

schiedene Arbeiten haben gezeigt, daß die Oxydasen bei 100° innerhalb 1 min zerstört werden<sup>21)</sup>, und Kohman u. Mitarb.<sup>22)</sup> haben schon vor längerer Zeit gefunden, daß das Vitamin C um so besser geschont wird, je rascher die Erhitzung erfolgt, also Temperaturen erreicht werden, bei denen die Fermente inaktiviert werden. Vor allem ist auch die schnelle Verdrängung des Sauerstoffs wichtig.

Es wird also notwendig sein, auch in der Konservierungspraxis die Erhitzung dementsprechend einzurichten.

Unsere Versuche, bei denen das Blanchieren von Erbsen im offenen Kessel mit der Wirkung der Blanchiermaschine verglichen wurde, führten zu keinem entscheidenden Ergebnis für die eine oder andere Methode, die Verluste an Vitamin C lagen zwischen 40 und 53% und wechselten<sup>23)</sup>. Man sieht aus diesen Zahlen aber, daß schon nach Beendigung des Blanchierens sehr erhebliche Verluste eingetreten sind, und es ist zu vermuten, daß die Auslaugung an ihnen weitgehend beteiligt ist. Durch Ablaufen und Wegschütteln des Blanchierwassers, beim Abschäumen und Überkochen gehen die gelösten Vitamin-C-Mengen verloren, und es ist eine wichtige Aufgabe, geeignete technische Methoden zu finden, um diese Verluste zu umgehen.

Die eigentliche Sterilisation dürfte, nachdem die Oxydasen zerstört sind, und falls kein Luftsauerstoff in den Dosen zugegen ist, keine erheblichen Verluste mehr bewirken. Eine gute Füllung der Dosen scheint zur Verdrängung des Luftsauerstoffs bereits zu genügen, doch wird die vorherige Entfernung durch Evakuieren oder Exhaustieren größere Sicherheit gewähren. Es ist zu vermuten, daß die Vitamin-C-Verluste bis zum Eintreffen in der Konservenfabrik und dann während

der Vorbereitung und beim Blanchierprozeß größer und sogar ausschlaggebend für die endgültig in der Dose vorzufindende Vitamin-C-Menge sind als die Verluste beim eigentlichen Sterilisationsvorgang. Nicht zu vergessen sind dabei alle im ersten Teil dieses Berichts erörterten Einflüsse, welche den Vitamin-C-Gehalt des frischen Gemüses oder Obstes bedingen. Es ist selbstverständlich, daß der Vitamin-C-Gehalt der Konserven gering sein muß, wenn von vornherein Vitamin-C-armes Material zur Verarbeitung kommt. Wir fanden z. B. von 3 verschiedenen Proben grüner Bohnen, welche zur Konservierung angeliefert wurden, in 100 g 16,3 mg, 10,4 mg, und 6,6 mg Vitamin C. Das sind Unterschiede, welche den endgültigen Vitamin-C-Gehalt der Konserven mehr und entscheidender beeinflussen können als die Verluste, welche durch das Verfahren hervorgerufen werden<sup>24)</sup>.

Nach allem liegen die Schwierigkeiten, die sich der Erzielung von vitamin-C-reichen Konserven entgegenstellen, in der Qualität, d. h. dem Vitamin-C-Gehalt des Rohmaterials, im Zuputzen und Blanchierverfahren. Zur Erzielung vitamin-C-reicher Konserven ist es daher notwendig, diese Ursachen nach Möglichkeit auszuschalten. Demgegenüber scheinen alle anderen Maßnahmen, die mit wechselndem Erfolg vorgeschlagen worden sind, wie Salz- und Zuckerzusätze, Lackieren der Dosen und anderes von nebensächlichem Einfluß<sup>25)</sup>.

Man vermag danach die Zusammenhänge befriedigend zu überblicken, wenngleich noch viel Arbeit nötig sein wird, um alle Einzelheiten zu klären. Letzten Endes ist zu bedenken, daß die theoretische Erkenntnis immer nur die Wege weisen und vorbereiten kann, welche die Technik dann erst zum Nutzen der allgemeinen Ernährung der Völker beschreiben muß.

Eingeg. 23. November 1939. [A. 6.]

<sup>21)</sup> J. biol. Chemistry 116, 717 [1936].

<sup>22)</sup> Ind. Engng. Chem. 23, 808 [1931], 24, 650 [1932], 25, 758 [1934].

<sup>23)</sup> nicht veröffentlicht.

<sup>24)</sup> Vorratspflege u. Lebensmittelforschg. 1, 501 [1938].

<sup>25)</sup> Die Obst- u. Gemüse-Verwertgs.-Industrie, Ausgabe A, H. 12/13 [1939].

## Verhalten des Vitamins B<sub>1</sub> beim Kochen und Konservieren von Gemüsen

Von GULBRAND LUNDE, HANS KRINGSTAD und ALF OLSEN

Forschungslaboratorium der norwegischen Konservenindustrie, Stavanger, Norwegen

Früher schon wurde gezeigt, daß beim Konservieren von Dorschrogen etwa 80% des Vitamin-B<sub>1</sub>-Gehaltes erhalten bleiben<sup>1)</sup>. Ältere Arbeiten, die sich mit dem Verhalten des Vitamins B beim Kochen und Konservieren von Gemüsen beschäftigen, insbes. von Eddy, Kohman u. Mitarb. in den Vereinigten Staaten sowie von Scheunert u. Mitarb. in Deutschland, wurden zu einem Zeitpunkt ausgeführt, wo die Natur des Vitamin-B-Komplexes wenig aufgeklärt war. Die Ergebnisse beziehen sich deshalb auf den gesamten B-Komplex, und es läßt sich aus diesen Untersuchungen wenig auf die Stabilität des Vitamins B<sub>1</sub> schließen. Scheunert<sup>2)</sup> bestimmte die Wirkung der Produkte auf das Wachstum von B-frei ernährten Ratten und kam zu dem Ergebnis, daß der Vitamin-B-Gehalt von Gemüsen und Obst beim Kochen oder Konservieren überhaupt nicht oder nur ganz unwesentlich geschädigt wird. Zu einem ähnlichen Urteil gelangten auch Kohman, Eddy u. Mitarb., die ebenfalls den gesamten Gehalt an allen Vitamin-B-Faktoren bei ihren Versuchen bestimmten.

Von späteren Arbeiten, wo die verschiedenen B-Vitamine getrennt untersucht wurden, sei eine Arbeit von Hanning<sup>3)</sup> erwähnt, der den B<sub>1</sub>-Gehalt in verschiedenen Gemüsekonserven bestimmte.

Dye u. Hershey<sup>4)</sup> fanden Verluste an Vitamin B<sub>1</sub> von 45%, wenn Erbsen 5 min blanchiert und 40 min sterilisiert wurden. Wurden die Erbsen nicht blanchiert und die Sterilisierungszeit erhöht, so betrugen die Verluste in der Konserven nur 25% des Vitamins B<sub>1</sub>. Bei ihren Versuchen berücksichtigten die Verfasser nicht die Aufgußflüssigkeit (Brühe), die zweifellos einen Teil des Vitamins B<sub>1</sub> enthalten haben muß. Nach Munsell u. Kifer<sup>5)</sup> gehen beim Kochen von „Broccoli“ (eine Art Blumenkohl) etwa 50% des B<sub>1</sub>-Gehaltes verloren. Hoff<sup>6)</sup> prüfte rohen, gekochten und konservierten Spinat. Da der B<sub>1</sub>-Gehalt des Spinats gering ist, wurden alle Proben in getrocknetem Zustand verabreicht. Aus seinen Versuchen schließt der Ver-

fasser, daß beim haushaltüblichen Kochen mehr als die Hälfte des Vitamins B<sub>1</sub> verloren geht. Auch beim Konservieren nimmt der B<sub>1</sub>-Gehalt um mehr als 50% ab. Dagegen waren die Verluste beim Konservieren nicht so groß wie beim Kochen. Hoff weist aber darauf hin, daß die wesentlichen Verluste durch die Vorbehandlung bedingt sind.

Wir haben früher den Gehalt an Vitamin B<sub>1</sub> in einer Reihe Gemüsekonserven nach der Thiochrommethode bestimmt<sup>7)</sup>. In je 100 g Doseninhalt (mit Aufgußflüssigkeit) fanden wir 13—26 I. E. Vitamin B<sub>1</sub>. Bei diesen Untersuchungen wurde keine Bestimmung des Vitamingehaltes der frischen Gemüse vor der Konservierung durchgeführt, so daß die Verluste bei der Konservierung nicht ermittelt werden konnten. Vergleicht man aber die gefundenen Vitaminmengen mit den Mengen, die man gewöhnlich in den entsprechenden frischen Gemüsen findet, und zieht gleichzeitig in Betracht, daß durch Zusatz der Aufgußflüssigkeit eine Verdünnung stattgefunden hat, so scheinen keine größeren Verluste eingetreten zu sein.

Wir haben nun bei den hier mitgeteilten Untersuchungen den Vitamin-B<sub>1</sub>-Gehalt sowohl in dem frischen als auch in dem gekochten bzw. konservierten Produkt bestimmt, um die Verluste beim Kochprozeß und beim Konservieren direkt erfassen zu können. Hierbei wurde teils die von Jansen<sup>8)</sup> zuerst beschriebene Thiochrommethode, teils die Bradycardiemethode von Harris<sup>9)</sup> verwendet.

### Ausführung der Vitamin-B<sub>1</sub>-Bestimmung.

Über die quantitative Messung der Fluoreszenz mit Hilfe des Pulfrichschen Stufenphotometers sei auf eine frühere Mitteilung von Lunde u. Siebel<sup>10)</sup> über die Fluoreszenz von Olivenölen verwiesen. Als Standard diente eine Thiochromlösung, die durch Oxydation einer bekannten Menge Vitamin-B<sub>1</sub>-hydrochlorid hergestellt wurde.

10—15 g der homogenen Substanz werden mit 50—70 ml 96%igem Alkohol im Wasserbad 15 min extrahiert und die gesamten Alkoholextrakte im Vakuum auf dem Wasserbad (höchstens 60°)

<sup>1)</sup> Lunde u. Kringstad, Tidsskr. Hermetikkind. 24, 184 [1938].

<sup>2)</sup> Der Vitamingehalt der deutschen Nahrungsmittel, 1929.

<sup>3)</sup> J. Nutrit. 8, 449 [1934].

<sup>4)</sup> J. Home Econ. 20, 761 [1928].

<sup>5)</sup> Ebenda 24, 823 [1932].

<sup>6)</sup> Z. Ernährg. 8, 355 [1933].

<sup>7)</sup> Lunde, Kringstad u. Olsen, Arh. Norske Vid.-Akad., Oslo, I. Mat.-Nat. Kl. No. 7, 1938.

<sup>8)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 55, 1046 [1936].

<sup>9)</sup> Comptes-Rendus V. Congrès Intern. techn. et chim. des Ind. agric. Schéveningue 1,

100 [1937].

<sup>10)</sup> Diese Ztschr. 46, 243 [1933].

bis auf etwa 100 ml verringert, mit Salzsäure auf pH=3 gebracht und mit Äther ausgeschüttelt; aus der Lösung wird das Vitamin B<sub>1</sub> mit Frankonit adsorbiert.

Wenn das Vitamin B<sub>1</sub> als Cocarboxylase vorliegt, wird es nach diesem Verfahren nicht erfaßt, da die Cocarboxylase zwar einen Thiochrom-phosphorsäureester bildet, der aber in Isobutanol unlöslich ist.

Um auch das als Cocarboxylase vorhandene Vitamin B<sub>1</sub> zu erfassen, wurde das Verfahren nach Hennessy u. Cerecedo<sup>11)</sup> wie folgt angewendet.

Die vollständig homogene Substanz wird mit der 10—20fachen Menge 2%iger Essigsäure 15 min am Rückflußkühler erhitzt, darauf abgekühlt, durch Zusatz von  $\text{NaOH}$  auf pH=4,0—4,5 gebracht und mit 0,5—1 g Takadiastase versetzt. Die Lösung kommt nun 1—1½ h in den Thermostaten bei 37°, wird dann bis zum Sieden erhitzt, abgekühlt und zentrifugiert. Von dem Extrakt wird ein aliquoter Teil herausgenommen und mit einer abgewogenen Menge (1 oder 2 g) Frankonit 1 h geschüttelt. Der Frankonit wird abfiltriert und im Vakuum-Exsiccator über Nacht getrocknet, mit 10—15 ml Isobutanol geschüttelt, um etwa vorhandene, in Isobutanol lösliche fluoreszierende Körper zu entfernen, nochmals abfiltriert und von neuem im Vakuumexsiccator getrocknet. 0,1—0,15 g des getrockneten Frankonitadsorbates werden jetzt in einem Meßzylinder mit Glassstöpel mit 1 ml einer 0,1%igen Kaliumferricyanidlösung und 3 ml 10%iger Natronlauge versetzt, 1½ min vorsichtig geschüttelt, mit 12 ml Isobutanol versetzt und 2 min kräftig geschüttelt. Man läßt rubig stehen, bis die Flüssigkeitsschichten sich getrennt haben. Von der klaren Isobutanollösung wird mit einer Pipette ein Teil in eine ½-cm-Cuvette gebracht und die Fluoreszenz im Stufenphotometer in bezug auf eine Standardlösung gemessen.

Aus der gefundenen Fluoreszenz berechnet man die Menge Vitamin B<sub>1</sub> in der untersuchten Substanz. Die Werte werden in γ erhalten. Will man den Vitamingehalt in internationalem Einheiten angeben, so müssen diese Werte durch 3 dividiert werden.

Auch bei dieser Modifikation des Verfahrens wurden bisweilen Werte erhalten, die mit den biologisch ermittelten nicht in Übereinstimmung waren. Auf verschiedene Schwierigkeiten, die bei der Durchführung der Thiochrommethode zur Bestimmung von Vitamin B<sub>1</sub> in verschiedenen Nahrungsmitteln auftreten, hat auch Wiegand<sup>12)</sup> hingewiesen. Wir haben deshalb neuerdings von einer Adsorption auf Frankonit überhaupt abgesehen und das Bestimmungsverfahren abgeändert. Über unsere Erfahrung bez. der Verwendung der Thiochrommethode soll später an anderer Stelle berichtet werden.

Die biologischen Bestimmungen wurden, wie bereits erwähnt, nach der Bradycardiemethode<sup>7)</sup> durchgeführt.

Es wurde zuerst das Verhalten des Vitamins B<sub>1</sub> in Zuckererbsen und Blumenkohl bei der Zubereitung im Haushalt untersucht. Die Zubereitung erfolgte sowohl durch Kochen als auch durch Dämpfen.

Bei den Kochversuchen betrug die Zeit der Aufwärmung 5 min, die effektive Kochzeit 12½ min. Das Gewicht der Gemüse wurde vor und nach dem Kochen bestimmt und auch die Menge des Kochwassers. Bei den Dämpfungsversuchen befand sich das Gemüse auf einem Sieb oberhalb des kochenden Wassers. Die Zeit bis zum Kochen des Wassers betrug 5—6 min, die effektive Dämpfungszeit 12½ min. Tab. 1 zeigt die Ergebnisse dieser Versuche.

Tabelle 1.  
Verhalten des Vitamins B<sub>1</sub> beim Kochen und Dämpfen von Gemüsen.

Produkt	Gewicht in g	Verteilung des Vitamins B <sub>1</sub>		
		B <sub>1</sub> in I.E. je 100 g	B <sub>1</sub> in I.E. gesamt	B <sub>1</sub> erhalten in %
<b>Zuckererbsen</b>				
Roh .....	179	36	64,5	—
Gekocht .....	189	20	37,8	58,5
Kochwasser .....	610	4	24,0	37,0
B <sub>1</sub> erhalten, gesamt	—	—	61,8	96
Roh .....	179	36	64,5	—
Gedämpft .....	157	27	42,5	60
Dampfwasser .....	680	1,74	11,8	18,5
B <sub>1</sub> erhalten, gesamt	—	—	54,3	84
<b>Blumenkohl</b>				
Roh .....	72	30	21,6	—
Gekocht .....	80	15	12,0	55,5
Kochwasser .....	410	1,65	6,8	31,5
B <sub>1</sub> erhalten, gesamt	—	—	18,8	87,0
Roh .....	72	30	21,6	—
Gedämpft .....	64	20	12,8	59,5
Dampfwasser .....	640	0,8	5,1	23,5
B <sub>1</sub> erhalten, gesamt	—	—	17,9	88,0

Das gekochte Produkt wird somit schwerer, das gedämpfte etwas leichter als die Rohware. Beim Kochen von Zuckererbsen gehen 37% des Vitamins B<sub>1</sub> im Kochwasser verloren, beim Blumenkohl 31,5%. Insgesamt bleiben beim Kochen von Zuckererbsen 96% erhalten, bei Blumenkohl 87%.

<sup>11)</sup> J. Amer. chem. Soc. 61, 179 [1939].

<sup>12)</sup> Arch. néerl. Physiol. Homme Animaux 23, 281 [1938].

Das erhaltene Vitamin B<sub>1</sub> verteilt sich bei beiden etwa gleichmäßig, 61—63% sind in dem gekochten Produkt vorhanden, 36—39% im Kochwasser. Beim Dämpfen geht eine geringere Menge Vitamin B<sub>1</sub> ins Wasser über. Wir fanden im Dampfwasser bei Zuckererbsen nur 18,5%, bei Blumenkohl 23,5% des ursprünglichen Vitamingehaltes. Im ganzen geht aber beim Dämpfen mehr Vitamin B<sub>1</sub> verloren als beim Kochen, indem bei Zuckererbsen nur 84% und bei Blumenkohl 83% des ursprünglichen Vitamingehaltes erhalten blieben. Von dem erhaltenen Vitamin war ungefähr ¼ in das Wasser übergegangen, ¾ waren in dem gedämpften Produkt geblieben.

Ähnliche Versuche wurden auch mit der Konservierung von Zuckererbsen, Blumenkohl und grünen Erbsen gemacht. Es wurde hier ebenfalls der Gehalt an Vitamin B<sub>1</sub> sowohl im Rohprodukt als auch in der Konserven, in dem festen Produkt als auch in der Brühe bestimmt. Bei den grünen Erbsen wurde auch der Einfluß des Blanchierens untersucht und auch die Verteilung des Vitamins B<sub>1</sub> zwischen den festen Bestandteilen und der Brühe in den Konserven bestimmt.

Bei der Konservierung der Zuckererbsen wurde das frische Gemüse in Dosen mit einer warmen (70°) Aufgußflüssigkeit von Wasser, enthaltend 3% Salz und 1½% Zucker, gepackt. Die Dosen wurden darauf geschlossen, 10 min bei 110° sterilisiert und bakteriologisch untersucht. Sie erwiesen sich als steril. Nachdem die Dosen geöffnet waren, wurden sowohl das Gewicht der festen Bestandteile als auch die Menge der Brühe bestimmt.

Der frische Blumenkohl wurde zuerst 1 min bei 100° in einer wässrigen Lösung von ½% Citronensäure und 1% Kochsalz blanchiert, darauf mit kaltem Wasser abgespült, in Dosen verpackt und mit einer warmen (70°) 1½%igen Kochsalzlösung übergossen. Die Dosen wurden darauf geschlossen und 10 min bei 110° sterilisiert. Die Dosen waren steril.

Die grünen Erbsen wurden 1 min bei 100° in Wasser blanchiert, in Dosen gepackt und mit einer warmen (70°) wässrigen Lösung von 2% Kochsalz und 3½% Zucker übergossen. Nach dem Verschließen wurden die Dosen 15 min bei 119° sterilisiert. Auch hier wurde die Sterilität durch bakteriologische Untersuchung kontrolliert. Tab. 2 gibt das Ergebnis dieser Versuche an.

Tabelle 2.  
Verhalten des Vitamins B<sub>1</sub> bei der Konservierung von Gemüsen

Produkt	Gewicht in g	B <sub>1</sub> in I.E. je 100 g	B <sub>1</sub> in I.E. gesamt	B <sub>1</sub> erhalten in %	Verteilung des Vitamins B <sub>1</sub> in %
<b>Zuckererbsen</b>					
Roh .....	270	38	103,0	—	—
Konserven .....	294	25	73,5	71,5	73
Brühe .....	158	17,2	27,2	26,5	27
B <sub>1</sub> erhalten, gesamt	—	—	100,7	98	—
<b>Blumenkohl</b>					
Roh .....	230	30	69	—	—
Konserven .....	239	16	38,3	55,5	62
Brühe .....	270	8,7	23,5	34,0	38
B <sub>1</sub> erhalten, gesamt	—	—	61,8	89,5	—
<b>Grüne Erbsen.</b>					
Blanchiert					
Roh .....	300	73	219	—	—
Konserven .....	299	33	99	45	60
Brühe .....	208	32	66,5	30	40
B <sub>1</sub> erhalten, gesamt	—	—	165,5	75	—
<b>Grüne Erbsen.</b>					
Ohne Blan-					
chierung					
Roh .....	300	73	219	—	—
Konserven .....	284	40	114	52	57
Brühe .....	200	43	86	39	43
B <sub>1</sub> erhalten, gesamt	—	—	200	91	—

Daraus geht hervor, daß bei der Konservierung von Zuckererbsen das Vitamin B<sub>1</sub> vollständig erhalten bleibt, 98% des ursprünglichen Vitamins B<sub>1</sub> waren noch vorhanden. Dieser geringe Unterschied liegt innerhalb der Fehlergrenzen der Methoden. Von dem gesamten Vitamin B<sub>1</sub> fanden sich 27% in der Brühe, der Rest in den festen Bestandteilen. Beim Blumenkohl bleiben etwa 90% des Vitamins B<sub>1</sub> in der Konserven erhalten; davon waren 34% der ursprünglichen Menge in der Brühe aufgelöst, während 55% sich in den festen Bestandteilen befanden. Aus dem Ergebnis der vorhergehenden Versuche müssen wir schließen, daß die Verluste von 10% des ursprünglichen Vitamingehaltes bei der kurzen Blanchierung erfolgt sind und nicht auf die Erhitzung beim Konservieren zurückgeführt werden können.

Bei den grünen Erbsen bleiben in dem Fall, wo sie blanchiert wurden, 75% des ursprünglichen Vitamins erhalten, wenn die Blanchierung fortfällt, 91%; etwa 15% sind also bei der Blanchierung verlorengegangen. Von dem erhaltenen Vitamin B<sub>1</sub> finden wir in beiden Fällen etwa 40% in der Brühe und etwa 60% in den festen Bestandteilen.

Tab. 3 zeigt das Ergebnis der biologischen Kontrollbestimmungen.

Tabelle 3.

Biologische und chemische Bestimmungen von Vitamin B<sub>1</sub> in rohen und konservierten Gemüsen.

	Vitamin B <sub>1</sub> in I.E. je 100 g	
	Chemisch	Biologisch
	Thiocrom-methode	Bradykarde-methode
Zuckererbsen, frische	0,38	0,46
Zuckererbsen, konserviert (ohne Brühe)	0,25	0,30
Blumenkohl, konserviert (ohne Brühe)	0,16	0,25
Grüne Erbsen, frische	0,73	0,83
Grüne Erbsen, blanchiert, konserviert (ohne Brühe)	0,33	0,37
Grüne Erbsen, nicht blanchiert, konserviert (ohne Brühe)	0,40	0,47

Die biologischen Bestimmungen liefern überall etwas höhere Werte als die chemischen Bestimmungen. Die Unterschiede sind aber sowohl bei den rohen als auch bei den konservierten Produkten etwa gleich groß.

Aus diesen Versuchen geht eindeutig hervor, daß die Verluste bei vorsichtiger Konservierung von Gemüsen gering sind. Nur bei der Blanchierung sind Verluste zu befürchten. Wenn die Blanchierung von kurzer Dauer ist, sind auch hier die Verluste verhältnismäßig gering. Wie die Kochversuche gezeigt haben, ist das Ausziehen des Vitamins B<sub>1</sub> beim Kochen weitaus gefährlicher für den Gehalt an Vitamin B<sub>1</sub> als die Erhitzung.

Eingeg. 28. Dezember 1939. [A. 7.]

## Anwendung elektrometrischer Methoden in der Mikrochemie\*

Von Dr. U. EHRHARDT

I. G. Farbenindustrie A.-G., Bitterfeld

Die Anwendung elektrometrischer Bestimmungsmethoden hat sich im Laufe der letzten Jahre in den analytischen Laboratorien in ständig wachsendem Maße eingebürgert.

Die apparativen Schwierigkeiten, die anfänglich der allgemeinen Anwendung hindernd im Wege standen, wurden durch den Ausbau der erforderlichen Meßgeräte beseitigt, so daß heute auch der auf diesem Gebiete weniger bewanderte Analytiker sie bedienen und für die verschiedenartigsten Meßzwecke anwenden kann.

Dies gilt insbes. für das Gebiet der Potentiometrie, Leitfähigkeits- und DK-Analyse; in neuester Zeit reihen sich die polarographischen und polarimetrischen Methoden ebenbürtig an. Auf diesem Gebiet ist jedoch die Entwicklung noch nicht so weit fortgeschritten, daß man ein abschließendes Urteil darüber fällen kann. Sie sollen deshalb heute aus dem Kreise der Betrachtungen zunächst noch ausgeschlossen werden, wenn auch nicht zu bezweifeln ist, daß sie in Zukunft dem Analytiker ein neues sehr wertvolles Hilfsmittel sein werden.

## I. Potentiometrie.

Die üblichen Apparaturen benötigen, soweit sie nach Kompensationsmethoden unter Anwendung eines Galvanometers oder Capillarelektrometers als Nullinstrument arbeiten, verhältnismäßig große Indicator- und Bezugselektroden, weil zur Betätigung der Nullinstrumente, solange noch keine vollständige Kompensation erreicht ist, eine immerhin nicht unerhebliche Strommenge benötigt wird. Je kleiner die Elektroden und je geringer die Konzentrationen der elektrometrisch wirksamen Ionen sind, um so leichter wird dasstromliefernde Element erschöpft. Die hieraus sich ergebende Forderung, daß nur Geräte verwendet werden dürfen, die äußerst geringfügige Mengen elektrischer Energie verbrauchen, wurde scheinbar erfüllt, als Apparate nach dem Prinzip des Röhrenvoltmeters in die analytische Praxis Eingang fanden; jedoch führte auch dieser Weg nicht ohne weiteres zum Ziele. Bekanntlich fließt in dem Gitterkreis der Elektronenröhren ein Strom, dessen Größe und Richtung von der Vorspannung des Gitters abhängt. Das Meßergebnis kann hierdurch bis zur Unbrauchbarkeit verfälscht werden. Für mikroanalytische Meßzwecke ist es erforderlich, diesen möglichst zu verkleinern. Bei einer bestimmten Vorspannung, dem sog. „freien Gitterpotential“, zeigt die Charakteristik des Gitterstroms ein ausgeprägtes Minimum, in dem sich die Richtung ändert. Um eine stromlose Potentialmessung durchzuführen, muß die am Gitter liegende Gesamtspannung diesem Optimum entsprechen.

Dies wird erreicht, indem man die Vorspannung der Meßstelle auf diesen Arbeitspunkt einstellt und unter Anwendung von Kompensationsmethoden das Gerät als Nullinstrument benutzt. Die Einstellung der Vorspannung erfolgt, indem man die Meßstelle abwechselnd direkt bzw. über einen hohen Widerstand von etwa  $2 \text{ M}\Omega$  kurzschließt und hierbei die Vorspannung solange verändert, bis sich die Anodenstromstärke beim Umschalten nicht mehr ändert.

Das Problem der stromlosen Messung von Potentialen mit Röhrenvoltmetern wäre hiermit in einer auch für die Praxis befriedigenden Weise gelöst, wenn nicht der technische

Aufbau und die Bedienung derartiger Geräte an die Sorgfalt des Analytikers recht hohe Anforderungen stellen würden. Für die allgemeine Einbürgerung solcher Apparate ist aber Vorbedingung, daß sie an das Lichtnetz als einzige Stromquelle angeschlossen werden können. 1936 wurde zu diesem Zweck das „Triodometer“<sup>1)</sup> entwickelt. Inzwischen sind die Anforderungen an die Meßgenauigkeit und damit an die Unabhängigkeit der Zeigereinstellung von den unvermeidlichen Spannungsschwankungen im Lichtnetz wesentlich gewachsen. Es wurde zunächst versucht, die Apparatur durch Einbau einer Stabilovoltröhre zu verbessern.

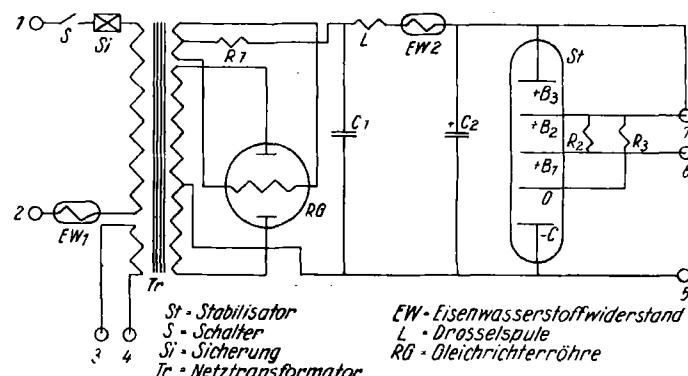


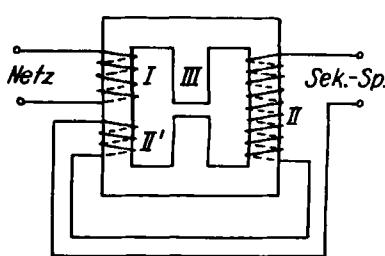
Abb. 1. Netzanschlusgerät mit Stabilovoltröhre.

Das Schaltschema ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die Primärspule des Transformators Tr wird bei 1 und 2 an das Lichtnetz angeschlossen. Die Heizspannung wird bei 3 und 4, die Kompensationsspannung bei 6 und 7, die Anodenspannung bei 5 und 6 abgegriffen. Die Gittervorspannung wird durch Spannungsabfall des Anodenstroms an einem Widerstand, der zusätzlich belastet wird, erzeugt.

Es gelingt nach diesem Prinzip, den Anoden- und Kompensationstromkreis sowie die Gittervorspannung recht befriedigend zu stabilisieren. Leider gilt dies nicht für den Heizstromkreis, da hierfür bei Verwendung indirekt geheizter Röhren eine für derartige Vorrichtungen zu groÙe Energie menge erforderlich ist. Die Verwendung anderer Röhren oder Stabilisierungsmittel kam aus mannigfachen, hier nicht näher zu erläuternden Gründen nicht in Frage. Ein wesentlicher und für die Praxis hinreichender Fortschritt konnte indessen erzielt werden, indem ein magnetischer Spannungsregler als Vorsatzgerät eingeführt wurde, der nach folgendem Prinzip arbeitet:

Auf dem schwach gesättigten Hauptkern des Transformators liegt die vom Netz gespeiste Primärwicklung I. (Abb. 2).

Die Sekundärwicklung liegt auf dem hochgesättigten Kern II. Die auf dem

Abb. 2.  
Magnetischer Spannungsregler.

\* Vorgesehen als Vortrag auf der 52. Hauptversammlung des VDCh in Salzburg.

<sup>1)</sup> Ehrhardt, Chem. Fabrik 9, 509 [1936].