

**Zeitschrift:** Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène  
**Herausgeber:** Bundesamt für Gesundheit  
**Band:** 7 (1916)  
**Heft:** 6

**Rubrik:** Bericht über die XXIX. Jahresversammlung des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker in Zürich

### **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:** 21.01.2026

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

Wir glauben nun durch Obiges die Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit unserer neuen Methode in Bezug auf Mahlprodukte (Mehle im speziellen) genügend nachgewiesen zu haben, und es erübrigt vielleicht, in Kürze nochmals den Gang der Untersuchung, sowie die dazu erforderlichen Agentien aufzuzeichnen:

Erforderliche Agentien:

HCl konzentriert, 1,19;

HCl 25 %ig (2 Teile HCl : 1 Teil  $\text{H}_2\text{O}$ );

Alkoholische Kalilauge, 8 %ig (12 g KOH in bac. gelöst in 140 cm<sup>3</sup> 85—87 %igem Alkohol);

Alkohol 96 %ig;

Alkohol-Aether;

(Asbest-Filtermaterial).

*Ausführung:* 2,5 g Substanz, mit 10 cm<sup>3</sup> (bzw. 15 cm<sup>3</sup>) 8 %iger alkoholischer KOH anreiben, 5 Minuten im Wasserbad auf 45—50° C erwärmen; 20 cm<sup>3</sup> HCl (konzentriert) zufügen, mischen,  $\frac{1}{2}$  Stunde bei 45—50° C belassen, durch Asbest filtrieren, waschen mit: 200 cm<sup>3</sup> heissem Wasser, 20—50 (bis höchstens 75) cm<sup>3</sup> heisser alkoholischer KOH (8 %ig), 200—400 cm<sup>3</sup> heissem  $\text{H}_2\text{O}$ , 10—20 cm<sup>3</sup> heissem Alkohol (96 %ig), 10 cm<sup>3</sup> Alkohol-Aether, trocknen, wägen, glühen und wieder wägen (s. S. 298/99).

Ueber die Anwendbarkeit unserer Methode auf Gewürze sowie ihre eventuelle Modifikation für Kakao werden wir vielleicht später weitere Mitteilungen machen können.

## Bericht über die XXIX. Jahresversammlung des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker in Zürich.

### Teilnehmerliste.

Herr E. Ackermann, Genève.	Herr A. Laubi, Zürich.
» O. Allemann, Bern.	» P. Liechti, Bern.
» G. Ambühl, St. Gallen.	» J. Meister, Schaffhausen.
» W. I. Baragiola, Wädenswil.	» Th. Nussbaumer.
» A. Bertschinger, Zürich.	» G. Nussberger, Chur.
» H. Becker, Glarus.	» A. Ottiker, Zürich.
» A. Besson, Basel.	» U. Pfenninger, Zürich.
» W. Bissegger, Zürich.	» E. Philippe, Bern.
» R. Burri, Bern.	» F. Porchet, Lausanne.
» J. Bürgi, Brunnen.	» J. Pritzker, Frauenfeld.
» P. Chavan, Lausanne.	» W. Reinacher, als Gast.
» Ch. Dusserre, Lausanne.	» E. Rieter, Zürich.
» A. Evéquoz, Fribourg.	» E. Ritter, Bern.
» Th. v. Fellenberg, Bern.	» E. Rüttimann, Biel.

Herr A. Grete, Oerlikon.

- » A. Hartmann, Aarau.
- » E. Holzmänn, Winterthur.
- » C. Huggenberg, Zürich.
- » J. Hux, Brunnen.
- » J. Jeanprêtre, Neuchâtel.
- » H. Kreis, Basel.
- » H. Lahrman, Zürich.
- » W. Steinfels, Zürich.
- » J. Thöni, Bern.
- » F. Toggenburg, Zürich.
- » E. Truninger, Bern, als Gast.
- » A. Verda, Lugano.
- » H. Vogel, Glarus.
- » O. Vogt, St. Gallen.
- » A. Volkart, als Gast.

Herr M. Sandoz, Luzern.

- » F. Schaffer, Bern.
- » K. Schenk, Interlaken.
- » A. Schmid, Frauenfeld.
- » B. Schmitz, Zürich.
- » E. Schumacher, Luzern.
- » Ph. Sjöstedt, Serrières.
- » O. Schuppli, Wädenswil.
- » J. Walter, Solothurn.
- » J. Weber, Winterthur.
- » U. Weidmann, Bern.
- » J. Werder, Aarau.
- » A. Widmer, Solothurn.
- » F. v. Wytttenbach, Bern.
- » B. Zurbriggen, Sitten.

## I.

### Sitzung des Gesamtvereins

Samstag, den 27. Mai 1916, 8 Uhr morgens  
im Restaurant Du Pont.

Der Vereinspräsident, Herr Kantonschemiker *Evéquo*, begrüsst die zahlreich erschienenen Mitglieder und erstattet **Bericht über das abgelaufene Vereinsjahr:**

*Messieurs et honorés collègues,*

En recevant le programme de l'assemblée de ce jour, vous n'aurez pas été étonnés d'y lire que le vœu conditionnel il est vrai, que vous exprimiez il y a un an, de nous réunir à Lugano n'avait pas été mis à exécution. Les motifs qui l'année dernière déjà nous avaient fait choisir comme lieu de réunion un point central, existent malheureusement encore. La guerre continue avec plus d'acharnement que jamais, de nouveaux pays sont entrés dans la mêlée et la situation économique déjà mauvaise il y a douze mois, est pire aujourd'hui. Le plus sage comme le plus simple a paru au comité de vous donner rendez-vous à Zurich, Merci à vous tous qui avez répondu à son appel. Réservez Lugano pour des temps meilleurs que nous appelons de tous nos vœux.

Depuis l'assemblée de 1915 aucun fait bien nouveau ne s'est dévoilé au sein de notre société. Les affaires ont suivi leur cours ordinaire tout tranquille, et si nous n'avions eu à déplorer la perte de trois de nos membres, l'un membre d'honneur le Dr Schmid, les autres membres actifs, les docteurs His et Schott, je pourrais dire que tout s'est passé dans les meilleures conditions possibles.



La mort du Dr Schmid a été connue parmi nous avec surprise et douleur; nous savions notre membre d'honneur dans un état de santé un peu précaire, bien loin toutefois de nous attendre à un dénouement aussi prompt. Le Dr Schmid naquit en 1850 à Meikirch, canton de Berne. Dès son jeune âge il se distingue par son esprit ouvert et son amour pour l'étude. Sorti des bancs de l'école primaire de son village natal, il passe au gymnase de la capitale, puis à la faculté de médecine de l'Université. Le grade de docteur en médecine conquis, le jeune médecin, après avoir visité quelques universités étrangères, se fixe à Lotzwil, canton de Berne, puis à Altstätten, canton de St-Gall, jusqu'au jour où le Conseil fédéral va l'y chercher pour le placer à la tête d'un des services les plus importants du pays. Dès 1893 le Dr Schmid est l'âme du bureau sanitaire fédéral qu'il dirige jusqu'à sa mort avec une compétence et une distinction reconnues de tous tant chez nous qu'à l'étranger.

Dire ici tout ce que le Dr Schmid a fait pour l'hygiène publique pendant les 25 et quelques années passées à la tête du service d'hygiène, me mènerait trop loin; je ne pourrais du reste que répéter ce que d'autres mieux autorisés ont dit avec éloquence. Qu'il me soit permis cependant de clamer toute notre admiration et notre reconnaissance pour l'œuvre bien-faisante accomplie par celui qu'à juste titre on appelait le père de l'hygiène. A partir de 1904 notre société s'honore de compter le Dr Schmid parmi ses membres d'honneur et c'est pour elle un plaisir de le voir dès lors prendre part aux assemblées annuelles, d'écouter ses conseils, d'entendre ses encouragements. Le Dr Schmid n'est plus, mais sa mémoire restera vivante parmi nous. Votre comité en entier ainsi que quelques membres de la société ont tenu à rendre un dernier hommage au Dr Schmid en assistant à ses funérailles. Une couronne a été déposée sur son cercueil et je me suis fait votre interprète auprès de la famille en deuil en lui exprimant les sentiments de la plus vive condoléance.

Le Dr His naquit à Bâle en 1866. Après avoir terminé ses classes gymnasiales, il se rend à Leipzig et Munich pour étudier la chimie. Muni d'un beau bagage scientifique, son doctorat en poche, le Dr His fait ses premières armes dans la chimie des couleurs qu'il abandonne pour celle des denrées alimentaires. Depuis 1898 il est attaché au laboratoire cantonal des Grisons, d'abord comme assistant, puis comme adjoint.

Le Dr His était un travailleur consciencieux et zélé, un collègue serviable, apprécié à sa juste valeur par tous ceux qui le connaissaient. La mort l'a enlevé au mois de décembre 1915, faisant un grand vide au laboratoire cantonal à Coire.

Le Dr Schott, né à Breslau, se sent de bonne heure attiré vers notre pays et c'est Berne qu'il choisit pour y faire ses études supérieures sous la direction de notre regretté collègue le Dr Friedheim dont il devient pendant quelque temps l'assistant. De Berne le Dr Schott passe à Lausanne en qualité d'assistant du chimiste cantonal Arragon, se munit du diplôme



de chimiste analyste et quitte les bords du Léman pour ceux de la Limmat. A Zurich le Dr Schott exploite d'abord un laboratoire de recherche et finit par s'associer à un collègue pour la mise en valeur d'une fabrique de produits chimiques.

Appelé sous les drapeaux en août 1914, le Dr Schott se rend à son poste. Le sort lui est défavorable et il tombe en brave le 24 juin 1915 atteint d'un éclat d'obus, dans les terres de la Champagne.

Pour honorer la mémoire des trois membres dont nous déplorons la disparition, et qui tous ont fait honneur à notre société, je vous prie, messieurs, de vous lever de vos sièges.

De légères modifications ont été apportées à la liste des membres établie l'année dernière, sans pour cela que le nombre de ceux-ci varie sensiblement. Nous avons à enregistrer une démission, celle de M. Vuillemier parti pour l'Angleterre, 3 décès, 6 admissions, celles de MM. Dr Schuppli à Wädenswil, Dr W. Steinfels à Zurich, Dr W. Bandi à Berne, Dr Nussbaumer à Berne, Dr Lang à Coire, Dr von Bergen à Leysin. Rien de nouveau à signaler au sujet de la bibliothèque confiée à la garde de notre collègue Laubi, chimiste cantonal à Zurich; je me contente de rappeler son existence aux membres de la société afin qu'à l'occasion ils en usent. Du bureau de placement pour jeunes chimistes voici ce qu'en dit le Dr Holzmann à Winterthur: « Das vergangene Vereinsjahr muss hinsichtlich der Stellenvermittlung als ruhig bezeichnet werden. Es erfolgten nur zwei Neuansmeldungen. Von den früher angemeldeten konnten drei Herren plaziert werden. Eine Anmeldung wurde gänzlich zurückgezogen, da der Betreffende sich der Pharmacie widmen will. In 10 Fällen wurde schriftliche und mündliche Auskunft erteilt. »

Voilà 10 ans que le Dr Holzmann s'occupe avec toute la bienveillance possible au bureau de placement, et il demande que la société le décharge de cette besogne. La décision prise par notre collègue le Dr Holzmann est regrettable et nous serions heureux de l'en voir revenir; toutefois nous devons reconnaître que sa demande est justifiée. J'adresse donc à M. le Dr Holzmann l'expression de nos remerciements les plus vifs pour avoir accompli au mieux la tâche qu'il avait bien voulu assumer. Le Dr Werder veut bien prendre en main la direction du bureau de placement, de telle sorte qu'à l'avenir comme par le passé les jeunes chimistes qui cherchent à se placer pourront y recourir, certains d'y trouver toujours le même bon accueil.

Les cantons, à l'exception de deux, nous ont continué leur appui financier; c'est la meilleure preuve que l'intérêt porté aux travaux de notre société par les autorités cantonales, n'a pas diminué. La section de l'association des chimistes cantonaux et municipaux n'a pas pu déployer l'activité des années précédentes, mais n'est cependant pas restée inactive. Le rapport de son président en fait foi.

La section de chimie agricole qui n'avait pas fait parler d'elle l'année dernière, se présente de nouveau avec un programme chargé et des plus

intéressants. Les travaux et discussions que nous venons d'entendre montrent mieux que toute autre chose, l'activité dont est capable la section de chimie agricole sous l'impulsion de son zélé président.

Depuis le dernier exercice, chaque membre de la société a dû recevoir en imprimés : le compte-rendu de la dernière assemblée, la liste des membres en 1915, la statistique des vins en 1915, les méthodes et conclusions pour les chapitres révisés du Manuel des denrées alimentaires, graisse et huiles comestibles, café, thé, cacao, chocolat, les propositions des commissions pour la révision des chapitres : bière, vinaigre, levures, eau, glace, air, céréales, produits de la mouture, pain, pâtes alimentaires, œufs et conserves d'œuf. Par suite de circonstances particulières la révision du chapitre : « Epices » se fait attendre. Nous avons reçu l'assurance, toutefois, que les propositions de la commission de révision pourraient être mises prochainement en impression.

Depuis notre dernière assemblée, le comité a tenu 3 séances pour traiter les affaires dont la liquidation ne pouvait se faire par voie de circulaires, telles particulièrement la nomination des commissions de révision du manuel des denrées alimentaires. Les commissions restreintes de révision des chapitres : Bière, vinaigre, etc., Céréales, farines, etc., Epices, ont été complétées comme suit :

- 1<sup>er</sup> Chapitre : Bière, vinaigre, levures, etc. Membres nouveaux : Schaffer, Ackermann, Bertschinger, Philippe.
- 2<sup>e</sup> Chapitre : Céréales, farines, etc. Membres nouveaux : Kreis, Bieler, Besson, Bertschinger, Schmid.
- 3<sup>e</sup> Chapitre : Epices. Membres nouveaux : Werder, Schaffer, Kreis et Pfähler (Soleure).

D'entente avec le bureau sanitaire fédéral, décision a été prise de terminer cette année la révision du Manuel des denrées alimentaires, par la mise en chantier des chapitres suivants :

- 1. Sucres et articles de confiserie. Commission restreinte : Evéquo, président, Kreis, Besson, Zurbriggen. Commission étendue : les mêmes avec Schaffer, Bertschinger, Werder.
- 2. Viandes et charcuterie. Commission restreinte : Nussberger, président, Rieter, Kreis. Commission étendue : les mêmes avec Ambühl, Arragon, Thöni, Laubi.
- 3. Objets usuels. Commission restreinte : Meister, président, Rieter, Schumacher. Commission étendue : les mêmes avec Schaffer, Becker, Besson, Evéquo.

Toutes les commissions restreintes se sont déjà mises à l'œuvre et ne tarderont pas à présenter leurs propositions. Ainsi sera terminé ce travail important de révision qui, nous n'en doutons pas, sera apprécié à sa juste valeur tant chez nous qu'au dehors et sera tout à l'honneur de son auteur, la Société suisse des chimistes analystes. Pour longtemps, sans aucun doute, nous n'aurons plus à nous occuper de réviser le Manuel suisse des denrées



alimentaires et c'est pour notre société un champ d'activité qui disparaît. Il s'agit de lui en trouver un nouveau, afin que son activité demeure et progresse même, et que ses forces ne s'émeussent pas dans l'inaction. Au nom du comité je vous souhaite à tous, messieurs et honorés collègues, une cordiale bienvenue et déclare la séance ouverte.

Als Stimmenzähler werden bezeichnet die Herren *Sjöstedt* und *Weidmann*.

Von den **geschäftlichen Traktanden** beansprucht in erster Linie die *Anregung Porchet*, die vom Antragsteller begründet wird, erhöhtes Interesse. *Porchet* wünscht den Anschluss unseres Vereins als Sektion an die Schweizerische naturforschende Gesellschaft, um die sich alle wissenschaftlichen Vereinigungen gruppieren sollten. Da das eigentliche Arbeitsgebiet und damit der Spezialcharakter des Vereins nach und nach auf den Verband der Kantons- und Stadtchemiker übergegangen sei, bleibe dem Verein um so eher eine mehr wissenschaftliche Stellung übrig, die ihn zum Anschlusse an den grossen schweizerischen Verein qualifiziere.

Die Preisgabe der Selbständigkeit bei der Festsetzung der Jahresversammlung werde aufgehoben durch die vermehrte Gelegenheit, mit andern Fachgenossen und Vertretern anderer Wissenschaften Fühlung zu bekommen.

Finanzielle Mehrleistungen sind nicht notwendig; Publikationen der Vereinsmitglieder können wie bisher in den «Mitteilungen» des Gesundheitsamtes erscheinen, deren Herausgabe in keiner Weise beeinflusst wird. Der Antragsteller erklärt, dass die Frage nicht heute zur Erledigung kommen müsse; er wünscht, dass der Vorstand eingeladen werden soll, der nächsten Versammlung Bericht und Antrag zu unterbreiten.

Im Namen des Vorstandes stellt *Werder* den Antrag, die Frage heute definitiv zu erledigen; er präzisiert den einstimmigen ablehnenden Standpunkt des Vorstandes wie folgt: Die Notwendigkeit eines Anschlusses liegt unsererseits nicht vor; unsere bald 30jährige Selbständigkeit wird unbedingt leiden, wenn die Jahresversammlungen, nicht mehr von uns festgesetzt, mit den Sitzungen aller möglichen Fachgruppen zusammenfallen, während gerade der heutige zahlreiche Besuch unserer Versammlung ein sprechendes Zeugnis für das Interesse der Mitglieder und damit für unsere Selbständigkeit bildet. Es wird seitens des Vorstandes entschieden bestritten, dass dem Verein durch die Subsektionen, besonders durch den «Verband» die praktischen Ziele weggenommen worden sind; es ist im Gegenteil als erwünscht zu bezeichnen, dass noch mehr wissenschaftlich gearbeitet wird. Die kantonalen Subventionen gelten übrigens ausschliesslich dem Hauptzwecke unserer Arbeit, der Förderung der analytischen Chemie und speziell der Lebensmittelchemie in ihrer praktischen Anwendung. Die «moralische Unterstützung», die der Naturforschenden Gesellschaft durch die Angliederung zuteil würde, ist nicht so hoch einzuschätzen; dagegen ist viel eher zu befürchten, dass für uns eine finanzielle Mehrbelastung entstehen könnte. Dabei muss festgehalten werden, dass die Vereinsmitglieder durch den Anschluss des Gesamtvereines nicht gleichzeitig auch Mitglieder der Natur-



forschenden Gesellschaft werden, deren Einzelmitgliedschaft erst noch separat erworben werden muss.

Der Antrag *Porchet* wird unterstützt von den Herren *Baragiola* und *Schmid*, die die Befürchtungen wegen Aufgabe unserer Selbständigkeit nicht teilen können, die «Konkurrenz» des «Verbandes» dagegen als wesentlich darstellen.

Der Antrag des Vorstandes findet die Unterstützung der Herren *Bertschinger*, *Ackermann* und *Schumacher*, die darauf hinweisen, dass auch ohne engeren Zusammenschluss dennoch ein freundschaftliches Verhältnis zur Naturforschenden Gesellschaft und speziell zur Schweiz. Chemischen Gesellschaft bestehen kann, dass aber die Eigenart unserer Verhältnisse von einer Angliederung dringend abrate.

Mit allen gegen 3 Stimmen wird dem Antrage *Porchet* keine Folge gegeben.

Auf Antrag der Rechnungsrevisoren, der Herren *Hartmann* und *Sandoz*, wird die Jahresrechnung unter bester Verdankung an den Rechnungssteller, Herrn *Jeanprêtre*, genehmigt. Der momentan günstige Stand der Kasse gibt dem Vorstände Veranlassung, dem Verein durch den Kassier den Vorschlag zu unterbreiten, Arbeiten unserer Mitglieder, die in schweizerischen Fachschriften erscheinen, zu honorieren. Der Antrag des Vorstandes wird folgendermassen begründet:

«L'an passé déjà, à pareille époque, en constatant l'amélioration de nos finances, je vous disais que notre société ne pouvait plus se borner aux travaux officiels de la révision du manuel, mais devait s'efforcer d'entreprendre ou de soutenir dans d'autres domaines des travaux utiles aux progrès de la chimie analytique. Rien n'a été fait jusqu'à présent, notre commission des savons va avoir terminé son œuvre et il serait urgent de chercher dès maintenant de nouveaux buts de notre activité et de nos efforts. Si intéressant que soit le contrôle des denrées alimentaires, il ne faut pas oublier qu'il ne concerne réellement qu'une partie de nos sociétaires, il ne doit pas nous absorber tout entiers et notre société perdrait sa raison d'être, si nous n'essayons pas d'utiliser au mieux les fonds mis à notre disposition par les cotisations des membres actifs et par les subventions cantonales.

Il me semble que le moment n'est pas encore venu pour nous d'avoir une publication spéciale, ce serait faire de grands frais pour peu de chose, le nombre de nos travaux ne serait pas assez considérable et un nouveau périodique scientifique suisse ferait une concurrence fâcheuse aux autres publications scientifiques suisses qui ont déjà beaucoup de peine à vivre.

Ouvrir des concours sur des sujets donnés avec des prix de 300, 100 et 50 francs ne me paraîtrait pas beaucoup plus heureux, ces concours n'intéresseraient qu'un nombre très restreint de sociétaires disposant d'assez de temps pour entreprendre des recherches. Nous pourrions mieux faire en subventionnant les travaux divers de nos sociétaires, publiés dans des journaux scientifiques suisses, cela dans le double but d'encourager les membres de la société à publier des travaux et à les publier en Suisse, au lieu d'ali-

menter les journaux scientifiques étrangers qui paient mieux que les nôtres et sont plus répandus. Cette subvention serait accordée aux auteurs qui enverraient leur travail en tirage à part au comité et serait payée au prorata du nombre de pages.

Ce n'est naturellement là qu'une proposition, vous trouverez peut-être, messieurs, une solution plus heureuse, mais d'une manière ou de l'autre il serait bon de prendre aujourd'hui une décision sur ce sujet qui est d'un intérêt vital pour notre société.»

Die Diskussion wird von Optimisten und Pessimisten sehr rege benutzt; dabei wird auch über das Verhältnis zu den « Mitteilungen » des Gesundheitsamtes Auskunft erteilt und es wird dargelegt, wie sehr auch heute noch die kantonalen Subventionen in durchaus zweckentsprechender Weise Verwendung finden.

Der Vorstand erhält schliesslich den Auftrag, für ein Jahr den Versuch zu machen, Arbeiten von Vereinsmitgliedern, die in schweizerischen Organen publiziert werden, zu honorieren, wobei die nähern Bestimmungen dem Gutfinden des Vorstandes überlassen bleiben.

Der Vorstand erhält ferner Vollmacht, Ort und Zeit für die *nächste Jahresversammlung* festzusetzen.

Der *Jahresbeitrag* wird, wie bis anhin, auf Fr. 4. — belassen.

Der *Vorstand* unterzieht sich einer *Neuwahl* und wird in globo bestätigt; die Mitglieder des Vorstandes behalten die bisherigen Chargen.

Herr Prof. *Chuard, conseiller d'Etat du canton de Vaud*, wird in Anerkennung seiner langjährigen Dienste, die er dem Vereine geleistet hat und in Würdigung der auch heute noch intensiven Anteilnahme an den Geschicken unseres Vereins, mit Akklamation zum Ehrenmitgliede ernannt.

Auf Antrag *Kreis* wird beschlossen, die *Weinstatistik* im bisherigen Umfange fortzusetzen; das Gesundheitsamt hat es ermöglicht, dass die Zusammenstellung der Weinmostuntersuchungen in einem Heft separat erschienen ist, während die Statistik der Weine den Mitgliedern in einzelnen Abzügen sofort nach Drucklegung zugestellt werden kann.

Herr Prof. *Kreis*, der die Weinstatistik seit Jahren zielbewusst geleitet hat, wünscht in dieser Stellung ersetzt zu werden.

Gemäss einem Ordnungsantrage *Kreis* wird die Behandlung der Anträge der Seifenkommission an den Schluss der Tagesordnung gesetzt.

Es folgt der Vortrag von Prof. *Hartmann*:

### **Neuere Untersuchungen über Beziehungen zwischen Trinkwasser und Kropf.**

Selbstverständlich werde ich nicht über die medizinische, sondern vorwiegend über die chemisch-geologische Seite der Kropfwasserfrage referieren. Die Resultate für die neuesten Untersuchungen sind auch für den Lebensmittelchemiker von Interesse; sie tragen dazu bei, die vielfach unrich-



tigen Ansichten über Einfluss des Trinkwassers auf unsern Körper zu klären. Ich hielt deshalb eine kurze Orientierung darüber in Ihrem Kreise für gerechtfertigt.

Im Laufe der letzten 150 Jahre wurde von verschiedenen Naturforschern und Aerzten eine ganze Reihe von endogenen und exogenen Ursachen für Kropf und Kretinismus namhaft gemacht, so z. B. die zu sauerstoffarme Luft, die zu wenig bestrahlte Luft, die Luftelektrizität, die soziale und ökonomische Lage, die Bodenkonfiguration, die geologische Beschaffenheit des Bodens und vor allem das *Trinkwasser*.

Unter den schweizerischen Forschern kam Direktor *Dr. Heinrich Bircher* in Aarau, gestützt auf die Resultate der Rekrutenuntersuchungen, zur Annahme, dass Trinkwasser aus bestimmten geologischen Formationen kropferzeugend, aus andern frei von Kropfagens sei. *Dr. Eugen Bircher* baute diese Hypothese weiter aus. Er glaubte als Kropferreger eine aus der Kropfformation ausgespülte, im Trinkwasser als Hydrosol gelöste kolloidale Substanz erkannt zu haben.

Die ausgedehntesten und gründlichsten Untersuchungen über das Problem wurden seit dem Jahre 1911 von *Dr. R. Klinger* und *Dr. L. Hirschfeld* vom Hygieneinstitut der Universität Zürich und *Dr. Th. Dieterle* vom Kinderspital Zürich in 11 aargauischen und 3 zürcherischen Gemeinden durchgeführt. Die 14 Ortschaften, darunter die in der Kropfliteratur schon oft genannten Dörfer Rapperswil, Asp und Densbüren, beziehen ihr Trinkwasser aus verschiedenen Formationen, wie nachfolgender Tabelle zu entnehmen ist; sie liegen nahe beieinander, haben also ähnliche klimatische Verhältnisse und weisen eine relativ sesshafte Bevölkerung auf.

Die Autoren untersuchten 5616 Personen in ihren Wohnhäusern auf Grösse und Beschaffenheit der Schilddrüse, stellten an mehreren Orten Tierversuche an und untersuchten viele Hunderte von Ratten. Die Tierversuche sind heute nicht abgeschlossen, betreffen jedoch nur noch rein medizinische Fragen.

*Dr. J. Hug*, Geologe aus Zürich, erstattete Gutachten über die Quellverhältnisse der 3 zürcher und *Dr. A. Hartmann*, Aarau, über diejenigen der 11 aargauischen Gemeinden. Letzterer untersuchte die in Frage kommenden Trinkwasser noch chemisch, um eventuelle Beziehungen zwischen Chemismus und Kropfursache aufzufinden.

Einzelne Resultate der geologischen, chemischen und medizinischen Untersuchungen sind zusammengestellt in nachstehender Tabelle (Seite 306).

Die Tabelle führt links die Formationen an, aus denen die untersuchten Wasser stammen. Das Gesteinsmaterial dieser Formation ist sehr mannigfaltig, unter sehr verschiedenen Bedingungen entstanden und könnte nicht in wenigen Worten gekennzeichnet werden. Viele der in Frage kommenden Quellen stehen mit den Sedimenten mehrerer Formationen in Berührung, was in der Tabelle teilweise angedeutet ist. In den Gemeinden Schinznach und Asp sind Quellen aus Muschelkalk, Keuper und Jura verwendet, was für die Beantwortung der gestellten Frage besonders günstig ist.



*Tabellarische Zusammenstellung der geologischen Formation, des Chemismus der Quellen und der Kropfbehftung bei der Bevölkerung.*

Quellbildende Formationen	Ortschaften	Trocken- rückstand mgr i. L.	Alkali- nität als Ca CO <sub>3</sub> mgr i. L.	Kropf- behftung in %
<b>Trias</b>				
Muschelkalk . . . . .	Kaisten . . . .	850	290	61,6
		750	303	
	Schinznach . . .	623	300	42,6
		544	280	
Keuper . . . . .	Densbüren . . .	856	255	24,0
		246	185	
	Asp . . . . .	614	250	41,0
	Schinznach . . .	1800	310	42,6
	Asp . . . . .	2484	280	41,0
<b>Jura</b>				
Oberer Dogger . . . .	Hornussen . . .	285	260	12,1
		298	295	
		317	295	
	Ittenthal . . . .	268	230	40,0
Vorwieg. unterer Malm	Asp . . . . .	254	220	41,0
	Effingen . . . .	352	310	1,0
	Bözen . . . . .	338	270	1,0
		314	300	
Dogger, Malm und etwas Diluvium . . . . .		370	335	35,7
		353	315	
	Schinznach . . .	372	315	
		384	315	
Malm und viel Diluvium		362	315	7,7
	Auenstein . . . .	338	295	
	Rupperswil . . .	350	300	28,9
<b>Tertiär</b>				
Vorwiegend untere Süss- wassermelasse . . . .		285	275	56,2
		286	275	
	Hunzenschwil . .	316	300	
		329	320	
Obere Süsswassermelasse und Diluvium . . . .	Dättlikon . . . .	—	—	67,7
	Marthalen . . . .	—	—	53,0
<b>Diluvium</b>				
Diluvialer Grundwasser- strom . . . . .	Rupperswil . . .	382	305	(25 <sup>1)</sup> )
	Ellikon . . . . .	—	—	77,0
Moräne auf Malm . . .	Auenstein . . . .	338	295	7,7

<sup>1)</sup> Laut Rekrutenstatistik 1875—1880.

Zwischen den Formationen und der chemischen Zusammensetzung des daraus fliessenden Wassers bestehen gesetzmässige Beziehungen die am besten in den Gehaltszahlen für Trockenrückstand und Alkalinität zum Ausdruck kommen, während die Menge der organischen Substanz des freien und albuminösen Ammoniakes und der Salpetersäure wesentlich von der Art der Fassung abhängt; die Gehaltszahlen der letztgenannten Stoffe wurden daher in der Tabelle weggelassen.

Die 3. Zahlenkolonne zeigt die Kropfbehaftung, d. h. sie gibt den Prozentsatz der mit krankhaft vergrösserter Schilddrüse behafteten Bevölkerung an. Die Zahlen wurden in sehr mühsamen Untersuchungen durch die drei genannten Aerzte ermittelt.

Die hier aufgeführten Muschelkalkwässer stimmen also überein in etwas erhöhter Temperatur und in abnorm hohem Trockenrückstand, der auf bedeutenden Gipsgehalt zurückzuführen ist. (Die Differenz zwischen Trockenrückstand und Alkalinität zeigt annähernd den Gipsgehalt.) Die Bevölkerung sämtlicher 4 Gemeinden mit Muschelkalkwasser weist Kropf auf; jedoch ist die Intensität der Behaftung trotz der Aehnlichkeit der Wässer sehr verschieden.

Die relativ starke Kropfbildung in diesen Gemeinden kann nicht etwa auf den hohen Gipsgehalt zurückgeführt werden, denn aus der Tabelle geht hervor, dass Dörfer mit gipsarmem Wasser (Hunzenschwil, Ellikon) sehr viel und Dorfteile von Asp und Schinznach mit sehr gipsreichem Wasser bedeutend weniger Kropf haben. In Uebereinstimmung damit äusserte sich Professor *Meister*, Kantonschemiker, Schaffhausen, in der Jahresversammlung 1912, dass er keine gesundheitsschädliche Wirkung von sehr gipsreichen Wässern aus seinem Untersuchungsgebiete kenne. *Aehnlichen Wässern der Triasformation entspricht also eine sehr verschiedene Kropfbehaftung.*

Noch interessanter und überzeugender ist die Zusammenstellung einiger chemisch ähnlicher *Wässer der Juraformation* und der bezüglich Kropfbehaftung. Die beiden mit nicht sehr reinem Jurawasser versorgten Dörfer Bözen und Effingen weisen nur 1% Kropf auf. Das obere Fricktal ist beinahe kropffrei, wie wohl wenige Gegenden der Schweiz. Die benachbarten Dörfer Ittenthal und Schinznach, die ihr Wasser ganz oder teilweise aus derselben Formation beziehen, zeigen starke Kropfendemien. (Ittenthal 40%, Schinznach-Unterdorf 35,7%.) Von besonderer Bedeutung für die Frage des Zusammenhanges zwischen Kropf und wasserführender Formation sind die Dorfpaare Ittenthal-Hornussen, Auenstein-Rupperswil und Asp-Schinznach.

Ittenthal und Hornussen beziehen sehr ähnliches Trinkwasser aus derselben Formation, dem obern Dogger. Die Verkropfung ist jedoch sehr verschieden: Ittenthal 40%, Hornussen 12%. Trotzdem die beiden Dörfer in der Luftlinie nur ca. 2 km auseinander liegen, besteht zwischen ihrer Bevölkerung sehr wenig Verkehr, da sie durch eine steile Bergkante getrennt sind. Der Verkehr von Ittenthal geht von altersher durch das im selben



Tälchen gelegene, stark mit Kropf verseuchte Kaisten (61,6 % Behaftung). Es liegt die Vermutung nahe, dass die Kropfendemie von Kaisten sich auf Ittenthal übertragen habe.

Auenstein und Rapperswil sind seit 1885 mit sehr ähnlichem Wasser versorgt, das sich zum grossen Teil in der auf Malm aufgelagerten Moräne sammelt; dennoch ist die Kropfbehaftung sehr verschieden: Rapperswil 28,9 %, Auenstein 7,7 %. Der Verkehr zwischen beiden Dörfern war durch die bis vor kurzer Zeit nicht überbrückte Aare sehr stark gehindert.

Das Gegenstück zu diesen beiden Dorfpaaren bilden Schinznach und Asp. Bis 1909 war das Unterdorf Schinznach mit Jurawasser, das Oberdorf mit Triaswasser versorgt. 1906 konstatierte Dr. L. Widmer in Schinznach annähernd gleiche Kropfbehaftung der Schuljugend beider Dorfteile. 1909 wurde eine neue mit Muschelkalkwasser gespiesene Gemeindewasserversorgung erstellt. 1912 konstatierten auch die Zürcher Aerzte annähernd gleiche Kropfbehaftung der Gesamtbevölkerung beider Dorfteile.

Asp verwendete früher Triaswasser. Seit 1906 ist das Oberdorf mit Jurawasser versorgt. In der Kropfverteilung wurde kein Unterschied konstatiert zwischen Ober- und Unterdorf.

*In beiden Dörfern Schinznach und Asp ist also die Endemie gleichmässig ausgeprägt, obwohl einzelne Dorfteile mit chemisch verschiedenem Wasser aus verschiedenen geologischen Formationen versorgt sind.*

Die Untersuchungen von Schinznach und Asp beweisen ferner, dass die Einführung von Trinkwasser aus anderer Formation keine Aenderungen in der Kropfbehaftung zur Folge hatte. Allerdings ist die Einwirkungs-dauer des neuen Wassers mit 3 resp. 6 Jahren etwas kurz, jedoch hat sich auch in Rapperswil die Kropfendemie nicht wesentlich geändert, obwohl das frühere kropfverdächtige Sodbrunnenwasser schon vor 30 Jahren durch ein Trinkwasser vom fast kropffreien linken Aareufer ersetzt wurde.

Zu gleichen Resultaten führten Untersuchungen in Gemeinden, die Trinkwasser aus der Molasse und dem Diluvium beziehen. Hunzenschwil, das hauptsächlich versorgt ist mit Wasser aus der untern Süsswassermolasse, die bisher als kropffrei galt, zeigt eine stark ausgeprägte Endemie (56,2 %). Das zürcherische Ellikon, das sein Wasser einem diluvialen Kies entnimmt, hat 77 %, das aargauische Auenstein, dessen Wasser vorwiegend aus einer Moräne stammt, nur 7,7 % Kropf.

Aus all diesen Untersuchungen ergeben sich folgende theoretisch und praktisch wichtige Resultate:

*Ein direkter Zusammenhang zwischen der Ausbreitung der Kropfendemie und bestimmten geologischen Formationen (Trias, Jura, Molasse, Diluvium) ist nicht nachweisbar; die Verbreitung des Kropfes ist unabhängig von den Wasser-verhältnissen. Ortschaften mit Wasser aus geologisch gleichen Formationen erweisen sich als sehr verschieden behaftet und Ortschaften oder Dorfteile mit Wasser aus verschiedenen Formationen sind gleich behaftet.*



Für die Ausbreitung der Kropfendemie scheinen geographische Momente, wie Lage im gleichen Tal, auf der gleichen Flussseite, ständiger Verkehr, von Bedeutung zu sein.

Zu gleichen Resultaten kamen auch Schlittenhelm, Weichhardt und Wolf nach Untersuchungen im Königreich Bayern. Auch in Sachsen und an anderen Orten angestellte Untersuchungen konnten keinen Zusammenhang feststellen zwischen Kropf und geologischer Formation.

Die von den genannten Zürcher Autoren auf breiter Basis angestellten Tierversuche zur künstlichen Erzeugung des Kropfes bestätigten die obigen Resultate. An 8 verschiedenen Stationen wurden Ratten mit teils rohem, teils gekochtem Wasser aus verschiedenen Formationen getränkt und hierauf genau untersucht. Diese Studien ergaben:

1. An einem Kropforte gelingt es, bei Ratten Kropf zu erzeugen. Die Zahl der positiven Befunde beträgt 40—70 %.

2. Die Natur des Wassers, womit die Ratten an einem Kropforte getränkt werden, ist für die Entstehung des Kropfes ohne Bedeutung; gekochtes oder gar destilliertes Wasser verhält sich wie ungekochtes Wasser.<sup>1)</sup> Man konnte auch Kropf erzeugen, wenn man Tiere an einem Kropforte mit Wasser tränkte, das an seinem Ursprungsorte sicher nicht kropferzeugend wirkte.

3. An einem kropffreien Orte (Bözen) zeigten sich nicht die geringsten Veränderungen der Schilddrüse, wenn Ratten durch zwei Generationen hindurch Wasser aus einer argen Kropfgegend erhielten (Ringwil), in der alle dort gehaltenen Tiere stark kropfig wurden.

Man kennt somit keine sichern Tatsachen, die für die Existenz von sog. Kropfwässern sprechen. Das schliesst natürlich nicht aus, dass unreines Wasser gelegentlich ein Kropfagens enthalten kann, gerade so gut wie andere Medien, Lebensmittel, Kleider, Erde, die ja auch Krankheiten übertragen. Die Ursache der Kropfbildung ist noch völlig unbekannt. Viele beobachtete Tatsachen sprechen gegen die Annahme eines Mikroorganismus als Kropferzeuger. Sicher ist nur, dass das Quellwasser an und für sich nicht Kropferreger sein kann.

Für den Hygieniker, Quelltechniker und Lebensmittelchemiker ergibt sich das praktisch wichtige Resultat, dass für die Beurteilung eines Trinkwassers nur die Reinheit im chemischen und bakteriologischen Sinne in Frage kommt. Es ist gleichgültig, aus welcher Formation das Wasser stammt, sofern es eine genügende Filtration in den durchflossenen Erdschichten erhalten hat.

*Philippe* sieht durch die Ausführungen des Referenten Resultate bestätigt, die er bei der Untersuchung von Kropfwässern vor 4 Jahren erhalten hat.

<sup>1)</sup> Das vielfach übliche Kochen von Trinkwasser zur Verhütung von Kropf ist also zwecklos, sogar verwerflich, da es durch Kochen an Schmackhaftigkeit einbüsst.

Prof. *Kreis* spricht hierauf über:

### Zur Bestimmung des Fettes in Kakao.

Im ersten Band der *Annales des Falsifications* (1908) haben *Bordas* und *Touplain* unter dem Titel « Methode générale de recherche des falsifications dans les cacaos et les chocolats » eine Arbeit publiziert, in der neben anderen sehr bemerkenswerten Mitteilungen auch eine Methode zur raschen Bestimmung des Kakaofettes gegeben wird. Sie besteht im Wesentlichen darin, dass 2 g Kakao mit 25 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Aether während 3 Minuten geschüttelt, dann während 5 Minuten bei 2500 Touren zentrifugiert werden, worauf man durch Abgiessen des Aethers die Operation noch einmal wiederholt. Ich habe seinerzeit diese Methode mit Herrn Dr. Sjöstedt, Chemiker der Firma Suchard S. A. in Neuenburg nachgeprüft und wie ich glaube sagen zu dürfen, auch etwas verbessert, so dass sie zur Aufnahme in das Lebensmittelbuch vorgeschlagen werden konnte. Der hauptsächlichste Grund, warum der Vorschlag von *Bordas* und *Touplain* bei uns bis dahin keine Beachtung gefunden hat, ist wohl der, dass zur Ausführung eine Zentrifuge erforderlich zu sein schien, die damals ca. 1000 Fr. gekostet haben soll.

Wir haben nun zunächst gezeigt, dass man die Gerber'schen Zentrifugen mit Tourenzahlen von 800—1000 ganz gut verwenden kann, wenn man sich eines kleinen Kunstgriffs bedient. Bei dieser Geschwindigkeit gelingt es nämlich nur ausnahmsweise, klare Aetherfettlösungen zu erhalten; sie sind immer mehr oder weniger trüb und man würde also nach dem Abdestillieren des Aethers ein unreines Fett zur Wägung bringen. Wird aber der Aetherrückstand nochmals in Aether gelöst, mit einem Tropfen Wasser tüchtig durchgeschüttelt, und wieder zentrifugiert, so setzt sich der feine Schlamm in kompakter Form ab und die Lösung wird vollkommen klar. Wir erhielten so beispielsweise in einem Falle vor der Reinigung 22,9 %, nach der Reinigung 21,3 % Aetherrückstand. Es verhalten sich aber in dieser Beziehung nicht alle Kakaopulver gleich, und es ist wohl möglich, dass *Bordas* und *Touplain* bei ihrer grossen Tourenzahl direkt klare Aetherlösungen erhalten haben. Nebenbei bemerkt, ist es auch nicht notwendig wasserfreien Aether zu verwenden, da dieser ja doch Wasser aus dem Kakao aufnimmt.

Weiter haben wir nachgewiesen, dass eine zweimalige Extraktion entschieden nicht genügt, wie folgende Versuche zeigen:

Bei Anwendung von 5 g Kakao ergab die

	A. % Fett	B. % Fett
1. Extraktion . . . . .	22,27	25,58
2. » . . . . .	3,08	3,34
3. » . . . . .	0,52	0,62

Die 4. Extraktion liefert dagegen nur noch so geringe Mengen, dass sie für die meisten praktischen Zwecke vernachlässigt werden können. Wir fanden beispielsweise in 6 Versuchen mit verschiedenen Kakaosorten bei der 4. Extraktion 0,04, 0,05, 0,07, 0,09, 0,10 und 0,11 % Fett, auf das Ausgangsmaterial berechnet.



Es sind mir aber trotzdem in der letzten Zeit Zweifel aufgestiegen, ob man wirklich auf diese Weise auch alles Fett extrahieren könne und ich habe, um hierüber Aufschluss zu erhalten, die mit Aether extrahierten Rückstände nach der Methode von *Berntrop* (Ztschr. f. angew. Chem. 1912, 121) behandelt. Da vorauszusehen war, dass das übliche Extraktionsverfahren mit dem gleichen Fehler behaftet sei, habe ich die gleichen Versuche auch mit den im Soxhlet-Apparat während 18 Stunden extrahierten Proben ausgeführt. Aus der nachstehenden Tabelle, in welcher I die Behandlung nach dem Lebensmittelbuch, II die Extraktion im Soxhlet-Apparat bedeutet, ist ersichtlich, dass man nach beiden Methoden zu wenig Fett erhält und dass der Verlust bis gegen 1 % vom Kakao betragen kann.

Nr.	% Fett		Behandlung nach <i>Berntrop</i>		% Fett (Summe)	
			% Fett			
	I	II	I	II	I	II
1	15,18	15,12	0,83	0,66	16,01	15,78
2	16,00	16,06	0,79	0,82	16,79	16,88
3	17,26	17,34	0,72	0,55	17,98	17,89
4	20,89	20,66	0,71	0,69	21,60	21,35
5	23,12	23,64	0,74	0,64	23,86	24,28
6	26,66	26,55	0,93	0,66	27,59	27,21

Offenbar ist es das in den unzertrümmerten Zellen befindliche Fett, welches sich durch einfache Extraktion nicht gewinnen lässt, obwohl beim Kakao infolge der feinen Mahlung die Verhältnisse in dieser Hinsicht gegenüber anderen fett- und stärkehaltigen Untersuchungsobjekten besonders günstig liegen.

Auf eine zweite Fehlerquelle des üblichen Extraktionsverfahrens, die aber in entgegengesetztem Sinne wirkt, haben kürzlich *Lange* (Arb. des kaiserl. Gesundheitsamtes 1915, 149) und *Kooper* (Z. U. N. G. 1915, II. 453) aufmerksam gemacht. Sie haben gezeigt, dass infolge der grossen Aethermenge (ca. 3—13 L.), welche bei 16—25stündigem Extrahieren auf den Kakao einwirkt, beträchtliche Mengen Theobromin gelöst werden, die das Resultat bis um 1 % vom Ausgangsmaterial erhöhen können.

Um die beiden erwähnten Fehlerquellen zu vermeiden, habe ich folgendes rasch ausführbare Verfahren ausgearbeitet:

1 g Kakao wird mit 20 cm<sup>3</sup> einer Salzsäure, die 1,5 % HCl enthält, in einem Bondzinski-Rohr aufgeköcht und während 15 Minuten auf freiem Feuer in gelindem Sieden erhalten. Man kühlt auf ca. 30° ab, schüttelt während 5 Minuten mit Aether und zentrifugiert während 15 Minuten bei mindestens 1000 Touren. Es bildet sich dabei im Rohr ein dichter Pfropf von entfetteter Kakaomasse, deren Oberfläche die scharfe Grenze zwischen der Aetherfettlösung und der Säure bildet. Nach dem Ablesen des Aetherfettvolumens werden 25 cm<sup>3</sup> der Aetherfettlösung abpipetiert, die man in einer flachen Nickelschale bei gelinder Wärme verdampft, worauf der Rückstand noch 10 Minuten im Soxhlet-Trockenschrank erhitzt wird.



Zum Beleg für die Genauigkeit der Methode mögen folgende Versuche dienen:

- A. Die 3 Kakaoproben Nr. 2, 3 und 6 ergaben dabei 16,82, 17,90 und 27,23 % Fett, d. h. ebensoviel, als nach dem Verfahren des Lebensmittelbuches und bei der Extraktion im Soxhlet-Apparat mit darauf folgender Behandlung der Rückstände nach Berntrop erhalten worden war.
- B. Die Analyse von 2 Proben Kakao und 1 Probe Schokolade, die mir Herr Dr. Sjöstedt letzthin zugestellt hat, lieferten bei je dreimaliger Wiederholung nach dem beschriebenen Verfahren die folgenden sehr gut übereinstimmenden Resultate:

	a.	b.	c.	
Kakao I . . . . .	25,84	25,71	25,74	} % Fett
» II . . . . .	32,22	32,24	32,18	
Schokolade . . . . .	21,51	21,61	21,70	

Herr Dr. Sjöstedt hat diese 3 Proben nach der Methode des Lebensmittelbuches und durch Extraktion im Apparat von Besson (Chem. Ztg., 1915, 860) untersucht und dabei, wie er mir nachträglich mitteilte, folgende Resultate erhalten:

	Nach der Methode des Lebensmittelbuches % Fett	Bei der Extraktion im Apparat von Besson % Fett
Kakao I . . . . .	25,38	25,44
» II . . . . .	32,30	32,26
Schokolade . . . . .	21,57	21,53

### Zum Nachweis künstlicher Farbstoffe im Wein.

Eine kürzlich gemachte Beobachtung veranlasst mich, eine Ergänzung der im Lebensmittelbuch angegebenen Färbeprobe in Erinnerung zu rufen, die ich schon 1908 in meinem Jahresbericht veröffentlicht habe.

Damals konnte ich zeigen, dass ein Wein, der die Wolle ausserordentlich stark angefärbt hatte, nicht, wie irrtümlich angenommen worden war, künstlich gefärbt war; diesmal hatte ich Gelegenheit, durch das gleiche Verfahren den Nachweis zu erbringen, dass ein Wein, dessen Farbe als natürlich betrachtet wurde, einen Teerfarbstoff enthielt.

Es ist bekannt, dass besonders bei neuen, dunkeln Rotweinen, namentlich wenn die Färbeprobe in der 5fachen Verdünnung ausgeführt wird, Färbungen der Wolle erhalten werden können, die auch nach dem Auskochen mit Wasser so intensiv sind, dass man versucht ist, an künstliche Färbung zu denken. Seltener wird dies eintreten, wenn man die Probe mit dem 10fach verdünntem Wein ausführt.

Für solche zweifelhafte Fälle habe ich empfohlen, die gefärbte Wolle mit 1%iger Ammoniaklösung während 30 Minuten auf dem Wasserbade zu erhitzen, wodurch der Weinfarbstoff zerstört wird, während Teerfarbstoffe, wenigstens zum Teil, in Lösung gehen. Die ammoniakalische Lösung wird

dann mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Kaliumbisulfat angesäuert, worauf man ein neues Stück Wolle hineingibt und wieder ca. 10 Minuten kocht. Bei Anwesenheit von Teerfarbstoffen erhält man eine deutliche Färbung der Wolle, während bei Naturweinen die Wolle vollständig ungefärbt bleibt.

In dem Fall, den ich eingangs erwähnte, war der Wein zuerst als künstlich gefärbt beanstandet worden; dieser Befund wurde aber bei der Untersuchung von anderer Seite nicht bestätigt und als ich zufällig davon Kenntnis erhielt, gelang es mir, die Streitfrage zu Gunsten der ersten Beurteilung zu lösen.

Nicht verfehlen möchte ich noch anzuführen, dass es sich in dem erwähnten Falle nicht etwa um einen Weisswein handelte, der durch künstliche Färbung in einen Rotwein verwandelt worden wäre und der auch ohne doppelte Ausfärbung leicht zu erkennen gewesen wäre. Der Wein war vielmehr ein spanischer Rotwein von ganz normaler Zusammensetzung und es konnte nur äusserst wenig künstlicher Farbstoff darin enthalten sein. Vermutlich lag eine zufällige Verunreinigung vor, die davon herrühren könnte, dass der Wein in einem Fass transportiert worden ist, in dem sich vorher eine künstlich gefärbte Flüssigkeit, beispielsweise Sirup, befunden hat. In Anbetracht des gegenwärtigen Mangels an Transportgefässen und anderer Verkehrsschwierigkeiten dürfte eine solche Erklärung nicht ganz unwahrscheinlich sein.

Ausfärbungen, auf denen die verschiedenen Stadien der beschriebenen Behandlung zu beobachten waren, wurden vorgezeigt.

In der Diskussion spricht *Sjöstedt* zum Thema über Fettbestimmung im Kakao:

Au lieu de parler de graisse, il vaudrait mieux dire: extrait étheré car outre la graisse, l'éther dissout d'autres corps dont le principal est la théobromine.

Nous pouvons réunir les nombreuses méthodes qui ont été proposées jusqu'ici pour l'extraction de la graisse dans les produits chocolatiers en 3 groupes:

1. les méthodes de *Soxhlet* et celle de *Besson*,
2. l'extraction à la centrifuge et ses variantes,
3. le procédé de *Kooper* (Z. U. N. G. 30. 453).

	<i>Besson</i>	<i>Soxhlet</i>
Pure pâte . . .	55,18 %	56,21 %
	54,99	55,06
	—	55,43
Cacao soluble .	33,00	33,11
	33,01	32,95
	33,04	—
	<i>Besson</i>	<i>Centrifuge</i>
Chocolat . . .	21,58 %	21,50 %
	21,57	21,55



Le procédé de Besson donne des résultats plus constants que celui de Soxhlet, en outre, pour tous les produits chocolatiers, l'extraction est terminée en 8—10 heures, tandis qu'il faut, avec le procédé de Soxhlet, 2 jours entiers, en laissant la cartouche baigner dans l'éther pendant la nuit.

La graisse la plus pure semble être obtenue par le procédé à la centrifuge, puisqu'ici l'extraction a lieu au moyen de 100—120 cm<sup>3</sup> d'éther froid, tandis que dans les procédés ci-dessus, la substance à extraire se trouve successivement en contact avec plusieurs litres d'éther, éther tiède dans le procédé de Soxhlet et éther chaud et même vapeurs d'éther dans celui de Besson.

L'extraction à la centrifuge ne sera complète qu'en laissant l'éther en contact avec la substance au moins pendant 12 heures avant de centrifuger pour la première fois. Agiter avec une baguette en verre plutôt que de secouer l'éprouvette, ceci surtout en été. En portant la vitesse de la centrifuge à 1200—1500 tours à la minute, pendant 10 minutes, la couche éthérée est limpide.

La méthode de Kooper ne donne pas, suivant nos expériences, des résultats suffisamment concordants.

*Baragiola* hat nach dem Verfahren von Kreis bei verschiedenen Rotweinen gute, sichere Erfolge erzielt; das Verfahren sollte in das Lebensmittelbuch aufgenommen werden.

Es folgt der Vortrag von Dr. *Ackermann*:

### **Neue Beiträge zur Untersuchung der Milch.**

Nach der alten Methode begnügt man sich zum Nachweis des Wasserzusatzes gewöhnlich damit, das spezifische Gewicht, das Fett, die Trockensubstanz und eventuell auch den Säuregrad zu bestimmen, und die fettfreie Trockensubstanz zu berechnen. Seit einigen Jahren ermittelt man auch die Refraktionszahl des Serums.

Dies ist in gewissen Fällen, wo es sich um den Nachweis der Wässerung handelt, ungenügend, denn eine Milch von kranken Kühen herstammend kann genau diejenigen Gehaltszahlen aufweisen, die mit einer Wässerung übereinstimmen. Die Stallproben beweisen dies hie und da. Der Analytiker muss heute ein Hauptgewicht auch darauf legen, die Milch kranker Kühe zu ermitteln, weshalb die Ausführung anderer, besonders auch biologischer Methoden unentbehrlich ist.

Die Katalasebestimmung sollte in unserem Lebensmittelbuch als stets auszuführende Methode verlangt werden. Sehr gute Dienste leistet die Alkohol-Alizarinprobe. Die alte Walter'sche Gärprobe wird durch die neuen Methoden nicht ersetzt und muss wieder mehr zu Ehren kommen; sie gibt sehr oft wertvolle Resultate.

Ferner sind sämtliche Milchproben mit Refraktionszahlen unter 38,5 zu zentrifugieren und mit Anwendung der verschiedenen Färbungsverfahren einer eingehenden mikroskopischen Prüfung zu unterwerfen.

Dass die Milch kranker Kühe oft sehr niedrige Refraktionszahlen aufweist, ist zur Genüge festgestellt, und deshalb haben wir immer betont, dass auch bei Anwendung der refraktometrischen Methode Stallproben unentbehrlich sind.

Die Refraktionszahl hängt zum weitaus grössten Teil von der Quantität des Milchzuckers ab, während die im Serum enthaltenen Mineralstoffe als konstant angenommen werden können. Somit ist eigentlich die Bestimmung der Refraktionszahl nichts anderes als eine refraktometrische Milchzuckerbestimmung. Es geht dies auch sehr klar aus den rein wissenschaftlichen Abhandlungen Wiegner's hervor.

Da wir nun wissen, dass die Bestimmung des Milchzuckers für die Beurteilung der Milch kranker Kühe so wichtig ist, so ist es von grossem Interesse für die Praxis, dass diese Bestimmung leicht ausgeführt werden kann, um die Resultate zur Beurteilung stets beiziehen zu können.

Bezirkstierarzt A. Gabathuler in Davos <sup>1)</sup> hat kürzlich eine sehr eingehende und verdienstvolle Arbeit über: «Die Bedeutung des Milchzuckers für die hygienische Beurteilung der Milch» veröffentlicht. Er hat den Milchzuckergehalt von einer sehr grossen Anzahl von Proben nach der refraktometrischen Methode von Wollny bestimmt und zugleich die Refraktionszahl des Serums, nach unserer Methode hergestellt, mit dem Eintauchrefraktometer ermittelt.

Diese Veröffentlichung veranlasst uns nun, aus der in dieser Richtung beobachteten Reserve hervortreten und die Bestimmung des Milchzuckers in Kuhmilch mittelst unserer Refraktionsbestimmung zu empfehlen. Denn wenn die Refraktion des Serums eine quantitative Bestimmung des Milchzuckers erlaubt, so ist dies am einfachsten und genauesten durch die Ermittlung unserer Refraktionszahl möglich.

Die alte Wollny'sche Methode besitzt folgende Nachteile: 1. Die Konzentration der zu verwendenden Chlorcalciumlösung ist nicht genau bestimmt. 2. Die Angabe, dass 5 Tropfen zugesetzt werden müssen, ist sehr elastisch. 3. Das Kochen in geschlossenen, eventuell mit Bindfaden zu verschliessenden Gläschen ist unpraktisch. 4. Das Filtrieren jeder einzelnen Probe, das unentbehrlich ist, macht die Methode sehr zeitraubend und umständlich.

Abgesehen nun von der unvollkommenen Bereitungsart des Serums, basieren die Angaben der Tabelle von Wollny auf der Verwendung des Milchfettrefraktometers, dessen Grade viel näher beieinander liegen, als diejenigen des Eintauchrefraktometers.

Wir haben nun die Tabelle von Wollny auf die Ergebnisse der Skala des Eintauchrefraktometers umgerechnet und sind auf einige Unregelmässigkeiten gestossen, die wir ausgeglichen haben.

Die Resultate, die Gabathuler mit der Methode von Wollny gefunden hat, stimmen im allgemeinen gut mit denjenigen überein, die man erhält, wenn man nach seinen angegebenen Refraktionszahlen den Milchzuckergehalt unserer Tabelle entnimmt.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Fleisch- u. Milchhygiene 1914, Jahrg. XXIV, 97.



# Refraktometrische Bestimmung des Milchzuckers in Kuhmilch.

Chlorcalciumserum Ackermann. Eintauchrefraktometer Zeiss.

Refraktions- zahl 17,5°	Milchzucker ‰	Refraktions- zahl 17,5°	Milchzucker ‰	Refraktions- zahl 17,5°	Milchzucker ‰	Refraktions- zahl 17,5°	Milchzucker ‰	Refraktions- zahl 17,5°	Milchzucker ‰	Refraktions- zahl 17,5°	Milchzucker ‰	Refraktions- zahl 17,5°	Milchzucker ‰	Refraktions- zahl 17,5°	Milchzucker ‰
16,0	0,19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17,0	0,39	28,0	2,51	30,0	2,89	32,0	3,28	34,0	3,67	36,0	4,06	38,0	4,44	40,0	4,83
18,0	0,58	28,1	2,53	30,1	2,91	32,1	3,30	34,1	3,69	36,1	4,08	38,1	4,46	40,1	4,85
19,0	0,77	28,2	2,55	30,2	2,93	32,2	3,32	34,2	3,71	36,2	4,10	38,2	4,48	40,2	4,87
20,0	0,96	28,3	2,57	30,3	2,95	32,3	3,34	34,3	3,73	36,3	4,12	38,3	4,50	40,3	4,89
21,0	1,16	28,4	2,59	30,4	2,97	32,4	3,36	34,4	3,75	36,4	4,14	38,4	4,52	40,4	4,91
22,0	1,35	28,5	2,61	30,5	2,99	32,5	3,38	34,5	3,77	36,5	4,16	38,5	4,54	40,5	4,93
23,0	1,54	28,6	2,63	30,6	3,01	32,6	3,40	34,6	3,79	36,6	4,18	38,6	4,56	40,6	4,95
24,0	1,73	28,7	2,65	30,7	3,03	32,7	3,42	34,7	3,81	36,7	4,20	38,7	4,58	40,7	4,97
25,0	1,93	28,8	2,67	30,8	3,05	32,8	3,44	34,8	3,83	36,8	4,22	38,8	4,60	40,8	4,99
26,0	2,12	28,9	2,69	30,9	3,07	32,9	3,46	34,9	3,85	36,9	4,24	38,9	4,62	40,9	5,01
27,0	2,32	29,0	2,70	31,0	3,09	33,0	3,48	35,0	3,86	37,0	4,25	39,0	4,64	41,0	5,02
27,1	2,34	29,1	2,72	31,1	3,11	33,1	3,50	35,1	3,88	37,1	4,27	39,1	4,66	41,1	5,04
27,2	2,36	29,2	2,74	31,2	3,13	33,2	3,52	35,2	3,90	37,2	4,29	39,2	4,68	41,2	5,06
27,3	2,38	29,3	2,76	31,3	3,15	33,3	3,54	35,3	3,92	37,3	4,31	39,3	4,70	41,3	5,08
27,4	2,40	29,4	2,78	31,4	3,17	33,4	3,56	35,4	3,94	37,4	4,33	39,4	4,72	41,4	5,10
27,5	2,42	29,5	2,80	31,5	3,19	33,5	3,58	35,5	3,96	37,5	4,35	39,5	4,74	41,5	5,12
27,6	2,44	29,6	2,82	31,6	3,21	33,6	3,60	35,6	3,98	37,6	4,37	39,6	4,76	41,6	5,14
27,7	2,46	29,7	2,84	31,7	3,23	33,7	3,62	35,7	4,00	37,7	4,39	39,7	4,78	41,7	5,16
27,8	2,48	29,8	2,86	31,8	3,25	33,8	3,64	35,8	4,02	37,8	4,41	39,8	4,80	41,8	5,18
27,9	2,50	29,9	2,88	31,9	3,27	33,9	3,66	35,9	4,04	37,9	4,43	39,9	4,82	41,9	5,20

Die nach der Allihn'schen Methode (Lebensmittelbuch) ausgeführten Milchzuckerbestimmungen (in Kuhmilch) ergaben Resultate, mit welchen die refraktometrischen Ergebnisse gut übereinstimmen und wir werden dieselben später bekanntgeben.

Zu bemerken ist, dass die Tabelle nur für Kuhmilch, aber nicht für die Untersuchung der Milch anderer Säugetiere gültig ist.

Wir sehen uns nun veranlasst, auf einen speziellen Punkt der Arbeit Gabathulers einzutreten.

Der Verfasser schreibt: « In der Methodik der Wollny'schen Milchzuckerbestimmung wird angegeben, dass das Ablesen sofort nach dem Kochen und dem Abkühlen erfolgen soll. Ich habe das anfänglich auch getreulich befolgt und dabei Werte erhalten, die nicht richtig sein konnten. In der Folge habe ich dann mit dem Ablesen zugewartet und dabei nicht nur bedeutend mehr Serum bekommen, sondern auch mehr Milchzucker gefunden.

Durch Versuche habe ich dann festgestellt, dass die Konzentration des Serums nach 24 Stunden beendet ist, ein vorheriges Ablesen ist nicht tunlich, da nach meinen Versuchen auch 4 Stunden nach dem Kochen das Serum noch nicht konstante Werte gibt. »

Im vorliegenden Falle handelt es sich um eine wässrige Milchzuckerlösung, und eine Konzentration derselben, wie sie der Verfasser annimmt, kann nur stattfinden:

- a) durch Verdampfung von Wasser,
- b) durch Neubildung von Milchzucker.

Bei der Serumbereitung nach Wollny wird der Wasserverlust verhindert, indem das Kochen und Abkühlen in hermetisch verschlossenen Fläschchen vorgenommen wird. Findet ein Wasserverlust statt, so ist die Bestimmung sowieso falsch, bei richtigen Arbeiten ist somit eine Konzentration durch Wasserverlust ausgeschlossen.

Nun bleibt der 2<sup>te</sup> Fall: Konzentration durch Neubildung von Milchzucker; *als Chemiker müssen wir sagen, dass dies unmöglich ist.*

Aus der Tabelle ersehen wir z. B.:

	Sofort nach dem Kühlen	Nach 24 Stunden	Zunahme des Milchzuckers	Entsprechende Refraktometerzahlen	
Milchzucker	3,87	4,66	0,79 %	35,0	39,1
»	4,61	4,71	0,10 %	38,9	39,4
»	3,82	4,64	0,82 %	34,8	39,0
»	3,67	4,79	1,12 %	34,0	39,7
»	3,52	4,69	1,17 %	33,2	39,2

Somit hätte sich von der Koagulation an innert 24 Stunden je nach den Proben 0,1 bis 1,17 % Milchzucker gebildet.

Wie kommt nun der Autor zu diesem Schluss? Er konstatiert, dass, wenn er einerseits die Refraktionszahl sofort nach dem Kühlen und anderseits 24 Stunden nachher bestimmt, diese in letzterem Falle zugenommen hat, und zieht daraus den Trugschluss, dass die letzte Zahl ihm nach der Tabelle von Wollny den richtigen Gehalt an Milchzucker angibt.

Nach der uns bekannten Literatur und nach unsern eigenen Untersuchungen erklärt sich die Sache folgendermassen:

G. Schütz und Wein<sup>1)</sup> machen aufmerksam auf eine ihrem Wissen noch nicht veröffentlichte Eigenschaft des Chlorcalciumserums: «Wie nämlich der Refraktometerwert des letzteren mit Altern und Sauerwerden der Milch steigt, so steigt er auch mit der Länge der Kühldauer des fertigen Serums.»

Refraktionszahl eine halbe Stunde nach dem Kühlen und 24 Stunden später:

nach 1/2 Stunde	38,89	38,42	38,48	39,51	39,81	39,70
nach 24 Stunden	39,20	39,10	39,21	40,12	40,35	40,45

Weitere Versuche haben nun aber ergeben, dass diese Zunahme der Refraktionszahlen beim Stehenlassen nur in dem Falle eintritt, wenn das Serum mit dem Koagulum in Kontakt bleibt. Wird das Serum sofort nach dem Kühlen abgegossen und unter hermetischem Verschluss aufbewahrt, so findet keine Zunahme der Refraktionszahl statt. Wir haben diese Ver-

<sup>1)</sup> Z. U. N. G. 1913, 26, 180.



suche wiederholt und sind zu denselben Resultaten gelangt. Die vorgeannten Autoren nehmen nach Pfyl und Turnau an, «es handle sich um die langsame und allmähliche Wiederauflösung der ausgeschiedenen Kalksalze». Wir können jedoch dieser Annahme nicht unbedingt beipflichten, denn versetzt man eine Probe des Serums, unmittelbar nach dem Kühlen vom Koagulum abgegossen, sofort oder nach 24stündigem Stehen mit Salpetersäure und kocht, so tritt im ersten Falle nur eine milchige Trübung ein, während hingegen das Serum, das mit dem Koagulum längere Zeit in Kontakt geblieben war, eine starke weisse flockige Fällung ergibt; es handelt sich um Albumin, das in Lösung gegangen ist.

Aus dem Vorgesagten ziehen wir für uns folgenden Schluss:

Bei der Aufstellung der Vorschriften für die refraktometrische Methode haben wir es als «selbstverständlich» angenommen, dass das Serum sofort nach dem Kühlen abgegossen und refraktometriert wird; wir konstatieren nun aber, dass es nicht überflüssig ist, dies noch speziell vorzuschreiben.

Wir haben einleitend von der Wichtigkeit der Beiziehung des Milchezuckergehaltes zur Beurteilung der Milch gesprochen und müssen betonen, dass dieser Wert nicht etwa dazu dienen soll, die Analyse zu dekorieren. Die Bestimmung der Refraktionszahl stellt ein Verfahren dar, das uns eine rasche und genügend genaue Ermittlung des Milchzuckers an die Hand gibt. Dieser Befund ist es, der uns erlaubt, mehr in das Wesen der fettfreien Trockensubstanz einzudringen und wichtige Schlüsse daraus zu ziehen.

Ripper hat den Satz aufgestellt, dass mittelst der Refraktion des Serums der Milch die Krankheiten der Kühe nachgewiesen werden können. Man hat ihm nachgewiesen, dass dies im Gesamten genommen nicht gültig sei, und er ist heftig bekämpft worden; aber im Grunde genommen hatte er doch recht, nur hätte er seine These nicht verallgemeinern sollen.

Für die Beurteilung der Milch ist das Verhältnis zwischen dem Gehalt an fettfreier Trockensubstanz und Milchzucker wertvoll und wir berechnen vorläufig nur den Wert der *fett- und zuckerfreien Trockensubstanz*. Ohne Aufführung von grossem Zahlenmaterial ist ein eingehendes Studium der Frage nicht möglich; hier also nur kurz einige Angaben über diese Fragen.

*Milch normaler Zusammensetzung (Kannen zu 40 L.)*

(in %).

Fettfreie Trockensubstanz .	9,15	9,14	9,25	9,26	9,22	9,24	9,20	9,13
	9,19	9,23	9,10	9,09				
Milchzucker . . . . .	4,80	4,78	4,78	4,78	4,76	4,76	4,76	4,74
	4,74	4,74	4,80	4,66				
Fett- und zuckerfreie Trockensubstanz	4,35	4,36	4,47	4,48	4,46	4,48	4,44	4,39
	4,45	4,49	4,30	4,43				
Refraktion (Grade) . . .	39,8	39,7	39,7	39,7	39,6	39,6	39,6	39,5
	39,5	39,5	39,8	39,1				

Der Gehalt an Milchzucker ist höher als die Zahl der fett- und zuckerfreien Trockensubstanz; in allen Fällen beträgt diese Zahl mindestens 4.

*Milch von euterkranken Kühen (Mastitis)*

(in %).

Fettfreie Trockensubstanz .	7,58	7,58	9,07	8,87	9,66	8,30	8,87	8,14	8,44
Milchzucker . . . . .	3,38	3,50	4,00	4,00	4,25	4,29	4,54	4,14	4,35
Fett- und zuckerfreie Trockensubstanz	4,20	4,08	5,07	4,87	5,41	4,01	4,33	4,00	4,09
Refraktion (Grade) . . .	32,5	33,1	35,7	35,7	37,0	37,2	38,5	36,4	37,5

Der Gehalt an Milchzucker ist in 4 Fällen höher und in 5 tiefer als die fett- und zuckerfreie Trockensubstanz, in allen Fällen beträgt letztere wenigstens 4.

*Milch einer euterkranken Kuh (Mastitis), Zitze per Zitze gemolken*

(in %).

Fettfreie Trockensubstanz . . . . .	8,87	8,83	8,61	8,88
Milchzucker . . . . .	4,25	4,25	4,22	4,44
Fett- und zuckerfreie Trockensubstanz	4,62	4,58	4,39	4,44
Refraktion (Grade) . . . . .	37,0	37,0	36,8	38,0

Der Gehalt an Milchzucker ist in 3 Fällen tiefer und in 1 Falle gleich gross wie die fett- und zuckerfreie Trockensubstanz; in allen Fällen beträgt letztere mehr als 4.

*Sehr schwache Milch kranker Kühe*

(in %).

Fettfreie Trockensubstanz .	7,81	7,08	7,20	7,20	7,74	7,56	8,02	8,10
Milchzucker . . . . .	4,02	3,60	3,56	3,79	4,24	4,29	4,31	4,35
Fett- und zuckerfreie Trockensubstanz	3,79	3,48	3,64	3,41	3,50	3,27	3,71	3,75
Refraktion (Grade) . . .	35,8	33,6	33,4	34,6	36,9	37,2	37,3	37,5

Der Gehalt an Milchzucker ist in 7 Fällen höher und in 1 Falle tiefer als die fett- und zuckerfreie Trockensubstanz; letztere liegt in allen Fällen unter 4.

*Normale Milch mit Wasserzusatz*

(in %).

Zugesetztes Wasser . . . . .	—	10	20	30	40
Fettfreie Trockensubstanz . . . . .	9,19	8,35	7,66	7,07	6,56
Milchzucker . . . . .	4,64	4,20	3,83	3,54	3,28
Fett- und zuckerfreie Trockensubstanz	4,55	4,15	3,83	3,53	3,28
Refraktion (Grade) . . . . .	39,0	36,7	34,8	33,3	32,0

*Schlussbetrachtungen.*

1. Bei normaler Mischmilch ist der Gehalt an Milchzucker grösser, als der Gehalt an fett- und zuckerfreier Trockensubstanz und im allgemeinen beträgt der Gehalt an fett- und zuckerfreien Trockensubstanz mehr als 4%.

2. In den meisten Fällen, wenn es sich um Milch von euterkranken Kühen handelt, findet man nur den Milchzucker vermindert, den Gehalt an Albuminsubstanzen aber normal; deshalb fällt auch die Gehaltszahl für fett- und zuckerfreie Trockensubstanz nicht unter 4.



Bei Wasserzusatz fallen selbstverständlich sämtliche Komponenten proportional.

3. Für sämtliche Milchproben, deren Refraktionszahl abnormal tief steht, ist die « fett- und zuckerfreie Trockensubstanz » zu berechnen.

Konstatiert man nun, dass nur der Milchzuckergehalt abnormal herabgesetzt, die « fett- und zuckerfreie Trockensubstanz » aber normal ist, so kann daraus geschlossen werden, dass nicht eine gewässerte Milch vorliegt, sondern dass man es mit Milch von euterkranken Kühen herkommend zu tun hat.

Um nicht denselben Fehler zu begehen, wie Ripper, betonen wir, dass unsere Schlussbetrachtungen nicht als abschliessend zu taxieren sind; es müssen noch viele Verhältniszahlen eruiert werden, und wir unterbreiten unsern Kollegen diese Studie zur Nachprüfung und werden ihnen für Mitteilungen auf diesem Gebiete sehr dankbar sein.

Die Diskussion wird nicht benützt.

Dr. Pritzker legt folgende Mitteilungen vor:

### **Ueber ein einfaches Verfahren zur approximativen Bestimmung des Sulfat- und Zuckergehaltes im Wein.**

Durch die Einführung der Gerber'schen Fettbestimmungsmethode ist die Zentrifuge als unentbehrliches Hilfsmittel in die Laboratoriumspraxis eingezogen, und es dürfte heutzutage kaum eine Anstalt zur Untersuchung von Nahrungs- oder Genussmitteln geben, in der eine solche fehlt. Ausser der quantitativen Bestimmung des Fettgehaltes der Milch ist die Brauchbarkeit der Zentrifuge auch allgemein für die quantitative Analyse betont worden; allfällige Vorschläge scheinen aber wenig Anklang gefunden zu haben. Der Grund, warum dies geschah, mag vielleicht in der besondern Konstruktion der Gerber'schen Zentrifuge liegen, die nur kleine und entsprechend verfertigte Reaktionsgefässe aufzunehmen im Stande ist.

Aber schon vorher war die Zentrifuge in jedem physiologischen Institute zu finden. Bei schwer absitzenden und schwer zu filtrierenden Tier- oder Pflanzensäften leistet sie sehr gute Dienste. Einige interessante Bemerkungen über die Anwendung der Zentrifugalkraft zu quantitativ chemischen Zwecken, besonders auf dem Gebiete der Biologie bringt H. Hamburger in seiner Arbeit: « Eine einfache Methode zur quantitativen Bestimmung sehr geringer Kaliummengen <sup>1)</sup>. » Er fasst die Vorteile der Volumbestimmung zu quantitativ chemischen Zwecken folgendermassen zusammen:

1. Sie gibt ein Mittel an die Hand, um bei verschiedenen Temperaturen Gleichgewichtsreaktionen in heterogenen Systemen zu verfolgen, deren Studium bis jetzt unmöglich war.
2. Bei Körperflüssigkeiten ereignet es sich nicht selten, dass Stoffe, die man durch Gewichtsanalyse quantitativ zu bestimmen pflegt, in so

<sup>1)</sup> Biochem. Ztschr., Bd. 71, 1915, S. 418.

- geringen Mengen vorhanden sind, dass man ein zweckmässiges Resultat nicht erwarten darf, da der mögliche prozentische Fehler zu bedeutend ist. In solchen Fällen kann das Verfahren mit Erfolg benutzt werden.
3. Auch in Fällen, wo eine grössere Menge an Material zur Verfügung steht, gewährt die Methode noch den Vorteil, dass man den Niederschlag niemals auszuwaschen, einzuäschern und mehrmals zu wägen braucht, was insbesondere für Serien von Versuchen sehr zeitraubend ist.
  4. Dürfte auch aus rein physikalisch-chemischen Gesichtspunkten eine bequeme zuverlässige Bestimmung des Verhältnisses zwischen Volum und Gewicht von Präzipitaten Interesse beanspruchen.»

Trotz der soeben genannten Vorteile hat bis jetzt die Volumbestimmung zu quantitativen chemischen Zwecken wenig Anwendung gefunden. Hamburger glaubt, dass die Ursache hauptsächlich darin liegt, dass die Grösse der den Niederschlag bildenden Teilchen dessen Volumen zu sehr beeinflusst, sowohl wenn das Präzipitat amorph, wie wenn es kristallinisch ist. Es ist in der Tat unter Umständen sehr schwierig, die Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen man zu gleichen Resultaten kommt.

Welchen Schwierigkeiten man begegnen kann, wenn man Gewichtsanalysen durch Volumbestimmungen ersetzen will, geht wohl aus der Zeit und Mühe hervor, die Strzyzowsky <sup>1)</sup> hat aufwenden müssen, um die Menge des Hühnereiweisses aus dessen Volumen zu ermitteln. Es zeigte sich, dass das von ihm erhaltene Eiweissvolumen von der Tourenzahl des Apparates, von dem Radius der Zentrifuge, von der Zeit des Zentrifugierens und von der Temperatur abhängt. Um diesen Bedingungen genau gerecht zu werden, ist es erforderlich, dass jede Maschine mit einem Präzisionsstachimeter und mit einem Zeitmesser mit Signal ausgestattet ist, während auch die Temperatur, bei der zentrifugiert wird, einen nicht unbedeutenden Einfluss auf das Volumen des Sedimentes ausübt.

In den meisten Fällen verhalten sich die Niederschläge nicht so wie das Eiweiss. Gewöhnlich ist nach kurz dauerndem Zentrifugieren das Volumen konstant geworden und ist im weiteren unabhängig von der Zeit des Zentrifugierens. Um die Temperatur des Zimmers hat man sich gewöhnlich nicht zu kümmern. Bei einer hohen Tourenzahl ist die Konstanz des Volumens schneller erreicht als bei einer niedrigen. Im letzten Falle muss nur entsprechend länger zentrifugiert werden. Es wurde auch versucht, die lange Filtrationsdauer bei analytischen Arbeiten durch die Zentrifugalkraft abzukürzen und es muss jeden mit Erstaunen erfüllen, dass diese Arbeitsweise, besonders in Laboratorien, wo viele gleichmässige Analysen auszuführen sind, wie z. B. in landwirtschaftlichen Versuchsanstalten, keine Verbreitung gefunden hat. Beachtenswerte Anregungen und Vorschläge in dieser Hinsicht macht *Nolte* in seiner Arbeit: Ueber die Verwendung der Zentrifuge in der analytischen Chemie. <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Zitiert nach der Biochem. Ztschr. Bd. 71, S. 420.

<sup>2)</sup> *Nolte*, Landwirtschaftliche Versuchsanstalten. Bd. 87, 1915, S. 197.



Jeder Chemiker weiss, wie viel Zeit und Mühe die vollständige Auswaschung eines Niederschlages oft kostet. Aber auch in diesem Falle kann Abhilfe geschaffen werden. Hamburger kann nicht genug den Gebrauch der Zentrifuge für diesen Zweck empfehlen. Man hat nur die Flüssigkeit abzentrifugieren, abzuhebern, durch Waschflüssigkeit zu ersetzen, diese mit dem Niederschlag innig zu vermischen, wieder zu zentrifugieren und die genannten Manipulationen ein- oder zweimal zu wiederholen und man hat in viel zuverlässigerer, bequemerer und schnellerer Weise die Auswaschung erzielt als mittels Auswaschung auf dem Filter. Es ist fast unverständlich, dass man diese Methoden im chemischen und physiologischen Laboratorium kaum anwendet.

In unserem Laboratorium wurde vor einigen Jahren die alte Zentrifuge durch eine «Fucoma»-Zentrifuge mit elektrischem Antrieb ersetzt. Der Vorstand des Laboratoriums, Herr Kantonschemiker Schmid, hatte die glückliche Idee, die Zentrifuge nicht wie bisher im Kellerraum, sondern im Hauptlaboratorium aufzustellen und montieren zu lassen. Dadurch wurde eine mühelose, leicht erreichbare, nicht zeitraubende Inanspruchnahme der Maschine ermöglicht. Die Zentrifuge ist im übrigen für 2 Geschwindigkeiten eingerichtet und kann entweder mit 1400 oder 2800 Touren in der Minute betrieben werden.

In unserem Laboratorium machte zuerst A. Schmid Gebrauch von der Anwendung der Zentrifugalkraft für quantitativ-chemische Messungen. In seiner Arbeit: «Die Untersuchung und Beurteilung von Eierteigwaren»<sup>1)</sup> verwendete er die Zentrifuge zur quantitativen Ermittlung der Albuminausscheidungen. Es wurde von ihm zu diesem Zweck ein besonderes Zentrifugierglas, das sogenannte Albuminometer oder Sedimentierglas nach Schmid konstruiert. Dieses Sedimentierglas ist in seinen Dimensionen so gehalten, dass es für die Gerber'sche Zentrifuge gut passt, und findet in der Laboratoriumspraxis vielfache Anwendung, so z. B. für die Gerbstoffbestimmung im Wein nach Nessler und Barth, ferner als Sedimentierglas statt der üblichen Kelchgläser (Sedimentiergläser), wobei das lange Warten auf das Absetzen der schwebenden Bestandteile, die die Trübung verursachen, durch kurzes Zentrifugieren ersetzt wird, und man noch den Vorteil hat, die Menge der schwebenden Bestandteile zu ermitteln und somit die Stärke der Trübung beurteilen zu können. Bald darauf verwendete Verfasser dieses Albuminometer bei seinen Arbeiten über den Nachweis von Ziegenmilch in Kuhmilch.<sup>2)</sup> Es wurde dabei die Zentrifuge sowohl zur Entrahmung kleiner Milchmengen, als zur Bestimmung der Niederschlagsmengen von Ziegenmilchkasein verwendet.

Aber schon vorher hat Thöni in seiner Arbeit: «Die Verwendung der quantitativen Präzipitinreaktion bei Honiguntersuchungen»<sup>3)</sup> für die Bestim-

<sup>1)</sup> Diese Mitteilungen Bd. III, 1912, S. 197.

<sup>2)</sup> Ebenda, Bd. V, 1914, S. 307.

<sup>3)</sup> Ebenda, 1911, S. 80.

mung der Präzipitaten die Zentrifugalkraft angewendet. In neuerer Zeit hat H. Hamburger eine Methode zur quantitativen Bestimmung geringer Kaliummengen ausgearbeitet. Sie beruht auf der Volumbestimmung mittels Zentrifugierens des durch Kobaltlösung herbeigeführten kristallinen Niederschlages von Kaliumnatriumkobaltnitrit.

Wir haben bis jetzt die verschiedenartige Anwendung, die die Zentrifuge in der Laboratoriumspraxis finden kann, hier kurz besprochen und wollen nun dazu schreiten, die Methodik der Anwendung der Zentrifugalkraft zur Bestimmung einiger Weinbestandteile zu beschreiben.

### **Bestimmung des Sulfat- und Zuckergehaltes im Wein mittels Zentrifugierens.**

Ich versuchte die gerade in der Weinanalyse so zeitraubenden und umständlichen Bestimmungen des Zuckergehaltes sowie der Sulfate durch Anwendung der Zentrifugalkraft möglichst zu vereinfachen und so zu gestalten, dass sie in kürzester Zeit ausgeführt werden können. Ueber die betreffend der Sulfatbestimmung erzielten Resultate habe ich bereits in meiner Arbeit: Ein rasches Verfahren zur Bestimmung des Sulfatgehaltes im Wein <sup>1)</sup> berichtet. Bei der hier folgenden Darstellung des Verfahrens wird auf diese Mitteilung Bezug genommen.

Nach dem schweizerischen Lebensmittelbuch dürfen Weine nicht mehr als 2 g Kaliumsulfat im Liter enthalten. Schon diese Grenzzahl gibt Veranlassung, sich bei jedem zu untersuchenden Wein über dessen Sulfatgehalt zu orientieren. Zu diesem Zwecke ist im Lebensmittelbuch eine approximative Methode zur Bestimmung der Sulfate im Wein angegeben, die folgendermassen ausgeführt wird.

Zu je 10 cm<sup>3</sup> Wein setzt man 0,5, 1,0 und 2 cm<sup>3</sup> einer Chlorbariumlösung, welche im Liter 14 g Chlorbarium und 50 cm<sup>3</sup> konzentrierte Salzsäure enthält, kocht auf, lässt absitzen und prüft die abfiltrierten klaren Flüssigkeiten auf Ueberschuss an Schwefelsäure oder Chlorbarium. Der Verbrauch von 1 cm<sup>3</sup> der erwähnten Chlorbariumlösung entspricht bei Anwendung von 10 cm<sup>3</sup> Wein einem Gehalte von 1 g Kaliumsulfat im Liter.

Wenn auch diese Methode gegenüber der gewichtsanalytischen eine wertvolle Vereinfachung darstellt, so ist sie bei Untersuchung von mehreren Weinproben doch langwierig. Der Wein muss in eine grössere Anzahl von Reagensgläser abgemessen werden und es sind dann die entsprechenden Mengen von der Chlorbariumlösung zuzusetzen. Darauf wird erhitzt, aber leider platzt bei dieser Gelegenheit ärgerlicherweise hie und da ein Röhrchen, so dass man gezwungen ist, aufs neue abzumessen. Ferner muss man dem Niederschlag Zeit lassen zum Absitzen, darauf muss man filtrieren usw.. Um all die erwähnten Unannehmlichkeiten zu vermeiden, wird von mir ein Verfahren vorgeschlagen, das in kurzer Zeit auch bei einer grös-

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1916: Im Druck.



seren Probenzahl die Ermittlung des Sulfatgehaltes gestattet, mit einer Genauigkeit, die für lebensmittelpolizeiliche Zwecke vollauf genügt. Im Prinzip beruht die Methode auf der Volummessung des gebildeten  $\text{BaSO}_4$ -Niederschlages. Es wird hierbei folgendermassen verfahren:



*Approximative Bestimmung des Sulfatgehaltes im Weine:* Zu diesem Zwecke wird ein Zentrifugierröhrchen verwendet, dessen unterer Teil derart konisch ausgezogen ist, dass ein Haftenbleiben des Niederschlages an den Wandungen desselben beim Zentrifugieren ausgeschlossen ist, und das sich am unteren Ende in ein eingeteiltes Messröhrchen fortsetzt. Die Form ist aus nebenstehender Skizze ohne weiteres ersichtlich.

In dieses Röhrchen werden  $4 \text{ cm}^3$  Wein abgemessen, alsdann mit  $1 \text{ cm}^3$  einer 10 % salzsäurehaltigen  $\text{BaCl}_2$ -Lösung versetzt und mit *heissem* Wasser etwa aufs Doppelte verdünnt. Nachdem das Röhrchen mit einem Gummipfropfen verschlossen worden ist, schleudert man den Niederschlag 3 Minuten lang in einer Zentrifuge mit 1400 Umdrehungen in der Minute aus. Bei Anwendung einer kleineren oder grösseren Tourenzahl wird entsprechend mehr oder weniger zentrifugiert. Die an der Teilung des Messröhrchens abgelesene Strichzahl gibt unmittelbar den Gehalt an Kaliumsulfat als g im L. an.

Von sulfatreichen Weinen mit einem Gehalte von über  $2 \text{ g K}_2\text{SO}_4$  im Liter sind nur  $2 \text{ cm}^3$  zur Bestimmung abzumessen und die gefundenen Ergebnisse mit 2 zu multiplizieren.

Ich habe das Verfahren bei einer grossen Anzahl von Weinen und mit genau eingestellten Kaliumsulfatlösungen nachgeprüft und Differenzen von nur  $\pm 0,1-0,2 \text{ ‰}$  konstatieren können. Wie zahlreiche Versuche gelehrt haben, bekommt man in der angegebenen Weise sehr schön übereinstimmende Resultate. Die Ablesung erfolgt mit unbewaffnetem Auge oder mittels einer Lupe.

Nicht unerwähnt möge bleiben, dass bei Zentrifugier-Sediment-Messungen die Oberfläche des erzielten Niederschlages in der Kapillare, anstatt eine gleichmässige horizontale Ebene zu bilden, häufig gekrümmt erscheint, resp. schief auf der Achse der Kapillare liegt. Um diesem Uebelstande, der ein genaues Ablesen nur erschwert, aber nicht verhindert, abzuhelpen, ist es ratsam, mit einem recht dünn ausgezogenen Glasstabe die Oberflächenschicht des Sediments für sich allein anzurühren und alsdann aufs neue zu zentrifugieren. Ich habe aber dieses Verfahren nur bei Beginn meiner Versuche angewendet. Es hat sich herausgestellt, dass man bei der schätzungsweisen Ablesung niemals einen grösseren Fehler als  $\frac{1}{4} - \frac{1}{2}$  Teilstriche macht. Zieht man in Betracht, dass jeder Teilstrich nur  $0,1 \text{ ‰}$  Kaliumsulfat entspricht und dass die Methode nur eine approximative ist, so wird man es kaum richtig finden, Zeit und Mühe auf eine zweite Zentrifugierung zu verwenden. Ferner machte ich die Beobachtung, dass, wenn man beim Ablesen die Spitze der gekrümmten Oberfläche in Betracht zieht,

die dabei abgelesenen Resultate fast gar nicht von den parallel quantitativ ermittelten abweichen. Obgleich man  $\frac{1}{2}$  Teilstrich, ja sogar  $\frac{1}{4}$  Teilstrich gut schätzen kann, haben wir doch die Genauigkeit nicht zu sehr übertrieben. Es würde entweder nach oben oder nach unten abgerundet und z. B. 1,1 oder 1,2 abgelesen, nie aber 1,15 oder 1,17, wie man es vielleicht zu tun versucht gewesen wäre.

Anschliessend daran möge hier einiges über die Reinigung der Röhren gesagt werden, besonders der unteren Kapillare, von der jeder Teilstrich, nebenbei bemerkt,  $\frac{1}{1000}$  cm<sup>3</sup> entspricht. Mit einem entsprechend dünnen Kupferdraht oder mit einer Hühnerfeder gelingt es in den meisten Fällen, das Sediment zu entfernen. In besonders hartnäckigen Fällen gelingt eine vollständige Reinigung in der Weise, dass man eine aus einem Glasrohr in einer Bunsen'schen Flamme selbsthergestellten Kapillarpipette verfertigt, dieselbe mit einigen Tropfen Wasser füllt und damit in die Kapillare des Röhrchens dringt. Das Sediment wird angesaugt und entfernt. Durch Wiederholen der Operation gelingt es, aus dem Röhrchen den Niederschlag zu entfernen. Nun kommt noch zum Schluss das Trocknen der Röhrchen. Dies erfolgt einfach dadurch, dass man die Röhrchen mit der offenen Seite nach unten gekehrt in die Zentrifuge setzt. Das Wasser wird dann vollständig ausgeschleudert. Auch Butyrometer z. B. werden in unserem Laboratorium auf diese Weise getrocknet. Dieses Verfahren ist weit besser als Trocknung im Trockenschrank, weil es sehr oft vorkommt, dass das Wasser einige Verunreinigungen gelöst enthält, die sich beim Eintrocknen an den Wandungen des Gefässes absetzen.

*Quantitative Sulfatbestimmung:* Es ist nicht nur möglich, unter Berücksichtigung des BaSO<sub>4</sub>-Niederschlages den Sulfatgehalt im Wein approximativ zu bestimmen, sondern es gelingt, unter Zuhilfenahme der Zentrifuge bei Anwendung der Trübung als Indikator, quantitativ durch Titration den Sulfatgehalt zu bestimmen. Dieses Verfahren, das wir als Zentrifugiertitration bezeichnet haben, ist in meiner oben bereits erwähnten Arbeit: « Ein rasches Verfahren zur Bestimmung des Sulfatgehaltes im Wein » genau beschrieben und es sei hier nur einiges von dem eingeschlagenen Wege kurz wiedergegeben.

Angenommen, es wurde nach der approximativen Methode ein Gehalt von 1,0 ‰ Kaliumsulfat ermittelt. Es werden alsdann in das Albuminometer Schmid 10 cm<sup>3</sup> Wein abgemessen und mit 0,8 cm<sup>3</sup> der schon einmal erwähnten BaCl<sub>2</sub>-Lösung, von welcher 1 cm<sup>3</sup> verbrauchter Lösung bei Anwendung von 10 cm<sup>3</sup> Wein gerade einem Gehalte von 1,0 g Kaliumsulfat im Liter entspricht, versetzt und sofort zentrifugiert. Zu der klaren Lösung gibt man nunmehr 0,1 cm<sup>3</sup> der BaCl<sub>2</sub>-Lösung und der gebildete Niederschlag wird nochmals ausgeschleudert. Zur klaren Lösung wird jetzt nur 1 Tropfen BaCl<sub>2</sub>-Lösung gegeben. Dabei können zwei Fälle eintreten:

1. Die Lösung bleibt klar. In diesem Falle reichten offenbar 0,8 cm<sup>3</sup> der BaCl<sub>2</sub>-Lösung zur Umsetzung der gelösten Sulfate nicht aus, dagegen



waren  $0,9 \text{ cm}^3$  zu viel. Der Sulfatgehalt ist dann durch den Mittelwert dieser Zahlen gegeben und entspricht  $0,85 \text{ g K}_2\text{SO}_4$  im Liter. Dass die Lösung wirklich einen Ueberschuss von  $\text{BaCl}_2$  enthält, davon überzeugt man sich durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure.

2. Die Lösung trübt sich. In diesem Falle wird noch  $0,1 \text{ cm}^3 \text{ BaCl}_2$ -Lösung zugesetzt, dann von neuem ausgeschleudert, die klare Lösung wiederum mit nur 1 Tropfen  $\text{BaCl}_2$ -Lösung versetzt. Die Flüssigkeit bleibt jetzt klar. Der Sulfatgehalt liegt somit zwischen  $0,9\text{‰}$  und  $1,0\text{‰}$  also  $= 0,95\text{‰}$ . Nach 2-, höchstens 3-maligem Zentrifugieren ist die Titration beendet. Durch Verdünnen der  $\text{BaCl}_2$ -Lösung, durch Zurücktitrieren mit eingestellter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lässt sich die Genauigkeit nach Belieben steigern. Vergleichsversuche durch Gewichtsanalytische Bestimmung, durch Leitfähigkeits-titration haben gut übereinstimmende Resultate ergeben. Es hat sich im weiteren erwiesen, dass dieses Verfahren auch allgemein für die Bestimmung der Schwefelsäure, des Bariums anwendbar ist, worüber an anderer Stelle noch berichtet wird.

*Die Zuckerbestimmung im Weine.* Wir kommen nun auf die bei der Weinuntersuchung sehr wichtige, zugleich aber sehr zeitraubende Zuckerbestimmung, oder wie sie im Lebensmittelbuche genannt wird, auf die Bestimmung der Fehling'sche Lösung reduzierenden Bestandteile zu sprechen. Direkt für diese Bestimmung kann der Wein nicht verwendet werden; er muss dazu vorbereitet, d. h. zuerst entalkoholiert werden, dann ist es notwendig, noch weitere störende Bestandteile wie Gerbstoff, Farbstoff und noch anderes zu entfernen, was durch Zusatz von Bleiessig geschieht. Diese Vorbereitungsoperation ist leider unvermeidlich. Nun beginnt das Kochen der Fehling'schen Lösung, dann wird die vorbereitete Zuckerlösung zugefügt, wiederum gekocht, durch ein vorher gewogenes Allihn'sches Röhrchen filtriert, ausgewaschen, getrocknet und wiederum gewogen. Aber auch dieser Teil der gravimetrischen Bestimmung verlangt, wie v. Fellenberg in seiner Arbeit: Die Praxis der Zuckerbestimmung nach Allihn<sup>1)</sup> gezeigt hat, ein sorgfältiges Arbeiten und die ganz genaue Einhaltung bestimmter Bedingungen. Wir halten uns an die von Fellenberg empfohlene Arbeitsweise und haben immer gut übereinstimmende und recht zuverlässige Resultate erhalten.

Die gravimetrische Zuckerbestimmung ist, wie bereits gesagt, sehr zeitraubend. Eine Serie von 8 Zuckerbestimmungen, wie sie in unserem Laboratorium öfters vorkommen, verlangt auch von einem geübten Analytiker einen Zeitaufwand von etwa 4 Stunden, also einen halben Arbeitstag; dabei sind alle vorbereitenden Operationen inbegriffen. Voraussetzung ist auch, dass sämtliche Allihn'sche Röhrchen gut filtrieren. Hat man aber das Missgeschick, 1 oder 2 schlecht filtrierende Röhrchen zu verwenden, so dauert diese Operation noch länger. Es kann auch nicht behauptet werden, dass diese eintönige Arbeit gerade besonders fördernd auf den Geist wirkt.

<sup>1)</sup> Diese Mitteilungen 1913, S. 239 u. f.

Wenn anzunehmen ist, dass das zuckerfreie Extrakt und der Extraktrest die vorgeschriebenen Minimalgehalte erreichen, so genügt eine Vorprüfung nach Nessler und Barth, die nach dem Lebensmittelbuch wie folgt ausgeführt wird:

50 cm<sup>3</sup> Wein werden auf  $\frac{1}{3}$  des Volums abgedampft, neutralisiert, in einen Messkolben gespült, mit 5 cm<sup>3</sup> Bleiessig versetzt, auf 50 cm<sup>3</sup> aufgefüllt und filtriert. Von dem so vorbereiteten Wein werden je 5 cm<sup>3</sup> in Reagensröhrchen mit  $\frac{1}{2}$ , 1, 1 $\frac{1}{2}$  usw. cm<sup>3</sup> Fehling'scher Lösung zusammengebracht und diese Mischungen im siedenden Wasserbad erhitzt, bis die über dem ausgeschiedenen Kupferoxydul stehende Flüssigkeit völlig klar ist. Durch Vergleichung der Röhrchen stellt man fest, in welchem derselben die blaue Färbung eben verschwunden ist, und schliesst darauf auf den Zuckergehalt des Weines. 1 cm<sup>3</sup> Fehling'sche Lösung entspricht bei dieser Prüfung 1 g Zucker im Liter Wein.

Gelegentlich der Untersuchung einer grossen Obstweinserie von 90 Proben konnte bei Anwendung des obigen Verfahrens von Nessler und Barth die Beobachtung gemacht werden, dass es höchstens gelingt zu ermitteln, ob ein Wein einen Zuckergehalt von unter 3 ‰ oder unter 4 ‰ etc. Zucker enthält, wollte man aber diesen Befund näher präzisieren, so waren so viele Wiederholungen der Versuche notwendig, die erhaltenen Resultate dabei aber so unzuverlässig, dass man lieber zur gravimetrischen Zuckerbestimmung nach Allihn schritt. Dieses Ergebnis ist absolut nicht überraschend und leicht erklärlich; denn wie von Fellenberg in seiner oben erwähnten Arbeit gezeigt hat, spielt die Alkalität der Fehling'schen Lösung und somit die Mischung derselben mit der Zuckerlösung bei der Reduktion eine gewisse Rolle. Es werden bei der Weinanalyse nur dann zuverlässige und vergleichbare Resultate erzielt, wenn 50 cm<sup>3</sup> Fehling'sche Lösung + 25 cm<sup>3</sup> Wasser mit 25 cm<sup>3</sup> Zuckerlösung versetzt und erhitzt werden. Werden diese Lösungen mit einem andern Verhältnisse gemischt als hier angegeben, so wird hiedurch das Endergebnis beeinflusst. Dies ist eben der Fall, wenn man nach Nessler und Barth 5 cm<sup>3</sup> Zuckerlösung und 1 cm<sup>3</sup> Fehling'sche Lösung verwendet. Ausserdem ist bei der Reduktion der Fehling'schen Lösung die Art des Erhitzens von Wichtigkeit; die Lösung soll unbedingt stark kochen. Dies letztere ist aber nie der Fall, wenn die Reagensgläser im kochenden Wasserbade erhitzt werden. Wie ich mich durch Temperaturmessungen überzeugen konnte, war die Temperatur im Reagensglase tiefer als diejenige des kochenden Wasserbades. Eine weitere Nebenwirkung besteht in der Luftoxydation. Alle diese Momente bedingen es eben, dass man nach oben angegebener Methode keine zuverlässigen Resultate erhält.

Ich versuchte deshalb eine approximative Zuckerbestimmungs-Methode auszuarbeiten, bei der unter denselben Bedingungen verfahren wird, wie bei der gravimetrischen Methode, wobei es nicht auf die vollständige Entfärbung der Fehling'schen Lösung ankommt, sondern das gebildete Kupferoxydul in Betracht gezogen wird. Es lag der Gedanke nahe, dass unter Anwendung



der Zentrifugalkraft, wobei das Filtrieren, Auswaschen etc. erspart wird, man durch Messung des Volumens des gebildeten Kupferoxydulniederschlages eine annähernde Zuckerbestimmung erzielen könnte. Es wurden eine ganze Reihe von Versuchen in dieser Richtung angestellt; ohne darauf hier näher eingetreten zu wollen, sei bemerkt, dass zuerst festzustellen gesucht wurde, ob unter Anwendung verschiedener Lösungsmengen, aber in demselben Verhältnis wie bei der gravimetrischen Methode, man auch verschiedene Resultate erhält, d. h. ob das Endresultat verändert wird, wenn statt 25 cm<sup>3</sup> Zuckerlösung + 50 cm<sup>3</sup> Fehling'sche Lösung + 25 cm<sup>3</sup> Wasser nur 10 cm<sup>3</sup> Zuckerlösung + 20 cm<sup>3</sup> Fehling'sche Lösung + 10 cm<sup>3</sup> Wasser genommen werden. Die Versuche zeigten, dass keine nennenswerten Unterschiede entstehen. Daraufhin entschloss ich mich, für die approximative Zuckerbestimmung, das oben bei der Sulfatbestimmung beschriebene Zentrifugierröhrchen zu verwenden, das ein Fassungsvermögen von etwa 12 cm<sup>3</sup> besitzt. In dieses Röhrchen konnten nur 2,5 cm<sup>3</sup> Zuckerlösung + 5 cm<sup>3</sup> Fehling'sche Lösung + 2,5 cm<sup>3</sup> Wasser hineingegeben werden, also  $\frac{1}{10}$  der bei der gravimetrischen Methode üblichen Mengen. Nun sollte die Mischung unter Luftabschluss zum Sieden gebracht werden. Die Röhrchen konnten nicht direkt erhitzt werden, sie müssen in ein kochendes Wasserbad gebracht werden. Nun zeigte es sich auch hier, dass der Inhalt der Röhrchen nicht auf diese Weise zum Sieden gebracht werden kann, auch bei stark kochendem Wasserbade zeigte das Thermometer im Innern des Röhrchens eine Temperatur von 93—95° an. Durch Anwendung eines Kochsalz- oder Chlorcalciumbades wäre es vielleicht möglich gewesen, die Reaktionsmischung im Innern des Röhrchens zum Sieden zu bringen. Dies Verfahren schien mir aber zu umständlich. Da nun die Reduktion der Fehling'schen Lösung durch verschiedene Zuckerarten bei ungefähr 50—60° beginnt und bei dieser Temperatur nur langsam verläuft, die Reaktions- oder noch besser gesagt die Reduktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur sich erhöht und ihr Maximum bei Kochtemperatur erreicht, so blieb nichts anderes übrig, als die Kochdauer von 2 Minuten auf ein 3—4 Minuten langes Erhitzen im kochenden Wasserbade zu verlängern. Nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen möchte ich für die Bestimmung der Fehling'sche Lösung reduzierenden Bestandteile folgende Arbeitsweise vorschlagen:

*Approximative Zuckerbestimmung im Wein.* Von dem für die Zuckerbestimmung vorbereiteten, also entgeisteten, mit Bleiessig versetzten und nachher filtrierten Wein werden mit einer Pipette 2,5 cm<sup>3</sup> abgemessen und in das oben beschriebene Zentrifugierröhrchen gegeben. Zugleich werden in einer Porzellanschale 1 Volumteil Fehling'sche Lösung +  $\frac{1}{2}$  Volumteil Wasser zum Sieden erhitzt und mit der siedenden Lösung das Röhrchen bis zur Marke aufgefüllt. Alsdann wird das Röhrchen mit einem durchbohrten Gummizapfen, durch den ein an einem Ende zu einer Kapillare ausgezogenes Röhrchen führt, verschlossen, und das Ganze in ein stark siedendes Wasserbad gesetzt, wobei darauf zu achten ist, dass die Lösung im Röhrchen ganz



vom siedenden Wasser umgeben ist. Es wird 3—4 Minuten lang auf diese Weise erhitzt, dann das Röhrchen aus dem Wasserbade herausgenommen und bis zum Erkalten stehen gelassen. Das gebildete Kupferoxydul hat sich schön an den Wandungen des Röhrchens abgesetzt. Nun kann hier nicht, wie bei der Sulfatbestimmung, unmittelbar zentrifugiert werden, denn das Kupferoxydul haftet zu stark an der Glaswandung. Bekanntlich ist dieses auch der Fall, wenn die Reduktion in eine Porzellanschale vorgenommen wird, die nicht vollkommen glatt ist. Nun wird mit einem Gummiwischer die Glaswandung gut abgewischt und der Niederschlag 3 Minuten lang bei 1400 Umdrehungen pro Minute ausgeschleudert. Merkt man nach dem ersten Zentrifugieren, dass an den Glaswandungen noch Kupferoxydul haftet, so werden diese letzten Reste mit einer Hühnerfeder weggewischt, und es wird nochmals 3 Minuten lang zentrifugiert. Nun wird die Niederschlagsmenge in der Kapillare abgelesen und an der Kapillareinteilung 0,5 oder 1,0 oder 1,5 abgelesen. Diese Zahl mit 3 multipliziert, ergibt den Gehalt an Zucker in Gramm pro Liter, also 1,5 ‰ oder 3,0 ‰ oder 4,5 ‰.

Bis jetzt wurde dieses Verfahren bei 50 Weinen, neben der gravimetrischen Zuckerbestimmung, durchgeführt und angewendet. Die beobachteten Unterschiede beider Verfahren waren  $= \pm 0,2-0,3$  ‰. Nur bei einem stark säurereichen Wein betrug die Differenz  $-0,5$  ‰. Das Verfahren lässt sich rasch durchführen und eignet sich gut für Serienuntersuchungen.

Nun hat es sich im weiteren Verlaufe der Versuche gezeigt, dass die Methode auch zu einer quantitativen ausgestaltet werden kann, nur muss das Röhrchen resp. die Kapillare zweckmässig abgeändert, eventuell auch die Kochdauer verlängert werden. Diesbezügliche Versuche sind im Gange, über die Ergebnisse werde ich eine spätere Mitteilung folgen lassen.

Die Röhrchen können als Zentrifugierröhrchen nach Dr. Pritzker von der Firma Franz Hugershoff, Leipzig, bezogen werden.

### **Beratung der Anträge betreffend Untersuchung von Seifen, Seifenpulvern und Waschpulvern.**

Die Diskussion wird durch den Präsidenten der Seifenkommission, Dr. *C. Huggenberg*, mit folgendem einleitenden Referate eröffnet:

« Wie den meisten anwesenden Herren Kollegen bekannt sein dürfte, sind Vereinbarungen über Untersuchung und Beurteilung von Seifen und Waschpulvern in unserm Verein schon wiederholt angestrebt worden und lagen bei der Jahresversammlung des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker in Genf 1911 bereits gedruckte « Anträge » über diese Materie vor. Aus dem Bericht dieser Versammlung (Autoreferat von Prof. Meister) entnehmen wir, dass schon 1895 in Neuenburg Vorschläge für Seifenuntersuchung diskutiert und entsprechende Beschlüsse gefasst worden waren. Die Umarbeitung der letztern und Neubearbeitung des Kapitels « Seife » wurde nach einem Intervall von 14 Jahren naturgemäss notwendig, denn die Untersuchungsmethoden änderten sich inzwischen zum Teil, die Analysen erfor-

derden Erweiterungen und die Spezialität « Waschpulver », früher noch unerwähnt, musste Berücksichtigung erfahren, da diese Produkte mit der Zeit im Handel eine immer grössere Rolle spielten. Dadurch, dass der Verband deutscher Seifenfabrikanten im Jahre 1908 Vorschläge über die Untersuchung und Wertbestimmung von Rohmaterialien und Fabrikaten der Seifenindustrie ausarbeitete und als sog. « Einheitsmethoden » zur Untersuchung von Fetten und Oelen, Seifen und Glyzerinen 1910 publizierte, wurde der eingesetzten Seifenkommission unseres schweizerischen Vereins, bestehend aus Meister, Arragon und Thomann, eine wertvolle Grundlage für ihre Arbeit geschaffen und bemühten sich diese Herren Kollegen, bezüglich der Beurteilung und auch bei der Wahl der Analysenmethoden nicht allzusehr von genannten Vorschlägen abzuweichen. Bei Ausarbeitung der « Deutschen Einheitsmethoden » waren 3 Vertreter der Fabrikanten und 4 analytische Chemiker gleichzeitig tätig und ging die Initiative für diese Arbeit vom Verband der Seifenfabrikanten direkt aus. Man kann natürlich bei solchen Beschlüssen den Rat und die Erfahrung von Fachleuten aus der Praxis nicht entbehren, und so suchte auch unsere erste Seifenkommission diesen Anschluss zu erreichen. Dass sie sich dabei redlich Mühe gab, weiss der Referent aus den ihm zur Verfügung gestellten Akten. Es war aber eine vollständige Einigung infolge obwaltender besonderer Verhältnisse und vor allem wegen Zeitmangel zu erzielen damals nicht möglich, und ich weiss selbst am besten zu beurteilen, welche Schwierigkeiten es bereitet, in scheinbar einfachen Fragen, « Definition und Beurteilung » betreffend, in Uebereinstimmung zu gelangen. Zweifellos war die ganze Arbeit unserer Vorgänger, wie auch in der Versammlung 1911 rückhaltlos bezeugt wurde, eine grosse und sehr verdienstvolle und bot uns eine wertvolle Basis, auf der wir weiterbauen konnten. Dass die « Anträge » damals nicht diskutiert wurden, lag wohl hauptsächlich in Unstimmigkeiten bei der Beurteilungsfrage.

Das Arbeitsprogramm unserer Kommission findet sich auf Seite 1 der neuen « Anträge » im Vorwort kurz angedeutet. Selbstverständlich mussten im methodischen Teile manche neuere Arbeiten berücksichtigt werden, eine Anzahl Methoden benötigten auch eingehende analytische Nachprüfungen, welcher Aufgabe sich die Herren Besson und Bänninger mit höchst dankenswertem Fleiss und Eifer unterzogen. Von den « Einheitsmethoden » verwendeten wir wieder manches, das uns wertvoll erschien, doch hielten wir uns nicht allzu strenge an diese, die ja z. Z. selbst wieder revisionsbedürftig erscheinen und umgearbeitet werden sollen. Gerne benutzten wir eine Anzahl neuerer analytischer Publikationen unserer Landsleute, wie Bosshard, Comte, Steinfels u. a.

Mit dem Verband schweizerischer Seifenfabrikanten traten wir sofort, d. h. 1913 schon in Verbindung. Unsere Kommission bearbeitete das Material in 3 Sitzungen in Olten und umfangreich auf schriftlichem Wege. Die letzte mündliche Beratung fand nach guter Vorbereitung in Gemeinschaft mit der



Sonderkommission des Verbandes schweizerischer Seifenfabrikanten (V.S.S.) statt, wobei auch unser Präsident Herr Evéquoz anwesend und mittätig war. Zahlreiche Besprechungen hatte der Referent mit dem Präsidenten des V. S. S., Herr Sträuli-Ganzoni. Ein Jahr benötigten die praktischen Arbeiten vollauf und wir konnten im zweiten, weil durch die Kriegsverhältnisse, d. h. die durch letztere veranlasste längere Abwesenheit einiger unserer Mitarbeiter stark gestört, leider das Pensum auch für unsere Versammlung 1915 nicht fertigstellen. Jetzt liegen dieselben im Drucke zu Ihrer Beurteilung vor. Die Fabrikanten sind, wie Sie aus dem Schlusse des Vorworts ersehen können, auch einverstanden und haben bis zu einem in gegenseitigem Einverständnis festgesetzten Termin (20. Mai 1916) mir keine schriftlichen Einwendungen mehr zukommen lassen.

Manche Punkte unserer Arbeit werden sich im Laufe der Zeiten ändern, neues könnte ich Ihnen heute schon beifügen, das ist beim raschen Fortschritt im wissenschaftlichen Streben und Wirken nicht anders möglich. Wollen Sie deshalb Nachsicht üben, wenn nichts Vollkommenes vorgelegt werden kann, und mit unserm guten Willen und Wollen vorlieb nehmen.»

Es wird beschlossen, die gedruckt vorliegenden Anträge kapitelweise zu behandeln; kleinere, speziell redaktionelle Aenderungen wird die Kommission erledigen.

*Bertschinger* wünscht Einteilung in folgende Kapitel: 1. Definitionen, 2. Probeentnahme, 3. vorzunehmende Prüfungen und Bestimmungen, 4. Untersuchungsmethoden, 5. Beurteilung.

Zu Titel 1. Definitionen wird seitens der Kommission Auskunft erteilt über die Bezeichnungen Leimseife und Silberseife.

Bei der Bestimmung der Fettsäuren bleibt der wissenschaftlich-technische Ausdruck « Sauerwasser ».

In Ziffer 6, *a*, wird nach Antrag *Kreis* bei der Behandlung der Schmierseifen der verdünnte Alkohol durch Benzol ersetzt.

Zu Ziffer 6, *b*, bemerkt *Besson*, dass nach dem Verfahren von Bosshard und Comte eine ziemlich komplizierte Apparatur, speziell Glasschliffe, notwendig sind. Er weist einen von ihm konstruierten, bedeutend vereinfachten Apparat vor, mit dem gute Resultate erzielt wurden.

Für die Bestimmung der Stärke steht ein polarimetrisches Verfahren von Lindner in Aussicht, das eventuell noch aufgenommen werden kann.

*Kreis* macht aufmerksam, dass die Tabellen für die Refraktionswerte der Fettsäuren nicht überall stimmen; die Kommission wird die beiden Tabellen bereinigt in eine zusammenfassen.

Im Kapitel Prüfung auf Fettsäuren soll nach *Kreis* unter den speziellen Methoden zum Nachweis der Arachinsäure auch auf das Verfahren nach dem Lebensmittelbuch hingewiesen werden.

Das Kapitel Beurteilung gibt zu einer ausgiebigen Diskussion Veranlassung. Die vorberatende Kommission stellt sich auf den Standpunkt, dass

die vorgeschlagenen Grenzzahlen das Ergebnis eines Kompromisses mit den reellen Produzenten darstellen, an dem ohne Not nicht gerüttelt werden sollte; eingreifende Änderungen würden ohne Zweifel den Rücktritt der Fabrikanten von dem nur durch gegenseitiges Entgegenkommen zustande gebrachten Abkommen zur Folge haben.

*Schaffer* weist dem gegenüber darauf hin, dass es sich hier doch um Normen handelt, über deren Zulässigkeit diskutiert werden sollte; es sei z. B. der Vorschlag für den Gehalt an freiem Alkali bei Toiletteseifen und medizinischen Seifen erwähnt, der mit einem zulässigen Maximum von 0,1 % etwas weit gehe. In früheren Vereinbarungen (1895) war verlangt worden, dass überhaupt kein freies Alkali vorhanden sein dürfe, ein Standpunkt, den auch *Lunge*, Chem.-technische Untersuchungsmethoden, 1915, pag. 246, innehält.

*Ambühl* wünscht eine gründliche Behandlung der Frage, wie die Füllmittel die Beurteilung beeinflussen, und verlangt Normen, die eine bessere Handhabe für die Beurteilung bieten, als sie z. B. die Anforderung für Leimseifen darstellt, bei denen ein Fettsäuregehalt von 15 bis 45 % vorgeschlagen wird.

*Besson* macht hier darauf aufmerksam, dass vielfach, besonders bei Schmier- und Leimseifen, nur nach dem Fettsäuregehalt gehandelt werde, dass ferner abgesetzte Teerseifen keine Füllmittel enthalten sollen, während sie bei Ila Ware — oft auch aus rein technischen Gründen — vorhanden sein können. Schädliche Füllmittel sind unter allen Umständen zu beanstanden.

*Steinfels* wünscht ebenfalls zu unterscheiden zwischen nützlichen und schädlichen Zusätzen, dabei aber betonend, dass eine eindeutige Norm dafür, was als schädlich oder nützlich oder als indifferent anzusprechen sei, fehle.

Es wird endlich durch *Schmid* noch die Frage gestreift, ob die Beurteilungsnormen in der vorliegenden Form auch ein amtliches Einschreiten gestatten oder nicht. Bei Privataufträgen muss natürlich nur eruiert werden, ob eine vertragsgemässe oder musterkonforme Lieferung vorliegt; um in andern Fällen ein amtliches Vorgehen zu ermöglichen, sollten die Anforderungen positiver redigiert sein (er «darf», er «soll» etc.).

Während *Jeanprêtre* glaubt, dass die kantonalen Gesetze über den unlauteren Wettbewerb zu einer Beanstandung verpflichten oder sie doch wenigstens ermöglichen, steht *Besson*, unterstützt durch *Bertschinger*, erneuert auf dem Standpunkt, dass es sich nur um Begutachtungsnormen, nicht um amtliche Beanstandungsnormen handelt und dass ein Zwang gegenüber den Seifenfabrikanten zu keinem Ergebnis führen würde.

*Ambühl* spricht, ohne Zweifel im Namen der ganzen Versammlung, der Seifenkommission den wohlverdienten Dank aus für die umfang- und ergebnisreiche Arbeit. Der Umstand, dass zum erstenmale in Verbindung mit Interessenten Vereinbarungen getroffen worden sind, die von den reellen Fabrikanten wohl gehalten werden, denen nachzukommen weniger seriöse



Geschäfte sich aber wohl nicht ohne weiteres verpflichtet fühlen werden, fordert unbedingt die Prüfung der Beurteilungsnormen durch eine Kommission, da das Plenum hierzu sich nicht eignet.

Dieser Antrag wird mit Mehrheit gutgeheissen; die Kommission setzt sich zusammen aus den Herren Huggenberg als Präsident, Besson, Bänninger, Ambühl, Kreis, Schmid und Steinfels.

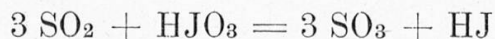
*Jeanprêtre* erstattet folgende Mitteilung:

### **La réaction dite de l'Eclair bleu et son application au contrôle des vinaigres et des vins.**

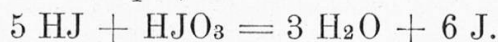
Il y a une trentaine d'années, Landolt publia dans les «Berichte» <sup>1)</sup> une étude remarquable et très documentée sur la durée de la réaction qui se produit entre les solutions aqueuses d'acide sulfureux et d'acide iodique en présence d'amidon. Landolt remarqua que, selon la concentration des solutions, la proportion des acides en présence, et la température, la mise en liberté de l'iode, qui se traduit par une coloration bleue subite du mélange, ne se produit qu'après un certain temps, toujours le même lorsqu'on opère dans des conditions rigoureusement pareilles.

Cette coloration subite en bleu intense d'un mélange auparavant incolore a fait donner à cette réaction le nom d'éclair bleu et c'est certainement une des plus curieuses expériences de cours qu'on puisse offrir à des étudiants; aucune ne fait mieux saisir le travail intermoléculaire de la matière en apparence inerte.

La réaction entre l'acide sulfureux et l'acide iodique est la suivante :



et, s'il y a excès d'acide iodique,



La rapidité est à concentration égale indépendante du volume. Landolt opérait en mélangeant rapidement dans un vase 250 cm<sup>3</sup> d'une solution donnée d'acide sulfureux avec un égal volume d'une solution d'acide iodique renfermant une certaine quantité de solution d'amidon. Il observa que, dans le mélange, la réaction pouvait être accélérée par l'addition de divers acides et que cette accélération, dans les mêmes conditions de température et de concentration, était en relation directe avec l'avidité de ces acides, c'est-à-dire avec leur constante de dissociation. En 1906, désireux d'essayer par un procédé simple la détermination de l'acidité réelle des vins, telle qu'elle apparaît à la dégustation, j'avais fait quelques essais en opérant, non pas avec un mélange d'acides sulfureux et iodique, mais avec une solution de sels de ces acides. Le réactif se composait de 2 g d'iodate de soude, 2 g de sulfite de soude et 50 cm<sup>3</sup> de solution d'amidon soluble à 0,5 % par litre. Je pus constater ainsi que des vins de même acidité titrable, mélangés à parties égales avec ce réactif, faisaient apparaître l'éclair bleu dans des

<sup>1)</sup> Ber. d. chem. Ges. 1886, XIX, 1, 1317 et XX, 715.

temps très différents suivant la nature de leur acidité. Ces expériences faites à l'école de viticulture d'Auvernier furent reprises dernièrement lors de l'élaboration du nouveau chapitre « vinaigre » dans notre Manuel et des méthodes pour la recherche des acides minéraux.

Landolt avait fait ses essais au moyen d'un chronographe perfectionné indiquant les centièmes de secondes; j'ai cherché à obtenir un réactif permettant d'opérer avec les acides organiques décinormaux dans des temps faciles à mesurer à l'aide d'une montre ordinaire marquant les secondes, le mélange se faisant toujours par parties égales de réactif et de liquide acide. La concentration indiquée plus haut de 2‰ de sulfite et de iodate de soude s'est révélée comme répondant à ces desiderata.

*Préparation du réactif.* On peut préparer à l'avance une solution d'iodate de soude à 2‰, elle est très stable et se conserve longtemps sans altération à l'abri de la lumière; la solution de sulfite de soude à 2‰ (ou 4‰ de sulfite cristallisé) est beaucoup moins stable et doit être faite tout au plus quelques heures à l'avance. Le sulfite cristallisé pur, non effleuri, est dissout dans de l'eau distillée en aérant le moins possible la solution; il est facile, par une titration avec de l'acide sulfurique décinormal, en présence de méthylorange, de s'assurer de sa pureté (10 cm<sup>3</sup> de la solution à 2‰ = 15 cm<sup>3</sup> acide sulfurique  $\frac{n}{10}$ ). Si l'on ne prend pas de précautions spéciales pour empêcher l'action oxydante de l'air, cette solution perd en 24 heures plus du tiers de son acide sulfureux et ne titre alors plus que 10 à 11 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique  $\frac{n}{10}$ . Le sulfite pur a une réaction alcaline très accusée et sa solution rougit la phénolphthaléine, mais on ne peut cependant pas titrer cette alcalinité avec cet indicateur, car la teinte rouge diminue progressivement sans virage par addition d'acide. La solution d'amidon se fait en dissolvant 5 g d'amidon soluble dans 1 l d'eau bouillante; il n'est pas indifférent, ainsi que de nombreuses expériences nous l'ont appris, de se servir de n'importe quelle solution d'amidon, et c'est là le seul point sur lequel le travail de Landolt manque de précision. Au moment de l'usage, on étendra à 100 cm<sup>3</sup> avec de l'eau distillée, 10 cm<sup>3</sup> de solution d'iodate, 10 cm<sup>3</sup> de solution de sulfite et 5 cm<sup>3</sup> de solution d'amidon. Ainsi préparé le réactif peut se conserver aisément quelques heures sans changement sensible dans ses propriétés, il est toutefois exposé tout comme la solution de sulfite à se modifier et plus il vieillit plus les vitesses de réaction augmentent.

L'essai s'opère en versant dans une large éprouvette, contenant 10 cm<sup>3</sup> du liquide acide, 10 cm<sup>3</sup> de réactif, au moyen d'un petit cylindre gradué, ou d'une pipette à écoulement rapide, et en mélangeant rapidement le tout en retournant une seule fois l'éprouvette bouchée à la main.

*Vitesse de la réaction avec différents acides décinormaux.* Les essais ont porté sur les acides acétique, succinique, malique, citrique et tartrique; dans les mêmes conditions de température et avec le même réactif, ces acides ont donné l'éclair bleu, dans une de nos expériences, dans les temps suivants:



avec l'acide oxalique et les acides minéraux décinormaux la réaction est instantanée.

Les vitesses indiquées plus haut sont naturellement relatives, la température et les moindres différences dans la composition et la fraîcheur du réactif, ou des solutions ayant servi à le préparer, les font varier. Les proportions restent cependant à peu près les mêmes, ainsi entre l'acide succinique et l'acide acétique, suivant la température et le réactif employé j'ai obtenu :

soit une proportion d'environ 130 : 100.

Par exemple : Acide acétique	=	392	secondes
acide citrique	=	51	»
mélange acétique citrique	=	120	»
acide succinique	=	302	»
acide citrique	=	51	»
mélange succinique citrique	=	105	»

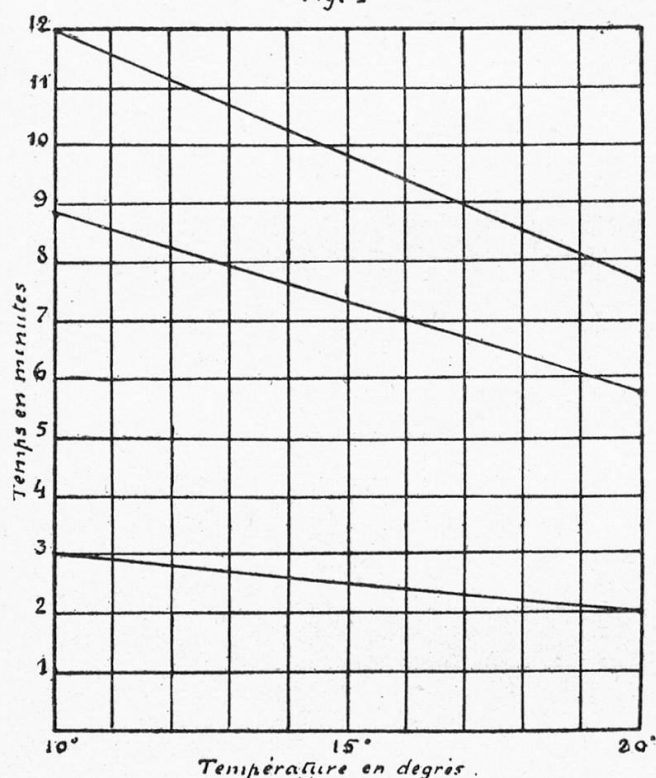
Comme l'acide le plus fortement dissocié exerce dans les mélanges une influence prépondérante, une minime proportion d'acides minéraux suffit pour faire varier complètement la vitesse de réaction. Ainsi dans l'essai suivant:

10	cm <sup>3</sup>	acide acétique	$\frac{n}{10}$	.	.	.	.	.	.	.	.	= 440	secondes
9,75	»	»	»	+	0,25	acide sulfurique	$\frac{n}{10}$	= 313	»				
9,5	»	»	»	+	0,50	»	»	= 215	»				
9,0	»	»	»	+	1,00	»	»	= 92	»				

*Influence de la température.* L'influence de la température sur la vitesse de la réaction a été étudiée avec divers acides décinormaux entre les températures de  $10^{\circ}$  et  $20^{\circ}$ , en disposant dans 3 récipients d'environ 1 litre, remplis d'eau à  $10^{\circ}$ ,  $15^{\circ}$  et  $20^{\circ}$  des éprouvettes contenant l'une  $10\text{ cm}^3$  d'acide décinormal, l'autre  $10\text{ cm}^3$  de réactif et en les versant l'une dans l'autre après égalisation complète des températures de leur contenu, soit au bout de 8 à 10 minutes. Voici les résultats de 3 essais avec des acides  $\frac{n}{10}$  de force différente; le temps est exprimé en secondes.

$10^{\circ}$	$15^{\circ}$	$20^{\circ}$
720	590	465
530	430	345
180	150	120

Fig. 1



Disposés en graphique (fig. 1) ces résultats forment des lignes à peu près droites et d'autant plus inclinées que la vitesse initiale est moins grande; ces lignes paraissent converger vers un seul point, en réalité elles doivent être légèrement incurvées et se relèvent vers  $25^{\circ}$  à  $30^{\circ}$ . La relation entre le nombre de secondes à  $10^{\circ}$  et  $20^{\circ}$  correspond à la proportion 100 : 65 ou 154 : 100; c'est-à-dire que dans les conditions indiquées, le nombre de secondes augmente de 5,4 % par degré en moins à partir de  $20^{\circ}$ , ou diminue de 3,5 % par degré en plus à partir de  $10^{\circ}$ .

Il est facile sur ces données d'établir une table permettant de

rapporter à une même température les vitesses trouvées à différents degrés entre  $10^{\circ}$  et  $20^{\circ}$ . Si la durée de la réaction dépasse 2 ou 3 minutes, il est indispensable de se servir de thermomètres gradués en  $\frac{1}{10}^{\circ}$  que l'on plonge dans le liquide dès que l'éclair bleu est apparu.

Le contrôle des températures a une grande importance; cependant, en opérant dans un laboratoire de température peu variable avec des liquides et réactifs y ayant séjourné quelques heures ou plus, les écarts entre les essais opérés en même temps ne dépassent pas le dixième de degré.

*Influence de la concentration des acides.* Il était intéressant de rechercher à quelles variations de temps correspondaient les variations de concentration. Le réactif choisi convenant spécialement aux acides organiques décinormaux, ne permet d'opérer que dans des limites restreintes, soit entre des vitesses variant de 10 secondes à 15 minutes environ. Au-delà de cette limite de



temps, l'éclair bleu n'est plus aussi instantané et le contrôle devient plus incertain. On peut, par une dilution suffisante de certains acides, produire des réactions ne se déclanchant qu'au bout de plusieurs heures, mais le contrôle de ces phénomènes est sans intérêt pratique.

Tous les essais ont été faits comme précédemment en plaçant dans une éprouvette 10 cm<sup>3</sup> de liquide acide et en ajoutant un volume égal de réactif fraîchement préparé.

Voici quelques résultats d'opérations simultanées, faites avec le même réactif, dans les mêmes conditions de température :

10	cm <sup>3</sup>	acide citrique	$\frac{n}{10}$	.	.	.	.	=	51	secondes
7,5	»	»	»	»	+	2,5	eau	=	87	»
5,0	»	»	»	»	+	5,0	»	=	185	»
10	»	acide succinique	»					=	252	»
7,5	»	»	»	»	+	2,5	eau	=	435	»
5,0	»	»	»	»	+	5,0	»	=	755	»
10	»	acide acétique	»					=	392	»
7,5	»	»	»	»	+	2,5	»	=	565	»
5,0	»	»	»	»	+	5,0	»	=	931	»

Un acide faible comme l'acide acétique permet d'opérer dans des limites plus étendues, par exemple de  $\frac{n}{1}$  à  $\frac{n}{20}$ .

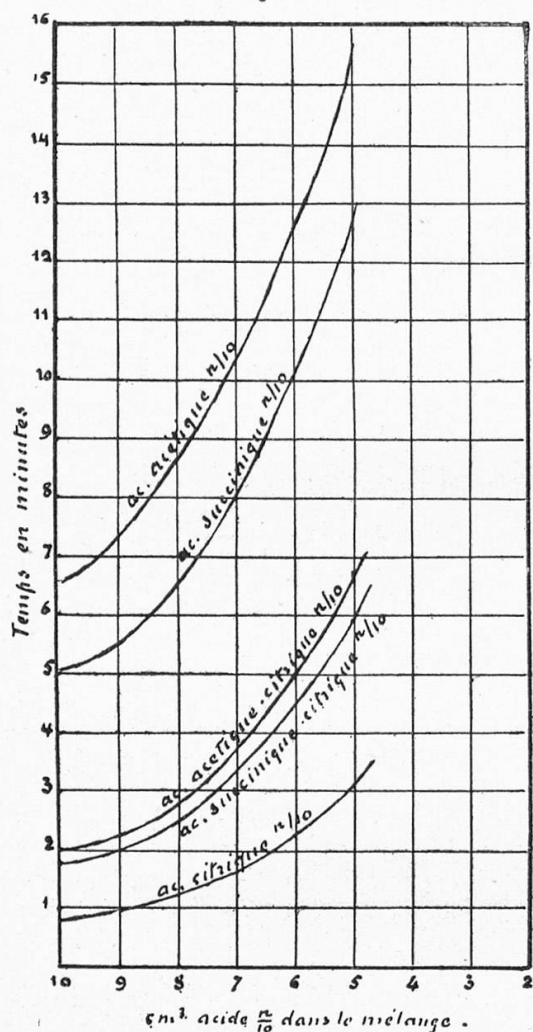
10	cm <sup>3</sup>	acide	acétique	$\frac{n}{1}$	.	.	.	.	.	=	30	secondes
7,5	»	»	»	»	+	2,5	cm <sup>3</sup>	eau	=	45	»	
5,0	»	»	»	»	+	5,0	»	»	=	70	»	
4,0	»	»	»	»	+	6,0	»	»	=	90	»	
3,0	»	»	»	»	+	7,0	»	»	=	122	»	
2,0	»	»	»	»	+	8,0	»	»	=	190	»	
1,0	»	»	»	»	+	9,0	»	»	=	410	»	
0,5	»	»	»	»	+	9,5	»	»	=	960	»	

Portés en graphiques, ces résultats donnent des courbes qui, pour des acides de même concentration et à peu près également dissociés, sont sensiblement parallèles (fig. 2 et 3). Avec les acides faibles comme l'acide acétique, la courbe remonte très rapidement vers l'infini dès que l'on dépasse la concentration  $\frac{n}{20}$ ; avec les acides plus forts, comme l'acide citrique, la courbe ne s'élève que lentement, puis fait un coude plus brusque un peu avant la concentration  $\frac{n}{50}$ . Ce redressement de la courbe est motivé non seulement par la dilution, mais par l'alcalinité du réactif qui fait sentir son influence dès que la dilution s'abaisse pour chaque acide au-dessous d'un certain degré. Pour étudier l'action des acides  $\frac{n}{100}$  ou plus faibles encore, il faudrait utiliser un réactif plus dilué contenant moins de sulfite.

*Influence de la neutralisation partielle des solutions acides.* Si, au lieu de diluer les acides décinormaux avec de l'eau, on neutralise leur acidité avec des doses croissantes d'alcali décinormal, on obtient avec la réaction de l'éclair bleu des résultats complètement différents des premiers. Par exemple avec de l'acide citrique  $\frac{n}{10}$  et de la soude caustique  $\frac{n}{10}$  :

5 cm <sup>3</sup> acide citrique $\frac{n}{5}$	+ 5 cm <sup>3</sup> eau	. . . . .	= 30 secondes
5 » » » »	+ 4 » »	+ 1 cm <sup>3</sup> NaOH $\frac{n}{10}$	= 110 »
5 » » » »	+ 3 » »	+ 2 » »	= 350 »
5 » » » »	+ 2 » »	+ 3 » »	= 1065 »
5 » » » »	+ 1 » »	+ 4 » »	= 45 minutes
5 » » » »	+ 0 » »	+ 5 » »	= plus de 2 heures

Fig. 2



Comme on pouvait s'y attendre, d'après les lois de la chimie physique, l'addition d'un alcali a une influence beaucoup plus considérable que la dilution sur l'abaissement du degré de dissociation, et l'inspection des courbes obtenues (fig. 4), comparées à celles des acides dilués de même acidité titrable, est une démonstration de l'effet considérable des produits alcalins dans la désacidification des vins ou autres boissons. Nous voyons par exemple que la neutralisation d'un dixième de l'acide citrique  $\frac{n}{10}$  donne un résultat équivalent à la dilution de cet acide avec un égal volume d'eau.

*Application au contrôle des vinaigres et des vins.* L'acidité des vinaigres est due pour les vinaigres ordinaires à peu près exclusivement à l'acide acétique; dans les vinaigres de vin, la proportion d'autres acides organiques, tartrique, malique, lactique, est si faible que son influence est nulle, étant d'ailleurs contrebalancée par l'influence des matières minérales.

J'ai examiné un certain nombre de vinaigres, ramenés par dilution avec de l'eau distillée à l'acidité titrable  $\frac{n}{10}$ , et pour tous la réaction de l'éclair bleu s'est effectuée avec une vitesse égale ou moindre que celle de l'acide acétique  $\frac{n}{10}$ , essayé dans les mêmes conditions. Par contre, la moindre addition d'acides minéraux, d'acide oxalique ou même d'acides un peu plus fortement dissociés comme les acides tartrique et citrique accélère très nettement la vitesse de réaction. Par exemple:

10 cm <sup>3</sup> ac. acétique $\frac{n}{10}$	. . . . .	= 290 secondes
10 » vinaigre de vin $\frac{n}{10}$	. . . . .	= 295 »
9 » » » »	+ 1 cm <sup>3</sup> ac. sulfur. $\frac{n}{10}$	= 30 »
9 » » » »	+ 1 » » oxal.	= 100 »

En opérant ainsi, à titre de contrôle, sur une série de vinaigres ramenés par dilution à l'acidité  $\frac{n}{10}$ , avec de l'acide acétique  $\frac{n}{10}$  comme témoin, il est



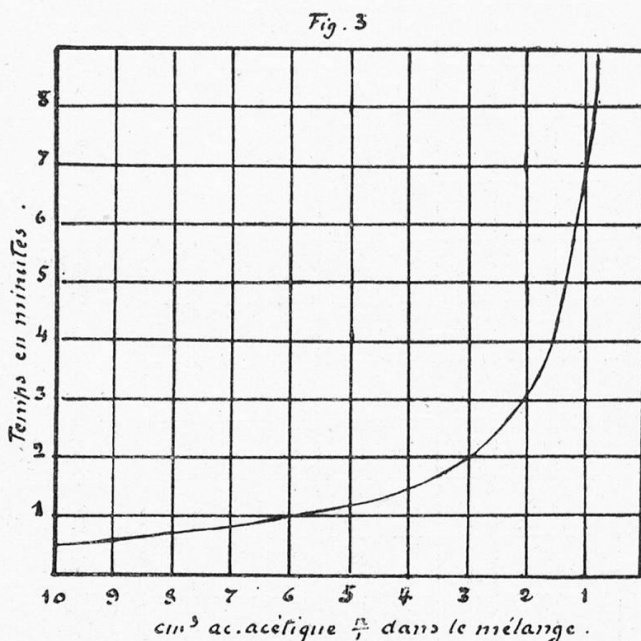
facile de s'assurer si ces vinaigres contiennent une certaine proportion d'acides plus fortement dissociés que l'acide acétique. Une fois le réactif préparé, le reste de l'opération ne demande que quelques minutes, et le résultat obtenu est plus probant que celui de la simple réaction au violet de méthyle; le bleu de la réaction est si intense que l'on peut travailler avec des vinaigres même très colorés en rouge.

L'application de l'éclair bleu au contrôle de l'acidité des vins est beaucoup plus difficile parce que le degré de dissociation de l'ensemble des acides des vins naturels peut varier dans une large mesure que les traitements licites à l'acide sulfureux, au métrasulfite de potasse, au plâtre et au carbonate de chaux ont encore agrandie. L'acidité «réelle» des bons vins naturels moyens, non soufrés, plâtrés ou désacidifiés, serait d'après nos essais à peu près égale à celle que donnerait une solution d'acide succinique de même acidité titrable, c'est-à-dire qu'un vin moyen, accusant à la titration  $80 \text{ cm}^3 \frac{n}{1}$  par litre, aurait une acidité réelle comparable à celle d'une solution d'acide succinique contenant  $80 \text{ cm}^3 \frac{n}{1}$  par litre. Mais, dans la pratique l'influence de l'acide sulfureux et de ses produits de transformation dans les vins du pays et celle des sulfates provenant du plâtrage dans les vins rouges espagnols augmente de beaucoup l'acidité réelle.

Par exemple, 5 vins étrangers amenés par dilution à la même acidité minima de  $60 \text{ cm}^3 \frac{n}{1}$  par litre ont donné :

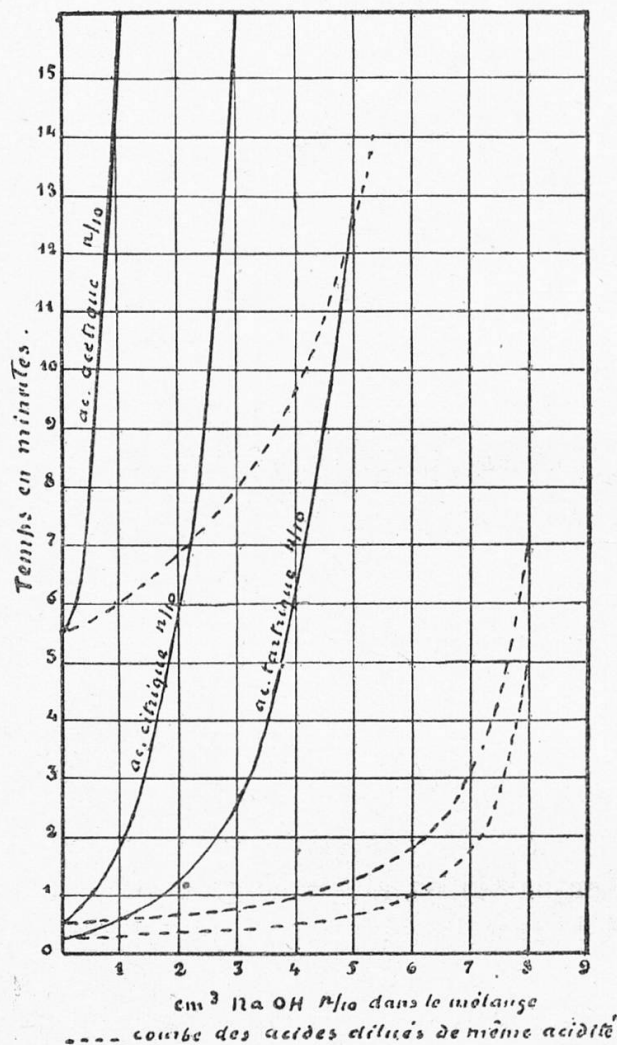
10 $\text{cm}^3$ vin rouge Espagne (sulfates 1,7‰)	= 250 secondes
10 » » » Montagne ( » 1,2‰)	= 260 »
10 » » » » ( » 1,1‰)	= 320 »
10 » » blanc Catalogne ( » 1,5‰)	= 170 »
10 » » rouge L. . . . .	= 80 »
10 » acide succinique $60 \frac{n}{1}$ par litre . . .	= 600 »

Le vin blanc Catalogne contenait, outre 1,5 g de sulfates, 150 mg d'acide sulfureux total; quant au vin rouge L., c'est un vin falsifié par addition d'acide sulfurique et mis obligeamment à ma disposition par le chimiste cantonal de Genève, Dr E. Ackermann, qui l'a prélevé chez un négociant peu scrupuleux (acidité fixe en acide tartrique 5,0, cendres 2,80, sulfates 2,80). Pas un seul vin naturel, ou pouvant être considéré comme tel, ne m'a donné une acidité réelle aussi forte et c'est en me basant sur les résultats



fournis par ce vin nettement sulfuriqué, que j'ai cherché à quel acide ou mélange d'acides pouvait correspondre l'acidité maxima d'un vin légal. Je me suis arrêté à l'acide citrique comme représentant à titre égal le degré maximum de dissociation de l'acidité d'un vin. L'essai de contrôle peut dès lors s'opérer comme suit: Verser dans une éprouvette 10 cm<sup>3</sup> de vin et dans une autre 10 cm<sup>3</sup> d'une solution d'acide citrique de même acidité

Fig 4.



titrable (facile à préparer à l'aide d'une solution au dixième ou au cinquième normal et de l'eau); faire agir sur ces deux liquides à la même température le réactif iodico-sulfureux et noter les temps mis jusqu'à apparition de l'éclair bleu. Si la vitesse de réaction est plus grande dans le vin que dans le témoin, on peut être certain que ce vin contient une quantité anormale d'un acide minéral libre ou partiellement combiné.<sup>1)</sup>

Cette limite est naturellement factice, nous avons cependant observé que la plupart des vins additionnés d'acide sulfurique dans une proportion représentant un dixième de leur acidité totale, descendaient au-dessous; seulement chez quelques vins riches en matières minérales cette influence se fait moins vivement sentir. La réaction de l'éclair bleu, telle qu'elle vient d'être décrite, ne permet pas une détermination exacte de l'acidité

réelle ou degré d'acidité, mais elle est cependant mieux qu'une simple réaction qualitative, car elle fournit une appréciation approximative de cette valeur et peut à ce titre être utile, non seulement pour le contrôle des boissons acides, mais encore pour celui de la pureté de la plupart des acides organiques et de leurs sels acides.

Cet essai possède sur les méthodes exactes pour la détermination des H-ions l'avantage de la simplicité et de la rapidité, et mériterait de ce fait une étude plus approfondie que celle qui peut être faite dans un laboratoire cantonal.

<sup>1)</sup> Voir Baragiola et Godet. Beitrag zur Kenntnis des Bindungszustandes der Schwefelsäure im Wein. Trav. de chim. alim. et d'hyg. 1912, 53.



Beim Mittagessen begrüsst der Präsident in erster Linie unser Ehrenmitglied, Herrn Dr. A. Bertschinger, der, unermüdlich im Interesse unseres Vereins tätig, auch heute an den Verhandlungen regen Anteil genommen hat. Im Hinblick auf die gewaltigen Ereignisse, die ganz Europa erschüttern, während im Gegensatz dazu unser Vaterland bis heute, dank einem gnädigen Geschick und nicht zum mindesten auch dank einer einsichtsvollen Neutralitätspolitik des Bundesrates, vor dem Schlimmsten bewahrt worden ist, ist es der höchste Wunsch aller einsichtigen Kreise, begreifliche Sympathien nicht zu unüberbrückbaren Gegensätzen zwischen Deutsch und Welsch auswachsen zu lassen. In unserem Vereine, der heute wieder gemeinsame positive Arbeit geleistet hat, besteht nur ein Streben: Arbeiten im Interesse der Wissenschaft und des einen Vaterlandes.

Mit dem besten Danke an die Herren Referenten wird die Tagung geschlossen.

## II.

### Sitzung der agrikulturchemischen Sektion.

Freitag, den 26. Mai 1916, nachmittag 4 $\frac{1}{2}$  Uhr,  
im Restaurant Du Pont.

Anwesend 3 Gäste und 29 Mitglieder. Nach deren Begrüssung durch den Präsidenten der Sektion, Herrn Dr. P. Liechti, wird zur Erledigung der Traktanden geschritten.

#### I. Zur bakteriologischen Untersuchung der Futtermittel.

Von R. Burri, Bern-Liebefeld.

##### *Zusammenfassung.*

1. Alle pflanzlichen Futtermittel enthalten im allgemeinen beträchtliche Mengen von Mikroorganismen, deren Zahl sehr häufig einige Hunderttausende pro 1 g beträgt.

2. Die Herkunft dieser Mikroorganismen ist in der Hauptsache eine zweifältige. Entweder sind sie schon auf der grünen Pflanze, welche das Futtermittel lieferte, gewachsen, oder sie sind mit Staub und Erde, unter Umständen auch durch die Herstellungsgeräte, passiv auf das Futtermittel gelangt.

3. Die auf den Futtermitteln getroffenen Mikroorganismen befinden sich in einem gewissen Ruhezustande aus dem Grunde, weil ihnen der niedrige Wassergehalt eine Vermehrung und damit eine Aeussierung der verschiedenen Formen der Lehenstätigkeit nicht erlaubt. Nach den Untersuchungen von König<sup>1)</sup> und seinen Mitarbeitern beginnt die Bakterientätigkeit z. B. in den Pressrückständen der Oelfabrikation erst bei einem Wassergehalt von etwa 30 %. Die Schimmelpilze hingegen benötigen zu ihrer Entwicklung einen etwas geringern Wassergehalt.

<sup>1)</sup> J. König, Fühlings landw. Ztg. 1902, 51, 77.

4. Es ist leicht begreiflich, dass bei einer bestimmten Futtermittelart recht verschiedene Keimzahlen gefunden werden, je nachdem die oben genannten Quellen des Keimgehaltes sich geltend machen konnten. Noch grössere Unterschiede im Keimgehalt werden voraussichtlich bedingt durch die besondere Herstellungsweise der einzelnen Futtermittelsorten, wobei eventuell ein scharfer Trocknungsprozess in Frage kommen oder auch ausbleiben kann.

5. Die Verschiedenheit der Ursachen, welche sich bei der Entstehung des Gesamtkeimgehaltes eines Futtermittels beteiligen, lässt erkennen, dass im allgemeinen die Feststellung der Keimzahl eines Futtermittels keine sichern Anhaltspunkte zur Beurteilung seiner Qualität liefern kann. Vor allem wäre es unrichtig, niedere Keimzahlen als etwas besonders Günstiges ansehen zu wollen; ganz alte Ware zeichnet sich nicht selten durch einen auffallend niedrigen Keimgehalt aus.

6. Was die wichtigere Frage nach den *Keimarten* betrifft, so darf man mit Grund die Behauptung aufstellen, dass die Mikroorganismen der Futtermittel im allgemeinen zu den harmlosen gehören. Denn mit dem Grünfutter werden von den landwirtschaftlichen Nutztieren täglich ungeheure Bakterienmengen jener Gruppe aufgenommen, die sich auf den Pflanzenteilen entwickeln kann und mit ihnen gewissermassen verwachsen ist, und auch die nie ganz zu vermeidende Verunreinigung des Futters mit Staub- und Erdbakterien scheint erfahrungsgemäss nichts Bedenkliches an sich zu haben.

7. Immerhin hat man sich, wie gewisse Beobachtungen lehren, bezüglich beider Bakteriengruppen auf gewisse Ausnahmen gefasst zu machen. *Wigger*<sup>1)</sup> hat unter 15 anscheinend normalen Kleieproben 3 gefunden, die virulente Milzbrandkeime enthielten, und *Friedemann*<sup>2)</sup> berichtet über beim Menschen beobachtete Krankheitsfälle, welche durch Bakterien hervorgerufen waren, die auffallend ähnlich sind gewissen auf Pflanzen lebenden und daher auch in den Futtermitteln vorkommenden Arten. Im ersten Falle dürfte es sich um eine zufällige Verunreinigung des Futtermittels mit milzbrandsporenhaltiger Erde handeln. Bezüglich des zweiten Falles muss die Möglichkeit in Erwägung gezogen werden, dass die gewöhnlich harmlosen pflanzenbewohnenden Bakterien unter besondern Umständen krankmachende Eigenschaften annehmen können.

8. Weitere Untersuchungen über die Häufigkeit des Vorkommens von Milzbrandkeimen in Kleie und eventuell in andern Futtermitteln müssen als wünschenswert bezeichnet werden. Ebenso bietet die Abklärung der Frage der Beziehungen gewisser auf Pflanzen lebenden Bakterien zu ähnlichen, mit krankmachenden Fähigkeiten ausgestatteten Arten wissenschaftliches wie praktisches Interesse.

9. Wenn die bakteriologische Untersuchung von Futtermitteln, die bei Tieren irgendwie schädlich gewirkt haben sollen, bisher in auffallend ge-

<sup>1)</sup> A. Wigger, Centralbl. f. Bakt., 2. Abt., 1914, 41, 1.

<sup>2)</sup> Friedemann, Bendix, Hassel und Magnus, Z. f. Hyg., 1915, 80, 114.



ringem Masse die gewünschte Aufklärung gebracht hat, so liegt dies in verschiedenen Umständen begründet, von denen die wichtigsten folgende sind:

- a) es bestand überhaupt kein Zusammenhang zwischen der beobachteten Schädigung und dem Futtermittel, d. h. das letztere war irrtümlich beschuldigt und die Ursache des Schadens lag anderswo;
- b) die Ursache lag allerdings im Futtermittel, war aber nicht bakterieller Natur, sondern gehörte in das Gebiet der Pflanzengiftwirkungen (rizinhaltige Futtermittel);
- c) ein Zusammenhang zwischen den Mikroorganismen und der schädlichen Wirkung des Futtermittels kann bestanden haben, wurde aber nicht erkannt infolge der ungleichmässigen Zusammensetzung der Ware, die es möglich machte, dass das untersuchte Muster keine Anhaltspunkte für die Erklärung der schädlichen Wirkung liefern konnte;
- d) ein Zusammenhang der vermuteten Art hat bestanden, ohne dass die ungleichmässige Beschaffenheit der Ware den Nachweis gehindert hätte, doch konnte die Untersuchung aus äusseren Gründen, vor allem wegen zu starker Inanspruchnahme von Zeit und Mitteln, nicht so weit geführt werden, wie es eine restlose Erledigung der gestellten Aufgabe verlangt hätte.

## II. Zur Untersuchung des Kalkstickstoffs.

Von *E. Truninger*, Bern.

Es sind ungefähr 15 Jahre her, seit *P. Wagner* und *M. Gerlach* auf Veranlassung von *A. Frank* die ersten grundlegenden Düngungsversuche mit Kalkstickstoff ausführten und damit den Beweis erbrachten, dass dieses rohe Calciumcyanamid als ein für die Pflanzenernährung wirksames Stickstoffdüngemittel gelten kann. Aber trotz der günstigen Resultate, die auch durch die Ergebnisse zahlreicher Versuche anderer Forscher unterstützt wurden, blieb die Anwendung des Kalkstickstoffes bis vor Kriegsausbruch eine ziemlich beschränkte. Verschiedene unangenehme Eigenschaften, so vor allem das lästige Stäuben beim Ausstreuen, die Möglichkeit einer Entwertung beim Lagern, eine weitgehende Abhängigkeit seiner Wirkung von der Beschaffenheit des Bodens, vom Klima, von der Menge und der Zeit der Düngung verhinderten, dass der Kalkstickstoff in wirksamen Wettbewerb mit dem Salpeter und dem schwefelsauren Ammoniak treten konnte. Erst der durch den Krieg veranlasste Mangel an den beiden letztgenannten Stickstoffdüngern rief einer rasch sich steigernden Nachfrage nach Kalkstickstoff. Diese vermehrte praktische Bedeutung brachte es mit sich, dass heute dem Kalkstickstoff auch von wissenschaftlicher Seite wiederum mehr Beachtung geschenkt wird, zumal trotz der zahlreichen früheren Arbeiten über diesen Gegenstand noch eine Menge Widersprüche über die Zusammensetzung, Untersuchung, Wirkung und Verwendungsart des Kalkstickstoffes ungelöst geblieben ist.

Auch die schweizerische agrikulturchemische Anstalt Bern hat im Laufe des letzten Jahres zahlreiche chemische und vegetative Versuche mit Kalkstickstoff ausgeführt, deren Resultate ich Ihnen hier vorlegen möchte.

Ein Teil der Ergebnisse der chemischen Untersuchungen, die der Sprechende gemeinsam mit dem Vorstande der Anstalt, Herrn Dr. *P. Liechti*, ausführte, wurde bereits in der Chemikerzeitung Nr. 51 dieses Jahres veröffentlicht. Ueber die Resultate der Vegetationsversuche, soweit solche bereits im ersten Jahre zum Abschlusse gelangt sind, hat Herr Dr. *P. Liechti* in einer Versammlung der Gesellschaft schweizerischer Landwirte in Zürich am 25. Februar dieses Jahres referiert.

Die *chemische Untersuchung* des Kalkstickstoffes beschränkte sich hauptsächlich auf eine quantitative Bestimmung derjenigen Bestandteile, die für seine Wirkung und Beurteilung als Düngemittel besonders in Betracht kommen.

Ueber die Methoden, die bei diesen Bestimmungen zur Anwendung gelangten, möchte ich folgende Angaben machen.

Die *Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs* erfolgte in der üblichen Weise nach Kjeldahl. Um beim Uebergiessen mit Zerstörungsschwefelsäure die Bildung weisser Dämpfe und damit Stickstoffverluste zu vermeiden, fügten wir vorerst einige cm<sup>3</sup> Wasser zum trockenen Kalkstickstoffpulver.

Bei der Bestimmung des Cyanamids, wie bei derjenigen des Dicyanamids arbeiteten wir vorerst nach der Methode *Caro*, wie sie von *Stutzer* und *Söll*<sup>1)</sup> erstmals veröffentlicht wurde.

Bei der *Cyanamidbestimmung* nach der Methode *Caro* wird, gleich wie bei den früheren Verfahren von *Perotti*<sup>2)</sup>, *Kappen*<sup>3)</sup>, *Brioux*<sup>4)</sup> u. A., das Cyanamid mit einer ammoniakalischen Silbersalzlösung gefällt. Da aber nach den Untersuchungen *Caro's* die Menge des Silbers im Cyanamidniederschlag eine wechselnde sein kann, so bestimmte dieser, nicht wie früher üblich, den Silbergehalt des Niederschlages, sondern dessen Stickstoffgehalt.

Während wir so nach der Methode *Caro* in den meisten Fällen sehr befriedigende Resultate erhielten, machten wir bei der Untersuchung einiger Kalkstickstoffsorten die auffallende Wahrnehmung, dass bei dem vorgeschriebenen 2½ stündigen Ausschütteln mit Wasser nicht der gesamte Calciumcyanamidgehalt in Lösung geht. So fanden wir z. B. in einem Kalkstickstoff statt 14,88 % nur 3,89 % Cyanamid, in einem andern Falle statt 15,64 % nur 7,93 % Cyanamid. Erst das Auflösen mit verdünnter Salpetersäure, wie sie die Werkmethode Gampel der elektrochemischen Werke Lonza A.-G. vorschreibt, vermochte auch bei diesen Kalkstickstoffproben den gesamten Calciumcyanamidgehalt in Lösung zu bringen.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 1910, Bd. 23, S. 2405.

<sup>2)</sup> Ref. Chem. Zentralbl. 1905 II, S. 1053.

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. 1911, S. 950.

<sup>4)</sup> Ref. Jahresbericht Agrikulturchem. 1911, S. 602.



Der Grund dieser auffallenden Erscheinung dürfte in der Anwesenheit basischer Calciumcyanamidverbindungen zu suchen sein, die in Wasser schwerer löslich sind, als das normalerweise vorhandene zweibasische Calciumcyanamid. Wie und wann sich solche schwerlöslichen Calciumcyanamidverbindungen bilden konnten, entzieht sich unserer Kenntnis. Nach Mitteilungen des betreffenden Kalkstickstoffwerkes wurden diese Kalkstickstoffproben gleich nach ihrer Herstellung uns zur Untersuchung eingesandt.

Eine weitere, allerdings nur unbedeutende Abänderung der Caro'schen Methode wurde durch die Untersuchungen von *Grube* und *Krüger*<sup>1)</sup> veranlasst, die feststellten, dass ein Zusatz von Ammoniak vor der Ausfällung mit der Silberlösung polymerisierend auf das Cyanamid einzuwirken vermöge. Da auch nach unseren Erfahrungen auf diese Weise Verluste an Cyanamid, wenn auch in geringem Betrage, eintreten, so halten wir es für angezeigt, die Ausfällung des Cyanamids vor dem Ammoniakzusatz vorzunehmen.

Die von uns angewendete Methode zur Bestimmung des Cyanamids ist nach dem Gesagten folgende:

10 g Kalkstickstoff werden in einer Liter-Schüttelflasche mit ungefähr 800 cm<sup>3</sup> Wasser übergossen und sodann eine zur Neutralisation des Kalkes ausreichende Menge 10 %iger Salpetersäure zugegeben. Eine genaue Neutralisation ist nicht notwendig; eine leicht saure oder alkalische Reaktion der Lösung schadet nicht. Bei normal zusammengesetztem Kalkstickstoff von 18—22 % Gesamt-Stickstoff genügen in der Regel 135—145 cm<sup>3</sup> Säure. Nach zweistündigem Ausschütteln wird aufgefüllt und abfiltriert. In 50 cm<sup>3</sup> des Filtrates, entsprechend 0,5 g Substanz, wird das Cyanamid durch Zusatz von 15 cm<sup>3</sup> 10 %iger Silbernitratlösung gefällt und die Lösung zur vollständigen Abscheidung des Cyanamids und Lösung des teilweise mitausgeschiedenen Dicyandiamids ammoniakalisch gemacht. Man rührt den Niederschlag einige Male kräftig um, wodurch sich dieser zusammenballt und rasch absetzt. Nach Klärung der überstehenden Flüssigkeit wird der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und in noch nassem Zustande zur Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl verbrannt. Ein Verbrennen in trockenem Zustande führt zur Bildung weisser Dämpfe und damit zu Stickstoffverlusten; es kann in solchen Fällen die Zersetzung sogar explosionsartig unter Feuererscheinung vor sich gehen.

Die Bestimmung des *Dicyandiamids* nach *Caro* in der vom Cyanamidsilber abfiltrierten Lösung ergibt nach unsern Untersuchungen zu niedrige Resultate, da das zur Vertreibung des Ammoniaks notwendige längere Erhitzen der mit Kalilauge versetzten Lösung Dicyandiamidverluste verursacht. Da uns eine andere direkte Bestimmungsmethode nicht bekannt geworden war und diesbezügliche Versuche bisher nicht zu einem befriedigenden Ergebnisse geführt haben, so bestimmten wir vorläufig das Dicyandiamid auf indirektem Wege und zwar auf folgende Weise:

<sup>1)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 1914, I, S. 326.

Zu 50 cm<sup>3</sup> des Filtrates der Kalkstickstofflösung werden 15 cm<sup>3</sup> einer 10 %igen Silbernitratlösung gefügt und hernach so viel 2 %ige Kalilauge zugesetzt bis kein Niederschlag mehr entsteht. Nach einigem Stehen, d. h. wenn der durch Silberoxyd braun gefärbte Niederschlag sich gesetzt hat und die überstehende Flüssigkeit nahezu klar geworden ist, wird abfiltriert. Der Niederschlag wird bis zum Verschwinden der Salpetersäure ausgewaschen und noch nass nach Kjeldahl verbrannt.

Die Menge des hierbei gefundenen Stickstoffes minus der bei der Cyanamidbestimmung ermittelten Stickstoffmenge ergibt den Gehalt an Dicyandiamidstickstoff.

Die auf diese Weise mit Lösungen von chemisch reinem Cyanamid und Dicyandiamid erhaltenen Resultate waren gute. Die etwas zu niedrigen Werte, die bei der gleichzeitigen Cyanamid- und Dicyandiamidbestimmung erhalten wurden, gegenüber denjenigen, die sich nach der Summierung der Resultate der getrennten Cyanamid- und Dicyandiamidbestimmung ergaben, sind wahrscheinlich auf eine geringe Löslichkeit des Cyanamidniederschlages in der Kalilauge zurückzuführen.

Der *Bestimmung des Harnstoffs*, der im Kalkstickstoff enthalten sein soll, wurde von uns bisher keine eingehendere Beachtung geschenkt, da es uns noch nicht gelungen ist, Harnstoff im Kalkstickstoff mit Sicherheit nachzuweisen. Die einzige Methode zur Bestimmung allfällig vorhandenen Harnstoffes im Kalkstickstoff wurde ebenfalls von *Caro* angegeben. Diese besteht darin, dass der Harnstoff im Filtrate des Dicyandiamids nach der Methode Kjeldahl als Stickstoff bestimmt wird. Dass ein solches Verfahren unmöglich zu richtigen Resultaten führen kann, geht schon aus dem bei der Dicyandiamidbestimmung Gesagten hervor. Auch der Harnstoff muss sich beim Eindampfen der dicyandiamidhaltigen Lösung mit Kalilauge zersetzen. Aus diesem Grunde wird der Versuch einer Harnstoffbestimmung im Filtrate des Dicyandiamids auf die vorgeschlagene Weise kaum zum richtigen Ziele führen.

Ausser dem Gesamt-Stickstoff, dem Cyanamid- und Dicyandiamidgehalte bestimmten wir noch in einigen Fällen den bei der Extraktion mit Wasser und verdünnter Salpetersäure im Rückstand verbliebenen Gehalt an *unlöslichem Stickstoff*. Dieser betrug im Mittel rund 1 %, in einigen wenigen Fällen stieg er auf etwas mehr als 2 %. Ueber die Natur dieser Stickstoffverbindung sind wir nicht unterrichtet; möglicherweise handelt es sich hierbei um Stickstoff aus der Steinkohle, die zur Herstellung des Karbids diente.

Ueber den Wert dieses Stickstoffs als Pflanzennährstoff kann gesagt werden, dass damit unlängst von *Stutzer* und *Haupt*<sup>1)</sup> bei Vegetationsversuchen mit Hafer und Senf auffallenderweise sehr gute Resultate erzielt wurden. Eigene Versuche über diese Frage sind im Gange.

Im weitem versuchten wir uns über das *Verhalten des Kalkstickstoffs beim Lagern* zu orientieren. Bei diesen Versuchen zeigte es sich, dass der

<sup>1)</sup> Journ. f. Landw. 1915, Bd. 63, S. 385.



feucht gelagerte Kalkstickstoff in verhältnismässig kurzer Zeit, schon nach Ablauf eines Vierteljahres, fast sämtliches Cyanamid einbüsste, während sein Dicyandiamidgehalt eine bedeutende Zunahme erfahren hatte. Ein Teil des Stickstoffes ging als Ammoniak verloren. Die trocken gelagerten Proben dagegen liessen während der ganzen Versuchszeit nur eine geringe Aenderung ihrer ursprünglichen Zusammensetzung erkennen. Es muss allerdings betont werden, dass diese Lagerungsversuche unter ziemlich extremen Verhältnissen angestellt worden sind und sich deshalb nicht ohne weiteres in die Praxis übertragen lassen.

Ueber die vorläufigen *Ergebnisse unserer Vegetationsversuche* kann ich Ihnen kurz folgende Angaben machen.

Schon im Jahre 1903, bevor noch der Kalkstickstoff der Landwirtschaft als Düngemittel überhaupt zugänglich war, hatte Herr Dr. *Liechti* damit einige Düngungsversuche mit Hafer ausgeführt und sehr günstige Resultate erhalten.

Auch unsere letztjährigen Versuche bestätigten im grossen und ganzen wiederum die gute Wirkung des Kalkstickstoffs. Bei einem Vegetationsversuch mit Hafer, bei dem 5 verschiedene Kalkstickstoffsorten zur Verwendung kamen, hatten alle Sorten, mit Ausnahme eines stark dicyandiamidhaltigen Kalkstickstoffes, bedeutende Mehrerträge zu verzeichnen. Die schädliche Wirkung des stark dicyandiamidhaltigen Kalkstickstoffes gab sich schon bald nach dem Aufgehen der Haferpflänzchen durch eine von der Spitze ausgehende Verstrohung der Blätter zu erkennen.

Eine Bestätigung der schädlichen Wirkung des Dicyandiamids ergaben Düngungsversuche mit reinem Cyanamid, Dicyandiamid und Salpeter. Als Versuchspflanze diente Hafer. Während Cyanamid und Salpeter in ihrer Wirkung einander ziemlich nahe kamen, hatte das Dicyandiamid direkt schädlich gewirkt, indem mit steigenden Gaben die Erträge ganz bedeutend zurückgingen. Dagegen machte sich in denjenigen Fällen eine Schädigung durch Dicyandiamid weniger bemerkbar, bei denen der Pflanze gleichzeitig noch eine andere, leicht assimilierbare Stickstoffverbindung, wie z. B. Salpeter, zur Verfügung stand. Bei dem hohen Cyanamidgehalt eines normalen Kalkstickstoffes ist demnach eine Schädigung durch die meist geringen Dicyandiamidmengen nicht zu befürchten; auch dürften bei einem höhern Dicyandiamidgehalt schädliche Wirkungen auf stickstoffreichen, gut kultivierten Böden weniger leicht eintreten, als auf mageren, stickstoffarmen Böden.

Ein Umstand, der bei der Beurteilung der schädlichen Wirkung des Dicyandiamids noch besonders in Betracht gezogen werden muss, ist dessen grosse Beständigkeit im Boden. Eine Nitrifikation des Dicyandiamids hatte nach unsern Versuchen auch nach 2 Monaten noch nicht stattgefunden. *Schulze*<sup>1)</sup> stellte fest, dass schädliche Nachwirkungen bei Senfkulturen noch im zweiten Jahre auftreten können, und auch unsere diesjährigen Versuche

<sup>1)</sup> Ref. Jahresber. Agrikulturchemie 1905, S. 127.

mit Hafer scheinen nach den letzten Beobachtungen ein ähnliches Resultat zu ergeben. Im Zusammenhang mit der schädlichen Wirkung des Dicyandiamids dürfte auch unsere Beobachtung stehen, dass Kalkstickstoff, der längere Zeit in feuchtem Zustande auf der Erde liegen blieb, viel von seiner günstigen Wirkung einbüsste.

Da als sicher anzunehmen ist, dass über kurz oder lang an Stelle des Kalkstickstoffs der aus ihm hergestellte Harnstoff treten wird, so haben wir im verflossenen Sommer einige vorläufige Düngungsversuche mit Harnstoff und Harnstoffnitrat ausgeführt. Dabei ergaben beide Stickstoffverbindungen eine ausgezeichnete Düngewirkung. Gleich günstige Wirkung konnte auch beobachtet werden, wenn der Harnstoff als Kopfdünger verabreicht wurde.

Ein Felddüngungsversuch mit Winterweizen endlich, der die Wirkung einer spät gegebenen Kopfdüngung mit Kalkstickstoff bzw. mit Harnstoff dartun sollte, bewies die Ueberlegenheit des Harnstoffs bei dieser Düngungsart.

Die bisherigen Versuchsergebnisse mit Harnstoff berechtigen zur Annahme, dass dieser neue Stickstoffdünger seiner vielen Vorteile wegen nicht nur den Kalkstickstoff ersetzen wird, sondern auch, bei entsprechendem Preise, in wirksame Konkurrenz mit dem Salpeter wird treten können. Damit wäre unserer Landwirtschaft die Möglichkeit geboten, sich von der Einfuhr des kostspieligen Salpeters unabhängig zu machen und unsere aufblühende Kalkstickstoff- und Karbidindustrie könnte einer raschen Weiterentwicklung sicher sein.

### III. Beziehungen von Azotobacter zum Kalkbedürfnis des Bodens.

Von Th. Nussbaumer, Bern.

Die Forschungen über Azotobacter haben ergeben, dass dieser Organismus gegenüber gewissen Bodenbestandteilen recht empfindlich ist. Eine bestimmte Alkalinität ist zum Wachstum von Azotobacter unbedingt nötig, und für die Verhältnisse im Boden kommt der Kalk natürlich in erster Linie in Betracht. Christensen hatte beobachtet, dass Azotobacter sich nur in alkalischen Böden kräftig entwickelte, in neutralen Böden selten war und in sauren Böden fehlte. Gestützt darauf arbeitete er eine Methode aus zur Bestimmung der Kalkbedürftigkeit der Kulturböden. Untersuchungen an schweizerischen Böden haben Resultate ergeben, die im allgemeinen mit den Christensen'schen Beobachtungen übereinstimmen. Hingegen ist z. B. bei Bodenproben von Versuchsparzellen des Liebefeldes, die anerkanntermassen kalkbedürftig sind, aber infolge starker Güllengaben alkalisch reagierten, die Christensen'sche Probe positiv ausgefallen.

### IV. Beobachtungen bei der Futtermittelkontrolle seit Kriegsbeginn.

Von U. Weidmann, Bern.

Es sei mir gestattet, einige Mitteilungen zu machen über Beobachtungen, welche wir bei der Futtermittelkontrolle an unserer Anstalt seit Kriegsbeginn gemacht haben.



Durch die von den kriegführenden Staaten erlassenen Futtermittel-ausfuhrverbote, durch die Sperrung der Zufahrtstrassen und endlich durch die von verschiedenen Seiten bereiteten Ausfuhrschwierigkeiten wurde die Einfuhr von Kraftfuttermitteln in die Schweiz fast lahmgelegt. Diese Tatsache kommt auch zum Ausdruck in der Zahl der uns zur Untersuchung eingesandten Futtermittelproben. Wurden im Jahre 1913 2058 Futtermittelproben untersucht, so sank diese Zahl im Kriegsjahr 1914 auf 1278 und betrug für das Jahr 1915 1084.

Hand in Hand mit der durch den Krieg bedingten Kraftfuttermittelknappheit war eine ganz bedeutende Qualitätsverschlechterung der eingesandten Futtermittel festzustellen. Dies geht vor allem aus dem seit Kriegsbeginn ausserordentlich hohen Prozentsatz von Beanstandungen hervor. Wegen starker Verunreinigung, Verfälschung oder Verdorbenheit wurden im Jahre 1913 10,4 % der untersuchten Futtermittelproben beanstandet. Für das Jahr 1914 betrug der Prozentsatz von Beanstandungen 18,7 % und stieg im Jahre 1915 sogar auf 34,7 %. Seither haben sich die Verhältnisse noch verschlimmert. Von den 252 im ersten Quartal 1916 untersuchten Futtermittelproben mussten 92, d. h. 36,4 %, beanstandet werden.

Ueber die einzelnen Futtermittelkategorien ist folgendes zu bemerken.

Die seit Kriegsbeginn untersuchten *Oelkuchen*, *Oelkuchenhuele* und *Extraktionsrückstände* waren wider Erwarten im allgemeinen von guter Qualität. Dies gilt besonders für die Sesammehle. Die Erdnussmehle waren, wie übrigens schon vor dem Kriege, manchmal wegen zu hohem Gehalt an Erdnusshülsen zu beanstanden. Wir ermittelten Erdnusshülsegehalte bis zu 28 %. Die Reinheit der wenigen untersuchten Leinmehle war nicht immer einwandfrei. Neben starken Verunreinigungen mit verschiedenen pflanzlichen Stoffen konstatierten wir Sandgehalte bis zu 8 %.

Als interessante Tatsache sei hier erwähnt, dass die in normalen Zeiten wegen ihrer Giftigkeit so bekämpften *Rizinusrückstände* jetzt in Deutschland nach vorheriger Entgiftung unter der Bezeichnung *Palma-Futtermehl* und in Mischung mit Kartoffel- oder Manihotmehl als *Palma-Mischfuttermehl* in den Handel gebracht worden sind.

Was die verschiedenen *Müllereiabfälle* anbelangt, so ist zu sagen, dass dieselben seit Kriegsbeginn eine hohe Zahl von Beanstandungen aufweisen. Es betrug der Prozentsatz der beanstandeten Muster im Jahre 1915 für Weizenfuttermehl 20,9 %, für Weizenkleie 29,8 % und für Ausmahleten 17,7 %. Die genannten Futtermittel waren sämtlich groben Fälschungen ausgesetzt. 3 Weizenfuttermehle wiesen Gehalte auf an kohlensaurem Kalk von 17, 26 und 27 %. Ein anderes war zu ca.  $\frac{2}{3}$  mit Olivenkernmehl verfälscht, wieder ein anderes mit ca. 10 % Steinnussmehl. Ein als Weizenkleie bezeichnetes Muster bestand aus gewalzten Reisschalen und gemahlenen Traubentrestern. Andere Kleieproben waren stark gestreckt mit Reisschalen bis zu 30 % und Maisschalen bis zu 40 %. Auch mineralische Zusätze, aus kohlen-

saurem Kalk oder Sand bestehend, wurden nicht selten bei Kleien ermittelt. Analoge Fälschungsmittel wurden auch bei Ausmahleten nachgewiesen.

Hafer- und Gerstenfuttermehle waren häufig mit der entsprechenden Spelzenart stark gestreckt und andere unter der Bezeichnung Hafer- oder Gerstenfuttermehl eingesandte Proben bestanden überhaupt nur aus gemahlenden Hafer- oder Gerstenspelzen.

Wie wir schon einleitend bemerkt haben, konnten wir wegen des durch den Krieg bedingten Ausbleibens von Kraftfuttermitteln einen stark verminderten Eingang an Proben in fast allen Futtermittelgattungen feststellen. Das Gegenteil war bei den *Reisfuttermehlen* der Fall, die als teilweiser Ersatz für andere Kraftfuttermittel hauptsächlich aus Italien eingeführt wurden. Gelangten in normalen Zeiten Reisfuttermehle verhältnismässig wenig zur Untersuchung — die Zahl der jährlich untersuchten Proben betrug vor dem Krieg höchstens 2—3 Dutzend — so verzeichneten wir für das Jahr 1914 einen Eingang von 125 Reisfuttermehlen. Im Jahre 1915 gelangten 183 Reisfuttermehle zur Untersuchung und im 1. Quartal 1916 83. In Bezug auf ihre Reinheit boten die untersuchten Reisfuttermehle ein höchst unerfreuliches Bild. Von den im angeführten Zeitraum untersuchten 391 Proben wurden nur 50 als handelsrein befunden. Die übrigen waren verfälscht oder gestreckt mit gemahlenden Reisschalen, Reishaaren und mineralischen Stoffen. Eine kleine Zahl war ausserdem wegen ungenügender Frische zu bemängeln. Der Reisspelzengehalt der beanstandeten Reisfuttermehle war grossen Schwankungen unterworfen. Ca.  $\frac{2}{5}$  der bemängelten Proben wiesen zwischen 30 und 50 % Reisspelzen auf. Auch höhere Reisspelzengehalte waren nicht selten. Einige als Reisfuttermehl bezeichnete Proben bestanden überhaupt nur aus staubfein gemahlenden Reisspelzen.

Gute Reisfuttermehle enthalten höchstens 3 % Reisschalen und weisen einen durchschnittlichen Gehalt von zusammen 24 % Rohprotein und Rohfett auf. Reisfuttermehle mit so hohen Reisspelzengehalten wie die von uns ermittelten, werden betrügerischerweise aus reinen Reisfuttermehlen durch Vermischung mit wertlosen gemahlenden Reisschalen hergestellt und die Mischung sodann als 12-, 15-, 18 % iges etc. Reisfuttermehl verkauft. Als Beleg für die Richtigkeit unserer Angaben führen wir die folgenden Zeilen an, die einem von einer Kontrollfirma an uns gerichteten Schreiben entnommen sind. Die betreffende Firma schreibt wörtlich:

«Es war ja nicht die Meinung, dass die Reisschalen den Gehalt von hochprozentigem Reisfuttermehl ersetzen sollen. Der Umstand ist momentan der, Reismehl ist furchtbar gesucht, weil es bereits das einzige Futtermittel ist, das noch im Ausland zu bekommen ist. Um dieses zu strecken und zu vermehren, werden in 24 und mehr prozentiges Mehl Reisschalen geworfen und dann (selbstverständlich die Mischung) als 18 % iges verkauft.»

Jedes der 113 im Jahre 1914 beanstandeten Muster entspricht durchschnittlich einem Wagen von sog. Reisfuttermehl zu 10 000 kg. Die Gesamtmenge der in diesen 113 Wagen enthaltenen gemahlenden Reisschalen berech-



neten wir auf rund 26 Wagen zu je 10 000 kg. Im Jahre 1915 waren in 159 Wagen reisspelzenhaltigem Reisfuttermehl rund 55 Wagen Reisspelzen enthalten. Da aber nur ein verhältnismässig geringer Teil der eingeführten Kraftfuttermittel von uns untersucht wird, so geben diese Zahlen nur ein unvollständiges Bild. Welche Geldsummen mit solchen Fälschungen verdient worden sind, lässt sich denken, zumal, wenn man in Betracht zieht, dass im Winter 1914/15 für einen Wagen Reisfuttermehl zu 10 000 kg je nach dem Gehalt der Ware 2—3000 Fr., im Mittel etwa 2500 Fr., bezahlt wurden. Im übrigen sind die Preise seither gestiegen.

Ausser mit Reisspelzen war eine grosse Anzahl der seit Kriegsbeginn untersuchten Reisfuttermehle mit Reishaaren gestreckt. Absichtliche Beimischungen von Reishaaren zu Reisfuttermehlen hatten wir vor dem Kriege nicht beobachtet. Durch Zusatz von grössern Mengen Reishaaren zu Reisfuttermehlen nehmen letztere eine lockerere Beschaffenheit an. Offenbar soll durch diese Manipulation eine bessere Ware vorgetäuscht werden.

Was die mineralischen Zusätze zu Reisfuttermehlen anbelangt, so bestanden dieselben meistens aus kohlensaurem Kalk. Der höchste ermittelte Gehalt an diesem Fälschungsmittel betrug 13 %. Einige Proben enthielten nebst viel Reisspelzen bis zu 20 % Sand.

Hier sei endlich noch erwähnt, dass unter dem Namen *Reiskleie* ab und zu Muster eingesandt wurden, die aus ungemahlenen, manchmal gewalzten Reisspelzen bestanden. Eine solche irreführende Bezeichnung für diese wertlosen Abfälle ist selbstverständlich nicht statthaft.

Als weiterer Ersatz für ausgebliebene Kraftfuttermittel wurde uns eine ganze Anzahl von Produkten zur Begutachtung überwiesen, von deren Erwähnung wir jedoch wegen den geringen in Betracht fallenden Quantitäten absehen können. Grössere Bedeutung erlangten folgende, in der Schweiz vor dem Kriege nicht oder nur wenig bekannte Futtermittel.

Der Hauptwert des hauptsächlich von einer Genferfirma eingeführten *Manihot*-, *Manioka*- oder *Mandiokamehls* liegt hauptsächlich in dessen Stärkegehalt. Sein höchst geringer Eiweiss- und Fettgehalt kommt für die Ernährung der Tiere nicht in Betracht. Den für dieses Futtermehl verlangten Preis von ca. Fr. 35—39 pro 100 kg halten wir für zu hoch.

Unter dem Namen *Dari*, *Darigetreide*, auch unter der Bezeichnung *Erdweizen* wird eine in den Tropen kultivierte Hirsenart da und dort zum Kaufe angeboten. Auch hier ist der für die Ware verlangte Preis von Fr. 44—48 pro 100 kg als viel zu hoch zu bezeichnen.

Als Pferdefutter wird jetzt vielfach *Johannisbrot* verwendet, unter anderm auch in der schweizerischen Armee zum teilweisen Ersatz für Hafer.

Eine gewisse Bedeutung haben auch die *getrockneten Obsttrester* erlangt. Solche wurden in grossen Quantitäten gegen gute Bezahlung nach Deutschland ausgeführt.

Zu den neuesten auf dem Markte erschienenen Futtermitteln gehören die sog. *Blutfuttermittel*. Dieselben bestehen aus getrockneten Mischungen

von Tierblut und verschiedenen pflanzlichen Stoffen wie Heumehl, manchmal minderwertigen Müllereiabfällen usw. Oefters lässt sich darin ausserdem noch kohlenaurer Kalk nachweisen. Der Nährstoffgehalt von solchen Blutfuttermitteln schwankte zwischen 25,6 und 37,3 % Rohprotein und 1,3 bis 8 % Rohfett. Wie sich diese Blutrockenprodukte als Futtermittel in der Praxis bewähren, wird die Zukunft lehren.

Glänzende Geschäfte in dieser Kriegezeit müssen, die Futtermittelnot ausgiebig ausnützend, die Fabrikanten von *Geheimmitteln*, wie Kälbermehlen, Milchersatzmehlen, Fresspulvern usw., gemacht haben. Deren Reisende suchten und suchen immer noch systematisch das ganze Land ab und wissen durch ihr zudringliches Auftreten ihre minderwertigen Produkte zu übertrieben hohen Preisen an den Mann zu bringen. Es ist unglaublich, wie unaufgeklärt in gewissen Gegenden die Leute noch sind. Wir wissen, dass in ganz kleinen Bezirken für Zehntausende von Franken solche Schwindelprodukte verkauft worden sind. Wir sind seit Kriegebeginn sehr oft, viel mehr als in Friedenszeiten, in den Fall gekommen, solche Geheimmittel zu begutachten. Leider waren unsere Gutachten manchmal nutzlos, indem wir nicht selten erst nach Abschluss des Kaufes um Auskunft ersucht worden sind und nachträglich nichts mehr zu ändern war. Zu bedauern ist endlich auch die Verbreitung des Geheimmittelschwindels durch die landwirtschaftliche Fachpresse durch Aufnahme marktschreierischer Inserate von Firmen, die solche Produkte vertreiben.

## V. Essais pour la destruction des moutardes sauvages (*Sinapis arvensis*, Ackersenf) dans les champs de céréales.

C. Dusserre, Lausanne.

Les ingrédients employés dans ce but sont devenus rares et chers, par suite de la guerre et cependant il importe de pouvoir traiter les céréales envahies par cette mauvaise herbe, à cause de la grande valeur de ces cultures.

Pour remplacer les produits employés jusqu'ici (sulfate de fer ou de cuivre, kaïnite moulue), le rapporteur a expérimenté la pulvérisation avec une solution à 20 % de sel de potasse 30 %, que l'on peut se procurer en quantités suffisantes et aux anciens prix. Un essai a été fait le 28 avril à Ecublens (Vaud) sur un champ d'avoine envahi complètement par la moutarde sauvage, qui avait poussé 2 à 3 feuilles. Le résultat en a été très satisfaisant: les moutardes atteintes par le liquide ont été brûlées complètement, celles en petit nombre qui n'ont pas reçu assez de la solution ont eu néanmoins leurs feuilles brûlées et ne présentent qu'une chétive végétation. Le champ a été, de cette façon, nettoyé de cette mauvaise herbe et l'avoine a pris un développement vigoureux. Les plantes de renoncule scélérate, qui se trouvaient en assez grande abondance dans ce champ, ont été aussi détruites. La présentation d'échantillons de plantes prélevés sur la parcelle traitée et sur celle non traitée, montre bien le résultat obtenu.



Le rapporteur recommande l'emploi de solutions plus concentrées (25 kg sel 30 % dans 100 litres d'eau), que l'on répand soigneusement sur les plantes envahies, au moyen du pulvérisateur à vigne, par une matinée de beau temps, après la rosée. Pour un champ complètement infesté, il faut compter 400 kg environ de sel 30 %, soit donc 1600 litres de solution par hectare; celle-ci se prépare en suspendant simplement un sac renfermant la dose de sel dans l'eau nécessaire, contenue dans un baquet ou un tonneau quelconque. Ce traitement n'exerce aucune action nuisible sur la céréale et représente au contraire une fumure potassique moyenne, qui ne peut exercer que d'heureux effets sur la récolte.

\*

\*

\*

Nach bester Verdankung der Arbeiten durch den Präsidenten wird die Sitzung um 7 Uhr geschlossen.

## Mitglieder-Verzeichnis des schweiz. Vereins analytischer Chemiker. Juni 1916.

*Liste des membres de la Société suisse des chimistes analystes.  
Juin 1916.*

### A. Ehrenmitglieder. — Membres honoraires.

Lachenal, A., Conseiller aux Etats, Genève.  
Lunge, Prof. Dr. G., Zürich.  
Bertschinger, Dr. A., alt Stadtchemiker, Zürich.  
Chuard, Prof. E., Conseiller d'Etat, Lausanne.

### B. Vorstandsmitglieder. — Membres du comité.

Evéquo, A., Präsident.  
Werder J., Vizepräsident.  
Jeanprêtre, J., Quästor.  
Becker, H., Aktuar.  
Liechti, P., Beisitzer.

### C. Aktivmitglieder. — Membres actifs.

Abeljan, Prof. Dr. H., Universität, Zürich.  
Ackermann, Dr. Ed., Chimiste cantonal, Genève.  
Addor, E., Pharmacien, Vallorbe.  
Allemann, Dr. O., Adjunkt des schweiz. milchwirtschaftl. und bakteriologischen Anstalt Liebefeld, Bern.  
Ambühl, Dr. G., Kantonschemiker, St. Gallen.  
Arbenz, Dr. E., eidg. Lebensmittel-Experte, Schweiz. Gesundheitsamt, Bern.  
Arragon, Charles, Chimiste cantonal, Lausanne.  
Azadian, Dr. A., Pharmacie de la Poste, Le Caire.