

<b>Zeitschrift:</b>	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
<b>Herausgeber:</b>	Bundesamt für Gesundheit
<b>Band:</b>	10 (1919)
<b>Heft:</b>	3-4
<b>Rubrik:</b>	Bericht über die Jahresversammlung des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker : 15. und 16. Mai 1919 in Solothurn

#### **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:** 10.01.2026

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

Genf. Im Verlauf des Jahres sind eine Reihe von Ersatzmitteln für das immer seltener werdende Salatöl in den Verkehr gebracht worden, allerdings meist zu stark übersetzten Preisen und unter irreführenden Bezeichnungen. Aehnlich verhielt es sich mit den Kaffee-Ersatzmitteln, die sogar wesentlich höher bezahlt wurden, als reiner Kaffee. Gestützt auf den Bundesratsbeschluss vom 24. Juni 1918 betreffend Ersatzlebensmittel und auf die Lebensmittelverordnung konnte diesen Auswüchsen einigermassen Einhalt geboten werden.

## Bericht über die Jahresversammlung des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker.

15. und 16. Mai 1919 in Solothurn.

### Teilnehmerliste.

Herr Dr. Hartmann, Regierungsrat, Solothurn, als Guest;

» Dr. Kaufmann, Regierungsrat, Solothurn, als Guest;

» Dr. Finkenhagen, Christiania, als Guest.

Herr E. Ackermann, Genf

» G. Ambühl, St. Gallen

» E. Arbenz, Bern

» Ch. Arragon, Lausanne

» A. Backe, Vevey

» O. Bänninger, Bern

» W. J. Baragiola, Zürich

» H. Becker, Glarus

» A. Besson, Zollikofen

» W. Bissegger, Zürich

» J. Bürgi, Brunnen

» R. Burri, Bern

» Ch. Dusserre, Lausanne

» A. Evéquoz, Fribourg

» Th. von Fellenberg, Bern

» F. Feyer, Solothurn

» L. Geret, Lenzburg

» J. Göttig, Liestal

» E. Holzmann, Winterthur

» K. Huggenberg, Zürich

» J. Hux, Zug

» A. Kleiber, Oerlikon

» G. Köstler, Bern

Herr P. Liechti, Bern

» J. Meister, Schaffhausen

» G. Nussberger, Chur

» E. Ott, Schlieren

» U. Pfenninger, Zürich

» E. Philippe, Zürich

» J. Pritzker, Basel

» E. Rieter, Zürich

» E. Ritter, Bern

» H. Rufi, Bern

» F. Schaffer, Bern

» K. Schenk, Interlaken

» A. Schmid, Frauenfeld

» B. Schmitz, Zürich

» J. Thöni, Freiburg

» A. Verda, Lugano

» J. Walter, Solothurn

» U. Weidmann, Bern

» J. Werder, Aarau

» A. Widmer, Wädenswil

» G. Wiegner, Zürich

» B. Zurbriggen, Sitten.

## Sitzung der agrikulturchemischen Sektion

Donnerstag, den 15. Mai, nachmittags 4 Uhr, im Kantonsratssaale.

Anwesend 38 Mitglieder. Nach deren Begrüssung durch den Präsidenten der Sektion, Herrn Dr. P. Liechti, wird zur Wahl eines neuen Präsidenten geschritten, da der bisherige, welcher das Amt während einer langen Reihe von Jahren innegehabt hatte, nicht mehr zu einer Wiederwahl zu bewegen war.

Als neuer Präsident der agrikulturchemischen Sektion wurde gewählt Herr Prof. Dr. R. Burri-Bern.

Nach dessen Wahl schritt man zur Erledigung der Traktanden.

### Die Buttersäuregärung und ihre Bedeutung für die Eigenschaften des sog. Süssgrünfutters (Autoreferat).

Von R. Burri.

Der Vortragende behandelt zunächst die Buttersäuregärung im allgemeinen unter besonderer Berücksichtigung der Arbeiten von *Grassberger* und *Schattenfroh*, sowie von *Bredemann*, um dann auf die bei der bakteriologischen Untersuchung von Silofutter gemachten Befunde einzutreten. In diesem kann man unter Verwendung zuckerhaltiger Nährböden ziemlich regelmässig gasbildende Bakterien nachweisen, die fast immer dem Typus von Bredemanns *Bacillus amylobacter*, bezw. dem nicht denaturierbaren *beweglichen Buttersäurebazillus* von Grassberger und Schattenfroh zu entsprechen scheinen. Sie sind streng anaerob, nehmen im sporenbildenden Stadium Clostridiumform an und lagern Körnchen ein, die sich mit Jod blau färben. Nicht nur Zuckerarten, sondern auch Laktate werden unter starker Gasbildung und Abscheidung flüchtiger Säuren vergoren, unter denen, dem Geruch nach zu schliessen, Buttersäure im Vordergrund steht. Die Menge der im Silofutter nachweisbaren Buttersäurebazillen, die übrigens im fertigen, abgekalteten Futter nur in Sporenform vorkommen, ist von Probe zu Probe ausserordentlich verschieden, manchmal beinahe null, mitunter Millionen betragend. Daraus lässt sich der Schluss ziehen, dass die Buttersäuregärung normaler Weise keinen Anteil an den Vorgängen hat, welche die Umwandlung der angewelkten grünen Pflanzenmasse in typisches Silofutter, sog. Süssgrünfutter, bewirken. Dessenungeachtet ist mit der Tatsache zu rechnen, dass die nach dem Süssgrünfutterverfahren behandelten Futtermassen für die Entwicklung der Buttersäurebazillen im allgemeinen günstige Bedingungen bieten, so dass es unter Umständen, die in der Praxis kaum vermeidbar sein werden, zu einer beträchtlichen Vermehrung der unerwünschten Organismen kommen kann, ohne dass zunächst grössere Mengen von Buttersäure aufzutreten brauchen. Die Bedeutung der Buttersäuregärung für das Süssgrünfutter liegt also hauptsächlich darin, dass es in der Regel ein Träger von Buttersäurebazillensporen ist, die, falls sie auf diesem oder jenem Wege in die Milch gelangen, unter Umständen, z. B. bei der Verarbeitung der Milch auf Emmentalerkäse, eine verhängnisvolle Wirkung entfalten können.

## Die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren.

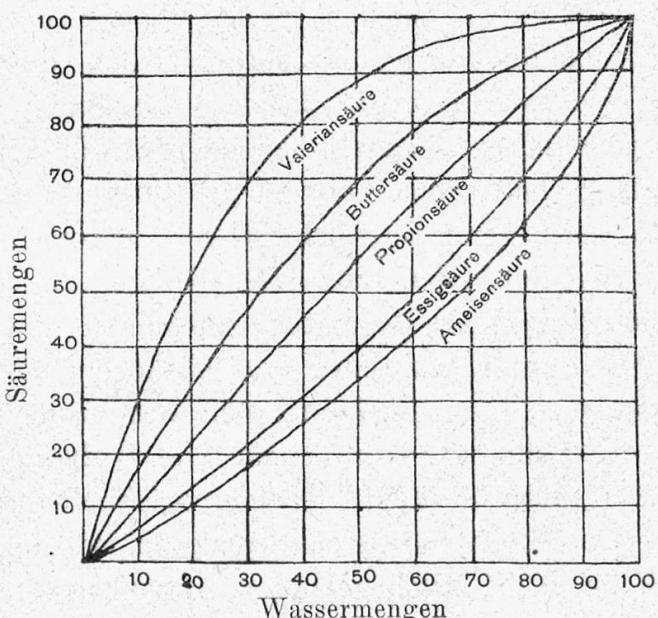
Von Georg Wiegner, Zürich (nach Versuchen mit J. Magasanik).

### 1. Einleitung.

M. H. Das Problem, über das ich Ihnen berichten will, ist alt und hat praktische Bedeutung. Ich erinnere an die Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein, in Fruchtessenzen, im Käse und im Sauerfutter. Wir sind genötigt worden, uns praktisch damit zu beschäftigen, als wir die flüchtigen Säuren im Süssgrünfutter bestimmen wollten, vor allem die Essigsäure und die Buttersäure. Aus dem vorhergehenden Referat haben wir erneut den Eindruck bekommen, dass eine Durcharbeitung der Grundlagen der chemischen Methoden der Säurebestimmung auch für den Bakteriologen erwünscht sein muss. Ein Teil der Methoden, die bisher zur Bestimmung der flüchtigen Säuren vorgeschlagen worden sind, ist sicher falsch. Wir entschlossen uns daher, von neuem die physikalischen Grundlagen der Destillationen durchzuarbeiten. Unterstützt wurde ich im experimentellen Teile der Untersuchung durch meinen Mitarbeiter, Herrn Dr. J. Magasanik, dem ich auch an dieser Stelle für sein verständnisvolles Eingehen auf meine Ideen herzlich danken möchte.

Die bisher vorliegenden theoretischen Arbeiten verdanken wir vor allem *F. R. Barrel*, *G. L. Thomas* und *Sidney Young*<sup>1)</sup>, die sich auf *F. D. Brown*<sup>2)</sup> stützten, ferner besonders *D. Konowalow*<sup>3)</sup>. Praktisch ist bei genaueren Untersuchungen meist nach der Methode *E. Duclaux*<sup>4)</sup> gearbeitet worden, ich erwähne die Arbeiten von *Jensen* über den Käsereifungsprozess und von *A. Landolt* über die Unterscheidung von natürlichen Fruchtessenzen und künstlichen Fruchtäthern, die auf Anregung unserer Kollegen *Kreis* und *Werder* durchgeführt wurde.

M. H. Die *Duclaux*-Methode wird so ausgeführt, dass man von 110 cm<sup>3</sup> des zu prüfenden Gemisches 100 cm<sup>3</sup> in Fraktionen zu je 10 abdestilliert, die titriert werden. Man setzt die Wassermenge einerseits, die Säuremenge andererseits, so weit beide in 10 Fraktionen abdestillieren, gleich 100 und trägt nach Umrechnung der Säuretitrationen auf 100 die Resultate in ein Koordinatensystem ein, dessen Abszissen die Wassermengen, dessen Ordinaten die Säuremengen darstellen. Man erhält dann die folgenden, zunächst etwas geheimnisvollen Kurven:



Noten <sup>1)</sup>—<sup>4)</sup> s. folgende Seite.

Die Lösungen sollen höchstens 2% Säure zu Beginn der Destillation enthalten. Hier haben wir nun mit unsren Ueberlegungen zur Erforschung der Grundlagen dieser Bestimmungen eingesetzt. Ganz allgemein gelten für Destillationen die beiden Sätze:

1. Beim Destillieren einer Flüssigkeit, gemischt aus zwei Komponenten, steigt der Siedepunkt mit fortschreitender Destillation bei veränderlicher Temperatur.
2. Beim Sieden unter konstanter Temperatur, aber veränderlichem Druck, sinkt der Dampfdruck des Gemisches mit fortschreitender Destillation.

## 2. Allgemeine Beziehungen zwischen Dampfdruck eines Gemisches und seiner Zusammensetzung.

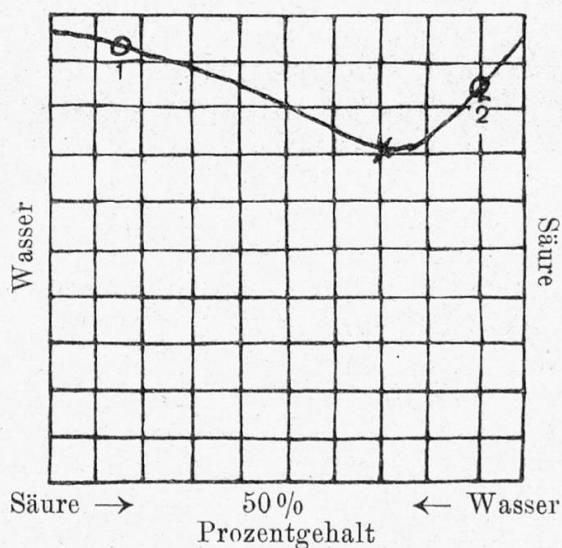
Es ist zuerst der Zusammenhang zwischen *Dampfdruck* und *Flüssigkeitszusammensetzung* zu diskutieren. Wir nehmen an, die Flüssigkeit bestehe aus 2 Komponenten (Wasser und Säure). Solange der Dampf jeder Komponente in der Flüssigkeit der anderen unlöslich ist, ist der gesamte Dampfdruck des Gemisches gleich der Summe der einzelnen Partialdrucke. Dieser Fall, der einfach ist, entspricht dem *Dalton'schen Gesetz*, er kommt für unsere Bestimmungen nicht in Frage.

Meistens löst sich, worauf *Konowalow* hinwies, der Dampf jeder Komponente in der Flüssigkeit der anderen. Dann kommen 3 Fälle vor, die an unseren Säuren demonstriert werden sollen:

### a) Flüssigkeitsgemische mit einem Dampfdruckminimum.

Die Ordinaten stellen die Dampfdrucke des Gemisches dar, die Abszissen die prozentische Zusammensetzung der Flüssigkeit derart, dass von links nach rechts der Säuregehalt, in umgekehrter Richtung der Wassergehalt ansteigt. Die Temperatur betrug 100°. Der Dampfdruck des Gemisches ist durchwegs kleiner als der Druck jeder einzelnen Komponente. Der Dampfdruck erreicht ein Minimum, im Beispielsfalle bei einer Temperatur von 100°, bei 70% Ameisensäure und 30% Wasser. Wird ein solches Gemisch, ausgehend von einer Zusammensetzung entsprechend Kreis 1 (also unter 70% Ameisensäure im Spezialfalle),

Typ I. Ameisensäure (*Konowalow*).



<sup>1)</sup> *Barrel, Thomas und Sidney Young*, Phil. Mag. and Journ. of Sciene, 5. ser. **37**, 8—31 (1894).

<sup>2)</sup> *Brown*, Trans. Chem. Soc. 1879, 550; 1880, 49 und 304; 1881, 517.

<sup>3)</sup> *Konowalow*, Wied. Annalen N. F. **14**, 84—52 und 219—226 (1881).

<sup>4)</sup> *Duclaux*, Traité de Microbiologie, Paris 1900, **3**, 385—395.

bei konstanter Temperatur von  $100^\circ$ , also bei variabilem Drucke, destilliert, so müssen Gemische in der flüssigen Phase zurückbleiben, die steigende Mengen Ameisensäure enthalten; denn der Dampfdruck muss während des Destillierens sinken, was nur durch Vermehrung der Säurekonzentration in der flüssigen Phase geschehen kann. Destillieren wir von  $A$  Mol Wasser  $\frac{A}{2}$  Mol bei konstanter Temperatur ab, so müssen, damit die flüssige Phase sich konzentrieren kann, von  $S$  Mol Säure, die bei Beginn der Destillation vorhanden waren, weniger als  $\frac{S}{2}$  Mol mit dem Wasser übergehen. Wenn wir nach Abdestillieren eines bestimmten Ausgangsvolums auf die Hälfte die überdestillierte Säuremenge in Prozenten der ursprünglichen Säuremenge berechnen, so bleibt die prozentische Menge des Destillates an Säure unter 50 % der Gesamtmenge. Die Berechnungen, die wir für die Beobachtungen von *Duclaux* an verdünnter Ameisensäure durchführten, ergaben beim Siedepunkte des Gemisches unter Atmosphärendruck 22,67 %, unsere eigenen Beobachtungen an wiederholt sorgfältig gereinigter Ameisensäurelösung unter 2 % Gehalt ergaben: 26,69 %. Sind wir beim Minimum des Dampfdruckes des Gemisches angelangt (in der Figur durch ein Kreuz bei 70 % Ameisensäure und 30 % Wasser bezeichnet), so kann bei fortschreitender Destillation keine weitere Säureanreicherung in der flüssigen Phase stattfinden, da ein Steigen des Dampfdruckes im Verlaufe der Destillation unmöglich ist. Es siedet dann konstant bei  $100^\circ$  ein Dampf von der Zusammensetzung der flüssigen Phase heraus (70 % Ameisensäure auf 30 % Wasser). Wird von der flüssigen Phase die Hälfte des Volums abdestilliert, so geht mit der Hälfte des Wassers die Hälfte der Säure ins Destillat, es destillieren also mit 50 % der ursprünglichen Wassermenge zugleich 50 % der ursprünglichen Säuremenge über.

Hätte man eine konzentrierte Ameisensäure (über 70 % Säure, entsprechend der Zusammensetzung des Kreises 2) als Ausgangsmaterial für die Destillation bei  $100^\circ$  gewählt, so müsste im Verlauf der Destillation, da der Dampfdruck sinkt, eine Abnahme der Säure im zurückbleibenden Flüssigkeitsgemisch eintreten; es würde also, prozentisch auf die Ausgangsmengen bezogen, weniger Wasser als Säure herauskochen müssen. Beim Abdestillieren auf die Hälfte gingen mehr als 50 % der anfänglichen Ameisensäuremenge mit dem Dampfe über. Solche konzentrierte Ameisensäure-Wasser-Mischungen verhalten sich demnach prinzipiell anders wie die verdünnten Mischungen unter 70 %. Jetzt verarmt die Flüssigkeit an Säure, bis auf 30 Teile Wasser 70 Teile Säure kommen; verdünnte Lösungen hinterlassen dagegen flüssige Rückstände, die an Säure gegenüber der Ausgangslösung angereichert sind. Die Anreicherung geschieht bei  $100^\circ$  bis zur Zusammensetzung 70 % Säure und 30 % Wasser in der Flüssigkeit. Die *Duclaux*-Destillationen gelten in ihren Konstanten nur für verdünnte Lösungen, wie er es auch empirisch fand. Wir ermittelten, dass die Konstanten von *Duclaux* für Ameisensäure noch bei 8,67 %igen Säuren gültig sind, höhere Konzentrationen haben wir nicht geprüft, da die Temperatur dann ansteigt, muss die Konstanz versagen.

*β) Flüssigkeitsgemische ohne Dampfdruckmaximum resp. -Minimum.*

Anders verhält sich die *Essigsäure*:

Wie bei der Ameisensäure stellen die Ordinaten die Dampfdrucke des Gemisches bei  $100^\circ$  dar, die Abszissen die prozentische Zusammensetzung der Flüssigkeit in der Form, dass von links nach rechts der Säuregehalt, in der umgekehrten Richtung der Wassergehalt der Flüssigkeit ansteigt.

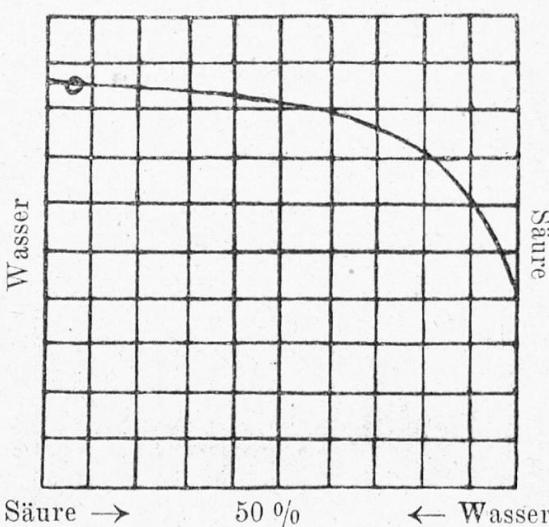
Für die Essigsäure nimmt der Dampfdruck der Flüssigkeit kontinuierlich vom höheren Dampfdruck des reinen Wassers bis zum niedrigeren Dampfdruck der Essigsäure bei konstanter Siedetemperatur von  $100^\circ$  mit steigendem Säuregehalt ab. Das Gemisch der Flüssigkeiten hat bei den untersuchten konstanten Temperaturen durchwegs niedrigeren Dampfdruck als das reine Wasser und durchwegs höheren als die reine Säure. Beginnen wir die isotherme Destillation bei der Zusammensetzung des Kreises, so müssen, da der Dampfdruck einer Flüssigkeit während des Destillierens abnimmt, Gemische flüssig zurückbleiben, die zunehmend Säure enthalten. Zuletzt bleibt die reine Essigsäure zurück, die den niedrigsten Dampfdruck hat, ein Minimum ist nicht vorher vorhanden. Damit die Lösung sich allmählich anreichern kann, muss mit dem Dampf, prozentisch auf die Ausgangszusammensetzung bezogen, weniger Säure übergehen, als in der Flüssigkeit zurückbleibt. Destilliert man von A Mol Wasser mit S Mol Säure  $\frac{A}{2}$  Mol Wasser ab, so müssen weniger als  $\frac{S}{2}$  Mol in den Dampf gehen. Beim Abdestillieren der halben Flüssigkeitsmenge gehen also weniger als 50 % der ursprünglichen Säuremenge in den Dampf, wir fanden für verdünnte Essigsäure-Wasser-Gemische: 36,59 % der ursprünglichen Essigsäuremenge.

*Konowalow* stellt auch die Propionsäure unter den gleichen Typ. Wir bezweifeln die Richtigkeit dieser Messung wenigstens für  $99,5^\circ$  Temperatur; denn sowohl die Versuche von *Duclaux* als unsere eigenen ergaben für Propionsäure-Wasser-Gemische beim Abdestillieren der halben Wassermenge beim Siedepunkt Uebergang von 58,48 % der ursprünglichen verdünnten Säure in den Dampf, weshalb Propionsäure für Temperaturen um  $100^\circ$  zum folgenden Typ gehören muss.

*γ) Flüssigkeitsgemische mit Dampfdruckmaximum.*

Ordinaten und Abszissen haben dieselbe Bedeutung wie in den anderen Figuren, die Ordinaten sind also Dampfdrucke des Buttersäure-Wasser-Gemisches bei  $99,65^\circ$  Cels., die Abszissen Mengenverhältnisse in der Flüssigkeit. Der Dampfdruck der Flüssigkeit nimmt mit steigendem Säuregehalt zunächst zu, erreicht dann ein Maximum (z. B. bei 25 % Buttersäure, 75 %

Typ II. Essigsäure (*Konowalow*).



Wasser in der Flüssigkeit, gezeichnet durch das Kreuz in der Figur) und sinkt dann rasch zum niedrigen Dampfdruck der reinen Säure ab. Wird ein Gemisch, entsprechend der Zusammensetzung des Kreises 1 (unterhalb des Dampfdruckmaximums), isotherm destilliert, so muss, wie immer, der Dampfdruck während des Verlaufes der Destillation sinken, was nur so

geschehen kann, dass sich die Zusammensetzung der Flüssigkeit derart ändert, dass sie an Buttersäure verarmt. Es muss also beim Destillieren, bezogen auf die Mengen in der Flüssigkeit, im Dampf prozentisch mehr Säure vorhanden sein, als im Rückstand. Destilliert man wieder A Mol Wasser mit S Mol Säure auf  $\frac{A}{2}$  Mol Wasser ab, so müssen im Dampf mehr als  $\frac{S}{2}$  Mol Säure, also mehr als 50 % der Säure, die in der Flüssigkeit bei Beginn der Destillation vorhanden war, übergehen. Als Rückstand bleibt in diesem Falle bei fortgesetzter isothermer Destillation reines Wasser. Wir haben für verdünnte Lösungen (unter 2 % Säure im Wasser) die prozentischen Mengen an Säure bestimmt, die beim Abdestillieren des halben Volums mit dem Dampf ins Destillat gehen.

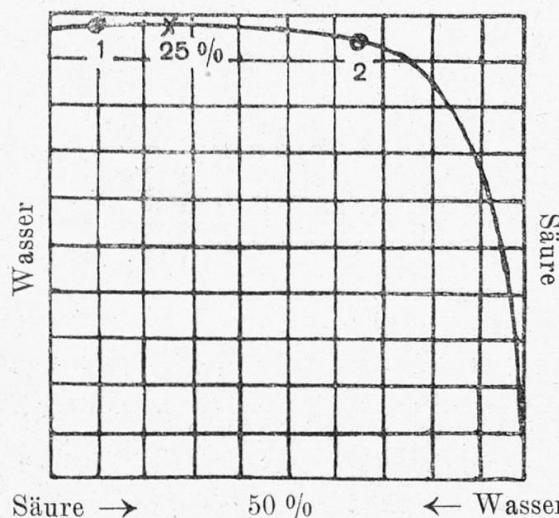
Es gehen von 100 Teilen Säure beim Abdestillieren des halben Wasservolums an Säure ins Destillat:

bei Propionsäure . . . . .	58,48 %
n-Buttersäure . . . . .	72,77 %
n-Valeriansäure . . . . .	82,37 %
n-Capronsäure . . . . .	88,18 %
n-Caprylsäure . . . . .	94,81 %
n-Caprinsäure . . . . .	97,73 %

Wäre die Konzentration der Säure bei Beginn der Destillation höher gewesen als dem maximalen Dampfdruck des Gemisches entspricht, so müsste die Destillation ganz anders verlaufen. Das notwendige Absinken des Dampfdruckes beim Destillieren wäre jetzt nur dadurch möglich, dass die Konzentration der Buttersäure in der Flüssigkeit zunimmt. Beim Abdestillieren auf die Hälfte des Flüssigkeitsvolums müssten also weniger als 50 % der ursprünglichen Säuremenge übergehen. Es bliebe bei so konzentrierten Lösungen zuletzt reine Säure im Rückstand. Wir verifizierten dieses Verhalten für konzentrierte Buttersäurelösungen.

Die *Duclaux'schen* Kurven können also nur für verdünnte Lösungen bei annähernd konstanten Temperaturen gelten. Alle Mischungen, die ein Dampfdruckmaximum haben, buchten bei der *Duclaux'schen* graphischen Darstellung nach oben aus, die Mischungen ohne Maximum oder mit Minimum des Dampfdruckes sind nach unten ausgebuchtet.

Typ III. Buttersäure, normal (Konowalow).



3. *Mathematische Beziehungen zwischen den Mengen in Flüssigkeit und Dampf bei der gewöhnlichen isothermen Destillation.*

Wir haben es nun unternommen, die *mathematischen Beziehungen* bei der Säuredestillation verdünnter Lösungen herzuleiten. Wir machen, wie es auch früher *F. D. Brown* tat, die Annahme, dass die Anzahl der Moleküle oder auch die Gewichtsmengen von Wasser und Säure, die in den Dampf gehen, proportional dem Verhältnis der Molekülzahlen oder den Gewichtsmengen in der Flüssigkeit sind.

Es sei:  $y$  = Gewichtsmenge von Säure in der Flüssigkeit;  
 $x$  = Gewichtsmenge Wasser in der Flüssigkeit.

Es destillieren in jedem Moment kleine Mengen  $dy$  Säure und  $dx$  Wasser als Dampf aus der Flüssigkeit ab. Dann gilt:

$$\frac{dy}{dx} = k \frac{y}{x}$$

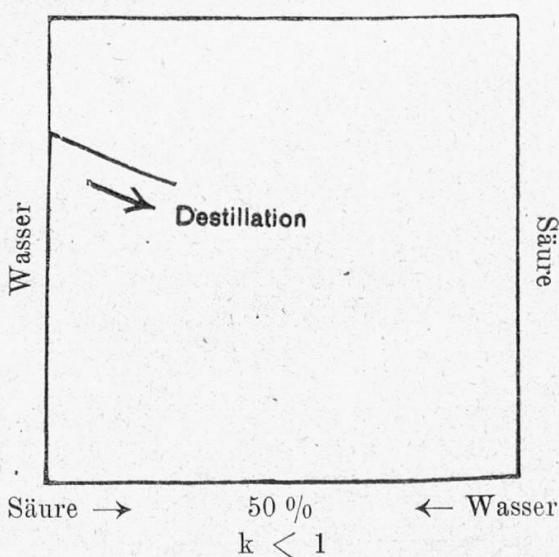
d. h. also: Das Verhältnis der Mengen der Komponenten, die in den Dampf gehen, ist proportional dem Verhältnis der Mengen in der Flüssigkeit.

a) *Die Grösse der Konstanten  $k$ .*

Ueber die *Grösse der Konstanten  $k$*  ist folgendes zu sagen:

Ist  $k = 1$ , so wird  $\frac{dy}{dx} = \frac{y}{x}$ ; d. h. das Verhältnis der Mengen beider Komponenten, die in den Dampf gehen, ist gleich dem Verhältnis der Mengen in der Flüssigkeit. Dampf und Flüssigkeit sind prozentisch gleich zusammengesetzt. Das gilt für Ameisensäure im Dampfdruckminimum (bei 70 % Ameisensäure und 30 % Wasser nach *Konowalow*) oder für Buttersäure-Wasser-Gemische im Dampfdruckmaximum (bei 25 % Buttersäure und 75 % Wasser nach demselben Autor). Werden solche Gemische bei 100° resp. 99,65° zur Hälfte abdestilliert, so geht genau die Hälfte der ursprünglichen Säure mit der Hälfte des Wassers ins Destillat. Wir destillierten z. B. Buttersäure, die auf 23,71 % Säure 76,29 % Wasser enthielt, bei Siedetemperatur unter Atmosphärendruck und fanden  $k = 0,94$ , also sehr nahe 1,00.

Ist die Konstante  $k$  *kleiner als 1*, so ist  $\frac{dy}{dx}$  sicher kleiner als  $\frac{y}{x}$ , d. h. in den Dampf geht weniger von der Säure als im Gemisch der Flüssigkeiten vorhanden war, die Säure reichert sich also in der Flüssigkeit an. Da jede Destillation mit dem Herabgehen der Dampfspannung verbunden ist, muss in diesem Falle das Anreichern der Säure einem Sinken des Dampfdruckes des Gemisches entsprechen, im Bereich der Destillation muss mit Konzentrierung der Säure in der Flüssigkeit der Dampfdruck herabgehen.

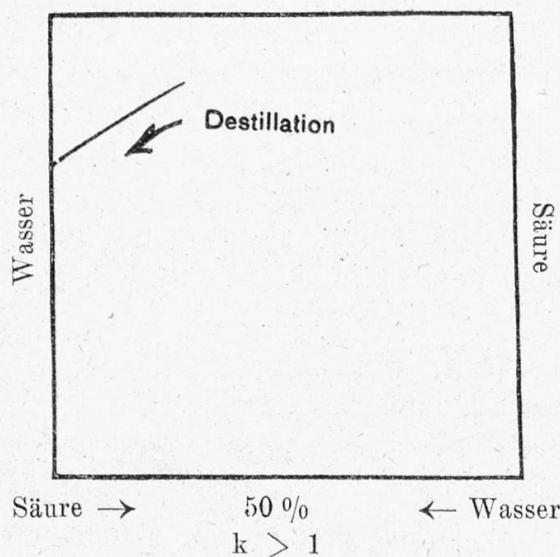


Der Dampfdruck nimmt mit *steigender* Konzentrierung der Säure im Gemisch ab.

Das gilt für Ameisensäure und Essigsäure in verdünnten Lösungen beim annähernd konstanten Siedepunkte der Gemische. *Duclaux's* Versuche lassen berechnen: Ameisensäure:  $k = 0,371$ ; Essigsäure:  $k = 0,657$ .

Nach unseren Versuchen ist die Konstante für verdünnte Ameisensäure-Wassermischungen etwas grösser, nämlich  $k = 0,448$  im Mittel. Werden solche Gemische auf die Hälfte abdestilliert, so muss weniger als 50 % der Ausgangssäuremenge ins Destillat gehen.

Ist die Konstante  $k$  grösser als 1, so ist  $\frac{dy}{dx}$  grösser als  $\frac{y}{x}$ , d. h. es geht prozentisch mehr Säure in den Dampf und damit ins Destillat, als im ursprünglichen Gemisch der Flüssigkeiten vorhanden war. Die Säure reichert sich im Destillat an, die zurückbleibende Flüssigkeit verarmt an Säure. Da, wie immer, die fortschreitende Destillation eines Gemisches aus 2 Komponenten mit einem Herabgehen der Dampfspannung verbunden ist, muss mit sinkender Konzentration der Säure in der Flüssigkeit die Dampfspannung des Gemisches sinken oder, was dasselbe ist, mit steigender Konzentrierung in der Flüssigkeit steigen. Im Destillationsbereich bei annähernd konstanter Temperatur haben wir das nebenstehende, graphisch dargestellte Verfahren.



Säure →      50 %      ← Wasser  
 $k > 1$

Der Dampfdruck nimmt mit *sinkender* Konzentrierung der Säure im Gemisch ab.

Wir fanden dieses Verhalten bei normalen Fettsäuren mit 3 und mehr Kohlenstoffatomen. Ein Vergleich unserer Berechnungen der *Duclaux*-Zahlen mit unseren Beobachtungen ergibt die folgende Uebersicht:

#### Grösse der Konstanten $k$ für verdünnte Säure-Wasser-Gemische

	aus den Zahlen von <i>Duclaux</i> berechnet	von <i>Magasanik</i> beobachtet
Propionsäure . . . . .	1,27	1,21
n - Buttersäure . . . . .	1,88	1,91
n - Valeriansäure . . . . .	—	2,50
n - Capronsäure . . . . .	—	3,08
n - Caprylsäure . . . . .	—	4,27
n - Caprinsäure . . . . .	—	5,46

Für Propionsäure stimmt der Befund von *Magasanik* nicht mit dem von *Konowalow* überein. Es liegt das wohl daran, dass *Konowalow* seinen Kurvenverlauf nur aus 3 Punkten relativ unsicher extrapolieren musste; wir haben also den Fall, dass die einfachen Destillationsbeobachtungen gewisse Schlüsse auf die komplizierten, direkten Dampfdruckmessungen gestatten, wenn die Destillationstemperaturen annähernd konstant bleiben.

β) Die Integration der Grundgleichung:  $\frac{dy}{dx} = k \frac{y}{x}$ .

Für die direkten Beobachtungen empfiehlt es sich, die Grundgleichungen

$$1. \frac{dy}{dx} = k \frac{y}{x} \text{ (siehe S. 161)}$$

zu integrieren. Es bedeutet, wie bereits erwähnt, in dieser Gleichung  $y$  die Gewichtsmenge an Säure in der Flüssigkeit,  $x$  die Gewichtsmenge Wasser in derselben Phase.  $dy$  ist die Säuremenge,  $dx$  die Wassermenge, die in jedem Zeitmoment der Destillation die Flüssigkeit verlässt, also in den Dampf geht. Wir erhalten durch Integration:

$$2. \ln y = k \ln x + \text{Konst.}$$

Die Konstante der Integration ist nur von der Wahl der Masseinheiten abhängig. Am besten setzen wir die gesamte Wassermenge und die gesamte Säuremenge zu Beginn der Destillation in der flüssigen Phase gleich 100. Wir wählen damit andere Masseinheiten wie *Duclaux*, der die Mengen beider Komponenten, die beim Abdestillieren von  $100 \text{ cm}^3$  aus  $110 \text{ cm}^3$  Ausgangsflüssigkeit überdestillieren, 100 nennt, was theoretisch ungeschickt ist.

Nach Wahl unserer Masseinheiten gilt:

$$3. \ln y = k \ln x + 4,6052 - 4,6052 k,$$

oder wenn wir an Stelle der natürlichen Logarithmen ( $\ln$ ) die *Brigg'schen* Logarithmen ( $\lg$ ) setzen:

$$4. \lg y = k \lg x + 2 - 2k.$$

Diese Gleichungen gestatten uns, bei Kenntnis der Konstanten  $k$  den Verlauf jeder Destillation in beschränkten Konzentrationsintervallen quantitativ zu berechnen, solange die Temperatur annähernd konstant bleibt.

*Beispiel:* Von einem bestimmten Ausgangsvolum der Flüssigkeit werde die Hälfte des Wassers abdestilliert. Wie viel % der verdünnten flüchtigen Säure gehen mit dem Wasser über? Wir setzen: In der flüssigen Phase:

Wassermenge zu Beginn der Destillation:  $x_1 = 100$

Wassermenge am Ende der Destillation:  $x_2 = 50$

Säuremenge zu Beginn der Destillation:  $y_1 = 100$

Säuremenge am Ende der Destillation:  $y_2$  gesucht.

Aus Gleichung 4 folgt:

Zu Beginn der Destillation:  $\lg y_1 = k \lg x_1 + 2 - 2k$

Am Ende der Destillation:  $\lg y_2 = k \lg x_2 + 2 - 2k$

Die Subtraktion der letzten Gleichung von der ersten gibt:

$$\lg y_1 - \lg y_2 = k (\lg x_1 - \lg x_2)$$

$$\lg y_1 - k (\lg x_1 - \lg x_2) = \lg y_2$$

Die Zahlenwerte sind folgende:

$$\lg y_1 = \lg 100 = 2$$

$$\lg x_1 = \lg 100 = 2$$

$$\lg x_2 = \lg 50 = 1,69897.$$

$$\text{Also: } 2 - k (2 - 1,69897) = \lg y_2$$

$$2 - 0,30103 k = \lg y_2.$$

Wir haben ohne weiteres die prozentische Menge der in der Flüssigkeit zurückbleibenden Säure nach Abkochen des halben Flüssigkeitsvolums, wenn wir den Numerus zum Logarithmus von der Grösse 2 — 0,30103 k aufschlagen. Die Subtraktion der Menge  $y_2$  von 100 gibt die Menge der überdestillierenden Säure in % der anfänglichen. Auf diese Weise sind die Prozentzahlen für die einzelnen Säuren auf Seite 160 berechnet worden.

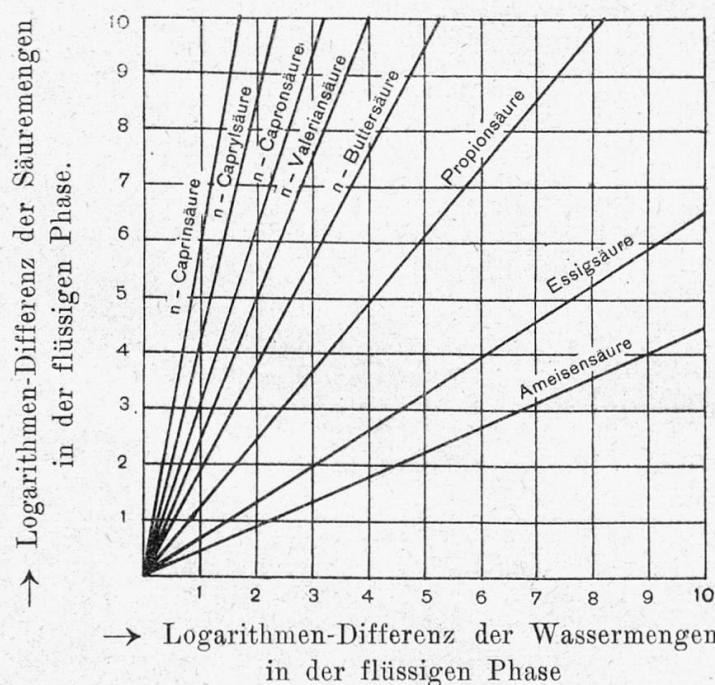
Die Gleichung für 2 aufeinander folgende Messungen, wobei die Wassermengen in der flüssigen Phase  $x_1$  und  $x_2$  sind, lautet für die zurückbleibenden Säuremengen  $y_1$  und  $y_2$ :

$$\frac{\lg y_1 - \lg y_2}{\lg x_1 - \lg x_2} = k.$$

Sie zeigt uns, dass die absoluten Konzentrationen bei diesen Destillationen verdünnter Gemische nicht in Frage kommen, sondern dass es nur auf das prozentische Verhältnis, unabhängig von den absoluten Mengen, ankommt, was *Duclaux* empirisch fand. Statt der komplizierten *Duclaux*-Kurven schlagen wir folgendes einfache graphische Verfahren vor.

### γ) Die graphische Darstellung der Rechnungen.

Man trage die Differenz der Logarithmen der Säuremengen zu Beginn und am Ende der Destillation in der Flüssigkeit, in beliebigem gleichem Masse gemessen, als Ordinaten auf, die Differenz der Logarithmen der Wassermengen zu Beginn und am Ende der Destillation in der flüssigen Phase, in vergleichbarem, beliebigem Masse ermittelt, als Abszissen; man bekommt dann gerade Linien für die reinen Säuren, die die Abszissenachse in einem solchen Winkel schneiden, dass dessen Tangente die Konstante k ist.



Logarithmisches Diagramm  
der Destillation  
verdünnter flüchtiger Fettsäuren.

Die Geraden schneiden in der Abszisse 1 die Ordinaten

für Ameisensäure in Höhe:	0,45
» Essigsäure	» » 0,66
» Propionsäure	» » 1,21
» n-Buttersäure	» » 1,91
» n-Valeriansäure	» » 2,50
» n-Capronsäure	» » 3,08
» n-Caprylsäure	» » 4,27
» n-Caprinsäure	» » 5,46

### δ) Die physikalische Bedeutung der Konstanten und die Grenzen ihrer Gültigkeit.

Wir haben uns gefragt, welche physikalische Bedeutung hat die Konstante k? k ist das Verhältnis der Anzahl Moleküle Säuredampf zur Anzahl

der Moleküle Wasserdampf in jedem Augenblick der Destillation. Die Anzahl der Dampfmoleküle ist nach einem bekannten Satze proportional ihrem Dampfdrucke.  $k$  ist also das konstante Verhältnis der Partialdruckänderung von Säuredampf zu der von Wasserdampf im Destillationsintervall. Solange die Dampfdruckkurve des Säure-Wasser-Gemisches sich mit der Konzentration in der flüssigen Phase bei der Destillation geradlinig ändert, ist die Konstanz erfüllt. Das ist in begrenzten Intervallen der Fall, solange die Löslichkeit des Säuredampfes im flüssigen Wasser zu der des Wasserdampfes in flüssiger Säure sich konstant verhält. Vor allem bei verdünnten Lösungen handelt es sich bei der Dampfdruckausbildung nur um die Löslichkeit des Säuredampfes im reinen Wasser, es verlaufen die Dampfdruckkurven mit steigender Konzentration geradlinig und die Konstanz ist ausgezeichnet erfüllt. Im Maximum oder Minimum der Dampfspannung ändern beide Komponenten ihren Partialdruck im Verlaufe der Destillation überhaupt nicht, in diesen Punkten ist  $k = 1$ , und das Gemisch siedet in konstanter, gleicher prozentischer Zusammensetzung beider Komponenten ab.

Wie die Werte von  $k$  sich mit stark zunehmender Konzentration und damit auch Temperatur ändern, zeigt die folgende Tabelle für *Propionsäure*:

Untersuchtes Konzentrationsgebiet:	Grösse von $k$ :
0,65 bis 0,90 % . . . . .	1,21
10,91 » 12,74 % . . . . .	1,14
12,52 » 14,46 % . . . . .	1,12
16,82 » 17,00 % . . . . .	1,00
21,91 » 25,07 % . . . . .	0,94
29,88 » 34,06 % . . . . .	0,81
38,00 » 46,13 % . . . . .	0,72

e) *Die Gesetzmässigkeit in der homologen Reihe.*

Da die physikalischen Eigenschaften in homologen Reihen sich stetig ändern, ist zu erwarten, dass auch die Partialdruckänderung des Säuredampfes in verdünnten Lösungen und damit der Wert von  $k$  für verdünnte Gemische eine Gesetzmässigkeit zeigt. Folgende Zahlen beweisen das:

Säure	k	Differenz der Werte:		k berechnet aus der Zunahme 0,60 pro C-Atom
		k höhere Säure — k	nächstniedere Säure	
Ameisensäure . .	0,45	—	—	—
Essigsäure . .	0,66	Ausnahme	0,66 Ausgangspunkt für Rechnung	
Propionsäure . .	1,21	0,55	1,26 statt 1,21	
n - Buttersäure . .	1,91	0,70	1,86 » 1,91	
n - Valeriansäure .	2,50	0,59	2,46 » 2,50	
n - Capronsäure . .	3,08	0,58	3,06 » 3,08	
n - Caprylsäure . .	4,27	$0,59 = \frac{1,19}{2}$	4,26 » 4,27	
n - Caprinsäure . .	5,46	$0,59 = \frac{1,19}{2}$	5,46 » 5,46	
Mittel: 0,60				

Auf 1 C-Atom-Zunahme in der homologen Reihe kommt in der Grösse der Konstanten  $k$  für verdünnte Lösungen eine Zunahme von 0,60. Die letzte Spalte der Tabelle zeigt, dass die Uebereinstimmung zwischen rechnerischer Extrapolation aus dem Werte der Essigsäure und zwischen Beobachtung eine befriedigend gute ist. Die Löslichkeit des Säuredampfes in flüssigem Wasser nimmt in der homologen Reihe mit steigender Zahl der C-Atome stark ab, der Säurepartialdruck entsprechend gesetzmässig zu. Starke Löslichkeit des Säuredampfes in der flüssigen Phase setzt den Partialdruck des Gemisches herab. Caprinsäure konnte bei diesen Versuchen nur in 0,0057 %iger Lösung untersucht werden, da sie sehr schwer löslich ist und alle Gesetzmässigkeiten in dieser Form nur für homogene flüssige Phasen, also echte Lösungen, gelten; sie musste, da die Destillate sich an Säure anreichern und feste Säure ausscheiden, heiss titriert werden. Für heterogene, an Säure gesättigte Mischungen kommen besonders einfache Gesetzmässigkeiten heraus, die hier noch nicht diskutiert werden sollen.

Die *Isosäuren* sind, wie Löslichkeitstabellen ausweisen, im allgemeinen weniger wasserlöslich als die normalen Säuren. Es ist zu erwarten, dass ihr Dampfpartialdruck gegenüber dem der normalen Säuren grösser ist und dass damit  $k$  oder das Verhältnis der Dampfdruckänderung Säure zu Dampfdruckänderung Wasser steigt. Das ist der Fall, wie folgende Zahlen ausweisen:

Säure	$k$	Differenz $k$ Isosäure — $k$ normale Säure
n - Buttersäure . . . .	1,91	—
i - Buttersäure . . . .	2,68	0,77
n - Valeriansäure . . . .	2,50	—
i - Valeriansäure . . . .	3,27	0,77

Die Differenz zwischen normaler und Isosäure beträgt in beiden Fällen 0,77 für die Grösse  $k$ . Die Koinzidenz der absoluten Werte ist wohl zufällig, die Differenz wird je nach der Natur der Verzweigung der Isoketten im allgemeinen verschieden gross sein.

Wir können also, wenn wir den Wert von  $k$  für eine einzige Säure einer normalen homologen Reihe in verdünnter wässriger Lösung bestimmt haben, was durch eine einzige Destillation geschehen könnte, das Verhalten der ganzen Reihe bei der Destillation verdünnter wässriger Lösungen vorberechnen. Dies stellt zweifellos einen grossen Fortschritt gegenüber der früheren Empirie dar. Auch im Verhalten der Aenderung der Grösse  $k$  mit stark steigender Konzentrierung und damit steigender Temperatur und in der Lage der ausgezeichneten Maximal-, resp. Minimalpunkte für den Dampfdruck der Gemische der Säuren mit Wasser lässt sich in den homologen Reihen eine Gesetzmässigkeit erkennen, über die in einer späteren Mitteilung mit *J. Magasanik* berichtet werden soll. Die sog. « nichtflüchtigen » Säuren Palmitinsäure und Stearinsäure sind, nach dem Verhalten der ganzen normalen Reihe zu urteilen, besonders stark flüchtig, nur lösen sie sich so wenig im flüssigen Wasser, dass dieses Verhalten praktisch keine Bedeu-

tung für die Destillation hat. Die Flüchtigkeit, die hier zur Betrachtung steht, ist eine Eigenschaft nur der in flüssigem Wasser gelösten Säuremoleküle. Es würde eine interessante Untersuchung sein, die wir uns vorbehalten, das Destillationsverhalten der normalen Fettsäurerreihe im Gemisch mit einer Flüssigkeit zu untersuchen, in der auch die hochmolekularen Säuren, Palmitinsäure und Stearinsäure, löslich sind z. B. in Aether. Untersuchungen in diesem Sinne sind vorbereitet.

Sind mehrere Säuren neben einander in verdünnten wässerigen Lösungen vorhanden, so beeinflussen sich ihre Partialdrucke im Wasserdampfgemisch, wie leicht einzusehen ist, nicht, das *Verhalten ist additiv*, was schon *Duclaux* empirisch ermittelte und was auch nach theoretischen Erwägungen wahrscheinlich ist.

#### 4. Mathematische Beziehungen

##### zwischen den Mengen der in einander löslichen Komponenten in Flüssigkeit und Dampf bei der Wasserdampfdestillation bei konstantem Flüssigkeitsvolum.

Wir haben uns nun auch mit dem quantitativen Verhalten beim Abtreiben flüchtiger Säuren durch Destillation im strömenden Wasserdampf beschäftigt. Diese sog. Wasserdampfdestillation wird im Laboratorium häufig angewendet, da sie für bestimmte Zwecke handlicher erscheint und die Temperatur stets konstant ist. Die physikalischen und mathematischen Grundannahmen für die Berechnung sind dieselben wie bei der bereits abgehandelten « Abkoch-Destillation ». In jedem Augenblicke der Verdampfung ist das Verhältnis der Mengen der Komponenten im Dampf gleich dem Verhältnis der Mengen in der flüssigen Phase. Die beiden Komponenten müssen sich homogen in einander lösen, ist das System heterogen, so ergeben sich interessante Beziehungen, die in einer anderen Arbeit abgehandelt werden. Es gilt ähnlich wie vorher:

$$1. - \frac{dy}{dx} = k \frac{y}{x},$$

wobei bedeuten:  $y$  und  $x$  die Mengen von Säure und Wasser in der Flüssigkeit;  $dy$  und  $dx$  die Mengen von Säure und Wasser, die in jedem Augenblick die Flüssigkeit verlassen, die also verdampfen.

Das Verhältnis  $\frac{dy}{dx}$  ist hier negativ angesetzt, im Gegensatz zur früheren Betrachtung, weil die Menge des Wasserdampfes während der Destillation zunimmt, während die Menge der Säure abnimmt. Die Konstante  $k$  hat dieselbe Bedeutung für verdünnte Lösungen und dieselbe Grösse und Begrenzung wie vorher. Nun sei die Annahme gemacht, dass die flüssige Wassermenge während des Destillationsverlaufes konstant, nämlich  $W$ , bleiben soll; wir treiben also den Dampf durch die verdünnte Säurelösung bei konstantem Flüssigkeitsvolum durch. Dann wird Gleichung 1 zu:

$$2. - \frac{dy}{dx} = k \frac{y}{W}.$$

Die Integration dieser Gleichung ergibt:

$$3. \frac{kx}{W} + \lg y = 2,$$

wobei  $\lg$  der Brigg'sche Logarithmus ist.  $y$  ist die Menge der bei der Destillation in der Flüssigkeit zurückbleibenden Säure in % der ursprünglichen

Gesamtsäure,  $x$  die Menge des durchgetriebenen Wasserdampfes, praktisch durch die Menge des Wassers im Destillat gemessen. Ist  $x = 0$ , d. h. ist noch kein Wasserdampf durchgeleitet, so ergibt die Gleichung, dass  $\lg y = 2$  oder  $y = 100\%$  ist, die Säuremenge zu Beginn der Destillation ist 100 gesetzt. Ist  $x = \infty$ , so wird  $\log y = -\infty$ , oder  $y$  wird 0, d. h. erst nachdem theoretisch unendlich viel Wasser durch das Säuregemisch durchgetrieben ist, ist das Abdestillieren der Säure wirklich quantitativ vollständig erfolgt. Ist  $y = 100$ , d. h. beginnen wir die Destillation mit der Säuremenge 100 in der Flüssigkeit, so wird  $\frac{kx}{W} = 0$  sein oder  $x$  ist 0, d. h. es ist noch kein Wasserdampf durchgeblasen worden. Die Integrationskonstante ist also bei Wahl der angeführten Masseinheiten richtig gewählt.

Für quantitative Bestimmungen eignet sich die Wasserdampfdestillation nicht so gut, wie die Abkochdestillation, da es sehr schwierig ist, das Volum der Flüssigkeit richtig konstant zu halten. Es kommt hier auf gute Einhaltung der absoluten Konzentration an. Dagegen ist das Einhalten einer konstanten Temperatur bei dieser Destillationsart gut möglich.

##### *5. Vergleich zwischen der gewöhnlichen Abkochdestillation und der Wasserdampfdestillation verdünnter Gemische, die sich vollständig lösen.*

Wir haben einen Vergleich zwischen der quantitativen Wirksamkeit des Abdestillierens beim gewöhnlichen Abkochen und beim Wasserdampfdestillieren angestellt. Es sei angenommen, dass das eine Mal durch Abkochen einer bestimmten Wassermenge aus 100 Teilen Flüssigkeit die Säure übergetrieben werde, das andere Mal durch 100 Teile Flüssigkeit so lange Wasserdampf bei konstantem Volum durchgeleitet werde, bis derselbe Prozentsatz an Säure ins Destillat gegangen ist wie beim Abkochen. Die Frage ist, wie viel Wasser muss aus 100 Teilen Flüssigkeit abgekocht und wie viel Wasserdampf muss durch 100 Teile Flüssigkeit durchgetrieben werden, damit die gleiche Menge Säure ins Destillat geht, oder was dasselbe ist, in der flüssigen Phase zurückbleibt. Die verdünnten Lösungen, die verglichen werden, sollen die gleichen Temperaturen ihres Dampfes haben; sie seien zu Beginn der Versuche gleich schwach konzentriert an Säure, die Säuremenge sei 100 gesetzt, so dass die Rückstände resp. Destillate in Prozenten der Gesamtmenge an Säure erhalten werden. Es gilt:

1.  $\lg y = k \lg x + 2 - 2k$  für die Abkochdestillation (vergl. S. 163) und
2.  $\lg y = -\frac{kx'}{W} + 2$  für die Wasserdampfdestillation (vergl. S. 167).

Dabei ist:  $y$  die Menge Säure in der flüssigen Phase in % der Gesamtsäure;  
 $x$  die Menge Wasser, die bei der Abkochdestillation in der flüssigen Phase zurückbleibt;  
 $x'$  die Menge Wasser, die als Dampf durch die Flüssigkeit bei der Wasserdampfdestillation getrieben wird;  
 $k$  die Destillationskonstanten (Werte auf S. 162);  
 $W$  die konstante Wassermenge der flüssigen Phase bei der Wasserdampfdestillation, gleich 100 gesetzt.

Damit im Rückstand nach der Destillation die gleiche Säuremenge aus der gleichen ursprünglichen Säuremenge vor der Destillation zurückbleibt resp. überdestilliert, muss  $\lg y$  in beiden Gleichungen gleich gross sein, also auch:

$$3. k \lg x + 2 - 2k = -\frac{kx'}{100} + 2, \text{ oder}$$

$$k \lg x + \frac{kx'}{100} = 2k, \text{ oder}$$

$$4. \lg x + \frac{x'}{100} = 2.$$

$x$  ist die Menge flüssigen Wassers, die beim Abkochen zurückbleibt; da die Ausgangsmenge 100 für flüssiges Wasser war, destillieren  $(100 - x)$  Wasser über, die wir mit  $x'$ , genau wie bei der Wasserdampfdestillation, bezeichnen.

Es ist  $100 - x = x'$  oder  $x = 100 - x'$  und Gleichung 4 wird zu:

$$5. \lg (100 - x') + \frac{x'}{100} = 2$$

$x'$  ist nun die Wasserdampfmenge, die beim Abkochen aus 100 Teilen flüssigen Wassers durch direktes Sieden entfernt und die beim Wasserdampfdestillieren als Dampf durch 100 Teile Flüssigkeit, die konstant bleiben, durchgetrieben wird. Die Rechnung ergibt, dass  $x = 86,285\%$  wird. In der Gleichung 5 ist die Konstante  $k$  herausgefallen; die Wirksamkeit beider Destillationsarten ist also in verdünnten Lösungen bei gleicher Temperatur *völlig unabhängig von der Natur der Säuren*. Wird weniger als 86,29% der Flüssigkeit aus 100 Teilen Gemisch abgekocht, oder weniger als 86,29 Teile Wasserdampf durch ein konstantes Flüssigkeitsgemisch von 100 Teilen durchgetrieben, so geht bei vergleichbaren Dampfmengen bei der Wasserdampfdestillation mehr Säure über; mehr als 86,29% Dampftreibung lässt die Abkochdestillation wirksamer werden. Ist die Konstante  $k = 1$ , so gehen bei 86,29% Dampftreibung auch 86,29% der anfänglichen Säuremenge bei beiden Destillationsarten über; ist  $k$  grösser als 1, so geht mehr als 86,29% der ursprünglichen Säure ins Destillat (z. B. bei  $k = 1,5$  schon 94,92%); ist  $k$  kleiner als 1, so geht weniger als 86,29% der Säure in den Dampf (z. B. bei  $k = 0,5$  nur 62,97%). Beim Wasserdampfdestillieren braucht man theoretisch unendlich grosse Mengen Dampf, um aus einem konstanten Flüssigkeitsvolum alle Säure überzutreiben; beim Abkochen genügt selbstverständlich das Verdampfen des gesamten endlichen Flüssigkeitsvolums. Für alle Rechnungen ist Voraussetzung, dass die Temperatur des Dampfes bei beiden Destillationsarten dieselbe ist, was für verdünnte Lösungen richtig ist. Der organische Chemiker, der rasch möglichst viel flüchtige Stoffe übertragen, aber nicht vollkommen quantitativ arbeiten will, arbeitet schneller mit der Wasserdampfdestillation, wobei er ausserdem Ueberhitzungen und damit Zersetzung labiler Substanzen vermeidet; die Temperatur bleibt  $100^\circ$  und steigt nicht wie beim Abkochen sich stark konzentrierender Mischungen. Der quantitativ arbeitende Analytiker, der die flüchtigen Stoffe einzeln rechnerisch ermitteln und exakte Ergebnisse erhalten will, arbeitet häufig vorteilhafter in verdünnten Lösungen nach der Methode des Abkochens.

### 6. Die gewöhnliche Destillation bei verminderter Druck (Vakuumdestillation).

Es wurden auch vorläufige Versuche mit der *Vakuumdestillation* verdünnter Säuren angestellt. Nach diesen Messungen, die noch ergänzt werden müssen, hat Essigsäure bei 25 bis 30° und 14 mm Druck die Konstante 0,287 statt 0,657 beim Kochen unter Atmosphärendruck. Es gehen also beim Abdestillieren eines verdünnten Essigsäure-Wassergemisches auf die Hälfte beim Siedepunkt des Gemisches unter Atmosphärendruck 36,59 % der Essigsäure ins Destillat, im Vakuum bei 25 bis 30° nur 18,04 % der ursprünglichen Säuremenge. Um bei ca. 25° im Vakuum die Essigsäure auf 1 % ihrer ursprünglichen Menge abzutreiben, ist 23 Mal je die Hälfte des Anfangsvolums abzudestillieren, bei Atmosphärendruck unter dem normalen Siedepunkt erreicht man den gleichen Effekt schon mit 10 Destillationen. Oder, um nur 1 % der ursprünglichen Säure im flüssigen Rückstand zu behalten, sind von 100 cm<sup>3</sup> Ausgangsvolum im Vakuum 98,41 cm<sup>3</sup>, beim Siedepunkt unter Atmosphärendruck 90,93 cm<sup>3</sup> abzutreiben. Auch diese Versuche werden von uns fortgesetzt werden. Die geringere Grösse des Konstanten  $k$  bei der Vakuumdestillation erklärt sich physikalisch aus der grösseren Löslichkeit des Säuredampfes in der Flüssigkeit bei niederer Temperatur.

### 7. Die praktischen Bestimmungen.

Für die Apparatur bei den Destillationen sind keine besonderen Abmessungen vorzuschreiben. Die einzige Forderung, die erfüllt sein muss, ist, dass keine Kondensation von Dämpfen an den Glasteilen bis zum Kühler eintreten darf. Der Dampf soll möglichst trocken sein; denn jeder kondensierte Flüssigkeitstropfen hält Säuredampf zurück, wodurch das quantitative Ergebnis, dessen Berechnung vollkommen trockenen Dampf zur Voraussetzung hat, gestört wird. Die Gefäße dürfen also nicht zu gross sein, sie müssen dem Flüssigkeitsinhalt in bezug auf die Grösse angepasst sein. Alle Aufsätze sind, falls es sich um getrennte Berechnung der einzelnen Säuren handelt, prinzipiell zu verwerfen. Sie machen quantitative Ermittlungen unmöglich. Ist ein Mitreissen nichtflüchtiger Säuren, die in grosser Menge vorhanden sein können, zu befürchten, und hält man aus diesem Grunde für gewisse Mischungen einen Destillationsaufsatz für unentbehrlich, so empfiehlt es sich, erst mit viel Wasserdampf und unter Verwendung eines Aufsatzes praktisch vollständig die flüchtigen Säuren überzutreiben und die verdünnten Destillate nachher durch nochmalige Destillation ohne Aufsatz quantitativ zu untersuchen. Uebrigens ist die Gefahr des Mitreissens z. B. von Milchsäure auch ohne Aufsatz, wenn nur verdünnte Lösungen vorliegen und die Milchsäure frei von Anhydrid ist, nicht gar so gross. Wir fanden:

Für reine Essigsäure in verdünnter Lösung:  $k = 0,657$ .

Für ein Gemisch: 0,55 % Milchsäure, 0,29 % Essigsäure:  $k = 0,696$ .

Die Differenz würde also beim Abdestillieren auf die Hälfte des ursprünglichen Volums 1,7 % der Gesamtmenge der Essigsäure betragen, also

bei einem ursprünglichen Gehalte der Lösung von 2 % Essigsäure 0,034 %, was innerhalb der Versuchsfehler liegt. Immerhin kann bei konzentrierteren Milchsäurebeimischungen und bei Verschiebung der gegenseitigen Mengenverhältnisse der Fehler merkbar werden. Es hilft dann der oben vorgeschlagene Umweg. Die zu destillierenden Mischungen dürfen ferner nicht so grosse Mengen von nichtflüchtigen Nebensubstanzen haben, dass der Siedepunkt wesentlich über dem der verdünnten Lösungen liegt, wodurch das Dampfdruckverhalten geändert würde.

Die flüchtigen Säuren gehen in verdünnten wässerigen Lösungen unabhängig von einander ins Destillat, weil ihr Partialdruck additiv ist, es bleiben z. B. von Essigsäure beim Abdestillieren des Volums auf die Hälfte jedesmal 63,41 % im Rückstand, 36,59 % gehen ins Destillat, von Buttersäure bleiben bei der gleichen Destillation 27,23 % im Rückstand und 72,77 % gehen in den Dampf. Die Zahlen auf Seite 158, 159 und 160 geben über diese Verhältnisse Aufschluss. Diese Gesetzmässigkeit schafft durchsichtige Verhältnisse, die am besten an einem Beispiele erörtert werden.

*a) Die Bestimmung der flüchtigen Säuren im Süssgrünfutter.*

Im Süssgrünfutter handelt es sich im wesentlichen um die Bestimmung von Essigsäure neben Buttersäure. Wir konnten auch eine Spur Valeriansäure nachweisen, die aber unter 0,001 % des frischen Futters blieb. Propionsäure war nicht nachzuweisen, Ameisensäure nur in Mengen von 0,01 bis 0,02 %. Beim Kochen bei konstantem Volum, also am Rückflusskühler, entsteht wahrscheinlich keine neue Säuremenge, wenigstens wurde der Gesamttiter mehrerer Proben durch 5- bis 6-stündiges Kochen ihres wässerigen Auszuges am Rückflusskühler nicht geändert. Immerhin ist Süssgrünfutterextrakt ein so kompliziertes und vor allem von Fall zu Fall variables Gemenge, dass wir nichts generell für alle Proben aussagen können. Beim Abkochen bestimmter Wassermengen des Extraktes mit den dadurch bedingten Konzentrationsänderungen wird die Möglichkeit einer Verschiebung eines so komplizierten Gleichgewichtes, wie es zwischen Wasser, freien Säuren, ihren Ammonsalzen, den Eiweissen etc. besteht, wahrscheinlicher. Herr Kollege *P. Liechti* machte uns darauf aufmerksam, dass nach seinen Beobachtungen die Hydrolysen, jedenfalls von Animonsalzen, häufig eine störende Rolle spielten. Das ist unter Umständen der Fall, es würden sich mehrere Wege anbieten, hier einen Einblick zu erhalten. Es müssten die Destillationskonstanten bei Gegenwart von Ammonsalzen und Eiweisskörpern ermittelt werden, man könnte vor allem das Verhalten bei Vakuumdestillation und gewöhnlicher Destillation vergleichen, man könnte bestimmte Zusätze von flüchtigen Säuren zu entsäuerten Siloextrakten machen etc. Wir wollen uns hier darauf beschränken, wie es allgemein üblich ist, die durch Wasserdampf abtreibbaren Säuren als *freie*, flüchtige Säuren anzusehen und nur die Trennung der so definierten freien flüchtigen Säuren rechnerisch durchführen. Die schärfere Fassung der recht kompli-

zierten Gleichgewichte in den Extrakten wird in späteren Untersuchungen geschehen.

Unser Verfahren, das sich an das übliche Verfahren möglichst anschliesst, damit die Werte überhaupt vergleichbar werden, ist folgendes:

200 cm<sup>3</sup> Süssgrünfutterextrakt (20 g frisches Futter mit Wasser ausgezogen und auf das Volum 200 gebracht) werden 3 Mal ohne Destillationsaufsatz auf die Hälfte abdestilliert, indem jedesmal nach einer Destillation wieder auf 200 aufgefüllt wird. Wir wollen durch Wiederauffüllung vor allem unnötige Konzentrierung und Erhöhung des Siedepunktes über den des Wassers vermeiden und immer wieder möglichst gleiche Konzentrationsverhältnisse schaffen. Die allgemeine Gleichung:<sup>1)</sup>

$$\frac{\lg y_1 - \lg y_2}{\lg x_1 - \lg x_2} = k \text{ (vergl. S. 164)}$$

liefert für die Destillation auf die Hälfte nach Einsetzung der Werte:

$$\lg y_1 = \lg 100 = 2; \lg x_1 = \lg 200 = 2,30103; \lg x_2 = \lg 100 = 2$$

die Gleichung:

$$\frac{2 - \lg y_2}{2,30103 - 2} = k \text{ oder: } \lg y_2 = 2 - 0,30103 k.$$

Die Einsetzung des Wertes von k ergibt, dass von Essigsäure jedesmal 63,41 %, von Buttersäure nur 27,23 % in der restierenden Flüssigkeit bleiben. Da in den Süssgrünfutterproben nie mehr als 0,5 % Buttersäure insgesamt beobachtet wurden, ist nach der 3. Destillation nur noch maximal 0,014 % Buttersäure vorhanden; der Rückstand, der noch zehn Mal verdünnt ist, ist mit 0,001 % Buttersäure praktisch frei von Buttersäure. Die noch vorhandene Essigsäure lässt sich aus der Titration der 3. Fraktion berechnen, die 36,59 % der noch vorhandenen Essigsäure darstellt. Es ist also die Titration der 3. Fraktion multipliziert mit  $\frac{63,41}{36,59}$  gleich der im Rückstand noch vorhandenen Essigsäure. Ein Beispiel soll die Sache veranschaulichen:

*Süssgrünfutter von Dr. O. Binswanger, Kreuzlingen.*

20 g frisches Futter wurden mit Wasser extrahiert und auf 200 cm<sup>3</sup> gebracht. 3mal je 100 cm<sup>3</sup> aus 200 cm<sup>3</sup> unter jeweiligem Wiederauffüllen abdestilliert.

Fraktion	Destillat	Rückstand	Uebergegangen in % der jeweils vorhand. Gesamtmenge
1. Fraktion . . .	8,16 cm <sup>3</sup> $\frac{n}{20}$	10,49 cm <sup>3</sup> $\frac{n}{20}$	43,75 %
2. Fraktion . . .	4,20 » »	6,29 » »	40,04 »
3. Fraktion . . .	2,30 » »	3,99 » »	36,57 »
Rest: $\frac{2,30 \cdot 63,41}{36,59} = 3,99$	» »		
<i>Summe</i> 18,65 cm <sup>3</sup> $\frac{n}{20}$			

<sup>1)</sup> y<sub>1</sub> Säuremenge in cm<sup>3</sup> titrierter Lauge zu Beginn, y<sub>2</sub> Säuremenge im gleichen Masse am Ende jeder Destillation in der zurückbleibenden Flüssigkeit; x<sub>1</sub> und x<sub>2</sub> Volum der zurückbleibenden Flüssigkeit am Anfang und Ende jeder Destillation.

Wir sehen, dass die 1. Fraktion Essigsäure und Buttersäure enthält; denn bei reiner Essigsäure würden 36,59 %, bei reiner Buttersäure 72,77 % übergegangen sein. Auch die 2. Fraktion enthält noch Buttersäure, erst die 3. Fraktion ist frei von Buttersäure, sie ist reine Essigsäure.

Der *Rückstand* jeder Fraktion (die Zahlen der 3. Spalte) setzt sich aus Essigsäure und Buttersäure, solange es sich um verdünnte Lösungen handelt, wie folgt quantitativ zusammen.

Es sei:  $E$  die Anzahl  $\text{cm}^3 \frac{n}{20}$  Essigsäure insgesamt im Extrakt;  
 $B$  » » » » Buttersäure » » » »

$$1. \text{ Fraktion: } 0,6341 E + 0,2723 B = \text{cm}^3 \frac{n}{20} \text{ Säure des 1. Rückstandes}$$

$$2. \quad \text{»} \quad 0,6341^2 E + 0,2723^2 B = \text{»} \quad \text{»} \quad \text{»} \quad 2. \quad \text{»}$$

$$3. \quad \text{»} \quad 0,6341^3 E + 0,2723^3 B = \text{»} \quad \text{»} \quad \text{»} \quad 3. \quad \text{»}$$

oder:

$$\begin{aligned} 1. \quad 0,6341 E + 0,2723 B &= 10,49 \\ 2. \quad 0,4021 E + 0,0741 B &= 6,29 \\ 3. \quad 0,2550 E + 0,0202 B &= 3,99 \end{aligned}$$

Den Gleichungen wird genügt durch die Werte:

$$E = 14,97 \text{ cm}^3 \frac{n}{20} \text{ Essigsäure und } B = 3,68 \text{ cm}^3 \frac{n}{20} \text{ Buttersäure.}$$

Die ersten beiden Gleichungen eignen sich am besten zur Berechnung, die 3. Gleichung kann zur Kontrolle dienen.

Auf ursprüngliche Substanz (frisches Süssgrünfutter) berechnet, hätten also vorgelegen:

$$0,225 \% \text{ Essigsäure und } 0,081 \% \text{ Buttersäure.}$$

Daneben war 0,530 % Milchsäure vorhanden.

Es ist ein leichtes, eine grössere Anzahl von gemischten flüchtigen Säuren zu bestimmen; man muss dann nur entsprechend zahlreiche Fraktionen berechnen.

Wir haben in der angegebenen Weise eine Anzahl von Süssgrünfutterproben analysiert und fanden:

#### Säuregehalt von 8 Süssgrünfutterproben.

(Durch  $\text{H}_2\text{O}$  — abtreibbare Säure als freie Säure angenommen.)

Probe	Herkunft	Milch-säure	Essig-säure	Butter-säure
1.	1. Schnitt von Gebrüder <i>Bucher</i> , Buholz-Inwil . . .	0,91 %	0,29 %	keine
2.	2. » » » » » . . .	1,20 »	0,26 »	»
3.	Siloprobe aus gr. ssem Silo von Gebr. <i>Boog</i> , Kemmaten	1,42 »	0,64 »	»
4.	» » kleinem » » » » . . .	1,22 »	0,29 »	»
5.	Silofutter aus Aufhäusern bei Märstetten . . . .	0,35 »	0,26 »	0,12 %
6.	Silofutter von <i>Bäumlin</i> , Rotenhausen . . . .	0,53 »	0,30 »	0,27 »
7.	Silofutter aus Maisstengeln, <i>Studler</i> , Wettingen . . .	1,73 »	0,45 »	keine
8.	Silofutter von Dr. <i>O. Binswanger</i> , Kreuzlingen . . .	0,53 »	0,23 »	0,08 %

Die Variationen in den Säurezahlen sind bedeutende, doch sei hier nicht auf deren nähere Diskussion eingetreten, da es sich lediglich um die Bestimmungsmethode handelt.

*β) Die Bestimmung der flüchtigen Säuren im Weine.*

Interessant wird es sein, Anwendungen für die Bestimmungen der flüchtigen Säuren im Weine zu machen.

a) Eine ältere Vorschrift verlangt, dass man  $100 \text{ cm}^3$  Wein auf  $30 \text{ cm}^3$  abdestillieren, das Destillat titrieren und durch Multiplikation mit 2 die Gesamtmenge der flüchtigen Säuren errechnen soll. Es ist leicht nachzurechnen, wie viel von der Essigsäure, als die berechnet wird, tatsächlich bei  $100^\circ$  übergeht. Es gilt:

$$\frac{\lg y_1 - \lg y_2}{\lg x_1 - \lg x_2} = k$$

$$y_1 = 100; x_1 = 100; x_2 = 30; k = 0,657 \text{ also:}$$

$$\frac{2 - \lg y_2}{2 - 1,47712} = 0,657$$

$$\frac{2 - \lg y_2}{0,52288} = 0,657$$

$$2 - 0,657 \cdot 0,52288 = \lg y_2$$

$$45,34\% = y_2$$

Es bleiben  $45,34\%$  der Essigsäure in den  $30 \text{ cm}^3$  zurück oder es gehen  $54,66\%$  der Essigsäure über. Angenommen wird, dass  $50\%$  der Säure übergehen. Man müsste also bei Einhaltung der Destillationsvorschrift mit 1,829 statt mit 2 multiplizieren, oder wenn man auf der Multiplikation mit 2 beharren will, wären  $65,18 \text{ cm}^3$  statt  $70 \text{ cm}^3$  abzudestillieren. Selbstverständlich muss man ohne Aufsatz destillieren, sonst werden die Resultate unkontrollierbar.

b) Eine andere Vorschrift verlangt, dass man  $50 \text{ cm}^3$  Wein auf  $25 \text{ cm}^3$  eindampfen und Wasserdampf durchtreiben soll, bis  $200 \text{ cm}^3$  übergegangen sind. Hier zeigen unsere Rechnungen, dass das Verfahren quantitativ arbeitet. Unter der Annahme, dass nur Essigsäure vorliegt und dass zuerst die Volumverminderung und dann das Durchtreiben des Dampfes bei konstantem Volum von  $25 \text{ cm}^3$  eintritt, berechnet sich, dass nur  $0,0016\%$  der ursprünglichen Gesamtessigsäure zurückbleibt.

Es liessen sich noch viele Beispiele durchrechnen. Die Theorie lässt sich mit Leichtigkeit auf die Destillation anderer Gemische, vor allem auch der heterogenen, übertragen. Es liessen sich ferner genaue quantitative Versuche z. B. über die Zusammensetzung der flüchtigen Säuren in Butter, Käse etc. durchführen. Solche Versuche sowie Erweiterungen der Theorie sind geplant. Die Destillation der flüchtigen Säuren war bisher eine heikle analytische Angelegenheit, an die man sich nur mit theoretischem Misstrauen heranwagte, nach Durcharbeitung der physikalischen Grundlagen erscheint die quantitative Destillation als ein theoretisches Vergnügen.

## Neuere Gesichtspunkte für die Beurteilung von Futtermitteln.

Von Dr. E. Ritter, Bern.

Die *Lecksucht* und *Knochenbrüchigkeit* oder *Knochenweiche* sind Krankheiten, die bei unsren landwirtschaftlichen Nutztieren, namentlich beim Rindvieh, viel stärker verbreitet sind, als gemeinhin angenommen wird. Versuche und Ueberlegungen aus neuester Zeit haben über Ursache und Verlauf genannter Krankheitserscheinungen eine erheblich bessere Einsicht gebracht. Das gestattet, dem Uebelstand nun mit grösserem Erfolg entgegenzutreten. Es ist unserer agrikulturchemischen Anstalt in Bern schon wiederholt gelungen, auf verhältnismässig einfachem Wege ganze kranke Viehbestände wieder zur normalen Gesundheit zu bringen. Da die *chemische Beurteilung der Futtermittel* eine fundamentale Bedeutung besitzt, so ist der Angelegenheit von Seite der Agrikulturchemikerkreise gebührende Aufmerksamkeit zu schenken.

Der Grund der genannten Krankheiten liegt in einem *unrichtigen Mineralstoffwechsel*. Die neue Einsicht liegt nun namentlich darin, dass es sich nicht nur um die absoluten den Tieren mit dem Futter zugeführten Mineralstoffmengen handelt, sondern dass eine ebenso wichtige Rolle das *Mischungsverhältnis* spielt, und in dieser Beziehung handelt es sich namentlich um das Verhältnis der sauren und alkalischen Bestandteile zueinander.

Als oberster Grundsatz gilt, dass die *zugeführte Nahrung mehr alkalische als saure Bestandteile enthalten muss*. Vergleichen wir die mit der Nahrung eingenommenen mit den durch Kot und Harn ausgeschiedenen Mineralstoffen wachsender Tiere, so werden wir gewahr, dass der im Körper zurückbleibende Teil aus einem ziemlich stabilen Gemisch von Basen und Säuren besteht, wobei ein erheblicher Ueberschuss der erstern über die letztern zu konstatieren ist.

Die grundlegenden Erkenntnisse über den Mineralstoffbedarf hat, wie *Ragnar Berg* (Die Nahrungs- und Genussmittel, 1913) mit Recht hervorhebt, *Ernst Salkowski* gebracht (Virchows Arch. 1871, Band 53). Die Tragweite der bezüglichen Untersuchungen hat man sonderbarerweise erst in neuester Zeit erkannt.

*Salkowski* kommt zu dem Ergebnis, dass Chlor stets an K oder Na gebunden und fast ausschliesslich durch die Nieren ausgeschieden wird und dass Phosphor- und Schwefelverbindungen (Eiweissstoffe) der Nahrung, soweit sie nicht im Organismus zum Aufbau dienen, nahezu vollständig zu Phosphorsäure und Schwefelsäure oxydiert werden, dass weiter auch diese Säuren zu ihrer Ausscheidung durch den Darm oder die Nieren an anorganische Basen gebunden sein müssen. Es ist nun fernerhin zu beachten, dass auch die im Tierkörper entstehenden organischen Säuren wie die Fettsäuren und die namentlich bei Verabreichung von rohfaserreichen Stoffen bei bestimmten Tieren in sehr grosser Menge entstehende Hippursäure und ausserdem die mit der Nahrung zugeführten im Pflanzenfresserorganismus

nicht oxydierbaren organischen Säuren wie die Oxalsäure usw. durch Basen gesättigt werden müssen.

Sind nun die Basen in ungenügender Menge vorhanden, so beginnen die Schädigungen. Es tritt allerdings auch noch Ammoniak zur Säurebindung in die Lücke. Das deutet aber schon auf krankhafte Erscheinungen hin. Im übrigen werden die dem Organismus schädlichen Ammoniaksalze rasch in den unschädlichen Harnstoff umgewandelt. Die Harnstoffbildung lässt beim Pflanzenfresser sehr wenig, beim Fleischfresser etwas mehr Ammoniak für die Neutralisation der Säuren übrig.

Wie *J. Ibele* (Vorläufiger Bericht über die chemische Zusammensetzung des Heues in Bezug zur Lecksucht und Knochenbrüchigkeit des Rindes; Landw. Jahrbuch für Bayern 1916, S. 183) darlegt, erfolgt normalerweise im Körper des Pflanzenfressers eine Trennung:

1. In die Gruppe der Alkalien (Kali, Natron) mit Chlor und Schwefelsäure, die sich im Harn abscheiden, und
2. in die Gruppe der Erdalkalien (Kalk, Magnesia), die mit Phosphorsäure im Kot ausgeschieden werden.

Damit diese Trennung vor sich gehen kann, müssen in jeder Gruppe die Basen im Ueberschuss vorhanden sein. Dabei ist zu beachten, dass die Alkalien die Erdalkalien zum Teil ersetzen können, nicht aber umgekehrt die letztern die erstern.

Bei entsprechendem Mangel werden *Kalk*, *Phosphorsäure* und unter Umständen auch *Natron* den *Knochen* entnommen. Das verursacht eine Verkümmernung und Missbildung derselben. Die Folge ist *Knochenbrüchigkeit* oder *Knochenweichheit*. *Mangel* und *abnormales Mengenverhältnis der Alkalien* haben namentlich auf das Blut schädigenden Einfluss. Verdauungsstörungen und *Lecksucht* sind die Folge.

Wie *Zuntz* hervorhebt (Physiologische Bedeutung des nach Witterung und Boden wechselnden Mineralstoffgehaltes der Futtermittel; Jahrbuch der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft, 1912, S. 570), spielt in der Blutbahn der *osmotische Druck* eine wesentliche Rolle. Die Nieren halten denselben immer genau auf derselben Höhe. Dabei wird nicht nur das im Uebermass zugeführte Salz ausgeschieden, sondern mit ihm auch noch ein Teil der andern im Blut vorhandenen Salze. Ist nun ein zur Fütterung gelangendes Heu sehr reich an Kali und arm an Natron, so wird nicht nur ersteres zum Teil aus der Blutbahn ausgeschieden, sondern auch das ohnehin schon in zu geringen Mengen anwesende Natron. *Bunge* (Lehrbuch der physiologischen und pathologischen Chemie, 4. Auflage, 1898, S. 100) hat schon längst das bei den Pflanzenfressern auftretende *Kochsalzbedürfnis* aus derartigen Gesichtspunkten erklärt. Durch das Chlornatrium kann nicht nur das fehlende Natrium ersetzt, sondern auch ein Teil des überschüssigen K ausgeschieden werden, und der *Hauptzweck der NaCl-Aufnahme* scheint darin zu liegen, überschüssiges Kali aus der Nahrung unschädlich zu machen.

Wir können im allgemeinen als Grundsatz angeben, dass *Lecksucht erregendes Heu* durch eine *geringe Alkalialkalescenz* ausgezeichnet ist, und dass die *Knochenbrüchigkeit* in erster Linie durch den *Mangel an Kalk oder Phosphorsäure* oder *beiden zusammen* hervorgerufen wird.

Wenn die Phosphorsäure gegenüber dem Kalk im Ueberschuss vorhanden ist, so kann das Anlass zu bedeutenden Alkaliverlusten und somit zur Lecksucht geben. Aus diesem Grunde kann *neben Knochenbrüchigkeit auch Lecksucht bestehen*. Da Natronmangel, wie wir oben gesehen haben, auch aus dem Vorrat in den Knochen gedeckt werden kann, so kann auch durch diesen Mangel *Knochenbrüchigkeit* entstehen.

Dass nebst dem geforderten bestimmten Mischungsverhältnis der zugeführten Mineralstoffe die absoluten Mengen ihre Bedeutung beibehalten, ist klar. Es handelt sich in letzterer Beziehung praktisch besonders um *Kalk, Phosphorsäure und Natron*. Bei mangelhaft zusammengesetztem Futter können diese ersetzt werden durch Verabreichen von Schlämmkreide, phosphorsaurem Futterkalk und Kochsalz. Dabei ist darauf zu halten, dass keine grössern Ueberschüsse dieser Salze verabreicht werden, da sonst nebst dem Auftreten anderer Nachteile die Nieren nach und nach dauernd geschädigt werden können.

Da die besprochenen Krankheiten in erster Linie beim Rindvieh Verbreitung und Bedeutung haben und die Hauptnahrung desselben Gras bzw. Dürrfutter ist, so fällt der chemischen Zusammensetzung dieses Futters die Hauptbedeutung zu. Letztere ist abhängig von der Gestaltung der Niederschläge, besonders aber von der Beschaffenheit des Bodens bzw. der Art der Düngung. Unser Einfluss beschränkt sich fast ausschliesslich auf die *Gestaltung der Düngung*. Recht anschaulich geht der Einfluss der letztern aus den beiden Tabellen I und II hervor. Sie beziehen sich auf einen von Hrn. Dr. P. Liechti und dem Referenten angelegten Feldversuch in Liebefeld-Bern, bei dem zu einem besondern, hier nicht in Betracht fallenden Zwecke extreme Verhältnisse mit einbezogen wurden.

*Gesamtjahresdüngung und Mineralstoffgehalte der Jahresernte  
pro 1915.*

Tab. I.

5. Versuchsjahr.

Versuch	Düngung in kg pro ha			% Gehalt der Trockensubstanz						
	N	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Cl	SO <sub>3</sub>	
I	0	0	0	2,08	0,06	2,03	0,57	0,15	0,68	0,63
II	0	1236	160	4,81	0,13	1,65	0,33	2,09	0,45	0,95
III	120	1236	162	4,66	0,07	1,10	0,28	1,80	0,50	0,97
IV	240	1236	164	5,10	0,09	0,89	0,30	2,09	0,47	0,96
V	400	1236	166	5,68	0,08	0,92	0,30	1,80	0,47	0,84

Tab. II. 100 g Heutrockensubstanz enthalten Milligramm-Aequivalente:

Versuch	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Cl	SO <sub>3</sub>	Alkali-alkalescenz	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Erdalkalialkalescenz	Gesamtalkalescenz
I	44,44	2,29	4,31	16,91	25,51	69,19	27,08	26,39	69,88	95,39
II	101,97	3,65	58,83	11,31	35,48	58,35	16,67	40,03	34,99	70,47
III	98,54	1,97	50,85	12,44	37,22	37,41	13,64	40,92	10,13	47,35
IV	106,94	2,84	58,83	11,71	39,24	30,35	14,19	40,33	4,21	43,45
V	119,24	2,06	50,85	11,86	58,59	31,28	14,63	36,40	9,51	68,10

Aus den vorausgegangenen Auseinandersetzungen ergibt sich zusammenfassend, dass bei der Beurteilung eines Futtermittels in Rücksicht auf die erwähnten Krankheiten namentlich folgende Gesichtspunkte in Betracht fallen:

- Prozentsatz des enthaltenen Kalkes und der Phosphorsäure,
- Mengenverhältnis zwischen Kali und Natron,
- Alkali-, Erdalkali- und Gesamtalkalescenz,
- Gehalt an Rohfaser und Eiweissstoffen.

Bei der Beurteilung von Lecksucht- und Knochenbrüchigkeitsfällen ist auch das neben dem Gras bezw. Heu verabreichte Futter in Rechnung zu ziehen. Namentlich spielen hier ganz einseitig wirkende Produkte oft eine erhebliche Rolle. Die Cerealien sind z. B. durch eine sehr geringe Erdalkaliakalescenz ausgezeichnet, Melasse weist eine grosse Alkaliakalescenz auf. Eiweissreiche Futtermittel geben bei Pflanzenfressern Anlass zur Bildung grosser Mengen Schwefelsäure.

Um Fehlschlüsse möglichst zu vermeiden, ist auch zu beachten, dass Heu und Emd oft recht verschiedenen Mineralstoffgehalt besitzen. Wegen der vorkommenden Bodenungleichheiten ist auf eine rationelle Probenahme zu achten. Ernährungsstörungen sind vielfach die Folge schlechter Wasserversorgung.

Es ist schliesslich zu beachten, dass im gleichen Viehstand die Krankheiten in erster Linie bei wachsenden, tragenden und milchenden Tieren auftreten.

Im nachstehenden sollen aus unserem Versuchsmaterial nur zwei Beispiele kurz dargelegt werden. Ein eingehendes Eintreten auf den Gegenstand wird in besonderer Veröffentlichung durch Herrn Dr. P. Liechti und den Referenten erfolgen.

### 1. Beispiel: Im Sensebezirk (Kt. Freiburg).

Sämtliche frisch auf den betreffenden Hof gekommenen 20 Stück Rindvieh wurden mehr oder weniger stark krank, so dass 7 Tiere geschlachtet werden mussten.

Aufschluss über die Zusammensetzung des Dürrfutters hinsichtlich der Mineralstoffe geben nachstehende zwei Tabellen, III und IV.

Tab. III. Gehalt der Trockensubstanz des Dürrfutters an Mineralstoffen.

	Heu %	Emd %
K <sub>2</sub> O . . . . .	2,67	2,40
Na <sub>2</sub> O . . . . .	0,23	0,37
CaO . . . . .	1,01	1,75
MgO . . . . .	0,42	0,72
Cl . . . . .	0,48	0,33
SO <sub>3</sub> . . . . .	0,22	0,33
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	0,68	0,87

Tab. IV. 100 g Dürrfuttertrockensubstanz enthalten Milligramm-Aequivalente:

	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Cl	SO <sub>3</sub>	Alkali-alkaliescenz	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Erdalkalialkalescenz	Gesamtalkaliescenz
Heu . .	56,69	7,42	12,89	5,59	45,63	35,98	20,83	28,80	28,01	73,64
Emd . .	50,85	12,06	9,31	8,34	45,26	62,41	35,47	36,65	61,22	106,48

Betrachtet man nur die prozentische Zusammensetzung der beiden Dürrfutter für sich, so fällt nichts Abnormes auf. Namentlich weisen die Gehalte an Kalk und Phosphorsäure und das Verhältnis zwischen Kali und Natron Werte auf, wie sie auch nicht zu beanstandende Dürrfuttertrockensubstanzen zeigen. Hier in Betracht fallende abnormale Werte für Eiweiss und meist auch Rohfaser kommen bei Grasdürrfutter ohnehin nicht vor. Daher konnten sie ausser acht gelassen werden. Aus der Tabelle IV ergibt sich jedoch, dass das Heu eine auffallend niedrige Erdalkalialkalescenz besitzt. In dieser Beziehung konnte es Anlass zu Knochenbrüchigkeit geben. Die Alkalialkalescenz würde für sich genügen. Mit Rücksicht aber auf die niedrige Erdalkalialkalescenz, für welche sie als Ersatz teilweise eintreten kann, muss sie als zu niedrig erscheinen und kann so zu Lecksucht Anlass geben. Beim Emd sind diese Aussetzungen nicht zu machen.

Es wurde nun folgendes angeordnet:

Starke Kalkdüngung, Düngung mit Thomasmehl und Kali, letzteres nicht in Form von Kalisalz, sondern entweder in Form von Holzasche oder Gölle. Für die Tiere wurde eine tägliche Gabe von Rübenmelasse vorgeschrieben und zwar sollte an das ausgewachsene Vieh pro Tag und 1000 kg Lebendgewicht 1 kg verabreicht werden. Zu grosse Melassemengen dürfen nicht gegeben werden, da sonst Schädigungen auftreten. Ferner wurde die Fütterung von Kleeheu angeraten. Den Tieren durfte nicht mehr, wie es bisher geschah, phosphorsaurer Futterkalk, dafür pro Stück und Tag 5–10 g Schlämmkreide gegeben werden.

Als Folge dieser Behandlung ergab sich, dass die Tiere nach und nach, mit Ausnahme der schon zu schwer erkrankten, wieder den normalen Gesundheitszustand erreichten.

## 2. Beispiel: Altbüron (Kt. Luzern).

Die Krankheit wurde vom betreffenden Landwirt als Lecksucht geschildert, die immer im Nachsommer und Herbst auftrete.

Aufschluss über die untersuchten Proben Heu und Emd geben die nachstehenden Tabellen V und VI.

Tab. V. Gehalt der Trockensubstanz des Dürrfutters an Mineralstoffen.

		Heu %	Emd %
K <sub>2</sub> O	2,94	4,34	
Na <sub>2</sub> O	0,03	0,02	
CaO	1,49	1,85	
MgO	0,49	0,66	
Cl	0,21	0,34	
SO <sub>3</sub>	0,15	0,32	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,60	0,74	

Tab. VI. 100 g Dürrfuttertrockensubstanz enthalten Milligramm-Aequivalente:

	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Cl	SO <sub>3</sub>	Alkali-alkaliescenz	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Erdalkalialkalescenz	Gesamt-alkaliescenz
Heu . .	62,93	0,98	5,97	3,78	54,16	53,56	24,51	25,55	52,52	106,68
Emd . .	92,89	0,65	9,67	8,06	75,81	66,50	33,02	31,50	68,02	143,83

Aus der Tabelle V ergibt sich das Vorhandensein eines abnormal hohen Kaligehaltes und eines ausserordentlich niedrigen Natrongehaltes sowohl beim Heu als auch beim Emd. In diesem Umstand liegt offenbar der Grund der Krankheitserscheinungen; denn wie Tabelle VI zeigt, sind sowohl die Alkalialkalescenz als auch die Erdalkalialkalescenz vollauf genügend hoch. Kalk- und Phosphorsäuregehalt sind nicht abnormal. Nach unserem Dafürhalten hat im vorliegenden Fall in erster Linie eine vermehrte Zuführung von Natron (Viehsalz) Aussicht auf eine Gesundung. Ueber den Erfolg dieser Behandlung sind wir noch nicht orientiert.

Zum Schluss sei noch, weil in diesem Zusammenhang von Interesse, auf die Bearbeitung eines umfangreichen Untersuchungsmaterials der drei schweiz. agrikulturchemischen Anstalten Zürich-Bern-Lausanne bezüglich Ermittlung des Phosphorsäure- und Kalibedürfnisses der Wiesen aus dem Gehalt der Erntesubstanzen an diesen Stoffen (Landw. Jahrbuch der Schweiz, 1917, S. 533) aufmerksam gemacht. Es hat sich dabei gezeigt, dass die Zahlen **2,1** für *Kali* und **0,55** für *Phosphorsäure* in dem Sinne sich durchschnittlich als Grenzzahlen erwiesen haben, dass wenn die Grastrockensubstanzen mit ihrem Prozentgehalt unter diese Werte sinken, durch eine Düngung mit Kali bzw. Phosphorsäure eine Ertragssteigerung erzielt werden konnte, was bei Prozentzahlen über den angegebenen Grenzzahlen im allgemeinen nicht eintrat. Wir sehen hier ein zweites Interesse, den Mineralstoffgehalt des Futters möglichst auf einer bestimmten normalen Höhe zu erhalten

## Ein Laboratoriumsversuch betreffend die Konservierung des Güttenstickstoffs.

Von B. Schmitz.

Bekanntlich entstehen beim Aufbewahren und beim Ausgeben der Gütte grosse Stickstoffverluste. Wie hoch diese insbesonders beim Ausgeben steigen können und welche Werte damit jährlich der Landwirtschaft entzogen werden, darüber geben die Versuche von *Liechti* und *Ritter* genügend Aufklärung.

Durch Laboratoriumsversuche der schweizerischen agrikulturchemischen Anstalt in Lausanne gelang es, diesen Uebelständen durch Konservierung von frischem Harn mit gelöschem Kalk zu begegnen. Ein Zusatz von 2% gelöschem Kalk vermochte die Ammoniakbildung bei frischem Harn vollständig zu verhindern.

Es war anzunehmen, dass Formalin als Desinfektionsmittel ähnlich wirken würde. Deshalb sollte durch vergleichende Laboratoriumsversuche ermittelt werden, welche Quantitäten Formalin und Kalk zur Konservierung von frischem Harn erforderlich sein würden.

In frischem Kuhharn wurde der Gehalt an Gesamtstickstoff mit 9,74 g und an Ammoniakstickstoff mit 0,20 g pro L. bestimmt. Von diesem Harn wurde in 12 Erlenmeyerflaschen je 1 L. gebracht; 5 dieser Proben erhielten steigende Mengen Kalk, 6 steigende Mengen Formaldehyd und 1 keinen Zusatz.

Nachdem der Harn mit dem Konservierungsmittel durch Schütteln gut vermischt war, wurden die Flaschen mit Korkstopfen leicht bedeckt in einem bei 12 bis 14° C. temperierten Zimmer aufbewahrt. Zur Beobachtung der Ammoniakbildung wurde jeder Flasche allmonatlich eine Probe entnommen. War bei dieser der Ammoniakstickstoffgehalt auf 8 g pro L. gestiegen, wurde sie von der weiteren Beobachtung ausgeschlossen; die unkonservierte Probe wurde jedoch bis zur Beendigung des Versuches als Kontrolle beibehalten.

Die Quantitäten der Konservierungszusätze sowie die Ammoniakbildung während der Versuchsdauer zeigt die folgende Tabelle:

### Konservierung von Kuhharn mit Kalk und Formaldehyd.

12 Proben à 1 Liter.

Nach Analyse enthält der Harn an Gesamt-N = 9,74 g, an N als  $\text{NH}_3$  = 0,20 g pro Liter.

Die Angaben für Kalk entsprechen  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , die für Formaldehyd dem Handelsprodukt ca. 35 %.

Die Resultate ergeben, dass eine Konservierung mit Formalin ebenso wie mit Kalk zu erreichen ist. Um die Gärung in frischem Harn für drei Monate zu verhindern, haben pro Liter 14 g gelöschter Kalk oder 1 cm<sup>3</sup> Formalin ausgereicht. Durch eine mit 0,1% Formalin konservierte Gütte ist aber eine nachteilige Einwirkung auf die Kulturpflanzen nicht zu befürchten, weil zum Beizen von Saatgut eine Formalinlösung in gleicher Stärke praktisch ohne Nachteile vielfache Verwendung findet.

Nr.	Zusatz 22. II. 1916	13. XII. 1916. Ein Streifen rotes Lakmuspapier hineingehängt, wird blau in	N als NH <sub>3</sub> 20. XII. 1916	N als NH <sub>3</sub> 24. I. 1917	N als NH <sub>3</sub> 25. II. 1917
1	6 g Kalk	5 Sekunden	7,92	8,62	—
2	8 g "	5 "	6,09	8,75	—
3	10 g "	20 "	1,52	5,29	8,27
4	12 g "	20 "	0,46	0,88	1,86
5	14 g "	20 "	0,33	0,40	0,51
6	0,1 cm <sup>3</sup> Formaldehyd	5 "	7,36	8,37	—
7	0,2 " "	10 "	7,57	8,66	—
8	0,4 " "	5 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> Minuten	1,69	8,51	—
9	0,6 " "	Nach 6 Minuten kaum wahrnehmbare Farbenänderung	0,37	8,54	—
10	0,8 " "	Nach 6 Minuten unverändert	0,22	1,41	1,96
11	1 " "		0,15	0,23	0,37
12	—	Sofort	7,65	8,14	7,91

### Empoisonnements causés par la vesce ervilie.

C. Dusserre et L. Tschumi, Lausanne.

Notre établissement a reçu en mars 1919 un échantillon de farine fourragère ayant causé la mort d'un porc et des dérangements chez un certain nombre d'autres; courant d'avril, il nous est parvenu des échantillons désignés comme semoule de pois et lentilles, ayant causé des indispositions assez sérieuses (vomissements, diarrhée, sueurs froides survenues environ six heures après l'ingestion des potages) chez les détenus de deux établissements pénitentiaires du canton de Vaud.

MM. Drs Wilczek et Maillefer, du laboratoire botanique de l'Université de Lausanne, qui ont bien voulu, sur notre demande, faire l'examen botanique des farines incriminées, y ont reconnu la présence de la vesce ou lentille ervilie (*Ervum ervilia* L. ou *Viscia ervilia*). Cette légumineuse est cultivée dans les régions méditerranéennes et, selon de nombreux auteurs, passe pour être toxique. On n'est pas fixé sur la nature de la substance vénéneuse contenue dans la lentille ervilie; quelques auteurs admettent la présence d'un glucoside pouvant dégager, dans certaines conditions, de l'acide cyanhydrique. Nos essais ne nous ont pas fait constater la formation de cet acide et les symptômes signalés ci-dessus font supposer plutôt la présence de toxalbumines ou d'un alcaloïde.

Les graines de la lentille ervilie ont à peu près la même couleur que celle de la lentille ordinaire, mais elles sont plus anguleuses et s'en distinguent aisément.

A l'examen microscopique, les lumens des cellules en palissade de l'épiderme (couche de Malpighi) sont, chez la lentille ervilie, plus renflés à leur base et ont la forme en fer de lance; les cellules de l'hypoderme présentent une forme particulière, différente de celles de la lentille ordinaire.

L'amidon de la vesce ervilière présente des gros grains bosselés, rappelant un peu ceux du haricot; ceux de la lentille ordinaire sont plus arrondis; les petits grains (diamètre 3 à 4  $\mu$ ) sont plus abondants dans la lentille ervilière que dans l'ordinaire.

Le travail et les dessins de MM. *Wilczek* et *Maillefer* seront publiés dans le Journal suisse de chimie et de pharmacie, où les intéressés pourront les consulter; il résulte de cette étude que les indications données par de précédents auteurs sur la structure microscopique de certaines graines de papilionacées ne correspondant pas toujours à la réalité.

**Sitzung des Gesamtvereins**  
Freitag, den 16. Mai, im Kantonsratssaale.

Der Vereinspräsident, Kantonschemiker *Evéquoz*, eröffnet die Sitzung mit folgendem **Jahresbericht**:

*Messieurs et honorés collègues,*

Au nom du Comité je me fais un plaisir de vous souhaiter la bienvenue à cette XXXI<sup>me</sup> assemblée générale de notre Société suisse des chimistes analystes et de vous apporter un cordial salut. En répondant à notre invitation malgré les difficultés de l'heure présente vous avez fait preuve d'attachement à la société et montré l'intérêt que vous portez aux nombreux et variés travaux inscrits à l'ordre du jour.

Je vous remercie d'être venus nombreux et vous félicite d'avoir saisi l'occasion offerte de passer quelques moments utiles et agréables dans la charmante et toujours hospitalière ville de Soleure.

En nous quittant à Aarau l'année dernière à pareille époque, tous nous faisions des vœux pour la cessation de la guerre abominable à laquelle nous assistions depuis quatre ans. Nos vœux se sont réalisés; le bruit de la gigantesque bataille grondant tout autour de nous s'est effacé. Réjouissons-nous-en.

A ce sentiment de joie bien légitime se mêle, à l'ouverture de cette séance, un sentiment de tristesse. Je vois dans nos rangs des places vides; la mort a frappé cruellement, nous enlevant trois membres distingués et aimés. Le prof. Dr Traedwell, le prof. Dr Grete, le Chimiste cantonal Laubi, tous trois, habitant la même ville de Zurich, se sont succédés à courte échéance dans la tombe.

Bien que la carrière des trois membres dont nous déplorons la perte ait été retracée déjà et par des voix plus autorisées que la mienne, qu'il me soit permis d'en dire quelques mots.

Le 24 juin 1918 la nouvelle de la mort du prof. Dr W. Traedwell se répandait dans le pays et causait une émotion profonde chez tous ceux qui le connaissaient soit personnellement soit de réputation.

Le prof. Traedwell naquit à Portsmouth aux Etats Unis d'Amérique en 1857. Tout jeune, son père, capitaine de bateau de commerce, l'amène en Suisse et l'installe à Vevey pour qu'il y fréquente les écoles tout en apprenant le français. De Vevey, le jeune Traedwell se dirige sur Gotha; là il se familiarise avec la langue allemande et s'adonne à l'étude des sciences naturelles et mathématiques vers lesquelles il se sent attiré. La chimie l'intéresse particulièrement et pour s'y vouer complètement il s'en va à Heidelberg vers le grand maître Bunsen dont la réputation l'enthousiasme. Bientôt le grade de docteur lui est remis, il devient l'assistant du célèbre Bunsen. Muni ainsi d'un immense bagage scientifique complété encore à Göttingen auprès du minéralogiste et cristallographe bien connu prof. Klein, le Dr Traedwell arrive à Zurich en 1881 et s'inscrit à la section de chimie du Polytechnicum. Successivement de premier assistant de prof. Victor Meyer, il devient privat-docent, professeur extraordinaire puis en 1893 professeur ordinaire de chimie analytique. Pendant de longues années il revêt la charge de Vorstand de l'école de chimie et c'est à ce poste d'honneur et de confiance qu'il est mort. Dire tout ce que le prof. Traedwell a produit dans le domaine de la chimie analytique dépasse le cadre de ce rapport. Pour en donner une idée il me suffit de mentionner son ouvrage de chimie analytique en deux volumes, véritable chef d'œuvre de clareté et de précision à nul autre pareil, tiré déjà à sa sixième édition. Ce qui fait la caractéristique de cet ouvrage, c'est que toutes les méthodes analytiques qui y sont données ont été expérimentées par l'auteur lui-même, analyste par excellence.

La réputation du prof. Traedwell était universelle; elle s'étendait non seulement dans les milieux universitaires et scientifiques mais également dans les milieux industriels qui souvent avaient recours à ses lumières et à son savoir. Le prof. Traedwell fut le savant incontesté, dont les connaissances embrassant plusieurs domaines étaient toutes solidement basées. Dans l'enseignement le prof. Traedwell fut un maître remarquable, son grand mérite était de savoir inculquer à ses élèves non seulement le goût mais l'enthousiasme pour les branches qu'il enseignait. Doué d'une grande facilité de parole, trouvant toujours l'expression juste il présentait les questions les plus arides sous un aspect des plus attrayant. Le prof. Traedwell connaissait à fond notre pays; il l'aimait sincèrement tant dans ses institutions que dans sa nature. Il en donna la preuve en demandant sa naturalisation en 1905, devenant ainsi citoyen suisse et bourgeois de la ville de Zurich, heureuse et fière de lui en décerner le titre comme juste hommage rendu à ses éclatants mérites. Le prof. Traedwell bien que ne fréquentant pas nos assemblées s'intéressait aux choses de notre société à laquelle il n'a jamais refusé son concours. La perte de ce savant illustre que à juste titre nous étions fiers de compter dans nos rangs est cruelle; la mémoire de ce collègue, de ce maître vénéré dont beaucoup d'entre nous ont eu comme moi la faveur de suivre les enseignements restera impérissable.

Le prof. Dr Grete naquit en 1848 à Celle. Après avoir terminé ses études gymnasiales dans sa ville natale, il se rend à Göttingen pour se vouer à la chimie. De Göttingen où il obtient le grade de docteur il passe à l'université de Vienne en qualité de premier assistant du laboratoire de chimie agricole. Après 4 années consacrées à l'étude des problèmes complexes de la chimie du sol, il répond à l'appel du président du conseil de notre école polytechnique fédérale, M. Kappeler, et arrive à Zurich en 1878 prendre la direction de la station de chimie agricole que vient de créer le Conseil fédéral. La même année il se fait habiliter comme privat-docent au Polytechnicum où il enseigna jusqu'à sa mort de la façon distinguée connue de beaucoup de nous. Sous l'impulsion du Dr Grete la station de chimie agricole se développe rapidement; les analyses, les recherches, les expériences se multiplient pour le plus grand avantage de notre agriculture si bien que les locaux restreints mis à disposition au début deviennent insuffisants. Lors de la construction du bâtiment de chimie du Polytechnicum une aile entière est réservée à la station de chimie agricole, l'activité de celle-ci augmentant sans cesse, encore une fois les locaux ne sont plus à la hauteur des exigences et dès 1908 le Conseil fédéral décide de la construction à Oerlikon d'un bâtiment spacieux construit selon les vues et les désirs du Dr Grete. C'est là que se termine sa carrière. Le Dr Grete fut un travailleur infatigable doublé d'un savant; ses travaux, ses écrits sont si nombreux qu'il est impossible de les mentionner; il est mort à la tâche alors qu'il venait d'atteindre heureusement sa 70<sup>me</sup> année, après avoir rendu d'insignes services au pays qui l'avait appelé.

Le Dr Grete fut un assidu de nos assemblées auxquelles il participa toujours de la manière la plus active soit en présentant des travaux soit en prenant part aux discussions. Homme de haute culture avec son caractère aimable, sa bonne humeur il s'était fait apprécié de tous, tant des jeunes que des anciens. Sa mort nous prive d'un collaborateur précieux qui par sa science et son renom jetait un éclat particulier sur notre société.

Le Chimiste cantonal Laubi naquit en 1858 à Winterthour où il fit ses premières études. De Winterthour il passe à Zurich dans la section de chimie de l'école polytechnique. Ses études terminées il occupe d'abord le poste d'assistant chez le Dr Grete puis en 1886 celui d'assistant du Chimiste cantonal de Zurich. En 1888 le Gouvernement le place à la tête du laboratoire cantonal où la mort est venu le surprendre brusquement à l'âge de 61 ans après 33 ans de bons et loyaux services. Laubi connaissait à fond la pratique de l'analyse des denrées alimentaires et lorsqu'il prenait la parole dans nos réunions, ses remarques, ses appréciations étaient toujours marquées au coin du bon sens. La fin si brusque de notre collègue et ami fin que rien ne faisait prévoir, nous a douloureusement surpris et attristés; son absence en ce jour à cette assemblée, à laquelle il n'aurait certainement pas manqué de prendre part, nous émeut d'une manière tout particulière. Laubi était un caractère gai et bon enfant, aussi ses relations avec ses

collègues étaient-elles des plus cordiales. D'une nature assez sensible, bien qu'il ne le laissat pas voir, il cachait sous des dehors un peu rudes un cœur d'or. Nous tous qui l'avons connu et apprécié, nous garderons de lui le meilleur des souvenirs.

Au prof. Traedwell, au Dr Grete, au Chimiste cantonal Laubi, membres dévoués de notre société qui tous lui ont fait honneur s'en va en ce moment l'hommage de notre souvenir ému et reconnaissant Pour honorer leur mémoire je vous prie, Messieurs, de vous lever.

Durant le dernier exercice les affaires de la société ont suivi un cours calme et tranquille, aussi n'ai-je rien de bien nouveau à vous communiquer. Après l'effort fourni par la révision du Manuel des denrées alimentaires, révision achevée l'année dernière, ce calme n'a rien d'anormal et nous avions droit à un peu de repos. Si nous n'avons pas fait durant cette année un travail comparable à celui des années précédentes, il ne viendra à l'idée d'aucun de vous, je l'espère, de croire qu'il en est fait de la vitalité de la société et que celle-ci se meurt d'inanition. Pour être convaincu du contraire, il n'y a qu'à jeter un coup d'œil sur le programme de notre assemblée.

Une seule commission nommée par vous l'année dernière et composée de MM Porchet, Wiegner et Schmid a fonctionné et mis au point les questions soulevées par M. Schmid dans sa proposition portée à l'assemblée d'Aarau et concernant la calculation de la valeur nutritive des denrées alimentaires. Les conclusions de la commission ont été imprimées et remises à chacun des membres. Nous pourrons si vous le désirez les discuter tout à l'heure. La commission des laits spéciaux nommée il y a deux ans déjà n'a pas encore sérieusement mis son travail en chantier. Une réunion préparatoire a eu lieu il y a tantôt deux ans et depuis plus rien n'a été fait. Par suite de circonstances et de causes imprévues les membres de la commission n'ont pas eu la possibilité de se réunir. Je prie instamment le Dr Ackermann, président de la commission, de prendre fermement la chose en main cette année, aussitôt que possible et de faire en sorte que des propositions sur cette intéressante question puissent être soumises à l'appréciation des membres de la société et cas échéant mises en discussion à la prochaine assemblée. Un champ nouveau d'activité va s'ouvrir pour les membres de notre société; l'étude de la question des laits spéciaux puis celle de la recherche de l'addition de cidre au vin. L'importante question de la recherche du cidre est à l'ordre du jour un peu partout; elle est à l'étude dans différents laboratoires et certains résultats semblent avoir été acquis. Le problème toutefois est loin d'être résolu et il s'agit de pousser les investigations à un point tel que la pratique du contrôle des vins puisse en tirer un profit réel et sûr. Dans ce but le Comité donnant suite à une proposition de quelques-uns de nos membres de la Suisse orientale a décidé d'allouer une somme de fr. 500.— pour récompenser celui ou ceux d'entre les membres de la société qui présenteront un travail pouvant amener ou faciliter la solution du problème de la recherche du cidre dans le vin. La circulaire qui vous

a été envoyée vous donne au reste à ce sujet les indications voulues. Je remercie les auteurs de la proposition et les félicite de nous en avoir proposé l'acceptation. Ayant eu connaissance de la décision prise par nous, et vu l'importance de la question mise à l'étude, la fédération suisse des négociants en vins nous a fait savoir par l'organe de son secrétaire central, qu'à son tour elle met à disposition une somme de fr. 500.— dans le même but. Il en résulte que nous disposons pour récompenser le ou les travaux reconnus susceptibles d'être primés, un montant de fr. 1000.—. Le geste que vient de faire le comité de la fédération des négociants nous réjouit et elle l'honore en même temps. Il prouve une fois de plus qu'il marche avec nous dans la lutte contre les fraudeurs du vin et qu'il a à cœur d'assurer au commerce honnête la place qui lui revient. Au comité de la fédération nous adressons nos remerciements les plus vifs. Il est bien entendu que les travaux présentés seront examinés par le Comité de la Société suisse des chimistes analystes auquel pourront être adjoints d'autre membres qualifiés.

Quelques modifications ont été apportées à la liste des membres établie l'année dernière sans pour cela que le nombre de ceux-ci varie sensiblement. Nos membres honoraires sont au nombre de six, alors qu'ils étaient trois avant l'assemblée de Aarau; nous avons enregistré 3 décès et 5 admissions. MM. les Drs Emile Ott, chef de laboratoire de l'usine à gaz de Schlieren, privat-docent à l'Université technique fédérale de Zurich, William Sustorf, adjoint du Chimiste cantonal de Zurich, Ludwig Geret, chef du laboratoire de la fabrique de conserves Henckel & Roth à Lenzbourg, le prof. Dr W. Traedwell, Zurich, le Dr F. Feyer à Soleure, ont été reçu dans notre giron, qu'ils soient les bienvenus parmi nous. Tout compte fait, notre société comprend 6 membres honoraires et 179 actifs. C'est un nombre respectable que nous aimerais toutefois voir s'augmenter encore.

La bibliothèque de la Société était, comme vous le savez, confiée aux bons soins de notre regretté collègue Laubi. Je crois que vous serez tous d'accord pour ne pas laisser tomber cette institution due à l'initiative de notre ancien président le Dr Bertschinger mais au contraire de chercher à la développer par tous les moyens possibles. Je demande alors au Dr Baragiola, qui vient d'être appelé par le Gouvernement de Zurich au poste de Chimiste cantonal, de bien vouloir prendre sur lui la charge qu'avait assumé son prédécesseur. J'espère qu'il réservera bon accueil à ma demande et je profite de l'occasion qui m'est offerte pour le féliciter chaleureusement de la marque de confiance dont il vient d'être l'objet de la part du Gouvernement d'un des cantons les plus importants de notre pays.

Nous sommes heureux d'enregistrer que nos deux sections de chimie agricole et des chimistes cantonaux et municipaux continuent à déployer une saine activité. Pour en être convaincu il suffit d'une part de jeter un coup d'œil sur la liste des tractandas liquidés à la séance de hier et d'autre part de prêter l'oreille au rapport que Dr Werder veut bien nous présenter. La statistique des vins pour 1918 a été poursuivie selon le désir exprimé

l'année dernière. Ce travail unique en son genre poursuivi inlassablement depuis 1900 demande de tous les collaborateurs un effort considérable pour être menée à bien; chaque année pour ainsi dire la besogne augmente par suite de recherches et déterminations nouvelles. Mais en regard de l'utilité et de la grosse importance de l'œuvre les bonnes volontés loin de s'émousser se font de plus en plus ardentes pour la continuation de la tâche entreprise.

Je termine, Messieurs, en exprimant le vœu que nos délibérations soient fécondes en heureux résultats et qu'ils soient une cause de nouveaux progrès pour la société que nous aimons. Je déclare la séance ouverte.

### **Jahresbericht des Verbandes der Kantons- und Stadtchemiker der Schweiz vom Jahre 1918/19.**

Der Verband der Kantonschemiker kann heute auf ein 10 jähriges Bestehen und auf seine 30. Sitzung zurückblicken. Es ist keine Selbstüberhebung, wenn wir sagen, dass seine durch Ambühl-St. Gallen erfolgte Gründung einem Bedürfnis entsprach und dass der Verband seinem Hauptzwecke, nämlich der einheitlichen Durchführung der bundesrätlichen Ausführungsvorschriften zum eidg. Lebensmittelgesetz gerecht geworden ist. Einmal schon ist die Hauptverordnung unter seiner Mithilfe revidiert worden. Wenn sich der Verband immer wieder vor neuen Aufgaben sieht, so beweist das nur, wie vielgestaltig die von der Verordnung betroffene Materie ist und wie angezeigt alle Bestrebungen zu möglichster Zentralisation auf diesem Gebiete waren. Dankbar wollen wir uns bei diesem Anlasse des Gründers des Verbandes, aber auch des jederzeit verständnisvollen Entgegenkommens des Schweizerischen Gesundheitsamtes erinnern, ohne das unsere Bestrebungen schliesslich ja doch nur Wünsche geblieben wären.

Die ausserordentlichen Zeitverhältnisse haben, wie ja nicht anders zu erwarten ist, die Tätigkeit des Verbandes auch im abgelaufenen Jahre stark beeinträchtigt. Es konnten nur 3 Sitzungen abgehalten werden. Ein Haupttraktandum bildete die Regelung des Handels mit Ersatzlebensmitteln, der bei uns allerdings nicht so üppig ins Kraut schoss wie bei unsren nördlichen und östlichen Nachbarn, aber doch manche recht ungesunde Auswüchse zeitigte, denen durch eine unter unserer Mitwirkung entstandene bundesrätliche Verordnung abzuholen versucht wurde. Da und dort führten die ausserordentlichen Verhältnisse zu Konzessionen in den Anforderungen an Gehalt und Beschaffenheit einzelner Nahrungs- und Genussmittel, die man nach und nach wieder rückgängig machen muss. Beständig müssen wir auch am Ausbau der Untersuchungsmethoden mithelfen. Die Knappheit auf dem Weinmarkte und die damit verbundene Gefahr der unerlaubten Streckung der Vorräte nötigte uns unter anderem, die Weinsäurebestimmung als stets auszuführende Methode in der Weinalyse einzuführen und Mittel und Wege zu suchen, wie einer häufig betriebenen, einfach auszuführenden und lukrativen Fälschung, nämlich dem Zusatz von Obstwein zu Wein besser als bisher auf den Leib gerückt werden könnte.

Der neue *Gebührentarif* für die kantonalen und städtischen Laboratorien ist im Berichtsjahre fertiggestellt worden und stand Interessenten zur Verfügung. Möglich, dass seine Ansätze durch die weiter sich fühlbar machende Geldentwertung heute zum Teil schon wieder überholt sind.

Zum Personellen übergehend, hatten wir den Tod eines unserer ältesten und liebsten Amtskollegen, Laubi-Zürich, zu beklagen. Der Verlust ging uns allen ausserordentlich nahe. Seinen Nachfolger, Dr. Baragiola, den wir zu seiner neuen verantwortungsvollen Stellung beglückwünschen, haben wir seither in unseren Verband aufgenommen.

Als nächste Aufgabe wartet unser der Ausbau der hygienischen Milchkontrolle, die bisher entschieden zu wenig gepflegt worden ist. Mehr als früher werden wir uns auch mit dem Verhältnis zu unseren Mitarbeitern, den Adjunkten und Assistenten und dem übrigen Personal, zu befassen haben. Der neue Geist wird auch an die Laboratoriumspforten klopfen. Machen wir die Türen weit auf und verschliessen wir uns seinen Forderungen nicht, soweit sie nur irgendwie erfüllbar sind.

Zum Berichte über die letztjährige Versammlung in Aarau werden keine Bemerkungen gemacht; derselbe ist genehmigt.

Als Stimmenzähler werden bezeichnet die Herren *Zurbriggen* und *Bissegger*, als Rechnungsrevisoren die Herren *Nussberger* und *Holzmann*.

Die **Jahresrechnung** wird unter bester Verdankung an den Rechnungssteller, Herrn Dr. *Jeanprétre*, entgegengenommen und genehmigt.

Der **Jahresbeitrag** wird nach Antrag des Vorstandes auf dem bisherigen Ansatz von Fr. 4. — belassen.

Als **Versammlungsort** für das Jahr 1920 wird *Interlaken* bestimmt; die Festsetzung des Datums wird dem Vorstande überlassen, jedoch in Aussicht genommen einen etwas späteren Termin, voraussichtlich den Monat Juni, zu wählen.

Ueber die **Weinstatistik** referiert Dr. *Zurbriggen*:

Folgende Kantone haben sich an der Ausführung der Weinstatistik beteiligt:

Kantone	Anzahl		Kantone	Anzahl	
	Most	Wein		Most	Wein
Aargau . . . .	2	—	Schaffhausen . . .	29	21
Bern . . . .	—	27	St. Gallen . . . .	—	28
Freiburg . . . .	—	14	Tessin . . . .	—	14
Genf . . . . .	—	175	Waadt . . . .	—	77
Glarus . . . . .	—	1	Wallis . . . .	44	135
Graubünden . . . .	—	16	Zug . . . . .	—	2
Neuenburg . . . .	—	60	Zürich . . . . .	105	14
			Total	180	584

Die Anzahl der untersuchten Weine ist von 380 im Jahre 1916 auf 584 gestiegen, eine ganz bedeutende Zunahme, wohl in erster Linie dem günstigen Jahrgange zuzuschreiben. Die Weine des Jahres 1917 haben sich unter günstigen klimatischen Bedingungen entwickelt und können als vorzüglich beurteilt werden.

Weniger grosses Interesse ist aber der Moststatistik entgegengebracht worden. Wirklich ein zu bescheidenes Bild. Diese Beobachtung lässt sich auch in den früheren Jahren machen. In Anbetracht dieser Tatsache wird sich die Weinkommission in einer späteren Sitzung über die Bedeutung der Moststatistik und deren Fortsetzung auszusprechen haben.

Dem Beschluss der Jahresversammlung von 1914 in Bern, der dahin lautet, dass jeder Mitarbeiter unter den neu zu prüfenden Methoden (Milchsäure, Weinsäure, Bromzahl, Quercetin, Pentosen und Methylpentosen) mindestens 2 Bestimmungen nach freier Wahl zur Prüfung zu übernehmen habe, ist soweit nachgelebt worden, dass fast sämtliche Mitarbeiter die Bestimmung der Milchsäure und Weinsäure ausgeführt haben.

Wir haben nun in den verschiedenen Jahrgängen für diese beiden Bestimmungen ein bedeutendes Zahlenmaterial gesammelt und können daraus zur Weinbeurteilung reichliche Erfahrungen schöpfen.

Für die Wertung der *Milchsäure* können nur allgemeine Grundsätze aufgestellt werden, da ihre Bildung verschiedenartig ist. Bei normalen und gesunden Weinen wird die Milchsäure wohl fast ausschliesslich durch Ueberführung der Äpfelsäure in Milchsäure und Kohlensäure vermittelst Bakterieneinfluss gebildet, während dieselbe bei kranken Weinen auch als Abbaustoff von Zucker und Extraktreststoffen entstehen kann.<sup>1)</sup> Die Beurteilung muss somit, zumal bei niederem Gehalt an nichtflüchtiger Säure, von Fall zu Fall erfolgen. Eine bestimmte z. B. tabellarische Zusammenstellung ist zum voraus ausgeschlossen.

#### *Ueber den Weinsäuregehalt der Schweizerweine.*

Es wurde versucht, eine solche tabellarische Zusammenstellung für die Weinsäure aufzustellen. Zu diesem Zwecke wurden sämtliche Bestimmungen der Weinsäure vom Jahrgang 1911—1917 in Prozenten der fixen Säure umgerechnet. Auf eine Zusammenstellung nach Durchschnittszahlen konnte zum voraus in Anbetracht der grossen Schwankungen des Gesamtweinsäuregehaltes verzichtet werden.

Auf Tabelle A sind die Maxima der Gesamtweinsäure angegeben, die einer nichtflüchtigen Säure von unter 4, von 4—5 usw. entsprechen. Dabei ist in Klammern angeführt, wie viel Fälle über 50 % der fixen Säure jeweilen bei jedem Jahrgang für Weiss- und Rotweine vorkommen, da diese Fälle für die Weinbeurteilung besonderen Wert haben.

<sup>1)</sup> Weiteres zur Beurteilung der Milchsäure: *W. J. Baragiola*, Mitteilg. a. d. Geb. d. Lebensm.-Unters. u. Hyg. 1912, Bd. 3, S. 235—266.

Tabelle A.

Fixe Säure g in L.	1912		1913		1914		1915		1916		1917		Anzahl der untersuchten Weine		Weinsäuregehalt über 50 % der fixen Säure				
	Maximum		Maximum		Maximum		Maximum		Maximum		Maximum		Anzahl		in % der unters. Weine				
	Weiss	Rot	Weiss	Rot	Weiss	Rot	Weiss	Rot	Weiss	Rot	Weiss	Rot	Weiss	Rot	Weiss	Rot			
bis 4	62,1 (1)	—	—	—	58,3 (1)	—	30,5	46,1	—	51,4 (1)	42,8	42,8	9	14	2	1	22,2 %	7,1 %	
4—5	58,3 (3)	58,6 (1)	59,1 (4)	—	51,1 (1)	—	65,7 (2)	46,9	51,1 (1)	42,8	62,5 (2)	45,6	67	42	13	1	19,4 %	2,4 %	
5—6	75,4 (1)	56,0	61,0 (1)	41,1	65,5 (2)	52,5 (1)	75,1 (2)	45,6	50,8 (1)	39,2	55,9 (6)	40,6	152	50	13	2	8,5 %	4,0 %	
6—7	49,1	50,8	56,6 (2)	34,7	52,3 (2)	67,1 (2)	52,3 (3)	43,1	46,0	35,0	51,7 (2)	36,7	201	37	9	3	4,4 %	8,1 %	
7—8	62,6 (1)	—	50,0 (1)	32,3	47,8	34,2	71,7 (1)	40,0	44,0	32,0	42,8	31,4	118	31	3	—	2,5 %	—	
8—9	40,0	—	50,0 (1)	—	45,7	53,4 (1)	46,4	41,4	33,3	20,4	40,9	30,6	75	47	1	1	1,3 %	2,1 %	
9—10	46,3	—	—	—	59,6 (1)	32,6	41,8	29,3	33,6	27,4	45,2	25,2	85	29	1	—	1,1 %	—	
10—11	31,7	—	—	—	43,5	42,3	46,2	29,8	41,1	23,8	34,9	28,4	62	22	—	—	—	—	
11—12	35,5	18,0	25,2	—	30,7	30,6	27,8	—	29,5	—	—	12,5	22	5	—	—	—	—	
12—13	—	—	—	—	29,7	29,4	30,4	—	24,1	—	—	—	15	5	—	—	—	—	
mehr als 13	—	—	—	—	39,7	37,1	—	22,0	—	—	—	—	4	4	—	—	—	—	
													Total	810	286	42	8	5,3 %	2,8 %

Tabelle B.

Weinsäuregehalt in % der fixen Säure	1912		1913		1914		1915		1916		1917		Anzahl der untersuchten Weine		Weinsäuregehalt über 50 % der fixen Säure			
	Maximum		Maximum		Maximum		Maximum		Maximum		Maximum		Anzahl		in % der unters. Weine			
	Weiss	Rot	Weiss	Rot	Weiss	Rot												
70 % und mehr	1	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	3	—	—	—	0,4 %	—
60—70 %	2	—	1	—	2	1	1	—	—	—	1	—	7	1	—	—	0,9 %	0,3 %
50—60 %	3	3	8	—	5	3	5	—	2	1	9	—	32	7	—	—	4,0 %	2,4 %
40—50 %	32	1	29	1	28	1	49	7	6	4	61	5	205	19	—	—	25,1 %	6,7 %
30—40 %	38	—	15	2	55	13	99	32	32	9	100	34	339	90	—	—	41,8 %	31,5 %
20—30 %	31	—	7	2	30	34	44	70	55	7	28	31	195	144	—	—	24,1 %	50,4 %
10—20 %	—	1	—	—	2	3	6	14	13	2	2	4	23	24	—	—	2,9 %	8,4 %
0—10 %	—	—	—	—	—	—	5	1	1	—	—	—	6	1	—	—	0,8 %	0,3 %
	107	5	60	5	122	55	211	124	109	23	201	74	810	286	—	—	100 %	100 %
													Total	1096				

Auf Tabelle B wurde für jeden Jahrgang die Anzahl Weine angegeben, die einem Weinsäuregehalt von 0—10, 10—20 usw. bis 70 % und mehr entsprechen, ausgerechnet in % der nichtflüchtigen Säure (s. S. 191).

Bei dieser Zusammenstellung hat sich ergeben:

a) Dass sich der Jahrgang 1911 im Vergleich zu den folgenden Jahrgängen vollkommen verschieden verhält. Z. B. 30 Weine mit einer fixen Säure unter 5 g im Liter weisen einen Weinsäuregehalt über 50 % der fixen Säure auf, während die übrigen Jahrgänge nur 2 bis maximum 5 Fälle aufweisen. Wir wissen, dass der regenlose Sommer 1911 mit fast tropischer Hitze Weine von abnormaler chemischer Zusammensetzung ergeben hat und ein höherer Weinsäuregehalt liesse sich teilweise erklären; aber die Ursache dieses abnormalen Befundes ist viel mehr in der Methode der Gesamtweinsäurebestimmung zu suchen. Das neue amtliche Verfahren ist erst im Jahre 1912 eingeführt worden, während die frühere Ausgabe des Lebensmittelbuches diese Bestimmung nach Nessler und Barth ausführte. Wir müssen somit diesen Jahrgang 1911 und auch die früheren ausschalten.

b) Von 1912—1917 sind 1127 Weine auf Weinsäure geprüft worden.

c) Der Weinsäuregehalt der fixen Säure schwankt innert sehr weiten Grenzen:

Für Weissweine: Minimum 5,5 %, Maximum 75,4 %

Für Rotweine: » 4,5 %, » 67,1 %

d) Aus der Tabelle A ergibt sich, dass die Fälle mit über 50 % der fixen Säure bedeutend mehr bei Weinen mit niederer flüchtiger Säure beobachtet werden. Bei Weinen über 7 % fixer Säure kommen nur noch vereinzelte Fälle vor. Eine Ausnahme bilden die Tessinerweine, die mehrfach auch bei höherer fixer Säure ein anormal hohes Weinsäureverhältnis aufweisen.

Wir beobachten bei Zunahme der fixen Säure fast allgemein ein gleichmässiges Sinken der Maxima, was besonders bei Rotweinen deutlich hervortritt. Auch bei der prozentualen Berechnung der Weine über 50 % Weinsäure machen wir bei den Weissweinen die gleiche Beobachtung, die sich aber bei den Rotweinen nicht einstellt.

Immerhin können wir aus diesen Beobachtungen schliessen, dass bei Weinen mit geringer fixer Säure ein hoher Weinsäuregehalt im allgemeinen milder beurteilt werden muss.

e) Aus beiden Tabellen geht hervor, dass Weine mit über 50 % Weinsäure in der fixen Säure nicht sehr häufig sind: 4,5 % der untersuchten Weine. Wir machen hier auf den ausgesprochenen Unterschied der Rot- und Weissweine aufmerksam. Bei Rotweinen 2,8 % und bei Weissweinen 5,3 %. Es stellt sich deutlich heraus, dass der Gesamtweinsäuregehalt bei Rotweinen normaler und auffallend geringer ist, als bei Weissweinen. Dieser Befund erklärt sich wohl durch den höheren Gehalt an Extraktstoffen der Rotweine, wodurch die Löslichkeit des Weinsteins vermindert wird.

Dieser normalere und geringere Weinsäuregehalt der Rotweine ist für die Beurteilung der Weine von Wichtigkeit, indem der Weinsäurezusatz verbunden mit Wässerung hauptsächlich bei Rotweinen angewandt wird, weil deren Charakter weniger verändert wird als bei den Weissweinen. Der Bestimmung der Weinsäure in den Rotweinen ist somit eine grössere Aufmerksamkeit zu schenken.

Es ist noch der Mühe wert, eine Zusammenstellung dieser hohen Weinsäuregehalte über 50 % der fixen Säure nach Kantonen auszuführen, weil wir dadurch ziemlich auf den Weinsäuregehalt im allgemeinen schliessen können.

Kantone	Anzahl der untersuchten Weine	Weinsäuregeh. über 50 %, d. fixen Säure	
		Anzahl	in % d. unters. Weine
Basel . . . . .	24	—	—
Bern . . . . .	77	—	—
Freiburg . . . . .	46	—	—
Glarus . . . . .	1	—	—
Graubünden . . . . .	41	1	2,4
Neuenburg . . . . .	95	3	3,2
Schaffhausen . . . . .	55	6	10,9
St. Gallen . . . . .	104	1	1
Schwyz . . . . .	7	—	—
Tessin . . . . .	31	10	32,3
Thurgau . . . . .	29	—	—
Waadt . . . . .	475	32	6,7
Wallis . . . . .	79	6	7,6
Zug . . . . .	2	—	—
Zürich . . . . .	61	1	1,8
Total	1127	60	5,4

Wir finden dieselben sehr verschiedenartig verbreitet. Am auffallendsten verhält sich der Kanton Tessin mit 32 %. Aus diesem und bereits oben erwähnten Grunde sind die 31 Weine des Kantons Tessin bei obiger tabellarischen Zusammenstellung ausgeschlossen worden, wodurch eine bedeutend grössere Gleichmässigkeit erzielt worden ist.

Der Kanton St. Gallen liefert z. B. Weine mit ebenso geringer nichtflüchtigen Säure wie die Walliserweine in besseren Lagen. Für den Jahrgang 1917 finden wir sogar die gleiche Durchschnittszahl 4,8 für die nichtflüchtige Säure und doch ist bei den St. Gallerweinen das Verhältnis der Weinsäure zur nichtflüchtigen Säure bedeutend geringer und viel regelmässiger als bei den Walliserweinen. Dieser Befund muss physiologisch erklärt werden. Die Walliserweine in sonnigen und trockenen Lagen sind bedeutend alkoholreicher und gelangen besser zur Vollreife. Gut ausgereifte Weine weisen aber im allgemeinen einen höheren Weinsäuregehalt auf.

Aus dieser Zusammenstellung und Ausführung ergibt sich:

1. Bei der Beurteilung der Weinsäure sind u. a. die Natur der Pflanze, die Gegend, die Reblage, der Jahrgang etc. zu berücksichtigen.

2. Zur Wertung der Weinsäure in den Schweizerweinen und zur Beurteilung der Weinsäure im allgemeinen liegen einige Anhaltspunkte vor. Letztere Feststellung ist um so wichtiger, weil der Zusatz von Weinsäure zu Weinen in der Schweiz verboten ist, während verschiedene Länder, wie: Spanien, Frankreich, Italien denselben gestatten.

Es wird beschlossen, die Weinstatistik im bisherigen Rahmen fortzusetzen.

**Vorstandswahlen.** Den Rücktritt aus dem Vorstande erklären definitiv die Herren Werder als Vizepräsident, Jeanprêtre als Kassier, Becker als Aktuar und Liechti als Beisitzer; ihre Mithilfe in der Leitung des Vereins wird bestens verdankt.

Der bisherige Präsident, Herr *Evéquoz*, wird mit Akklamation in seiner Charge bestätigt; als neue Vorstandsmitglieder werden gewählt: Baragiola mit 42 Stimmen, Burri (39), Godet und Schenk (38). Der Vorstand hat sich wie folgt konstituiert: *Evéquoz*, Präsident; Baragiola, Vizepräsident; Godet, Kassier; Schenk, Aktuar; Burri, Beisitzer.

**Milchstatistik.** Dr. *Ackermann* legt ein Formular vor, das für Einzelmilchproben eine übersichtliche Aufzeichnung der Untersuchungsresultate gestattet.

Es folgt der Vortrag von Dr. *Baragiola*:

### Führt die indirekte Extraktbestimmung bei Weinen und Obstweinen zu richtigen Werten?

(Autoreferat.)

Gelegentlich von Untersuchungen an Äpfelweinen und an sogenanntem Scheidmost, die der Vortragende gemeinsam mit *O. Schuppli*, *F. Braun* und *J. B. Kléber* angestellt hat, und auch bei den Untersuchungen von *A. A. Besson* an Rhabarbersaft, ergab sich stets eine grosse Abweichung zwischen der Summe der bestimmbaren Extraktstoffe und dem indirekt aus dem spezifischen Gewicht der Extraktlösung auf Grund der Weinextrakttabelle von *Ed. Ackermann* oder der Zuckertabelle von *K. Windisch* abgeleiteten Extraktgehalt. Es fragt sich nun, ob diese Abweichung tatsächlich der Hauptsache nach durch die Anwesenheit unbekannter bzw. unbestimbarer Extraktstoffe bedingt ist, oder ob etwa die Tabellen zu hohe Extraktgewichte für das betreffende spezifische Gewicht der Extraktlösung angeben. Es sollte daher wissenschaftlich geprüft werden, ob eigentlich für Obstweine oder selbst auch nur für Traubenwein die gebräuchlichen Extrakttabellen wirklich zu einigermassen richtigen Werten führen. Diese Prüfung muss aber auf anderem Wege erfolgen, als durch Vergleich mit den Ergebnissen der direkten Extraktbestimmung, denn bei letzterer weis man ja nie, ob einerseits alles Wasser vertrieben worden ist und ob anderseits nicht Extraktstoffe sich verflüchtigen. Der Vortragende hat die Nachprüfung in der Weise

vorzunehmen versucht, dass er eine eigentliche Bilanz des spezifischen Gewichtes bei einem Traubenwein und dann auch bei Obstweinen aufstellte, unter Anwendung einer Berechnungsweise, die eine Weiterung des Additionsverfahrens von *K. Farnsteiner* darstellt. Gegenüber früher ist dieses Verfahren dadurch wesentlich verfeinert worden, dass auf den Bindungszustand sämtlicher Säuren möglichst genau Rücksicht genommen wurde.

Als vorläufige Mitteilung berichtet der Vortragende, wie die Berechnung und der Versuch gezeigt haben, dass eine Lösung der verschiedenen bestimmabaren Extraktstoffe eines Traubenweines ein spezifisches Gewicht aufweist, das bei weitem nicht an das tatsächlich gefundene spezifische Gewicht der Extraktlösung des Traubenweines heranreicht. Bei einigen Obstweinen zeigten sich ebenfalls starke Abweichungen zwischen den beiden Werten. Es drängt sich also die Vermutung auf, dass in Weinen und Obstweinen wirklich noch andere Stoffe enthalten sein können, als die bis anhin bekannten. Also ist unter Umständen das wahre Extraktgewicht noch grösser, als es nach den Extrakttabellen gefunden wird. Es muss sich hierbei um Stoffe handeln, die das spezifische Gewicht der Extraktlösung wesentlich beeinflussen, entweder dadurch, dass sie in beträchtlicher Menge vorliegen, oder in der Weise, dass sie in Lösung spezifisch recht schwer sind. Vermutlich handelt es sich um Nichtelektrolyte. Der Vortragende behält sich vor, über die bezüglichen Berechnungen und Bestimmungen, nach weiterer Ueberprüfung, an anderer Stelle eingehend zu berichten.

Nach einigen Bemerkungen *Ackermann's*, die über das Entstehen der Weinextrakttabelle orientieren, wird die Diskussion nicht weiter benutzt.

Dr. *Philippe* spricht über:

### **Das *Krause-Trocknungsverfahren* und seine Anwendung.**

Wenn der Vertreter einer industriellen Unternehmung über ein mit seinem Tätigkeitsgebiete unmittelbar zusammenhängendes Thema einen Vortrag ankündigt, so muss er a priori darauf gefasst sein, mehr oder weniger stark einer Absicht der Reklame verdächtig zu werden. In der Tat mag in einem solchen Falle die Versuchung nahe liegen, auch vor rein wissenschaftlich orientiertem Zuhörerkreise bei der Behandlung des Gegenstandes in erster Linie auf die Erzielung eines guten Geschäftsganges sich einzustellen. Ebensogut können aber andere und zwar rein sachliche Beweggründe für die Wahl des Themas entscheidend gewesen sein und dieser Fall dürfte ohne weiteres da gegeben sein, wo es sich ganz einfach darum handelt, einer Versammlung von Fachleuten einen Einblick in eine neue technische Errungenschaft zu vermitteln, die zugleich auch ein nicht unerhebliches wissenschaftliches Interesse beanspruchen darf. Ausschliesslich in letzterem Sinne wollen Sie die kurzen Ausführungen auffassen, die ich Ihnen über das nach seinem Erfinder benannte *Krause-Trocknungsverfahren* unterbreiten möchte.

In Anpassung an die Kürze der Zeit, über die ich verfügen darf, ist es mir sehr angenehm, von der gerade bei einem solchen Auditorium in hohem Masse gegebenen Möglichkeit, als bekannt vorauszusetzende Dinge nicht zu berühren, weitgehend Gebrauch machen zu können, und ich will mich bemühen, Wesentliches nicht durch Unwesentliches um seine Wirkung zu bringen.

Das an sich uralte Verfahren der Trocknung von Naturprodukten oder künstlich hergestellten Stoffen verfolgt nicht nur den bei historischer Betrachtung primären Zweck der Konservierung, also des Schutzes vor Verderbnis durch Luft, Licht und Bakterientätigkeit und des Anlegens von Vorräten, die zu beliebiger Zeit dem Konsum zugeführt werden können; für die moderne Verkehrswirtschaft handelt es sich hierbei namentlich auch darum, durch die Entfernung zum mindesten vorübergehend entbehrlichen Wassers — andere flüssige Medien als Wasser kommen ja nur ganz ausnahmsweise in Betracht — eine Verminderung von Rauminhalt und Gewicht und damit eine Frachtersparnis herbeizuführen. Darüber hinaus ist es dann, ganz besonders vom Standpunkte der Ernährungslehre, von recht grosser Bedeutung, dass gewisse Eigenschaften, welche das ursprüngliche Produkt auszeichnen, durch den Prozess der Trocknung nicht verloren gehen. Ein Trocknungsverfahren wird somit als um so vollkommener gelten dürfen, je besser es nicht nur dem Zwecke der Konservierung und der Erleichterung des Transportes, sondern gleichzeitig auch dem der Erhaltung wertvoller Eigenschaften entspricht. Nehmen wir die Milch als Beispiel, so stellen wir, wenn *alle* Wünsche befriedigt werden sollen, nicht nur die Anforderung, dass ein durch Trocknung von frischer Milch gewonnenes Pulver längere Zeit aufbewahrt werden kann, ohne sich in nachteiliger Weise zu verändern, sondern auch diejenige, dass durch Zugabe der entsprechenden Wassermenge aus dem Pulver eine Flüssigkeit wiedergewonnen werden kann, deren Beschaffenheit die gleiche ist wie die von Frischmilch. Wir verlangen dann also, wenn ich die Tragweite einer solchen Forderung an Einzelheiten illustrieren darf, nicht nur, dass das Pulver in Wasser löslich ist, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, sondern auch, dass die durch Auflösung des Pulvers gewonnene Flüssigkeit den Geschmack von frischer Milch, also namentlich keinen Kochgeschmack besitzt, beim Stehen aufrahmt, unter dem Mikroskop das bekannte charakteristische Bild zeigt und schliesslich auch die sogenannten biologischen Eigenschaften von frischer Milch nicht verloren hat. In dieser Beziehung wird heute das Krause-Verfahren von keiner anderen zu praktischer Bedeutung gelangten Trocknungsmethode erreicht, geschweige denn übertroffen.

Es würde nun gewiss nicht Ihren Wünschen entsprechen, wollte ich in Verfolgung meiner Absicht, das Beispiel der Milch einstweilen beizubehalten, eine kurze Beschreibung der einzelnen Verfahren zur Herstellung von Trockenmilch geben und das Krause-Verfahren als letztes Glied dieser Reihe behandeln. Es genügt vielmehr, wenn wir uns ganz kurz die Prin-

zipien vergegenwärtigen, auf denen alle diese Verfahren aufgebaut sind. Auch die Trocknung nach *Krause* ist ja schliesslich keine unvermittelt einsetzende neue Errungenschaft, sondern sie besteht in einer durch Einführung allerdings sehr bedeutsamer Verbesserungen charakterisierten Weiterentwicklung auf bekannter Grundlage.

Zur Trocknung einer empfindlichen Flüssigkeit wie Milch, wobei einerseits grosse Materialmengen rasch verarbeitet, anderseits höhere Temperaturen möglichst vermieden werden sollen, verfährt die Technik in der Weise, dass sie, auf bekannte physikalische Tatsachen sich stützend, den Vorteil einer *Oberflächenvergrösserung* auszunützen sucht. Dies kann grundsätzlich auf zwei verschiedenen Wegen erreicht werden, indem man die Flüssigkeit entweder in dünner Schicht ausbreitet, oder in besonders wirksamer Weise dadurch, dass man sie mit Hilfe geeigneter Vorrichtungen fein zerteilt. In beiden Fällen wird zur Steigerung des Effektes auch für Wärmezufuhr gesorgt. Die praktische Verfolgung des ersten dieser zwei Wege führt zu dem ziemlich verbreiteten Walzentrocknungsverfahren, wobei die Milch in einer gewissen Analogie zur Papierfabrikation auf rotierenden heissen Walzen getrocknet und erst hernach in Pulverform gebracht wird. Der andere Weg teilt sich in zwei dem gleichen Endziele zustrebende Pfade, indem man die feine Zerteilung entweder dadurch herbeiführen kann, dass die Flüssigkeit unter hohem Druck durch eine enge Oeffnung gepresst wird (Düsen-Verfahren), oder dadurch, dass sie auf eine rotierende Scheibe geführt und dann in Form kleinsten Teilchen in zentrifugaler Richtung abgeschleudert wird, wobei im einen wie im andern Falle die Pulverform unmittelbar resultiert. Von diesen drei Prinzipien interessiert uns hier nur das letzte, denn mit seiner Weiterbildung und Vervollkommnung haben wir es beim *Krause*-Verfahren zu tun.

Wenn wir nun möglichst weitgehende Vergrösserung der Oberfläche und Wärmezufuhr als die geeigneten Mittel erkannt haben, um aus einer zu trocknenden Flüssigkeit in rationeller Weise das Wasser zu entfernen, so geraten wir auf der anderen Seite sofort in Konflikt mit einer aus der Praxis uns geläufigen Tatsache, wonach die Wärme eines der wichtigsten *reaktionsbeschleunigenden* Mittel ist, und wonach im gleichen Sinne auch die *Oberflächenvergrösserung* wirkt, ganz besonders dann, wenn es sich um Reaktionen in heterogenen Systemen handelt, zu denen bekanntlich auch die Milch gehört. Wir stehen also vor dem Widerspruch, dass gerade der Weg, den wir beschreiten wollen, um ein Produkt vor dem Unbrauchbarwerden zu schützen, Bedingungen schafft, durch welche das Unbrauchbarwerden gefördert wird, indem für verschiedene Zwecke sehr wertvolle labile Gleichgewichte komplizierter physikalisch-chemischer Strukturen gestört und in einen unerwünschten stabilen Zustand übergeführt zu werden Gefahr laufen. Aus diesem Dilemma hat sich die Technik bisher nur mit Hilfe von mehr oder weniger vorteilhaften Kompromissen herauszufinden gewusst; aus den Trockenmilchpräparaten des Handels kann durch Auflösen in Wasser

eine Flüssigkeit wiedergewonnen werden, die zwar auf Grund der gewohnten Berechnung von Kalorienwerten hinter frischer Milch nicht zurücksteht, in ihrer physikalisch-chemischen Beschaffenheit und ihrem biologischen Verhalten von solcher jedoch auch im günstigsten Falle stark abweicht. Selbstredend soll nicht bestritten werden, dass diese Trockenpräparate im allgemeinen den praktischen Zwecken, für die sie bestimmt sind, durchaus zu dienen vermögen.

Aus der Tatsache, dass alle diese schädigenden Vorgänge, durch welche das sensible Gleichgewicht kolloidaler Systeme gestört wird, eine gewisse Zeit brauchen, dass sie im Gegensatze zu anderen, plötzlich verlaufenden Reaktionen sogenannte *Zeitreaktionen* sind, hat man sich schon früher ein ideales Trocknungsverfahren wenigstens theoretisch konstruiert und dieses müsste so arbeiten, dass es die zu trocknende Flüssigkeit derart schnell in einen wasserfreien Zustand überführt, dass solche Zeitreaktionen gar nicht die Möglichkeit finden, sich in irgendwie nennenswertem Grade zu vollziehen. Ist aber einmal der Trocknungsprozess beendet, so braucht man das Trockenprodukt nicht mehr mit besonderer Vorsicht zu behandeln. Im wasserarmen Zustande werden selbst die empfindlichsten kolloidalen Stoffe wie Eiweisskörper, Fermente und Sera durch Erwärmen auf  $120^{\circ}$  und darüber fast gar nicht mehr beeinflusst. Diesem Ideal ist nun *Krause* in München ausserordentlich nahe gerückt, indem er das zur Trocknung zwar erforderliche, in seinem gegenseitigen Stärkeverhältnis aber mannigfach verschiebbare Zusammenwirken von Oberflächenvergrösserung und Wärmezufuhr so gestaltete, dass die feine Zerteilung der Flüssigkeit bis nahe an die Grenze des überhaupt möglichen getrieben wird. Anderseits bringt der wärmetechnische Teil des Verfahrens, wie gleich noch näher ausgeführt werden soll, die Ueberraschung, dass die zerstäubten Flüssigkeitsteilchen während der innerhalb eines Bruchteiles einer Sekunde erfolgenden Trocknung nicht nur nicht auf eine höhere Temperatur gebracht, sondern im Gegenteil vermutlich sogar abgekühlt werden. Die ungeheure Energie, mit welcher die Flüssigkeit beim *Krause*-Verfahren in kleinste Teilchen zerlegt wird, kann daran ermessen werden, dass die rotierende Scheibe bis zu 10 000 Touren in der Minute macht, wobei der Scheibenrand eine Geschwindigkeit bis zu 200 m in der Sekunde erreicht, und das ist sehr viel, wenn man bedenkt, dass der Scheibendurchmesser nur etwa 50 cm beträgt. Nach vielleicht etwas akademisch erscheinenden Berechnungen von *Fleischmann* in München können hierbei Teilchen bis herab zu nur etwa 100facher Molekulargrösse erhalten werden. Mit der wärmetechnischen Seite des Verfahrens verhält es sich nach *Th. Paul* folgendermassen: Es ist bekannt, dass die Verdunstungsgeschwindigkeit einer Flüssigkeit bei gleichbleibender Temperatur von zwei Faktoren abhängig ist, nämlich von der Grösse der Berührungsfläche zwischen Flüssigkeit und Luft und von der Geschwindigkeit der Ersatzung der die Flüssigkeitsoberfläche unmittelbar umgebenden und mit Dampf angereicherten Luftsichten durch andere, weniger Dampf enthaltende

Schichten. Diese beiden Faktoren nehmen beim Krause-Verfahren ausserordentlich hohe Werte an: die rotierende Scheibe führt der zu trocknenden Flüssigkeit so viel kinetische Energie zu, dass nicht nur eine ungeheure Oberflächenvergrösserung erzielt, sondern den Teilchen auch eine sehr grosse Fluggeschwindigkeit gegeben wird. Die Folge hiervon ist eine so schnelle Verdunstung des Wassers, dass die Trocknung nicht diabatisch, sondern *adiabatisch* verläuft, d. h. die Teilchen haben, bis die Hauptmenge ihrer Feuchtigkeit entfernt ist, gar nicht die Zeit, die zur Verdunstung notwendige Wärme der zugeführten Heissluft zu entnehmen, sondern sie sind gezwungen, diese Wärme aus sich selbst herzugeben und dadurch ihre Eigen temperatur herabzusetzen. Der für die Erhaltung wichtiger Eigenschaften entscheidende Hauptteil der Trocknung vollzieht sich bei einer Temperatur, die viel näher beim Nullpunkt der Thermometerskala liegt als beim Siedepunkte des Wassers. Ein weiteres Charakteristikum des Krause-Verfahrens liegt sodann in der Anwendung des *Gegenstromprinzips*: die schon fast völlig trockenen und gegen Einwirkung höherer Temperaturen unempfindlich gewordenen Teilchen werden in ihrer Hauptmenge nicht durch den zugeführten Heissluftstrom mitgerissen, dessen Aufgabe es im wesentlichen nur ist, das verdunstete Wasser zu entfernen, sondern die Stärke dieses Luftstromes wird so bemessen, dass die Teilchen ihn durch ihre eigene Schwere gerade noch zu überwinden vermögen, langsam zu Boden sinken und hierbei durch Be rührung mit entgegengerichteter, wasserdampfärmer Luft noch vollends getrocknet werden.

Wie sieht nun in Wirklichkeit eine Krause-Anlage aus, in welcher Weise sind die soeben kurz dargelegten Prinzipien im konkreten Falle des Krause-Verfahrens zu praktischer Anwendung gelangt? Der wichtigste Teil der Anlage ist der Verdunstungsapparat, in welchem Zerstäubung und Trocknung vor sich gehen. Er besteht aus einem Gehäuse in Form eines stehenden Zylinders mit aufgesetzter Haube, das heute nicht mehr aus Holz mit innerer Blechverkleidung, sondern in Betonbau erstellt und innen mit den leicht zu reinigenden weissen Platten, wie wir sie aus modernen Küchen und Badezimmern kennen, ausgelegt wird. Vom Boden dieses Gehäuses erhebt sich der sogenannte Krause-Turm, in dessen Innern eine Dampfturbine zum Antrieb der rotierenden Scheibe so montiert ist, dass der verbrauchte Dampf nicht in das Gehäuse eindringen kann, während die Scheibe oben auf dem Turm und frei im Gehäuse ihre hohe Tourenzahl macht. Auf die Mitte der Scheibe mündet der Auslauf des Rohres, das die zu trocknende Flüssigkeit aus den Vorratsgefassen herbeiführt. Als Folge der ungeheuren Zentrifugalkraft, die auf die Flüssigkeit einwirkt, entsteht dann sofort eine aus staubfeinen und schon fast völlig getrockneten Teilchen zusammengesetzte Nebelsonne, welcher von unten her der Heissluftstrom entgegentritt. Aus dem Freien angesaugte Luft wird zunächst filtriert und passiert hierauf einen mit Dampf geheizten Luftherziter, wobei sie Wärmeenergie aufnimmt und gleichzeitig auch steril gemacht wird. Die Luft verlässt den Erhitzer mit

einer Temperatur bis zu 120° C., wird in geeigneter Weise durch die Nebelsonne geleitet und verlässt den Verdunstungsapparat durch die Haube des Gehäuses. Bevor ein Exhaustor sie wieder ins Freie führt, muss sie durch eine Anzahl von Filterschlüchen hindurch, und zwar in umgekehrter Richtung, als wir sie sonst beim Filtrieren gewöhnt sind, so dass etwa mitgerissene Teilchen des Trockengutes an der Aussenseite der Filter hängen bleiben und jeder Materialverlust vermieden wird. Die Filterschlüche werden durch eine automatisch wirkende Vorrichtung in bestimmten Intervallen geschüttelt, so dass die an ihnen haftenden Teilchen abfallen und gesammelt werden können. Die Hauptmenge des Trockengutes wird mit Hilfe eines Räumers durch eine Oeffnung im Boden des Gehäuses weggeschafft, und dann wird alles zusammen durch sogenannte Transportschnecken in die bereitgestellten Versand- oder Lagergefässe befördert. Eine Serie von Photographien, die ich Ihnen zeigen möchte, wird Ihnen noch besser als meine Beschreibung über diese Einzelheiten Aufschluss geben. Aus diesen Bildern lässt sich ersehen, dass eine Krause-Anlage einen sinnvollen, sorgfältig durchkonstruierten und mit den modernsten technischen Hilfsmitteln versehnen vielgliedrigen Organismus repräsentiert, der mit den erforderlichen Nebeneinrichtungen, wie sie zu jeder Fabrik gehören, auch von sehr respektabler Grösse ist.

Der gebräuchlichste Typus einer Krause-Anlage ist heute der 1000 Liter-Apparat, d. h. eine Installation, die auf eine *stündliche* Verdampfungsleistung von 1000 Litern Wasser eingestellt ist. Daneben sind auch 500 Liter-Apparate im Gebrauch; einen solchen besitzt z. B. seit mehreren Jahren die Konservenfabrik Lenzburg, deren Anlage zu den allerersten gehört, die erstellt worden sind. Bei der sehr vielseitigen Verwendbarkeit des Krause-Verfahrens hat sich aber immer mehr ein Bedürfnis auch nach kleineren Apparaten geltend gemacht. Solche sind namentlich da erwünscht, wo es sich um die Vornahme von Trocknungsversuchen handelt, die man begreiflicherweise nicht gern gleich mit sehr grossen Materialmengen anstellt; dann auch da, wo auch bei regulärem Betrieb das zu trocknende Material seiner Natur nach nur in bescheidenen Mengen zur Verarbeitung kommen kann. Wenn man sich je dazu entschliessen sollte, z. B. Heilsera nach dem Krause-Verfahren zu trocknen und als Trockenpräparate in den Verkehr zu bringen, so wird man für diesen Zweck ganz sicher keine 1000 oder 500 Liter-Anlage verwenden können, selbst wenn man den ganzen Weltbedarf von einer einzigen Stelle aus decken wollte. Dem Bedürfnis nach kleinen Apparaten wird in absehbarer Zeit entsprochen werden können; es sind Typen bis herab zu einer Stundenleistung von nur 3 Litern in Vorbereitung, und dieses kleinste Modell wird so beschaffen sein, dass es in jedem normalen Raum untergebracht werden kann.

Nachdem wir die wissenschaftliche und die technische Seite der Trocknung nach Krause einer kurzen Betrachtung unterzogen haben, müssen wir drittens und letztens auch bei der praktischen Seite einen Augenblick verweilen; sie ist es ja schliesslich, die für den Erfolg des Verfahrens den Ausschlag

geben wird. Hier handelt es sich darum, zu der Frage der Anwendungsmöglichkeiten und der bereits betätigten Anwendungen Stellung zu nehmen. So weit es möglich ist, auf diese Frage zunächst in verallgemeinerter Form eine Antwort zu geben, kann etwa gesagt werden, dass mit Hilfe des Krause-Verfahrens *alle* Substanzen getrocknet werden können, die sich in gleichmässig verteilte, fliessende Form bringen lassen, also sowohl echte und kolloidale Lösungen als auch feine Suspensionen, dünne Breie und geschmolzene Stoffe. Soll auf der Grundlage des Krause-Verfahrens ein regelrechter Fabrikbetrieb eingerichtet werden, so wird man natürlich, da jede industrielle Unternehmung nicht nur technische, sondern auch wirtschaftliche Leistungen vollbringen, d. h. einen Nutzen abwerfen soll, im Einzelfalle sorgfältig zu prüfen haben, ob die Trocknung dieses oder jenes Produktes eine genügende Rentabilität verspricht. Dies wird z. B. bei Substanzen mit einem Wassergehalt von 90 und mehr Prozent nur dann der Fall sein können, wenn das Rohmaterial einschliesslich der auf ihm lastenden Spesen zu niedrigem Preis erhältlich ist und als Endergebnis der Trocknung ein hochwertiges Produkt erzielt wird. In manchen Fällen, so bei der Trocknung von Käsereischotte, empfiehlt es sich überdies, zum Zwecke einer rationellen Ausnützung der Krause-Anlage das Rohmaterial zuvor durch Eindicken im Vakuum an Trockensubstanz anzureichern. Da das Krause-Verfahren in hohem Grade ein Qualitätsverfahren ist, kann seine praktische Anwendung in grossbetrieblicher Form im allgemeinen auch nur da in Frage kommen, wo auf die Erzielung von Qualitätsprodukten Wert gelegt wird, wo also, wenn man sich so ausdrücken darf, nicht zuletzt auch gewisse ästhetische Momente eine Rolle spielen. Das Krause-Verfahren ist ja überhaupt gar nicht dazu bestimmt, einfacheren und billigeren Verfahren da Konkurrenz zu machen, wo diese für einen bestimmten Zweck sich als brauchbar erwiesen haben; es greift vielmehr erst dort ein, wo die bisherigen Methoden als unzulänglich angesehen werden müssen.

Die in der Beschaffenheit der Trockenprodukte zum Ausdruck kommenden, z. T. ja schon angedeuteten Vorzüge des Verfahrens bestehen neben der Erhaltung wichtiger physikalischer, chemischer und biologischer Eigenschaften darin,

1. dass in jedem Falle sehr feine, luftige Pulver als *unmittelbares* Produkt der Trocknung erhalten werden, so dass alle bei anderen Verfahren meist notwendigen *Nachbehandlungen*, wie Mahlen, Sieben etc., entbehrlich werden, insbesondere dort, wo es sich um die Trocknung von kolloidalen Lösungen oder Suspensionen handelt, bei deren Trocknung man sonst in der Regel kompakte Massen, etwa in Krustenform, gewinnt, die erst wieder zerteilt werden müssen, und dass
2. der Krause-Prozess vom Ausgangsmaterial direkt zum fertigen Produkt führt, so dass alle sonst häufig so lästigen und den Betrieb erschwerenden *Zwischenbehandlungen* ausgeschaltet sind und der Betrieb jeden Augenblick unterbrochen werden kann, ohne dass Materialschädigungen befürchtet werden müssen.

Diese Vorzüge ermöglichen es, Ziele zu erreichen, zu denen man bisher überhaupt nicht hat gelangen können, oder zu denen jedenfalls bisher kein so einfacher und leicht gangbarer Weg geführt hat. Das Krause-Verfahren versetzt uns einmal in die Lage, hochempfindliche Stoffe unter sozusagen völliger Erhaltung der natürlichen Eigenschaften rasch und in grossen Mengen zu trocknen, so z. B. wichtige Nahrungsmittel wie Milch, worüber in der Einleitung schon verschiedenes gesagt worden ist, Eier und Blut. Wenn ich Blut als wichtiges Nahrungsmittel bezeichne, so denke ich hierbei nicht an unsere schweizerischen Verhältnisse, sondern an jene Länder und Gegenden wie Skandinavien, Hannover und Holstein, wo Blut seit Jahrhunderten einen integrierenden Bestandteil der Volksnahrung bildet. Während des Krieges hat man sich besonders in Deutschland bemüht, dem Blut als Zusatz zu Nahrungsmitteln allgemeineren Eingang zu verschaffen, und an der Spitze dieser Bewegung stand der im Dezember 1918 verstorbene bekannte Pharmakologe der Universität Rostock, *Kobert*, der in der vierten Auflage seiner Propagandaschrift für bessere Blutverwertung auch das Krause-Verfahren verschiedentlich erwähnt und von ihm behauptet, dass es ein Problem gelöst habe, mit welchem sich die physiologische Chemie seit 50 Jahren beschäftigte.

Noch mehr wird es Sie wahrscheinlich interessieren, zu erfahren, dass unter Aufsicht von *Neuberg* Blutserum, Cholera- und Typhus-Impfstoff, sowie der äusserst empfindliche *Buchner*'sche Hefepress-Saft in München getrocknet worden sind. Die im Berliner Institut für experimentelle Therapie unter Leitung von *Wassermann* vorgenommene Untersuchung der Trockenprodukte, welche bei dem Serum und dem Presssaft in gelblichen, bei den Impfstoffen in weissen Pulvern bestanden, hat ergeben, dass die biochemischen Eigenschaften bezw. die immunisierende und zymatische Kraft dieser Präparate keinerlei Schädigung erlitten hatte.

Man kann dann zweitens mit dem Krause-Verfahren Stoffe, deren Trocknung an sich zwar auch früher schon möglich war, in einfachster Weise in kontinuierlichem Grossbetrieb in eine für den gewünschten Zweck sofort verwendbare Form überführen. Dies gilt z. B. für Salze, Seife, Leim, Gerbextrakte u. a. m.

Endlich bietet das Krause-Verfahren auch die Möglichkeit einer gemeinsamen Zerstäubung mehrerer Lösungen oder Suspensionen, erlaubt also, Gemische von grösster Gleichmässigkeit aus verschiedenen Substanzen im Grossbetriebe und unter Vermeidung einer *erst nachträglichen* Mischung herzustellen. Hierher gehört z. B. die Fabrikation von Ammon-Schiesspulver aus Ammoniumnitrat und Kohlenstaub, die während des Krieges in grössem Umfange nach dem Krause-Verfahren betätigt worden ist; dann auch die Trocknung von Mischungen von Fruchtsäften mit Zucker, von Mischungen von Kaffee- oder Tee-Aufguss mit Zucker oder mit Milch und Zucker u. a.

Man kann nach dem Krause-Verfahren auch Gemüse zu Pulvern verarbeiten und zwar etwa in der Weise, dass man sie nach dem Kochen fein

zerhackt, durch Siebe presst und dann den so erhaltenen Brei im eigenen Kochwasser aufschwemmt und durch Zerstäuben trocknet. Auf diesem Wege gelingt es, ganz gleichmässige, sehr schöne Pulver zu erhalten, deren Herstellungszweck u. a. auch durch die bekannten Arbeiten von *Friedenthal* gegeben ist, der nachwies, dass Gemüse in feinster Verteilung sehr viel leichter verdaulich sind als bei der gewöhnlichen Art der Zubereitung und selbst von Kranken und Säuglingen aufgenommen werden können. Vielleicht öffnet sich dem Krause-Verfahren auch nach dieser Seite hin eine aussichtsreiche Zukunft, denn die Friedenthal'sche Methode zur Herstellung von Gemüsepulvern hat infolge ihrer ausserordentlichen Kostspieligkeit bisher keine praktischen Erfolge erzielt.

Was die allgemeinen Eigenschaften der nach dem Krause-Verfahren erhaltenen Trockenprodukte anbelangt, so kann zunächst auf die naheliegende Frage, bis zu welchem Grade hier die Wasserentziehung bei gleichzeitig so weitgehender Erhaltung wichtiger Eigenschaften erfolgt, mit andern Worten auf die Frage nach dem Feuchtigkeitsgehalte der Trockenprodukte geantwortet werden, dass die Trocknung durch entsprechende Einstellung der Apparatur in jedem Einzelfalle restlos bis zum Endpunkte durchführbar ist. Meist liegt der Wassergehalt der Krause-Präparate nach Verlauf einiger Zeit um 5 % herum, d. h. sie nehmen auch bei zunächst vollständiger Entfernung des Wassers in der Regel bis zu diesem Betrage wieder Feuchtigkeit auf. Bei einem so niedrigen Wassergehalte in Verbindung mit sachgemässer Aufbewahrung sind aber alle Stoffe lange Zeit hindurch beständig, sofern nicht durch besondere Verhältnisse Ausnahmeerscheinungen sich geltend machen.

Es ist klar, dass z. B. Pulver, die aus Fruchtsäften mit hohem Säure- und niedrigen Zuckergehalte gewonnen werden und bei denen man zum voraus darauf gefasst sein muss, dass sie sehr hygroskopisch sind, wenn überhaupt, dann nur unter besonderen Vorsichtsmassregeln aufbewahrt werden können, ohne sich in Klumpen oder kompakte Massen zu verwandeln.

Ebensowenig kann es dem Krause-Verfahren zur Last gelegt werden, wenn z. B. durch seine Anwendung hergestelltes Vollmilchpulver des hohen Fettgehaltes wegen nur während relativ kurzer Zeit unverändert aufbewahrt werden kann, was bekanntlich auch bei allen anderen Vollmilch-Trockenpräparaten der Fall ist.

Endlich brauche ich wohl auch nicht besonders zu betonen, dass gewisse Krause-Produkte namentlich vor der Einwirkung des Lichtes geschützt werden müssen, da sie sonst ihre natürliche Farbe rasch verlieren und bleichen. Als Resultat der äusserst feinen Beschaffenheit der nach dem Krause-Verfahren gewonnenen Pulver ergeben sich ohnehin schon hellere Farbentöne, als man vielleicht erwartet.

Ich betrachte es nicht als zu meiner heutigen Aufgabe gehörend, am Schlusse meiner Ausführungen über das Krause-Verfahren ein zusammenfassendes Werturteil abzugeben. Ich habe es mir zur Pflicht gemacht, Ihnen

über Tatsachen zu referieren, nicht jedoch über persönliche Ansichten oder gar über Wünsche oder Hoffnungen. Nachdem wir die theoretischen und technischen Grundlagen, sowie die Anwendungsmöglichkeiten dieses Verfahrens kennen gelernt haben, würde sich aber der Kreis unserer Betrachtungen nicht logisch schliessen, wollte ich nicht auch über die bisherigen Erfolge wenigstens eine Andeutung machen. Ich verlasse auch hier den Boden der Tatsachen nicht, wenn ich Ihnen mitteile, dass die Gesamtzahl der bisher errichteten Krause-Anlagen, einschliesslich der im Bau begriffenen, heute 25 beträgt; weitere Projekte liegen vor, darunter auch solche für die Schweiz. Die Ereignisse der letzten Jahre sind begreiflicherweise aus verschiedenen Gründen einer Propagierung dieses neuen Verfahrens nicht förderlich gewesen, so dass an die grossbetriebliche Ausnützung mancher Anwendungsmöglichkeit erst jetzt herangetreten werden kann; anderseits ist es der Mangel an kleineren Typen der Trocknungsapparatur gewesen, der über blosse Versuche hinausgehende praktische Erfolge namentlich auch auf medizinischem und pharmazeutischem Gebiete einstweilen noch verhindert hat. Der Schwerpunkt der bisher betätigten und für die nächste Zeit geplanten Ausnützung des Krause-Verfahrens liegt auf dem Gebiete der Trocknung von *Nahrungsmitteln* und dann auch auf dem der Trocknung von *Seife*, für deren Untersuchung und Beurteilung unser Verein ja ebenfalls vor nicht langer Zeit Normen aufgestellt hat; und hieraus durfte ich die Berechtigung entnehmen, zum Programm unserer heutigen Jahresversammlung diesen Beitrag zu liefern. Mag auch vielleicht das Krause-Verfahren, wie dies ja auf allen Gebieten die fortschreitende Entwicklung mit sich bringt, im Laufe der Zeit überholt werden; heute erweckt die nähere Beschäftigung mit ihm den Eindruck, dass seine Erfindung und Ausgestaltung auf dem speziellen Gebiete der Trocknung von Flüssigkeiten und Mischungen verschiedenster Art nicht nur einen Schritt, sondern einen Sprung nach vorwärts bedeutet.

Die Diskussion wird nicht benützt.

Ueber das im Laufe des letzten Jahres den Mitgliedern zugestellte **Protokoll der Nährwertkommission** entspinnnt sich eine kurze Diskussion betreffend Fehlen eines Hinweises auf die von Schaffer im Jahre 1913 publizierte Tabelle; auch wird die Frage gestreift, ob nicht unter 1c auch die Angabe der Anzahl Gramm ausnützbaren Fettes erfolgen sollte, während seitens der Kommissionsmitglieder die Beschränkung auf die Angabe des ausnützbaren Eiweisses in Publikationen, die für die Aufklärung weiterer Kreise bestimmt sind, für genügend erachtet wird.

Es folgt eine vorläufige Mitteilung von Prof. Schaffer und Dr. Schuppli:

#### **Beitrag zum Nachweis von Obstwein im Traubenwein.**

Die Verfälschung des Weines mit Obstwein ist bei den bestehenden hohen Weinpreisen eine gar nicht seltene Erscheinung geworden. Leider

gehört der Nachweis dieser Verfälschung zu den schwierigsten Aufgaben des Lebensmittelchemikers.

An Vorschlägen für Methoden zur Feststellung dieser Verfälschung hat es bis jetzt nicht gefehlt. Als Beispiele führen wir an die Publikationen von *Medinger* und *Michel*<sup>1)</sup> und von *Schulte*<sup>2)</sup>. Die von diesen Autoren empfohlenen Verfahren haben sich allerdings nicht genügend bewährt. Auch der Nachweis von Stärke aus den Äpfeln und Birnen gelingt schon deshalb selten, weil sich im Obstwein oder dem Verschnitt mit Wein häufig nicht genügend Trub (Bodensatz) vorfindet. Ebenso können die Bestimmungen der Weinsäure, des Stickstoffs oder des Ammoniaks nur ausnahmsweise Anhaltspunkte bieten.

Bei Versuchen, die auch in unserem Laboratorium ausgeführt wurden, machten wir die Beobachtung, dass die Obstweine eine stärkere reduzierende Fähigkeit zeigen als die Traubenweine, und zwar ist dies auch nach Behandlung mit reiner Tierkohle, wie sie zur Entfärbung der Rotweine erforderlich ist, noch der Fall. Für Verschnitte mit Obstwein werden vorwiegend Rotweine verwendet. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, sahen wir uns daher veranlasst, die Weissweine in gleicher Weise wie die Rotweine, bezw. Rotweinverschnitte vorerst mit Tierkohle zu behandeln. Die vollständig farblosen Filtrate prüften wir mit Silbernitratlösung unter Zusatz von wenig Natronlauge. Wir verfahren vorläufig in folgender Weise:

25 cm<sup>3</sup> Wein werden mit 1,5 g reinster Tierkohle etwa 1/2 Minute lang geschüttelt, dann bis zum Sieden erwärmt und heiß filtriert. Von dem oft erst nach wiederholtem Aufgiessen klaren Filtrate werden nach dem Erkalten 5 cm<sup>3</sup> im Reagenzglas unter Tüpfeln auf Azolithminpapier genau neutralisiert, dann mit 2 Tropfen  $\frac{n}{5}$ -Silbernitratlösung und 1 Tropfen N-Natronlauge versetzt und gemischt. Ein grösserer Zusatz von Silbernitrat ist zu vermeiden, da sonst ausser dem Niederschlag von Phosphat und Chlorid sofort auch ein solcher von Silberoxyd entstehen kann. Ebenso darf nicht stärker als angegeben alkalisch gemacht werden, und die Reagenzgläser sind im Dunkeln aufzustellen. Da es sich um eine sehr empfindliche Reaktion handelt, so muss die Vorschrift genau befolgt werden. Insbesondere ist nur *reinste Tierkohle* (pro analysi)<sup>3)</sup> zu verwenden, genau zu neutralisieren, von den Reagenzien nicht mehr zuzusetzen als angegeben und unter Lichtabschluss zu beobachten. Bei dieser Behandlung von Obstwein färbt sich der Niederschlag sofort oder nach wenigen Sekunden braun bis schwarz, während er bei Traubenwein (im Dunkeln) längere Zeit, d. h. nach unserer Beobachtung wenigstens eine, meistens aber mehrere Stunden weiß bleibt. Bei Verschnitten von Wein mit Obstwein liegt die Reduktionsfähigkeit

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1918, 230.

<sup>2)</sup> Ebendaselbst 1918, 537.

<sup>3)</sup> Mit Tierkohle, die reich an Phosphaten und Chloriden ist, gelingt der Versuch nicht. Sie darf nicht mehr als etwa 15 % Mineralsubstanz überhaupt enthalten.

zwischen derjenigen dieser beiden. Um Zufälligkeiten auszuschalten, wiederholt man den Versuch am besten 1 bis 2 mal.

Nach unserer Beobachtung sind wenigstens starke Verfälschungen mit Obstwein mittelst des beschriebenen Verfahrens deutlich erkennbar. Auffallend erscheint, dass gerade die gehaltreichen roten Verschnittweine gewöhnlich am wenigsten Reduktionsfähigkeit zeigen. Tresterwein verhält sich, so viel bisher festgestellt werden konnte, wie Naturwein. Dagegen wurde bei Trockenbeerwein auch eine ziemlich starke Reduzierfähigkeit beobachtet.

Zur Feststellung, wie weit das Verfahren auf Zuverlässigkeit Anspruch erheben dürfe, hatten die Kollegen Dr. *Rufi* in Bern und Dr. *Werder* in Aarau die Freundlichkeit, uns Proben von Weinen und Verschnitten mit Obstwein zu übermitteln. Die Resultate der Untersuchung dieser Proben, die mit denjenigen einer ziemlich grossen Zahl von uns selber hergestellten Mischungen im Einklang stehen, sind in folgender Uebersicht zusammengestellt:

Wein oder Verschnitt	Prüfungsergebnis und Begutachtung	Nachträgliche Angabe des Einsenders
1. Weisswein . . .	Nach 1 Stunde noch keine deutliche Reduktion. Nicht beanstandet	Mit 10 % Obstwein verschnitten.
2. Rotwein . . .	Nach 15 Minuten beginnende, nach 1 Stunde starke Reduktion. Mit Obstwein verschnitten.	Mit 50 % Obstwein verschnitten.
3. Rotwein . . .	Nach mehreren Stunden noch keine Reduktion. Nicht beanstandet.	Reiner Naturwein
4. Rotwein . . .	Nach 1 Stunde ziemlich deutliche Reduktion. Mit Obstwein verschnitten.	Mit 25 % Obstwein verschnitten
5. Rotwein . . .	Nach 20 Minuten ziemlich deutliche Reduktion. Mit Obstwein verschnitten.	Mit 33 % Obstwein verschnitten.
6. Weisswein . . .	Nach 1 Stunde noch keine Reduktion. Nicht beanstandet.	Mit 7,5 % Obstwein verschnitten.
7. Rotwein (Dôle) .	Nach 1 Stunde beginnende Reduktion. Verdächtig.	Mit 10 % Obstwein verschnitten.
8. Rotwein (Neftenbacher)	Nach 1 Stunde deutliche Reduktion. Mit Obstwein verschnitten.	Mit 12,5 % Obstwein verschnitten.
9. Rotwein (Thayniger)	Nach 1 Stunde keine Reduktion. Nicht beanstandet.	Reiner Naturwein

Nach diesen Ergebnissen sind mittelst des beschriebenen Verfahrens leichtere Verschnitte bis zu einem Gehalte von etwa 10 % Obstwein nicht oder nicht sicher nachweisbar. Für stärkere Verschnitte, wie sie in der Praxis am häufigsten vorkommen, dürfte dasselbe aber brauchbare Anhaltspunkte bieten.

Die Frage, welchem Bestandteil des Obstweines das stärker reduzierende Verhalten zuzuschreiben ist, kann zur Zeit noch nicht mit Sicherheit beantwortet werden. Von einem Gärungsprodukt, z. B. dem Gehalt an flüchtigen Aldehyden, kann dasselbe nicht herrühren. Der auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllte Destillationsrückstand des Obstweines und des Weines verhält sich bei dem Verfahren nicht wesentlich anders als das ursprüngliche Getränk, obwohl bekanntlich in den ersten Fraktionen des Destillates eine leichte reduzierende Wirkung, von Aldehyden herrührend, nachweisbar ist. Ein Gehalt an schwefliger Säure in der Menge, wie sie in der Praxis zur Verwendung gelangt, hat auf das Verfahren auch keinen wesentlichen Einfluss.

Das Tannin wird durch die Behandlung mit Tierkohle ganz oder doch grösstenteils entfernt. Auch erscheint auffällig, dass bei gleicher Behandlung die Obstweine eine viel stärkere Reduzierfähigkeit zeigen als die gehaltreichen roten spanischen und italienischen Verschnittweine, deren Tanningehalt doch viel grösser ist, als derjenige der Obstweine. Schon geringe Spuren von Tannin wirken allerdings stark reduzierend. Wird ein Wein mit Gelatine unter Tanninzusatz geklärt, so kann er sich auch bei richtiger Berechnung des Tanninzusatzes bei unserem Verfahren anfänglich ähnlich verhalten wie Obstwein. Nach einiger Lagerung (in einem von uns beobachteten Falle schon nach 8 Tagen) oder nach starkem Sieden scheint indessen das stärkere Reduktionsvermögen zu verschwinden und der Wein sich wieder wie vor der Schönung zu verhalten. Unseres Erachtens kann das Verhalten des Obstweines bei unserem Verfahren also auch nicht dem Tannin direkt zugeschrieben werden, wohl aber dürften Substanzen in Betracht fallen, die mit dem Tannin in naher Beziehung stehn. Bewirken doch eine ganze Anzahl von Phenolen ähnlich wie das Tannin auch schon in geringer Menge starke Reduktion.

Wir werden unser Verfahren noch weiter prüfen müssen und event. zu verbessern suchen. Bis jetzt erstreckt sich unsere Untersuchung auf etwa 25 Sorten Obstwein und über 60 Sorten Wein und Weinverschnitte mit Obstwein. Durch die vorläufige Mitteilung der Methode dürften der Praxis der Weinkontrolle schon jetzt einige Dienste geleistet werden.

In der Diskussion, an der sich die Herren Baragiola, Schuppli, Widmer und der Referent beteiligen, wird der Ansicht Ausdruck gegeben, dass die beschriebene Reaktion doch eher mit dem Aldehydgehalt zusammenhängen dürfte; es sollten diesbezüglich auch Versuche mit Südweinen und mit Weinen mit Firngeschmack angestellt werden. Dieser Ansicht steht allerdings entgegen, dass auch der Destillationsrückstand von Obstwein die Reaktion gibt. Es wird ferner auf die Möglichkeit verwiesen, dass Gerbstoff-Abbauprodukte die Reaktion bewirken, und die Schwierigkeit angetönt, die sich der Reaktion bei Tannin-Gelatineschönung entgegenstellt. Die Unterschiede in der Reduktionsfähigkeit sind nur graduell und die Zeitgrenzen für das Sichtbarwerden der Reaktion sind noch genauer festzustellen.

Es folgt der Vortrag von Dr. Köstler:

### Zur Gehaltsgarantie für Käse.

Die Kriegsverhältnisse haben uns durch das Inkrafttreten der Verfügung des Schweiz. Volkswirtschaftsdepartementes vom 15. September 1916 die wichtige Neuerung gebracht, dass der Käse nach seinem Fettgehalte deklariert und verkauft werden muss.

Der betreffende Passus lautet folgendermassen:

« Der Fettgehalt in der Trockenmasse soll betragen:

bei fettem Käse . . . . .	45 %
bei $\frac{3}{4}$ fettem Käse . . . . .	35 %
bei $\frac{1}{2}$ » » . . . . .	25 %
bei $\frac{1}{4}$ » » . . . . .	15 %

Bei  $\frac{3}{4}$  fettem und  $\frac{1}{2}$  fettem Käse ist ein Mindergehalt an Fett bis zu 2 % und bei allen anderen Käsesorten von 1 % zulässig.»

Die praktische Einführung dieser Vorschriften hat sich bekanntlich mit Hülfe der behördlichen Vollmachten verhältnismässig leicht vollzogen; es muss allerdings festgestellt werden, dass der Grosskäsehandel seit Kriegsbeginn in den Händen eines straff organisierten Konsortiums war, wodurch die richtige Durchführung der genannten Bestimmungen und die dadurch bedingte Kontrolle wesentlich erleichtert wurden. Ich lege auf dieses Moment einen besonderen Wert, da ich auf eine erstmalige Kontrolle der Käse beim Uebertritt der letzteren vom Erzeuger in den Handel für die ganze Durchführung der bezüglichen Kontrollmassnahmen grossen Wert legen möchte. Es ist anzunehmen, dass, wenn wieder einmal normale Verhältnisse in der schweiz. Milchwirtschaft eingekehrt sein werden, und damit die Art der Milchverwendung dem Milchverarbeiter wieder freigegeben sein wird, wir wieder eine grössere Einheitlichkeit in der Käsebereitung haben werden, indem besonders die verschiedenen Kategorien minder fetter Rundkäse vom Markte zurücktreten werden. Es wird sich auch zukünftig für den *Exporthandel* wieder das Bedürfnis nach einheitlich fabrizierten Käsesorten geltend machen und diese Tatsache wird ohne Zweifel auch eine günstige Rückwirkung auf den Inlandshandel ausüben. Man kann ferner damit rechnen, dass die Erzeugung erstklassiger Exportware wieder etwas mehr in den Vordergrund treten wird, und zwar wird es sich dabei nicht nur um jene Qualitätsmerkmale handeln, die vom ausländischen Abnehmer schon vor dem Kriege verlangt wurden (Lochung, Beschaffenheit des Teiges, Geschmack und Geruch), sondern es wird sehr wahrscheinlich noch die *Garantie eines Mindestfettgehaltes* dazu kommen. Da es sich für die Ausfuhr voraussichtlich wieder in der grossen Hauptsache um vollfette Käse handeln wird, *dürfte ein Mindestfettgehalt von 45 % in der Käsetrockenmasse garantiert werden*. Man ist in milchwirtschaftlichen Kreisen m. W. ziemlich allgemein davon überzeugt, dass diese Sicherstellung des Käsefettgehaltes gegenüber dem Auslande im Interesse eines nach Möglichkeit gesteigerten

Absatzes notwendig sein wird. So, wie die Dinge heute liegen, sind auch gute Aussichten vorhanden, dass für eine einheitliche Durchführung dieser Forderung Gewähr geleistet werden kann. Es ist hier nicht der Ort, über die dieser Gehaltsgarantie zu Grunde liegende Organisation zu referieren. Dagegen muss darauf hingewiesen werden, dass eine solche voraussichtlich *auf dem freien Willen der am Exporthandel interessierten milchwirtschaftlichen Verbände basierende Käsekontrolle dem inländischen Verzehrer nicht zu Gute kommen würde*. Es würde vielmehr dadurch ein Missverhältnis geschaffen, indem das Ausland eine betreffend Fettgehalt garantierte Ware erhielte, während der inländische Verbraucher nach wie vor mit einer diesbezüglich nicht garantierten Ware Vorlieb nehmen müsste. Abgesehen davon, dass sich der Inlandsverbraucher diese Benachteiligung gegenüber dem ausländischen Käufer nicht gefallen lassen würde, hat sich ohnehin in unserer Bevölkerung das Verlangen nach einer Gehaltsgarantie im Käse derart festgesetzt, dass der Handel des Käses nach seinem wirklichen Gehalte nicht mehr so leicht preisgegeben werden kann. Es ist deshalb notwendig, dass die Fettgehaltsgarantie für Käse in irgend einer Form auch in die Friedenswirtschaft hinüber gerettet wird. Allerdings ist es noch unsicher, wie sich die heute durch bundesrätliche Verordnungen geregelten Verhältnisse in der allernächsten Zukunft gestalten werden. Sicher ist, dass die behördlichen und damit auch die von letzteren gestützten privaten Vollmachten einmal aufhören werden. Das bedingt, dass man schon jetzt daran denkt, *diejenigen Schritte zu tun, die zu einer gesetzlichen Sicherstellung der Fettgehaltsgarantie für Käse führen können*, m. a. W. es müssen frühzeitig genug entsprechende Bestimmungen in das eidgen. Lebensmittelgesetz aufgenommen werden.

Ich will aus leicht verständlichen Gründen nicht versuchen, schon heute eine Redaktion dieser in den Abschnitt «Käse» des eidgen. Lebensmittelgesetzes aufzunehmenden Artikels vorzuschlagen, sondern nur andeuten, dass der durch die genannten Bestimmungen geforderte *Deklarationszwang* sich erstrecken sollte auf:

1. Gattungsname, z. B. Emmentaler, Camembert etc.
2. Fettgehaltsstufe, z. B. vollfett, halbfett-mager etc.
3. Event. unter Weglassung der Fettgehaltsstufe (siehe unter 2 hier oben) Angabe des garantierten Mindestfettgehaltes in % der Tr.

Es ist in neuerer Zeit von *Ottiker-Zürich* (Jahresbericht des Chemikers der Vereinigten Zürcher Molkereien pro 1916/17) mit Recht geltend gemacht worden, dass es vom Standpunkte der Ernährung aus nicht richtig sei, wenn man den Fettgehalt auf die Käsetrockenmasse berechne und die entsprechende Zahl zur Wertgarantie benutzt. So kann ein sehr wasserreicher, resp. an Trockensubstanz armer Käse einen verhältnismässig sehr hohen Fettgehalt in der Käsetrockenmasse aufweisen (z. B. gewisse Weichkäsesorten), während ein besonders trocken fabrizierter, also an Trockenmasse reicher, jedoch an Fett etwas ärmerer Käse (magerer Reibkäse) pro-

zentisch wenig Fett in der Trockemasse aufweist, trotzdem letzterer den oben angedeuteten Weichkäsesorten inbezug auf Nährwert überlegen ist.

Man ist versucht, aus diesem Grunde zu verlangen, dass vielmehr Normen für den *Fettgehalt der ursprünglichen Käsemasse* aufgestellt werden sollten, da diese Zahlen zugleich eine Funktion des Fett- wie des Wassergehalts der Käsemasse darstellen. Wir kommen aber auch mit solchen Vorschlägen nicht auf den Weg zu einer gerechten Beurteilung der verschiedenen Käsesorten nach ihrem Nährwerte, indem beispielsweise ein fettarmer, aber an Trockensubstanz reicher Reibkäse vom kaufenden Publikum inbezug auf seinen Nährwert falsch eingeschätzt würde. Ich habe die Beispiele hier absichtlich etwas extrem gegensätzlich gewählt, um die Sache ohne umschweifende Rechnungsbeispiele verständlich zu machen. In Wirklichkeit wird auch dem kaufenden Verbraucher schon durch die Sortenbezeichnung und das mehr oder weniger feste und trockene Anfühlen des Käses der höhere oder tiefere Nährwert erkenntlich sein. Immerhin existieren die in jenen extrem gewählten Beispielen sich ergebenden Unsicherheiten in analoger Weise auch bei den Käsen gleicher Gattung. Wenn wir zu einer einigermassen zutreffenden Bewertung der Käse nach ihrem Nährgehalte kommen wollen, dann genügt die Angabe des Fettgehaltes der ursprünglichen Käsemasse ebenso wenig, wie die Deklaration des Fettgehaltes in der Käsetrockenmasse. Schliesslich sind auch die die fettfreie Trockenmasse des Käses zur Hauptsache ausmachenden Eiweissstoffe, resp. deren Abbauprodukte neben dem Fette als wertbestimmende Faktoren anzusehen. Der Gehalt an diesen Stoffen kommt nun durch die Bestimmung der Käsetrockenmasse zum Ausdruck, mit anderen Worten: *für eine Wertbestimmung des Käses nach seinem Nährwerte sollte neben der Deklaration des Fettgehaltes auch diejenige des Trockengehaltes ins Auge gefasst werden.*

Nun liegen allerdings die Verhältnisse für die praktische Durchführung einer solchen Forderung wesentlich ungünstiger, als dies für die Einführung einer Fettgehaltsgarantie der Fall war.

Einmal ist es *für den Käser aus technischen Gründen bedeutend schwieriger, den Käse mit einem gewünschten Trockensubstanzgehalte herzustellen*, als dem Käse durch die Fabrikation einen bestimmten Mindestfettgehalt (i. % d. Tr.) zu geben. Bekanntlich geschieht letzteres durch das sog. «Einstellen» der zur Verarbeitung bereitstehenden Milch auf den entsprechenden Fettgehalt, und es bieten sich für den tüchtigen Käser keine besonderen Schwierigkeiten mehr, einen bestimmten Fettgehalt der Käsetrockenmasse zu garantieren. Dieses Moment mag hauptsächlich schuld daran sein, dass die gemäss obigen Ausführungen nicht ganz einwandfreie Beurteilung des Käses nach dem Fett in der Trockenmasse (F. i. d. Tr.) verhältnismässig leicht und allgemein eingeführt werden könnte.

Ein Einstellen der zum Verkäsen gelangenden Milch auf einen gewünschten Trockengehalt des Käses begegnet *käserentechnisch grossen Schwierigkeiten*, da mit Rücksicht auf die späteren Reifungsvorgänge der *Einschluss von Molken*

(Wasser) in die Käsemasse *nicht willkürlich regliert werden kann*. Für jene Käsesorten, deren Bereitung eine gewisse Einheitlichkeit erlangt hat (vorzüglich Hartkäse), wird sich zwar der Molkeneinschluss innerhalb relativ geringer Unregelmässigkeiten (ganz besonders bei den vollfetten Käsen) vollziehen, so dass für diese Käsesorten eine besondere Garantie der Trockensubstanz auch dem Erzeuger nicht so schwer fallen würde. Viel schwerer ist dies aber für die molken- resp. wasserreicheren Käsesorten (halbweich und weich); auf der andern Seite besteht gerade für diese letzteren Käsesorten ein besonderes Bedürfnis, dem Verbraucher einen gewissen Gehalt an Trockenmasse zu garantieren.

Eine weitere Unsicherheit in Bezug auf die Garantie eines gewissen Trockengehaltes im Käse besteht darin, dass der einmal vorhandene Trockensubstanzgehalt einzelner *Laibe der gleichen Fabrikation während der Behandlung, Salzung und Lagerung nicht unbedeutende Veränderungen erleiden* und dass sogar *innerhalb des gleichen Käselaibes der Molken- resp. Feuchtigkeitsgehalt ganz wesentlich verschieden verteilt* sein kann. Das erschwert natürlich die einwandfreie Probeentnahme ganz bedeutend.

Wir deuten diese technischen Schwierigkeiten nur an, weil wir sie für die Einführung einer Gehaltsgarantie im Käse zweifellos nicht unberücksichtigt lassen können, wollen wir nicht Forderungen aufstellen, die, wenn auch nicht unausführbar, so doch für den Käseerzeuger technisch zu grosse Schwierigkeiten bieten, ganz abgesehen davon, dass unsere bezüglichen Forderungen mit jenen in Gegensatz gestellt werden könnten, die neben dem Nährwert auch die übrigen Eigenschaften des Käses (Lochung, Feinheit des Teiges, Geschmack, Geruch) berücksichtigt haben wollen.

Wenn wir trotz der oben angeführten technischen Schwierigkeiten die Bewertung des Käses nach seinem Trockensubstanzgehalte nicht ganz «ad acta» legen möchten, so geschieht es aus dem Bestreben, eine an und für sich gute Sache nicht preiszugeben, solange noch grundsätzlich bedeutsame Momente für deren wünschbare Verwirklichung sprechen. Tatsache ist, dass sich auch in andern Ländern das Bestreben geltend macht, die Forderung einer Gehaltsgarantie für Käse auf eine gesetzliche Grundlage zu stellen und es könnte leicht dazu kommen, dass schliesslich der mehrfach angeführte *Deklarationszwang vom Auslande verlangt* und damit indirekt von dort bei uns eingeführt würde. Wir vertreten ferner die Auffassung, dass es im Grunde genommen auch für unsere Milchwirtschaft einen Fortschritt bedeuten würde, wenn der Handel mit Milch und Milcherzeugnissen auf eine gerechte, den bestehenden allgemeinen Forderungen entsprechende Grundlage gestellt würde.

Es ist ohne weiteres klar, dass ein *für alle Käsesorten gültiger Mindesttrockensubstanzgehalt nicht aufgestellt werden kann*; die bezüglichen natürlichen Unterschiede (35 bis 80 % Tr.) sind viel zu gross.

Um in Bezug auf die natürlichen Schwankungen im Trockengehalte der verschiedenen Käsesorten (harte und halbweiche) weitere Anhaltspunkte zu

schaffen, haben wir an Hand der in unserer Anstalt in den letzten Jahren gesammelten Analysenzahlen *folgende Schwankungen festgestellt:*

Fettgehaltsstufe der Käse	Mindestfettgehalt	Zone der vorherrschenden Trockensubstanzgehalte 70—80 % aller gefundenen Resultate in sich schliessend
vollfett (45 % Fettgehalt in der Trockenmasse)	60—75 %	
$\frac{3}{4}$ fett (35 %)	»	57—72 »
$\frac{1}{2}$ » (25 %)	»	55—70 »
$\frac{1}{4}$ » (15 %)	»	50—65 »
mager (6 %)	»	45—60 »

Die Zonen der «vorherrschenden Trockensubstanzgehalte» schliessen jeweils 70—80 % aller gefundenen Resultate ein.

Von der Ueberlegung geleitet, dass die von uns gefundenen Trockensubstanzgehalte (Eintrocknen der Probemuster) eher etwas hoch aus gefallen sein dürften, halten wir es für richtig, die äussersten Grenzzahlen, wenigstens für die mageren Käsesorten, noch etwas nach unten abzurunden. Auch haben wir aus über 300 in der Literatur gesammelten Analysen vollfetter Emmentalerkäse Grenzwerte erhalten, die erlauben, die oben für vollfette Rundkäse erhaltene unterste Grenzzahl noch um 2 %, also auf 62 % zu erhöhen.

Wir kommen damit für die *harten und halbweichen Rundkäse auf folgende Grenzzahlen:*

Fettgehaltsstufe	mindestens	Untere Grenzzahl für den Trockensubstanzgehalt
vollfett (45 % Fett in der Trockenmasse)	...	62 %
$\frac{3}{4}$ fett (35 %)	»	57 »
$\frac{1}{2}$ » (25 %)	»	53 »
$\frac{1}{4}$ » (15 %)	»	48 »
mager (d. h. unter 10 % Fett i. d. Tr.)	...	43 »

Für die Weichkäse fehlen uns die zu einer gründlichen Bearbeitung der Frage nötigen Analysenzahlen.

Für diese Zusammenstellung sind die Zahlen von 2000 Analysen verwertet worden, d. h. für jede Kategorie 400, und zwar verteilen sich die Resultate gleichmässig auf die Jahre 1916 bis 1918.

Damit möchten wir nicht sagen, dass man diese Grenzzahlen ohne weiteres als gesetzliche Normen für einen zu garantierenden Mindesttrockengehalt festlegen könnte. Wir haben vielmehr die Ansicht, dass, bevor solche Grenzzahlen festgelegt werden können, *noch systematisch weitere auf breiter Basis durchgeföhrte Studien über die natürlichen Schwankungen der Trockengehalte möglichst aller in Verkehr kommender Käsesorten angestellt werden sollten*. Dabei darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass möglichst Käse verschiedenen Alters und Reifegrades untersucht werden müssen und dass ferner eine einwandfreie und für grössere Partien von Käse vorschriften gemäss eingehaltene Probeerhebung stattfinden sollte.

Es ist dann noch die Frage zu prüfen, ob man mit einem Deklarationszwang für die Käsetrockenmasse überhaupt wesentlich weiter kommt, als mit der bisher eingeführten Garantie eines Mindestfettgehaltes der Käsetrockenmasse. Da scheint es mir, dass auf jeden Fall mit der Garantie der Trockensubstanz allein der Nährwert des Käses noch nicht genügend bestimmt ist, solange dem Fette im Käse nicht der gleiche Handels- und Genusswert beigemessen wird, wie den Eiweissstoffen, resp. dessen Abbauprodukten. Bei der Beurteilung des Käses ausschliesslich nach dem Trockensubstanzgehalte würde z. B. ein trocken fabrizierter Magerkäse mit seinem hohen Trockensubstanzgehalt gegenüber einem fett fabrizierten Tilsiterkäse zu günstig beurteilt werden. Ich gebe zu, dass auch hier das Aussehen des Käses, die Beschaffenheit des Teiges, die allgemeine Qualität (Käsesorten) des Käses dem Kaufmann die richtige Beurteilung erleichtern wird. Trotzdem würde ich im Sinne einer sachgemässen Bewertung des Käses nach seinem Nährgehalte *neben der Garantie der Trockensubstanz noch eine Angabe über dessen Fettgehalt fordern.*

Es mag noch erwähnt werden, dass ein einmal garantierter Trockensubstanzgehalt sich während der Lagerung des Käses nur im Sinne einer Erhöhung des Trockengehaltes verändern kann, so dass irgend welche Bedenken, der Käse könnte durch den Zwischenhandel «gewässert» worden sein, aus technischen Gründen von vornherein hinfällig sind. *Eine nachträgliche Erhöhung des Wassergehaltes im Käse ist praktisch unmöglich*, so dass ein wasserreicher Käse für alle Fälle aus der Fabrikation hervorgegangen sein muss.

Zum Schlusse möchte ich noch eine Angelegenheit berühren, die für die ganze Frage der Gehaltsgarantie im Käse von grundlegender Bedeutung ist. Es betrifft dies die *Probeerhebung*. Wir haben weiter oben schon bemerkt, dass nicht nur der Molkengehalt verschiedener Käse der gleichen Sorte ziemlich grossen Schwankungen unterliegen kann, sondern dass das Wasser im einzelnen Käselaibe ziemlich ungleich verteilt sein kann. Wir denken dabei hauptsächlich an die Unterschiede der äussern und innern Partien und ganz besonders an den sich in den Löchern ansammelnden Saft sogenannter «salzreifer Ware».

Eine richtige Probeerhebung ist dadurch begreiflicherweise ausserordentlich schwer; dies gilt ganz besonders, wenn es sich um die Entnahme einer *Durchschnittsprobe von einer grösseren Partie* von Käsen handelt. Man wird die Käsesonde (Käsebohrer) von der platten Seite des Käselaibes und zwar bei Rundkäsen ungefähr Mitte Radius einführen, so dass er mindestens bis in die Mitte des Käses reicht. Nach zahlreichen Beobachtungen zu urteilen, wurden bisher die aus den Käserien stammenden Käseproben sehr oft nicht mit der nötigen Sorgfalt entnommen und dann wundern sich die Leute, wenn zwei von verschiedenen Personen und zu verschiedener Zeit entnommene Proben bei der chemischen Untersuchung nicht übereinstimmende Resultate ergeben. Wir haben uns aus diesem Grunde veranlasst gesehen, eine

kurze Anleitung für die in Käsereien stattfindende Probeerhebung herauszugeben (Schweiz. Milchzeitung 1918 Nr. 79).

Wir haben dort folgende *Mindestforderungen* gestellt:

a) Für grössere Partien *Rundkäse*:

Grösse der zu untersuchenden Mulchenpartie	Für die Durchschnittsprobe zu entnehmen (Bohrproben oder Teile von solchen)	Mindestmenge der für die Untersuchung notwendigen Durchschnittsprobe (Gramm)
bis 5 Käselaibe von jedem Käse . . .		15
5 » 20 » » 4. Käse . . .		20
20 » 50 » » 5. » . . .		25
50 und mehr » » mindestens 10 Käsen		30

b) Für *Weichkäse*:

Bei kleinern Käschchen (unter 1 kg) sollten mindestens von jedem 10. Käschchen Bohrproben oder wo die Entnahme socher nicht gut möglich ist (zu weicher Teig) schmale radial entnommene Ausschnitte zu einer Durchschnittsprobe zusammengelegt werden und es sollten zur Untersuchung von Weichkäsen mindestens 50 Gramm Substanz vorhanden sein.

Zur *Verpackung der Proben* eignet sich am besten eine Lage *Staniol* um die einzelnen Bohrproben; letztere werden zusammengefasst, mit *Pergament- oder sogen. Lebensmittelpapier*. Die Proben verlieren selbst in dieser Verpackung verhältnismässig rasch an Feuchtigkeit. Soll speziell der Trockensubstanzgehalt festgestellt werden, dann sind die Bohrproben in *gut verschlossenen Glastuben* zu versenden.

#### *Schlusssätze.*

1. Die mit Hülfe der Kriegswirtschaft eingeführte Gehaltsgarantie für Käse sollte unter allen Umständen in die Friedenswirtschaft hingübergettet werden.
2. Zu diesem Zwecke sind entsprechende Bestimmungen in das eidgen. Lebensmittelgesetz aufzunehmen.
3. Die Garantie eines Mindestfettgehaltes in der Käsetrockenmasse bildet in der Frage der Sicherstellung eines genügenden Nährwertnachweises nur einen Notbehelf, indem dieselbe ungenügenden und zum Teil geradezu irreführenden Aufschluss über den wirklichen Nährgehalt des Käses gibt.
4. Für die verschiedenen, unter einem besonderen Namen bekannten Käsesorten sollten die natürlichen Schwankungen im Trockensubstanzgehalte durch weitere Untersuchungen festgestellt werden, da die sehr heikle Frage der eventuellen Bewertung des Käses nach seinem Trockensubstanzgehalte vorerst noch gründlicher Studien bedarf.

Auf Antrag von Dr. *Ambühl* wird einstimmig beschlossen, Ziffer 1 der Schlusssätze als Antrag des Vereins dem Schweizerischen Gesundheitsamte einzureichen.

Es folgt der Vortrag von Dr. *Kleiber*:

**Bewertung der Futter- und Nahrungsmittel  
mit Hilfe von Differentialquotienten unter Anwendung auf die  
Lebensmittelpreise der Stadt Zürich im Juli 1914.**

Zufolge des blutigen Völkerringens brachen bald für Mensch und Tier die sieben mageren Jahre herein. Die Landwirte mussten mit schwerem Herzen die wie Pilze hervorschiesenden modernen Kraftfuttermittel einkaufen, von denen sie nichts wussten, weder Gutes noch Böses. Bei ihren diesbezüglichen Diskussionen hörte man sie oft die Worte sagen: beim Düngereinkauf wissen wir nicht nur, was 100 kg von dem Düngemittel kosten, wir wissen auch was kostet das Kilo Stickstoff, das Kilo Phosphorsäure, das Kilo Kali. Warum denn kann man uns nicht auch im Einkauf von Futtermitteln angeben, wie viel kostet gegenwärtig 1 kg Protein, 1 kg Fett eventuell 1 kg Kohlehydrat. Als stiller Zuhörer dachte ich mir, so Unrecht haben die Leute ja nicht und warum soll denn dies nicht wenigstens einigermassen möglich sein? Vielleicht unter Anfügung einer Tabelle über Wertigkeit der Futtermittel. Im Düngerhandel oder Düngerwesen klappt ja der bezahlte Preis für das Düngemittel und dessen Wirkungen auch nicht immer, aber eine gute Grundlage ist doch schon längst geschaffen. Mit dem Mischmasch aber, der nun im Futtermittelhandel war, war von vorneherein nichts anzufangen. Ueber die alten bekannten Kraftfuttermittel fehlten mir die nötigen zuverlässigen Daten, die Zusammensetzung und die Marktpreise. So entschloss ich mich, einen Versuch mit menschlichen Nahrungsmitteln zu machen. In sehr verdankenswerter Weise hat mir dabei das statistische Amt der Stadt Zürich das diesbezügliche Material zur Verfügung gestellt.

Von Prof. Dr. *J. König* und Dr. *Plonskier* ist nun im Jahre 1917 eine grössere Abhandlung erschienen, betitelt: «Die Geldwertsberechnung der Futter- und Nahrungsmittel. Münster i. W. Verlag „Der Westphale“», in der sie die verschiedenen Berechnungsverfahren eingehend besprechen, so dasjenige von Paul Ehrenberg, von O. Kellner, J. Mach, H. Neubauer, Th. Pfeiffer, die «Beschlüsse des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche», von E. Laur, H. Süchting und zuletzt führen sie eigene neue Rechnungen an. In diese Schrift haben die Verfasser auch die Stellung aufgenommen, die W. Fleischmann gegenüber der Methode der kleinsten Quadrate eingenommen hat. Dieser Kritiker begründete zuerst auf mathematischem Wege, dass diese Methode die einzig wahre für diesen Zweck sei.<sup>1)</sup> Später erhebt er Einwendungen, anerkennt aber schliesslich, dass sie wenigstens relativ brauchbare Werte geliefert habe. Es erhellt aus diesen verschiedenen empfohlenen Berechnungsarten wohl zur Genüge, wie schwierig und wenig geklärt die Materie gegenwärtig noch ist. Es zog mich aber dazu, ebenfalls einen Versuch nach Vorschlag König zu machen, d. h. Differentialquotienten zur Berechnung des Geldwertes heranzuziehen. J. König hat in der angeführten

<sup>1)</sup> Journal für Landwirtschaft, 1881, 29, 257.

Abhandlung die pflanzlichen und tierischen Nahrungsmittel getrennt für sich zur Berechnung herangezogen und dadurch einen bedeutenden Schritt weiter zur Lösung der Frage getan. Ferner hat er bei pflanzlichen Nahrungsmitteln das Wertverhältnis zwischen Protein und Kohlehydraten, bei tierischen Nahrungsmitteln das Wertverhältnis zwischen Protein und Fett festzustellen versucht.

Es ist also zu bestimmen, wie viel man bei diesen Marktpreisen für 1 kg Protein, Fett und Kohlehydrat im Durchschnitt zu bezahlen hat; man konstruiert dann mit Hülfe der gefundenen Werte rückwärts den Preis, den die Lebensmittel *haben würden*, wenn die in ihnen vorhandenen Nährstoffe mit dem Durchschnittspreise bezahlt werden. Ein Vergleich der so berechneten Werte mit den Marktpreisen lässt dann erkennen, welche Nahrungsmittel verhältnismässig preiswert und welche zu teuer sind (selbstverständlich von den «Imponderabilien» abgesehen).

Die Berechnung wurde für rohe und verdauliche Nährstoffe durchgeführt und zwar zuerst für folgende 17 Nahrungsmittel mit der aus der Literatur entnommenen Zusammensetzung und den in der Stadt Zürich im Monat Juli 1914 dafür bezahlten Marktpreisen (hauptsächlich Preise des Lebensmittelvereins Zürich) [Tab. I].

*Tabelle I.* Nahrungsmittel aus dem Pflanzenreich.

Nahrungsmittel	Rohnährstoffe						Verdauliche Nährstoffe			Preis pro 100 kg Juli 1914 i. Fr.
	Wasser %	Protein %	Fett %	Kohlehydrate %	Rohfaser %	Asche %	Protein %	Fett %	Kohlehydrate %	
1. Weizenbrot, fein . . .	33,7	6,8	0,6	57,8	0,3	0,9	5,35	0,33	57,16	0,47
2. Weizenbrot, gröber . . .	37,3	8,5	0,9	51,0	1,1	1,3	6,41	0,33	49,68	0,42
3. Grahambrot . . .	41,1	8,1	0,7	56,5	1,0	1,5	5,93	0,33	52,26	0,40
4. Roggenbrot. . . .	39,7	6,4	1,2	50,5	0,8	1,5	4,40	0,46	47,72	0,36
5. Weizenmehl, Semmel	12,5	11,3	1,0	73,8	0,6	0,8	8,70	0,45	70,67	0,46
6. Hafergries . . . .	9,8	14,4	6,8	66,4	1,0	1,8	11,38	5,58	64,30	0,47
7. Gerstengries . . . .	14,2	10,9	1,5	71,0	1,0	1,9	7,53	0,90	66,70	0,45
8. Erbsenmehl . . . .	13,6	23,4	1,9	52,7	5,6	2,8	20,18	0,85	50,00	0,53
9. Linsenmehl . . . .	12,3	26,0	1,9	52,8	4,0	3,0	21,90	0,85	50,30	0,51
10. Bohnenmehl . . . .	13,9	23,7	1,7	47,3	8,3	3,1	20,62	0,80	45,00	0,44
11. Erbsenmehl, extra . .	11,3	25,2	2,0	57,2	1,3	2,9	22,81	1,00	54,20	0,65
12. Bohnenmehl, extra . .	10,5	23,2	2,1	59,4	1,7	3,4	21,00	1,00	56,10	0,65
13. Mais . . . . .	13,3	9,6	5,1	67,9	2,6	1,5	8,16	4,18	65,86	0,28
14. Reis, indischer . . .	13,2	8,1	1,3	75,5	0,9	1,0	6,40	0,90	74,50	0,45
15. Maccaroni, Sup. Qual.	11,9	10,9	1,3	74,7	0,5	0,8	8,80	0,90	71,80	0,68
16. Kartoffeln . . . .	74,9	2,0	0,1	20,9	1,0	1,1	1,50	0,08	20,00	0,20
17. Kastanienmehl . . .	7,2	10,8	7,2	69,3	2,9	2,7	6,44	6,13	63,66	0,49

Nach Vorschlag von *Malinkowski*<sup>1)</sup> hat u. a. *J. König* das Fett durch Multiplikation mit 2 (*O. Kellner* setzt 2,2) auf den Wert der Kohlehydrate

<sup>1)</sup> Wiener landwirtschaftliche Zeitung, 1882.

und die Kohlehydrate durch Division mit 2 auf den Wert des Fettes gebracht; die Berechnungen gestalten sich dann als solche mit nur 2 Unbekannten. Ganz so sind die vorliegenden Resultate hervorgegangen.

Es seien nun  $x$ ,  $y$ ,  $z$  die Werte in Franken, mit denen die % (resp. ‰) Protein, Fett und Kohlehydrate multipliziert werden müssen, um möglichst nahe zum Marktpreise zu gelangen. Dann sollte sein:

$$68x + 590z = 0,47 \quad \text{oder} \quad 68x + 590z - 0,47 = 0,$$

ebenso  $85x + 528z = 0,42$ ,  $81x + 579z = 0,40$  u. s. f.

Es ist unmöglich einen Wert von  $x$  und  $z$  zu finden, der obigen Gleichungen Genüge leistet. Wir können aber Werte für  $x$  und  $z$  aufsuchen, welche für das Ganze am besten die Verhältnisse darstellen. Es ist nun aus Arbeiten von Mathematikern (Gauss, Legendre) bekannt, dass die besten Werte von  $x$  und  $z$  diejenigen sind, welche machen:

$$(68x + 590z - 0,47)^2 + (85x + 528z - 0,42)^2 + (108x + 837z - 0,487)^2 \text{ zu einem Minimum.}$$

Indem man die Quadratsummen differenziert, einmal partiell nach  $x$  und dann partiell nach  $z$ , und die Summe der Differentialquotienten = 0 setzt, erhalten wir 2 Hauptgleichungen mit den Unbekannten  $x$  und  $z$ , aus denen in bekannter Weise  $x$  und  $z$  zu berechnen ist.

Bezeichnet man die einzelnen Elementargleichungen mit  $u$ , mit den Indexen 1 bis 17, so kommt (Tab. II—V):

$\delta F(u)^2$	1—17	<i>Rohnährstoffe.</i>	<i>Tabelle II.</i>
$\delta x$			
1.	$(68x + 590z - 0,47)$	$68 = 4624x + 40120z - 31,96$	
2.	$(85x + 528z - 0,42)$	$85 = 7225x + 44880z - 35,70$	
3.	$(81x + 579z - 0,40)$	$81 = 6561x + 46899z - 32,40$	
4.	$(64x + 529z - 0,36)$	$64 = 4096x + 33856z - 23,04$	
5.	$(113x + 758z - 0,46)$	$113 = 12769x + 85654z - 51,98$	
6.	$(144x + 800z - 0,47)$	$144 = 20736x + 115200z - 67,82$	
7.	$(109x + 740z - 0,45)$	$109 = 11881x + 80660z - 49,05$	
8.	$(234x + 565z - 0,53)$	$234 = 54756x + 132210z - 123,55$	
9.	$(260x + 566z - 0,51)$	$260 = 67600x + 147160z - 133,12$	
10.	$(237x + 507z - 0,44)$	$237 = 56169x + 120159z - 104,28$	
11.	$(252x + 612z - 0,65)$	$252 = 63504x + 154199z - 163,80$	
12.	$(232x + 636z - 0,65)$	$232 = 53778x + 147512z - 150,80$	
13.	$(96x + 781z - 0,28)$	$96 = 9216x + 74976z - 26,88$	
14.	$(81x + 781z - 0,45)$	$81 = 6561x + 63261z - 36,45$	
15.	$(109x + 773z - 0,68)$	$109 = 11881x + 84257z - 73,90$	
16.	$(20x + 211z - 0,20)$	$20 = 400x + 4220z - 3,94$	
17.	$(108x + 837z - 0,49)$	$108 = 11664x + 90396z - 52,60$	

$$\text{Erste Hauptgleichung: } 403421x + 1465629z - 1161,3 = 0$$

$$\text{Durch Division mit 1000 kommt: } 403,4x + 1465,6z = 1,161.$$

NB. Der durch Differentiation auftretende Faktor 2 ist als Ballast überall weglassen; ebenso in den nachfolgenden Differentiationen.

$\delta F(u)^2$  1-17 $\delta z$ 

	Rohnährstoffe:			
1.	( 68 x + 590 z - 0,47) 590 =	40 120 x +	348 100 z -	277,30
2.	( 85 x + 528 z - 0,42) 528 =	44 880 x +	278 784 z -	221,76
3.	( 81 x + 579 z - 0,40) 579 =	46 899 x +	335 241 z -	231,60
4.	( 64 x + 529 z - 0,36) 529 =	33 856 x +	279 841 z -	190,44
5.	(113 x + 758 z - 0,46) 758 =	85 654 x +	574 564 z -	348,68
6.	(144 x + 800 z - 0,47) 800 =	115 200 x +	640 000 z -	376,80
7.	(109 x + 740 z - 0,45) 740 =	80 660 x +	547 600 z -	333,00
8.	(234 x + 565 z - 0,58) 565 =	132 210 x +	319 225 z -	298,32
9.	(260 x + 566 z - 0,51) 566 =	147 160 x +	320 356 z -	289,79
10.	(237 x + 507 z - 0,44) 507 =	120 159 x +	257 049 z -	223,08
11.	(252 x + 612 z - 0,65) 612 =	154 199 x +	374 199 z -	397,80
12.	(232 x + 636 z - 0,65) 636 =	147 512 x +	404 623 z -	413,40
13.	( 96 x + 781 z - 0,28) 781 =	74 976 x +	609 961 z -	218,68
14.	( 81 x + 781 z - 0,45) 781 =	63 261 x +	609 961 z -	351,45
15.	(109 x + 773 z - 0,68) 773 =	84 257 x +	597 529 z -	524,09
16.	( 20 x + 211 z - 0,20) 211 =	4 220 x +	44 521 z -	41,57
17.	(108 x + 837 z - 0,49) 837 =	90 396 x +	700 569 z -	407,62

Tabelle III.

$$\text{Zweite Hauptgleichung: } 1465 629 x + 7242 346 z - 5145,38 = 0$$

Durch Division mit 1000 kommt:

$$\begin{aligned} \text{II. Hauptgleichung} \quad & 1465,6 x + 7242,3 z = 5,145 \\ \text{I. Hauptgleichung} \quad & 403,4 x + 1465,6 z = 1,161 \end{aligned}$$

Hieraus wird:  $x = 0,00117$  Franken = 0,117 Centime

$$z = 0,00048 \quad \rightarrow \quad = 0,048 \quad \rightarrow$$

$$y = 0,00096 \quad \rightarrow \quad = 0,096 \quad \rightarrow$$

Multipliziert man nun den Nährstoffgehalt der Nahrungsmittel mit den eben gefundenen Werten von x, y und z, so ergeben sich die Verhältnisse zwischen den berechneten Preisen der Nahrungsmittel und den Marktpreisen derselben. Tabelle VI.

 $\delta F(u)^2$  $\delta x$ 

	Verdauliche Nährstoffe:			
1.	( 53,5 x + 578,2 z - 0,47) 53,5 =	2 862,8 x +	30 939,5 z -	25,15
2.	( 64,1 x + 503,4 z - 0,42) 64,1 =	4 109,4 x +	32 273,0 z -	26,93
3.	( 59,3 x + 529,2 z - 0,40) 59,3 =	3 517,1 x +	31 386,9 z -	23,72
4.	( 44,0 x + 486,4 z - 0,36) 44,0 =	1 936,0 x +	21 401,6 z -	15,84
5.	( 87,0 x + 715,7 z - 0,46) 87,0 =	7 569,0 x +	62 265,9 z -	40,02
6.	(113,8 x + 754,6 z - 0,47) 113,8 =	12 950,4 x +	85 873,5 z -	53,49
7.	( 75,3 x + 685,0 z - 0,45) 75,3 =	5 670,1 x +	51 580,5 z -	33,89
8.	(201,8 x + 517,0 z - 0,53) 201,8 =	40 723,2 x +	104 330,6 z -	106,95
9.	(219,0 x + 520,0 z - 0,51) 219,0 =	47 961,0 x +	113 880,0 z -	111,69
10.	(206,2 x + 467,0 z - 0,44) 206,2 =	42 518,4 x +	96 295,4 z -	90,73
11.	(228,1 x + 562,0 z - 0,65) 228,1 =	52 029,6 x +	128 192,2 z -	148,26
12.	(210,0 x + 581,0 z - 0,65) 210,0 =	44 100,0 x +	122 010,0 z -	136,50
13.	( 81,6 x + 742,2 z - 0,28) 81,6 =	6 658,6 x +	60 563,5 z -	22,85
14.	( 64,0 x + 763,0 z - 0,45) 64,0 =	4 096,0 x +	48 832,0 z -	28,80
15.	( 88,0 x + 736,0 z - 0,68) 88,0 =	7 744,0 x +	64 768,0 z -	59,84
16.	( 15,0 x + 201,6 z - 0,20) 15,0 =	225,0 x +	3 024,0 z -	3,00
17.	( 64,4 x + 759,2 z - 0,49) 64,4 =	4 147,4 x +	48 892,5 z -	31,56

Tabelle IV.

$$\text{Erste Hauptgleichung: } 288 818,0 x + 1 108 509,1 z - 959,22 = 0$$

$$\frac{\delta F(u)^2}{\delta z}$$

## Verdauliche Nährstoffe.

Tabelle V.

1.	( 53,5 x + 578,2 z - 0,47) 578,2 =	30 939,5 x +	334 315,6 z --	271,75
2.	( 64,1 x + 503,4 z - 0,42) 503,4 =	32 273,0 x +	253 411,6 z --	211,43
3.	( 59,3 x + 529,2 z - 0,40) 529,2 =	31 386,9 x +	280 052,6 z --	211,68
4.	( 44,0 x + 486,4 z - 0,36) 486,4 =	21 401,6 x +	236 585,0 z --	175,10
5.	( 87,0 x + 715,7 z - 0,46) 715,7 =	62 265,9 x +	512 226,5 z --	329,22
6.	( 113,8 x + 754,6 z - 0,47) 754,6 =	85 873,5 x +	569 421,2 z --	345,66
7.	( 75,3 x + 685,0 z - 0,45) 685,0 =	51 580,5 x +	469 225,0 z --	308,25
8.	( 201,8 x + 517,0 z - 0,53) 517,0 =	104 330,6 x +	267 289,0 z --	274,01
9.	( 219,0 x + 520,0 z - 0,51) 520,0 =	113 880,0 x +	270 400,0 z --	265,20
10.	( 206,2 x + 467,0 z - 0,44) 467,0 =	96 295,4 x +	218 089,0 z --	205,48
11.	( 228,1 x + 562,0 z - 0,65) 562,0 =	128 192,2 x +	315 844,0 z --	365,30
12.	( 210,0 x + 581,0 z - 0,65) 581,0 =	122 010,0 x +	337 561,0 z --	377,65
13.	( 81,6 x + 742,2 z - 0,28) 742,2 =	60 563,5 x +	550 935,1 z --	207,84
14.	( 64,0 x + 763,0 z - 0,45) 763,0 =	48 832,0 x +	582 169,0 z --	343,35
15.	( 88,0 x + 736,0 z - 0,68) 736,0 =	64 768,0 x +	541 696,0 z --	500,48
16.	( 15,0 x + 201,6 z - 0,20) 201,6 =	3 024,0 x +	40 642,6 z --	40,32
17.	( 64,4 x + 759,2 z - 0,49) 759,2 =	48 892,5 x +	576 384,6 z --	372,01

$$\text{Zweite Hauptgleichung: } 1 108 509,1 x + 6 356 247,8 z - 4813,72 = 0$$

$$\text{Also kommt: II. Hauptgleichung } 1108,5 x + 6356,2 z = 4,814$$

$$\text{I. Hauptgleichung } 288,8 x + 1108,5 z = 0,959$$

Hieraus wird:  $x = 0,00125$  Franken = 0,125 Centime

$$z = 0,00054 \quad \Rightarrow \quad 0,054 \quad \Rightarrow$$

$$y = 0,00108 \quad \Rightarrow \quad 0,108 \quad \Rightarrow$$

Multipliziert man wieder den Nährstoffgehalt der Nahrungsmittel mit den eben gefundenen Werten von x, y und z, so erlaubt dies wiederum, die so berechneten Preise mit den Marktpreisen in Vergleich zu setzen. Tabelle VII.

## Nahrungsmittel aus dem Pflanzenreich.

Tabelle VI.

## Rohnährstoffe.

Nahrungsmittel	Pro- teïn %	Fett %	Kohle- hy- drate %	Berechnete Preise				Markt- preise pro kg in Cts.	Dif- ferenz
				% Pro- teïn x 0,117	% Fett x 0,096	% Kohle- hydr. x 0,048	Sum- me		
1. Weizenbrot, fein . . .	6,80	0,60	57,8	7,956	0,576	27,744	36,3	47,0	-10,7
2. Weizenbrot, mittel . . .	8,50	0,90	51,0	9,945	0,864	24,480	35,3	42,0	-6,7
3. Grahambrot . . .	8,10	0,70	56,5	9,477	0,672	27,120	37,3	40,0	-2,7
4. Roggenbrot . . .	6,40	1,20	50,5	7,488	1,152	24,240	32,9	36,0	-3,1
5. Weizenmehl . . .	11,30	1,00	73,8	13,221	0,960	35,424	49,6	46,0	+3,6
6. Hafergries . . .	14,40	6,80	66,4	16,848	6,528	31,872	55,2	47,0	+8,2
7. Gerstengries . . .	10,90	1,50	71,0	12,753	1,440	34,080	48,3	45,0	+3,3
8. Erbsenmehl . . .	23,40	1,90	52,7	27,378	1,824	25,296	54,5	53,0	+1,5
9. Linsenmehl . . .	26,00	1,90	52,8	29,420	1,824	25,344	56,6	51,0	+6,6
10. Bohnenmehl . . .	23,70	1,70	47,3	27,729	1,632	22,704	52,1	44,0	+8,1
11. Erbsenmehl, extra . .	25,20	2,01	57,2	29,484	1,926	27,456	58,9	65,0	-6,1
12. Bohnenmehl, * . .	23,19	2,13	59,4	27,132	2,045	28,612	57,8	65,0	-7,2
13. Mais . . . . .	9,60	5,10	67,9	11,232	4,896	32,592	48,7	28,0	+20,7
14. Reis . . . . .	8,10	1,30	75,5	9,477	1,248	36,240	47,0	45,0	+2,0
15. Maccaroni (Nudeln) .	10,90	1,30	74,7	12,753	1,248	35,856	49,6	68,0	-18,4
16. Kartoffeln . . .	2,00	0,10	20,9	2,340	0,096	10,032	12,5	20,0	-7,5
17. Kastanienmehl (trocken)	10,80	7,20	69,3	12,636	6,912	33,264	52,8	49,0	+3,8

Die Minuswerte zeigen an, dass die betreffenden Nahrungsmittel gegenüber dem Ganzen teuer, die Pluswerte, dass sie verhältnismässig billig sind.

## Nahrungsmittel aus dem Pflanzenreich.

Tabelle VII.

Verdauliche Nährstoffe.

Nahrungsmittel	Protein %	Fett %	Kohle- hydrate %	Berechnete Preise				Markt- preise pro kg in Cts.	Dif- ferenz
				% Protein x 0,125	% Fett x 0,108	% Kohle- hydr. x 0,054	Sum- me		
1. Weizenbrot, fein . . .	5,35	0,33	57,16	6,688	0,356	30,866	37,9	47,0	-9,1
2. Weizenbrot, mittel . . .	6,41	0,33	49,68	8,013	0,356	26,827	35,2	42,0	-6,8
3. Grahambrot . . .	5,93	0,33	52,26	7,412	0,356	28,220	36,0	40,0	-4,0
4. Roggenbrot . . .	4,40	0,46	47,72	5,500	0,497	25,769	31,8	36,0	-4,2
5. Weizenmehl . . .	8,70	0,45	70,67	10,875	0,486	38,162	49,5	46,0	+3,5
6. Hafergries . . .	11,38	5,58	64,30	14,225	6,026	34,722	55,0	47,0	+8,0
7. Gerstengries . . .	7,53	0,90	66,70	9,412	0,972	36,018	46,4	45,0	+1,4
8. Erbsenmehl . . .	20,18	0,85	50,00	25,225	0,918	27,000	53,1	53,0	+0,1
9. Linsenmehl . . .	21,90	0,85	50,30	27,375	0,918	27,162	55,4	51,0	+4,4
10. Bohnenmehl . . .	20,62	0,80	45,00	25,775	0,864	24,300	50,9	44,0	+6,9
11. Erbsenmehl, extra . . .	22,81	1,00	54,20	28,512	1,080	29,268	58,9	65,0	-6,1
12. Bohnenmehl, » . . .	21,00	1,00	56,10	26,250	1,080	30,294	57,6	65,0	-7,4
13. Mais . . . . .	8,16	4,18	65,86	10,200	4,514	35,564	50,3	28,0	+22,3
14. Reis . . . . .	6,40	0,90	74,50	8,000	0,972	40,230	49,2	45,0	+4,2
15. Maccaroni (Nudeln) .	8,80	0,90	71,80	11,000	0,972	38,772	50,7	68,0	-17,3
16. Kartoffeln . . . .	1,50	0,08	20,00	1,875	0,086	10,800	12,8	20,0	-7,2
17. Kastanienmehl (trocken)	6,44	6,13	63,66	8,050	6,620	34,376	49,0	49,0	0,0

Die Resultate offenbaren, dass die Methode erlaubt, brauchbare Schlüsse über die Preiswürdigkeit eines Nahrungsmittels zu ziehen. Unerlässlich dabei ist aber, dass die benutzten Marktpreise die Marktverhältnisse auch gut wiederspiegeln; ferner, dass nur wirkliche, anerkannte Volksnahrungsmittel zur Berechnung gewählt werden, deren Zusammensetzung und Verdaulichkeit einwandfrei festgestellt worden sind. Diese Forderungen sind bei den gewählten Objekten zum Teil nur mangelhaft erfüllt, für einen ersten Versuch konnten die verwendeten Zahlen gleichwohl dienen. Wenn einmal erhältlich, sind genauere Zahlen einzusetzen. Was die Berechnung für die verdaulichen Nährstoffe anbetrifft, so sind hier noch einige Nahrungsmittel mit niedrigerem Verdaulungskoeffizienten einzubeziehen, z. B. ganze Hülsenfrüchte.

Wenn die Nützlichkeit einer Geldwertberechnung der Nahrungsmittel gegenüber einer solchen der Futtermittel auch zurücktritt, weil bei den Nahrungsmitteln auch die Imponderabilien eine grosse Rolle spielen, so kann sie doch in Fällen sehr erwünscht sein, wo es sich darum handelt, eine grosse Zahl schwer arbeitender Menschen rationell und billig zu ernähren.

Die Diskussion wird nicht benutzt.

Dr. Besson spricht hierauf über:

**Die Verwendung des Acetylen-Dissous-Gases im analytischen Laboratorium.**

Anlässlich der Installation seines Fabriklaboratoriums in Zollikofen sah sich der Vortragende in die Notwendigkeit versetzt, an Stelle des nicht

zur Verfügung stehenden Leuchtgases eine andere Heizquelle auszusuchen, welche allen Anforderungen entsprach, die für die Verwendung im Laboratorium in Betracht kamen. Die Wahl war zweifellos nicht sehr leicht, denn die verschiedenen bisher ausser Leuchtgas zur Verfügung stehenden Heizquellen haben mehr oder weniger grosse Nachteile. Man entschied sich schliesslich, ausser einer elektrischen Heizeinrichtung eine *Acetylen-Dissous-Anlage* anzuschaffen.

Bekanntlich besteht eine Acetylen-Dissous-Anlage aus einem sogen. Gasakkumulator, welcher mit einer porösen Masse vollständig ausgefüllt ist. Diese Masse wird mit Aceton imprägniert, das ein starkes Absorptionsvermögen gegenüber Acetylen besitzt. Das Acetylen wird unter einem bedeutenden Druck in den Akkumulator gepresst und dieser ist dann in gebrauchsfähigem Zustand. Ein spezieller Druckregulator sorgt für jederzeit gleichmässigen Druck. Dieser Umstand ist es vor allem, welcher hervorgehoben zu werden verdient, neben der Tatsache, dass Dissousgas sich durch grosse Reinheit auszeichnet, zwei Eigenschaften, welche auch bei seiner Verwendung für autogene Schweißung sehr ins Gewicht fallen.

In der ersten Zeit nach Inbetriebsetzung dieser Anlage war an derselben weder in praktischer noch in wissenschaftlicher Beziehung das Geringste auszusetzen. In der Folge stellten sich aber einige für den Analytiker nicht ganz erfreuliche Nebenerscheinungen ein, welche nur zum Teil vermieden werden konnten.

Zum ersten Male wurde diese Erscheinung beobachtet, als die Resultate einer massanalytischen Untersuchung von Natriumbikarbonat auf gewichtsanalytischem Wege durch Ermittlung des Trocken- und Glühverlustes nachgeprüft werden sollte. Es wurden auf diese Art und Weise unerwartete Differenzen erhalten, deren Ursache zunächst in ganz anderer Richtung gesucht wurde. Schliesslich stellte sich heraus, dass die Fehlerquelle zweifellos auf die ausserordentlich hohe Temperatur des Acetylengases zurückgeführt werden musste. Diese beträgt bei Verwendung der Dissousbrenner ca. 2000° C. und es ist daher begreiflich, dass anlässlich der Untersuchung des Bikarbonates eine tiefergehende Zersetzung eintrat. Zur Erklärung der aus nachstehender Zusammenstellung hervorgehenden Resultate sei vorausgeschickt, dass infolge der Unmöglichkeit, Platingeräte zu kaufen, Quarzriegel verwendet werden müssen. Aus den bei der Untersuchung des Bikarbonates erhaltenen Resultaten ergibt sich, dass ausser einer direkten Verflüchtigung von Soda auch noch eine Umsetzung derselben mit dem Quarzriegelmateriale stattgefunden hat. Es konnten in dem wasserlöslichen Anteil des Glührückstandes bei der diesbezüglichen Bestimmung 7,70% Kieselsäure nachgewiesen werden. Hand in Hand mit der Abgabe an Kieselsäure geht eine Gewichtsabnahme des Quarzriegels, welche in einem Falle bei einem vorherigen Tiegelgewicht von 7,7 g die ansehnliche Menge von 0,407 g erreichte und in einem zweiten Falle bei 8,5 g Tiegelgewicht 0,7306 g betrug.

Eine ähnliche Erscheinung zeigte sich bei der Untersuchung von Kochsalz. Es wurde hier nach einer bestimmten Glühdauer ein Glühverlust bis zu 38,80 % festgestellt. Je nach der Dauer dieses Glühens betrug der entsprechende Gewichtsverlust:

1. 5,99 %      2. 14,98 %      3. 24,16 %      4. 35,79 %.

Beim Glühen des Kochsalzes konnte eine Gewichtsabnahme des Quarztiegels allerdings nicht beobachtet werden.

Es war interessant festzustellen, bis zu welchem Grade die mit Dissousgas ermittelten Aschengehalte mit den bei Verwendung von Leuchtgas gefundenen übereinstimmen würden, und ich ersuchte daher die Herren Prof. Kreis (Basel) und Prof. Schaffer (Bern), mir einige von ihnen untersuchte Waren für diesen Zweck zur Verfügung zu stellen. Die jeweilen erhaltenen Resultate sind nachfolgend tabellarisch zusammengestellt:

Gegenstand	Chem. Laboratorium Basel	Schweiz. Gesund- heitsamt, Bern	Althaus A.-G. Zollikofen
Weizenmehl Nr. 95 .	3,77 %	—	3,89 %
»      » 96 .	3,47 %	—	3,10 %
»      » 97 .	2,82 %	—	2,80 %
Suppenmehl . . . .	—	21,37 % *	11,30 %
Nudeln . . . .	—	2,60 %	1,94 %
Kastanienmehl . . .	—	1,85 %	1,52 %
Chocoladepulver . .	—	1,73 %	1,60 %

\* Davon 18,70 % Kochsalz.

Aus diesen wenigen Beispielen ergibt sich ohne weiteres, dass die ausserordentlich hohe Hitze des Dissousgases bei Aschenbestimmungen leider von Nachteil ist, indem die so erhaltenen Resultate durchwegs zu niedrig sind. Es dürfte schwer sein, durch Vergrösserung der Distanz zwischen Heizquelle und dem zu glühenden Gegenstand mit Sicherheit denjenigen Punkt zu treffen, bei welchem die erwähnten Nachteile vermieden werden könnten. So sehr daher einerseits die Verwendung des Acetylen-Dissous-Gases empfohlen werden kann, so sehr muss andererseits bei Aschenbestimmungen zur Vorsicht gemahnt werden.

Dr. Schenk orientiert über die

### Herausgabe einer Anleitung für Ortsexperten.

Die kantonal-bernischen Lebensmittelinspektoren haben s. Z. von der Direktion des Innern den Auftrag erhalten, über die Lebensmittelkontrolle eine Anleitung herauszugeben, welche den Ortsexperten und Gesundheitskommissionen bei der Ausübung ihrer Funktionen als Führer zu dienen hätte. Diese Anleitung, deren Text durch zahlreiche Illustrationen erläutert wird, liegt nun vor. Sie ist in deutscher und französischer Sprache im Verlage A. Francke erschienen und zum Preise von Fr. 3.80 erhältlich.

Am Schlusse der Versammlung stellt Dr. *Göttig* den Antrag, es sei die Frage der Herausgabe einer neuen Auflage des Schweizerischen Lebensmittelbuches, populäre Ausgabe, zu prüfen. Der Vorschlag wird dem Vorstande zur Begutachtung überwiesen.

\* \* \*

An die wissenschaftliche Tagung schloss sich ein belebtes Mittagessen auf «Wirthen». Der Vereinspräsident begrüsste Teilnehmer und Ehrengäste und dankte für den herzlichen Empfang, den wir in Solothurn, wie nicht anders zu erwarten war, gefunden haben. Mit einem Hoch auf das Vaterland, das bei geeintem Streben aller Stämme und Konfessionen aus den Wirren der Gegenwart heil hervorgehen wird, schloss die beifällig aufgenommene Ansprache.

Unter allseitiger Zustimmung wurde hierauf die Ernennung zweier verdienter Mitglieder, der Herren Kantonschemiker Dr. *Schumacher* und Kantonschemiker *J. Walter*, zu Ehrenmitgliedern bekanntgegeben. Das übliche Ehengeschenk seiner Freunde erhielt Herr *Eréquo* nach erfüllter 25jähriger erfolgreicher Tätigkeit als Kantonschemiker.

Dr. *Pfähler* wusste unser ernstes und zielbewusstes Streben und die vielseitige Bedeutung der analytischen Arbeit, die auch seitens des Sprechers der Regierung, Herrn Regierungsrat Dr. *Kaufmann*, volle Würdigung fand, mit beredten Worten darzulegen. Und endlich sei u. a. auch noch der Ansprache unseres Seniors, des Herrn Dr. *Ambühl*, gedacht, der, auf reichen Erfahrungen fussend, die ernsten und auch die heitern Seiten unseres Berufes mit treffenden Beispielen zeichnete und von hoher Warte aus den Wert einer harmonischen Lebens- und Berufsführung pries.

Die Tagung in Solothurn hat reichlichen Gewinn gebracht.

Der Aktuar.

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

Juni 1919.

*Liste des membres de la Société suisse des chimistes analystes.*  
Juni 1919.

### A. Ehrenmitglieder. — *Membres honoraires.*

Lunge, Prof. Dr. G., Zürich.

Bertschinger, Dr. A., alt Stadtchemiker, Zürich.

Chuard, Prof. E., Conseiller d'Etat, Lausanne.

Carrière Dr., Direktor des Schweizer. Gesundheitsamtes, Bern.

Ambühl, Dr. G., Kantonschemiker, St. Gallen.

Schaffer, Prof. Dr. F., Chef des Laboratoriums des Schweizer. Gesundheitsamtes, Bern.

Schumacher, Dr. E., Kantonschemiker, Luzern.

Walter, Prof. J., Kantonschemiker, Solothurn.