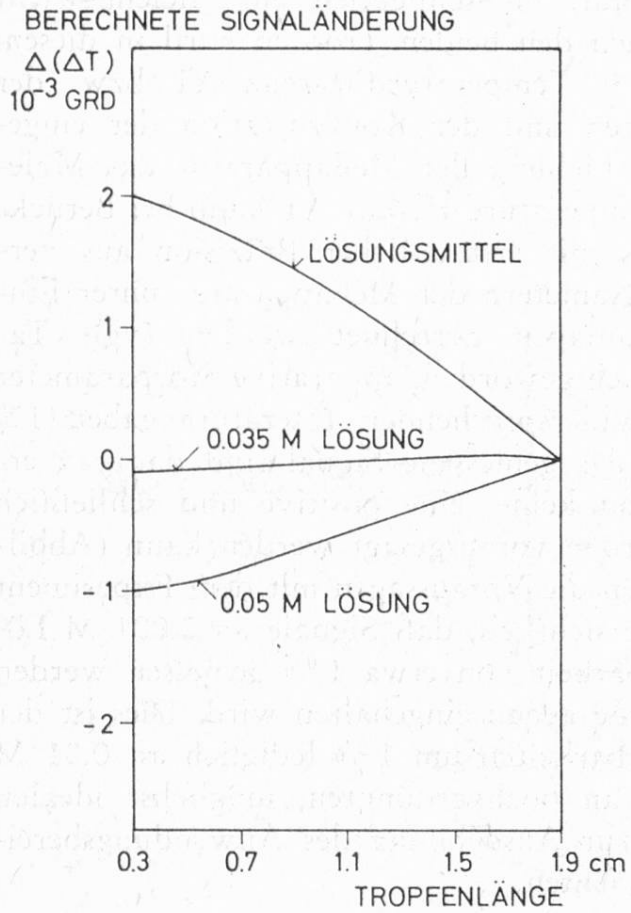
Tabelle 3

Temperaturdifferenz ΔT bzw. d für 1 molale Lösungen (28,86 ° C) (15)
(grd kg g-mole^{-1})

Lösungsmittel	$d_{ber.}$	$d_{exp.}$
H_2O	0,196	0,197
MeOH	0,516	0,514
C_6H_6	1,054	1,05
EtOAc	1,123	1,12
Et_2O	1,782	1,77
CCl_4	2,076	1,97
CH_2Cl_2	1,897	2,00
$CHCl_3$	2,207	2,07

Abbildung 6

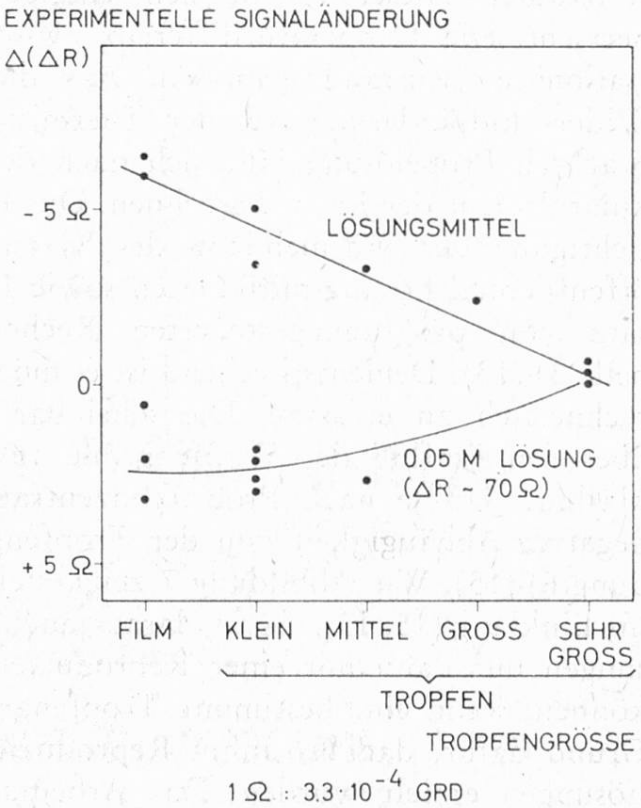
Berechnete Abhängigkeit des gemessenen Signals von der Tropfengröße



Lösungsmittel: Methylisobutylketon

Abbildung 7

Experimentell ermittelte Abhängigkeit des Signals von der Tropfengröße



Lösungsmittel: Methylisobutylketon
Temperatur: 30 °C

Mit der in Abbildung 8 wiedergegebenen Meßanordnung lassen sich derart reproduzierbare Tropfengrößen erreichen, daß eine Signalmessung (ΔT) mit einer Standardabweichung von 1,5 % an 0,001 M Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff (30 ° C) im Routinebetrieb möglich ist (15). Ergebnisse von Molekulargewichtsbestimmungen an hochverdünnten Lösungen finden sich in Tabelle 4 (15). Die in Abbildung 8 gezeigte Meßanordnung kann, wie dies an anderer Stelle ausführlich gezeigt wird, auch zur Messung der Konzentration schwerflüchtiger Komponenten in strömenden Systemen (Detektor für Flüssigkeitschromatographie) eingesetzt werden (16).

Sowohl die Massenspektrometrie als auch die Gaschromatographie sind offensichtlich außerordentlich wertvolle Hilfsmittel der organischen Chemie. Beide Verfahren weisen einerseits eine hohe Empfindlichkeit auf, und lassen sich anderseits nur auf flüchtige Verbindungen anwenden. Es ist dementsprechend naheliegend, die Gaschromatographie als Trennmethodik mit der Massenspektrometrie als Mittel zur Identifizierung und Strukturaufklärung zu kombinieren, wie dies

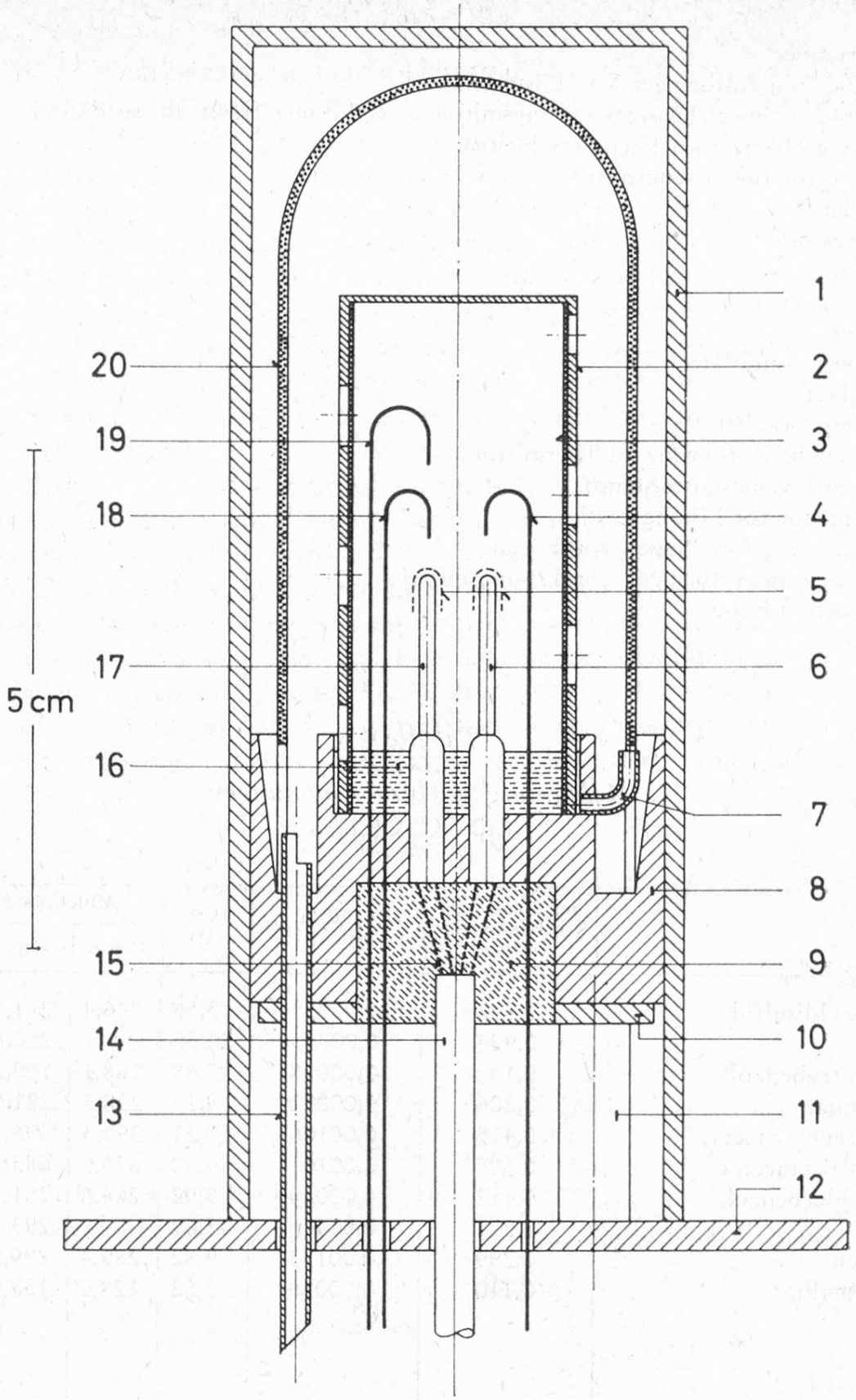


Abbildung 8 Meßanordnung zur Erzielung reproduzierbarer Tropfengrößen (15)

1: Kupferzylinder
2: Messingzylinder (gelocht)

3: Filterpapier
4: Kanüle zum Aufbringen von Lösungsmittel
5: Platinnetz (überschüssiges Lösungsmittel bzw. Lösung fließt ab, so daß eine reproduzierbare Menge zurückgehalten bleibt)
6: Thermistor für Lösungsmittel
7: Überlauf
8: Teflonstopfen
9: Araldit
10: Messingplatte
11: Träger
12: Nylon-Grundplatte
13: Überlauf
14: Thermistorkabel
15: Elektrische Zuführung zu Thermistor
16: Lösung/Lösungsmittelsumpf
17: Thermistor für Lösung
18: Kanüle zum Aufbringen von Lösung
19: Kanüle zum Aufbringen von Lösungsmittel
20: Extraktionshülse

Tabelle 4

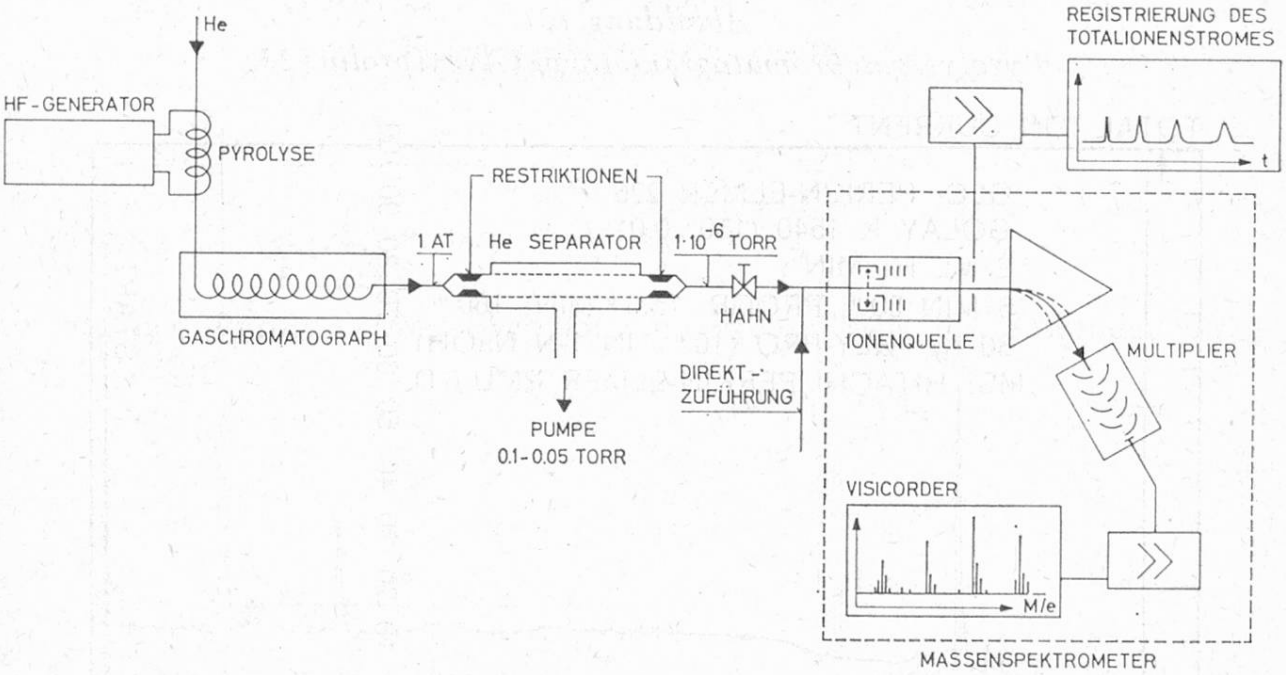
Molekulargewichtsbestimmungen
(30 ° C, CCl_4)

Probe	mg Probe pro g Lösungsmittel	Molalität (g-Mol kg^{-1})	ΔR (Ω)	Molekulargewicht		
				theor.	exp.	Fehler (%)
Dibenzyldisulfid	0,137	0,00055	5,56	246,4	241,8	— 1,9
	0,924	0,00375	36,35		250,4	+ 1,6
m-Dinitrobenzol	0,132	0,00078	7,68	168,1	169,2	+ 0,7
Sulphonal	0,206	0,00090	9,18	228,3	221,0	— 3,2
Glucosepentaacetat	0,415	0,00106	10,31	390,3	396,5	+ 1,6
Sucroseoctaacetat	0,687	0,00101	9,90	678,6	683,5	+ 0,7
Hexachlorbenzol	0,112	0,00039	3,92	284,8	281,4	— 1,2
	1,271	0,00446	42,69		293,3	+ 3,0
Atropin	0,299	0,00133	9,82	289,4	299,9	+ 3,6
Naphthalin	0,110	0,00086	7,82	128,2	138,6	Probe zu flüchtig

Thermistor: $R_{30\,°C} = 88{,}5\ K\Omega$; $B = 3432$ grd
$k = 9850\ \Omega\ kg\ g\text{-}Mol^{-1}$

bereits 1957 (17) vorgeschlagen wurde. Derartige Kombinationen sind in der Folge verschiedentlich beschrieben worden (18). Schwerflüchtige Proben sind dieser Meßmethodik nur dann zugänglich, wenn sie sich durch gezielten Abbau oder Bildung von Derivaten in flüchtigere Komponenten überführen lassen. Ein geeigneter Abbau ist die thermische Fragmentierung. Sie wird seit 1955 (19) bei qualitativen und quantitativen Analysen schwerflüchtiger Verbindungen kombiniert mit Gaschromatographie verbreitet angewandt. In dieser Pyrolyse-Gaschromatographie werden die zu untersuchenden Proben in einem inerten Trägergasstrom thermisch fragmentiert und das Reaktionsgemisch unmittelbar einer gaschromatographischen Kolonne zugeführt und dort aufgetrennt. Unter gewissen Voraussetzungen steht die Struktur der thermischen Fragmente in engem Zusammenhang mit der Struktur der Ausgangsverbindung (20, 21, 22). Die Ermittlung der Struktur solcher Fragmente ist deshalb in der Strukturaufklärung schwerflüchtiger Verbindungen von Interesse. Da die thermische Fragmentierung vorteilhaft mit Proben im Mikrogramm-Bereich durchgeführt wird (20, 21), ist die Massenspektrometrie die Methodik der Wahl zur Erfassung der Struktur der Fragmente. Die direkte Kombination von thermischer Fragmentierung mit Gaschromatographie und Massenspektrometrie ist somit angezeigt (23). Eine schematische Darstellung einer solchen Anlage findet sich in Abbildung 9 (23). Reproduzierbare Pyrolysebedingungen werden dadurch erhalten, daß die zu untersuchenden Proben als dünner Film auf einen ferromagnetischen Leiter aufgezogen werden, der durch Hochfrequenz-

Abbildung 9
Kombination von thermischer Fragmentierung mit Gaschromatographie und Massenspektrometrie



Gaschromatograph: Perkin-Elmer Modell 226
Massenspektrometer: Hitachi Perkin-Elmer RMU-6D ohne Einlaßsystem
Visicorder: Honeywell Visicorder Modell 1508 R

induktionsheizung in 20—30 Millisekunden auf seine Curie-Temperatur aufgewärmt wird (20, 21). Die Pyrolysevorrichtung, die sich an beliebige Gaschromatographen anschließen läßt, ist an anderer Stelle ausführlich beschrieben worden (20). Zur Reduktion des Druckes und Anreicherung von Komponenten im Trägergas (Helium) ist zwischen Gaschromatograph und Massenspektrometer ein Molekelseparator (24) eingesetzt worden, der unter typischen Arbeitsbedingungen eine etwa 30fache Anreicherung erlaubt. Das Pyrolysegaschromatogramm wird durch die Registrierung des Totalionenstromes (Hitachi Total Ion Current Monitor Modell MD-1070) des Massenspektrometers festgehalten. In Abbildung 10 ist ein solches Pyrolysegaschromatogramm von 30 µg Glycylprolin wiedergegeben. Von den einzelnen Fragmenten (Signale in Abbildung 10) lassen sich in weniger als 3 Sekunden Massenspektren registrieren. Signale, wie sie in Abbildung 10 bei einer Retentionszeit von 20 Minuten ersichtlich sind (~ 0,1 µg Fragment), ergeben dabei noch brauchbare Massenspektren (für Einzelheiten vgl. [23]). Die Totalionenstromsignale der Pyrolyse der Natriumsalze von 17 Aminosäuren sind in Abbildung 11, die von 3 Dipeptiden in Abbildung 12 und schließlich jene eines Gemisches von vier Aminosäuren in Abbildung 13 wiedergegeben (23). Es ist daraus ersichtlich, daß sich die untersuchten Aminosäuren auf Grund ihrer Pyrolysegaschromatogramme unterscheiden lassen, und daß sich dieselben Fragmente sowohl bei der Fragmentierung von einfachen Peptiden als auch bei Aminosäuregemischen ergeben (20, 23). Angaben über die massenspektrometrisch ermittelte Struktur der in den Abbildungen 11—13 erfaßten Fragmente finden sich an anderer Stelle (23). Allgemein läßt sich ein klarer Zusammenhang zwischen der Struktur der Fragmente und jener der Ausgangsverbindungen feststellen. So bilden α-Aminosäuren allgemein Nitrile in hoher Ausbeute:

Abbildung 10
Pyrolysegaschromatogramm von Glycylprolin (23)

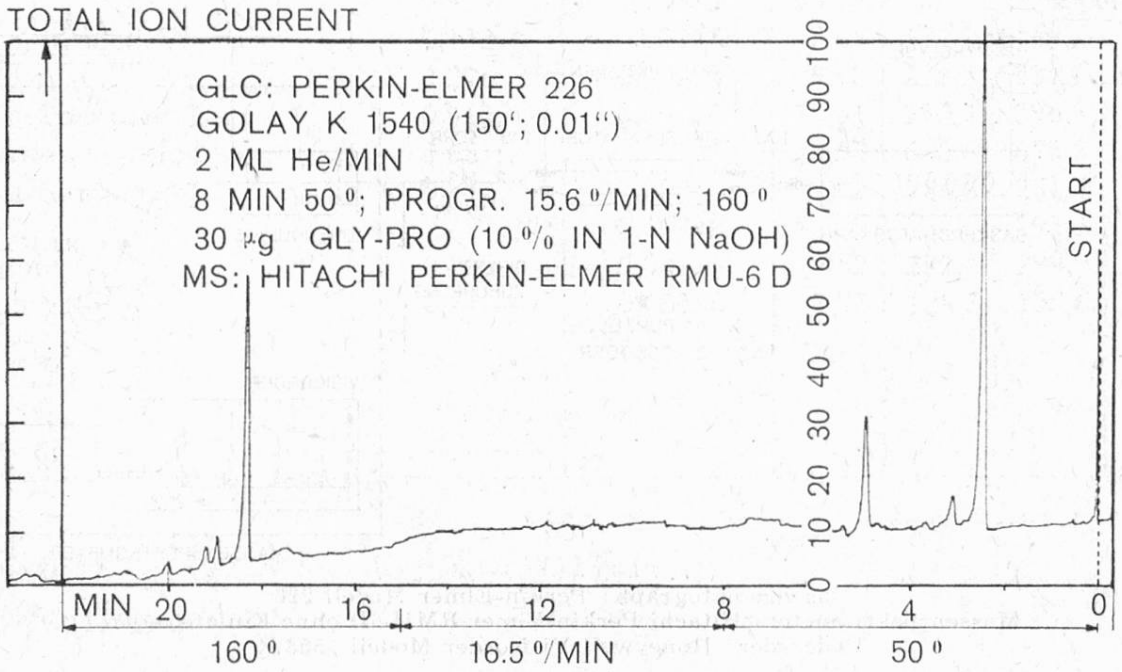
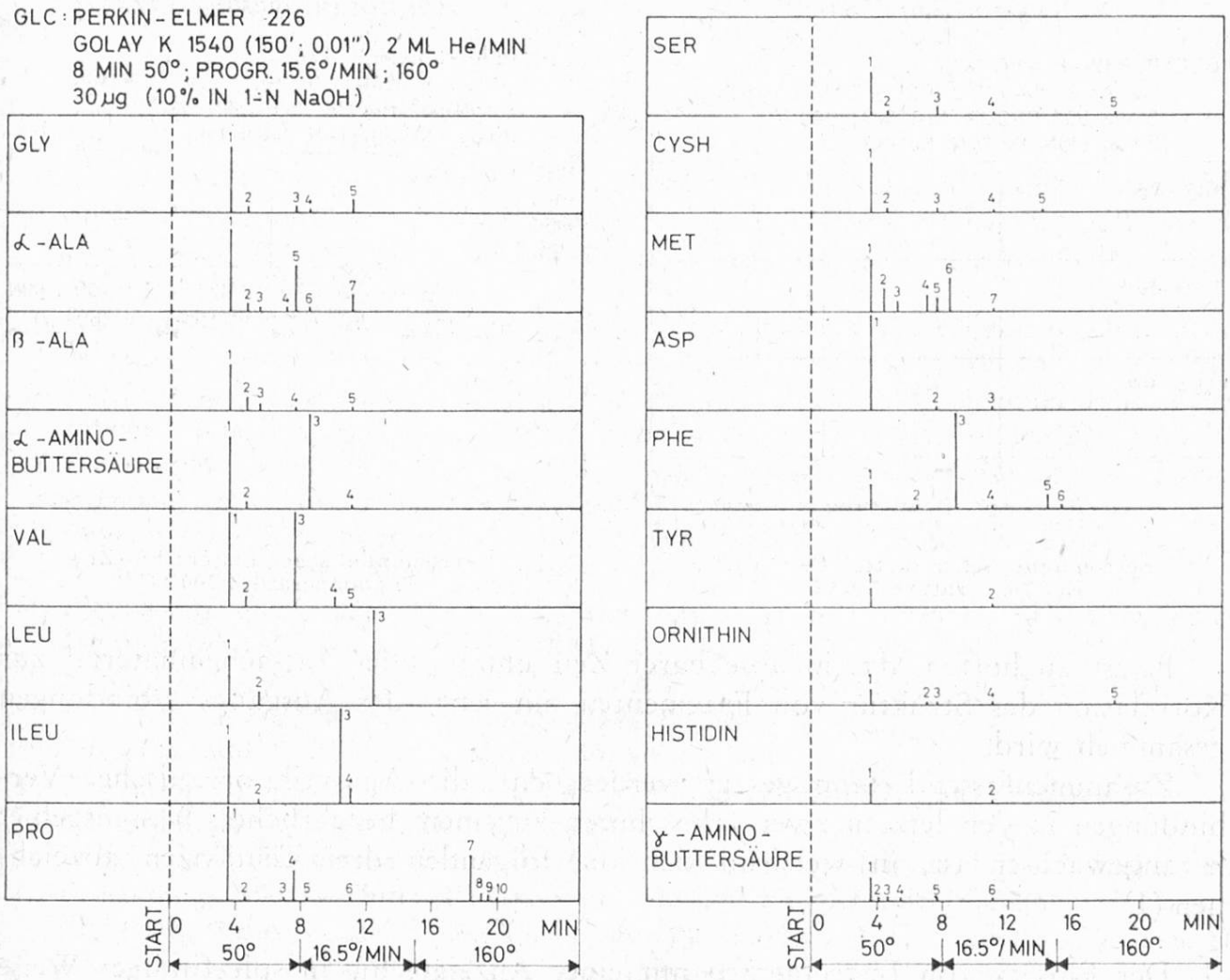


Abbildung 11
Pyrolysegaschromatogramme von 17 Aminosäuren (23)



Ferromagnetischer Leiter: Fe (Zn)
Endtemperatur: 700 ° C

$$R-\underset{\underset{COONa}{|}}{CH}-NH_2 \xrightarrow[\text{Fe(Zn), 700 °C}]{\Delta} R-C\equiv N$$

R: Alkyl, Aryl

und bei der Pyrolyse von Phenylalanin ergeben sich die folgenden Fragmente (23, 20):

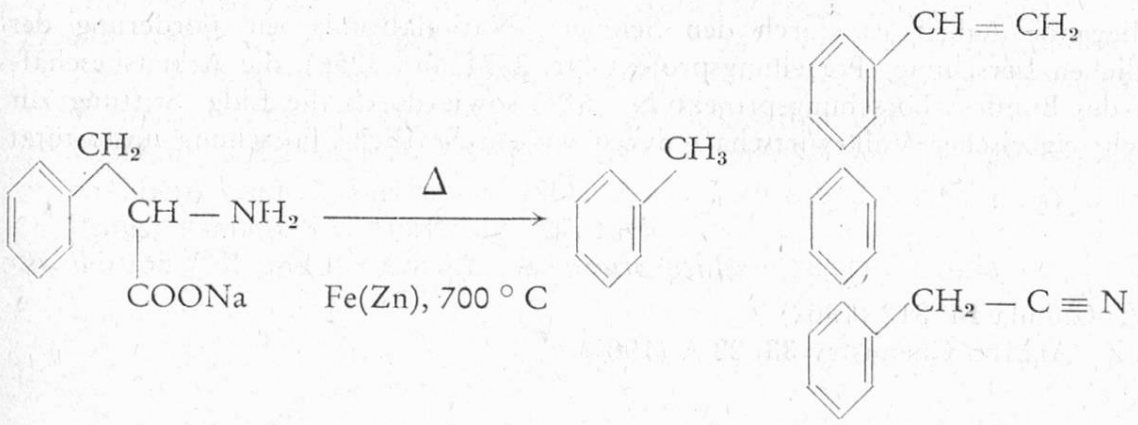
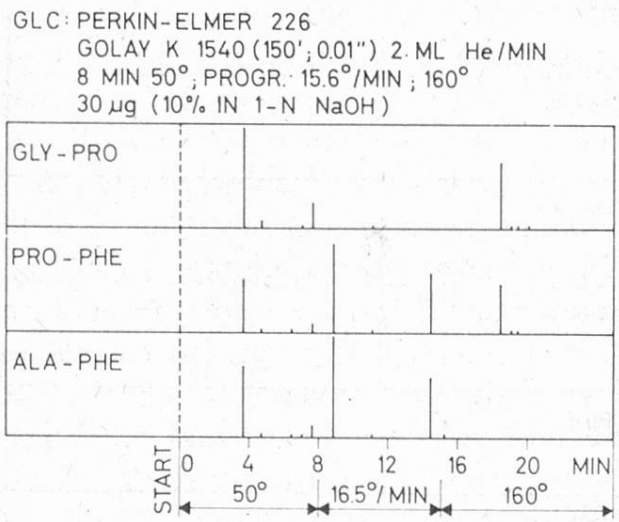
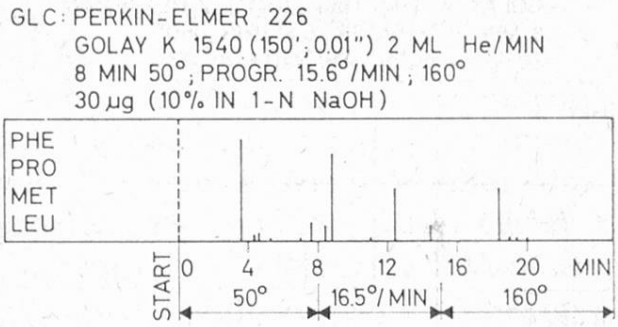


Abbildung 12
Pyrolysegaschchromatogramme von Dipeptiden (23)



Ferromagnetischer Leiter: Fe (Zn)
Endtemperatur: 700 ° C

Abbildung 13
Pyrolysegaschromatogramm von Aminosäuregemisch (23)



Ferromagnetischer Leiter: Fe (Zn)
Endtemperatur: 700 ° C

Es ist zu hoffen, das in absehbarer Zeit umfassendes Tatsachenmaterial zur Korrelation der Struktur von Fragmenten mit jener der Ausgangsverbindungen gesammelt wird.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Analytik organischer Verbindungen in den letzten zwei Jahrzehnten zu einem beachtlichen Wissensgebiet herangewachsen ist, in welchem sich die folgenden drei Tendenzen abzeichnen (1):

1. Der Einsatz von Instrumenten mit einer Anzeige, die in spitzfindiger Weise mit der zu messenden Eigenschaft des untersuchten Systems zusammenhängt.
2. Die Verdrängung von rein chemischen Analysenmethoden durch physikalisch-chemische Methoden.
3. Die Automation von Analysenprozessen mit dem Ziele, menschliche Unzulänglichkeiten zu eliminieren, eine höhere Genauigkeit in den Meßergebnissen zu erhalten, und die Leistungsfähigkeit analytischer Laboratorien den Bedürfnissen anzupassen (1).

Die vorliegende Arbeit ist durch den Schweiz. Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Forschungsprojekt Nr. 2771 und 3256), die Arbeitsbeschaffungskredite des Bundes (Forschungsprojekt Nr. 617) sowie durch die Eidg. Stiftung zur Förderung schweizerischer Volkswirtschaft durch wissenschaftliche Forschung unterstützt worden.

Literatur

1. *Simon W.:* Chimia **16**, 312 (1962).
2. *Lewin S. Z.:* Analyt. Chemistry **33**, 23 A (1961).

3. *Kuck J. A., Altieri P. L.* und *Towne A. K.:* Mikrochim. Acta **1954**, 1; *J. R. M.:* Chem. Products **21** (1958) 446; *Kainz G.:* Mikrochem. **40**, 299 (1953); Oesterr. Chemiker-Ztg **57**, 216 (1956).
4. *Sundberg O. E.* und *Maresh Ch.:* Analyt. Chimistry **32**, 274 (1960);
Duswalt A. A. und *Brandt W. W.:* Analyt. Chemistry **32**, 272 (1960);
Večeřa M.: Coll. Czech. Chem. Comm. **26**, 2298, 2308 (1961);
Walisch W.: Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).
5. *Sommer P. F., Sauter W., Clerc J. T.* und *Simon W.:* Helv. **45**, 595 (1962); *Simon W., Sommer P. F.* und *Lyssy G. H.:* Microchemical J. **6**, 239 (1962); *Clerc J. T., Dohner R., Sauter W.* und *Simon W.:* Helv. **44**, 2369 (1963); *Clerc J. T.* und *Simon W.:* Microchemical J. **7**, 422 (1963).
6. *Condon R. D.:* International Symposium on Microchemical Techniques 1965, Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania, USA, August 22—27, 1965.
7. *Precioso A. N.:* International Symposium on Microchemical Techniques 1965, Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania, USA, August 22—27, 1965.
8. *Biemann K.:* Mass Spectrometry, Organic Chemical Applications, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, San Francisco, Toronto, London, 1962.
9. *Beynon J. H.:* Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1960.
10. *Biemann K.* et al.: 12th Annual Conference on Mass Specrometry and Allied Topics, Montreal/ASTM Committee E 14, 1964;
Burlingame A. L.: Institute of Petroleum/ASTM Mass Spectrometry, Paris, 1964.
11. *Hill A. V.:* Proc. Roy. Soc. (London) **A 127**, **9** (1930).
12. *Simon W.* und *Tomlinson C.:* Chimia **14**, 301 (1960).
13. *Tomlinson C., Chylewski Ch.* und *Simon W.:* Tetrahedron **19**, 949 (1963); *Chylewski Ch.* und *Simon W.:* Helv. **47**, 515 (1964).
14. *Wegmann D., Tomlinson C.* und *Simon W.:* Microchemical Journal Symposium Series, Proceedings, 1961 — International Symposium on Microchemical Techniques, University Park, Pennsylvania, USA, August 13—18, 1961. N. D. Cheronis, ed., Volume II, 1069. Interscience Publishers, New York, London, 1962.
15. *Simon W., Clerc J. T.* und *Dohner R. E.:* International Symposium on Microchemical Techniques 1965, Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania, USA, August 22—27, 1965.
16. *Simon W., Dohner R. E.* und *Clerc J. T.:* Helv. **48**, 1628 (1965).
17. *Holmes J. C.* und *Morrell F. A.:* Appl. Spectroscopy **11**, 86 (1957).
18. *Ryhage R., Wikstrom S.* und *Waller G. R.:* Analyt. Chemistry 37, 435 (1965);
Ryhage R.: Analyt. Chemistry **36**, 759 (1964); vgl. auch (24).
19. *Kokes R. J., Tobin H. Jr.* und *Emmett P. H.:* J. Amer. Chem. Soc. **77**, 5860 (1955).
20. *Simon W.* und *Giacobbo H.:* Chem.-Ing. Techn. **37**, 709 (1965).
21. *Giacobbo H.* und *Simon W.:* Pharmac. Acta Helvetiae **39**, 162 (1964).
22. *Davison W. H. T., Slaney S.* und *Wragg A. L.:* Chem. & Ind. (London), **1954**, 1356;
Janák J.: Nature **185**, 684 (1960); *Janák J.:* Coll. Czech. Chem. Comm. **25**, 1780 (1960);
Winter L. N. und *Albro P. W.:* J. of Gas Chromatogr. **1964**, 1.
23. *Völlmin J., Kriemler P., Omura I., Seibl J.* und *Simon W.:* International Symposium on Microchemical Techniques 1965, Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania, USA, August 22—27, 1965.
24. *Watson J. T.* und *Biemann K.:* Analyt. Chemistry **36**, 1135 (1964).

R. Louis, Eidg. Agrikulturchemische Versuchsanstalt Liebefeld:

Über Nachweis und Bestimmung von Antibiotika in Futtermitteln

Aus der modernen Fütterungspraxis sind die Antibiotika kaum mehr wegzudenken. In der Schweiz sind heute acht solche Substanzen für Fütterungszwecke zugelassen, nämlich

3 Tetracycline	Chlortetracyclin (Aureomycin)
	Oxytetracyclin (Terramycin)
	Tetracyclin (Achromycin)
3 Macrolidantibiotika	Oleandomycin
	Spiramycin
	Tylosin
ferner	Penicillin und
	Bacitracin.

Eine wirksame Kontrolle des Antibiotikumgehaltes der verschiedenen Mischfutter setzt voraus, daß wir in der Lage sind, erstens festzustellen, ob das oder die auf den Säcken und Etiketten deklarierten Antibiotika auch tatsächlich dem betreffenden Futter beigemischt worden sind *(qualitativer Nachweis)* und zweitens die darin enthaltene Menge zu ermitteln *(quantitative Bestimmung).*

Qualitativer Nachweis

a) Anfänglich benutzten wir für den qualitativen Antibiotikumnachweis hauptsächlich einen Stamm von *Staphylococcus aureus,* der gegenüber Penicillin und den Tetracyclinen besonders empfindlich ist (1). Mit der Zulassung weiterer Antibiotika zeigte es sich jedoch, daß zur Beantwortung der Frage, ob ein Mischfutter solche Wirkstoffe enthält oder nicht, die Zahl der Testorganismen erweitert werden mußte, weil der *Staphylococcus aureus* dem Bacitracin und den drei Macrolidantibiotika gegenüber zu wenig empfindlich ist. Als zusätzliche Testorganismen verwenden wir nun noch *Sarcina lutea* ATCC 9341, die in erster Linie auf Oleandomycin, Spiramycin und Tylosin anspricht und *Micrococcus flavus* ATCC 10240, der allein eine genügende Empfindlichkeit gegen Bacitracin aufweist. Abbildung 1 zeigt das Ergebnis eines solchen qualitativen Nachweises.

An dieser Stelle muß auf eine mögliche Komplikation aufmerksam gemacht werden. *Furazolidon,* ein Nitrofuranderivat, das in Mischfutter vorbeugend gegen Darmerkrankungen eingesetzt wird, kann die Anwesenheit von Antibiotika vortäuschen, da es auf *Staphylococcus aureus* ebenfalls wachstumshemmend wirkt; *Sarcina lutea* und *Micrococcus flavus* werden dagegen nicht beeinflußt. Furazolidon läßt sich aber direkt im Mischfutter nachweisen, da es mit einer Mischung aus 1 Teil 4%iger KOH in 95%igem Alkohol und 9 Teilen Dimethylformamid eine blaue Farbe bildet (2). Bei der Beurteilung der Ergebnisse der qualitativen Prüfung

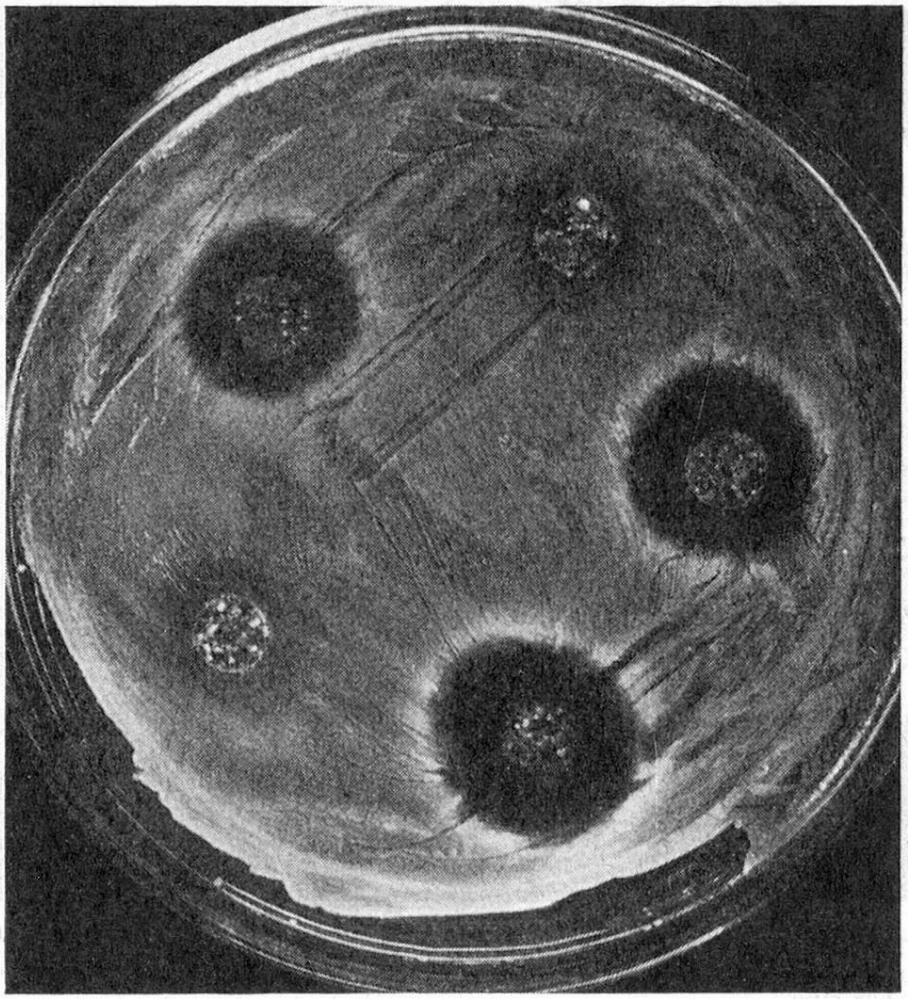


Abbildung 1: Drei der fünf Proben enthalten ein Antibiotikum, in diesem Falle Aureomycin, und bewirken eine deutliche Wachstumshemmung des Testorganismus Staphylococcus aureus.

muß also das eventuelle Vorhandensein von Furazolidon entsprechend berücksichtigt werden.

b) Nach der allgemeinen Feststellung ob Antibiotika vorhanden sind oder nicht, folgt deren Identifizierung mit Hilfe der Papierchromatographie (verschiedene Verfahren je nach vermuteten Antibiotika) und anschließender Bioautographie der getrockneten Chromatogramme (Abbildungen 2 und 3).

Quantitative Bestimmung

Sie erfolgt entweder mikrobiologisch (Plattendiffusionstest, turbidimetrisch) oder mittels chemischer Methoden. An Hand von zwei Fällen möchten wir zeigen, daß auch Konzentrate mit relativ hohem Antibiotikumgehalt Schwierigkeiten bereiten können und bestimmte Methoden nur beschränkt anwendbar sind:

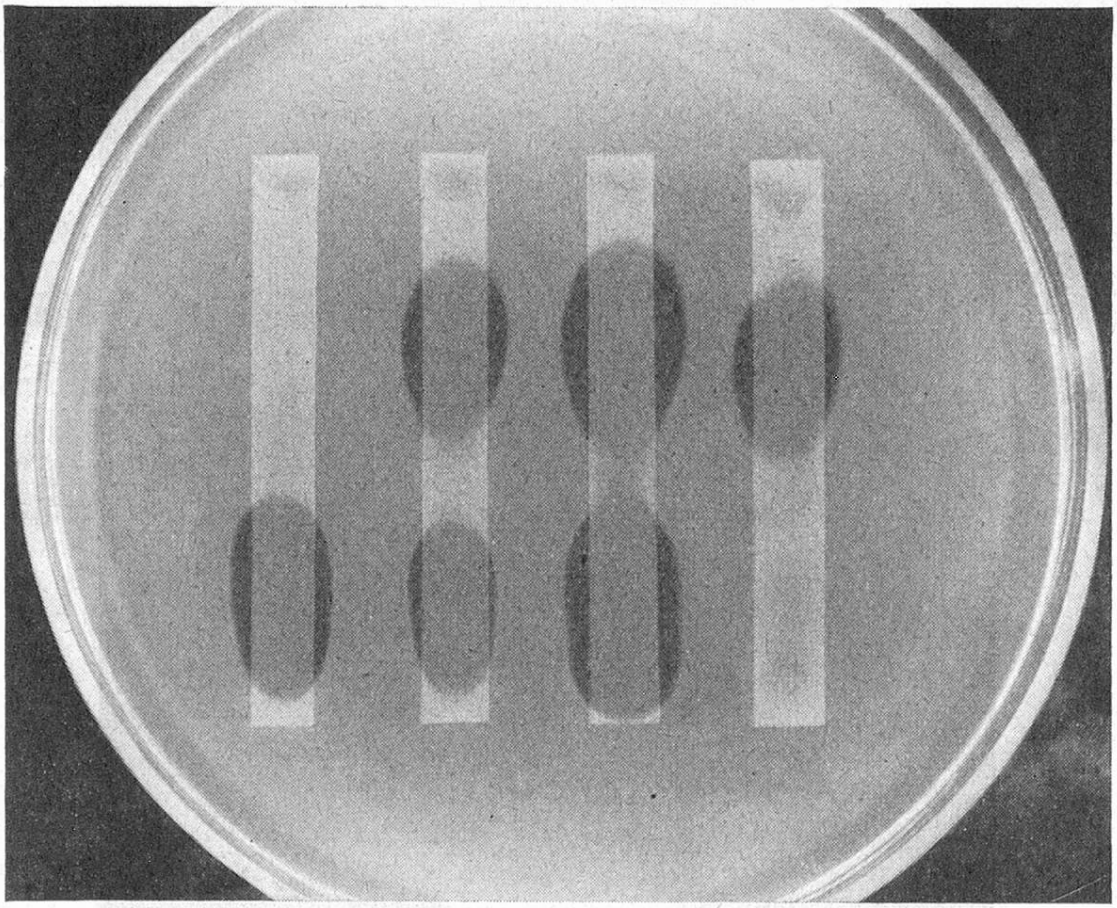


Abbildung 2: Trennung und Nachweis von Aureomycin und Terramycin (1, 3). Die Probe links enthält nur Terramycin, die rechts nur Aureomycin, während in den zwei mittleren beide Antibiotika nachweisbar sind.

a) *Aureomycin-Konzentrate*

Vor einiger Zeit erhielten wir zwei Konzentrate zur Analyse auf Aureomycin und bestimmten deren Gehalt nach mikrobiologischem Verfahren. In beiden Proben stellten wir eine deutliche Abweichung gegenüber der Deklaration fest (Tabelle 1).

Tabelle 1
Vergleich zwischen colorimetrischer und mikrobiologischer Aureomycinbestimmung

Probe Nr.	Sollgehalt	Colorimetrisch	Mikrobiologisch
39 828	44 g/kg	44,2 g/kg	35,9 g/kg ± 5 %
30 801	88 g/kg	94,0 g/kg	68,5 g/kg ± 5 %

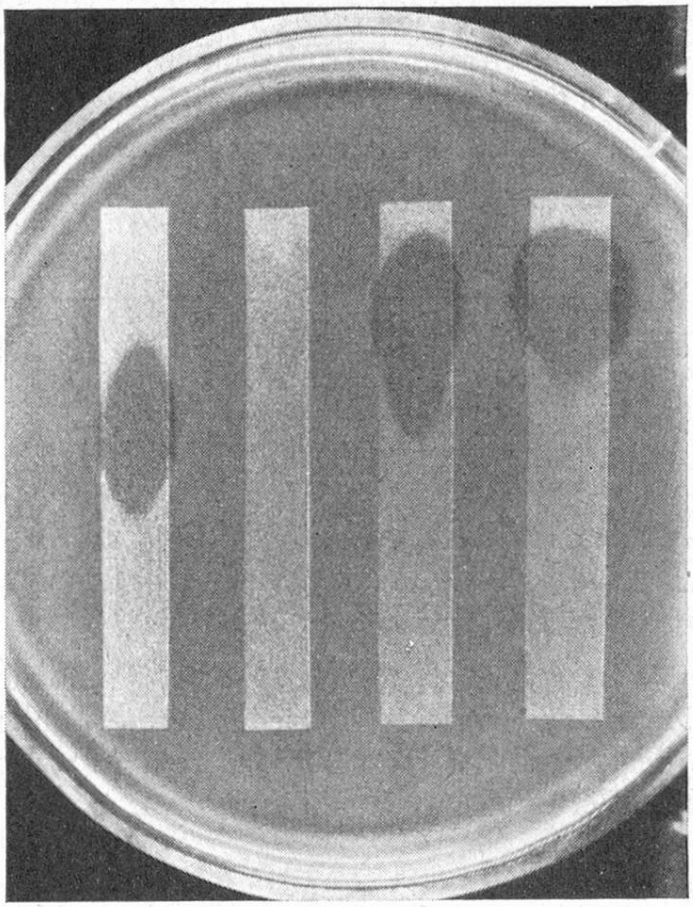


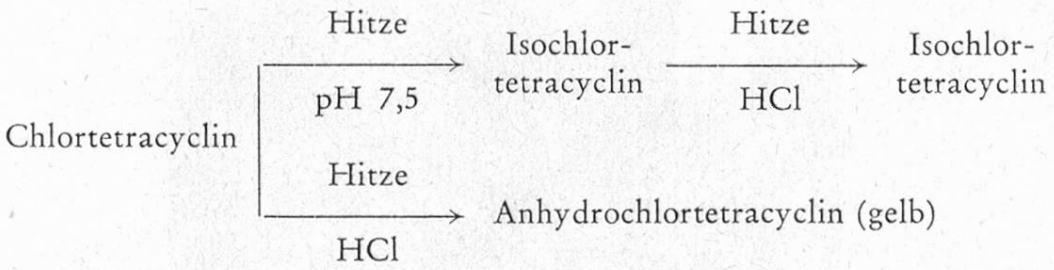
Abbildung 3: Nachweis der Macrolidantibiotika Tylosin, Oleandomycin und Spiramycin (in dieser Reihenfolge von links); Tetracycline geben keine Hemmzone (zweiter Streifen von links mit aureomycinhaltiger Futterprobe!) Papier MN 214. Laufmittel: 7 % $MgSO_4 . 7 H_2O$ und 2,5 % Methylaethylketon in dest. Wasser (4).

Da unsere Befunde angezweifelt wurden, mußten wir eine Erklärung für die Untergehalte finden; es ergab sich folgendes: Der Hersteller bestimmte den Gehalt nach der bekannten colorimetrischen Methode, die von *Chiccarelli* und Mitarbeiter (5) entwickelt wurde und auf den in Abbildung 4 dargestellten Reaktionsmechanismen beruht. Eine Kontrollanalyse unsererseits nach diesem Verfahren lieferte genau den deklarierten Gehalt. Die Differenz zwischen den beiden Methoden rührt wohl daher, daß mit dem colorimetrischen Verfahren offenbar von Natur aus vorhandene oder bei der Reaktion gebildete gelbe Farbstoffe miterfaßt werden, *die aber keine antibiotische Aktivität* besitzen. Das entscheidende Kriterium ist jedoch der *Gehalt an antibiotisch wirksamer Substanz;* dieser Gehalt läßt sich nur mikrobiologisch ermitteln.

Die Umstellung der Kontrolle beim Hersteller von der colorimetrischen auf die mikrobiologische Methode löste das Problem; spätere Analysen ergaben restlos gute Übereinstimmung mit dem Sollgehalt. Die vergleichsweise colorimetrisch ermittelten Werte liegen durchwegs beträchtlich höher (Tabelle 2). Bei Konzentraten unbekannten Gehaltes leistet das colorimetrische Verfahren aber immer noch gute Dienste und liefert uns rasch einen orientierenden Wert.

Abbildung 4
Colorimetrische Aureomycinbestimmung
(nach *Chiccarelli, Woolford* und *Trombitas)*

Reaktionsschema



Als *Faustregel* kann dann gelten:

Colorimetrischer Wert (g/kg) abzüglich 15—20 % gibt annähernd die mikrobiologische Aktivität (g/kg); vergleiche dazu die letzte Zahlenreihe in Tabelle 2, die zeigt, wie groß der Anteil der mikrobiologischen Aktivität ist, wenn der colorimetrisch ermittelte Wert gleich 100 % gesetzt wird.

Tabelle 2
Vergleich zwischen colorimetrischer und mikrobiologischer Aureomycinbestimmung

Probe Nr.	Sollgehalt	Colorimetrisch	Mikrobiologisch	
30 956	88 g/kg	102,9 g/kg	91,0 g/kg ± 5 %	88 %
31 215	44 g/kg	57,7 g/kg	47,7 g/kg ± 5 %	83 %
31 216	88 g/kg	113,7 g/kg	92,9 g/kg ± 5 %	82 %
31 953	44 g/kg	57,7 g/kg	46,5 g/kg ± 5 %	81 %
31 956	88 g/kg	107,6 g/kg	92,3 g/kg ± 5 %	86 %
32 164	44 g/kg	60,5 g/kg	49,7 g/kg ± 5 %	82 %
32 701	44 g/kg	56,3 g/kg	48,2 g/kg ± 5 %	86 %
32 780	88 g/kg	111,3 g/kg	96,3 g/kg ± 5 %	86 %

b) *Mineralstoffmischung* mit einem Sollgehalt von 1000 mg/kg Oxytetracyclin (Terramycin).

Sie enthält neben dem Antibiotikum folgende Komponenten: 45 % $CaCO_3$, 20 % Ca-phosphat, 14 % Knochenmehl, 10 % Kochsalz und Spurenelemente. Die Bestimmung des Terramycins erfolgte mikrobiologisch mit dem Plattendiffusionstest und *Bacillus cereus* als Testorganismus.

Tabelle 3
Terramycinbestimmung in einer Mineralstoffmischung

Extraktionsflüssigkeit	Gefundener Gehalt	
Salzsaures Methanol (98 ml Methanol + 2 ml HCl konz.)	686 mg/kg 693 mg/kg 702 mg/kg	694 mg/kg
Salzsaures Methanol + 500 mg ÄDTA. 4 Na		822 mg/kg
Salzsaures Methanol + 1000 mg ÄDTA. 4 Na	936 mg/kg 894 mg/kg	915 mg/kg

Die ermittelten Gehalte sind aus Tabelle 3 ersichtlich. Mit der normalen Extraktionsmethode findet man bloß 70 % des Sollwertes. Extrahiert man jedoch in Gegenwart steigender Mengen des Tetranatriumsalzes der Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTA. 4 Na) so verbessert sich das Ergebnis beträchtlich. Der hohe Gehalt der Mischung an Metallionen wie Ca, Mg, Fe, Zn stört die Bestimmung stark. Bekanntlich bilden die Tetracyclinantibiotika mit solchen Kationen charakteristische Komplexe; diese diffundieren wahrscheinlich weniger rasch im Nährboden und besitzen möglicherweise doch eine etwas geringere Aktivität als das freie Antibiotikum, was dann zu den beobachteten Untergehalten führt. Ein Zusatz von ÄDTA. 4 Na verhindert diese Störung weitgehend.

Zusammenfassung

Ein wirksame Kontrolle des Antibiotikumgehaltes der Mischfutter setzt voraus, daß wir in der Lage sind, die beigemischten Medikamente qualitativ und quantitativ zu erfassen. Mit Hilfe von drei verschiedenen Bakterienarten ist es möglich, in einem Mischfutter die Anwesenheit der heute in der Schweiz zugelassenen Antibiotika zu erkennen. Zu ihrer genauen Identifizierung eignen sich besonders papierchromatographische Verfahren mit anschließender Bioautographie der getrockneten Chromatogramme. An zwei Beispielen wird gezeigt, daß auch Konzentrate mit relativ hohem Antibiotikumgehalt bei der quantitativen Bestimmung Schwierigkeiten bereiten können und bestimmte Methoden nur beschränkt anwendbar sind.

Literatur

1. *Louis R.:* Mitt. Lebensm. Hyg., Bern **52**, 575, 1961.
2. *Louis R.:* Schweiz. Mühlen-Anzeiger Nr. 49, 1963.
3. *Selzer G. B.* und *Wright W. W.:* Antibiotics and Chemotherapy **7**, 292, 1957.
4. *Hamill R. L.* und Mitarb.: Antibiotics and Chemotherapy **11**, 328, 1961.
5. *Chiccarelli F. S.* und Mitarb.: J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 922, 1957.
6. *Marten G.:* Landwirtsch. Forsch. **17**, 209, 1964.

H. Baumgartner. (Aus der Eidg. milchwirtschaftlichen Versuchsanstalt Liebefeld-Bern. Direktor: Prof. Dr. *P. Kästli.*)

Die Färbung der Antibiotica für die Euterbehandlung

Die Antibiotica haben in der Behandlung aller Krankheiten, an denen eine Infektion beteiligt ist, ihren festen Platz. Sie sind sehr wirksam und gewebefreundlich und haben sich deshalb auch in der Behandlung der chronischen und akuten Euterentzündungen unserer Kühe hervorragend bewährt. Weil sie aber auch die Milchsäurekulturen abtöten, kommt es zu schweren Störungen bei der Milchverarbeitung, vor allem in der Käserei und der Joghurtfabrikation, sobald Milch in den Verkehr gelangt, die infolge einer Behandlung noch Antibioticareste enthält. Lebensmittelhygienisch ist selbstverständlich auch jede Beimischung von Antibiotica zur Konsummilch höchst unerwünscht. Deshalb ist die Milchablieferung aus behandelten Eutern verboten. Trotz der Vorschrift und verschiedener Aufklärungsaktionen kommt es aber immer wieder zu schweren Fabrikationsstörungen, weil diese Maßnahme nicht eingehalten wird. So meldet die bernische Zentralstelle für den milchwirtschaftlichen Kontroll- und Beratungsdienst, daß in den letzten zwei Jahren unter den 32 von der Sanktionskommission geahndeten Vergehen gegen das Milchlieferungsregulativ deren 21 die Ablieferung von antibioticahaltiger Milch betrafen. Die Milchwirtschaft drängt deshalb je länger desto mehr auf Maßnahmen, welche diese Fehlerquelle besser unter Kontrolle bringen.

Die Möglichkeiten dazu sind beschränkt. Der Einsatz von *penicillinfesten Kulturen* bewährt sich nicht. Die Zugabe von *Penicillinase* zur Milch ist teuer und beides schützt nur gegen eines der zahlreichen Antibiotica, die praktisch im Gebrauch stehen.

Einfach und zuverlässig, aber nicht lückenlos anwendbar, ist die systematische *Kontrolle* durch den Säuerungsversuch mit Joghurt.

Diese Kontrollmaßnahme kann wirksam ergänzt werden durch die *Farbmarkierung* der in der Mastitistherapie eingesetzten Medikamente. Ein Farbstoff ist aber zu diesem Zweck nur dann geeignet, wenn er

— haltbar ist, mindestens so lange wie das Antibioticum,
— sich gleichmäßig im Vehikel des Medikamentes verteilt,
— die Wirkung des Mittels nicht beeinträchtigt,
— ungiftig ist und reizlos für das Eutergewebe,
— keinen Einfluß ausübt auf das Fleisch von Kälbern und Schweinen, die mit der zurückbehaltenen Milch gefüttert werden, und schließlich
— intensiv genug ist, um die Milch zu kennzeichnen, soweit noch Medikament darin enthalten ist.

Geprüft wurden fluoreszierende Stoffe, Chlorophyll und Farben aus der Triphenylmethan-Gruppe. Das sogenannte Food Green Nr. 4 aus der letztgenannten Reihe hat die günstigsten Eigenschaften. Nach *Høgh* (1962) haben sich damit zubereitete Penicillinpräparate in einem dänischen Großversuch gut bewährt.

Nach *Feagan* (1964) brachte der im Staate Viktoria, Australien, gesetzlich vorgeschriebene Farbstoffzusatz zu Mastitismitteln eine Ausschaltung der Schadenfälle.

In der Schweiz haben nun auf Grund dieser Ergebnisse und der Versuche im Liebefeld (*Kästli* 1962, *Müller* 1962, *Wetli* 1963, *Fritsche* 1964) das Gesundheits- und Veterinäramt und die Milchkommission einen Aufruf erlassen, der die Tierärzte ersucht, für die Euterbehandlung nur noch gefärbte Antibioticapräparate abzugeben. Wir hoffen, daß wir damit dem lebensmittelhygienischen und milchtechnischen Fehler entgegentreten können, müssen aber wissen, welche Möglichkeiten und Grenzen diese Maßnahme hat.

Zu beachten sind folgende drei Faktoren:

1. *Die Farbmenge,* die wir in das Medikament hineinbringen, ist begrenzt. Pro dosi sind bis heute maximal 200 mg eingesetzt worden.

2. Die *Farbkonzentration* in der Milch der behandelten Kühe wird bei einer im ausgemolkenen Euter verbleibenden Restmilchmenge von 20 % bei jeder Melkzeit mindestens 5 mal schwächer. Weiter verdünnt wird die Farbe durch Vermischen der Viertelmilch mit der übrigen Milch des Euters und beim Eingießen in die Kanne mit dem Sekret von maximal 9 anderen Kühen. So kommt ein weiterer 4-, respektive 40facher Abfall zustande.

3. Der Antibioticumgehalt vermindert sich rascher als die Färbung der Milch, weil das Medikament vom Gewebe resorbiert wird, die Farbe aber nicht.

Für die Praxis heißt das:

Die Farbe verschwindet je nach der Milchergiebigkeit der behandelten Kuh innert 3 bis 6 Melkzeiten aus der Viertelmilch. Einen Begriff dafür gibt die Abbildung 1.

Die widerrechtliche Beimischung der beiden ersten — gefährlichsten — Gemelke kann bei der Milchannahme festgestellt werden.

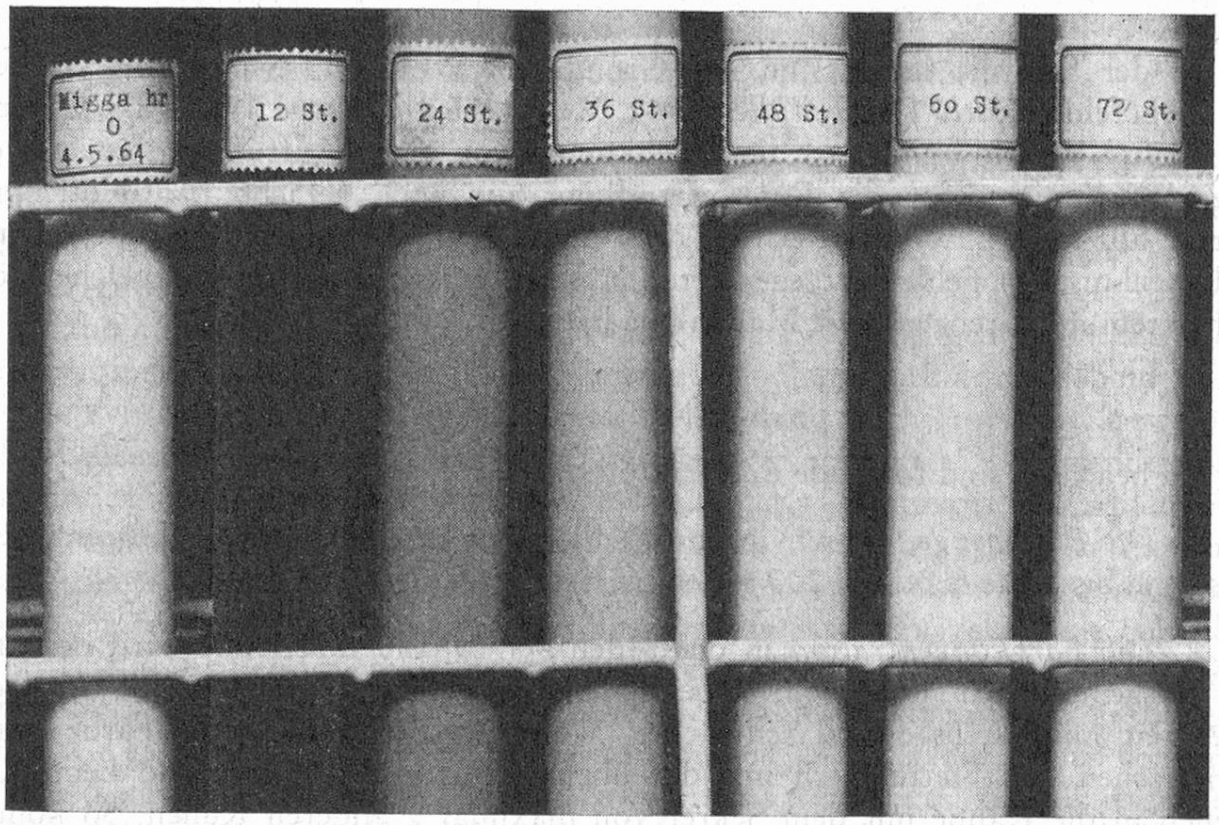
Der Farbzusatz allein bietet somit nicht Gewähr, daß die Milchsperre von 4 Tagen über die Behandlung hinaus kontrollierbar ist. Die entsprechende Vorschrift des Milchlieferungsregulativs bleibt aber — wenigstens vorläufig — in Kraft.

Eine Reduktion dieser für den Bauern wirtschaftlich bedeutsamen Minimalzeit wird geprüft werden können, wenn einmal genügend Praxiserfahrungen mit gefärbten Antibiotica vorliegen.

Die Voraussetzung dazu ist, daß die Medikamente folgenden Ansprüchen genügen:

Die Antibioticummenge muß der Farbmenge entsprechen, d. h. sie darf nicht zu hoch sein. Das widerspricht der allgemeinenen Tendenz, sehr hohe Mengen

Abbildung 1



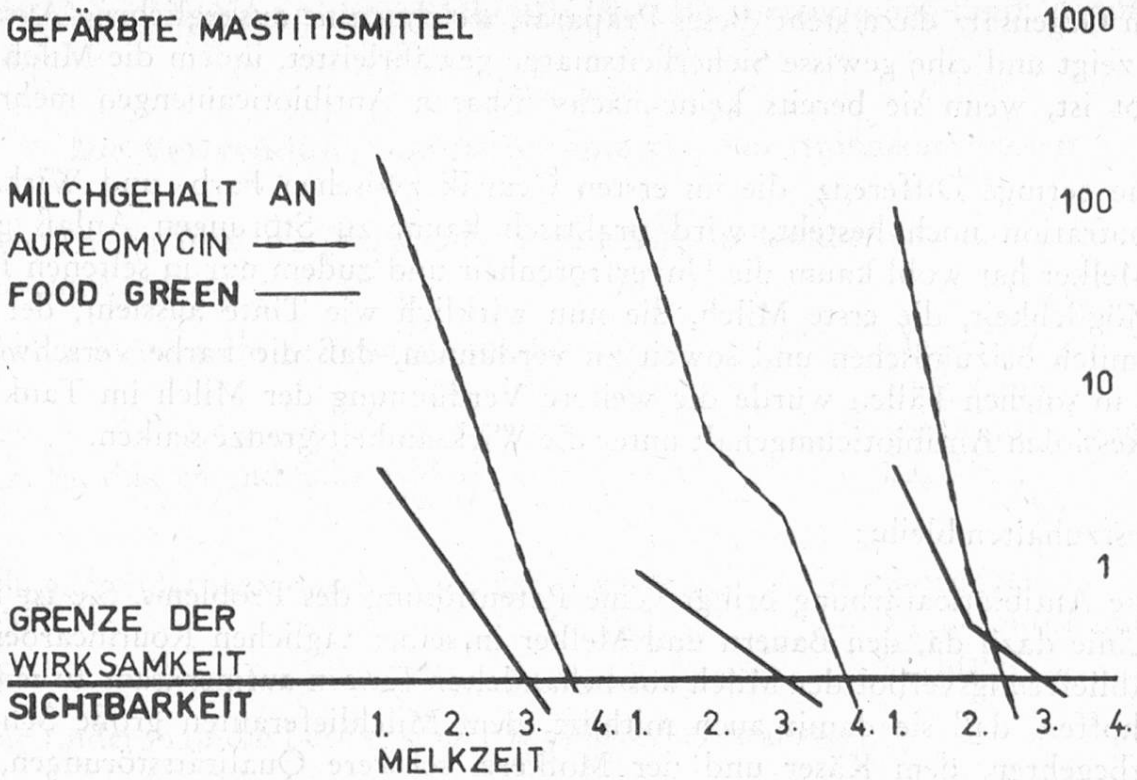
Verfärbung der ersten Gemelke nach der Behandlung mit einem Penicillin/Food Green-Präparat.

Antibiotica zu verwenden. Für den lokalen Einsatz im Euter sind aber sicher die der Farbmenge entsprechenden Dosen genügend groß. Eine Steigerung erhöht die Heilungsziffer nicht, wohl aber eine mehrmals wiederholte Applikation.

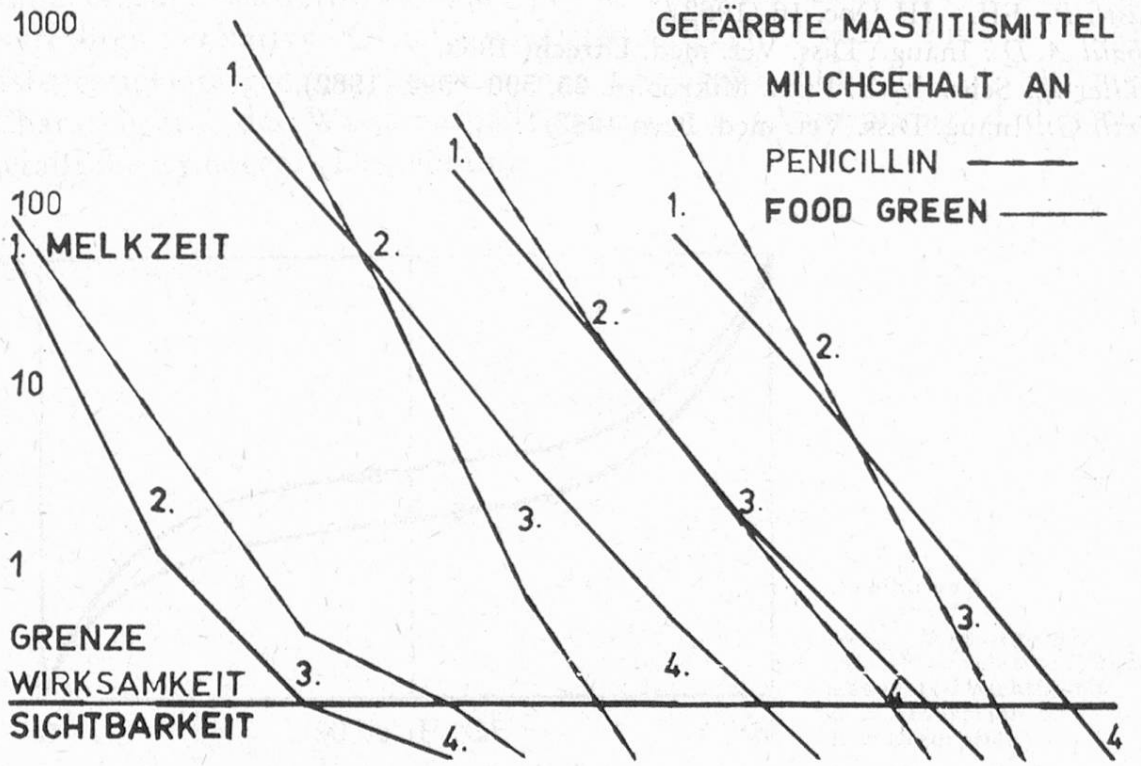
Das Präparat darf keine resorptions- und ausscheidungsverzögernden Vehikelzusätze enthalten, d. h. im Gewebe keine Depots bilden. Leichtlösliche Präparate dringen aber auch besser in die Krankheitsherde ein und sind deshalb therapeutisch erfolgreicher. Demgegenüber konnte *Khalil* (1963) zeigen, daß Depotpräparate während Wochen zur Ausscheidung von Farbpartikeln, aber damit auch von Antibioticaspuren führen, was natürlich milchtechnisch und -hygienisch sehr unerwünscht ist.

Die erwähnten, mit der Antibioticafärbung notwendigerweise verbundenen Eigenschaften werden in den USA von den Mastitismitteln gesetzlich verlangt. Damit allein konnten die in diesem Lande früher sehr stark verbreiteten Behandlungsschäden wesentlich eingedämmt werden.

Die Verhältnisse werden illustriert durch die Ausscheidungskurven von Farbe und Antibioticum von zwei Präparaten innerhalb der ersten vier Melkzeiten nach der Behandlung.



Der Gehalt an beiden Komponenten sinkt dank des raschen Abfalls der Antibioticumlinie ungefähr zur gleichen Zeit unter die Nachweisgrenze. Im ersten Gemelk ist aber bei einer Verdünnung bis zum Farbverlust immer noch die 30-, 50- oder 100fache, für die Hemmung von Milchsäurebakterien nötige Wirksftoffkonzentration vorhanden. Aus diesem Grunde wurde die Herstellerfirma ersucht, die Antibioticumdosis herabzusetzen oder die Farbmenge zu erhöhen.



Im Gegensatz dazu steht dieses Präparat, welches eine ausgeglichene Ausscheidung zeigt und eine gewisse Sicherheitsmarge gewährleistet, indem die Milch noch gefärbt ist, wenn sie bereits keine nachweisbaren Antibioticamengen mehr enthält.

Die geringe Differenz, die im ersten Gemelk zwischen Farb- und Wirkstoffkonzentration noch besteht, wird praktisch kaum zu Störungen Anlaß geben. Der Melker hat wohl kaum die Unverfrorenheit und zudem nur in seltenen Fällen die Möglichkeit, die erste Milch, die nun wirklich wie Tinte aussieht, der Verkehrsmilch beizumischen und soweit zu verdünnen, daß die Farbe verschwindet. Auch in solchen Fällen würde die weitere Verdünnung der Milch im Tank oder Käsekessi den Antibioticumgehalt unter die Wirksamkeitsgrenze senken.

Festzuhalten bleibt:

Die Antibioticafärbung bringt keine Patentlösung des Problems. Sie ist in erster Linie dazu da, den Bauern und Melker in seiner täglichen Routinearbeit auf das Ablieferungsverbot der Milch aus behandelten Eutern aufmerksam zu machen. Wir hoffen, daß sie damit auch mithilft, dem Milchlieferanten große Schadenersatzbegehren, dem Käser und der Molkerei schwere Qualitätsstörungen, dem Tierarzt Haftpflichtansprüche und dem Käserei- und Lebensmittelinspektor die Einleitung unliebsamer Strafverfahren zu ersparen.

Literatur

1. *Feagan J. T.:* Aust. J. Dairy Techn. **19**, 76—80 (1964).
2. *Fritsche J. B.:* Inaug. Diss. Vet. med. Bern 1964.
3. *Høgh P.:* Acta vet. scand. **3**, 51 (1962).
4. *Kästli P.:* FIL - III Doc. 16 (1962).
5. *Khalil A. D.:* Inaug.: Diss. Vet. med. Utrecht 1963.
6. *Müller E.:* Schweiz. Z. Path. Mikrobiol. **25**, 590—592 (1962).
7. *Wetli G.:* Inaug. Diss. Vet. med. Bern 1963.

K. Gröninger, SINA Aktiengesellschaft für Instrumentierung und Automatik, Zürich:

Die Verwendung und Aufnahme von Sorptionsisothermen

Das Thema über die Verwendung von Sorptionsisothermen läßt sich in drei Fragen umwandeln

— weches ist die richtige Feuchtigkeit bei der
— Herstellung,
— Verarbeitung,
— Verpackung und
— Lagerung

von Produkten und Substanzen?

— wie vermeidet man durch Feuchtigkeit verursachte
— Störungen
— Verderbnisse und
— Verluste?

— wie findet man die Lösung dieser Fragen sicher und rasch?

Die gewünschte Antwort geben die Sorptionsisothermen der jeweiligen Produkte.

Was ist die Sorptionsisotherme?

Es ist die *Aussage über das Wasseraufnahme- oder -abgabevermögen* einer Substanz. Indem man die Gewichtszunahme oder -abnahme der Substanz aufträgt über der relativen Feuchtigkeit, die durch das Wasser an der Oberfläche der Substanz erzeugt wird (in Zusammenhang mit dem nachfolgend beschriebenen Meßverfahren «relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit» oder einfach «Gleichgewichtsfeuchtigkeit» genannt), kommt man zur Grafik Abbildung 1: Kurve a zeigt die Charakteristik des Wasseraufnahmevermögens (Absorption), d diejenige des Wasserabgabevermögens (Desorption).

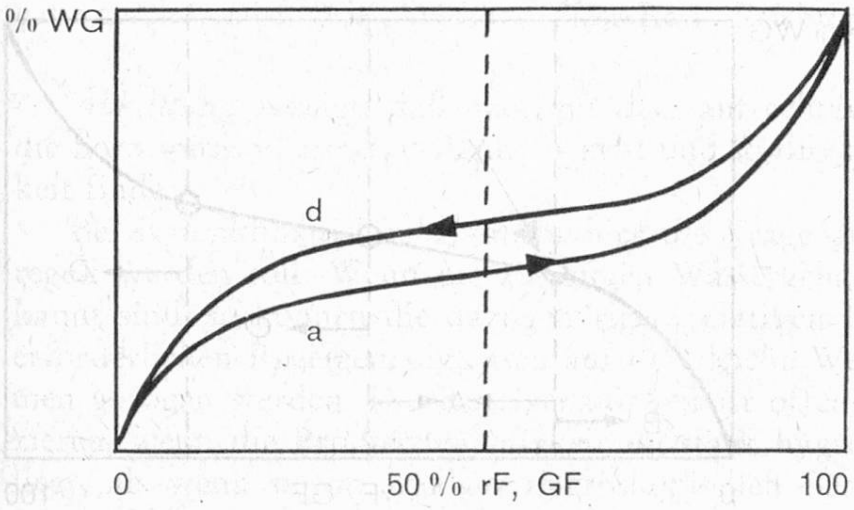


Abbildung 1

WG = Wassergehalt
rF, GF = relative Gleichgewichts-Feuchtigkeit
a = Absorption
b = Desorption

Nachfolgend beschränken sich die Erläuterungen auf die für Trocknungsprozesse repräsentative Desorption (die Absorption ist analog zu interpretieren). Aus Abbildung 2 wird ersichtlich, daß der gleiche Wassergehalt mit zunehmender Substanztemperatur zunehmende relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit erzeugt.

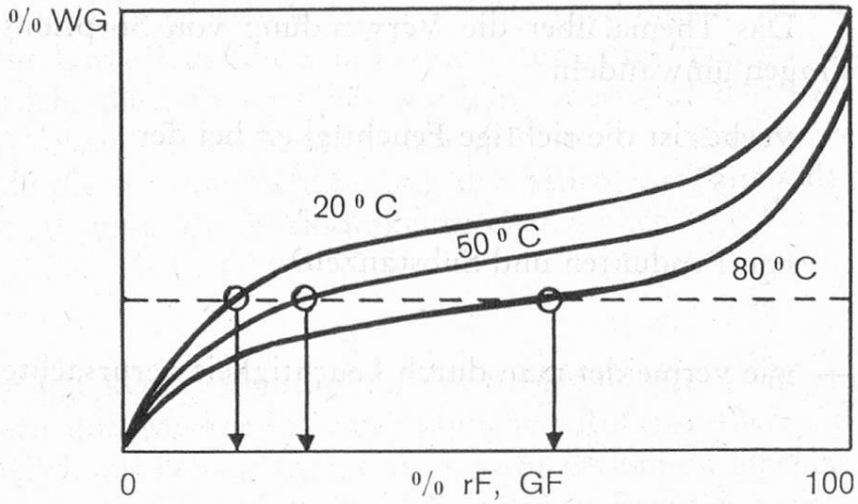


Abbildung 2

Sorptionsisothermen bei verschiedenen Temperaturen.

Nachfolgende sechs Beispiele sollen die Bedeutung der Sorptionsisothermen erläutern

1. Beispiel (vgl. auch Abbildung 3):

Welche Feuchtigkeit soll ein Produkt haben, damit es nicht verdirbt?

Es ist bekannt, daß bei Lebensmitteln nichtoxydative Verderbnis weitgehend nur im Bereich D, bei hoher Feuchtigkeit, stattfinden. Enzymatische Reaktionen kommen nur im Bereich C vor. Im Bereich B besteht erhöhte Gefahr von Oxydation durch die Luft und irreversibler Veränderungen kolloidchemischer Natur.

Für die optimale Feuchtigkeit bleibt Bereich A mit Bevorzugung von Punkt X, wenn Bräunungsreaktionen zu befürchten sind.

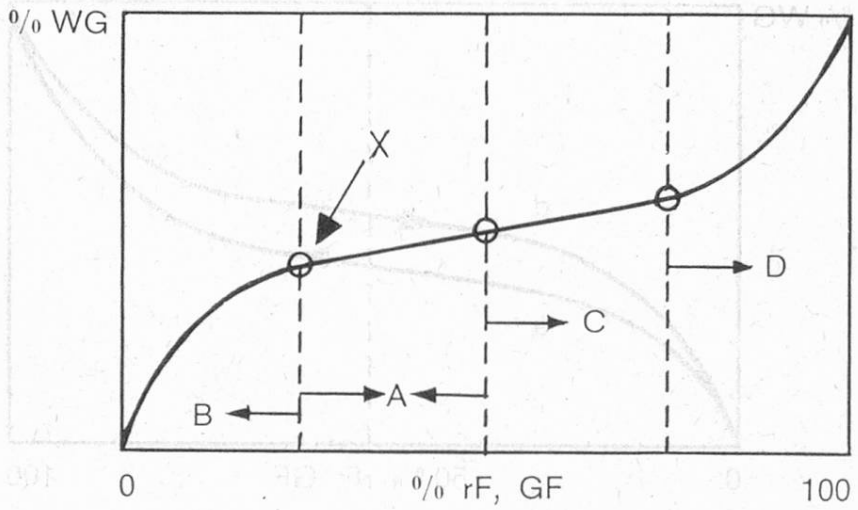


Abbildung 3 zum Beispiel 1:

Der verderbnisfreie Bereich A mit Bevorzugung von Punkt X.

2. Beispiel (vgl. auch Abbildung 4):

Davon ausgehend, daß sich die technologischen Eigenschaften eines Produktes mit dem Wassergehalt verändern, stellt sich die Frage: Welche Feuchtigkeit soll ein Produkt für größtmögliche Stabilität haben?

Abbildung 4 zeigt, daß sie, wenn immer möglich, zwischen A und B im flachen Bereich liegen soll, wo die Hygrokopizität der Substanz am kleinsten ist; denn hier wird auch eine große Veränderung der Umgebungsfeuchtigkeit nur eine kleine Wassergehaltsänderung im Produkt hervorrufen.

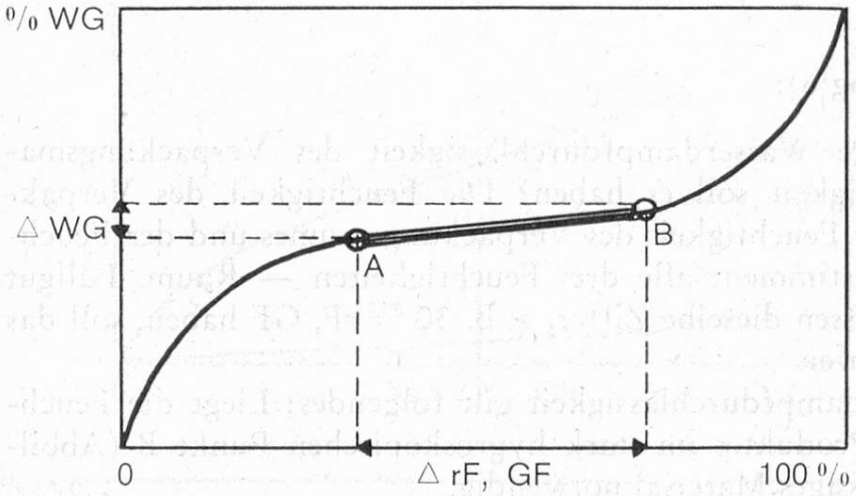


Abbildung 4 zum Beispiel 2:

A—B = Bereich größter Stabilität der technologischen Eigenschaften.

3. Beispiel (vgl. Abbildung 5):

Wie muß das Klima in Verarbeitungs-, Abpack-, Transport- und Lagerräumen festgelegt werden, so, daß das Produkt seine gewünschten Eigenschaften behält?

Die Raumfeuchtigkeit muß mit der Produktfeuchtigkeit so in Übereinstimmung gebracht werden, daß das Produkt vor Wasseraufnahme oder Wasserabgabe geschützt ist. Wie aber kann diese Raumfeuchtigkeit bestimmt werden?

Abbildung 5 zeigt, daß man mit dem aufrechtzuerhaltenden Wassergehalt in die Sorptionsisotherme zu Punkt A geht und so direkt die gesuchte Raumfeuchtigkeit findet.

Bei Raumklimatisierung taucht hier die Frage auf, wie genau das Klima geregelt werden soll. Wenn die zulässigen Wassergehaltsgrenzen des Produktes bekannt sind, so können die dazugehörigen relativen Feuchtigkeiten und damit die erforderlichen Regelgenauigkeiten auf die gleiche Weise aus den Sorptionsisothermen gezogen werden. Die Regelgenauigkeit ist offensichtlich rigoroser zu spezifizieren, wenn die Produktfeuchtigkeit im stark hygroskopischen Bereich Punkt B liegt, als wenn sie im weniger hygroskopischen Bereich Punkt A zu finden ist.

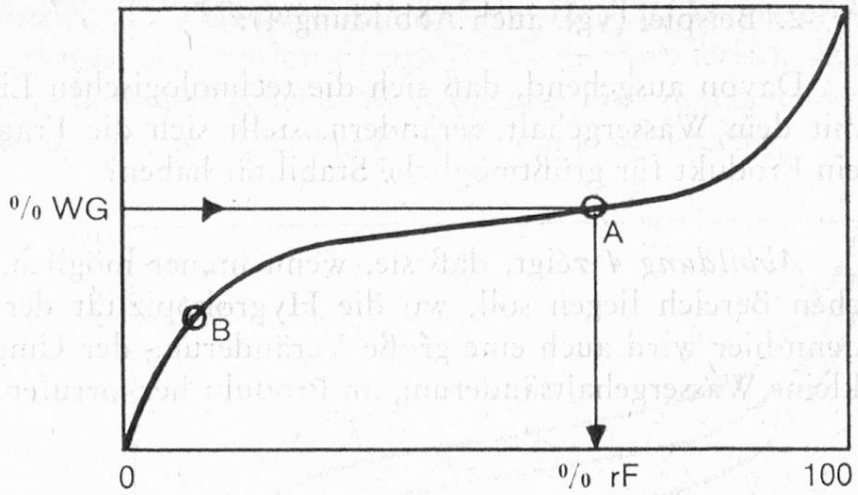


Abbildung 5 zum Beispiel 3:

Die richtige Raumfeuchtigkeit, aus den Sorptionsisothermen herauszulesen.

4. Beispiel (vgl. Abbildung 6):

Welches ist die zulässige Wasserdampfdurchlässigkeit des Verpackungsmaterials? Und welche Feuchtigkeit soll es haben? Die Feuchtigkeit des Verpakkungsmateriales muß mit der Feuchtigkeit des Verpackungsraumes und der Feuchtigkeit des Füllgutes übereinstimmen; alle drei Feuchtigkeiten — Raum, Füllgut und Verpackungsfolie — müssen dieselbe Ziffer, z. B. 30 % rF, GF haben, soll das Abpacken störungsfrei verlaufen.

Für die zulässige Wasserdampfdurchlässigkeit gilt folgendes: Liegt die Feuchtigkeit des abzupackenden Produktes im stark hygroskopischen Punkt B (Abbildung 6), ist teures undurchlässiges Material notwendig.

Im Vergleich dazu ist für Punkt A die Durchlässigkeit unkritisch, denn das Produkt erträgt größere Feuchtigkeitsschwankungen. (Das gleiche gilt auch für Verschlüsse!)

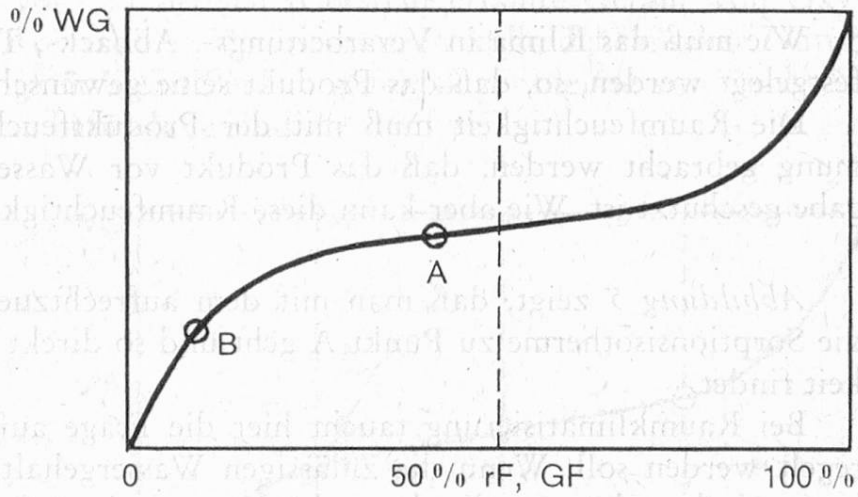


Abbildung 6 zum Beispiel 4:

Zur Wahl des Verpackungsmaterials. Das Produkt ist bis A wenig, bis B stark hygroskopisch.

5. Beispiel (vgl. Abbildungen 7 und 8):

Bei der Entwicklung eines neuen Produktes soll die Wahl der Füllstoffe auch vom Standpunkt der hygroskopischen Eigenschaften des Endproduktes betrachtet

werden. Bei Produkt A, gemäß *Abbildung 7*, werden sicher weniger Schwierigkeiten auftauchen als bei Produkt B (es sei denn, das Produkt werde ausschließlich in tropisch-feuchte Klimata geliefert). Bei systematischem Vorgehen wird man nun aber nicht nur das Fertigprodukt prüfen, sondern zuerst die Sorptionsisothermen der möglichen Komponenten und Füllstoffe aufnehmen. Man wird denjenigen Füllstoff wählen, der im Arbeitsbereich der Wirksubstanz minimale Hygroskopizität hat, also F1, gemäß *Abbildung 8*, wenn φ die optimale Feuchtigkeit der Wirksubstanz W ist. Man beachte, daß W und F dieselbe Gleichgewichtsfeuchtigkeit haben, bei ganz verschiedenen Wassergehalten.

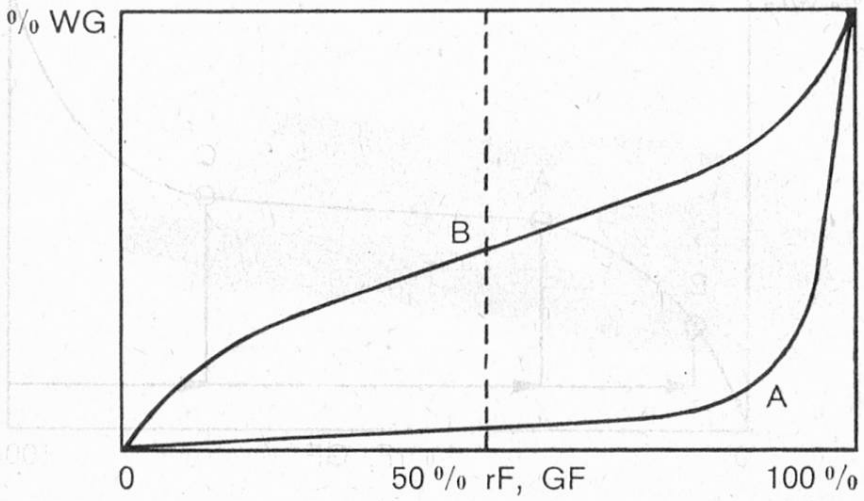


Abbildung 7 zum Beispiel 5:

Welches Produkt wählen Sie?
A unter 80 % weniger, B unter 80 % stärker hygroskopisch.

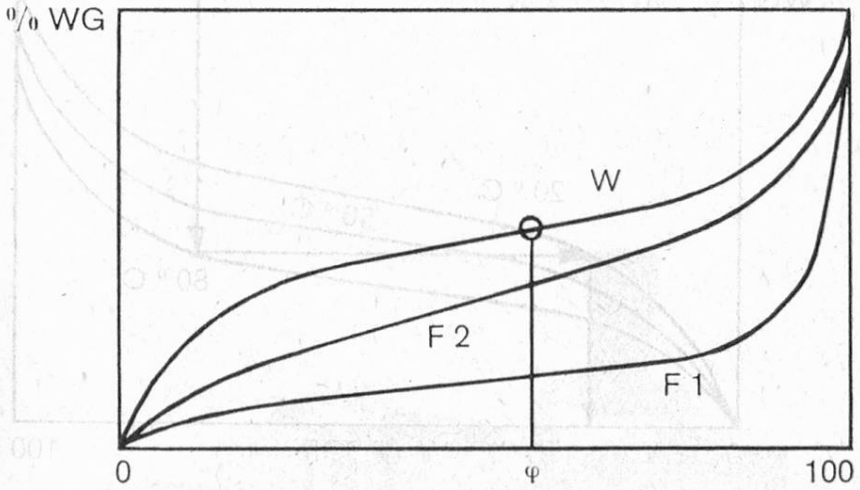


Abbildung 8 zum Beispiel 5:

Welchen Füllstoff wählen Sie?
W = Wirkstoff
F1, F2 = Füllstoffe
φ = Arbeitspunkt des Wirkstoffes (und demzufolge auch der Füllstoffe).

6. Beispiel (vgl. Abbildungen 9 und 10):

Angenommen, die Restfeuchtigkeit eines Produktes werde mit einem Trockner, unabhängig von obigen Betrachtungen, eingestellt. Wie müßten nun Feuchtigkeit und Betriebsbedingungen für den Trockner gewählt werden?

Die Sorptionsisotherme gibt über die Wirtschaftlichkeit einer Trocknung qualitative Auskunft. Die nötige Trocknerleistung kann, ebenfalls qualitativ, an der Wassergehaltsskala abgeschätzt, die erzielte Wirkung auf der rF, GF-Skala abgelesen werden. Punkt C von Abbildung 9 mit ca. 80 % wird sicher zu feucht

sein, mit sehr kleiner Leistungszugabe des Trockners ist mit Punkt A ein besseres und stabileres Produkt zu erzielen. Punkt B hingegen verlangt wieder mehr Leistung, abgesehen davon, daß B erneut zu A hinaufrutschen wird, wenn das Produkt einem normalen Raumklima ausgesetzt wird. Verschwendung an Trocknerleistung!

Zum Schluß sollte bedacht werden, daß das getrocknete Produkt, wenn es abgekühlt ist, eine andere Gleichgewichtsfeuchtigkeit aufweist als im warmen Zustand. Abbildung 10 zeigt wieder, wie informativ die Sorptionsisotherme ist.

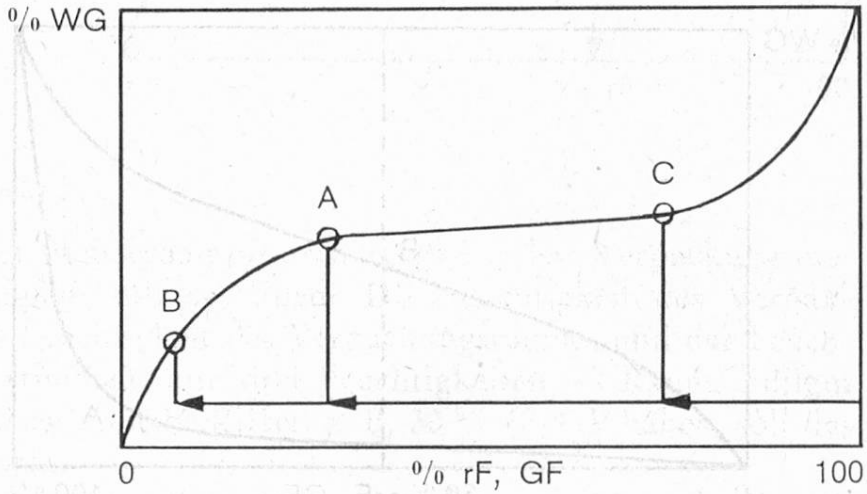


Abbildung 9 zum Beispiel 6:

Wo hat die Trocknerleistung optimalen Nutzen?

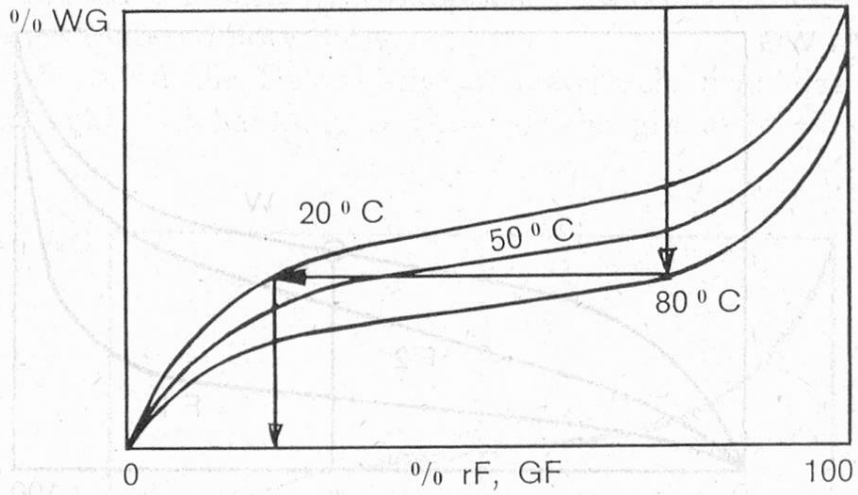


Abbildung 10 zum Beispiel 6:

Warmes und kaltes Produkt haben ungleiche relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit.

Wie werden Sorptionsisothermen aufgenommen? Wie wird die Aufgabe gemeistert, wenn das Resultat rasch erfaßt oder viele Substanzen geprüft werden sollen?

Da ist zunächst der einfache Fall, wo *ein* Punkt der Sorptionsisotherme bestimmt werden muß, wo der Wassergehalt festliegt und man lediglich die zugehörige relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit bestimmt. Dies kommt auf eine einfache Feuchtigkeitsmessung mit dem equi-HYGRO-SCOPE heraus, wie sie in *Abbildung 11* aufgeführt ist. Die Meßschale wird mit der Substanz gefüllt und mit dem Feuchtigkeitsgeber mittels einer halben Drehung hermetisch abgeschlossen. Nach

1 bis 3 Minuten kann das Resultat am anzeigenden SINA-SCOPE abgelesen werden.

Diese Messung ist die Grundlage für den Fall der Aufnahme der ganzen Sorptionsisotherme.

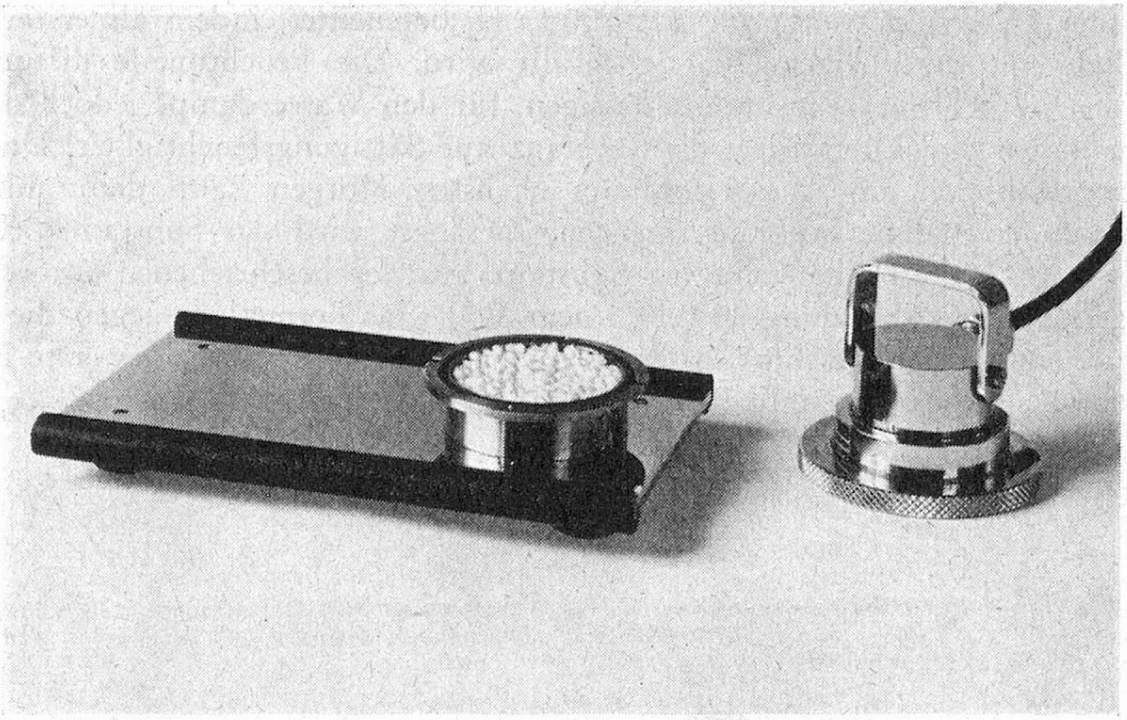


Abbildung 11. Einzelprobenmessung.

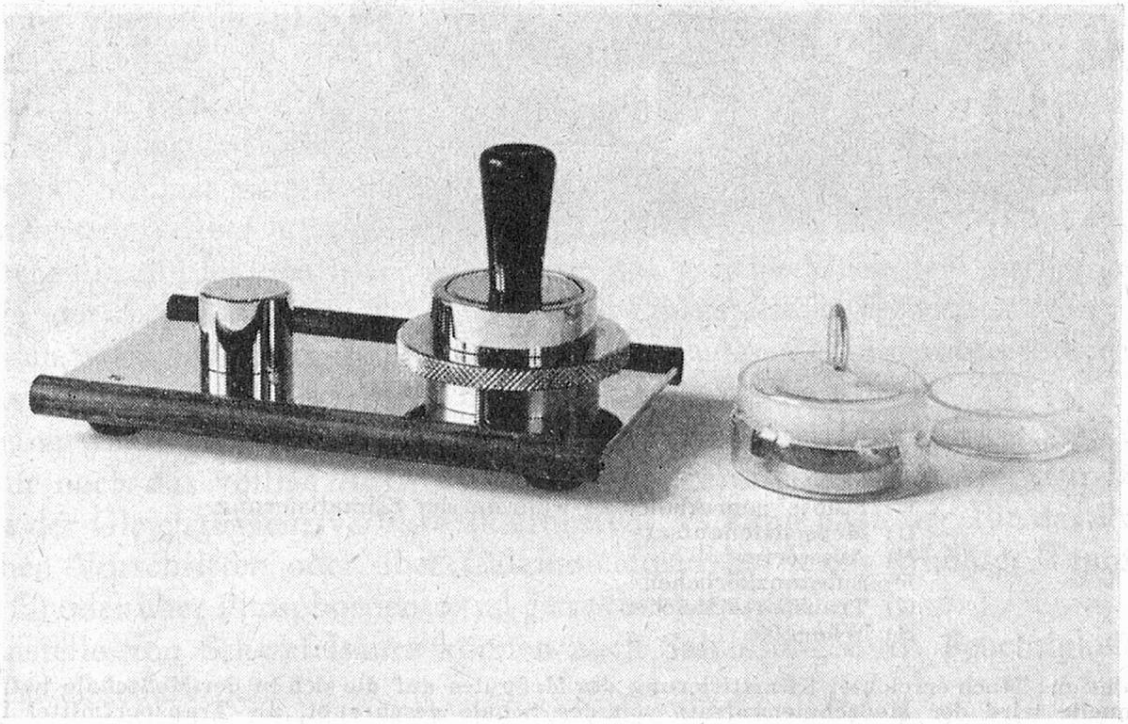


Abbildung 12
Anordnung der Sorptionsisothermeneinrichtung bei der Meßgutklimatisierung auf 100 % rF, GF.

Die Einrichtung, unter Abbildung 12, 13 und 14, ist äußerlich und dem Prinzip nach ähnlich: In die Meßschale wird diesmal eine Feuchtquelle gebracht und hermetisch mit der zu untersuchenden Substanz abgeschlossen. Die Substanz ist im Substanzkörbchen untergebracht, das direkt über der Feuchtquelle liegt. Ein Stöpsel schließt das Ganze ab (Abbildung 12). So wird das Produkt zur Aufnahme der Desorptionsisotherme auf 100 % rF befeuchtet, indem als erste Stufe die Schale mit destilliertem Wasser gefüllt wird. Die Feuchtquelle diffundiert durch den für die Substanz undurchlässigen, für den Wasserdampf jedoch durchlässigen Boden und klimatisiert die Substanz auf Sättigungsfeuchtigkeit. Dies geschieht gewöhnlich am Abend und am nächsten Morgen kann dann mit der eigentlichen Aufnahme begonnen werden. Zunächst wird das Substanzkörbchen mit der auf 100 % rF befeuchteten Substanz aus der beschriebenen Anordnung herausgenommen (Abbildung 13), in einem Wägeglas hermetisch gegen die Umgebungsfeuchtigkeit abgeschlossen, das Ganze gewogen und damit der erste Punkt der Sorptionsisotherme, nämlich 100 % rF, x % WG bestimmt.

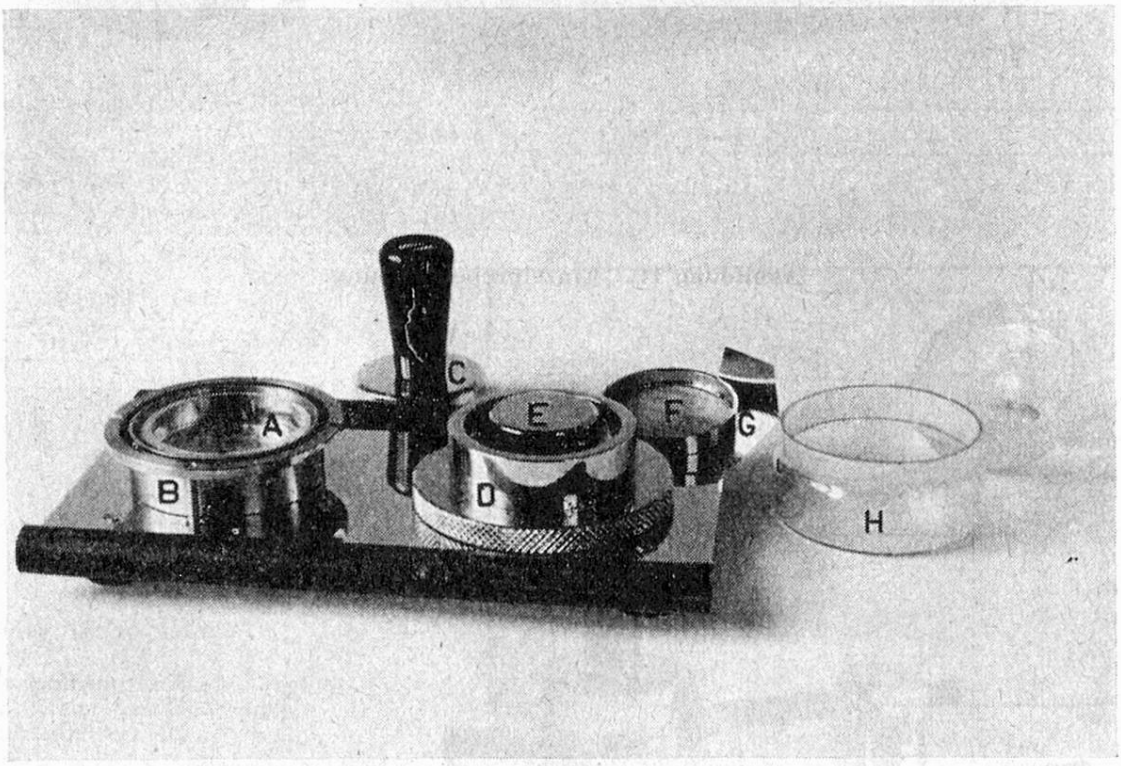


Abbildung 13

A) Feuchtquelle
B) Meßschale
C) Stöpsel zum Abdichten während der Klimatisierung
D) Meßschalenaufsatz
E) Auswerfer
F) Substanzkörbchen
G) Transportlöffelchen
H) Wägeglas

Manipulation: Nach erreichter Klimatisierung des Meßgutes auf die sich in der Meßschale befindliche Feuchtquelle wird der Meßschalenaufsatz von der Schale geschraubt, als Transportmittel für das Substanzkörbchen benutzt und mitsamt diesem über den Auswerfer gestülpt. Der Auswerfer hebt dabei das Körbchen aus dem Meßschalenaufsatz, worauf dieses mittels des Löffelchens in das Wägeglas gebracht werden kann.

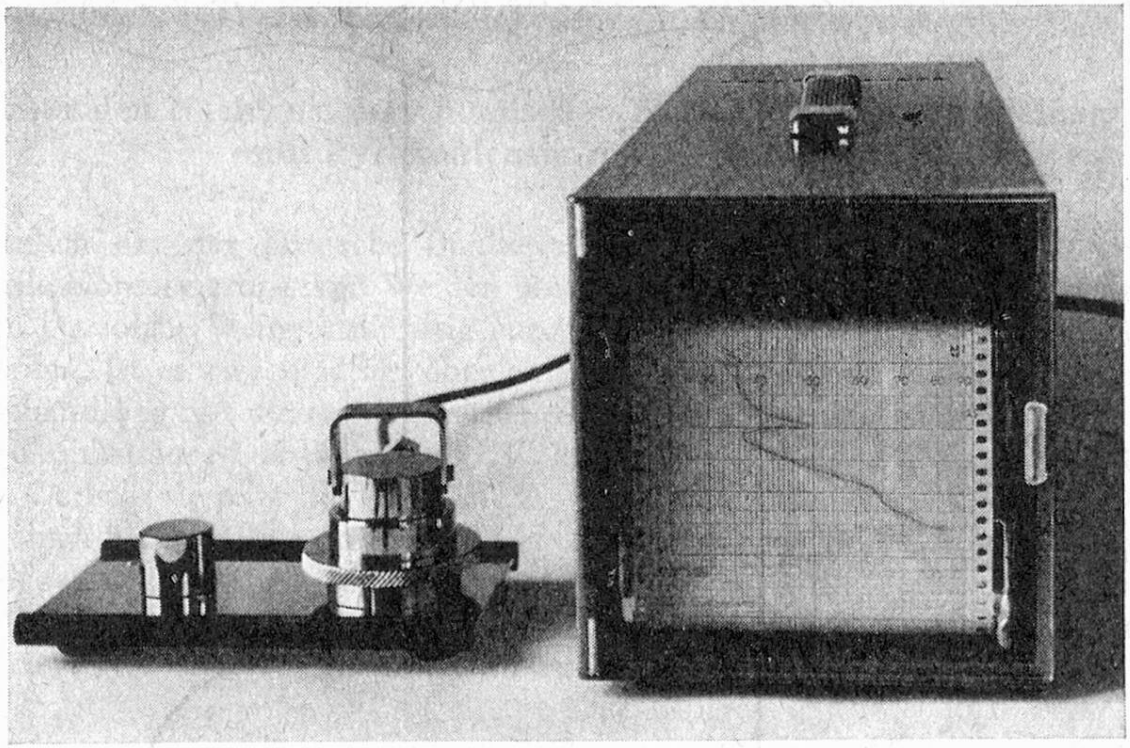


Abbildung 14

Anordnung der Sorptionsisothermeneinrichtung bei der Meßgutklimatisierung auf die sich in der Meßschale befindliche Feuchtquelle, mit laufender Registrierung.

Darnach wird das Substanzkörbchen über die zweite Meßschale gebracht, in welcher vortitrierte Schwefelsäure entsprechend einer gewünschten Feuchtigkeitseinstellung, z. B. 90 % rF, vorbereitet ist. Abgeschlossen wird diese Einrichtung jetzt mit einem equi-HYGRO-SCOPE-Feuchtigkeitsgeber, dessen Feuchtigkeitsanzeige auf einem SINA-SCOPE-Schreiber abgebildet wird (Abbildung 14). Allmählich wird sich in diesem kleinen hermetisch abgeschlossenen Meßraum ungefähr die Feuchtigkeit der Schwefelsäure einstellen, wobei die wirkliche Substanzfeuchtigkeit immer vom SINA-SCOPE angezeigt wird. Abbildung 15 zeigt einen Registrierstreifenausschnitt, auf welchem ersichtlich ist, wann das Produkt von der Feuchtquelle durchklimatisiert ist. Indem auf gleiche Weise wie vorher auf der Waage der bei dieser neuen Feuchtigkeit aufgetretene Gewichtsverlust x — y gemessen wird, hat man schon den zweiten Punkt der Sorptionsisotherme gewonnen.

Dann wiederholt man dasselbe die ganze Stufenleiter hinunter bis zum Punkt, wo nur noch das völlige Austrocknen der Substanz übrigbleibt, um den Bezugspunkt der Gleichgewichtsverluste zu ermitteln. Es kann nach den für das Produkt üblichen Vorschriften oder über Calziumchlorid bei leicht erhöhter Temperatur (50 ° C) oder über Phosphorpentoxyd getrocknet werden.

Anstelle von Schwefelsäure können auch Salzlösungen als Feuchtigkeitsquellen verwendet werden.

Der entscheidende Vorteil dieser Methode ist die *Sicherheit* über das gefundene Resultat und die *Raschheit* zur Aufnahme der Sorptionsisotherme. Sicherheit,

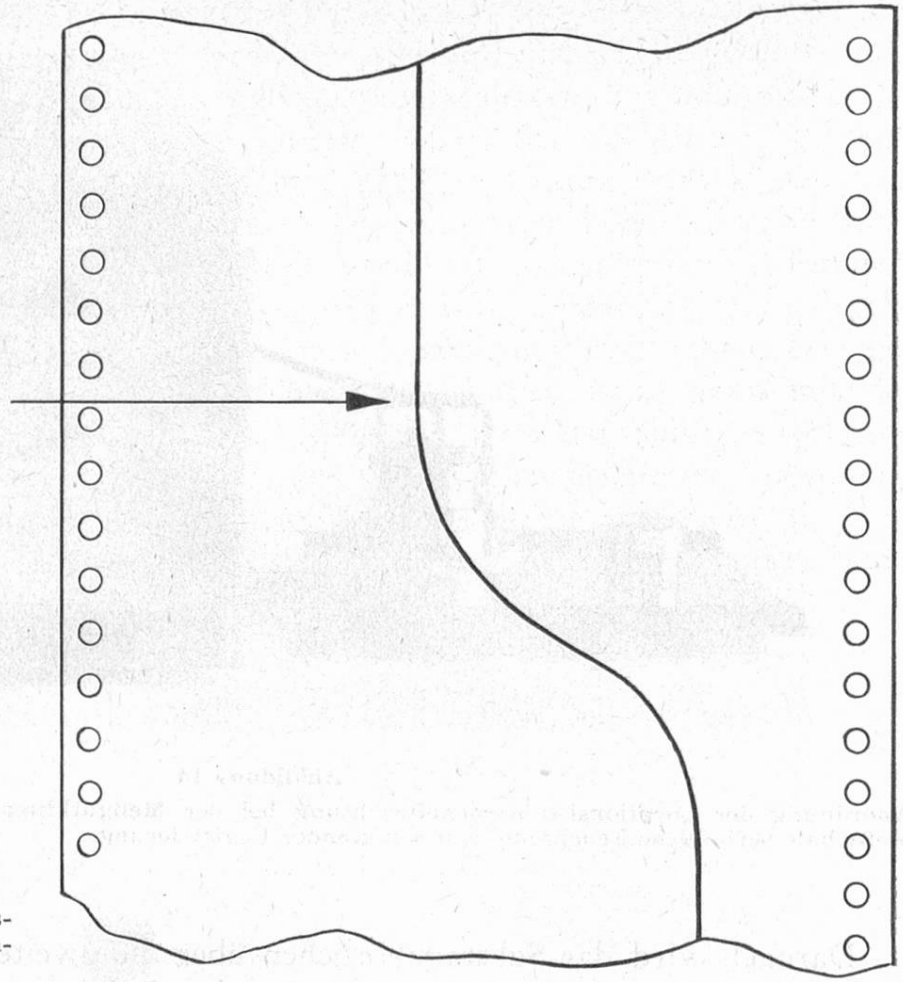


Abbildung 15

Hier hat sich das Feuchtigkeitsgleichgewicht im Meßraum eingestellt.

denn man registriert in jedem Moment die wirkliche Substanzfeuchtigkeit und sieht, wenn sich diese mit der Quelle abgeglichen hat — wann der statische Zustand erreicht ist.

Zufolge der Kleinheit des Raumes und des Nicht-Mehr-Warten-Müssens ist man gegenüber der üblichen Exikatoren-Methode mindestens fünfmal rascher. Mit dem Exikator braucht man z. B. mehr als zwei Wochen, mit dem equi-HYGRO-SCOPE z. B. 3 Tage, um 8 bis 10 Punkte aufzunehmen. Daß man schlußendlich mit der equi-HYGRO-SCOPE-Methode sicherer arbeitet als mit der Exikator-Methode, kommt aber auch daher, daß mit der auf kürzere Zeit konzentrierten Arbeit die Manipulations-Routine stark zunimmt.

Dies erklärt auch die nicht immer positiven Erfahrungen über die Gültigkeit der veröffentlichten oder von der Industrie für interne Zwecke mit der Exikatorenmethode aufgenommene Sorptionsisothermen.

Natürlich ist die mit der beschriebenen Methode benötigte Substanzmenge äußerst gering.

Zusammenfassend kann gesagt werden: Mit den beschriebenen sicheren Schnellbestimmungsmöglichkeiten für Sorptionsisothermen verfügt man über ein geeignetes Werkzeug, mehr Informationsmaterial in kürzerer Zeit über die Produkte zu erhalten und deren Verhalten noch besser zu beherrschen. Damit ist sowohl ein zeitlicher wie auch ein technologischer Gewinn möglich.

H. Rentschler, Eidg. Versuchsanstalt, Wädenswil:

Über den Nachweis der chemischen Konservierung von Weinen mit Pyrokohlensäure-Diäthylester

Kürzlich hat der Deutsche Bundestag den deutschen Verwerterkreisen die chemische Konservierung von Weinen mittels Pyrokohlensäure-Diäthylester zugestanden. Da solche Weine inskünftig unter Umständen auch in die Schweiz gelangen werden, ist es zweckmäßig, über eine geeignete Methodik für den Nachweis ihrer Behandlung mit diesem chemischen Konservierungsmittel zu verfügen.

Pyrokohlensäure-Diäthylester (PKE) ist eine wasserklare Flüssigkeit von obstartigem Geruch; sie reizt die Haut, die Augen und die Atemwege. Die Verbindung besitzt einen Siedepunkt von 155 ° C; in Wasser ist sie schlecht, in absolutem Alkohol dagegen gut löslich. In Gegenwart von Wasser ist die Verbindung sehr unbeständig; sie zerfällt innert weniger Stunden in die Hauptkomponenten Aethylalkohol und Kohlensäure gemäß nachstehender Gleichung:

$$\underset{\substack{\| \\ O}}{H_5C_2O \cdot C} \cdot O \cdot \underset{\substack{\| \\ O}}{C} \cdot OC_2H_5$$

Pyrokohlensäure-Diäthylester

$$\Big\downarrow \text{Hydrolyse}$$

$$2\ C_2H_5OH + 2\ CO_2$$

Aethylalkohol + Kohlensäure

In alkoholhaltigen Getränken bildet sich aus Pyrokohlensäure-Diäthylester — als Nebenprodukt und in Abhängigkeit vom Alkoholgehalt — Diäthylcarbonat und CO_2 in einer Menge von etwa 5 % des PKE:

$$\underset{\substack{\| \\ O}}{H_5C_2O \cdot C} \cdot O \cdot \underset{\substack{\| \\ O}}{C} \cdot OC_2H_5$$

Pyrokohlensäure-Diäthylester

$$\Big\downarrow$$

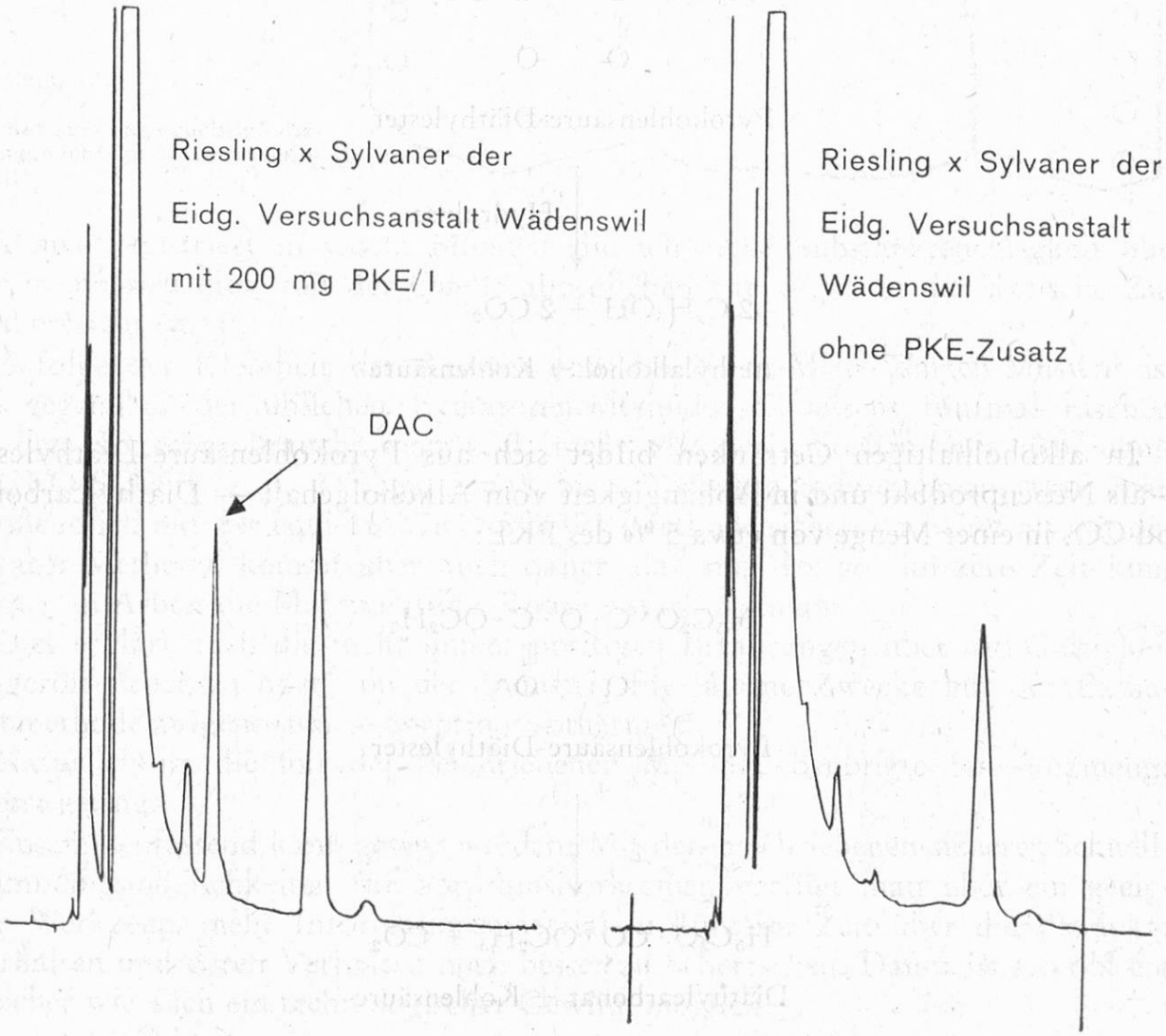
$$H_5C_2O \cdot CO \cdot OC_2H_5 + CO_2$$

Diäthylcarbonat + Kohlensäure

PKE inaktiviert, keimarmen restzuckerhaltigen Weinen im Ausmaß von ca. 200 mg/l zugesetzt, vorhandene Hefen. Der Ester ist auch gegen Weinbakterien wirksam. Sein rascher Zerfall im Wein setzt voraus, *daß das Mittel ausschließlich unmittelbar vor dem Abfüllen auf Flaschen* zugesetzt wird. Die Zeitspanne zwischen dem Zusatz des PKE zu dem zu konservierenden Wein und dessen Abfüllung auf Flaschen muß weniger als 1 Stunde betragen. Zusätze von PKE zu in Fässern lagernden Weinen sind absolut zwecklos.

Diäthylcarbonat (DAC) läßt sich gaschromatographisch in einfacher Weise nachweisen und damit für die Erfassung der Behandlung eines Weines mit Pyrokohlensäure-Diäthylester heranziehen. Die von der Herstellerfirma Bayer, Leverkusen, für die Weinkonservierung empfohlene Menge beträgt ca. 200 mg/l, woraus ungefähr 10 mg DAC resultieren. Gemäß dem nachstehend beschriebenen, von *F. Prillinger* und Mitarbeiter (1) vorgeschlagenen Verfahren können Mengen von 2—10 mg DAC gaschromatographisch sehr exakt charakterisiert werden. Wir verwendeten einen Gaschromatographen mit Flammenionisations-Detektor, System

Abbildung 1

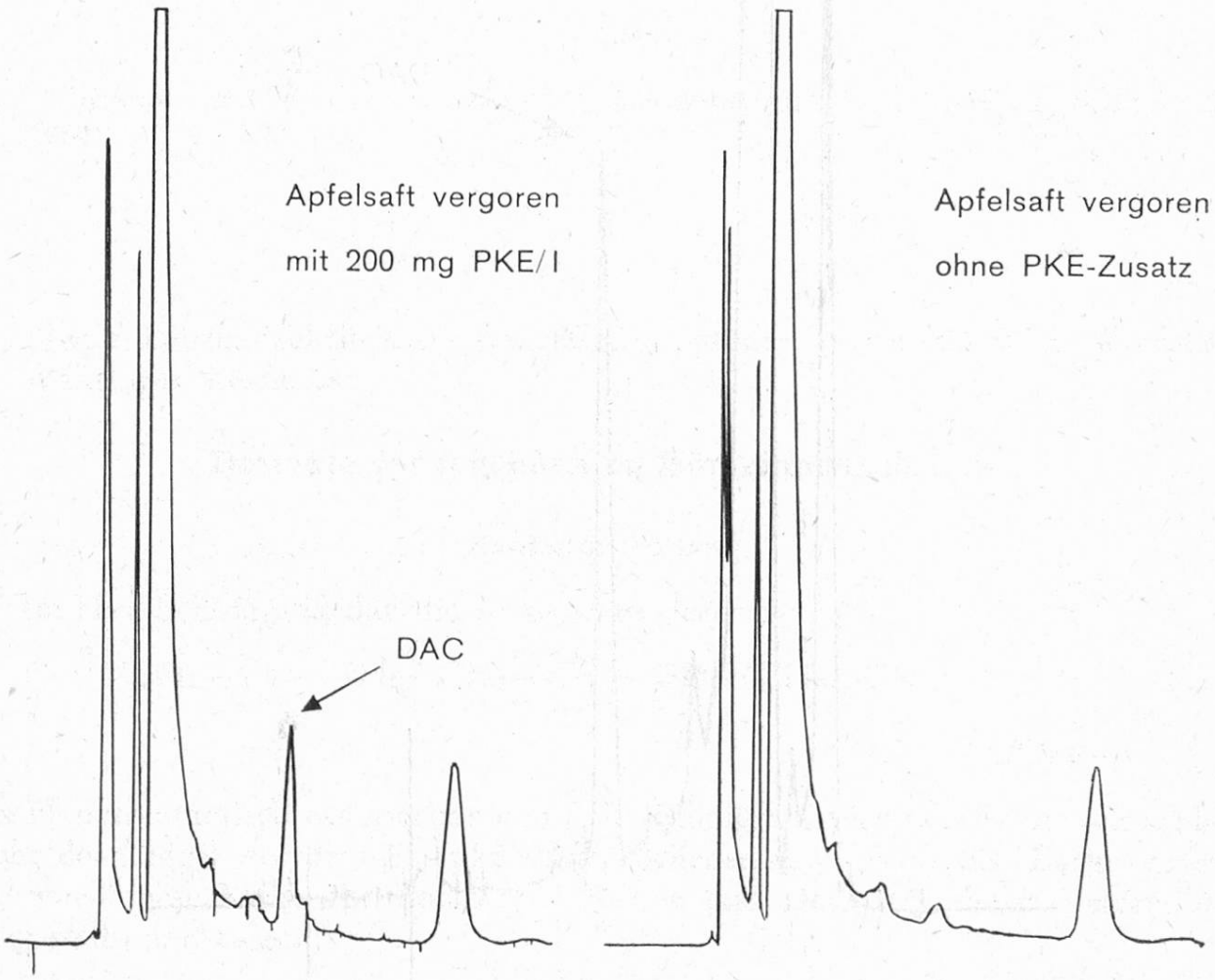


Micro-Tek, Modell 2500 R mit Stahlkolonne von 12 Fuß Länge und $^1/_8$ Zoll Durchmesser*.

Ausführung des Nachweises

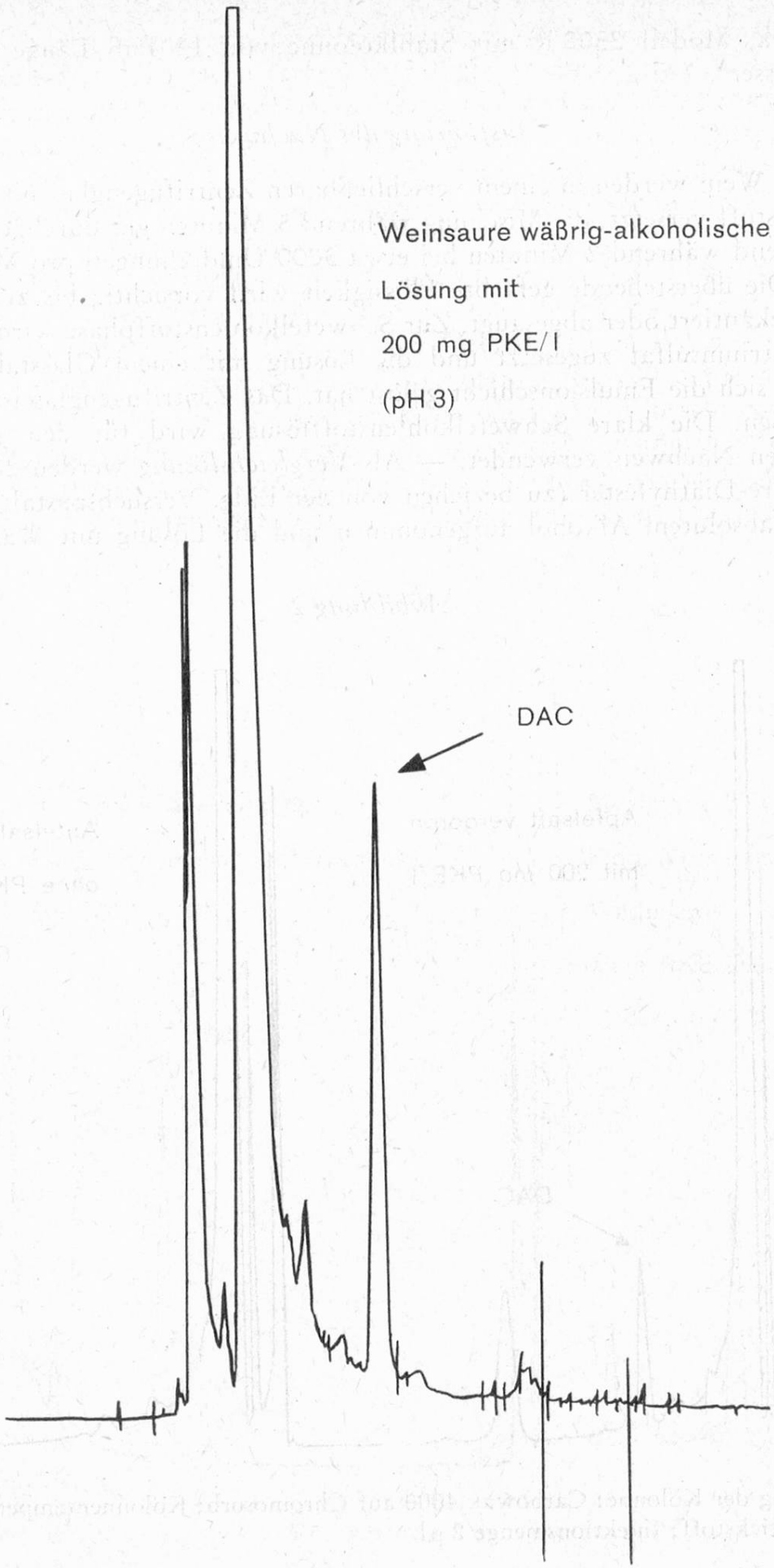
10 ml Wein werden in einem verschließbaren Zentrifugenglas mit 1 ml Schwefelkohlenstoff versetzt, die Mischung während 5 Minuten gut durchgeschüttelt und anschließend während 2 Minuten bei etwa 3000 Umdrehungen pro Minute zentrifugiert. Die überstehende gefärbte Flüssigkeit wird vorsichtig bis zur Emulsionsschicht dekantiert oder abgesaugt. Zur Schwefelkohlenstoffphase wird wenig trokkenes Natriumsulfat zugesetzt und die Lösung mit einem Glasstäbchen umgerührt, bis sich die Emulsionschicht gelöst hat. Das Zentrifugenglas ist nun gut zu verschließen. Die klare Schwefelkohlenstofflösung wird für den gaschromatographischen Nachweis verwendet. — Als *Vergleichslösung* werden 200 mg Pyrokohlensäure-Diäthylester (zu beziehen von der Eidg. Versuchsanstalt Wädenswil) in wenig absolutem Alkohol aufgenommen und die Lösung mit Wasser, welches

Abbildung 2



* Füllung der Kolonne: Carbowax 4000 auf Chromosorb; Kolonnentemperatur 80 ° C; Trägergas Stickstoff; Injektionsmenge 2 µl.

Abbildung 3


Weinsaure wäßrig-alkoholische
Lösung mit
200 mg PKE/l
(pH 3)
DAC

mit Weinsäure auf einen pH-Wert von 3,0 eingestellt worden ist, auf genau 1 Liter verdünnt. Diese Lösung wird während einiger Tage gut verschlossen gelagert. Diese Vergleichslösung wird ihrerseits gemäß obigen Angaben aufgearbeitet und die Schwefelkohlenstoffphase für die gaschromatographische Charakterisierung verwendet.

Abbildung 1 zeigt die Gaschromatogramme einerseits eines mit 200 mg/l PKE versetzten Riesling × Sylvaners der Eidg. Versuchsanstalt Wädenswil und anderseits den gleichen Riesling × Sylvaner ohne PKE-Zusatz. Der dem DAC zuzuordnende Peak ist auf dem linken Chromatogramm sehr deutlich zu erkennen (Pfeil!). Abbildung 2 stellt die im Falle eines Obstweines erhaltenen Gaschromatogramme dar, während Abbildung 3 das Gaschromatogramm der mit 200 mg PKE/l behandelten und gelagerten weinsauren wäßrig-alkoholischen Lösung zeigt.

Es wird empfohlen, in die Schweiz importierte deutsche Weine inskünftig auch auf die Anwesenheit von Diäthylcarbonat und damit auf den erfolgten Zusatz von Pyrokohlensäure-Diäthylester zu prüfen.

Literatur

1. *F. Prillinger* und *H. Horwatitsch:* Mitt. Klosterneuburg XIV A, No. 5, S. 251—257 (1964).

L. Schmid, Lehrkanzel für Lebensmittelchemie an der Universität Wien, Wien IX., Währinger Straße 38:

Derivate der sogenannten Königinnensubstanz

Zusammenfassung

Im Hinblick darauf, daß die 9-oxo-trans-decensäure (I)

$$CH_3—CO—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—\underset{\underset{CH—COOH}{\|}}{CH}$$

der Hauptbestandteil des sogenannten Bienenköniginnenextrakts ist, sie selbst aber nicht der Träger der dem Extrakt zugesprochenen physiologischen Eigenschaften ist, wurde eine Reihe von homologen Säuren und Derivaten dieser Verbindung dargestellt, und zwar:

1. Homologe in dem Sinn, daß die Zahl der Methylengruppen beiderseits der Carbonylgruppe von (I) variiert wurde,

2. Derivate derart, daß der Methylrest der endständigen Acetylgruppe von (I) durch Amin- oder Mercaptanreste ersetzt wurde und
3. Derivate durch Abwandlung an der Carboxylgruppe von (I).

Im besonderen wurden folgende neue Verbindungen dargestellt:

zu 1. 7-oxo-oktensäure,
7-oxo-decensäure und
10-oxo-undecensäure.

zu 2. Nonen-(2)-disäure-1-methylester-9-dimethylamid,
Nonen-(2)-disäure-1-methylester-9-methylthioester und
Nonen-(2)-disäure-1-methylester-9-n-butylthioester.

zu 3. 9-oxo-transdecen-(2)-säure-isoamylamid,
9-oxo-transdecen-(2)-säure-benzylamid und
9-oxo-transdecen-(2)-säure-piperidid.

Über die physiologische Wirkung der Präparate kann zur Zeit noch keine Aussage gemacht werden.

A. J. Artho und *K. Grob*, F. J. Burrus & Cie., Boncourt und organisch-chemisches Institut der Universität Zürich:

Zur pH-Bestimmung von Cigarettenrauch

In einer früheren Arbeit (1) wurde eine Methode zur Bestimmung des pH-Wertes von Cigarettenrauch beschrieben. Bei diesem Verfahren wird der Rauch vorerst in einem mit lockerer Watte gefüllten Röhrchen zum großen Teil niedergeschlagen, dann die beladene Watte mit entsalztem, CO_2-freiem Wasser ausgewaschen und der pH-Wert in der Lösung elektrometrisch gemessen.

Seither hat diese Bestimmung an Bedeutung gewonnen, weil das Interesse für die Beziehungen zwischen pH-Wert und physiologischer Wirkung des Rauches ständig zunimmt. Zum Beispiel konnten wir in einer kürzlich veröffentlichten Arbeit (2) auf die Bedeutung des pH-Wertes für das Verhalten des Nikotins im Rauch hinweisen.

Das Problem der Messung besteht darin, den pH-Wert so zu erfassen, wie er auf die menschliche Schleimhaut wirkt. Der Gesamtrauch, der ein äußerst komplexes Gemisch darstellt, ist praktisch immer sauer wegen seines hohen CO_2-Gehaltes. Anderseits hat aber das CO_2 keine nachhaltige Wirkung auf die Schleimhaut. Ein wesentlich stärkerer Einfluß rührt offenbar von den weniger flüchtigen Rauchbestandteilen her.

In der oben erwähnten Arbeit hat nun *Grob* (1) versucht, mit Hilfe der Trägersubstanz Watte den physiologischen Verhältnissen möglichst nahe zu kommen,

da lufttrockene Watte einen erheblichen Wassergehalt aufweist. Wesentliche Nachteile des Verfahrens sind der Arbeitsaufwand, der mit der Präparation der Watte verbunden ist, sowie die durch schwankende Wattequalität gefährdete Reproduzierbarkeit.

In der Zwischenzeit hat das sogenannte «Cambridge-Filter» (ein speziell präpariertes Glasfaserfilter) praktisch das Feld erobert für das Auffangen der Partikelphase des Rauches. Es war daher für uns naheliegend, die Eignung der Glasfaser als Trägermaterial für die pH-Bestimmung zu prüfen. Dabei waren wir uns im vorneherein bewußt, daß damit der Beitrag der im Quellungswasser der Watte gelösten, flüchtigen Stoffe geopfert wird.

Ausführung der Bestimmung

Die Cigaretten werden nach den international üblichen Normen maschinell abgeraucht. (Pro Minute ein Rauchzug von 35 ml Volumen, Zugdauer 2 sec., Raumtemperatur 20 ° C, relative Luftfeuchtigkeit 60 %). Nach dem Abrauchen von 4 Cigaretten wird das mit dem Rauchniederschlag beladene Glasfaserfilter in einen Erlenmeyer-Kolben mit Schliffstopfen gegeben und 50 ml entsalztes Wasser zugesetzt. Der Kolben wird verschlossen, leicht geschwenkt und dann stehen gelassen, unter nochmaligem Schwenken nach 10 sowie nach 20 Minuten. Nun wird das beladene Glasfaserfilter entfernt und sofort der pH-Wert der mit ihm im Gleichgewicht stehenden Lösung elektrometrisch gemessen.

Stützende Untersuchungen

Im Zusammenhang mit der Ausarbeitung der Methode haben wir folgende Aspekte näher untersucht:

1. Reproduzierbarkeit

Bei Doppelbestimmungen an einem gegebenen Cigarettenmuster liegen die beiden Werte in der Regel weniger als 0,05 pH-Einheiten auseinander. Werden zwei Messungen zu verschiedenen Zeitpunkten, oder durch verschiedene Personen durchgeführt, so ergibt sich mit dem Glasfaserfilter eine bessere Reproduzierbarkeit als mit der Watte.

Dies dürfte wohl in erster Linie darauf zurückzuführen sein, daß das Glasfaserfilter in konstanter Qualität käuflich ist und ohne spezielle Vorbereitung verwendet werden kann, währenddem bei der Watte sowohl die Qualität als auch die Vorbereitung gewissen Schwankungen unterworfen ist.

2. Vergleich der pH-Werte bei Verwendung des Glasfaserfilters gegenüber Watte

Im unteren pH-Bereich besteht gute Übereinstimmung zwischen den beiden Verfahren; liegt der pH-Wert oberhalb von etwa 6, so beobachtet man höhere Werte mit der Glasfaser als mit der Watte. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich darin, daß die Watte bei höherem pH mehr CO_2 absorbiert und dadurch den Meßwert senkt.

3. Dauer des Kontaktes zwischen dem beladenen Glasfaserfilter und der Meßlösung

Bei vier verschiedenen Cigarettensorten mit pH-Werten zwischen 5,5 und 7,5 haben wir die Messungen jeweilen nach unterschiedlichen Lösungszeiten, zwischen 2 Minuten bis zu mehreren Stunden, durchgeführt.

Dabei konnten wir keinen eindeutigen Einfluß der Lösungszeit auf den pH-Wert feststellen, hingegen ist die Meßlösung bei längerer Dauer des Kontaktes besser gepuffert und die Messung wird damit besser reproduzierbar.

4. Anzahl Cigaretten pro Bestimmung

Dieser Einfluß wurde wiederum bei vier verschiedenen Cigarettentypen mit pH-Werten zwischen 5,5 und 7,5 geprüft, indem jeweilen auf das Glasfaserfilter der Rauch von 1, 2, 3, 4 oder 5 Cigaretten niedergeschlagen wurde. Mit zunehmender Cigarettenzahl sinkt der gemessene pH-Wert; oberhalb von 3 Cigaretten ist dieser Einfluß jedoch nur noch gering. Für praktische Bedürfnisse liegt nach unseren Beobachtungen das Optimum bei 4 Cigaretten.

5. Erleichterung der Gleichgewichts-Einstellung zwischen dem beladenen Glasfaserfilter und der Meßlösung

Da der Rauchniederschlag auf dem Glasfaserfilter vorwiegend wasserabstoßend ist, hatten wir vorerst gewisse Bedenken im Hinblick auf die Gleichgewichtseinstellung, namentlich für die tieferliegenden Schichten des Filters.

Eine verbesserte Benetzung kann dadurch erreicht werden, daß das beladene Filter mit einem Lösungsmittel getränkt wird, das sowohl wasser- wie fettlöslich ist. Wir haben jedoch die Beobachtung gemacht, daß Lösungsmittel wie Methanol und sogar Tertiär-Butanol den pH-Wert durch ihre eigene Protolyse-Aktivität oder durch Veresterungswirkungen beeinflussen. Mit sehr reinen, nicht-ionogenen Netzmitteln (Dehydrophen, Tergitol, Triton) erreicht man eine verbesserte Benetzung schon mit viel kleineren Zusätzen, welche selber noch kaum meßbare pH-Verschiebungen ergeben.

Von uns durchgeführte, große Versuchsreihen haben aber ergeben, daß damit kein praktischer Vorteil für die Messung gewonnen werden kann. Gegenüber Wasser allein werden nämlich die Meßwerte praktisch nicht verändert, die Reproduzierbarkeit wird nicht verbessert und die Wartezeit nicht verkürzt.

Auf Grund dieser Beobachtungen kann mit gutem Gewissen das einfachste Verfahren, das heißt Lösung in reinem Wasser, gewählt werden.

Frl. *E. Saner* und Frl. *M.-T. Wicht* danken wir für ihre gewissenhafte Mitarbeit.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode zur Bestimmung des pH-Wertes von Cigarettenrauch beschrieben. Die Partikelphase des Rauches wird auf einem Glasfaserfilter niedergeschlagen und daraufhin der pH-Wert einer mit dem beladenen Filter im Gleichgewicht stehenden, wässerigen Lösung gemessen.

Das Verfahren liefert gut reproduzierbare Ergebnisse und ist für den routinemäßigen Einsatz geeignet. Verschiedene Einflüsse auf die Meßergebnisse werden diskutiert.

Literatur

1. *Grob K.:* Beiträge zur Tabakforschung, Heft 3, August 1961, 97.
2. *Artho A. J.* und *Grob K.:* Z. Präventivmed. 9 (1964), 14.

E. Benk, Chemische Landesuntersuchungsanstalt Sigmaringen:

Über den Mineralstoffgehalt natürlicher Orangensäfte mit besonderer Berücksichigung des Natriumgehalts

Die Ermittlung der einzelnen Bestandteile der Asche von Fruchtsäften kann zur Beurteilung der Echtheit dieser Lebensmittel von erheblichem Wert sein. Während nach zahlreichen eigenen Untersuchungen die Aschengehalte von 6fach eingedicktem Orangensaftkonzentrat zwischen 1,52 und 2,96 % schwankten, traten verschiedentlich aus dem Mittelmeerraum stammende Konzentrate auf, deren Aschegehalt zwischen 3,27 und 3,60 % betrug. Diese Erscheinung gab Veranlassung, die Zusammensetzung dieser Aschen zu untersuchen. In den letzten Jahren wurden auch bei Dessertweinen und Wermutweinen erhöhte Gehalte an Natrium bei gleichzeitig verringerten Kaliumgehalten und einem stark gedrückten Natrium : Kaliumverhältnis festgestellt. Aus diesem Grunde schien es zweckmäßig, bei den genannten Orangensaftkonzentraten die Natrium-, Kalium- und Chloridgehalte und zusätzlich die Gehalte an Calcium und Magnesium zu bestimmen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich:

Tabelle 1
Mineralstoffgehalte von Orangensaftkonzentraten mit hohen Natriumgehalten in mg%

Lfd. Nr.	Natrium	Kalium	Calcium	Magnesium	Chlorid
1	332	748	164	194	64
2	336	810	243	—	170
3	430	657	86	51	36
4	338	725	223	64	31
5	301	1219	151	31	76
6	395	633	90	56	80
7	320	1166	190	—	185
8	351	813	—	—	156
9	367	833	233	—	—
10	217	994	217	113	—

In Prozenten der Asche ausgedrückt ergeben sich folgende Werte:

Tabelle 2 Mineralstoffgehalte von Orangensaftkonzentraten mit hohen Natriumgehalten in % der Asche

Lfd. Nr.	Natrium	Kalium	Calcium	Magnesium	Chlorid
1	12,1	27,2	5,9	7,1	2,9
2	10,5	25,4	8,9	—	5,3
3	16,8	25,9	3,3	2,0	1,4
4	10,4	22,4	7,0	2,0	0,9
5	8,6	34,7	4,3	0,9	2,2
6	17,2	27,6	3,9	2,0	3,4
7	8,9	32,7	5,3	—	5,2
8	11,2	26,0	—	—	5,0
9	11,5	26,2	7,3	—	—
10	7,4	33,8	7,4	3,9	—

Das Verhältnis von Natrium : Kalium schwankt bei diesen 6fach eingedickten Orangensäften zwischen 1 : 1,5 und 1 : 4,6.

Im Gegensatz zu den hohen Natriumgehalten dieser Orangensaftkonzentrate weist eine andere Gruppe von 6fach eingedickten Orangensäften wesentlich geringere Natriumgehalte und ein günstigeres Na : K-Verhältnis auf:

Tabelle 3 Mineralstoffgehalte von Orangensaftkonzentraten mit unverdächtigen Natriumgehalten in mg%

Lfd. Nr.	Natrium	Kalium	Calcium	Magnesium	Chlorid
1	67	873	—	—	—
2	54	693	—	—	—
3	7	812	—	—	—
4	37	433	17	137	40
5	47	575	50	28	96
6	46	656	—	—	—

In Prozenten der Asche ausgedrückt ergeben sich hier nachstehende Werte:

Tabelle 4 Mineralstoffgehalte von Orangensaftkonzentraten mit unverdächtigen Natriumgehalten in % der Asche

Lfd. Nr.	Natrium	Kalium	Calcium	Magnesium	Chlorid
1	3,3	42,8	—	—	—
2	3,3	42,5	—	—	—
3	0,4	42,9	—	—	—
4	2,5	29,5	1,2	9,3	2,7
5	3,6	43,5	3,8	2,2	7,2
6	2,6	36,2	—	—	—

Das Verhältnis von Natrium : Kalium schwankt hier zwischen 1:11,8 bis 1:116.

Zur Beurteilung der Untersuchungsergebnisse dieser Orangensaftkonzentrate des Handels wurden zunächst die im Fachschrifttum verzeichneten Angaben über die Gehalte von natürlichen Orangensäften an Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium und Chlorid herangezogen. Diese zeigen hauptsächlich bei Natrium erhebliche Schwankungen, insbesondere unter Berücksichtigung der von *Calvarano* (1) mitgeteilten Werte. Gerade bei Natrium muß damit gerechnet werden, daß je nach Vorbereitungsart und Bestimmungsverfahren die Genauigkeit der bekanntgegebenen Werte sehr unterschiedlich ausfällt. Auf diese Tatsache haben vor kurzem *H. J. Holtmeier* und *M. Vajna* in einer Arbeit «Über den Wert von Mineralstoffanalysen in unseren Nahrungsmitteltabellen» (2) besonders hingewiesen. Für Orangensaft ergibt sich aus dem Fachschrifttum (1, 3—8) folgendes Bild:

Tabelle 5 *Mineralstoffgehalt (Na, K, Ca, Mg, Cl) von Orangensäften in mg% bzw. mg/100 ml*

Autor	Natrium	Kalium	Calcium	Magnesium	Chlorid
Souci-Fachmann-Kraut	0,8—6	87—212	8—33	10—13	4—6
Heun	0,5—6	170—178	11,6—33	10,5—13	4—6
Braverman	4—9	89—187	8—16	5—10	1—3
Sinclair	7—9	157—187	9—16	5—10	geringe Mengen
Patron-Swinzow	—	91—191	14,8—27	6—12,1	—
Kefford	12—17	197—350	4—15	4—16	1—4
Calvanaro	35—55	145—256	—	—	—

Auf Asche bezogen werden für die genannten Mineralstoffe in Prozenten folgende Gehalte angegeben (4):

Natrium	Kalium	Calcium	Magnesium	Chlorid
2,5	49,6	6,9	4,3	1,1

Vergleicht man diese Angaben unter einander, so zeigen diejenigen über Kalium, welche durchaus im Bereich natürlicher Schwankungen liegen können, die beste Übereinstimmung. Ähnlich verhält es sich mit den Angaben über Magnesium und Chlorid. Bei Calcium sind bereits höhere Unterschiede (bis zum 8fachen) festzustellen. Die stärksten Abweichungen bestehen bei Natrium. Hier beträgt der angegebene Höchstwert rund das 69fache des Mindestwertes. Insbesondere die von *Calvarano* (1) mitgeteilten Werte fallen gegenüber den übrigen völlig aus dem Rahmen. Bei dieser Sachlage schien es geboten, entsprechende eigene Untersuchungen an selbst gepreßten Orangensäften durchzuführen. Die Bestimmung der Gehalte an Natrium, Kalium und Calcium erfolgte flammen-

photometrisch in der salzsauren Lösung der bei 550 ° C im Muffelofen gewonnenen Asche. Magnesium wurde komplexometrisch mit Dinatriumäthylendiamintetraessigsäure und Indikator-Puffertabletten Merck, Chlorid titrimetrisch mit Quecksilber(II)nitrat und Diphenylcarbazon als Indikator bestimmt. Mit diesen Arbeitsverfahren wurden nachstehende Untersuchungsergebnisse erhalten:

Tabelle 6 Mineralstoffgehalte selbst gepreßter Orangensäfte in mg/100 ml

Herkunft	Natrium	Kalium	Calcium	Magnesium	Chlorid
Cypern	2,0	193	12,4	10,4	2,8
Griechenland	0,9	136	12,4	8,1	2,8
Griechenland	1,6	164	15,6	8,8	2,1
Griechenland	1,0	119	10,1	8,8	2,8
Griechenland	1,2	151	9,1	10,8	3,6
Griechenland	0,8	147	9,4	15,3	5,6
Israel	0,8	156	10,8	9,9	3,6
Israel	0,6	132	12,9	9,9	—
Israel	0,9	114	12,9	9,6	—
Israel	1,0	141	8,4	9,2	4,2
Israel	1,1	139	10,1	—	5,2
Israel	0,4	120	10,1	—	3,6
Israel	1,8	125	12,5	7,8	5,6
Israel	1,5	120	11,4	—	4,8
Italien	1,2	142	11,0	8,8	3,6
Italien	1,6	186	14,0	9,0	2,8
Italien	1,6	171	9,8	10,7	4,2
Italien	1,8	142	10,1	10,1	3,6
Italien	0,7	123	5,6	—	4,7
Italien	1,1	115	5,6	—	3,2
Italien	0,7	124	5,4	—	3,4
Italien	0,9	119	5,5	—	4,0
Italien	0,6	143	8,6	—	3,6
Italien	1,0	143	9,4	8,3	3,6
Marokko	1,6	151	8,4	9,7	4,0
Marokko	1,2	169	8,8	14,8	5,2
Spanien	1,2	154	10,2	12,3	3,6
Spanien	1,0	165	12,0	10,5	3,5
Spanien	1,6	144	10,1	11,0	3,6
Spanien	1,7	144	9,9	11,1	2,8
Spanien	1,6	134	12,0	11,1	2,8
Spanien	0,6	153	7,2	7,3	4,4
Spanien	0,8	149	9,2	9,7	3,6
Spanien	0,7	151	9,0	10,2	3,6
Spanien	1,0	115	6,4	9,7	3,6
Spanien	0,5	163	8,4	9,2	3,6
Spanien	1,1	157	6,2	13,1	3,2
Türkei	0,6	125	8,8	8,8	2,8

Auf Asche bezogen ergeben sich für die ermittelten Mineralstoffe folgende Prozentgehalte:

Tabelle 7 Mineralstoffgehalte selbst gepreßter Orangensäfte in % der Asche

Herkunft	Natrium	Kalium	Calcium	Magnesium	Chlorid
Cypern	0,4	41,9	2,7	2,3	0,6
Griechenland	0,3	38,8	3,6	2,3	0,8
Griechenland	0,4	39,1	3,7	2,1	0,5
Griechenland	0,4	41,6	3,5	3,0	1,0
Griechenland	0,3	41,9	2,5	3,0	1,0
Griechenland	0,2	42,5	2,7	4,4	1,6
Israel	0,2	41,1	2,8	2,6	0,9
Israel	0,2	38,8	3,8	2,9	—
Israel	0,3	36,8	4,1	3,1	—
Israel	0,3	40,3	2,4	2,6	1,2
Israel	0,4	45,7	3,3	—	1,8
Israel	0,1	40,7	3,3	—	1,2
Israel	0,6	40,5	4,0	2,5	1,8
Israel	0,4	34,9	3,3	—	1,4
Italien	0,4	41,8	3,2	2,6	1,1
Italien	0,4	44,3	3,3	2,1	0,7
Italien	0,4	40,7	2,3	2,5	1,0
Italien	0,5	38,4	2,7	2,7	1,0
Italien	0,2	39,7	1,8	—	1,5
Italien	0,4	38,0	1,9	—	1,1
Italien	0,2	39,7	1,7	—	1,1
Italien	0,3	37,0	1,7	—	1,2
Italien	0,2	43,5	2,6	—	1,1
Italien	0,3	43,1	2,8	2,5	1,1
Marokko	0,4	40,9	2,3	2,9	1,1
Marokko	0,3	43,7	2,3	3,8	1,3
Spanien	0,3	40,5	2,8	3,3	1,0
Spanien	0,3	42,3	3,1	2,7	0,9
Spanien	0,5	42,4	3,0	3,0	1,1
Spanien	0,5	39,9	2,7	2,8	0,8
Spanien	0,5	43,2	3,9	3,6	0,9
Spanien	0,2	43,2	2,0	2,0	1,2
Spanien	0,2	42,0	2,6	2,7	1,1
Spanien	0,2	42,4	2,5	2,8	1,0
Spanien	0,3	41,4	2,3	3,5	1,3
Spanien	0,1	43,3	2,2	2,4	0,9
Spanien	0,3	44,4	1,8	4,3	0,9
Türkei	0,2	41,9	3,0	3,0	0,9

Die selbst hergestellten Orangensäfte zeigen somit in ihren Gehalten an Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium und Chlorid keine besonders auffallenden Schwankungen, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

Tabelle 8
Schwankungen verschiedener Mineralstoffgehalte bei selbst gepreßten Orangensäften in mg/100 ml

Natrium:	0,4	bis	2,0
Kalium:	114	bis	193
Calcium:	5,4	bis	15,6
Magnesium:	7,3	bis	15,3
Chlorid:	2,1	bis	5,6

Von den Schrifttumsangaben stimmen mit diesen Werten bei Natrium streng genommen nur diejenigen nach *Souci-Fachmann-Kraut* und *Heun* (3, 4) überein. Alle anderen Natriumwerte liegen wesentlich höher und betragen bei *Calvarano* das 27fache des eigenen Höchstwertes. Die von *Souci-Fachmann-Kraut, Heun* und *Patron* und *Swinzow (7)* angegebenen Höchstwerte für Calcium sind gegenüber den selbst ermittelten um 70 bis 110 % erhöht. Dagegen zeigen die selbst ermittelten Kalium-, Magnesium- und Chloridgehalte mit den Werten der verschiedenen Quellenangaben eine mehr oder weniger große Übereinstimmung.

Die auf Asche bezogenen prozentualen Anteile der in den selbst gepreßten Orangensäften bestimmten Mineralstoffe zeigen ebenfalls keine auffallenden Schwankungen. Sie stimmen größenordnungmäßig mit den obengenannten Mittelwerten überein, wie nachstehende Zusammenstellung erkennen läßt:

Tabelle 9
Schwankungen verschiedener Mineralstoffe bei selbst gepreßten Orangensäften in Prozenten der Asche

Natrium:	0,1	bis	0,6
Kalium:	34,9	bis	45,7
Calcium:	1,7	bis	4,1
Magnesium:	2,1	bis	4,4
Chlorid:	0,5	bis	1,8

Oftmals ermöglichen die Verhältniswerte verschiedener Inhaltsstoffe von Naturerzeugnissen eine bessere Beurteilung ihrer Echtheit als die Einzelwerte. Es wurden daher bei den selbst gepreßten Orangensäften auch die Verhältniswerte von Natrium : Kalium und diejenigen von Natrium : Chlorid berechnet. Diese Werte liegen bei

Natrium : Kalium zwischen 1 : 70 und 1 : 316
Natrium : Chlorid zwischen 1 : 1,3 und 1 : 9,4

Vergleicht man die prozentualen, auf Asche bezogenen Natriumgehalte der Orangensaft-Konzentrate nach Tabelle 2 (7,4—17,2 %), sowie das Natrium : Kalium-Verhältnis (1 : 1,5 bis 1 : 4,6) und das Natrium : Chlorid-Verhältnis (1 : 0,1 bis 1 : 0,6) dieser Konzentrate mit den entsprechenden Werten der selbst hergestellten

Orangensäfte, so ist der unnatürlich hohe Natriumgehalt dieser Orangensaft-Konzentrate offensichtlich. Als Folge dieser Erhöhung sind die Kaliumwerte mehr oder weniger stark erniedrigt. Geringfügige Erhöhungen sind auch bei einigen Calcium-, Magnesium- und Chloridwerten festzustellen, die jedoch nicht auf einen entsprechenden Zusatz zurückzuführen sein dürften. Auch die in Tabelle 4 aufgeführten Orangensaft-Konzentrate lassen mit Ausnahme der Nr. 3 im Vergleich mit den selbst hergestellten Orangensäften einen erhöhten Natriumgehalt erkennen.

Auf Grund der bei den Orangensaftkonzentraten gemachten Erfahrungen schien es erforderlich, auch die im Handel befindlichen Orangensäfte (Dosen- und Flaschenware) auf ihren Gehalt an Natrium und Kalium zu untersuchen. Bei dieser Untersuchung wurden folgende Befunde erhalten:

Tabelle 10
Natrium- und Kaliumgehalte von Orangensäften des Handels
a) Dosensäfte

Lfd. Nr.	Asche g/100 ml	Natrium mg/100 ml	Natrium in % der Asche	Kalium mg/100 ml	Kalium in % der Asche	Verhältnis Na : K
1	0,32	11,2	3,5	130	40,6	1:11,6
2	0,37	8,0	2,2	133	35,9	1:16,6
3	0,25	8,6	3,4	102	40,8	1:11,8
4	0,34	12,8	3,8	130	38,2	1:10,1
5	0,42	8,8	21,0	166	39,5	1: 1,9
6	0,33	14,4	4,4	133	40,3	1: 9,2
7	0,38	18,8	4,9	146	38,4	1: 7,8
8	0,34	29,4	8,6	115	33,8	1: 3,9
9	0,32	29,3	9,2	96	30,0	1: 3,3
10	0,36	52,0	14,4	154	42,8	1: 3
11	0,33	19,2	5,8	108	32,7	1: 5,6
12	0,41	29,6	7,2	26	63,4	1: 0,9
b) Flaschensäfte						
13	0,32	23,0	7,2	112	35,0	1: 4,9
14	0,39	2,8	0,7	166	42,6	1:59,3
15	0,41	3,6	0,9	179	43,7	1:49,7

Nach diesen Befunden zeigen die Orangensäfte Nr. 5, 8, 9, 10, 11, 12 und 13 das gleiche ungewöhnliche niedrige Natrium : Kalium-Verhältnis wie die oben beschriebenen Orangensaft-Konzentrate. Sie stellen daher keine natürlichen Orangensäfte dar. Auch die übrigen Orangensäfte, mit Ausnahme der Säfte Nr. 14 und 15, weisen gegenüber den selbst hergestellten erhöhte Natriumgehalte auf.

Die Feststellung, auf welche Weise die stark erhöhten Natriumgehalte zustande kommen, muß weiteren Arbeiten vorbehalten bleiben. Eine mögliche Erklärung wäre bei den Konzentraten der übermäßige Zusatz von schwefliger Säure in Form von Natriumsalzen und die nachträgliche Entschwefelung dieser Säfte. Der in Deutschland erlaubte Zusatz von höchstens 30 mg% SO_2 bei Zitrusmuttersäften bewirkt nur eine geringe Erhöhung des Natriumgehalts. Wie verschiedentlich festgestellt wurde, bietet auch die zulässige Verwendung von 100 mg% Natriumbenzoat keine ausreichende Erklärung für diese ungewöhnlich hohen Natriumgehalte. Durch Ermittlung des Gehaltes an schwefliger Säure oder Benzoesäure kann der aus den Salzen dieser Säuren stammende Natriumgehalt berechnet und entsprechend berücksichtigt werden. Wesentlich größere Mengen an Natrium könnten durch Verwendung von Ameisensäure in Form von Natriumformiat in die Säfte gelangen. Von diesem Konservierungsmittel sind in Deutschland 400 mg%, auch in Form des Natriumsalzes zugelassen. Es ist indessen in der einschlägigen Industrie nicht üblich, anstelle der Ameisensäure das kostspieligere und schwer zu handhabende Natriumformiat zu verwenden. Eine weitere Möglichkeit der Erhöhung des Natriumgehalts liegt in dem Zusatz von eingedickter Nachpresse zu Konzentraten. Wird die Nachpresse mit natriumhaltigem (enthärtetem) Wasser hergestellt, so erfolgt beim Einengen eine wesentliche Anreicherung des Natriumgehaltes. Schließlich muß auch an eine Streckung der Säfte mit Gemischen aus Zuckersirup, Zitronensäure, Ascorbinsäure, Aminosäuren, Salzmischungen und Essenzen gedacht werden.

Für die Mitarbeit bei der Durchführung der analytischen Untersuchungen danke ich den Chemotechnikern Frau *Annaluise Hunger*, Herrn *Gerhard Krein* und dem Kandidaten für die Chemie-Ingenieurprüfung, Herrn *Dieter Kaul*.

Zusammenfassung

Neben einer Übersicht über die Gehalte von Orangensäften an Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium und Chlorid anhand des Fachschrifttums werden entsprechende eigene Untersuchungsergebnisse von 38 selbst hergestellten Orangensäften aus Früchten des Mittelmeerraumes mitgeteilt. In Übereinstimmung mit einem Teil der Schrifttumsangaben wird dadurch bestätigt, daß der Gehalt des Orangensaftes an Natrium nur gering ist und derjenige an Kalium ein Vielfaches davon beträgt. Bei den selbst hergestellten Orangensäften beträgt der höchste Natriumwert 0,6 % der Asche, das niedrigste Natrium : Kalium-Verhältnis 1:70. Ein Teil der im Handel befindlichen Orangensaftkonzentrate weist bei einem Natrium : Kalium-Verhältnis von 1:1,5 bis 1:4,6 abnorm hohe Natriumgehalte (7,4 bis 17,2 % der Asche) auf, die nicht mehr als natürlich angesehen werden können. Ähnlich verhalten sich verschiedene Orangensäfte in Dosen. Die gewonnenen Ergebnisse lassen weitere Untersuchungen natürlicher Orangensäfte anderer Herkunft und an anderer Stelle dringend notwendig erscheinen, um zu gesicherten Grenzwerten zu gelangen. Die Ursache der ungewöhnlich hohen Natriumgehalte der Handelssäfte muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Mögliche Erklärungen werden aufgezeigt.

Literatur

1. *Calvarano I.:* Contributo alla conoscenza del succo di arancio italiano, Essenze-Derivati Agrumari 30, 3 (1960).
2. *Holtmeier H. J.* und *M. Vajna:* Über den Wert von Mineralstoffanalysen in unseren Nahrungsmitteltabellen, «Brot und Gebäck» 19, 131 (1965).
3. *Souci-Fachmann-Kraut:* Die Zusammensetzung der Lebensmittel, Nährwert-Tabellen, Wissenschaftliche Verlags GmbH. Stuttgart (1962).
4. *Heun E.:* Die Rohsäfte-Kur, Hippokrates Verlag Stuttgart, 1960.
5. *Braverman J. B. S.:* Citrus Products, Interscience Publishers, New York-London, 1949.
6. *Sinclair W. B.:* The Orange, Its Biochemistry and Physiology, University of California, 1961.
7. *Patron A.* und *H. Swinzow:* Influence de la matière première et des méthodes de traitement sur la qualité des jus d'agrumes au Maroc, IV. Internationaler Fruchtsaft-Kongreß Stuttgart, 1956, Kongreß-Bericht S. 162.
8. *Kefford J. F.:* The Chemical Constituents of Citrus Fruits, Advances in Food Research, Acad. Press New York-London, 9, 285—372 (1959).

H. Brandenberger und *S. Müller,* Chemische Abteilung des Gerichtsmedizinischen Institutes der Universität Zürich:

Über den Nachweis von Pestiziden durch Kombination von Zweikanalgaschromatographie mit Spektrophotometrie

Der toxikologische Chemiker, sei er nun im Dienste der Medizin oder der Forensik tätig, stößt auf dem Gebiete der Pestizid-Analyse auf nicht wenig Schwierigkeiten. Das zu analysierende Material, meist menschliche oder tierische Körperflüssigkeiten oder Organe, ist außerordentlich komplex, die darin enthaltenen Pestizide oder Pestizid-Rückstände daher oft nur schwer rein isolierbar. Die hohe Giftigkeit vieler Wirkstoffe bedingt, daß diese meist nur in äußerst geringer Konzentration vorliegen und noch in Spuren erfaßt werden müssen. Dazu kommt, daß neben den aufgenommenen Pestiziden und deren Zerfallsprodukten oft auch Metaboliten dieser Stoffe nachzuweisen sind, und daß durch diesen biologischen Abbau die ohnehin niedrigen Wirkstoff-Konzentrationen noch weiter vermindert werden.

In Tabelle 1 wird die Giftigkeit zweier typischer Pestizide mit derjenigen von anderen bekannten Giftstoffen verglichen. Der Vergleich zeigt, daß die Ansprüche an die Empfindlichkeit einer Analysenmethode für den Halogen-Kohlenwasserstoff Aldrin mindestens ebenbürtig, für den Thiophosphorsäureester Parathion wenn möglich noch bedeutend besser sein müssen als für Arsen, Thallium oder Morphin. So sollte ein toxikologischer Analytiker z. B. in der Lage sein, noch wenige Gamma-% Parathion in einem biologischen Material mit absoluter Sicherheit zu identifizieren.

Tabelle 1
Vergleich der Giftigkeit zweier Pestizide mit derjenigen anderer bekannter Giftstoffe

Verbindung	LD_{50} (Ratte)	Fatale Dosis für erwachsene Menschen
Aldrin	50 mg/kg	ab 1 g
Parathion	5 mg/kg	ab 50 mg
Arsenik	140 mg/kg	ab 120 mg
Thalliumsulfat	40 mg/kg	ab 1 g
Morphium	500 mg/kg (Maus)	ab 300 mg

Seit einem knappen Jahr benutzen wir für Pestizid-Analysen mit Erfolg eine Kombination von Zweikanalgaschromatographie (1, 2) mit spektrophotometrischer Untersuchung der gaschromatographisch abgetrennten und gereinigten Wirkstoffe, über die wir hier berichten wollen.

Die Isolierung der Pestizide aus dem biologischen Material erfolgt durch Extraktion mit Kohlenwasserstoffen wie Hexan oder Benzol. Klare Flüssigkeiten wie Urin können direkt extrahiert werden. Andere Körperflüssigkeiten sowie Organe werden mit Vorteil zuerst getrocknet, was durch Lyophilisation oder durch Zerreiben des homogenisierten Materials mit wasserfreiem Natriumsulfat geschehen kann. Die Extraktionen erfolgen dann nach Einfüllen der Trockenmasse in ein Chromatographierohr durch Perkolation mit dem kalten Lösungsmittel oder in der Wärme in einem Soxleth. Liegt ein stark fetthaltiges Ausgangsmaterial vor und sind wasserdampf-flüchtige Pestizide nachzuweisen, so ist zur vollständigen Abtrennung von den störenden Fettstoffen eine Wasserdampfdestillation angezeigt. Diese erfolgt nicht als erster Trennschritt am biologischen Material, sondern mit dessen organischem Extrakt nach Entfernung des Lösungsmittels. Dadurch wird vermieden, daß durch Hitzezersetzung des körpereigenen Materials sich bildende Abbauprodukte in das Destillat gelangen. Auch ist eine quantitative Überführung von nicht allzu leicht flüchtigen Pestiziden wie z. B. von Parathion in das Destillat viel leichter möglich aus einem Extrakt als aus der voluminösen Ausgangsmasse. Nach der Reinigung durch Dampfdestillation werden die Wirkstoffe wieder in Hexan oder Benzol überführt, die organischen Lösungen vor den gaschromatographischen Trennungen zur Schonung des Elektroneneinfang-Detektors gut getrocknet und wenn notwendig durch Einengen konzentriert.

Für die gaschromatographischen Arbeiten haben wir ein kommerziell erhältliches Zweikolonnengerät (Aerograph, Serie 200) durch Einbau eines dritten Detektors sowie zweier Gasstromteiler (Splitter) so ausgebaut, daß sowohl Zweikanal-Analysen wie auch mikropräparative Auftrennungen damit möglich sind.

Die eine Trennkolonne wird für Zweikanal-Analysen benutzt. Dabei leitet man das Kolonneneluat über einen 1 : 1 Splitter parallel einem Flammenionisations-

Detektor (FID) und einem Elektroneneinfang-Detektor (ECD) zu. Während ersterer auf alle brennbaren Substanzen anspricht und für unsere Zwecke als Massenmonitor gewertet werden kann, liest der ECD nur die Komponenten mit hoher Elektronenaffinität heraus, und zu diesen gehören weitaus die meisten Pestizide. Als Illustration zeigt Abbildung 1 die Kurven, die bei einer derart verfolgten gaschromatographischen Auftrennung von rohem Veralin I (Maag), enthaltend Malathion in Öl, aufgenommen wurden. Der FID zeigt alle Komponenten an; die Auflösung ist aber zufolge der Komplexität des Ausgangsmaterials schlecht, und der Wirkstoff kann nicht leicht erkannt werden. Der ECD hingegen weist sofort auf das gesuchte elektronenaffine Malathion hin.

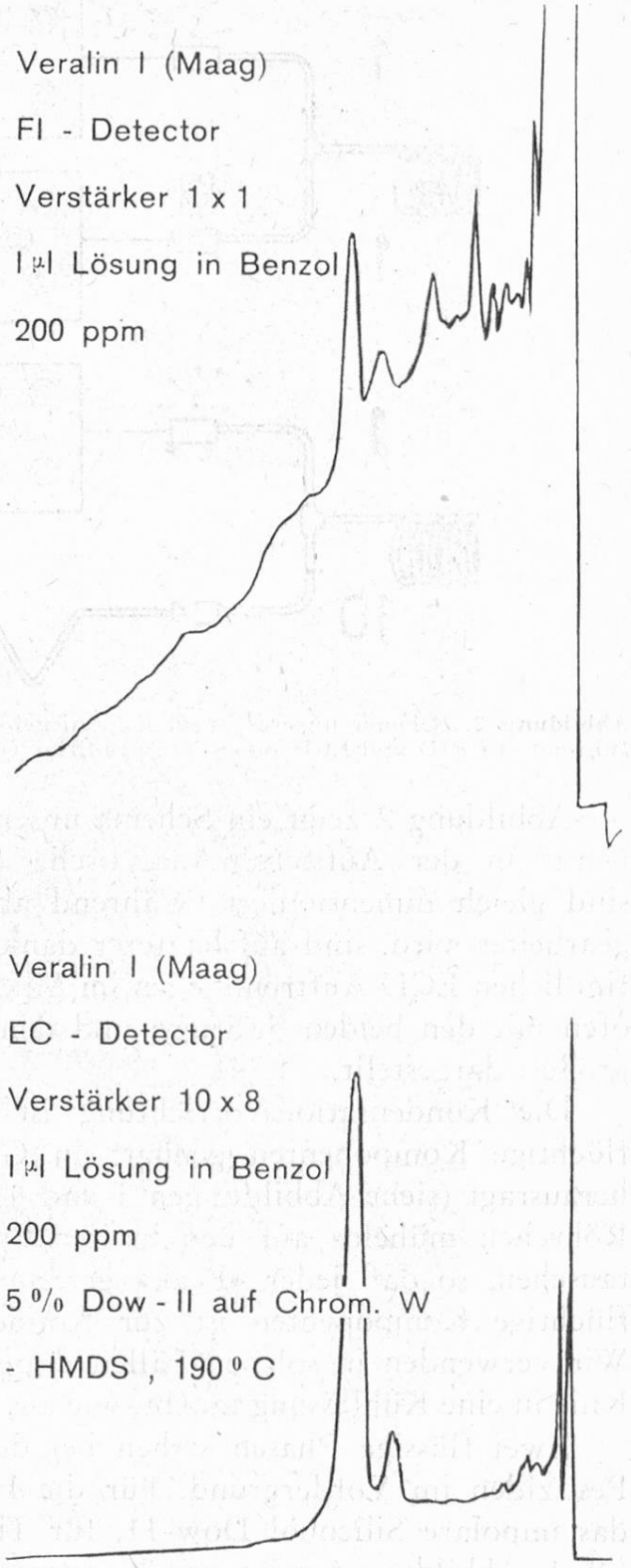


Abbildung 1. Gaschromatographische Trennung einer benzolischen Lösung von Veralin I (Maag) an Kolonne von 5 % Dow-11 auf Chromosorb W bei 190 ° C, vorfolgt mit FID (oben) und ECD (unten). RT von Malathion = 4,6 Min.

Die zweite Trennkolonne dient den mikropräparativen Isolierungen. Das Kolonneneluat wird hier durch einen 1 : 10 Splitter unterteilt. Der kleine Anteil des Gasstromes fließt einem FID zu, der Hauptanteil in eine Kondensationsvorrichtung.

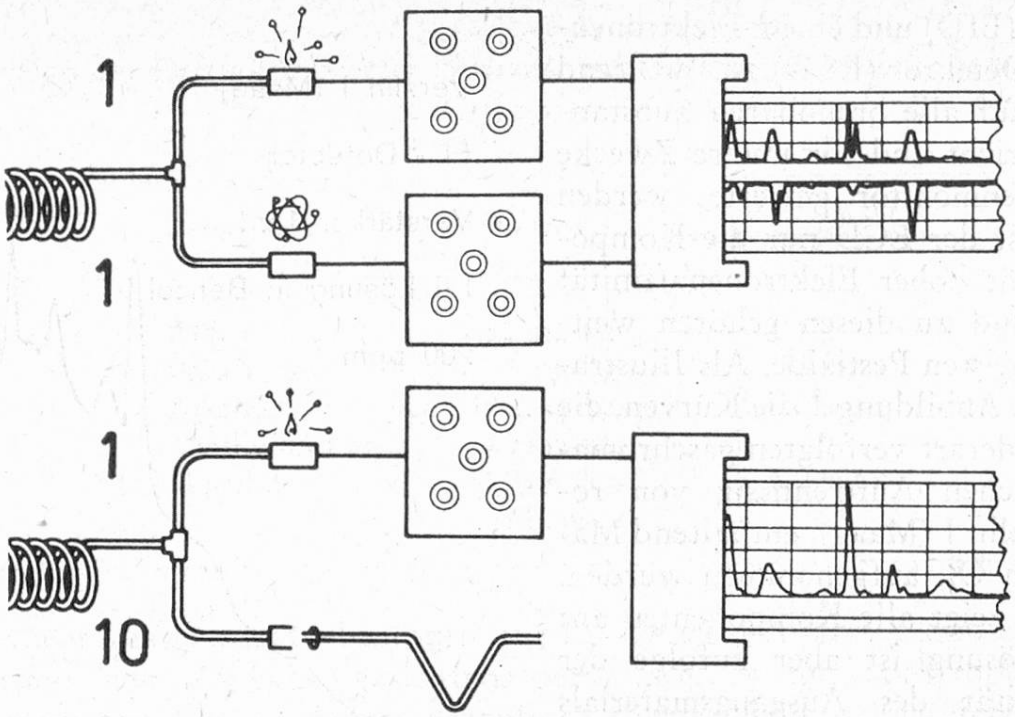


Abbildung 2. Schema unseres zusätzlich ausgebauten Zweikolonnengerätes mit 1:1 Splitter (oben) führend auf FID und ECD, sowie 1:10 Splitter (unten), führend auf FID und Kondensationsrohr.

Abbildung 2 zeigt ein Schema unserer Anordnung, Abbildung 3 das geöffnete Gerät in der Aufsicht. Analytische Kolonne und mikropräparative Kolonne sind gleich dimensioniert. Während aber auf ersterer mit Nanogramm-Mengen gearbeitet wird, sind auf letzterer dank ungleichem Splitter und Fehlen des empfindlichen ECD Auftrennungen im Mikrogramm-Maßstab möglich. Der Detektorofen mit den beiden Splittern und den drei Detektoren ist in Abbildung 4 vergrößert dargestellt.

Die Kondensationsvorrichtung ist äußerst einfach gestaltet. Für schwerer flüchtige Komponenten genügt ein Glasröhrchen, das aus dem Kolonnenofen herausragt (siehe Abbildungen 3 und 4). Dank eines Plasticringes läßt sich dieses Röhrchen mühelos auf den breiten Splitterausgang aufsetzen und schnell austauschen, so daß jeder «Peak» getrennt aufgefangen werden kann. Für leichter flüchtige Komponenten ist zur Kondensation zusätzliche Kühlung notwendig. Wir verwenden in solchen Fällen doppelt abgewickelte Röhrchen, deren unteres Knie in eine Kühllösung taucht, wie aus Abbildung 5 erschichtlich.

Zwei flüssige Phasen stehen bei der gaschromatographischen Trennung von Pestiziden im Vordergrund. Für die Halogenkohlenwasserstoffe verwenden wir das unpolare Siliconöl Dow-11, für Thiophosphorsäureester meist das fluorierte QF-1. Abbildung 6 zeigt, wie Nanogramm-Mengen chlorierter Pestizide vom FID gar nicht mehr erfaßt werden, während der ECD mit wechselnder Empfindlichkeit ausschlägt, da er nicht nur die Substanzmenge registriert, sondern ein Maß gibt für Menge und relative Elektroneneinfangs-Ausbeute einer Komponente. Letztere ist für Lindan und Aldrin z. B. höher als für DDT. Abbildung 7 zeigt, daß der ECD auf Malathion weniger stark anspricht als auf Parathion, dessen Elektroneneinfangs-Ausbeute nicht nur durch Phosphor und Schwefel, sondern

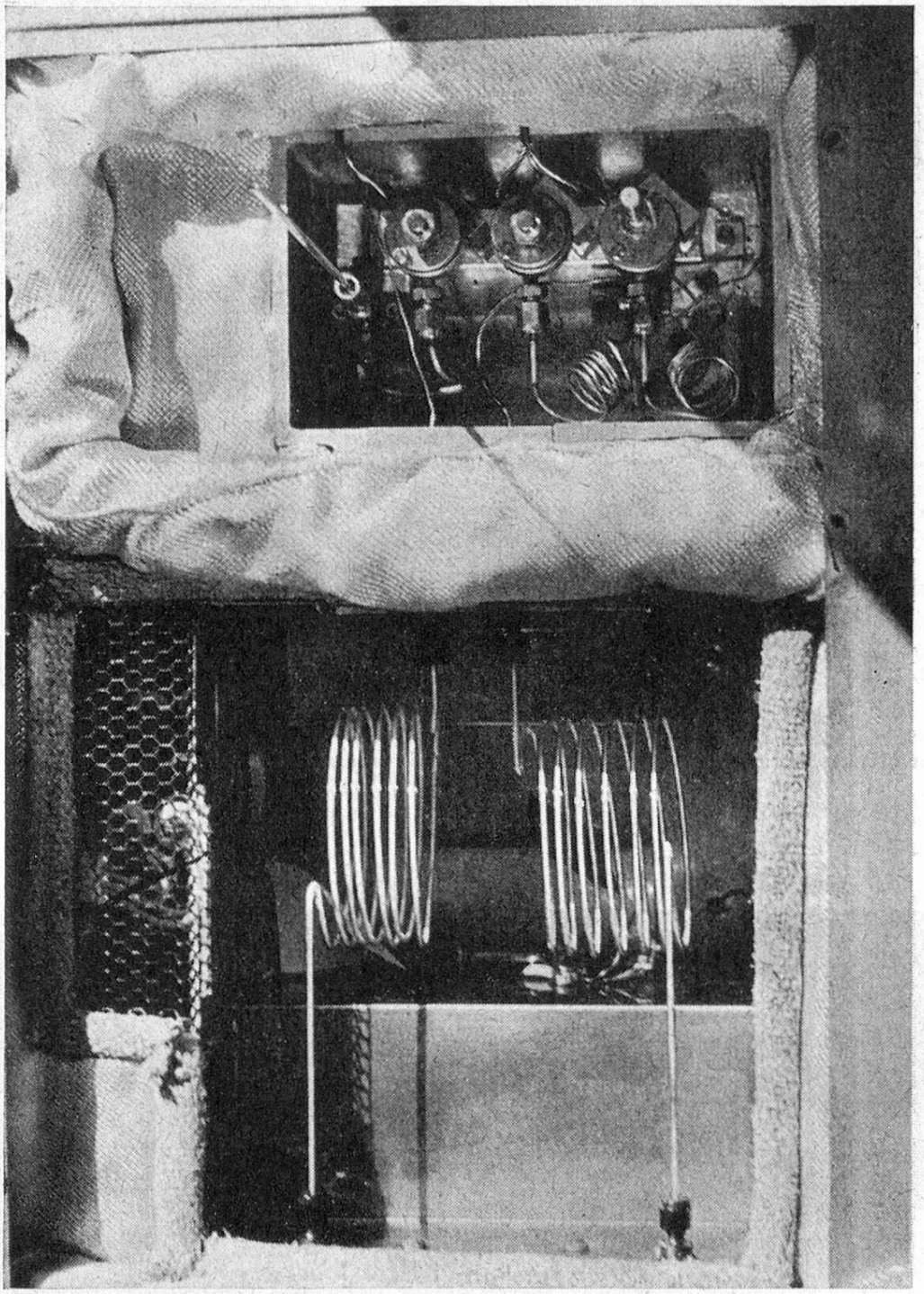


Abbildung 3. Aufsicht des geöffneten Chromatographen. Unten Kolonnenofen mit mikropräparativer Kolonne (links) und analytischer Kolonne (rechts). Oben Detektorofen mit Kondensationsrohr für schwerer flüchtige Komponenten (links), den beiden FID und einem ECD (rechts). Detektoren-Mäntel sind entfernt.

auch durch Anwesenheit einer Nitrogruppe erhöht ist. Noch beträchtlich größere Ausschläge verursacht das Phenkapton mit seinen zwei Chloratomen im Molekül. So ist es möglich, aus zweckentsprechend angelegten Zweikanalauftrennungen für die aufgetrennten Komponenten zweierlei substanz-charakteristische Größen zu gewinnen:

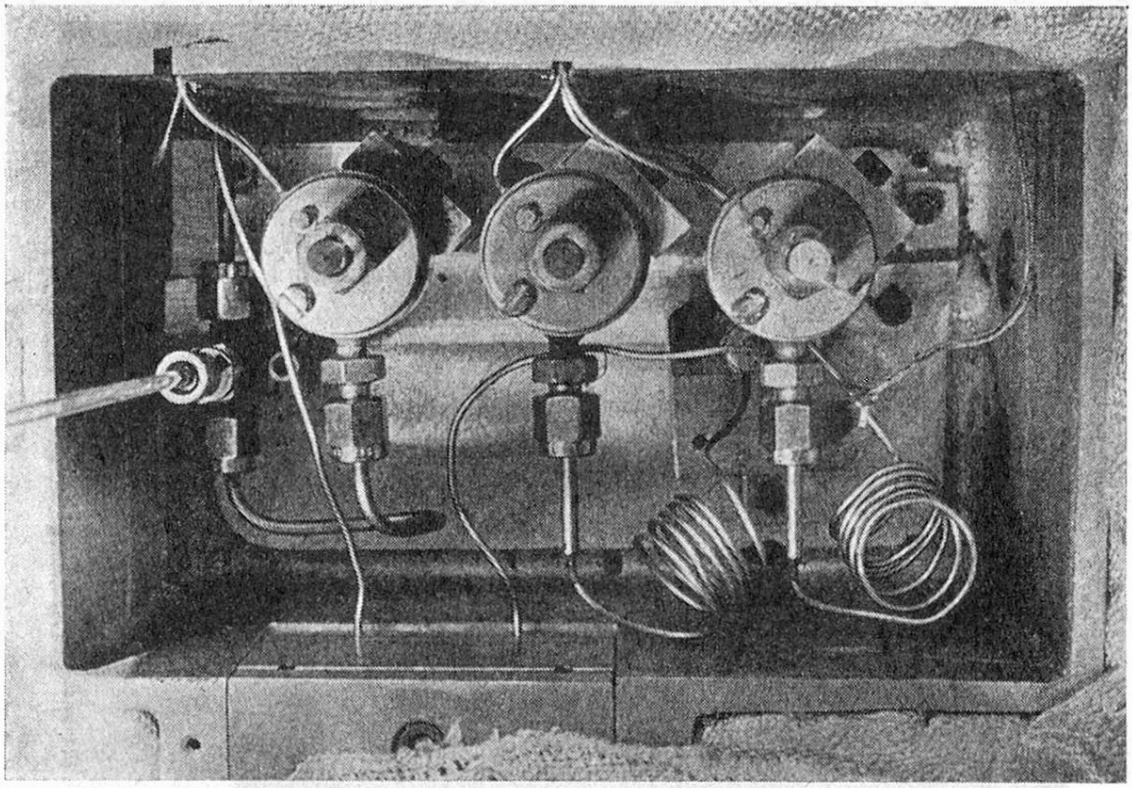


Abbildung 4. Kolonnenofen mit 1:10 Splitter (links), mündend in Kondensationsrohr und FID, sowie 1:1 Splitter (rechts), mündend in FID (Mitte) und ECD (rechts).

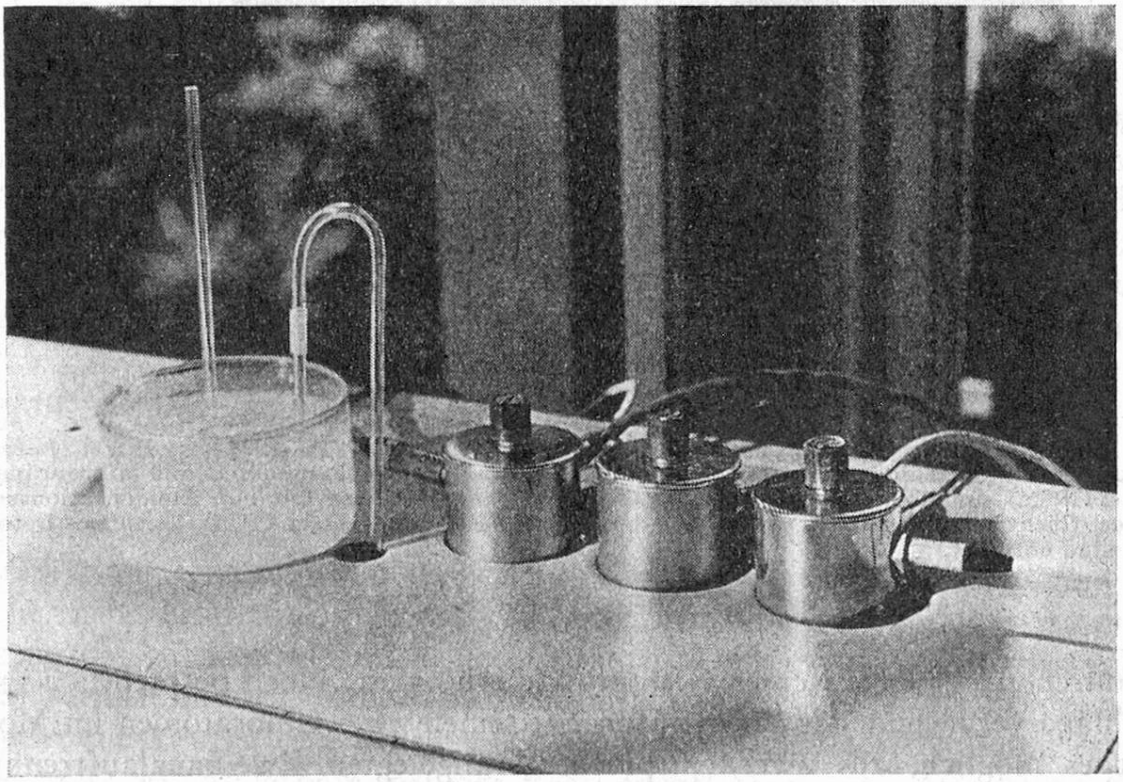


Abbildung 5. Kondensationsvorrichtung für leichter flüchtige Komponenten (links), daneben die zwei FID (Mitte) und der ECD (rechts).

1. Retentionszeiten oder besser relative Retentionszeiten bezogen auf eine Standardsubstanz wie z. B. Aldrin.

2. Relative Elektroneneinfangs-Ausbeuten als Verhältniszahlen der Ausschläge der beiden ungleichen Detektoren (ECD/FID). Diese Verhältniszahlen können variieren von der Größenordnung 10^6 (CCl_4) bis gegen 0 (Hexan). Sie liegen um 10^5 für Lindan und Aldrin, um 10^4 für DDT und Parathion, um 10^3 für Malathion.

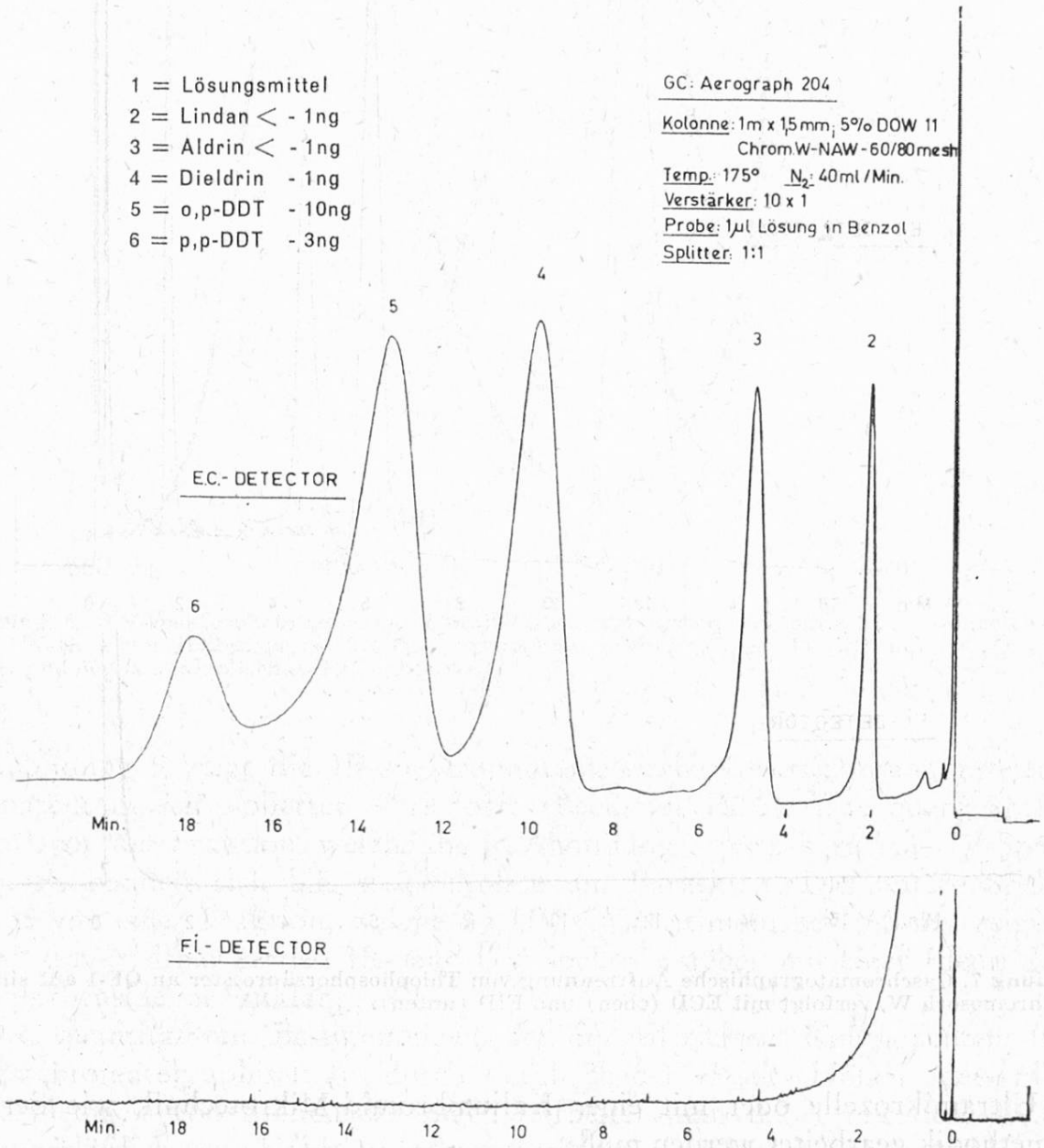


Abbildung 6. Gaschromatographische Auftrennung von Pestizid-Chlorkohlenwasserstoffen an Dow-11 auf Chromosorb W, verfolgt mit ECD (oben) und FID (unten). Peak 2 entspricht ca. 0,1 ng Lindan, Peak 3 ca. 0,3 ng Aldrin.

Die spektrophotometrische Charakterisierung der an der mikropräparativen Kolonne aufgetrennten und kondensierten Komponenten erfolgt im ultravioletten oder infraroten Spektralbereich, wobei im letzteren Falle mit Strahlenbündler

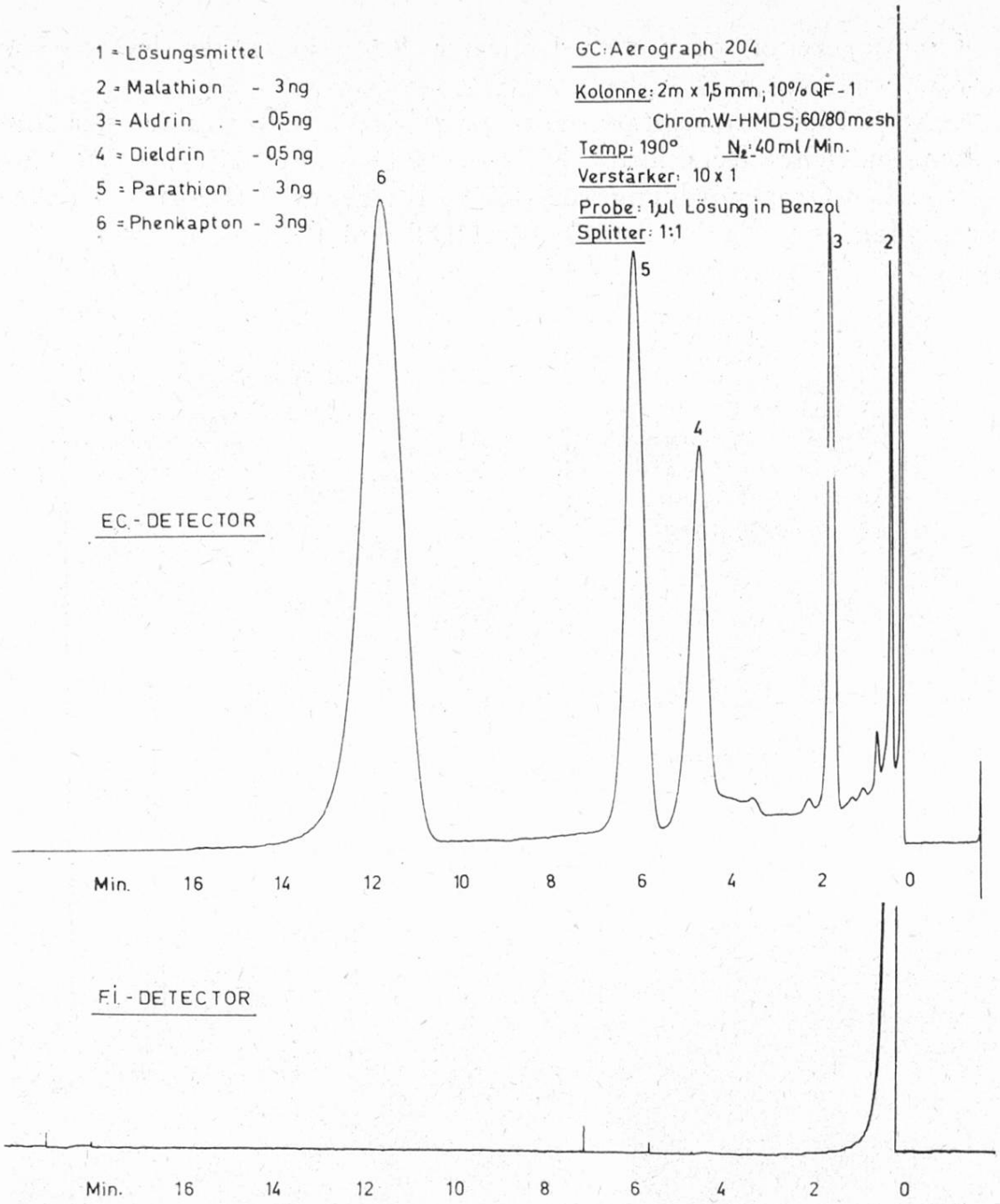


Abbildung 7. Gaschromatographische Auftrennung von Thiophosphorsäureester an QF-1 auf silanisiertem Chromosorb W, verfolgt mit ECD (oben) und FID (unten).

und Ultramikrozelle oder mit einer Kaliumbromid-Mikrotechnik wie der Bleiringmethodik gearbeitet werden muß.

Abbildung 8 zeigt ein UV-spektrophotometrisches Untersuchungsresultat. Das Kondensat im Auffangröhrchen wurde mit Alkohol direkt in die Quarz-Küvette gespült und das Spektrum aufgenommen (Beckman DB mit Schreiber). Das Maximum bei 270 mμ deutet auf Anwesenheit von Parathion. Durch Zusatz von Alkali zur Meßzelle wurde nun verseift. Das Spektrum des Verseifungsproduktes in alkalischer Lösung entspricht demjenigen von p-Nitrophenolat-ion (Max. um 400 mμ), nach dem Ansäuern demjenigen von p-Nitrophenol (Max. um 320 mμ).

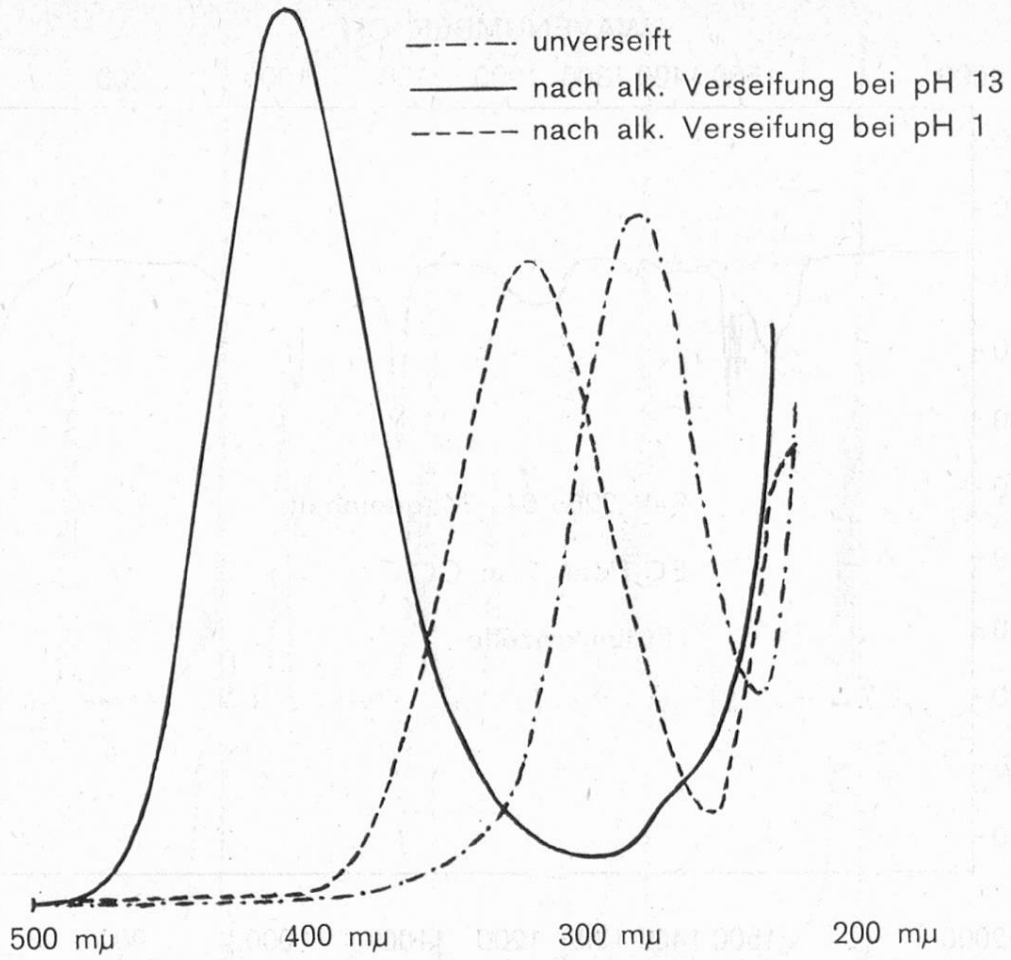


Abbildung 8. UV-spektrophotometrische Identifikation von gaschromatographisch isoliertem Parathion. UV-Max. vor Hydrolyse bei 275 mμ (Parathion), nach Hydrolyse bei 318 mμ (sauer, p-Nitrophenol) und 404 mμ (alkalisch, p-Nitrophenolat).

Abbildung 9 zeigt die IR-spektrophotometrische Identifizierung zweier gaschromatographisch isolierter Wirkstoffe (Beckman IR-8). Das obere Spektrum stammt von der Fraktion, welche die in Abbildung 8 festgehaltenen UV-Spektren ergab. Es handelt sich hier zweifelsohne um Parathion. Das untere Spektrum stammt von einer Fraktion, welche im UV ein Maximum bei 260 mμ zeigte und sich als unverseifbar erwies. IR- und UV-Spektren stehen mit einer Identifikation als Chlorbenside im Einklang.

Die quantitativen Bestimmungen der identifizierten Komponenten führen wir gaschromatographisch aus durch Vergleich der «Peak»-Höhen oder -Flächen mit denjenigen von Standardlösungen. Arbeitet man dabei mit dem ECD, so ist es unerläßlich, eine Kalibrationskurve mitlaufen zu lassen, wie in Abbildung 10 dargestellt. Nur so wird Gewähr geboten, daß man sich im linearen Bereich dieses Detektors befindet, der übrigens auch gegen Verschmutzung sehr empfindlich ist. Bei Anwesenheit von genügend großen Pestizidmengen arbeitet man mit Vorteil mit dem FID.

Die beschriebene Methodik erlaubt, Identifikationen von kleinsten Pestizidmengen in biologischem Material mit absoluter Sicherheit auszuführen. Insbesonders im Hinblick auf forensische Untersuchungen ist dabei auch die dokumenta-

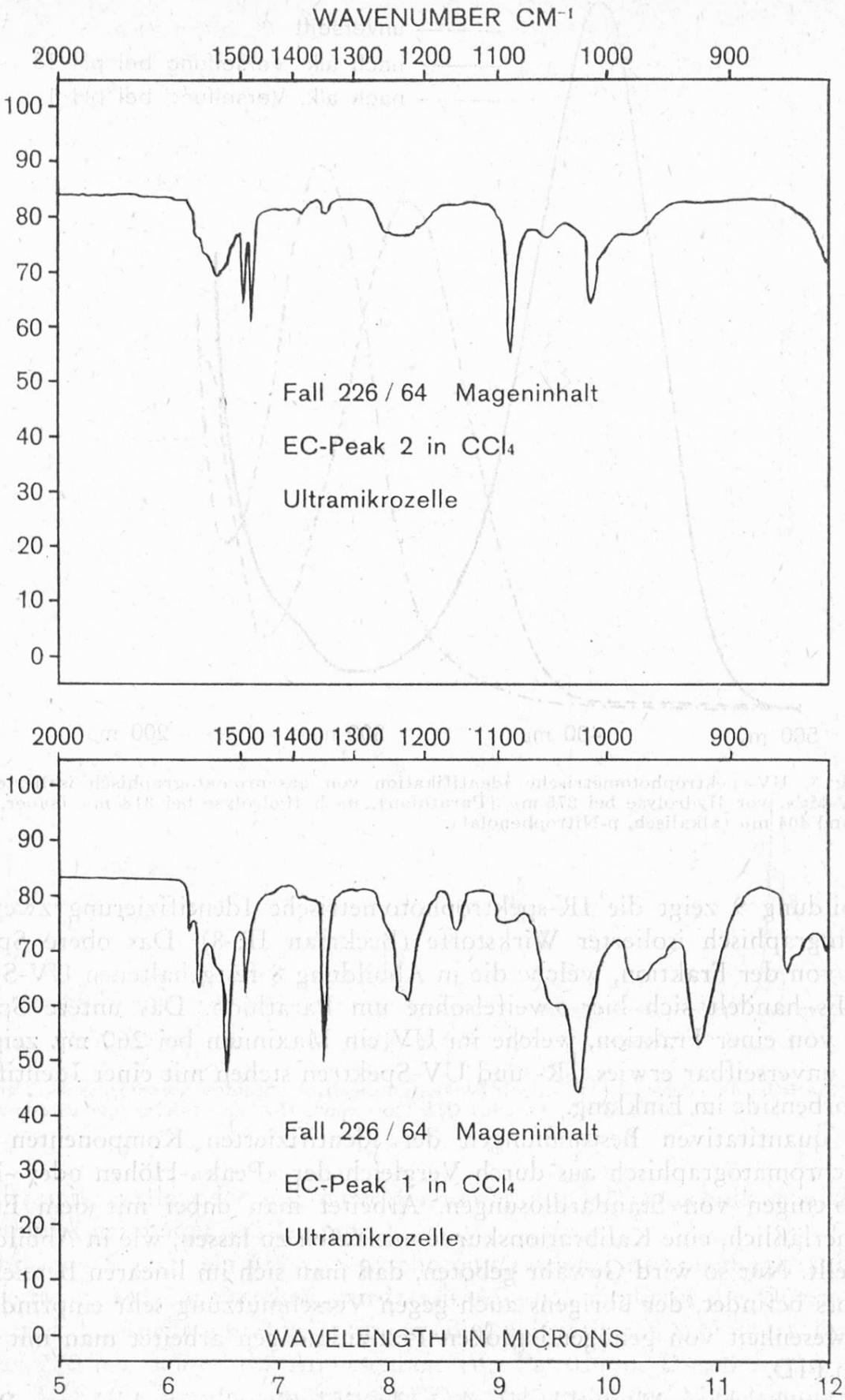


Abbildung 9. IR-spektrophotometrische Identifikation von gaschromatographisch isoliertem Parathion (unten) und Chlorbenside (oben) aus einem Vergiftungsfall mit Aralo (Maag).

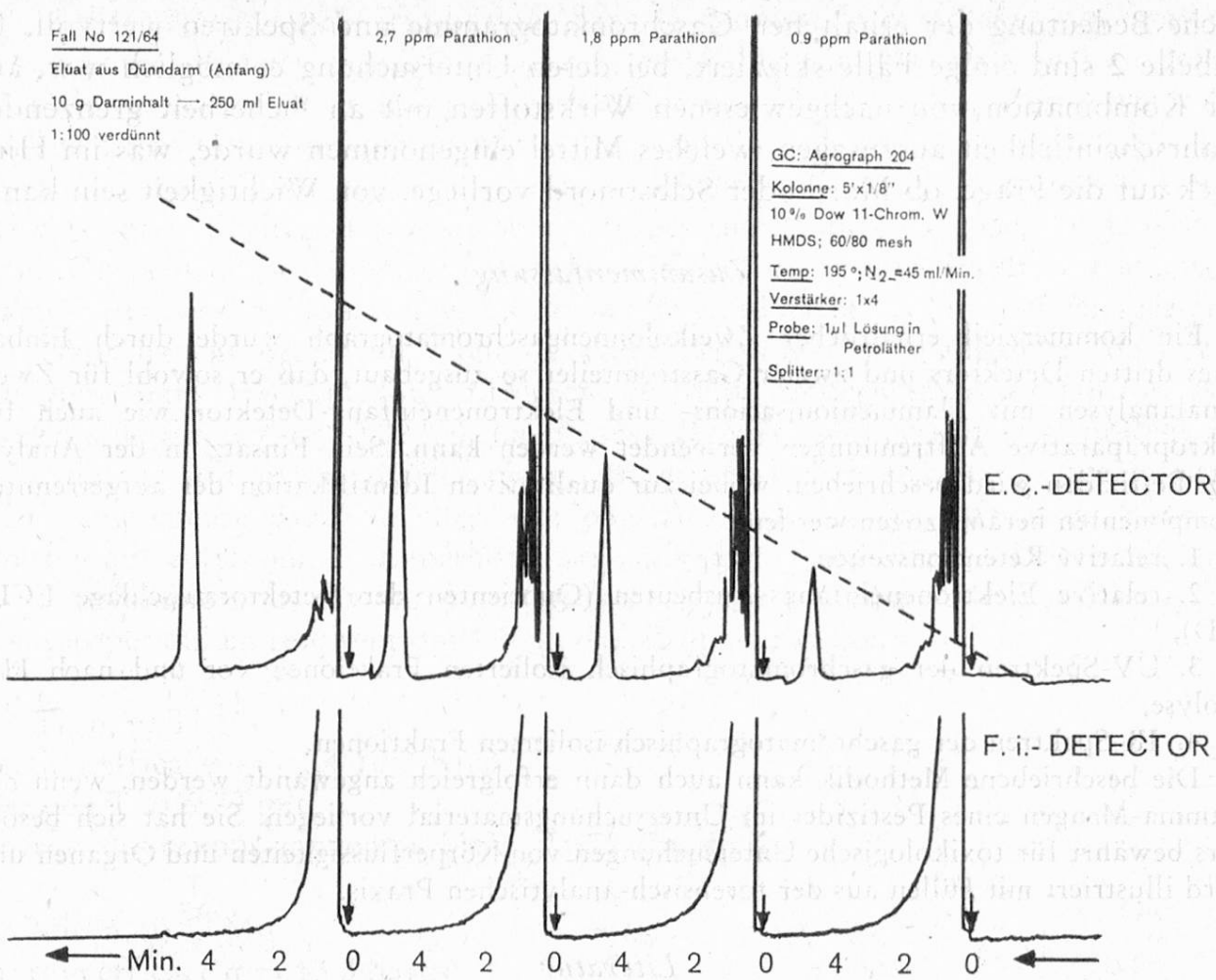


Abbildung 10. Quantitative gaschromatographische Bestimmung des Parathiongehaltes mit Hilfe des ECD.

Tabelle 2 Vergiftungsfälle aus der Praxis

Fall 202/64 Todesfall Mann Lausanne	Methodik: Zweikanal-Gaschromatographie mit UV-Spektrophotometrie der EC-Peaks. Nachweis von Parathion und Phenkapton. Diese Wirkstoff-Kombination sowie das Konzentrationsverhältnis von 4 : 1 im Mageninhalt weist auf eine Vergiftung durch das Präparat Etilon (Geigy).
Fall 226/64 Todesfall Mann Winterthur	Methodik: Zweikanal-Gaschromatographie mit UV- und IR-Spektrophotometrie der EC-Peaks. Nachweis von Parathion und Chlorbenside. Diese Wirkstoff-Kombination weist auf eine Vergiftung durch das Präparat Aralo (Maag).
Fall 20/65 Todesfall Mädchen Aarau	Methodik wie Fall 202/64. Qualitative Resultate wie Fall 226/64. Neben der Wirkstoff-Kombination weist auch der mikroskopische Nachweis von Kieselalgen im Mageninhalt auf das Präparat Aralo (Maag).

rische Bedeutung der erhaltenen Gaschromatogramme und Spektren wertvoll. In Tabelle 2 sind einige Fälle skizziert, bei deren Untersuchung es möglich war, aus der Kombination von nachgewiesenen Wirkstoffen mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit auszusagen, welches Mittel eingenommen wurde, was im Hinblick auf die Frage, ob Mord oder Selbstmord vorliege, von Wichtigkeit sein kann.

Zusammenfassung

Ein kommerziell erhältlicher Zweikolonnengaschromatograph wurde durch Einbau eines dritten Detektors und zweier Gasstromteiler so ausgebaut, daß er sowohl für Zweikanalanalysen mit Flammenionisations- und Elektroneneinfang-Detektor wie auch für mikropräparative Auftrennungen verwendet werden kann. Sein Einsatz in der Analyse von Pestiziden wird beschrieben, wobei zur qualitativen Identifikation der aufgetrennten Komponenten herangezogen werden:

1. relative Retentionszeiten,
2. relative Elektroneneinfangs-Ausbeuten (Quotienten der Detektorausschläge ECD/FID),
3. UV-Spektren der gaschromatographisch isolierten Fraktionen vor und nach Hydrolyse,
4. IR-Spektren der gaschromatographisch isolierten Fraktionen.

Die beschriebene Methodik kann auch dann erfolgreich angewandt werden, wenn nur Gamma-Mengen eines Pestizides im Untersuchungsmaterial vorliegen. Sie hat sich besonders bewährt für toxikologische Untersuchungen von Körperflüssigkeiten und Organen und wird illustriert mit Fällen aus der forensisch-analytischen Praxis.

Literatur

1. *Lovelock J. F.:* 1963, Analyt. Chem. **35**, 474.
2. *Oaks D. M., Hartmann H.* und *Dimick K. P.:* 1964, Analyt. Chem. **36**, 1560.

D. Monnier, W. Haerdi, E. Loepfe et *J.-M. Meyer*

Dosage du manganèse dans le nylon par activation aux neutrons thermiques

Introduction

Les applications analytiques de l'activation aux neutrons se font de plus en plus nombreuses. Cette méthode présente en effet plusieurs avantages dont les plus marquants sont la sensibilité qui, pour certains éléments est très élevée et le fait que les pertes subies au cours des diverses opérations chimiques effectuées ne sont pas à craindre, puisqu'en ajoutant un traceur on peut les connaître exactement; par ailleurs les contaminations provenant de l'air, des réactifs, des récipients si redoutées dans le dosage d'ultra-traces, ne faussent pas les résultats pour autant qu'elles se produisent après l'irradiation. On distingue deux groupes de méthodes par activation, celles dites non destructives (N. D.) où l'échantillon est

placé directement, après irradiation, dans le système de comptage; ceci implique qu'au cours de cette opération, aucun isotope radioactif gênant ne s'est formé. Dans le cas contraire on utilise la méthode destructive qui se caractérise par le fait qu'une séparation chimique est nécessaire pour éliminer les isotopes parasites. Précisons encore qu'il est parfois possible, en jouant sur le temps d'irraditation et de décroissance, d'éviter la formation d'isotopes susceptibles de gêner la détermination. On peut encore augmenter la sélectivité des dosages en établissant le spectre gamma, de l'échantillon activé, les rayons de cette nature étant monoénergétiques.

Dans les cas présent il s'agit de doser des traces de manganèse (de l'ordre du ppm) dans 4 échantillons différents de nylon renfermant des quantités assez grandes de titane (env. 0,02 %). La plupart des méthodes classiques se prêtent mal à ce dosage soit parce qu'elles manquent de sensibilité, soit parce que le titane gêne, soit encore parce qu'elles sont peu sûres ou trop longues. C'est pourquoi nous avons eu recours à la méthode par activation aux neutrons. Une étude théorique préalable nous a montré que seuls s'activent le titane et le manganèse dont les isotopes qui en résultent ont les caractéristiques suivantes:

^{50}Ti (n, γ) Ti ^{51}
section efficace $\sigma = 1{,}4\ 10^{-1}$ barn
période T = 5,79 min
énergie des rayons gamma en MeV: *0,323;* 0,605; 0,928

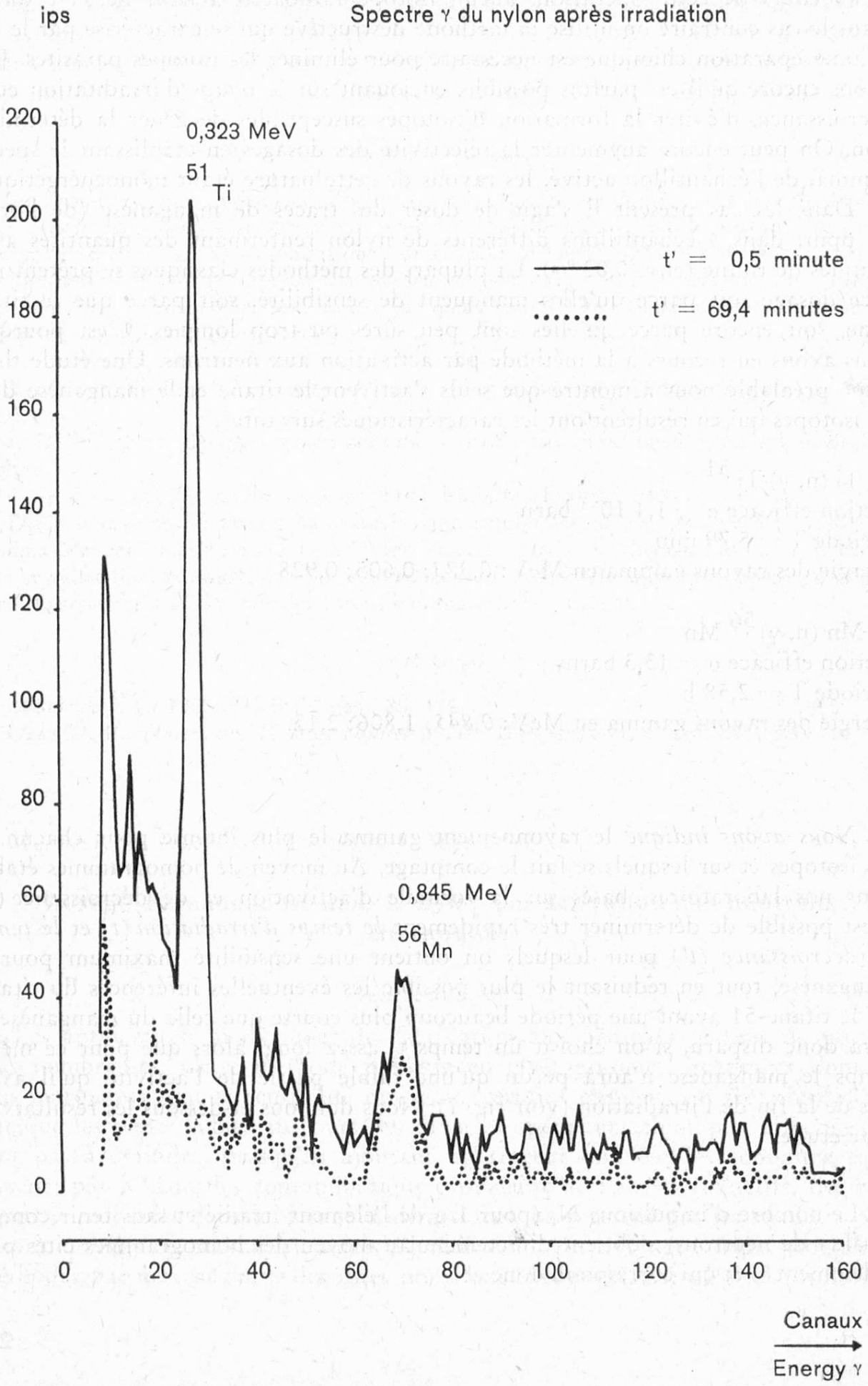
55 Mn (n, γ) ^{56}Mn
section efficace $\sigma = 13{,}3$ barns
période T = 2,58 h
énergie des rayons gamma en MeV: *0,845;* 1,806; 2,13.

Nous avons indiqué le rayonnement gamma le plus intense pour chacun de ces isotopes et sur lesquels se fait le comptage. Au moyen de nomogrammes établis dans nos laboratoires, basés sur la formule d'activation et de décroissance (1), il est possible de déterminer très rapidement *le temps d'irradiation (t)* et *le temps de décroissance (t')* pour lesquels on obtient une sensibilité maximum pour le manganèse, tout en réduisant le plus possible les éventuelles inférences du titane. Or le titane-51 ayant une période beaucoup plus courte que celle du manganèse, il aura donc disparu, si on choisit un temps t' assez long, alors que pour ce même temps le manganèse n'aura perdu qu'une faible partie de l'activité qu'il avait lors de la fin de l'irradiation (voir fig. 1). Nous donnons ci-dessous les résultats de cette étude.

Le nombre d'impulsions N_r (pour 1 g de l'élément irradié et sans tenir compte du flux de neutrons) s'obtient directement au moyen des nomogrammes cités précédemment [1]) et qui correspond donc à:

Figure 1

Spectre γ du nylon après irradiation



$N_r = f_S \cdot f_D \cdot f_E \cdot \varkappa \cdot 0{,}602$

f_S = facteur de saturation $(1 - e^{-0{,}693\ t/T})$

f_D = facteur de décroissance $(e^{-0{,}693\ t'/T})$

f_E = activité relative de saturation $\left(\frac{\sigma \cdot \alpha \cdot \varepsilon}{M}\right)$

$\varkappa$ = rendement du système de mesure (cristal NaI (Tl) de 7,5 cm/7,5 cm)

0,602 = constante de proportionalité

Les meilleures conditions d'activation et de décroissance qui permettent de réduire les interférences dues au Ti-51 tout en évitant une occupation prolongée du réacteur sont respectivement de t = 2 h et t' = 2 h. Dans ces conditions, nous avons

pour le Mn-56 $N_{r\,(Mn)} = 2 \cdot 10^{-3}$ ips*)
pour le Ti-51 10^{-11} ips

En admettant qu'il y a interférence lorsque $N_{r\,(Ti)} = N_{r\,(Mn)}$, il faudrait donc $2 \cdot 10^8$ fois plus de Ti que de Mn dans l'échantillon à analyser, ce qui n'est pas le cas. Autrement dit, pour un rapport pondéral Mn/Ti $> 1/2 \cdot 10^8$ (1 ng/20 g), le titane ne gêne pas (dans le cas des échantillons à analyser, ce rapport est d'environ 1/700).

Les dosages étant effectués sur deux réacteurs, le Saphir de Würenlingen et l'AGN-201-P de l'Institut de Physique de l'Université de Genève, la limite de dosage du manganèse se calcule facilement à partir de la valeur de $N_{r\,(Mn)}$. En effet, le nombre d'impulsions par seconde (N_i), obtenu pour un flux de 10^9 n/cm²/sec (réacteur de notre université) et pour un flux de 10^{12} n/cm²/sec (réacteur Saphir de Würenlingen), serait pour nos conditions d'activation et de mesure:

$N_i = N_{r\,(Mn)}\ \Phi = 2 \cdot 10^{-3} \cdot 10^9 = 2 \cdot 10^6$ ips/g (Genève)
$2 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{12} = 2 \cdot 10^9$ ips/g (Würenlingen)

Sachant que 100 à 150 impulsions sont nécessaires pour effectuer un dosage quantitatif et choisissant un temps de comptage de 60 sec, le nombre d'impulsions minimum par seconde qu'on doit enregistrer sera d'environ 2 ips. La limite de dosage du Mn, dans ces conditions, sera de:

$2/2 \cdot 10^6 = 1$ µg (Genève)
$2/2 \cdot 10^9 = 1$ ng (Würenlingen).

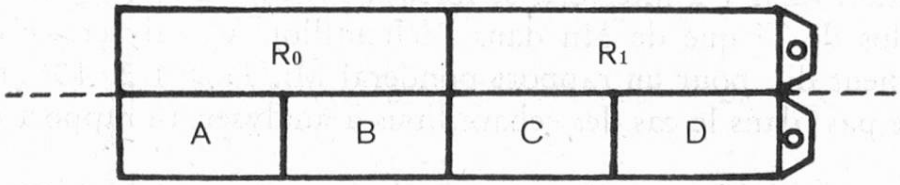
Etant donné qu'il y a entre 3 et 30 ppm de Mn dans les échantillons de nylon à analyser, le poids minimum de nylon à irradier sera d'environ 1 g (réacteur de Genève) et de 1 mg (réacteur de Würenlingen).

[1]) *W. Haerdi,* Nukleonik **7**, 58 (1965).
* ips = impulsions par seconde.

Mode opératoire

I. Réacteur Saphir. Nous utilisons des sacs de plastique (polyéthylène) constitués de deux compartiments dont l'un est divisé en deux parties, l'autre en quatre selon le schéma de la *figure 2*. Le sac R_1 renferme un étalon de 0,528 µg de manganèse, introduit sous forme de solution sur env. 1 cm² de papier filtre Schleicher et Schuell No 583[4] (pratiquement exempt manganèse et de chlore) et séché. Dans le sac R_0 on introduit le papier filtre seul et dans les sacs A, B, C et D 10 à 15 mg d'échantillon, I, II, III et IV de nylon, préalablement traité par CCl_4 en deux fois et pendant 10 min, séché puis porté à 70 ° C dans une étuve. Après deux heures d'irradiation dans le canal radial 3 du réacteur, sous un flux de neutrons thermiques $\Phi_{th} = 2{,}7 \cdot 10^{12}$ n/cm²/sec., on laisse décroître 90 min, temps après lequel on ne décèle plus le pic du titane-51 sur le spectre gamma. Les échantillons, l'étalon (R_1) et le papier filtre (R_0) sont successivement fixés au centre d'une plaque d'aluminium très mince.

Figure 2



Développement des spectres. Les plaques sont posées sur la glissière d'une étagère en plexiglas centrée sur le cristal de la sonde, à une hauteur déterminée de celle-ci. Ce dispositif permet d'assurer une géométrie reproductible et de supprimer les erreurs dues à l'inhomogénéité de l'échantillon. Les impulsions ont été enregistrées dans la mémoire d'un sélecteur multicanaux TMC 256, muni d'une machine imprimante digitale «Hewlett Packard» et d'un enregistreur «2D2-XY-Recorder, SL-Moseley Co». Pour ces mesures nous avons utilisé une amplification de 8×0,8 et apporté une correction afin de garder la pointe du photopic principal du Mn-56 sur le même canal 64 ce qui permet d'effectuer le calcul des spectres par programmation.

Calcul électronique des spectres. Pendant l'enregistrement du spectre on le stocke sur bande perforée au moyen d'un imprimeur «Tally Printer, Register Corp.» Le programme «Gauco» du computer «Zuse» nous fournit la surface effective du photopic (déduisant le bruit de fond) du Mn-56 à 0,84 MeV, en même temps que l'erreur statistique des résultats et la largeur du pic à demi-hauteur. Pour éviter l'influence de l'effet Compton on utilise la méthode asymétrique effectuant le calcul pour les canaux 62 à 76 (la pointe du photopic se trouvant au canal 64), ce qui correspond à une échelle d'énergie de 0,815 à 1,005 MeV.

Résultats de l'analyse. Les intégrales des photopics obtenus à partir des échantillons A_1 à D_1 et A_2 à D_2 par la machine imprimante du computer sont comparées à celles des deux étalons R_1 et R_2 (0,4 µg de Mn). Le bruit de fond provenant du papier filtre R_0 est négligeable.

Tableau I: teneurs en Mn d'échantillons de nylon (Réacteur Saphir)

Echantillon	Index	mg nylon irradiés	t' min.	ipm* $N^{t'}$	ips corr. à t' = O (No)	ng absolu	ppm
I	A_1	28,77	90	85 490	127 900	238	8,3
	A_2	9,10	90	27 440	41 200	77	8,5
II	B_1	22,02	92	76 350	115 200	214	9,7
	B_2	26,23	93	90 020	136 900	258	9,8
III	C_1	9,39	94	19 970	30 400	56	6,0
	C_2	37,49	96	80 100	123 300	232	6,2
IV	D_1	12,46	96,5	31 340	48 600	90	7,7
	D_2	41,95	98	107 260	165 900	312	7,5
Etalons	R_0	—	108	870	1 435	3	
	R_1	—	111	171 400	282 000	528	
	R_2	—	115	166 660	279 300	528	

* ipm: impulsions par minute

Avec la réacteur Saphir nous avons utilisé le matériel perfectionné aimablement mis à notre disposition par la Réacteur SA, Würenlingen. Il était intéressant d'effectuer le même dosage avec une pile moins puisante et un appareillage plus simple.

II. Réacteur AGN-201-P. Flux: 10^9 n/cm²/sec; temps d'activation t = 30 min; temps de décroissance t' = variable; spectromètre Intertechnique, SA40 à 400 canaux. Valeur du photopic ramenée à l'origine:

$$N_o = \frac{N_{t'}}{e^{-\frac{0,693\ t'}{T}}}$$

N_o = nombre d'impulsions à la sortie du réacteur
$N_{t'}$ = nombre d'impulsions après un temps de décroissance t'
T = période

Calcul du poids de Mn (en µg):

par rapport à l'étalon de 5 µg Mn: $x' = \frac{5\ N_o \text{ échantillon}}{N_o \text{ étalon}}$

par rapport à l'étalon de 50 µg Mn: $x'' = \frac{50\ N_o \text{ échantillon}}{N_o \text{ étalon}}$

Calcul de la concentration de Mn (en ppm):

par rapport à l'étalon de 5 µg Mn: $y' = \frac{x' \cdot 10^6}{\text{prise } (\mu g)}$

par rapport à l'étalon de 50 µg Mn: $y'' = \frac{x'' \cdot 10^6}{\text{prise } (\mu g)}$

Tableau II: teneurs en Mn des échantillons de nylon (Réacteur AGN-201-P)

Echantillon	t' en min. + sec.	$N^{t'}$ ipm	Facteur de correction	No ipm	Mn en μg	Mn en ppm
nylon No					8,0[1]	7,0
I	69′ 24″	173 (—52)*	$(0,7525)^{-1}$	236		
1,14087 g					8,3[2]	7,3
5 μg Mn	5′ 47″	144 (—21)*	$(0,97445)^{-1}$	147		
50 μg Mn	17′ 21″	1310 (—462)*	$(0,91965)^{-1}$	1424		
nylon No					8,7[1]	9,2
II	69′ 24″	193 (—52)*	$(0,7325)^{-1}$	263		
0,94986 g					8,6[2]	9,1
5 μg Mn	5′ 47″	148 (—52)*	$(0,97445)^{-1}$	152		
50 μg Mn	17′ 21″	1418 (—357)*	$(0,91965)^{-1}$	1542		
nylon No					7,2[1]	7,1
III	57′ 54″	192 (—105)*	$(0,7725)^{-1}$	249		
1,00752 g					8,4[2]	8,3
5 μg Mn	5′ 47″	170 (—42)*	$(0,97445)^{-1}$	174		
50 μg Mn	17′ 21″	1362 (—504)*	$(0,91965)^{-1}$	1481		
nylon No					10,2[1]	9,2
IV	57′ 54″	229 (—126)*	$(0,7725)^{-1}$	296		
1,10335 g					10,5[2]	9,5
5 μg Mn	5′ 47″	141 (—52)*	$(0,97445)^{-1}$	145		
50 μg Mn	17′ 21″	1292 (—462)*	$(0,91965)^{-1}$	1405		
«nylsuisse»					24,0[1]	24,4
0,98285 g	69′ 24″	509 (—136)*	$(0,7325)^{-1}$	695	24,7[2]	25,1

* bruit de fond déduit

[1] Calculé pour le Mn dans le nylon, par rapport à l'étalon de 5 μg Mn.
[2] Calculé pour le Mn dans le nylon, par rapport à l'étalon de 50 μg Mn.

Dans chaque cas deux étalons de Mn ont été irradiés en même temps que le nylon.

Résumé

Il est proposé une méthode de dosage de traces de manganèse dans le nylon par activation aux neutrons. Le titane, entre autre, s'irradie avec le manganèse, mais si l'on choisit convenablement le temps d'irradiation et le temps de décroissance, il n'y a pas d'élé-

ments gênants et une séparation chimique n'est pas nécessaire; le dosage peut donc se faire directement sans mise en solution. Les irradiations ont été faites dans deux réacteurs différents.

Nous tenons à remercier *M. Wittenbach,* ainsi que la direction de la *Réactor S. A. - Würenlingen,* pour l'aide qui nous a été apportée et pour la mise à notre disposition de l'appareillage. Nous remercions également le *Fond National Suisse* grâce auquel nous avons pu entreprendre ce travail.

O. Wyler und *J.-J. Siegrist,* Eidg. Veterinäramt, Bern:

Einfache, empfindliche Nachweismethode für fleischfremde, tierische Eiweißarten

Wenn Sie, wie in vielen der vorausgegangenen Referate, in dieser Mitteilung etwa auch ein Black-Box-System erwarten, wie dies vom gestrigen Hauptreferenten in so anschaulicher Darstellung geschildert wurde, so muß ich Sie enttäuschen. Im Grunde genommen handelt es sich beim Gegenstand meines Referates um eine neue Anwendung altbekannter Prinzipien des spezifischen serologischen Nachweises verschiedener Eiweißarten. Der Zweck, warum wir dieses im Rahmen der heutigen Vortragsreihe vorbringen, besteht hauptsächlich darin, auf ein von der Lebensmittelchemie leider etwas vernachlässigtes analytisch-diagnostisches Verfahren hinzuweisen, das wegen der Einfachheit seiner Ausführung und wegen der Eindeutigkeit der Resultate inskünftig mehr Beachtung verdient.

Die Trennung und Unterscheidung verschiedener Eiweißarten stellt auch heute noch den Chemiker oft vor schwierige Probleme. Die Lebensmittelchemie ist insbesondere daran interessiert, feststellen zu können, welcher Herkunft die in zusammengesetzten Lebensmitteln enthaltenen Eiweißarten sind. Neben der Unterscheidung zwischen pflanzlichem und tierischem Eiweiß besteht heute vor allem das Bedürfnis, in eiweißhaltigen tierischen Produkten, vor allem in den Fleischwaren, das Vorhandensein artfremden tierischen Eiweißes nachzuweisen. So ist der Nachweis von Pferdefleisch in Rindfleischwürsten auf serologischem Wege eindeutig möglich und hat schon seinen Niederschlag in der 4. Auflage des Schweizerischen Lebensmittelbuches gefunden. Die dem Chemiker etwas fremde Technik der Serologie mag einer der Gründe dafür sein, warum diese einfache Methodik so wenig in den lebensmittelchemischen Laboratorien Eingang fand. Den Forderungen nach vereinfachter Technik und haltbaren Antikörpern kann aber heute einerseits mit der serologischen Diffusionsmethode nach *Ouchterlony* (1) über welche kurz berichtet wird, und andererseits mit Hilfe der Lyophilisierung der Seren Genüge geleistet werden. In neuerer Zeit hat man neben den chemischen und serologischen Methoden auch versucht, die Elektrophorese bei der Trennung der Eiweißstoffe zu verwenden, mit wechselndem Erfolg. Eine soeben erschienene Arbeit zum eindeutigen Nachweis von Kasein in Fleischerzeugnissen von *Van Baal* und *Leget* (2) scheint in Bezug auf Zeit- und Apparateaufwand gegenüber den bisherigen rein chemischen Methoden gewisse Vorteile zu bieten.

Angesichts verschiedener Fälschungen auf dem Fleischwarensektor wurde unserem Laboratorium die Aufgabe gestellt, Eier-Eiweiß und sogenanntes aufgeschlossenes, d. h. teilweise abgebautes und fraktioniertes Milcheiweiß in Wurstwaren nachzuweisen; bekanntlich ist auf Grund der schweizerischen gesetzlichen Bestimmungen normalerweise ein Zusatz derartiger Produkte zu Fleischwaren nicht zulässig; nur Konserven grobstückiger Fleischwaren, Pasten und Pains machen eine Ausnahme.

Im Jahre 1961 haben *Kutscher, Nagel* und *Pfaff* (3) und im Jahre 1963 *Thalacker* (4) Wege vorgezeigt, wie es möglich ist, aufgeschlossenes Milcheiweiß anhand der Phosphoproteid-Komponente chemisch nachzuweisen und angenähert quantitativ zu bestimmen. Diesen rein chemischen Analysen haftet aber das Odium der langwierigen Untersuchung unter ganz genau einzuhaltenden Bedingungen an, die oft recht heikel sind und viel Erfahrung benötigen. Außerdem wird die quantitative Erfassung bei sterilisierten Produkten praktisch unmöglich und oft trübt ein relativ hoher Blindwert die Zuverlässigkeit der Resultate. Beide Methoden eignen sich nicht für eine routinemäßige Kontrolle in den amtlichen chemischen Laboratorien. Dazu kommt noch, daß wir im Handel sogenanntes aufgeschlossenes Milcheiweiß antreffen, welchem als Streckmittel Trockeneiweiß aus Blutbestandteilen oder aufgeschlossenes Soja-Eiweiß beigegeben wurde, Stoffe, welche in der Schweiz auf dem Fleischsektor nicht zugelassen sind. Durch solche Zusätze wird selbstverständlich auch die Grundlage für die Gehaltsbestimmungen an Milcheiweiß, der empirische P-Faktor, verändert, was als weiteres Moment der Unsicherheit zu bewerten ist.

Im Jahre 1962 veröffentlichte *Sinell* (5) Arbeiten, welche sich mit der Frage des Nachweises von Hühnereiweiß in Fleischwaren auf serologischem Wege befaßten. Er glaubte sogar, mit seinem Verfahren niedererhitztes von höher erhitztem Hühnereiweiß unterscheiden zu können. Letztere Hoffnung hat sich aber (laut Privatmitteilung) nicht ganz erfüllt, hingegen ist der Nachweis von relativ kleinen Mengen an Hühnereiweiß mit Hilfe der Präzipitation, bei Wahl der richtigen Antikörper, eindeutig möglich, wie wir in unserem Laboratorium anhand von Vergleichsseren, welche uns von Herrn Prof. *Sinell* freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurden, sowie mit selbst gewonnenen Seren bestätigen konnten.

Nachdem festgestellt wurde, daß hin und wieder bei Fleischwaren in betrügerischer Absicht anstelle des laktosehaltigen und deshalb leicht identifizierbaren Magermilchpulvers aufgeschlossenes Milcheiweiß verwendet wurde, bei welchem die Erkennungskomponente «Laktose» fehlt, mußten wir Mittel und Wege finden, neben den chromatographischen Milchpulverbestimmungen, über welche letztes Jahr in Solothurn referiert wurde (6), auch aufgeschlossenes, laktosefreies Milcheiweiß in Wurstwaren nachzuweisen. Wir beschritten den ähnlichen Weg wie *Sinell* und immunisierten intramuskulär nicht zu junge Kaninchen mit 3 bis 4 Injektionen in Abständen von ca. 5 Tagen mit je 5 ml 10%iger Aufschlemmung von Natrium-Kaseinat in physiologischer Kochsalzlösung. Einige Tage später wurden dann 30 bis 40 ml Blut entnommen. Nach zentrifugieren,

inaktivieren bei 56 ° und Phenolzugabe wurden die gewonnenen Produkte als Antikörper, bzw. Antiseren verwendet. Läßt man nun den wässerigen Extrakt einer Milcheiweiß enthaltenden Fleischware als Antigen nach irgendeiner serologischen Methode einwirken, so entsteht an der Grenzzone eine typische und spezifische Präzipitation, welche mit steigender Konzentration noch intensiver wird.

Bei der Gewinnung von Milcheiweiß-Antikörpern werden die Kaninchen mit einem von der Kuh gewonnenen Erzeugnis behandelt: es ist somit naheliegend, daß das gewonnene Kaninchenserum auch eine Anti-Rind-Komponente enthält, welche mit dem Rinder-Antigen der Wurstmasse reagiert. So können unter Umständen bei der serologischen Prüfung unspezifische Reaktionen hervorgerufen werden. Aus diesem Grunde werden die gewonnenen Antiseren vorteilhaft nach *Hanson* (1964) (7) mit kleinen Mengen an Rinder-Plasma abgesättigt, wodurch man bei Gegenwart von Milcheiweiß spezifischere Präzipitationslinien erzielt.

Das Verfahren ist grundsätzlich, wie erwähnt, nicht neu. Neu ist lediglich die Ausdehnung auf «aufgeschlossenes» Milcheiweiß in Fleischwaren; es konnte auch nicht vorausgesagt werden, ob sich mit diesem Verfahren das Milcheiweiß in Gegenwart von Muskeleiweiß ohne weiteres nachweisen lasse. Angesichts der positiven Ergebnisse dürfte es sich bei der Lebensmittel- und Fleischwarenkontrolle ganz besonders bewähren, weil damit auf relativ einfache Weise ohne großen Arbeitsaufwand, innerhalb weniger Stunden oder über Nacht, der eindeutige Nachweis eines unzulässigen Milcheiweißzusatzes erbracht werden kann.

Die Methode ist außerordentlich empfindlich, indem schon Gehalte von 0,1 % Milcheiweiß in Fleischwaren nachgewiesen werden können. Der gewiegte Serologe wird heute vielfach mit Kapillar-Pipetten arbeiten, welche ein rasches Ablesen ermöglichen. Im lebensmittelchemischen Laboratorium hingegen empfehlen wir die einfach zu handhabende, aber etwas länger dauernde Diffusionsmethode nach *Ouchterlony* (1) auf der Agargelplatte. Vgl. Abbildung 1.

In eine gegossene Agarschicht von 5 mm Dicke werden kleine Bassins um ein zentrales Bassin gebohrt. Diese dienen zur Aufnahme der zu untersuchenden Lösungen. In das zentrale Bassin füllt man das Serum vom immunisierten Tier; in die konzentrisch darum angeordneten äußern Bassins werden die Antigen enthaltenden Fleischwaren-Extrakte in verschiedenen Verdünnungsgraden gebracht. Die beiden Lösungen diffundieren nun gegeneinander; bei der Berührungsstelle tritt dann bei positiver Reaktion eine Präzipitation in Form einer mehr oder weniger stark ausgeprägten Linie oder bisweilen aus mehreren Linien auf der Antikörperseite auf.

Die Reaktionen treten mit steigender Konzentration des Extraktes stärker auf, jedoch glauben wir nicht, daß man anhand der Stärke auf die Menge an Milcheiweiß schließen darf, weil schon die Titer des Antikörpers je nach Alter und Lagerung schwanken können.

In gleicher Weise wie mit aufgeschlossenem Milcheiweiß wurden auch Präzipitationsversuche mit Fleischwaren durchgeführt, welche Magermilchpulver in Mengen von 0—1,5 % enthielten unter Verwendung von Milcheiweiß-Antikörpern (Abbildung 2, Seite 304).

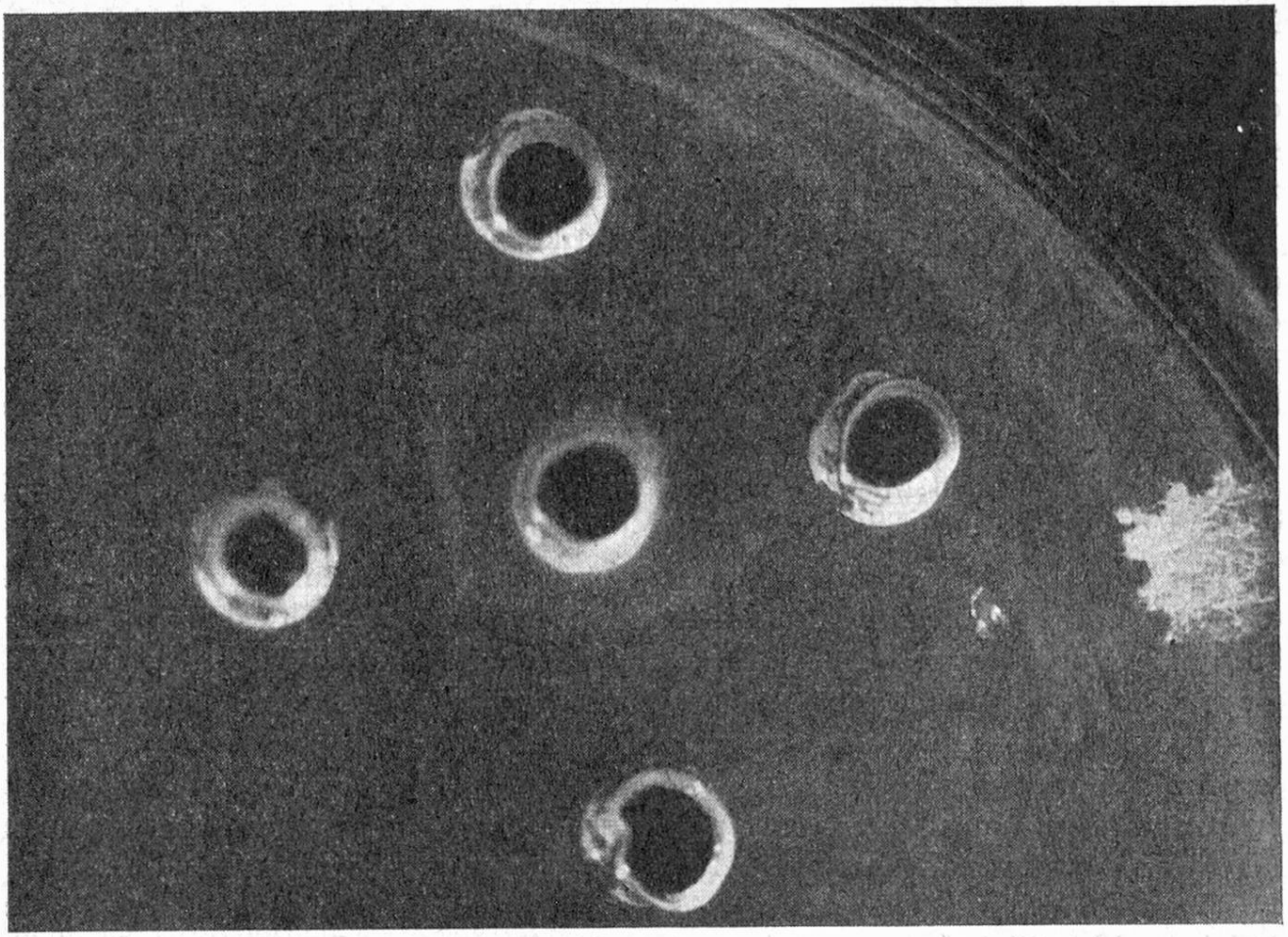


Abbildung 1. Präzipitationsstreifen mit Extrakten aus Würsten, enthaltend 0,5 %, 0,3 %, 0,1 % und 0 % Milcheiweiß.

Wie zu erwarten war wurden zwar deutliche Präzipitationslinien erzielt, jedoch fielen diese merklich schwächer aus, weil ja unverändertes Milcheiweiß mit den für aufgeschlossenes Milcheiweiß (d. h. teilweise verändertes und fraktioniertes Milcheiweiß) spezifischen Antikörpern nicht in der gleichen Weise reagiert.

Für die Wichtigkeit des Problems eines Milcheiweiß-Nachweises in Fleischwaren ist die Tatsache kennzeichnend, daß innert weniger Monate mehrere Arbeiten mit relativ einfach in der Praxis anzuwendenden Methoden ausgearbeitet wurden. Neben der bereits erwähnten Methode mit Elektrophorese (2) wurde das Verfahren mit Hilfe der indirekten Haemagglutination nach *Herrmann* (8) bekannt. Auch diese Methode kommt dem Wunsche nach einem einigermaßen sicheren Nachweis von Milcheiweiß entgegen. Während aber die vorstehend geschilderte sereologische Präzipitationsmethode alle Kennzeichen eines einfachen Nachweises im lebensmittelchemischen, nicht serologischen Laboratorium besitzt, erfordert die *Herrmann*sche Methode mehr Zeit und Aufwand und eignet sich ganz besonders für serologische Laboratorien mit den nötigen Spezialausrüstungen. Zum einfachen Nachweis unzulässiger Milcheiweißzugaben in Fleischwaren und anderen Lebensmitteln dürfte das geschilderte Verfahren den heutigen Anforderungen genügen.

Für die wertvolle Mitarbeit danken wir Fräulein *Fridi Vifian* und Herrn *Walter Künzler*.

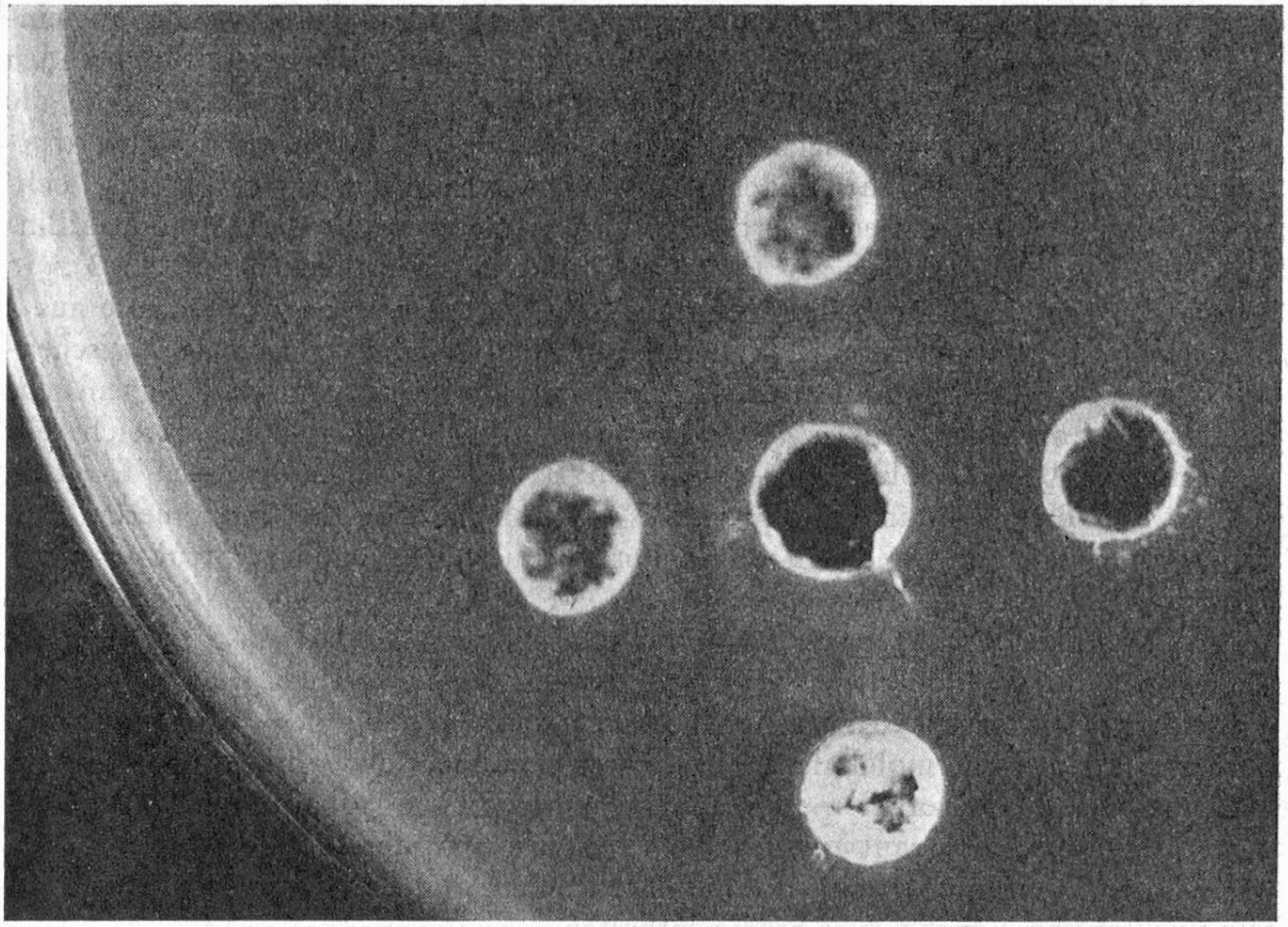


Abbildung 2. Präzipitationsstreifen mit Extrakten aus Würsten, enthaltend 1,5 %, 1,0 %, 0,5 % und 0 % Magermilchpulver.

Literatur

1. *Ouchterlony O.:* Diffusion-in-gel methods for immunological analysis. Progr. Allergy **5**, 1 (1958).
2. *van Baal J. P. W.* und *Leget J. N.:* ZLUF **127**, 263 (1965).
3. *Kutscher W., Nagel W.* und *Pfaff W.:* ZLUF **115**, 117 (1961).
4. *Thalacker R.:* Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **59**, 111 (1963).
5. *Sinell H.-J.:* Berl. u. Münch. Tierärztl. Wchschr. **75**, 48 (1962).
6. *Wyler O.:* Dies. Mitt. **55**, 487 (1964).
7. *Hanson L. A.:* Nordisk Veterinaer Medicin **16**, 201 (1964) ref. nach Rec. Méd. vét. Alfort, Mai 1965.
8. *Herrmann Christ.:* Referate Luzern (Mai 1965), Belgrad (August 1965). Erscheint demnächst in Berl. und Münch. Tierärztl. Wchschr.

J. van Buren und *H. Neukom,* Agrikulturchemisches Institut der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich:

Versuche zur Isolierung eines Proanthocyanidins aus Äpfeln

Als Proanthocyanidine werden heute nach *Freudenberg* und *Weinges* (1) diejenigen Flavonoide bezeichnet, die beim Erhitzen mit Mineralsäuren rot gefärbte

Anthocyanidine ergeben. Die Proanthocyanidine können dabei entweder aus einfachen (monomeren) Flavonoiden, oder aus oligo- und polymeren Flavonoiden bestehen (2). Zu den einfachen Proanthocyanidinen gehören in erster Linie die auch als Leucoanthocyanidine bezeichneten, sehr reaktionsfähigen Polyhydroxyflavan-3,4-diole (3). Durch Kondensation dieser Verbindungen können sich hochmolekulare, sog. kondensierte Gerbstoffe bilden, die ebenfalls die Anthocyanidinreaktion geben und daher als Proanthocyanidine anzusprechen sind (2, 3). In neuerer Zeit sind nun noch die Proanthocyanidine beschrieben worden, die aus 2 (und vielleicht auch mehreren) Flavonoidmolekülen bestehen und die als Zwischenstufen zwischen den monomeren und polymeren Proanthocyanidinen (eigentliche Gerbstoffe) anzusehen sind (3, 4). Proanthocyanidine sind im Pflanzenreich sehr verbreitet (z. B. im Holz vieler tropischen Bäume, in Kakaobohnen, Trauben, Äpfeln und Birnen, Malz und Bier). Bis jetzt sind außer den monomeren Proanthocyanidinen nur wenige in reiner Form isoliert und in ihrer Struktur abgeklärt worden.

Als Polyphenole zeigen die Proanthocyanidine eine Reihe von Eigenschaften, für welche die phenolischen Hydroxylgruppen verantwortlich sind, vor allem die leichte Oxydierbarkeit zu braunen Pigmenten. Auch für den adstringierenden Geschmack der höhermolekularen Proanthocyanidine, sowie die Fällbarkeit mit Gelatine oder die Adsorption an Polyamidpulver, ist die Anhäufung von phenolischen OH-Gruppen verantwortlich. Die Proanthocyanidine können daher für gewisse Qualitätseigenschaften (vor allem Geschmack und Farbe) von Nahrungsmitteln wichtig sein, welche diese Stoffe enthalten.

Wir haben in letzter Zeit die Polyphenole einer gerbstoffreichen Apfelsorte (Waldhöfler) näher untersucht und wollen kurz über einige der bisher erzielten Resultate berichten.

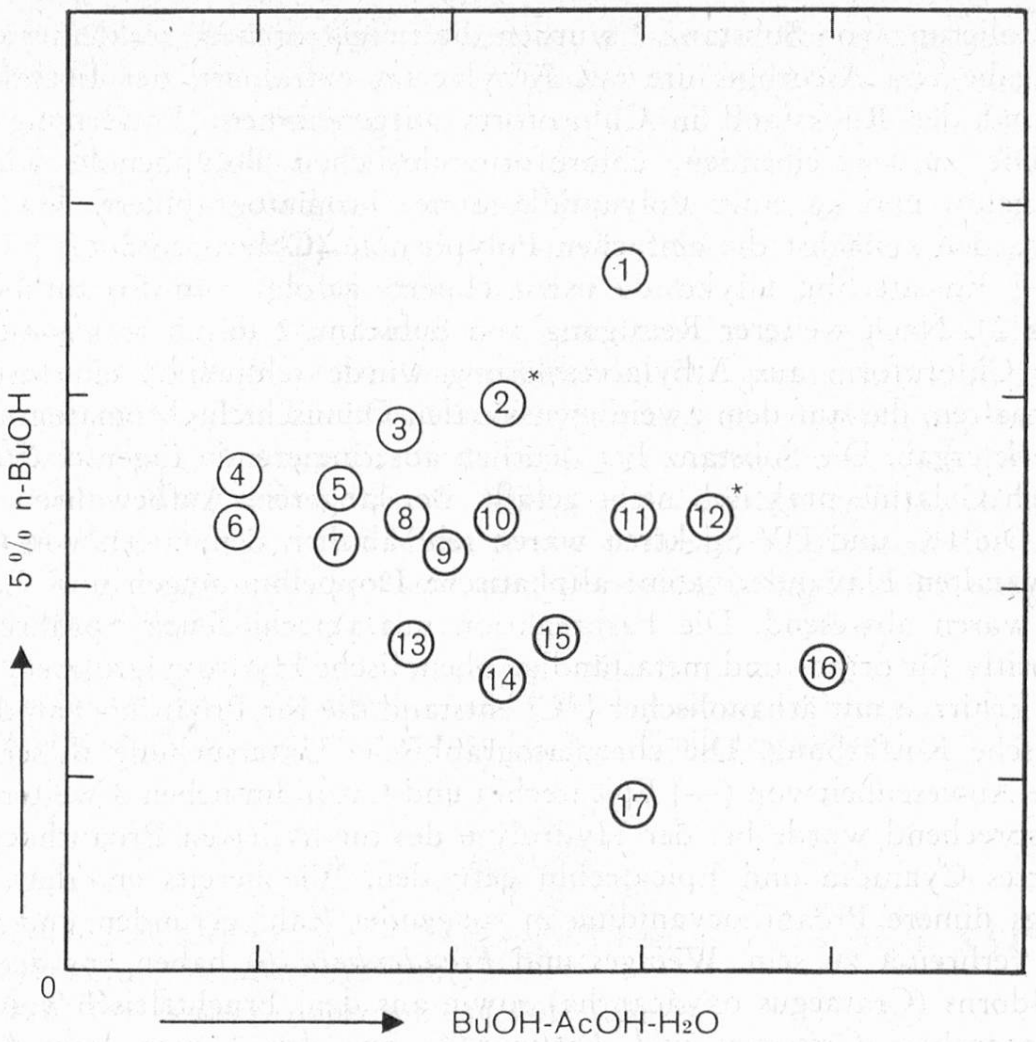
Der Gehalt an mit Aceton extrahierbaren Polyphenolen, sowie die Intensität der Anthocyanidinreaktion für Äpfel verschiedener Reifestadien ist in Tabelle 1 angegeben. Beide Werte nehmen mit zunehmendem Reifegrad stark ab (5).

Tabelle 1

Anthocyanidinreaktion und Gehalt an acetonlöslichen Polyphenolen von Waldhöfler-Äpfeln verschiedener Reifestadien

Pflückperiode	Polyphenolgehalt mg/g Frucht	Intensität der Anthocyanidinreaktion E 550/g Frucht
Juli	15,1	12,6
September	6,7	8,4
Oktober	4,5	6,3

Die Auftrennung der löslichen Polyphenole mit Hilfe der zweidimensionalen Dünnschichtchromatographie ergab das in Figur 1 wiedergegebene Bild. Von den 17 getrennten Substanzen sind mengenmäßig (+) Catechin (Fleck 12), (—) Epi-



Figur 1. 2-Dimensionales Dünnschichtchromatogramm der Apfelpolyphenole (Waldhöfler) auf Cellulose.

catechin (Fleck 15), Chlorogensäure (Fleck 1) sowie Fleck Nr. 2 am stärksten vertreten (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2

Approximative Menge einiger Polyphenole in reifen Waldhöfler-Äpfeln

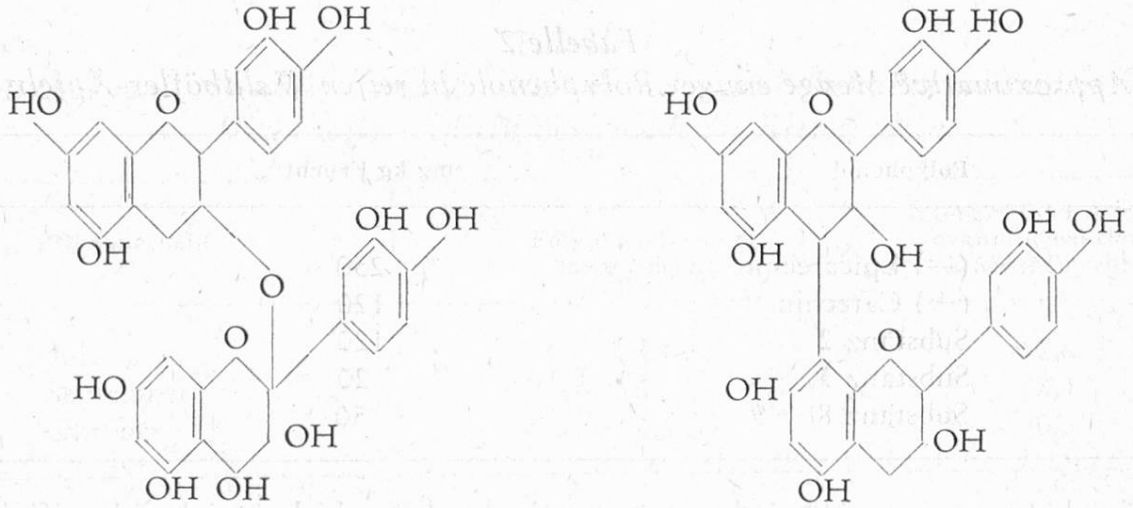
Polyphenol	mg/kg Frucht
(—) Epicatechin	250
(+) Catechin	120
Substanz 2	120
Substanz 3	20
Substanz 8 + 9	50

Beim letzteren, sowie bei den meisten der anderen bisher nicht identifizierten Polyphenolen handelt es sich um Proanthocyanidine. Wir haben die Substanz 2 in reiner Form isoliert und versucht, ihre Struktur aufzuklären.

Zur Isolierung von Substanz 2 wurden die tiefgefrorenen, zerkleinerten Äpfel unter Zugabe von Ascorbinsäure mit Äthylacetat extrahiert, der Extrakt eingedampft und der Rückstand in Chloroform aufgenommen (Entfernung der Lipoide). Die zurückbleibenden, chloroformunlöslichen Polyphenole wurden in Alkohol gelöst und an einer Polyamidkolonne chromatographiert. Mit Äthanol (95 %) wurden zunächst die einfachen Polyphenole (Chlorogensäure, [+] Catechin, [—] Epicatechin, Glykoside usw.) eluiert, gefolgt von Proanthocyanidin (Substanz 2). Nach weiterer Reinigung von Substanz 2 durch fraktionierte Fällung mit Chloroform aus Äthylacetatlösung wurde schließlich ein fast weißes Pulver erhalten, das auf dem zweidimensionalen Dünnschichtchromatogramm nur einen Fleck ergab. Die Substanz hat deutlich adstringierende Eigenschaften, wird aber durch Gelatine praktisch nicht gefällt. Bei längerem Aufbewahren wird sie dunkler. Die IR- und UV-Spektren waren sehr ähnlich denjenigen von Catechin und verwandten Flavanderivaten; aliphatische Doppelbindungen und Carbonylgruppen waren abwesend. Die Farbreaktion mit verschiedenen Sprühreagentien waren positiv für ortho- und metaständige phenolische Hydroxylgruppen.

Beim Erhitzen mit äthanolischer HCl entstand die für Proanthocyanidine charakteristische Rotfärbung. Die chromatographische Untersuchung dieser Lösung zeigte die Anwesenheit von (—) Epicatechin und Cyanidin neben 3 weiteren Flekken. Entsprechend wurde bei der Hydrolyse des methylierten Proanthocyanidins methyliertes Cyanidin und Epicatechin gefunden. Wie bereits erwähnt, werden neuerdings dimere Proanthocyanidine in steigender Zahl gefunden und scheinen ziemlich verbreitet zu sein. *Weinges* und *Freudenberg* (6) haben aus den Beeren des Weißdorns (Crataegus oxyacantha) sowie aus dem Fruchtfleisch von Gleditschia triacanthos, *Geissman* und *Dittmar* (4) aus den Samen von Avocadofrüchten dimere Proanthocyanidine isoliert. Auch in Kakaobohnen (7) und Pfirsichen (8) wurden solche Dimeren nachgewiesen. Wahrscheinlich sind ein Teil

Figur 2. Vermutliche Strukturformeln von dimeren Proanthocyanidinen



I
Weinges (2)
aus Weißdorn

II
Geissman & Dittmar (4)
aus Avocadosamen

dieser Verbindungen sehr ähnlich aufgebaut, da sie bei der Hydrolyse die gleichen Spaltprodukte geben. Die exakte Verknüpfung der 2 Flavanoideinheiten ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. In Figur 2 sind die wahrscheinlichsten Formeln für 2 dieser dimeren Proanthocyanidine angegeben, welche durch eine O-Brücke (Halbketalbindung) (Figur 2, I) bzw. eine C-C-Bindung (Figur 2, II) verknüpft sind. Die Verbindungen haben bereits Gerbstoffeigenschaften, die Verbindung II hat einen deutlich adstringierenden Geschmack (4).

Auch bei unserer Substanz 2 scheint es sich nach den bisherigen Resultaten um ein solches dimeres Proanthocyanidin zu handeln. Die genaue Struktur, insbesondere die Verknüpfung des Epicatechins mit dem Leucoanthocyanidin, muß durch weitere Untersuchungen abgeklärt werden. Es ist anzunehmen, daß die Bildung der eigentlichen Obstgerbstoffe durch ähnliche Reaktionen erfolgt wie diejenige der dimeren Proanthocyanidine. Das Studium dieser Substanzen dürfte daher auch über die Bildung und Struktur der wesentlich komplizierter aufgebauten Gerbstoffe wertvolle Hinweise geben.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden durch finanzielle Unterstützung der Alkoholverwaltung ermöglicht, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken.

Literatur

1. *K. Freudenberg* und *K. Weinges:* Fortschritte d. Chemie org. Naturstoffe **XVI**, 1 (1958).
2. *K. Weinges:* Chem. Ber. **94**, 2817 (1961).
3. Vgl. z. B. *K. Freudenberg:* Experientia **16**, 101 (1960).
4. *T. A. Geissman* und *H. F. K. Dittmar:* Phytochemistry **4**, 359 (1965).
5. *J. L. Goldstein* und *T. Swain:* Phytochemistry **2**, 371 (1963).
6. *K. Freudenberg* und *K. Weinges:* Tetrahedron Letters **8**, 267 (1961).
7. *W. G. C. Forsyth* und *I. B. Roberts:* Chem. & Ind. **1958**, 755.
8. *C. Hsia, L. L. Claypool, J. L. Abernethy* und *P. Esau:* J. Food Res. **29**, 723 (1964).