

**Zeitschrift:** Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène  
**Herausgeber:** Bundesamt für Gesundheit  
**Band:** 29 (1938)  
**Heft:** 4-5  
  
**Rubrik:** Bericht über die 50. Jahresversammlung des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker am 3. und 4. Juni 1938 in Frauenfeld

### **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:** 25.12.2025

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

# MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

## LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN

## TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

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

---

### ABONNEMENT:

Schweiz Fr. 10.—; für Mitglieder des Schweiz. Vereins analytischer Chemiker Fr. 5.— per Jahrgang  
Suisse fr. 10.—; pour les membres de la Société suisse des Chimistes analystes fr. 5.— par année  
Preis einzelner Hefte Fr. 1. 80. — Prix des fascicules fr. 1. 80.

---

BAND XXIX

1938

HEFT 4/5

---

### Bericht über die 50. Jahresversammlung des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker

am 3. und 4. Juni 1938 in Frauenfeld.

---

#### Teilnehmerliste.

##### a) Gäste:

Herr Regierungsrat Dr. J. Müller, Frauenfeld	Herr Dr. C. Hartmann, Frauenfeld
» Gemeindeammann Dr. K. Hal- ter, Frauenfeld	» Dr. M. Henzi, Frauenfeld
» Vizegemeindeammann W. Tuchschnid, Frauenfeld	» E. Greuter, Frauenfeld
» Kantonstierarzt Dr. H. Grie- der, Frauenfeld	» O. Meyer, Frauenfeld
» Dr. W. Petri, Koblenz	» M. Müller, Frauenfeld
» Stadtchemiker Dr. Eisenlohr, Konstanz	» Dr. E. Eichenberger, Zürich
	» A. Hasler, Brugg
	» E. Junker, Zürich
	» Dr. W. Rusiecki, Bern

##### b) Mitglieder:

Herr F. Achermann, Neuenburg	Herr P. Demont, Grangeneuve
» F. Adam, Luzern	» E. Eisenbeiss (Oel- und Fett- werke «Sais»), Horn
» E. Arbenz, Bern	» A. Evéquo, Freiburg
» A. Bakke, Bern	» Th. v. Fellenberg, Bern
» P. Balavoine, Genf	» A. Ferrero, Genf
» M. Betschart, Brunnen	» J. Geering, Oerlikon-Zürich
» M. Bornand, Lausanne	» L. Geret, Rorschach
» R. Burri, Bern	» L. Gisiger, Oerlikon-Zürich
» E. Crasemann, Zürich	



Herr F. von Grünigen, Liebefeld-Bern  
 » E. Helberg, Zürich  
 » W. Heuscher (Lonza AG.), Basel  
 » O. Högl, Chur  
 » E. Holzmann, Winterthur  
 » H. Hostettler, Liebefeld-Bern  
 » J. Hux, Zug  
 » E. Jaag, Biel  
 » S. Janett, Zürich  
 » F. Kägi, Liebefeld-Bern  
 » G. Koestler, Liebefeld-Bern  
 » F. Kutter, Schaffhausen  
 » A. Loosli (Gerber & Co. AG.), Thun  
 » J. Lutz, Flawil  
 » G. Meyer, Lenzburg  
 » L. Meyer, Luzern  
 » H. Mohler, Zürich  
 » M. Morgenthaler, Vevey  
 » E. Müller, Schaffhausen  
 » W. Müller, Basel  
 » H. Pallmann, Zürich  
 » U. Pfenninger, Oerlikon-Zürich  
 » E. Philippe, Frauenfeld  
 » J. Pritzker, Basel  
 » F. Rauch (Dr. A. Wander AG.), Bern  
 » H. Rehsteiner, St. Gallen  
 » E. Ritter, Liebefeld-Bern  
 » W. Ritter, Liebefeld-Bern  
 » J. Ruffy, Bern  
 » H. Schellenberg, Steinebrunn

Herr C. Schenk, Thun  
 » A. Schmal, Zürich  
 » W. Schoch, Zürich  
 » Ch. Schweizer, Gersau  
 » Ph. Sjöstedt, Serrières  
 » J. Stalé, Lausanne  
 » M. Staub, Zürich  
 » A. Stettbacher, Oerlikon-Zürich  
 » H. Sturm (Friedr. Steinfels AG.), Zürich  
 » J. Thomann, Bern  
 » W. Thomann, Rütli-Zollikofen  
 » E. Truninger, Liebefeld-Bern  
 » L. Tschumi, Lausanne  
 » C. Valencien, Genf  
 » A. Verda, Lugano  
 » R. Viollier, Basel  
 » H. Vogel, Glarus  
 » M. Vogt (Lonza AG.), Basel  
 » E. Waser, Zürich  
 » F. von Weber, Bern  
 » G. Weder (Eidg. Materialprüfungsanstalt), St. Gallen  
 » J. Werder, Bern  
 » A. Widmer, Wädenswil  
 » F. Widmer (A. Suter), Oberhofen  
 » E. Wieser, St. Gallen  
 » K. Wiss, Aarau  
 » O. Wyss (Lonza AG.), Basel  
 » C. Zäch, Wädenswil  
 » B. Zurbriggen, Sitten

## 1. Sitzung

Freitag, den 3. Juni 1938, 14<sup>1</sup>/<sub>4</sub> Uhr,  
 im Rathaussaal.

Anwesend: 80 Mitglieder und Gäste.

Vereinspräsident Dr. *H. Rehsteiner* eröffnet die Versammlung und begrüsst die zahlreich erschienenen Mitglieder und Gäste. Er erteilt das Wort *W. Schoch*, Zürich, zu seinem Vortrag

### Ueber die experimentelle Rachitis beim Schwein.

Die Rachitis ist eine Stoffwechselstörung des jugendlichen Organismus mit besonderem Hervortreten pathologischer Knochenveränderungen. Die Ossi-

fikationsstörung führt zu einer Kalkverarmung einzelner Teile oder auch des gesamten Skelettes, wobei das Auftreten von Wucherknorpel an den unverkalkten provisorischen Verkalkungszonen der immer noch wachsenden Röhrenknochen und an der Knochen-Knorpelgrenze der Rippen besonders charakteristisch ist.

Rachitische Knochenveränderungen bei Kindern waren, wie aus Aufzeichnungen von zeitgenössischen Aerzten und Gelehrten geschlossen werden kann, offenbar schon im Altertum in Griechenland und im spätern Rom bekannt. Die Vertiefung und Erweiterung der Erkenntnis der Ursachen dieser Krankheit war jedoch erst den Forschungen der letzten zwei Jahrzehnte beschieden. Der Umstand, dass es gelang, an der Ratte eine mit der menschlichen Rachitis übereinstimmende Erkrankung experimentell zu erzeugen, war dabei von ausschlaggebender Bedeutung.

Die Rachitis ist jedoch nicht eine für den Menschen und die Ratte spezifische Krankheit; sie tritt vielmehr auch bei unsern landwirtschaftlichen Nutztieren und hier besonders bei Ferkeln auf. Wenn unsere Ausführungen einen summarischen Ueberblick über die heute bekannten Ursachen der Schweinerachitis und des wichtigsten Hilfsmittels zu deren Erkenntnis, nämlich der experimentellen Schweinerachitis, vermitteln sollen, so geschieht dies, weil einerseits die damit zusammenhängenden Probleme wissenschaftlich äusserst reizvoll sind und weil deren Lösung anderseits von nicht geringer praktischer Bedeutung ist.

Es sei jedoch bemerkt, dass nicht jede Knochenerkrankung, die klinisch als Rachitis diagnostiziert wird, bei der histologischen Untersuchung der Knochenschnitte als solche erkannt werden kann. Es wurde u. a. von *Krupski* und Mitarbeitern in Zürich durch histologische Untersuchungen von Kälberknochen gezeigt, dass ausser der Rachitis bei den Haustieren noch andere Ossifikationsstörungen auftreten, deren einwandfreie Unterscheidung und Diagnose heute nur auf histologischem Wege möglich ist und deren Ursachen und Behandlung noch nicht durchwegs sichergestellt sind. Es ist daher angebracht, bei der Sichtung der in der Fachliteratur angeführten Untersuchungen diejenigen Fälle jeweils auszuwählen, aus deren Beschreibung mit grosser Wahrscheinlichkeit geschlossen werden darf, dass es sich wirklich um Rachitis handelt.

Bevor wir auf das uns gestellte Thema ausführlicher eingehen, wollen wir uns einige wichtige Forschungsergebnisse, die das Verständnis der Ursachen des Auftretens rachitischer Erkrankungen besonders gefördert haben, kurz in Erinnerung rufen.

Die vielfach vertretene Hypothese, dass Rachitis eine Infektionskrankheit sei, konnte erstmals von *Mellanby* (1918—1919) in gross angelegten Fütterungsversuchen an jungen Hunden experimentell widerlegt werden. Mit diesen Versuchen wurde bewiesen, dass Rachitis am wachsenden Tier durch entsprechende Fütterung erzeugt werden kann. Ein weiteres wichtiges Er-

gebnis war, dass Lebertran als Zulage zu einem rachitogenen Futter eine grosse antirachitische Wirksamkeit besitzt, dass Nieren- und Butterfett die gleiche Eigenschaft, jedoch in viel geringerem Mass zukommt, während Oliven-, Baumwollsaamen-, Leinsamenöl und Speck die Entwicklung von Rachitis nicht zu verhindern vermochten. Nachdem es gelungen war, die Rachitis auch an der Ratte experimentell zu erzeugen, konnte *McCollum* mit seinen Mitarbeitern (1922) nachweisen, dass die antirachitische Wirkung z. B. von Lebertran dem Vorhandensein eines fettlöslichen Stoffes, den er Vitamin D nannte, zugeschrieben werden muss.

Schon 1890 macht *Palm* darauf aufmerksam, dass das Sonnenlicht einen günstigen Einfluss auf den Verlauf der Rachitis hat. Jedoch erst die Feststellung *Huldschinskis* (1919), dass die ultravioletten Strahlen der Quecksilberdampflampe eine Heilwirkung bei Rachitis ausüben, fand allgemeine Beachtung. Nicht nur die Bestrahlung der rachitischen Menschen und Tiere erwies sich als erfolgreich; *Steenbock* und *Black* und *Hess* stellten vielmehr feste, dass es gelingt, in tierischen und pflanzlichen Produkten, die frei von antirachitischem Vitamin sind, durch Ultraviolettbestrahlung die Bildung eines spezifisch antirachitischen Stoffes anzuregen. Es wurde daher angenommen, dass Substanzen, die durch ultraviolette Bestrahlung antirachitisch wirksam werden, eine Vorstufe des Vitamins D, ein Provitamin enthalten, das durch Bestrahlung in die aktive Form, das eigentliche Vitamin D, überführt wird. Damit konnte auch die grosse Bedeutung der Umweltfaktoren für die Entstehung oder Verhütung der Rachitis verständlich gemacht werden.

Die Richtigkeit der Annahme des Bestehens eines Provitamins D wurde durch die Untersuchungen von *Windaus* bewiesen. Nachdem festgestellt worden war, dass durch Bestrahlung von Cholesterinrohkristallisaten antirachitisch wirksame Lösungen erhalten werden, während reines Cholesterin nicht aktivierbar ist, fand *Windaus* nach systematischem Suchen im Ergosterin den ersten Stoff, der ein Provitamin D darstellt. Bei der Bestrahlung von Ergosterin entsteht nicht nur das antirachitische Vitamin, sondern noch Zwischenstufen und «Ueberstrahlungsprodukte». Das erste in kristallisierter Form von *Windaus* gewonnene Vitamin, das er Vitamin D<sub>1</sub> nannte, erwies sich als eine molekulare Verbindung aus Lumisterin, eines Isomeren des Ergosterins, und dem eigentlich wirksamen Bestrahlungsprodukt des Ergosterins, dem Vitamin D<sub>2</sub>. Bei der genauen Untersuchung und Auswertung der Wirksamkeit des Vitamins D<sub>2</sub>, verglichen mit derjenigen antirachitisch hochwirksamen Lebertranes, also des natürlichen Vitamins D, waren jedoch bei gewissen Tieren überraschende Wirkungsunterschiede festzustellen. Prüft man z. B. an Ratten, welche Lebertranmenge einer bestimmten Menge von Vitamin D<sub>2</sub> entspricht, so erweist sich an Kücken eine wesentlich grössere Menge von Vitamin D<sub>2</sub> mit der gleichen Lebertranmenge als äquivalent. Lebertranvitamin wirkt demnach bei Kücken wesentlich stärker als Vitamin D<sub>2</sub> aus Ergosterin.



Es gelang *Brockmann* (1936) das natürliche Vitamin D aus Lebertran zu isolieren und es zeigte sich, dass dieses Vitamin D<sub>3</sub>, obwohl mit dem Vitamin D<sub>2</sub> nahe verwandt, doch nicht mit diesem identisch ist. Als natürliches Provitamin D ist das 7-Dehydrocholesterin anzusprechen, bei dessen Bestrahlung das Vitamin D<sub>3</sub> entsteht. Es konnten weiterhin aus leicht abgewandeltem Cholesterin und Ergosterin sowie aus einigen pflanzlichen Sterinen durch Bestrahlung antirachitisch wirksame Stoffe hergestellt werden. Es gibt also ausser dem Ergosterin noch andere Provitamine D.

Das bisher Gesagte könnte zu der Schlussfolgerung verleiten, die Rachitis als reine Vitamin-D-Mangelkrankheit zu bezeichnen. Für die Rachitis der landwirtschaftlichen Nutztiere ist dies jedoch nur bedingt richtig. Schon *Mellanbys* Untersuchungen an Hunden deuteten darauf hin, dass Zusammenhänge zwischen Rachitis und dem Gehalt der Nahrung an Mineralstoffen, insbesondere an Calcium und Phosphor bestehen. Arbeiten von *McCollum* und Mitarbeitern und von *Sherman* und *Pappenheimer* gaben einen tieferen Einblick in diesen Fragenkomplex. Es konnte in Versuchen an Ratten der Nachweis erbracht werden, dass das Verhältnis von Calcium zu Phosphor für die normale Knochenbildung wichtiger ist als die absoluten Mengen, die von diesen beiden Mineralstoffen zugeführt werden. Rachitis entstand, wenn ausser einem Vitamin-D-Mangel ein relativer Ueberschuss an Calcium gegenüber Phosphor oder umgekehrt ein Ueberschuss an Phosphor gegenüber Calcium vorhanden war; da man mit einem Futtergemisch, das einen Ueberschuss an Calcium enthält und arm ist an Phosphor, das Bild der experimentellen Rattenrachitis am besten und reinsten erhält, werden derartige Futtermischungen denjenigen mit Phosphorüberschuss und wenig Calcium wohl ausnahmslos vorgezogen. Am besten bewährt hat sich die Kost Nr. 3143 von *McCollum*, die Ca/P-Verhältnis von etwa 4:1 aufweist. Die im folgenden genannten Verhältniszahlen von Ca/P sind berechnet durch Division der g Ca durch g P im Futter. Es liesse sich darüber diskutieren, ob es nicht angebracht wäre, die Aequivalent- oder doch die Atomgewichtsverhältnisse dieser Elemente einzusetzen. In der Fachliteratur wird jedoch das Ca/P-Verhältnis als g Ca/g P so allgemein verwendet, dass auch wir, um Verwirrung zu vermeiden, diese Berechnungsart beibehalten haben.

Von besonderer Bedeutung ist der Befund, dass selbst bei Fehlen von antirachitischem Vitamin in der Nahrung der Ratte keine Rachitis zur Entwicklung gelangt, wenn Calcium und Phosphor in optimalem gegenseitigem Mengenverhältnis angeboten werden, und dass Rachitis, die durch ein ungünstiges Ca/P-Verhältnis des Futters erzeugt wurde, nicht nur durch Verabreichung von Vitamin D, sondern auch durch Vermehrung der Zufuhr des im Minimum befindlichen oder durch Verminderung des Anteiles des im Ueberschuss gegebenen Elementes geheilt, bzw. verhütet werden kann. Den antirachitischen Vitaminen käme demnach die Aufgabe zu, das Knorpelgewebe auch dann zu befähigen, Kalksalze einzulagern, wenn Calcium und Phosphor in einem die Entstehung der Rachitis begünstigenden Verhältnis im Futter enthalten sind.

Als im Institut für Haustierernährung Rachitisversuche mit Schweinen angelegt wurden, waren wir über die soeben erwähnte Bedeutung des Ca/P-Verhältnisses unterrichtet; das antirachitische Vitamin wurde zu jener Zeit noch als einheitliche Substanz betrachtet, wenn auch hin und wieder Vermutungen laut wurden, dass es mehrere oder doch mindestens zwei D-Vitamine geben müsse. Da die vor allem an Ratten gewonnenen Ergebnisse über die Ursachen der Rachitis nicht ohne vorherige Prüfung auf andere Tiergattungen übertragen werden dürfen und anderseits die Schweinerachitis in praktischen Verhältnissen eine nicht unbedeutende Rolle spielt, waren Rachitisversuche mit Ferkeln durchaus angebracht und nötig. Der Zweck unserer Versuche war, die Wirkung des natürlichen Vitamins D in Lebertran mit derjenigen eines Ergosterinbestrahlungsproduktes als Zulage zu einem vermutlich rachitogenen Futter an Schweinen zu prüfen. Damit wurde uns die Frage nahegelegt, unter welchen Fütterungsbedingungen Schweinerachitis erzeugt werden kann. Nachdem wir die in der Fachliteratur vorliegenden Angaben geprüft hatten, kamen wir zum Schluss, dass uns dies am sichersten gelingen dürfte, wenn wir, ähnlich wie beim rachitogenen Rattenfutter, ein extremes Ca/P-Verhältnis mit Ca-Ueberschuss bei Vitamin-D-Mangel im Schweinefutter schaffen würden; um einer Vitamin-D-Bildung durch ultraviolette Strahlen im tierischen Organismus zu begegnen, musste der Zutritt direkten oder reflektierten Sonnenlichtes in den Stall durch Verdecken der Fenster verhindert werden.

Zur Herstellung unseres Versuchsfutters wurden in einer ersten Periode, in der das Lebendgewicht der Tiere von etwa 20 auf 50 kg anstieg (Dauer 8 Wochen), 48% Mais, 22% Gerste, 14% Kleie, 9% Fleischmehl, 7% Calciumkarbonat und etwas Kochsalz gemischt. Zu dieser Futtermischung, die sie ad lib. aufnehmen konnten, erhielten die Tiere täglich 200 g Magermilchpulver. Das von den Schweinen verzehrte Futter (inklusive Magermilchpulver) wies ein Ca/P-Verhältnis von 4,2 auf. Zieht man in Erwägung, dass das als normal angenommene Ca/P-Verhältnis für Schweinefutter ca. 1 betragen soll, so war zu erwarten, dass bei unseren Fütterungsverhältnissen Ossifikationsanomalien auftreten sollten. Zu unserer Ueberraschung traten jedoch keinerlei Störungen auf. Sowohl die Tiere, denen nur das calciumreiche Futter mit Magermilch verabreicht wurde, als auch diejenigen, die Vitamin-D-Zulagen erhielten, gediehen gut und nahmen in gleichem Mass an Lebendgewicht zu. Um, wenn möglich, doch noch die gewünschten Störungen zu erzeugen, nahmen wir in der zweiten, 6 Wochen dauernden Versuchsperiode (Zunahme des Lebendgewichtes der Tiere von 50 auf 70 kg) einige Aenderungen an der Futtermischung vor. Es wurde ein Futter, bestehend aus 60% Mais, 29% Gerste, 2% Fleischmehl, 3% Kasein, 6% Calciumkarbonat und etwas Kochsalz verwendet, das den Tieren wiederum ad lib. vorgelegt und zu dem ihnen Magermilchpulver in Mengen von 300 bis 400 g je Tier und Tag verabreicht wurde. Der Anteil des Fleischmehles im Futter wurde somit, verglichen mit der ersten Periode,



herabgesetzt und damit auch der Phosphorgehalt der Mischung erniedrigt. Um den Versuchstieren trotzdem eine genügende Eiweissmenge zukommen zu lassen, wurde Kasein in die Futtermischung aufgenommen, das einen niedrigeren Phosphorgehalt aufweist als das Fleischmehl. Ausserdem war uns bekannt, dass der Kaseinphosphor im Gegensatz zu den anorganischen Phosphaten die rachitogene Wirkung von Rattenfutter verstärkt. Das Ca/P-Verhältnis in dieser neuen Futtermischung betrug 5,8 und war demnach für unseren Versuch noch günstiger als das Verhältnis im Futter der ersten Periode. Trotz dieser Verstärkung der rachitogenen Eigenschaften des Futters konnten wir jedoch auch am Ende dieser zweiten Versuchsperiode keinerlei Veränderungen an unseren Schweinen wahrnehmen, die auf eine Ossifikationsstörung hätten schliessen lassen. In einer letzten, 4 Wochen dauernden Versuchsperiode, in der das Lebendgewicht unserer Schweine auf 90 bis 100 kg anstieg, musste unter möglicher Wahrung dessen rachitogener Eigenschaften aus wirtschaftlichen Gründen eine Änderung in der Zusammenstellung unserer Grundfuttermischung vorgenommen werden. Da unsere Versuchstiere am Ende dieser dritten Periode geschlachtet werden sollten, mussten wir darauf bedacht sein, deren Fleisch- bzw. Speckeeigenschaften im Hinblick auf eine möglichst günstige Beurteilung zu beeinflussen. Um die Bildung eines weichen Speckes in unserer letzten Versuchsperiode zu vermeiden, erniedrigten wir den Maisanteil des Futters. Wir benützten eine Mischung, bestehend aus 20% Mais, 75% Gerste, 5% Calciumkarbonat und etwas Kochsalz. Als eigentliches Eiweissfutter wurde nur noch Magermilchpulver verwendet, von dem je Tier und Tag 500 bis 600 g verfüttert wurde. Das Ca/P-Verhältnis betrug 4,7 und entsprach demnach unseren Anforderungen. Am Schluss dieser Versuchsperiode, also nach insgesamt 18 Versuchswochen, wurden die Schweine geschlachtet. Je eine vordere Extremität eines jeden Tieres wurde geröntgt und von je zwei Tieren ein Vorderfuss (Hufbein bis und mit Elle und Speiche) für die Knochenanalysen entnommen.

Weder die Röntgenbilder noch die Ergebnisse der Mineralstoffanalyse der Knochen der vorderen Extremitäten liessen Ossifikationsstörungen erkennen. Es seien im folgenden die Mittelwerte, die bei der Knochenanalyse der Tiere ermittelt wurden, die nur die erwähnten Grundfuttermischungen und Magermilchpulver erhielten und derjenigen, denen zu diesem Futter Vitamin D<sub>2</sub> bzw. Lebertran verabreicht wurde, wiedergegeben:

Die entfettete Trockensubstanz der vorderen Extremitätenknochen (Hufbein bis und mit Elle und Speiche) enthielt:			
	Asche %	Ca %	P %
Gruppe I (Grundfutter + Magermilchpulver)	59,81	23,11	9,56
» II (Grundfutter + Magermilchpulver + Vitamin D <sub>2</sub> ) . . . . .	57,93	22,20	9,84
» III (Grundfutter + Magermilchpulver + Lebertran) . . . . .	59,40	23,18	9,58



Bedenkt man, dass die entsprechenden Werte für Asche, Ca und P bei rachitischen Schweinen um die Hälfte, bzw. um ein Drittel niedriger sind als diejenigen normaler Tiere, so lassen die geringen Unterschiede der Gehaltszahlen unserer einzelnen Gruppen nicht auf eine vorhandene Ossifikationsstörung schliessen. Unsere Werte stimmen auch mit den Ergebnissen, die bei der Analyse von Knochen normal gefütterter, gesunder Schweine von anderen Versuchsanstallern gefunden wurden, nahezu überein. Es sei zudem noch erwähnt, dass auch auf Grund des Vergleiches der Lebendgewichtszunahme der einzelnen Gruppen keine wesentlichen Unterschiede festgestellt werden konnten. Die Lebendgewichtszunahme der Tiere, die nur Grundfutter und Magermilchpulver erhielten, war sogar etwas besser (618 g je Tier und Tag) als diejenige der Schweine, denen zum gleichen Futter Vitamin D<sub>2</sub> bzw. Lebertran gegeben wurde (530 g bzw. 545 g je Tier und Tag).

In einem zweiten Versuch, auf den hier nicht näher eingegangen werden soll, wurden Schweine in drei einander folgenden Perioden mit Futtermischungen gefüttert, die Ca/P-Verhältnisse von 1,2, 0,5 und 0,6 aufwiesen. Die Ca/P-Verhältnisse der zweiten und dritten Periode (0,5 bzw. 0,6) sind als extrem anzusprechen; trotzdem fanden wir auch in diesem Versuch weder am Gebaren der Tiere noch an den Röntgenaufnahmen der vorderen Extremitäten und an den Ergebnissen der chemischen Knochenanalyse Anhaltspunkte für eine stattgehabte oder noch vorhandene Ossifikationsstörung.

Versuche mit Schweinen belasten das ohnehin bescheidene Budget eines Hochschulinstitutes in aussergewöhnlichem Masse; ausserdem ist das Risiko, das mit derartigen Versuchen verbunden ist, nicht gering. Wir möchten daher nicht unterlassen, der Firma Dr. A. Wander AG. in Bern für ihre bereitwillige finanzielle Unterstützung, durch welche die Durchführung der Versuche ermöglicht wurde, auch an dieser Stelle bestens zu danken.

Als wir noch die Möglichkeiten und Umstände erwogen, welche die Erzeugung der Rachitis bei unseren Schweinen trotz extremer Fütterungsbedingungen verhindert hatten, waren in Amerika bereits systematische vergleichende Untersuchungen an Ratten durchgeführt worden, die uns einen Hinweis für den Grund des Misslingens unserer Versuche geben konnten. *Shohl*<sup>1)</sup> und Mitarbeiter wiesen nach, dass für die Beurteilung der rachitogenen Wirkung eines Rattenfutters nicht nur das Ca/P-Verhältnis, sondern ebenso sehr der prozentische Gehalt des Futters an Calcium und Phosphor massgebend ist. Von zwei Futtermischungen mit gleichem Ca/P-Verhältnis erzeugte die eine keine Rachitis, während die andere eine ausgesprochene rachitogene Wirkung hatte; der Unterschied der beiden Mischungen bestand lediglich im verschiedenen Calcium- und Phosphorgehalt. Nehmen wir ein Beispiel aus *Shohls* Versuchen:

Eine Futtermischung mit einem Ca/P-Verhältnis von 4 erzeugte Rachitis, wenn z. B. der Gehalt dieses Futters an Calcium 0,50% und an Phosphor 0,12% betrug; enthielt das Futter jedoch 2,0% Calcium und 0,5% Phos-

<sup>1)</sup> A. T. Shohl u. Mitarb., Journal of Biological Chemistry 98, 207, 1932.

phor, so entwickelten sich die Ratten normal, trotzdem auch in diesem Falle das Ca/P-Verhältnis den Wert 4 hatte.

In weiteren Versuchen mit Schweinen, wie sie u. a. auch von *Bethke*<sup>2)</sup> und Mitarbeitern durchgeführt wurden, erfolgte denn auch nicht nur eine Angabe des Ca/P-Verhältnisses, sondern es wurde auch der Gehalt der verwendeten Futtermittel an Ca und P mitgeteilt und gefunden, dass der Phosphorgehalt des Schweinefutters bei einem Ca/P-Verhältnis von 1 bis 2 nicht niedriger als 0,6% sein darf, wenn die Tiere gut wachsen und eine normale Knochenentwicklung aufweisen sollen.

Zur weiteren Abklärung dieses Fragenkomplexes hat *Dunlop*<sup>3)</sup> Versuche mit 156 Schweinen angestellt und bei der Auswertung seiner Versuchsergebnisse auch die aus der Fachliteratur bekannten Resultate einbezogen. Trägt man, ähnlich wie *Dunlop* dies ausführte, die ermittelten Befunde in ein Koordinatensystem ein, auf dessen Abszisse das Ca/P-Verhältnis und auf dessen Ordinate der prozentische Calciumgehalt des Futters aufgetragen ist, so lässt sich folgende Kurve ermitteln (s. Fig. 1).

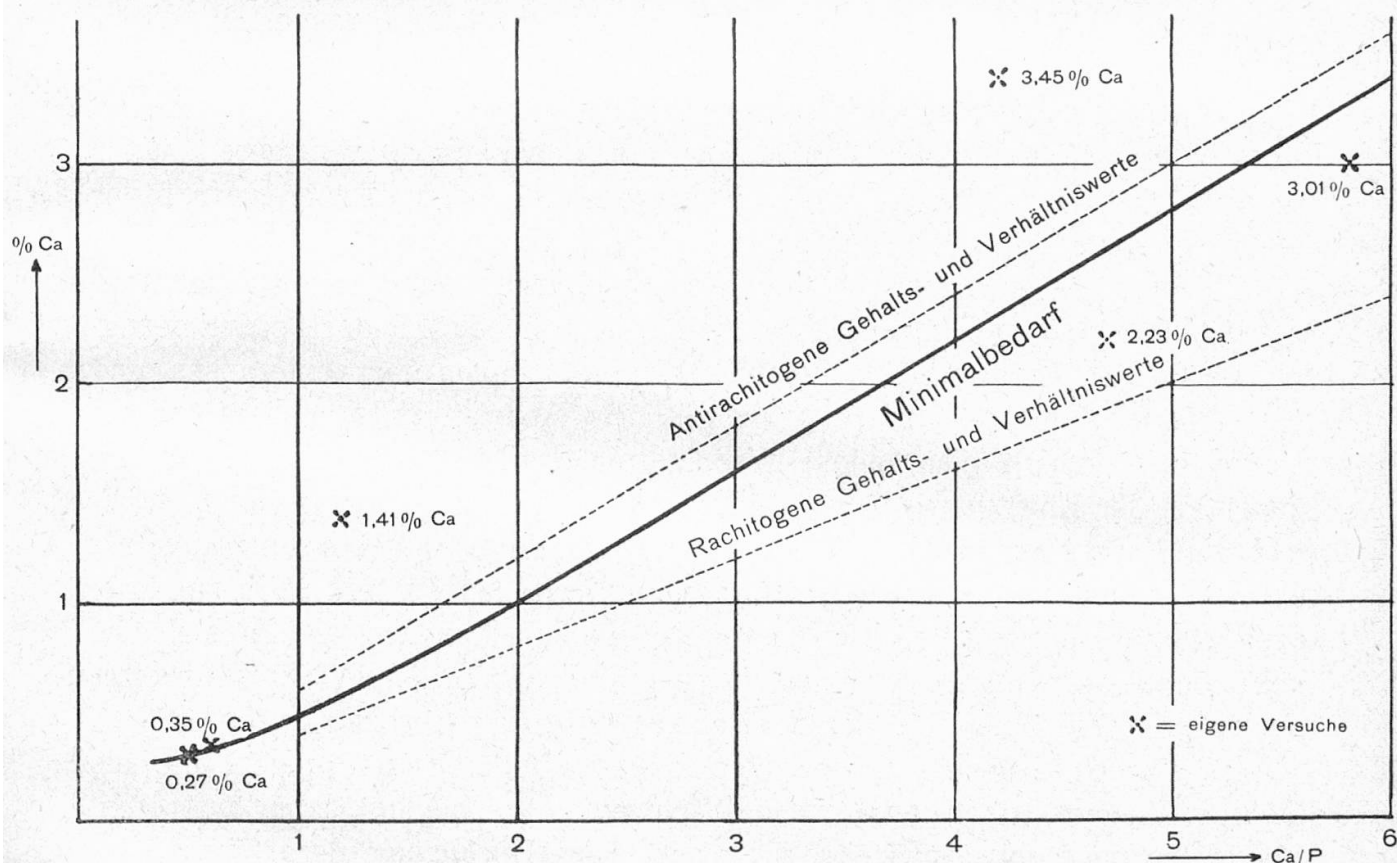


Fig. 1.

Auf Grund dieser Darstellung und der zu ihrer Ermittlung herangezogenen Versuche stellt man fest, dass, wenn den Schweinen ein Futter verabreicht wird, dessen Gehalts- und Verhältniswerte bezüglich Calcium und Phosphor oberhalb und links der ausgezogenen Linie (Minimalbedarf) liegen, die Tiere sich auch ohne Vitamin-D-Zulagen normal entwickeln und

<sup>2)</sup> R. M. Bethke u. Mitarb., Journal of agricult. Research 47, 331, 1933.

<sup>3)</sup> G. Dunlop, The Journal of Agricultural Science 25, 22, 1935.



tägliche Lebendgewichtszunahmen von 500—700 g erreichen bei einem Verzehr von 1,5—2,0 kg Trockensubstanz je 500 g Lebendgewichtszunahme. Bei Verwendung eines Futters, dessen Gehalts- und Verhältniszahlen rechts und unterhalb der ausgezogenen Mindestbedarfslinie liegen, ist für eine gute Entwicklung der Tiere eine Vitamin-D-Zulage nötig, die um so grösser sein muss, je weiter die genannten Werte von der Linie des Mindestbedarfes abweichen. Mit einem Futter, das weniger als 0,25% Calcium oder 0,35% Phosphor enthält, wird man jedoch bei einer noch so grossen Vitamin-D-Zulage kein normales Gedeihen der Tiere mehr erzielen können.

*Dunlop* fand, dass ein Futter, dessen Trockensubstanz 0,45% Calcium enthält und ein Ca/P-Verhältnis von 0,77 aufweist, für 15—100 kg schwere Schweine optimal wirkt, vorausgesetzt, dass die energetische und stoffliche Futterzusammensetzung den Bedürfnissen der Tiere angepasst ist. Es sei bemerkt, dass in den Versuchen, die zur Ermittlung obiger Kurve einbezogen wurden, der Ca-Gehalt, bzw. das Ca/P-Verhältnis des Futters durch Verwendung von  $\text{CaCO}_3$  auf die gewünschte Höhe eingestellt wurde.

Kommen wir noch einmal zurück zu unseren misslungenen Rachitisversuchen. Tragen wir die Werte der Ca/P-Verhältnisse und die zugehörigen Calciumgehaltszahlen unserer Futtermischungen in das soeben besprochene Koordinatensystem ein, so stellen wir fest, dass das verwendete Futter bezüglich Ca-Gehalt und Ca/P-Verhältnis entweder dem Minimalbedarf der Tiere sehr nahe kam oder aber gar keine Rachitis erwarten liess.

Es wird die Aufgabe weiterer Untersuchungen sein, diese Ergebnisse nachzuprüfen und namentlich auch den erforderlichen Mindestbedarf bezüglich Ca/P-Verhältnis und Ca-Gehalt an verschiedenen Schweinerassen und bei Zucht- und Masttieren zu ermitteln. Es ist weiterhin noch zu untersuchen, in welcher Weise andere Ca-Salze ausser dem  $\text{CaCO}_3$  als Zulage zum Futter bei der Entstehung bzw. Verhütung der Rachitis wirksam sind. Während die Fragen um das Ca/P-Verhältnis und die Calciumkonzentration als für die Beurteilung der rachitogenen Eigenschaft des Futters wichtige Faktoren offenbar einer Abklärung entgegengehen, sind andere, die Rachitis betreffende Fütterungsprobleme mit bisher nur geringem Erfolg bearbeitet worden. Es seien hier nur deren zwei noch kurz gestreift:

Es wurde wiederholt beobachtet, dass Ossifikationsstörungen, die als Rachitis diagnostiziert wurden, bei Schweinen besonders dann auftreten, wenn diese sehr eiweissreich gefüttert werden. Durch eine derartige Fütterung wird zweifellos die Bildung saurer Stoffwechselprodukte im intermediären Stoffwechsel der Tiere gefördert. Da es sehr wahrscheinlich ist, dass die Aciditätseinflüsse für die Calciumphosphatbildung in den Knochen aus den Blutelementen eine grosse Rolle spielen, dürfte auch die vermehrte Bildung saurer Stoffwechselprodukte einen massgebenden Einfluss auf die Verkalkungsanomalien bei der Rachitis haben. Diese für den Physiologen interessanten Verhältnisse bedürfen jedoch zu ihrer endgültigen Abklärung noch eingehender Untersuchungen.

Ausser von den erwähnten Umständen hängt die Entstehung der Rachitis nach Untersuchungen verschiedener Forscher<sup>4 a, b, c, d)</sup> auch von der im betreffenden Futter verwendeten Getreideart ab. Es wurde beobachtet, dass Hafer und Mais in Futtermischungen bei Ratten stark rachitogen wirken, Reis und Weizen diese Wirkung in geringerem Masse zeigen, während Roggen und namentlich Gerste den geringsten rachitogenen Effekt ausüben. Diese rachitisfördernde Wirkung wurde einem «Antiverkalkungsfaktor» bzw. einer toxischen Substanz zugeschrieben, deren rachitogene Wirkung durch Hydrolyse mit Salzsäure geschwächt werden kann. *Bruce* und *Callow* glaubten dann die unterschiedliche rachitogene Wirkung durch den verschiedenen Gehalt der Getreidearten an Phytinphosphorsäure erklären zu können. Der Phytinphosphor sollte danach im Gegensatz zum anorganischen Phosphor für den Organismus nicht verwertbar und deshalb die rachitisfördernde Wirkung um so ausgeprägter sein, je mehr Phytinphosphor eine Substanz enthielt. In neueren, sehr eingehenden Versuchen mit Ratten, die von *de Bruin* und *Bouman*<sup>5)</sup> ausgeführt wurden, wurde jedoch diese Ansicht widerlegt. Diese Forscher konnten u. a. zeigen, dass in einer rachitiserzeugenden Diät, in der der anorganische Phosphor durch Phytinphosphor nach Möglichkeit ersetzt wird, die rachitogene Wirkung nicht vermindert ist. Extrahiert man anderseits Hafer mit Wasser, so erzeugt er in schwächerem Masse Rachitis. Wässriger Extrakt von Hafer oder dessen alkoholisches Filtrat einer Reisdiät zugesetzt, förderte die Entstehung der Rachitis. Die Frage, warum verschiedene Getreidearten eine verschieden ausgeprägte rachitogene Wirkung ausüben, ist somit noch umstritten und harrt nach wie vor einer einwandfreien Lösung. Es ist auch noch abzuklären, ob und in welchem Masse die an Ratten beobachtete verschiedene rachitogene Wirkung der Cerealien auch bei unseren landwirtschaftlichen Nutztieren eine Rolle spielt.

Die in unseren Ausführungen erwähnten experimentell mehr oder weniger gesicherten Ursachen der Rachitis stellen nur eine Auswahl der wahrscheinlichsten Möglichkeiten dar. Es ist heute durchaus nicht immer klar, in welchem Masse organische Nährstoffe, Mineralstoffe, Vitamine, Hormone und Umweltfaktoren in gegenseitigem Synergismus und Antagonismus die Entstehung und Verhütung der Rachitis beeinflussen, geschweige denn, dass wir etwas Sicheres über die subtilen Regulationsvorgänge und deren Wirkungsmechanismen im Organismus aussagen könnten. Es ist zu hoffen, dass wir durch eingehende Forschung und vertiefte Erkenntnis von der heute noch so nötigen Analyse aller Umstände und Möglichkeiten zu einer fruchtbaren Synthese geführt werden, die uns gestatten wird, auch die Probleme, welche die Rachitis betreffen, von einem zentralen Gesichtspunkte aus zu betrachten und zu beurteilen.

<sup>4)</sup> a) *Vitamins, A survey of present knowledge*. London 1932, S. 60; b) *J. C. de Ruyter de Wildt* u. *E. Brouwer*, *Tierernährung* 4, 573, 1932; c) *P. Gyögy*, *Zeitschr. f. Vitaminforschung* 5, 79, 1936; d) *C. Bomskow*, *Methodik der Vitaminforschung*, S. 88, Leipzig 1935.

<sup>5)</sup> *M. de Bruin* u. *J. Bouman*, *Zeitschr. f. Vitaminforschung* 6, 295, 1937.



Die Diskussion benützt *Kägi*, welcher den Referenten frägt, ob er seine Knochenanalysen als normal betrachte. Der Referent bejaht dies.

Als zweiter Redner spricht *E. Truninger*, Liebefeld-Bern, über

**Die Wirkung der Spurenelemente mit besonderer Berücksichtigung der Ergebnisse unserer Vegetationsversuche mit Bor.**

Die Frage, welche von den Elementen, die sich regelmässig in der Pflanzenasche vorfinden, für die Pflanze als lebensnotwendig zu betrachten sind, kann heute noch keineswegs als gelöst gelten. Auf alle Fälle muss als sicher angenommen werden, dass ihre Zahl bedeutend grösser ist als man früher glaubte. Bei den zu den bekannten Hauptnährstoffen neu hinzugekommenen unentbehrlichen Stoffen handelt es sich meist um sogenannte *Spuren-* oder *Mikroelemente*, d. h. um Stoffe, die schon in allerkleinsten Mengen genügen, um den Lebensbedarf der Pflanze zu decken. Entsprechend ihrer ausserordentlich starken physiologischen Wirksamkeit ist ihr optimaler Konzentrationsbereich ein sehr enger, sodass die Gefahr einer Ueberdosierung besonders bei ihrer praktischen Anwendung besteht.

In Anbetracht der Kürze der zur Verfügung stehenden Zeit soll hier nur von denjenigen Spurenelementen das Wichtigste angeführt werden, die bereits Eingang in die Düngungspraxis gefunden haben.

Die Verwendung des *Kupfers* als Pflanzenschutzmittel liess schon seit langem seine günstige Wirkung auf gewisse Pflanzen erkennen, auch dort wo keine parasitären Krankheiten aufgetreten waren. Besondere Bedeutung kommt dem Kupfer zu als *Mittel gegen die sogenannte Heidemoor- oder Urbarmachungskrankheit*, eine Bodenkrankheit, die in den Mooregebieten von Holland, Nordwestdeutschland, Schleswig-Holstein und Dänemark, aber auch in verschiedenen aussereuropäischen Ländern auftritt und die auf einem Kupfermangel im Boden zu beruhen scheint.

Bei der Verfütterung von Gras von heidemoorkranken Böden erkrankt das Jungvieh an *lecksuchtartigen Erscheinungen*, die entweder durch Kupferzufuhr mit dem Futter oder durch Kupferdüngung des Bodens geheilt werden können.

Das *Mangan* erlangte praktische Bedeutung durch seine *Heilwirkung bei der Dörrfleckkrankheit des Hafers*.

Das *Bor* ist in der landwirtschaftlichen Praxis bekannt geworden als *Mittel zur Bekämpfung der Herz- und Trockenfäule der Rüben*.

Da nach unsern Beobachtungen und Erfahrungen die *Gelbspitzigkeit oder Chlorose des Leins* ähnlichen Bodenverhältnissen, wie die Herz- und Trockenfäule ihre Entstehung verdankt, prüften wir die Wirkung des Bors auch gegenüber dieser Krankheit.

Die Gelbspitzigkeit beim Lein trat bei unsern Gefässversuchen regelmässig dann auf, wenn die mit Natriumnitrat gedüngten Pflanzen während ihres Wachstums mit unserem kalkhaltigen Leitungswasser begossen worden waren. Dabei zeigte sich diese Erscheinung sowohl auf dem kalkreichen,

schwach alkalischen, wie auch auf dem kalkarmen, schwach sauren Versuchsboden. Besonders frühzeitig und intensiv machte sich die Gelbspitzigkeit bemerkbar, wenn unter den gleichen Bedingungen der schwach saure Boden vor der Einsaat des Leins gekalkt worden war. Wurde an Stelle des physiologisch alkalischen Natriumnitrates das physiologisch saure schwefelsaure Ammoniak verwendet, so zeigte sich die Gelbspitzigkeit auf keinem der beiden Böden.

Wir prüften zuerst bei unsern Versuchen die Wirkung des Bors auf Leinpflanzen, die nach frühern Beobachtungen durch die Begiessung mit kalkhaltigem Brunnenwasser auch auf schwach saurem Boden geschädigt wurden.

Die Leinpflanzen erhielten bei der Einsaat neben einer ausreichenden Kali- und Phosphorsäuredüngung den Stickstoff entweder in Form von

Natriumnitrat,  
Kalziumnitrat,  
Ammonnitrat oder  
Ammonsulfat

zugesetzt. Gefässe ohne jegliche Düngung oder nur mit einer Phosphorsäure-Kali-Düngung dienten als Kontrolle. Von einer zweiten, genau gleich angelegten Versuchsreihe erhielt ein jedes Gefäss ausser den genannten Düngungen eine Borgabe von 0,0314 g Borsäure, entsprechend 10 kg Borsäure je ha = 0,00052% der eingefüllten Bodenmenge.

Als tägliche Begiessungswasser dienten:

Leitungswasser, kalkhaltig,  
Leitungswasser, grösstenteils entkalkt,  
Regenwasser, kalkfrei.

Die Borzugabe vermochte überall da, wo die Leinpflanzen vorher mit physiologisch alkalischen Stickstoffsalzen gedüngt und während der Vegetationszeit mit kalkhaltigem Leitungswasser begossen worden waren, die sonst auftretende Gelbspitzigkeit vollständig zu verhindern. Der Erfolg der Bordüngung zeigte sich namentlich deutlich bei den Samenerträgen, die bei allen stickstoffgedüngten Pflanzen annähernd die gleiche Höhe erreichten, also auch bei denjenigen, die ohne Bor nahezu sterile Pflanzen erzeugten. Mit dem physiologisch sauren Ammonsulfat zusammen zeigte das Bor keine Wirkung. Bei den Gefässen mit enthärtetem Leitungswasser waren die Unterschiede mit und ohne Bor gering, bei den Gefässen mit Regenwasser blieb die Borbeigabe in allen Fällen wirkungslos.

Weitere Versuche mit verschiedenen Gemüsepflanzen (Karotten, rote und weisse Monatsrettiche, Spinat, Kresse, Senf), bei denen ausser durch Verwendung von kalkhaltigem Leitungswasser der Boden vor der Einsaat gekalkt worden war, liessen eine ganz ähnliche Borwirkung erkennen. In allen denjenigen Fällen, wo durch die Kalkdüngung das kalkhaltige Leitungswasser in Verbindung mit einer physiologisch alkalischen Stickstoffdüngung



ohne Bor eine Schädigung der Pflanzen eintrat, zeigten die Pflanzen mit Bor eine ganz normale Entwicklung. Bei Verwendung von schwefelsaurem Ammoniak waren die Ertragsdifferenzen wiederum bedeutend kleiner oder blieben ganz aus.

Die *chemische Untersuchung der Erntesubstanzen* beim Lein ergab, dass mit abnehmendem Grad der Schädigung bei den borfreien Gefässen der Kaligehalt des Leins gegenüber dem Stickstoffgehalt rasch zunimmt. So liegt das Nährstoffverhältnis Stickstoff:Kali, was das Kali anbetrifft, bei allen geschädigten Pflanzen unter 10:40, bei den gesund gebliebenen über diesem Wert, d. h. in diesem Falle konnten die Pflanzen gegenüber dem Stickstoff wesentlich mehr Kali aufnehmen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass zwischen der physiologischen Wirkung des Kalkes und derjenigen des Bors ein gewisser Antagonismus zu bestehen scheint, in dem Sinne, *dass das Bor nur in denjenigen Fällen ganz ausgesprochen günstig wirkte, wo ohne Bor der Kalk die Pflanzen mehr oder weniger stark schädigte*. Vermutlich handelt es sich bei der Borwirkung in der Hauptsache um eine Begünstigung der Wasserökonomie der Pflanzen.

Der sehr interessante, von Lichtbildern begleitete Vortrag ruft einer lebhaften Diskussion, an der sich die Herren *Pallmann* und *Stettbacher* beteiligen. Ersterer spricht über die Wirkstoffe, die den Kolloidchemiker besonders interessieren, Letzterer über die verschiedene Wirksamkeit des Bors, je nachdem Säure- oder Alkalibehandlung vorliegt.

Nun hält *G. Koestler*, Liebefeld-Bern, sein Referat:

### **Zur Kenntnis der Teigeigenschaften des Emmentalerkäses.**

Der Käse kann nach dem von *Wo. Ostwald* aufgestellten System der Gelarten als Koagel und — wenn wir für dessen Bezeichnung die Ursache seiner Entstehung in den Vordergrund stellen — als ein Fermentogel bezeichnet werden.

Wenn auch die genauen Vorgänge der Gelbildung in der labgerinnenden Milch noch nicht eingehender erforscht sind, so können wir doch annehmen, dass der eigentlichen Gelbildung eine Flockung des Parakaseinkalkphosphatkomplexes vorausgeht, der dann ein Zusammentreten der flockenden Grundsubstanz folgt. Auf diese Weise entsteht eine mehr oder weniger zusammenhängende Masse, die in ihren Eigenschaften zur Hauptsache jene der sie stützenden Grundsubstanz widerspiegelt. Diese müssen wir uns also als die eigentlich *strukturbildende Substanz* des Käses vorstellen, von deren Veränderungen (natürliche oder von aussen bedingte) die Eigenschaften des Gels weiterhin abhängen, d. h. Einflüsse, die beispielsweise das Strukturnetz zu konzentrieren oder aber im kolloiden Teil der Substanz zu härten vermögen, werden grundsätzlich dem Labgel bzw. der frischen Käsemasse eine grössere Festigkeit und damit verbunden das Vermögen verleihen, mehr oder weniger hartnäckig die flüssigen Bestandteile zurückzuhalten.

Kolloid-chemisch betrachtet besteht die Arbeit des Käasers am Kessi darin, dass er mit Hilfe empirisch erhärteter Vorbereitungsarbeiten (Auslese der Milch, Beigabe einer passend beschaffenen Labflüssigkeit usw.) sowie vermittelt der eigentlichen Fabrikation (Zerkleinern und Bearbeiten des Gels) die Labgallerte in einen Zustand zu versetzen sucht, der ihm in dem zum Kuchen geformten Käse einen optimalen Grad an Molkeneinschluss gewährleistet.

Wie in der ursprünglichen Fermentgallerte (Labkoagulum) der Parakaseinkalkkomplex die strukturell stützende Substanz ist, so ist dieser auch im frisch geformten und zum grossen Teil über das jugendliche Stadium hinaus im reifenden Käse das Grundelement für alles das, was wir für die allgemeinen Teigeigenschaften des Käses verantwortlich zu machen haben. Davon hängen zur Hauptsache Eigenschaften wie Elastizität, Viskosität, innere und äussere Festigkeit, Verhalten zu Salz, Temperatur usw. ab. Vorgänge, wie sie sich unter dem Einflusse der Mikroorganismen usw. im reifenden Käse vollziehen, können nur indirekt die Eigenschaften der Käsemasse beeinflussen, indem sie die dem Strukturkörper zugrunde liegende Substanz rein chemisch bzw. physikalisch-chemisch beeinflussen. Gerade in dieser Hinsicht nimmt das Käsegel unter den meisten natürlich vorkommenden Gallerten eine Sonderstellung ein, indem sich darin bis zur Endreife des Käses eine Reihe von Veränderungen vollziehen, die stets mehr oder weniger auch die kolloide Stützsubstanz in Mitleidenschaft ziehen.

\* \* \*

Mit dieser kurzen Charakteristik des Käsegels haben wir bereits die Richtung angegeben, in welcher wir die Abklärung einer Menge von Fragen — die Teigeigenschaften des Emmentaler Käses betreffend — zu suchen haben werden.

Treten wir der Frage der Beeinflussung der Gelsubstanz während der Käsereifung etwas näher, so ist kurz folgendes zu sagen:

Wir wissen heute, dass sich im frisch geformten Emmentaler Käse in den ersten Stunden seiner Existenz zwischen der auf mikrobiologischem Wege gebildeten Milchsäure und der kolloiden Stützsubstanz eine Umsetzung vollzieht. Diese zur Hauptsache rein chemische Umsetzung von Bestandteilen der kolloiden Grundsubstanz mit Milchsäure wirkt ohne Zweifel dispergierend auf die strukturelle Grundlage des Käses. Wie weit schon durch diese ersten Umsetzungen die allgemeinen Eigenschaften des Teiges verändert werden, ist noch nicht näher untersucht. Wir haben seinerzeit festgestellt, dass beim Emmentaler Käse ungefähr im Zeitpunkte der zu Ende gehenden Lochbildung (im Alter von 2—3 Monaten) die Bündigkeit des Teiges (Reissfestigkeit) ziemlich unvermittelt intensiv zurückgeht (Laktatabbau, Fortschreiten der Eiweisszersetzung), woraus ohne Zweifel zur Hauptsache die Tatsache erklärlich wird, dass eine eventuelle Fortsetzung bzw. das Wiedereinsetzen einer Gasbildung in den späteren Stadien der Reifung meist zur Bildung von Spalten (sog. Gläs) führt. Sicher steht dieser Wandel in



den Eigenschaften des Käseteiges mit der mit der Lochbildung sich vollziehenden Umwandlung der Milchsäure in Propion-, Essig- und Kohlensäure im Zusammenhang, indem offenbar während dieser Laktatvergärung in der kolloiden Substanz gewisse wichtige Bindungen gelöst werden. Ziehen wir ferner in Betracht, dass sich während der ganzen Reifung des Käses fortgesetzt Prozesse vollziehen, die es auf den Angriff der kolloiden Substanz abgesehen haben, so ist man im Grunde genommen eher erstaunt, dass sich die Teigeigenschaften des reifenden Käses nicht noch mehr ändern, als wir dies mit den einfachen Mitteln der Sinnenprüfung zu beobachten gewohnt sind. Auf der andern Seite wird dadurch verständlich, dass Käse mit anfänglich scheinbar normaler Teigeigenschaft erst mit dem Alter, d. h. durch irgendeinen zwischen Entstehung und Reife des Käses liegenden Anlass, ungünstige Veränderungen erleiden. Von den Eigenschaften des Emmentaler Käse-Teiges, die praktisch von besonderer Bedeutung sind, ist es die Festigkeit, die oft zu schwerwiegenden Beanstandungen Anlass gibt. Nicht nur für den Direktkonsum ist ein Emmentaler Käse mit extrem hart-zähem Teig unwillkommen, sondern auch die Schachtelkäseindustrie scheint solche Käse nur unter Gefährdung ihres Enderzeugnisses verarbeiten zu können. Hartteigiger Käse ist zudem oft in Aroma und Geschmack nicht ganz einwandfrei.

Es wird von Praktikern behauptet, dass heute der Fehler der Hartteigigkeit beim Emmentaler Käse mehr verbreitet sei als früher, und man bringt diese Erscheinung mit allerhand äusseren Umständen (Düngung, Fütterung usw.) in Beziehung. Wir wollen hier nicht versuchen, uns mit dieser Behauptung theoretisch auseinanderzusetzen, indem dies offenbar zu weit führen würde und wir diesbezüglich wissenschaftlich einwandfreies Beweismaterial nach der einen oder andern Richtung ohnehin nicht zur Hand hätten.

Gerade aus dieser prinzipiellen Unsicherheit heraus rechtfertigen sich in besonderem Masse Bestrebungen, die darauf ausgehen, die Ursachen anormaler Teigbeschaffenheit mit Anwendung mehr wissenschaftlicher Mittel abzuklären und wenn möglich falsch geschaute Zusammenhänge ins richtige Licht zu setzen.

Damit komme ich zu meinem eigentlichen Thema und möchte Ihnen über Untersuchungen berichten, deren Ergebnisse zum mindesten angetan sind, unsere Blickrichtung nach der Seite hin zu konzentrieren, die uns für unsere Bestrebungen am meisten Aussicht auf Erfolg verspricht.

Die Ergebnisse dieser unserer Untersuchungen sind in 8 Ihnen in Abschrift vorgelegten Tabellen zusammengestellt (siehe Anhang). Ich unterlasse es, auf die methodischen Einzelheiten dieser Untersuchungen einzugehen und möchte der Kürze halber auch nur die hauptsächlichsten Schlussfolgerungen bekanntgeben, es im übrigen jedem Einzelnen von Ihnen überlassend, je nach dem Grade seines persönlichen Interesses die Tabellen noch eingehender zu durchgehen.

Mehr aus didaktischen Gründen möchten wir vorläufig unterscheiden zwischen jenen Fällen, da die Hartteigigkeit auf Faktoren zurückzuführen

ist, die offenkundig mit einer nicht ganz normalen Fabrikation des Käses in Beziehung stehen und jenen hier besonders in Diskussion stehenden Fällen, da es sich um Käse handelt, die erst im späteren Reifestadium ungewöhnlich hartteigig werden.

Dabei soll die Frage noch offen gelassen werden, wieweit auch diese in zweiter Linie genannten Fälle (nachträgliches Hartwerden) schlussendlich mit Massnahmen zusammenhängen, die im weiteren Sinne zur Fabrikation des Käses gehören.

Ein typisches Beispiel der in erster Linie in Betracht gezogenen Fälle von Hartteigigkeit (Folge besonderer fabrikatorischer Massnahmen) ist in *Tabelle I* niedergelegt.

Daraus geht hervor, *dass jede Massnahme, die es verhindert oder unmöglich macht, dass im jungen Emmentaler Käse eine gewisse optimale Menge Milchsäure entstehen kann* (grosse Wasserzusätze zur Kessimilch, mangelhafte, wie auch anfänglich zu stürmisch verlaufende Milchsäuregärung auf der Presse usw.), *die Bildung eines zähfesten Teiges begünstigt.*

Besonders eingehend haben wir uns mit den oben in zweiter Linie genannten Fällen von Hartteigigkeit beschäftigt.

In *Tabelle II* stellen wir an Hand einer grösseren Anzahl von Analysen besonders weicher bzw. hartteigiger Käse fest, *dass kein einheitlich in die Erscheinung tretender Zusammenhang festzustellen ist zwischen der makrochemischen Zusammensetzung der Käse und deren Teigfestigkeit.*

Wir möchten daraus den weiteren allgemeinen Schluss ableiten, dass wir für unsere Zwecke Untersuchungsmethoden bedürfen, die uns Aufschluss zu geben vermögen über innere Eigenschaften oder besondere Zustandsformen des Käseteiges bzw. von dessen kolloider Stützsubstanz. Als eine solche wurde das *Verhalten der Käsemasse zu Kochsalzlösungen* erkannt.

So gibt *Tabelle III* Aufschluss über einen grundsätzlichen Unterschied im Verhalten des jungen, einige Tage alten und dem des weitgehend gereiften Käses\*). Es zeigte sich in dieser Hinsicht u. a. deutlich, *dass die reife Käsemasse in höherem Masse die Eigenschaft besitzt, Wasser zu binden bzw. dieses Kochsalzlösungen gegenüber zu behaupten, ja sogar zu entziehen, als dies beim jungen, erst einige Tage alten Emmentaler Käse der Fall ist.*

Ueber den *Substanztausch* zwischen Käsemasse und Salzlösung gibt *Tabelle IV* Aufschluss.

Wir ersehen daraus deutlich, dass die Gewichtszunahme der unter Kochsalzlösung gehaltenen Käsemasse zum weitaus grössten Teil der mit einer gewissen Druckentwicklung verbundenen Einwanderung von Kochsalz und Wasser in die quellende Käsemasse zu verdanken ist und dass anderseits der Austritt von Stickstoffsubstanz aus der Käsemasse in die Salzlösung für ein und denselben Käse eine auffallende Konstanz aufweist. Analoges gilt für das Fett, sodass die Schlussfolgerung erlaubt ist, *dass die Län-*

\*) Es handelt sich hier um Untersuchungen an ein und demselben Käse.



gen- bzw. Gewichtszunahme der während längerer Zeit von Kochsalzlösung umgebenen Käsemasse durch besondere Eigenschaften der letzteren bedingt ist und damit zugleich einen zahlenmässig erfassbaren Masstab darstellt für eine qualitative Beurteilung der betreffenden Käsemasse.

Umfangreiche, in gleicher Richtung unternommene Versuche haben denn auch ergeben, dass die mit der Salzwassermethode erhaltenen Ergebnisse gut reproduzierbare Werte darstellen, dass also die gefundenen Zahlen durchaus charakteristisch sind für uns noch nicht näher bekannte innere Eigenschaften des jeweils in Frage stehenden Käses.

Es mag auch erwähnt werden, dass die Salzwassermethode gelegentlich in ein und demselben Käse verschiedene Teigarten erkennen lässt. Dafür liefern die Aufzeichnungen in Tabelle V ein interessantes Beispiel.

Der Käse (II) mit sog. «zweifarbigen» Teig besitzt unter der Rinde einen vermutlich kolloidchemisch anders gearteten Teig als in der Mitte. Dies wird nicht nur äusserlich durch Farbe und Zähheit des Teiges, sondern besonders auch zahlenmässig durch das verschiedene Verhalten der beiden Teigarten (3. Rubrik von rechts in Fall II) gekennzeichnet. Wir können aus Tabelle V gleichzeitig erkennen, dass für diese Verschiedenheiten im Verhalten der Teigarten ein und desselben Käses nicht etwa die chemische Zusammensetzung der noch nicht mit 9%iger Kochsalzlösung behandelten Käsemasse verantwortlich zu machen ist, dass es sich vielmehr um einen deutlichen Eigenschaftsunterschied zwischen den beiden Käseteigen handelt.

In Tabelle VI sind die Ergebnisse für eine grössere Anzahl von Emmentaler Käsen nach absteigender Teigfestigkeit geordnet zusammengestellt. Wenn sich daraus auch keine absolut eindeutigen Beziehungen zwischen dem Grade der Teigfestigkeit ( $D_n$ ) und der Grösse des Salzwassereinlagerungsvermögens ergeben, so ist doch deutlich erkennbar, dass der weiche Teig in Kochsalzlösung im allgemeinen intensiver aufquillt als der harte. Dass aber auch diese Beziehung nicht ganz eindeutig zum Ausdruck kommt, möchten wir dahin deuten, dass die Ursachen der Entstehung von aussergewöhnlich hartem Teig bzw. die inneren Gegebenheiten zu diesem nicht unter allen Umständen in der Richtung zu wirken brauchen, wie dies im Verhalten der Käsemasse zu Kochsalzlösung zum Ausdruck gebracht wird.

Theoretische Ueberlegungen liessen uns vermuten, es könnten Art und Grad des Eiweissabbaues, in Verbindung mit der zunehmenden Salzkonzentration mit dem späteren Hartwerden des Käseteiges in Beziehung stehen. Diese Vermutung findet nun allerdings in den Aufzeichnungen von Tabelle VII keine Bestätigung.

Tabelle VIII nimmt Rücksicht auf die Elastizität (Grösse der gegenüber einem gewissen Druck [100 g] sich innerhalb 160 Sekunden einstellenden elastischen Deformation) des Teiges verschieden harter Emmentaler Käse. Es fällt hier auf, wie weitgehend konstant die bei höherer Belastung (200 g) ermittelte Elastizität der teilweise extrem verschieden harten Käseteige gefunden wurde.

# Einfluss verschieden grosser Wasserzusätze zur Kessimilch auf die Festigkeit des Emmentaler Käse-Teiges.

Tabelle 1.

Mit Ausnützung eines von *W. Dorner* und *P. Ritter* mit anderer Zielsetzung (Wasserzusatz und Putrificusfäulnis) unternommenen Versuches (eigene Analysen).

Nr. der Fabrikation	Wasserzusatz zum Kesselinhalt vor dem sog. Nachwärmen %	Milchzuckergehalt der Molke am Ende der Fabrikation %	Im 5 Wochen alten Käse			Im 3 Monate alten Käse		
			Anzahl Löcher im Stich	Grösse der beim Stechen angebohrten Löcher (mm, je Stich)		Wassergehalt %	pH (18°)	Festigkeit des Teiges (E <sub>w</sub> )**
1	0	—	0	0		34,66	5,47	14
2	15	4,54	1	2,5		34,31	5,67	27
3	15	4,71	1	5,5		34,40	5,77	22
4	15	4,61	1	7,5		34,68	5,77	24
5	20	4,39	3	5,0	6,0 5,5	34,73	5,79	21
6	0	5,35	0	0		35,08	5,57	14
7	0	5,33	0	0		34,52	5,49	15
8	0	5,33	1	4,0		34,70	5,47	14
9	0	—	0	0		34,75	5,65	16
10	0	5,08	0	0		34,51	5,55	14
11	0	—	0	0		34,61	5,47	14
12	20	4,30	2	12,0	14,0	34,77	5,77	23
13	22	4,23	2	12,0	13,0	35,61	5,81	21
14	0	5,23	0	0		34,36	5,53	16
15 *	0	5,14	—	—		34,27	5,51	14
16 *	22	4,02	—	—		35,37	5,72	23

\* 10 Liter Käsereikultur zur Kessimilch zugesetzt.

\*\* E<sub>w</sub> = Widerstand der Käsemasse gegenüber dem Eindringen eines Messingzylinders mit einem Querschnitt von 6,5 mm, wobei 15 einem Druckgewicht von 750 g und 25 einem solchen von 1000 g entsprechen. (Betreffend Methodik siehe Landw. Jahrbuch der Schweiz 1936, p. 979.)



Gegenüberstellung von prozentischer Zusammensetzung und Festigkeit des Käseteiges.

Tabelle II.

Bezeichnung des Käses	Festigkeit (am Stück beurteilt) (16/18°)	Drucknachgie- bigkeit (mm)* (17/19°)	100 Gramm Käse enthalten:						
			Wasser	Fett	Stickstoff	NaCl	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	pH (18°)
H	sehr weich	1,74	34,53	34,36 (52,02) **	4,189	0,510	1,27	1,31	5,69
M	weich	1,25	36,49	29,20 (45,98)	4,519	0,937	1,41	1,46	5,64
D	weich	1,19	35,15	32,44 (50,02)	4,304	—	1,23	1,23	5,75
A	ziemlich weich	1,02	32,47	34,09 (50,48)	4,586	1,575	1,39	1,25	5,66
O	ziemlich weich	0,98	33,14	32,26 (48,99)	4,717	0,733	1,38	1,46	5,72
N	ziemlich hart	0,86	33,15	32,26 (48,26)	4,789	0,790	1,47	1,46	5,60
K	hart	0,81	33,89	32,18 (48,68)	4,554	0,517	1,43	1,45	5,63
L	hart	0,79	35,28	27,61 (42,66)	4,710	0,723	1,51	1,48	5,43
C	hart	0,50	33,23	32,86 (49,21)	4,748	0,859	1,45	1,20	5,92
G	hart	0,50	33,49	33,31 (50,04)	—	1,422	1,36	1,33	5,91
E	hart	0,47	31,24	33,96 (49,39)	4,764	1,508	1,35	1,07	5,82
B	sehr hart	0,38	32,68	32,39 (48,11)	4,749	1,086	1,35	1,40	5,66
F	sehr hart	0,33	32,76	35,08 (52,17)	4,468	1,132	1,22	1,27	5,82

\* Einkürzen eines in der Richtung seiner Längsachse während 160 Sekunden mit 100 g belasteten Käsestreifens in Millimetern (Dimension des Teigstreifens 6,5 × 6,5 × 25 mm). — \*\* Fett in der Käsetrockenmasse.

Verhalten der Hartkäsemasse unter dem Einfluss Tabelle III.  
von Kochsalzlösungen von verschiedener Konzentration.

A. Frische, 8 Tage alte Käsemasse.

Temp. 18/21° C.

Probe Nr.	Salzgehalt der Lösung %	Käsestreifen mit den Ausmassen 6,5 × 6,5 × 60 mm erfahren während einem 48ständigen Aufenthalt in NaCl-Lösungen ver- schiedener Konzentration folgende Veränderung:			
		Verlängerung (+) Verkürzung (—) (mm)	Ende Versuch		
			Wassergehalt %	NaCl-Gehalt	pH (18°)
1	0	— 0,1	39,67	0,01	5,14
2	6,06	+ 4,4	55,24	3,38	5,59
3	9,17	+ 4,0	52,23	5,13	5,61
4	11,85	+ 3,0	45,95	5,90	5,52
5	14,53	+ 0,7	38,98	6,30	5,48
6	17,13	— 0,5	32,96	6,61	5,46
7	20,93	— 2,5	29,64	6,70	5,41
8	22,16	— 3,2	27,34	7,14	5,36
9	24,48	— 3,6	24,89	7,58	5,33
10	26,42	— 4,3	23,82	7,90	5,30

B. Reife, 3 Monate alte Käsemasse.

Probe Nr.	NaCl-Gehalt der Lösung %	Versuchsdauer (Stunden):				Wassergehalt nach 96 Stunden %
		24	48	72	96	
		Verlängerung = (+) Verkürzung = (—) Millimeter				
1	0	+ 4,9	+ 7,3	+ 8,1	+ 8,5	56,74
2	6	+ 7,8	+ 14,9	+ 19,4	+ 23,3	67,94
3	9	+ 7,1	+ 9,6	+ 11,4	+ 11,4	58,41
4	12	+ 6,4	+ 8,1	+ 9,5	+ 9,5	54,80
5	15	+ 4,3	+ 5,3	+ 6,0	+ 6,0	—
6	18	+ 2,3	+ 2,3	+ 2,3	+ 2,3	41,49
7	20	+ 1,9	+ 1,9	+ 1,9	+ 1,9	39,23
8	22	+ 0,7	+ 0,7	+ 0,7	+ 0,7	36,13
9	24	+ 0,5	+ 0,5	+ 0,5	+ 0,5	34,67
10	26	— 1,3	— 1,6	— 1,9	— 1,9	28,32

## Veränderungen der Käsemasse während 12 bis 120 Stunden in 9%iger NaCl-Lösung\*.

Tabelle IV.

Nach Stunden Be- handlung	100 g frische bzw. mittelst 9%iger NaCl-Lösung behandelte Käsemasse enthalten:				Gewicht der Käseproben		Prozent Gewichts- zunahme	Die Käsemasse erfuhr während der Behandlung eine Gewichts- (+) bzw. -abnahme (—) an:			
	Wasser g	Fett g	Stickstoff g	NaCl g	vor der Be- handlung g	nach der Be- handlung g		Wasser g	Fett g	Stickstoff g	NaCl g
0	34,57	33,51	4,425	0,645							
12	42,93	29,94	3,245	3,649	2,691	3,417	26,98	+ 0,861	— 0,018	— 0,054	+ 0,2240
24	46,23	28,61	2,977	4,070	2,735	3,807	39,19	+ 1,268	— 0,017	— 0,064	+ 0,2702
36	48,47	28,19	2,759	4,226	2,744	3,988	45,33	+ 1,527	— 0,008	— 0,074	+ 0,2862
48	48,56	27,74	2,856	4,234	2,578	4,038	56,63	+ 1,615	+ 0,042	— 0,060	+ 0,2940
60	49,46	27,74	2,761	4,348	2,719	4,310	58,52	+ 1,769	+ 0,040	— 0,066	+ 0,3124
96	51,54	25,72	2,577	4,476	2,435	4,399	80,69	+ 2,083	+ 0,013	— 0,066	+ 0,3290
120	53,45	24,65	2,386	4,488	2,590	4,980	92,28	+ 2,498	+ 0,022	— 0,075	+ 0,3559

\* Käsestreifen ( $6,5 \times 6,5 \times 50$  mm) werden während 0, 12, 24 usw. Stunden in einer 9%igen (g/g%) Kochsalzlösung gehalten, je zu Beginn und am Ende des Versuches gewogen und analysiert.



# Verschiedene Teigfestigkeit in ein und demselbem Käse.

Tabelle V.

I = normal teigiger Käse. — II = Käse mit deutlich «zweifarbigen» Teig<sup>1)</sup>.

	A = Aussen J = Innen	Probe	Eindring- wider- stand (17,5°)	100 g unbehandelte Käsemasse enthalten (g):							Nach Behandlung (48 Std.) mit 9%iger NaCl-Lösung (0/0):			
				Wasser	Fett	Stickstoff	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NaCl	pH (18°)	Verlän- gerung	Gewichts- zunahme	Wasser- gehalt	NaCl- gehalt
I	A <sub>1</sub>	0 20/45	16	34,49	32,77 (50,1)*	4,438	1,331	0,951	0,413	5,61	14,2	48,8	57,32	5,048
	J	67/95	6	35,21	32,21 (49,7)*	4,433	1,272	0,908	0,356	5,65	14,8	55,3	58,05	5,165
	A <sub>2</sub>	112/137 ↓	11	34,08	32,77 (49,7)*	4,497	1,300	0,928	0,492	5,66	14,8	46,2	58,27	5,139
157 mm von der einen Flachseite (Rinde) entfernt.														
II	A <sub>1</sub>	0 20/40	42	32,29	33,32 (49,20)*	4,673	1,332	1,049	1,274	5,51	9,7	30,8	53,03	4,526
	J <sub>1</sub>	60/80	29	32,90	32,93 (49,09)*	4,738	1,352	1,135	0,447	5,58	12,9	41,7	55,04	4,576
	J <sub>2</sub>	100/120	26	31,69	33,67 (49,29)*	4,840	1,417	1,403	0,353	5,61	14,0	47,3	55,61	4,852
	A <sub>2</sub>	155/175 ↓	58	30,63	34,04 (49,09)*	4,837	1,257	1,298	1,511	5,54	8,5	24,8	49,26	4,132
197 mm von der einen Flachseite (Rinde) entfernt.														

<sup>1)</sup> Es sind dies Käse, die im Innern (bis 4 cm unter der Rinde) einen etwas dunkler gefärbten Kern besitzen; der Teig gegen die Rinde hin ist in diesem Falle auffallend weiss und oft von aussergewöhnlich zähfester Beschaffenheit.

\* Fett in der Käsetrockenmasse.

# **Teigfestigkeit und Verhalten der Käsemasse in destilliertem Wasser bzw. 9%iger Kochsalzlösung.**

Tabelle VI.

Bezeichnung des Käses	Teigbeschaffenheit (am Stück beurteilt) (16/18°)	Drucknachgiebigkeit (mm ‰) (17/19°)	Eindringwiderstand (Grade) (17/19°)	Käsestreifen mit den Ausmassen 6,5 × 6,5 × 50 mm erleiden nach 48stündiger Behandlung in destilliertem Wasser bzw. 9%iger NaCl-Lösung folgende Längen- bzw. Gewichtszunahme:			
				In destilliertem Wasser		In 9%iger NaCl-Lösung	
				Längen- zunahme	Gewichts- zunahme	Längen- zunahme	Gewichts- zunahme
				‰	‰	‰	‰
H	sehr weich	1,74	10	4,09	7,91	16,10	49,37
U	sehr weich	1,68	10	5,66	13,97	10,97	35,50
V	sehr weich	1,44	13	4,29	14,98	14,04	46,75
T	weich	1,28	7	1,27	1,48	7,44	21,95
S	weich	1,26	12	2,83	6,38	9,72	29,17
M	weich	1,25	15	8,05	20,09	10,40	31,18
D	ziemlich hart	1,19	19	3,50	10,20	6,70	25,60
P	ziemlich hart	1,04	27	6,77	8,12	13,21	23,08
A	ziemlich hart	1,02	10	3,20	13,10	7,60	28,00
Q	hart	0,90	35	0,46	3,60	7,20	22,38
N	ziemlich hart	0,86	30	5,02	7,40	9,67	22,84
K	hart	0,84	20	1,97	7,05	6,74	17,89
L	hart	0,79	35	5,67	17,41	8,80	27,96
J	sehr hart	0,70	30	1,12	3,66	6,67	21,98
B	sehr hart	0,38	35	1,00	3,50	3,90	13,20
R	sehr hart	0,37	28	0,20	0,88	4,88	11,01
F	sehr hart	0,34	43	0,10	0,00	2,90	11,70

## **Eiweissabbau und Teigfestigkeit.**

Tabelle VII.

Bezeichnung des Käses	Festigkeit am Stück beurteilt	Drucknachgiebigkeit (mm ‰)	100 g Käse enthalten (g):			Von 100 g Gesamt-N sind:	
			Gesamt-Stickstoff	Wasserlöslicher Stickstoff	Mit Phosphorwolframsäure aus der wässrigen Lösung fällb. Stickstoff	wasserlöslich	in der Lösung mittelst Phosphorwolframsäure nicht fällbar
H	sehr weich	1,74	4,189	1,312	0,583	31,3	17,4
U	sehr weich	1,68	4,297	1,415	0,613	32,9	25,6
V	sehr weich	1,44	4,324	1,455	0,999	33,7	11,6
T	weich	1,28	4,277	1,409	0,625	32,9	14,8
S	weich	1,26	4,314	1,423	0,535	32,9	20,6
M	weich	1,25	4,519	1,209	0,606	26,7	13,3
P	ziemlich hart	1,04	4,568	1,524	0,440	33,4	23,8
O	ziemlich hart	0,98	4,717	1,434	0,831	30,4	12,7
Q	hart	0,90	4,425	1,239	0,609	28,0	14,3
N	ziemlich hart	0,86	4,789	1,688	0,786	35,2	18,8
K	hart	0,84	4,554	1,809	0,646	39,7	25,5
L**	hart	0,79	4,716	1,643	0,748	34,9	18,9
J*	sehr hart	0,70	4,582	1,792	0,821	39,1	21,2
R***	sehr hart	0,37	4,787	1,716	0,831	35,8	18,5

\* Gläserkäse (mehr oder weniger ausgeprägt).

**Hartkäseproben** mit den Ausmassen  $6,5 \times 6,5 \times 25$  mm zeigten bei einer Belastung von 100, bzw. 150, bzw. 200 g innert 120 Sekunden bei 16/18° C. eine

*Tabelle VIII.*

**Drucknachgiebigkeit ( $D_n$  in mm %) von:**

Belastung der Probe g	(Durchschnittswerte von je mindestens 5 Einzeluntersuchungen)													
	H	U	V	T	S	M	P	O	Q†	N	K	L**	J*	R***
100	1,74	1,68	1,44	1,28	1,26	1,25	1,04	0,98	0,90	0,86	0,84	0,79	0,70	0,37
(Differenz)	1,27	0,76	0,58	0,59	0,50	0,81	—	0,61	0,26	0,39	0,55	0,35	0,27	0,15
150	3,01	2,44	2,02	1,87	1,76	2,06	—	1,59	1,16	1,25	1,38	1,14	0,97	0,52
(Differenz)	—	1,19	0,90	0,54	0,51	—	—	0,37	0,55	0,32	0,14	0,45	0,50	0,13
200	—	3,63	2,92	2,41	2,27	—	1,90	1,96	1,71	1,57	1,52	1,59	1,47	0,65
<b>elastische Deformation (<math>D_e</math> in mm %) von:</b>														
100	68,5	69,0	70,2	70,2	71,9	67,5	69,9	67,0	69,6	69,6	68,2	69,8	68,8	65,0
(Differenz)	0,1	1,3	0,2	—	0,3	6,4	—	2,0	1,1	1,7	1,7	4,0	3,1	4,3
150	68,1	71,3	71,4	70,2	72,2	73,6	—	69,0	70,7	71,1	69,9	73,8	71,7	69,3
(Differenz)	—	2,0	0,2	1,6	1,2	—	—	1,5	5,0	1,9	2,5	1,1	1,6	2,0
200	—	73,6	71,2	71,8	73,4	—	73,3	70,5	75,7	73,0	72,4	74,9	73,3	71,3
† besonders schön ausgebildete Löcher.      * Gläser.														



Soweit sich bereits einige *generelle Schlussfolgerungen* aus unseren umfangreichen Untersuchungen ziehen lassen, sei in aller Kürze folgendes noch einmal zusammenfassend festgehalten:

Die Teigeigenschaften des Käses sind zur Hauptsache durch Natur und Zustand der kolloidalen Stützsubstanz bedingt. Dabei können sich die verschiedensten Einflüsse, wie sie sich durch Natur und Beschaffenheit der Milch, durch Fabrikation und die späteren Entwicklungen im Käse ereignen können, auf verschiedene Weise auf die Stützsubstanz geltend machen. Für die Sicherstellung normaler Teigeigenschaften von der Fabrikation bis zur Endreife des Käses bedarf es ohne Zweifel eines glücklichen Zusammenspiels aller günstigen Faktoren, wie sie sich vor und nach der Fabrikation geltend machen können. Dies lässt uns anderseits verstehen, weshalb die verschiedenen Teigeigenschaften sich aus ebenso verschiedenen Ursachen heraus entwickeln können. Trotzdem muss es schliesslich gelingen, die wichtigsten der bezüglichen Ursachen zu erkennen und damit eine wirksame und bewusst geführte Bekämpfung einzuleiten.

Die Hartteigigkeit, gegenwärtig einer der unbeliebtesten Fehler beim Emmentaler Käse, tritt sehr oft schon beim jungen, noch unvergorenen Käse auf. Diese Erscheinung hängt meist mit einem anormalen Ablauf der ersten Gärung in dem Sinne zusammen, dass zu wenig Milchsäure gebildet wird und infolgedessen die das Gel zur Hauptsache stützende Eiweisssubstanz nicht die wünschbare Beschaffenheit erhält. (Mangel an umsetzbarer Milchsäure.)

Im übrigen kann sich die Hartteigigkeit beim Emmentaler Käse auch erst in späteren Stadien der Reifung entwickeln. Ein Zusammenhang dieser Erscheinung mit dem jeweiligen Gehalt des Käses an Wasser, Stickstoffsubstanz, Fett, Kochsalz, Kalk, Phosphorsäure und Wasserstoffionen konnte nicht festgestellt werden. Es ist auch nicht wahrscheinlich, dass andere Substanzen, wie sie aus der normalen Reifung des Emmentaler Käses hervorgehen (Milchsäurerest, Propion- und Essigsäure, Eiweissabbauprodukte usw.), rein nach ihrer Menge die verschiedene Festigkeit des Teiges bedingen.

Die Grösse der elastischen Deformation extrem hart- bzw. weichteigiger Emmentaler Käse weist keine Unterschiede auf, die auf einen entsprechend verschiedenen Zustand der kolloiden Stützsubstanz schliessen liessen.

Irgendwelche Beziehungen zwischen dem Umfang des mit der Lösung in destilliertem Wasser zahlenmässig ausdrückbaren Eiweissabbaues und dem Hartwerden des Käses konnten ebenfalls nicht nachgewiesen werden.

Für das analytische Erfassen typischer Unterschiede in den strukturellen Grundlagen weich- bzw. hartteigiger Emmentaler Käse hat sich die Feststellung des Verhaltens der Käsemasse zu Kochsalzlösungen bewährt, bei welcher Untersuchung vermutlich die Quellbarkeit der kolloiden Stützsubstanz eine ausschlaggebende Rolle spielt.

Es hat den Anschein, wie wenn besonders hartteigige Emmentaler Käse im allgemeinen ein weniger ausgeprägtes Vermögen zur Einlagerung von Kochsalzlösung hätten als weichteigige. Immerhin sind in weniger ausgeprägten Fällen diesbezüglich auch Ausnahmen nachweisbar.

Es wird Aufgabe weiterer Untersuchungen sein, womöglich eine noch weitergehende analytische Differenzierung der Teigarten vorzunehmen, wozu wohl in erster Linie Methoden in Betracht fallen, die die Zustandsverhältnisse der kolloiden Substanz zahlenmässig wiederzugeben vermögen. (Verhältnisse der Wasserbindung, Einfluss des in die Käsemasse eindringenden Salzes, Grad des Fettschwitzens, Durchlässigkeit der Käsemasse für Licht usw.)

Hierauf folgt der Vortrag von A. Stettbacher, Oerlikon-Zürich:

### **Kolorimetrische Bor-Bestimmung in Düngern und Böden mit p-Nitrobenzoldiazo-chromotropsäure.**

Als lebenswichtiges, unersetzliches Spurenelement ist das Bor wahrscheinlich am Aufbau jeder Pflanze beteiligt. Wo es im Boden fehlt oder in unzureichenden Mengen vorkommt, bilden sich jene «Mangel-Krankheiten», von denen die Herzfäule der Zuckerrüben wohl die bekannteste ist. Kein Wunder, wenn dieses Element heute landwirtschaftliche Bedeutung erlangt hat, wenn nach Bor im Quellwasser, im Boden und in den Pflanzenaschen gesucht wird, und wenn schliesslich bereits *Dünger mit 4% Borax* in den Handel gebracht werden, um dem neu entdeckten Pflanzenbedürfnis entgegenzukommen. Damit aber ist für den Agrikulturchemiker die Lösung einer fast doppelten Aufgabe dringend geworden, nämlich die *Borbestimmung in Düngemitteln* und weiterhin die Ermittlung der *Borbedürftigkeit unserer Böden*, sofern nach dem jetzigen Stand der Dinge überhaupt schon von einer solchen gesprochen werden kann.

Die analytische Chemie verfügt sowohl über ein qualitatives als auch quantitatives Verfahren zur Bestimmung des Bors. Das eine beruht auf der bekannten *Braunfärbung des Curcuma-Farbstoffes* mit einer Empfindlichkeit bis zu zweimillionstels Gramm (2  $\gamma$ ) Bor<sup>1)</sup>, das andere auf der Flüchtigkeit des *Borsäuretrimethylesters* und der Gewichtszunahme einer vorgewogenen Menge Kalk nach der Verseifung. Beide Verfahren befriedigen nicht, insbesondere nicht die quantitative Abscheidung, die eine eigens geblasene Destillationsretorte mit Paraffin- oder Glyzerinbad erfordert und jeweilen volle drei Tage dauert, weil der die Borsäure aufnehmende Kalk nicht weniger als dreimal ohne Verlust in ein anderes Gefäss übergeführt werden muss. Auch das auf demselben Prinzip der Borsäuretrimethylester-Verseifung beruhende, genauere *Titrimationsverfahren* mit seinem eher noch

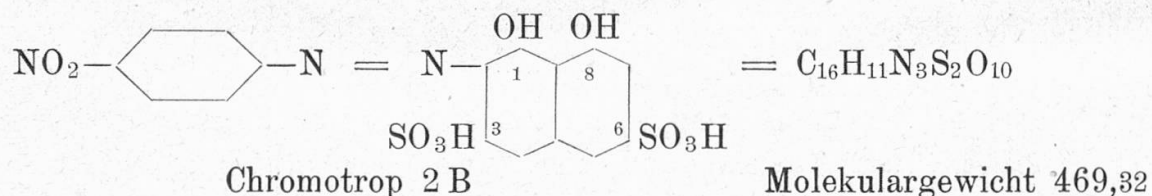
<sup>1)</sup> Angabe nach *Treadwell*; nach dem neuen Schweiz. Lebensmittelbuch (S. 370) wäre die Empfindlichkeit mit 0,1 mg 50 mal kleiner, während nach *Scharrer* und *Gottschall* mit Curcumapapier erst Bormengen von über 0,3 mg abgeschätzt werden könnten. Dagegen würde die von denselben Autoren ausgearbeitete colorimetrische Methode mit 0,01% *Chinalizarin-Schwefelsäurelösung* noch 2—20  $\gamma$  Bor (in Stufen von 2 zu 2  $\gamma$ ) festzustellen erlauben.



umständlicheren Arbeitsgang dauert ebensolange. Nach *Scharrer* und *Gottschall*<sup>2)</sup> betrüge die kleinste, titrimetrisch noch erfassbare Menge Bor 30  $\gamma$ , bei einem Fehler von 3—5  $\gamma$ .

Wir haben daher nach einer schneller und einfacher auszuführenden Methode der Borsäurebestimmung gesucht, einer Methode, die womöglich auch für die Spurenermittlung anwendbar wäre, und sind dabei auf ein kolorimetrisches Verfahren gestossen, das von *A. S. Komarowsky* und *N. S. Polnektow*<sup>3)</sup> erstmals beschrieben worden ist. Das Verfahren gründet sich auf die Farbänderung einer schwefelsauren Lösung von Chromotrop 2 B bei Anwesenheit kleinster Mengen gelösten Bors. Die Skala reicht von *Violett* über *Violettblau* zu *grünstichig Blau*. Die Reaktion ist äusserst empfindlich; sie geht über die Sichtbarkeitsgrenze der Curcumin-Verfärbung wenigstens zwanzig- und über die Chinalizarin-Reaktion noch zehnmal hinaus und kann, da der Farbstoff als Azoverbindung leicht zugänglich ist, beliebig oft angesetzt und variiert werden. Es ist uns gelungen, das von den obgenannten Autoren gedachte *Mikroverfahren* auf eine breitere Grundlage zu stellen und gleichzeitig zur quantitativen Abschätzung des Borgehaltes gestufter Düngertlösungen auszubilden.

Der auf Borsäure *spezifisch* reagierende Farbstoff ist die *p*-Nitrobenzol-azo-1,8-dioxy-naphtalin-3,6-disulfosäure, also ein *Azofarbstoff*, bekannt aus der Patentliteratur<sup>4)</sup> unter dem Namen «CHROMOTROP 2 B» von der Konstitution:



### 1. Darstellung des Bor-Indikators «Chromotrop 2 B».

Man kuppelt eine diazotierte Lösung von *p*-Nitranilin mit 1,8-Dioxy-naphtalin-3,6-disulfosäure oder «Chromotropsäure» in überschüssiger, soda-alkalischer Lösung nach dem Gleichungsschema:

				Chromotropsäure	<i>Chromotrop 2 B</i>	
	p-Nitranilin + 2 HCl + NaNO <sub>2</sub> →			C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> →	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	
Mol.-Gew.	138,06	2 . 36,47	69,01	320,18	106,0	469,32
Theoretisch	6,90	3,646 = 9,6 cm <sup>3</sup>	3,45	16,00	5,30	23,46
<i>Praktisch</i>	<i>6,90 g</i>	<i>40 cm<sup>3</sup></i>	<i>3,45 g</i>	<i>16,00 g</i>	<i>8 g</i>	<i>ca. 18 g</i>
		HCl conc.				

#### 1. Herstellung der Chromotropsäure-Lösung.

Die 1,8-Dioxy-naphtalin-3,6-disulfosäure ist in keinem Präparatenkatalog zu finden; sie kann aber durch Vermittlung der Chemikaliengeschäfte von

<sup>2)</sup> Zur Methodik der Bestimmung kleinster Mengen Borsäure, Zt. f. Pflanzenernährung und Düngung, A. 39, S. 178—196 (1935).

<sup>3)</sup> *Fresenius*, Analytische Chemie, 102, S. 283, 1935 (Referat).

<sup>4)</sup> DRP. 67 563, 69 095/1890.



Farbenfabriken bezogen werden. Das uns zugegangene technische Produkt war ein bräunlich-graues Pulver feinsten Form ohne hervortretende Kristallstruktur, mit einem Rest Feuchtigkeit. Ueber  $300^{\circ}$  erhitzt, beginnt es sich dunkel zu färben und verkohlt ohne zu schmelzen bei  $315\text{--}320^{\circ}$ . Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit, die schwer zu filtrieren ist.

16 g entwässerte Chromotropsäure werden unter Zugabe von 8 g wasserfreier Soda in  $300\text{--}350\text{ cm}^3$  warmen Wassers gelöst und die schmutzigg-dunkle Flüssigkeit in einen  $2\frac{1}{2}$ -l-Glasstutzen übergespült und auf  $0^{\circ}$  abgekühlt.

### 2. Herstellung des *p*-Nitrobenzol-diazoniumchlorids.

6,90 g voluminöses *p*-Nitranilin werden in einem Halbliter-Becherglas mit  $150\text{--}200\text{ cm}^3$  heissen Wassers versetzt und  $40\text{ cm}^3$  konzentrierte Salzsäure zugegeben. Unter Uebergang von Gelb in Orange tritt rasch Lösung ein. Nun werden Eisstücke zugefügt und unter stetigem Rühren eine ebenfalls eiskalte Lösung von 3,45 g Natriumnitrit in  $100\text{--}150\text{ cm}^3$  Wasser einlaufen gelassen. Damit ist die Diazoniumlösung fertig.

### 3. Kupplung zum Azofarbstoff.

Zu der im  $2\frac{1}{2}$ -l-Glasstutzen befindlichen eiskalten Lösung der Chromotropsäure lässt man nun unter ständigem Rühren mit dem Glasstab und Bewegen der schwimmenden Eisstücke die Diazoniumlösung zufließen. Gleich mit den ersten Tropfen entsteht eine dunkel-blutrote Flüssigkeit, aus der gegen Ende der Farbstoff schon teilweise ausfällt. Man vervollständigt die Abscheidung durch Zugabe von festem Kochsalz bis zur gesättigten Lösung, was auf 1,4 Liter Flüssigkeit etwa 420 g NaCl erfordert, rührt von Zeit zu Zeit um und lässt 24 Stunden stehen. Der Farbstoff ist nun vollständig ausgesalzen und man nutscht über doppeltem Papier-Rundfilter ab. Die Filtration dauert 1—2 Tage, während welcher Zeit die Mutterlauge als schwachrote Flüssigkeit abtropft. Nach fertigem Absaugen bleibt das Chromotrop 2 B, verunreinigt mit Kochsalzausscheidungen, als schmutzig dunkelroter Rückstand auf der Nutsche zurück; man hebt die zähschmierige Masse vom Rundfilter und verreibt sie so gut als möglich in einer Porzellanschale mit heisser 99%iger Essigsäure, wobei man die an der Nutsche haftenden Reste möglichst mitnimmt. Hernach wird der Schaleninhalt in einen Literkolben übergespült und bei Wasserbadwärme so lange geschüttelt, bis in den rund  $200\text{ cm}^3$  Flüssigkeit eine feine Zerteilung des Farbstoffs erfolgt ist. Durch Zugabe von  $400\text{ cm}^3$  Aether findet vollständige Abscheidung statt, während das mitenthaltene Kochsalz in der Essigsäure gelöst bleibt. Man schüttelt von Zeit zu Zeit kräftig durch und filtriert nach 24 Stunden über doppelt genommenem Papier-Rundfilter. Zum Schluss wird 2—3mal mit Aether gedeckt, unter Zerreiben des zähschmierigen Nutscheninhalts mit plattgedrücktem Glasstab. Nach dem Absaugen des fast farblos durchgehenden Aethers löst man den Chromotrop-Kuchen vom

Filter, zerstösst ihn in einer kleinen Porzellanschale und trocknet bei 60—70°. Zur restlosen Entfernung der hartnäckig anhaftenden Essigsäure wird der Inhalt pulverisiert und im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz behandelt. Indessen ist ein nach Essigsäure riechendes Produkt dem Verwendungszweck keineswegs abträglich. Ausbeute 17—18 g rotbrauner *Chromotrop-Azofarbstoff*\*).

Die Verbindung ist mit dunkelroter Farbe löslich in den meisten Säuren, in Wasser und in Alkohol, unlöslich dagegen in Aether. In Salpetersäure 1,4 findet aus der anfänglich tiefroten Lösung bald Umschlag in Braunrot statt.

## II. Herstellung des Chromotrop-Bor-Reagens.

0,050 g Chromotrop-Farbstoff, pulverisiert, werden in 500 cm<sup>3</sup> konzentrierte Schwefelsäure eingetragen und durch Schwenken sofort in Lösung gebracht: man erhält eine tiefrote, in dünnern Schichten schön violette Flüssigkeit, deren Farbstoffgehalt dem Gewicht nach bloss 0,0054% ausmacht. Diese Konzentration braucht aber nicht auf die vierte Stelle genau innegehalten zu werden, da kleine Abweichungen ja weniger die Farbänderung als die Helligkeit der betreffenden Tönung beeinflussen.

## III. Herstellung der Standard- und Vergleichslösungen.

Bei der *quantitativen Bor-Bestimmung* in Düngern wird der Gehalt auf *kristallisierten Borax*, Natriumtetraborat-Hydrat,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ , berechnet, während bei *Spuren-Ermittlungen* in Böden, Pflanzenaschen, Wasser die Angabe in *millionstels Gramm* ( $\gamma$ ) Bor (Element) üblich ist.

Die Umrechnungszahlen von Borax zu Bor und zu Borsesquioxid (erhalten bei der Verseifung des Borsäuretrimethylesters mit Kalk) sowie zu Metaborsäure ergeben sich aus dem Molekular- und Atomgewicht wie folgt:

	Molekular- gewicht		Verhältnis		
Borax, kristallisiert, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	381,43	100	8,813	27,386	—
Bor . . . . . 4 B (4 . 10,82)	43,28	11,347	1	—	1
Borsesquioxid, $\text{B}_2\text{O}_3$ , 2 $\text{B}_2\text{O}_3$ (2 . 69,64)	139,28	36,52	—	1	—
Borsäure (meta) $\text{HBO}_2$ , 4 $\text{HBO}_2$ (4 . 43,83)	175,31	45,96	—	—	4,005

A. *Borstandardlösungen zum kolorimetrischen Vergleich mit Lösungen von Düngern, die — nach Garantie — 4% kristallisierten Borax enthalten sollen.*

*Stamm-Lösung.*

4 g reiner, kristallisierter Borax,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  (Natriumtetraborat-hydrat) werden mit destilliertem Wasser zum Liter gelöst. 1 cm<sup>3</sup> dieser Lösung enthält 0,004 g Borax, entsprechend 453,9  $\gamma$  Bor.

\*) Wird auf Anregung des Verfassers von der AG. vorm. B. Siegfried, Zofingen, hergestellt. Chromotrop 2 B für colorimetrische Borbestimmungen Fr. 30.— für 100 g und Fr. 3.50 für 10 g.



*Standardlösung I.*

50 cm<sup>3</sup> der Stammlösung werden zum Liter verdünnt, was einem Gehalt von 0,2 g kristallisiertem Borax im Liter entspricht.

1000 cm <sup>3</sup>	0,20000 g	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10 H <sub>2</sub> O	B (elementar)
0,2 »	0,00004 »	»	4,5 γ
0,5 »	0,0001 »	»	11,3 »
1,0 »	0,0002 »	»	22,7 »
2,0 »	0,0004 »	»	45,4 »

Da sich das Bor bereits beim Verdampfen wässriger Borlösungen *verflüchtigt*, muss vor dem Erwärmen gleich *die* Menge *Schwefelsäure* zugesetzt werden, die für die folgende Kolorimetrierung vorgesehen ist.

Je 0,2, 0,5, 1,0 und 2,0 cm<sup>3</sup> obiger Boraxlösung werden im 100-cm<sup>3</sup>-Becherglas mit je 15 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure versetzt, über dem Drahtnetz bis zum Entweichen weisser Schwefelsäuredämpfe erhitzt und nach dem Erkalten oder noch anfassbar warm mit je 5 cm<sup>3</sup> violetter Chromotrop-Reagens gleichmässig vermischt. Die Bor-Färbung wird erleichtert, wenn vor Zugabe des Farbstoffs mit einigen Milligramm *Hydrazinsulfat* (feine Messerspitze) nochmals bis zum Sieden der Schwefelsäure erhitzt wird. Handelt es sich um Bormengen der Anfangsstufen von 4 bis 11 γ, so verwendet man zweckmässiger das für Standardlösung II bestimmte Verhältnis von 3 (bis 5 oder mehr) cm<sup>3</sup> Schwefelsäure-Bor-Lösung zu 1 cm<sup>3</sup> Chromotrop-Reagens. Der Farbwechsel vollzieht sich meist langsam und dauert stets mehrere Stunden; man kann die Umfärbung aber beschleunigen durch vorübergehendes Erwärmen auf 60 bis höchstens 70°. Darüber hinaus wird der Farbstoff geschädigt. Weder *Nitrat*, noch *Chlorat* stört die Reaktion, wenn mit genügend *Hydrazinsulfat reduziert* wird.

Ueber die Rolle des *Fluors* als Hindernis der Borbestimmung gehen die Meinungen auseinander. Nach allgemeiner Auffassung müsste sich das Bor bei Gegenwart von Fluorverbindungen beim Erhitzen mit Schwefelsäure als BF<sub>3</sub> verflüchtigen, sodass z. B. in fluorhaltigen Pflanzenaschen stets weniger oder unter Umständen gar kein Bor festgestellt würde. Eigens darüber angestellte Versuche haben aber ergeben, dass Fluoride, selbst in mehrtausendfachen Mengen gegenüber dem Bor, die Bor-Chromotrop-Reaktion kaum oder nur sehr wenig beeinträchtigen, wie die folgende Reihe zeigt:

	1. Pt-schale	2. Pt-schale	3. Pt-schale	4. Porzellan-schale	5. Jenaer Becherglas
Bor . . . . .	11,4 γ	11,4 γ	11,4 γ	11,4 γ	11,4 γ
NH <sub>4</sub> F . . . . .	0,01 g	0,01 g	0,04 g	—	0,04 g
Schwefelsäure .	10 cm <sup>3</sup>	10 cm <sup>3</sup>	10 cm <sup>3</sup>	10 cm <sup>3</sup>	10 cm <sup>3</sup>
Verhältnis B : F	1 : 500	1 : 500	1 : 2000	—	1 : 2000

Versuche 1—4 zeigten übereinstimmend dieselbe Violettblau-Färbung entsprechend den zugesetzten 11,4 γ B; die 500- bis 2000fach überwiegende



Fluormenge hätte demnach keinen Einfluss auf die vorhandenen Spuren Bors. Bei Versuch 5 dagegen wurde durch die frei werdende *Flussäure* das Jenaer Borosilikatglas angegriffen und über die zugesetzten 11,4  $\gamma$  hinaus eine beträchtlich grössere Bormenge festgestellt.

### Standardlösung II.

100 cm<sup>3</sup> der Standardlösung I werden zum Liter, also zehnfach verdünnt: 0,02 g Borax im Liter.

			B (elementar)
1000 cm <sup>3</sup>	0,020000 g Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10 H <sub>2</sub> O		
0,3 »	0,000006 »	»	0,68 $\gamma$
0,5 »	0,00001 »	»	1,13 »
1,0 »	0,00002 «	»	2,27 »
2,0 »	0,00004 »	»	4,54 »

Man verfährt wie unter Standardlösung I, indem man die aliquoten Boraxlösungen in 50-cm<sup>3</sup>-Erlenmeyerkölbchen oder 50-cm<sup>3</sup>-Bechergläsern mit der vorgesehenen Menge Schwefelsäure (3, 5 oder mehr cm<sup>3</sup>) bis zum Abgang weisser Schwefelsäuredämpfe erhitzt, etwas Hydrazinsulfat zugibt, erneut auf Siedetemperatur bringt und dann — noch handwarm — mit 1 cm<sup>3</sup> Chromotrop-Reagens versetzt. Für die ersten, kleineren Borstufen indessen ist ein Verhältnis von 1 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure-Borlösung zu 0,2 cm<sup>3</sup> Farbreagens eher vorteilhafter, wie aus der nachstehenden Kolorimetrier-tabelle hervorgeht.

### Standardlösung mit Schwefelsäure.

Im Interesse der Zeitersparnis ist es vorteilhaft, vergleichbare Bormengen nicht in wässriger, sondern gleich in *schwefelsaurer* Lösung verfügbar zu haben. Um geradzahlige Bormillionstel zu erhalten, löst man beispielsweise 0,08813 g *kristallisierten Borax* (Molekulargewicht 381,43) oder 0,04650 g *entwässerten Borax* (Molekulargewicht 201,27) in 500 cm<sup>3</sup> konzentrierter *Schwefelsäure* auf, wobei man wegen der Schwerlöslichkeit — namentlich des kristallisierten Borax — in einem Teil der Schwefelsäure auf über 100° erwärmt und nach dem Erkalten bis zur Marke verdünnt. Diese Lösung wird — gleich der wässrigen Standardlösung II — vorteilhaft in Flaschen aus *borfreiem Glase*\*\*) aufbewahrt.

0,08813 g Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10 H <sub>2</sub> O	in 500 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,01 g Bor
0,04650 g »	, wasserfrei » » » »	0,01 g »
	1 » »	20 $\gamma$ B
	0,5 » »	10 $\gamma$ »
	0,2 » »	4 $\gamma$ »

\*\*) *Borfreies Glas* für die Zwecke der colorimetrischen Borbestimmung liefert die Firma W. N. Gerber & Co., *Glasinstrumente, Zürich*, Spiegelgasse 4.

Borfreies Gerätegias ist beim Erhitzen weniger widerstandsfähig und wird durch Alkalien leichter angegriffen als die heutigen Borosilikatgläser.

### Herstellung der zu untersuchenden borhaltigen Düngerlösungen.

Da die borhaltigen Handelsdünger meist mit einem Gehalt von 4% kristallisiertem Borax garantiert werden, muss eine Düngerlösung in demselben Abmessungsvolumen ungefähr dieselbe Menge Bor wie die Standard-Vergleichslösung enthalten.

#### B. Dünger-Stammlösung.

50 g des borhaltigen Düngers werden im Literkolben eine halbe Stunde lang mit destilliertem Wasser gekocht, zur Marke aufgefüllt und filtriert. Sollte der Dünger sauer reagieren, dann gibt man, um allfällige Verluste durch wasserdampfflüchtiges Bor zu vermeiden, einige Tropfen reinste Natronlauge bis zur *neutralen* Reaktion zu. Andererseits ist zu beachten, dass umgekehrt schon bei geringer Alkalinität unweigerlich Bor aus dem stets borhaltigen chemischen Geräteglas herausgelöst und damit das Resultat nach der andern Seite verfälscht würde. Normalerweise aber, d. h. bei dem grossen Salzüberschuss im Verhältnis zum Bor, sind — wie noch gezeigt wird — beim Kochen von solchen Düngerlösungen keine Verluste zu befürchten.

#### Vergleichslösung I.

100 cm<sup>3</sup> der filtrierten Stammlösung, entsprechend 5 g Dünger mit 0,2 g Borax, kristallisiert, werden zum Liter verdünnt:

1000 cm <sup>3</sup>	0,2 g Natriumtetraborat (laut Garantie)	B (elementar)
0,2 »	sollen enthalten	4,5 γ
0,5 »	» »	11,3 »
1,0 »	» »	22,7 »
2,0 »	» »	45,4 »

#### Vergleichslösung II.

100 cm<sup>3</sup> der Vergleichslösung I werden zum Liter verdünnt:

1000 cm <sup>3</sup>	0,02 g Natriumtetraborat (laut Garantie)	
0,3 »	sollen enthalten	0,68 γ Bor
0,5 »	» »	1,13 » »
1,0 »	» »	2,27 » »
2,0 »	» »	4,54 » »

Die Farbunterschiede sind bei dieser zweiten, feinern Abstufung ebenso klar und überzeugend wie bei Vergleichslösung I. Die Kolorimetrierung kleinerer Bormengen verlangt aber mehr Sorgfalt, weshalb für die *Düngerkontrolle* das Arbeiten mit *Vergleichslösung I* vorzuziehen ist.

#### IV. Arbeitsgang zur colorimetrischen Abschätzung des Borsäuregehaltes in Düngern.

Was über die Behandlung borhaltiger Standardlösungen zwecks Vermeidung von Borverlusten bereits gesagt worden ist, gilt auch für die Vorbereitung der borhaltigen Düngerlösungen. Indessen sei nochmals darauf hingewiesen, dass reine *Boraxlösungen* z. B. schon bei mehrmaligem Ab-

dampfen mit Wasser, noch leichter und schneller aber bei Zusatz von Salz- oder Salpetersäure alles Bor mit den Dämpfen verflüchtigen. Teilweiser Abgang des Bors findet ferner statt beim Abrauchen chlorid- oder nitrathaltiger Lösungen mit Schwefelsäure. Eine Anzahl daraufbezüglicher Versuche diene als Richtschnur für verlustfreies Arbeiten:

In jedem Falle wurden 22,7  $\gamma$  Bor als 10 cm<sup>3</sup> wässrige Boraxlösung in der Platinschale ohne und mit verschiedenen Zusätzen wie Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure, Ammonchlorid und Kaliumhydroxyd verdampft, nachher auf rund 20 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure gebracht und mit 5 cm<sup>3</sup> Chromotrop-Reagens kolorimetriert:

22,7 $\gamma$ B in	Zusatz	Bor-Verflüchtigung
1. 10 cm <sup>3</sup>	25 cm <sup>3</sup> Wasser	etwa $\frac{4}{5}$ des Ganzen
2. 10 »	10 » HCl	» $\frac{5}{6}$ » »
3. 10 »	10 » HCl + 10 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	» $\frac{1}{4}$ » »
4. 10 »	5 » HCl + 10 » H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	» $\frac{1}{9}$ » »
5. 10 »	10 » H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	kein Verlust
6. 10 »	25 » Wasser + 0,1 g KOH	» »
7. 10 »	20 » HCl + 0,2 g KOH	$\frac{4}{5}$ des Ganzen
8. 10 »	20 » HCl + 10 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,2 g KOH	ganz wenig Verlust, vielleicht $\frac{1}{20}$ des Ganzen
9. 10 »	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> zur Trockne verdampft	ziemlich vollständig
10. 10 »	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,2 g KOH » » »	etwa $\frac{1}{3}$ des Ganzen

Die Versuchsreihe zeigt, dass in den stark salzhaltigen Düngern und Pflanzenaschen, wo das Bor einen kleinen bis verschwindenden Teil ausmacht, keine Borflüchtigkeit zu befürchten ist, wenn jeweilen *unter Schwefelsäurezusatz* bis zum Abgang des Wassers und der flüchtigen Salze erhitzt wird. Allerdings darf dann, wie Versuch 9 und 10 zeigt, das Erhitzen der konzentrierten Schwefelsäure-Borlösung nur bis zum Entweichen weisser Dämpfe und nicht bis zum mehr oder weniger starken Einsieden getrieben werden.

Um kolorimetrierfähig zu sein, muss das Bor in möglichst wasserfreier Schwefelsäure gelöst vorliegen und keine Spur von Oxydationsvermögen aufweisen. Diese Forderung wird z.B. von nitrathaltigen Düngern nicht erfüllt. In solchen Fällen ist ein die Schwefelsäure nicht färbendes Reduktionsmittel anzuwenden. Nach dem Vorschlag der beiden russischen Autoren benutzten wir *Hydrazinsulfat*, das die Kolorimetrierung zu erleichtern scheint, und zwar auch dann, wenn kein Oxydationsmittel zu beseitigen ist. Jedenfalls sind wir bei dem halben Dutzend bis jetzt eingesandter Bordünger ausnahmslos zum Ziel gekommen, indem wir die Schwefelsäure-Bor-Lösung jeweilen noch mit ein bis mehreren Zentigramm reduzierenden Hydrazinsulfats erhitzten, wodurch allfällig oxydierende Beimengungen restlos zerstört werden. Das überschüssige, unverbrauchte Hydrazinsulfat geht dann vollständig in Stickstoff, Wasser und Schwefelsäure auf, und zwar ohne jegliche Färbung der zu untersuchenden Borlösung. Tritt jedoch zufolge



irgendeiner organischen Verunreinigung beim Erhitzen mit Schwefelsäure Bräunung ein, dann gibt man etwas *Ammoniumpersulfat* hinzu, das kräftig oxydierend wirkt, beim Siedepunkt der Schwefelsäure aber ebenfalls völlig farblos in Stickstoff, Wasser und Schwefelsäure zerfällt. Die entfärbende Wirkung des Ammonpersulfats macht sich indessen nur geltend, wenn das Salz in kalter oder mässig warmer Schwefelsäure gelöst und hernach bis zum Siedepunkt der Säure erhitzt wird. Wir haben mit dieser *Persulfat-Behandlung* gute Erfahrungen gemacht; ohne dieses Hilfsmittel (das gegenüber dem Wasserstoffsuperoxyd viel beständiger und bequemer dosierbar ist) wäre es — wie wir noch sehen werden — oft schwierig, ja überhaupt nicht möglich, Borsäuretrimethylester-Verseifungskonzentrate oder auch nur Wasser-Trockenrückstände kolorimetrisch herzurichten.

Der Gang einer *vergleichenden Bordünger-Prüfung* ist nun ungefähr folgender:

Von der *Standardlösung I*, mit 0,2000 g reinem, kristallisiertem Borax im Liter, werden 0,2, 0,5, 1 und 2 cm<sup>3</sup> je in ein 100-cm<sup>3</sup>-Becherglas abgemessen und unter Zusatz von 15 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure über dem Pilzbrenner bis zum Entweichen weisser Dämpfe erhitzt. Nach dem Abkühlen fügt man eine feine Messerspitze Hydrazinsulfat zu, schwenkt um und erhitzt nochmals auf den Siedepunkt der Schwefelsäure. Als *Blindversuch* behandelt man in einem fünften Becherglas 15 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure wie angegeben, setzt nach Abkühlung auf ungefähr Handwärme allen Gläsern je 5 cm<sup>3</sup> Chromotrop-Reagens zu, schwenkt gleichmässig durch und beobachtet die nun langsam einsetzende Farbänderung bei 4,5, 11,3, 22,7, 45,4  $\gamma$  Bor neben dem Blindversuch.

Parallel zu dieser Standardreihe pipettiert man aus der *Dünger-Vergleichslösung I* 0,2, 0,5, 1 und 2 cm<sup>3</sup> in dasselbe 100-cm<sup>3</sup>-Becherglas und behandelt gleichermassen mit 15 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure und Hydrazinsulfat. Nach Zusatz von ebenfalls 5 cm<sup>3</sup> Chromotrop-Reagens werden diese vier Bechergläser vor die vier Standardgläser gestellt und von Zeit zu Zeit verglichen. Enthält der Bor-Dünger die garantierten 4% Borax, entsprechen die Färbungen aller Stufen ziemlich genau denen der Standardlösung, wie dies in der ersten Spalte der *Kolorimetriertabelle* angedeutet ist. Sind aber nur 2—3% Borax vorhanden, wie bis jetzt mehrheitlich festgestellt werden konnte, dann erfolgt die Farbänderung etwas langsamer und die Proben der untern Stufen (um 4,5  $\gamma$ ) sind violettstichiger als die der entsprechenden Standardlösung. Bei grösseren Abweichungen wiederholt man den Versuch mit einer zweiten, möglichst parallel laufenden Standardserie, wobei man zweckmässig nach Spalte 3 genannter Tabelle mit 3, besser 5 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure-Bor-Lösung und 1 cm<sup>3</sup> Chromotrop-Reagens operiert.

Abschliessend sei noch erwähnt, dass bei dieser Arbeitsweise der Bor-gehalt der verwendeten Jenaer Gläser nicht in Erscheinung tritt.

Kolorimetrier-Tabelle.

Standardlösung I	Chromotropgehalt	0	4,5	11,4	22,7	45,4	90,8 $\gamma$ B
15 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -B-Lösung 5 » Reagens	500 $\gamma$	violett	violett- blaustichig	violett- blau	blau- violett	blau mit Spur violett	blau
Standardlösung I und II		0	1,13	2,27	4,54	11,4	22,7 $\gamma$ B
3 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -B-Lösung 1 » Reagens	100 $\gamma$	violett	violett	violett- blaustichig	blau- violett	blau mit Spur violett	blau
1 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -B-Lösung 0,2 » Reagens	20 $\gamma$	violett	violett- blau	blau mit Spur violett	blau	blau	blau
0,5 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -B-Lösung 0,10 » Reagens	10 $\gamma$	0 violett	0,91 blau- violettstichig	1,82 $\gamma$ B blau	Alle drei Farbstufen noch deutlich unter- scheidbar, trotz der dünnen Flüssigkeits- schicht.		
0,3 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -B-Lösung 0,088 cm <sup>3</sup> Reagens (8 Tropfen)	8,8 $\gamma$	0 violett	0,68 blau- violett	1,36 $\gamma$ B blau violettstichig			

Man kann die Genauigkeit der kolorimetrischen Methode noch weiter treiben und Bormengen bis herab zu 0,1  $\gamma$  (ein zehnmillionstels Gramm) sicher feststellen, wenn man — in einem kleinen Reagensglas von weniger als 10 mm lichter Weite — 0,09  $\gamma$  Bor in 3 Tropfen Schwefelsäure (entsprechend 0,065 g oder 0,036 cm<sup>3</sup> aus feiner Capillarspitze!) mit 1 Tropfen Chromotrop-Reagens (entsprechend 0,023 g oder 0,013 cm<sup>3</sup>) versetzt: nach einiger Zeit tritt neben der rotvioletten Blindprobe deutlich Uebergang nach Blauviolett ein.

Aus der Kolorimetriertabelle geht schliesslich noch die bemerkenswerte Tatsache hervor, dass zur völligen Umfärbung von Chromotrop stets etwas mehr als  $\frac{1}{10}$  Gewicht an Bor erforderlich ist. Dies würde auf ein Farbstoffmolekül mit 4 Atomen B hindeuten.

#### V. Bestimmung des Bors in Wässern.

Zwei Liter Leitungswasser von der stadtzürcherischen Wasserversorgung wurden in einer Porzellanschale eingedampft, der Rückstand mit Schwefelsäure in ein 100-cm<sup>3</sup>-Becherglas übergespült und 5 cm<sup>3</sup> Chromotrop-Reagens zugegeben, worauf ziemlich starke Bläuung eintrat, entsprechend einer Standardstufe von angenähert 22,7  $\gamma$  Bor. Wir wiederholten den Versuch mit 3 l Wasser unter Zusatz von etwa 0,4 g reinstem KOH, erhitzen den kalkhaltigen Trockenrückstand der Schale mit insgesamt 15 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure, oxydierten nach dem Abkühlen zweimal nacheinander mit je 0,5 g Ammonpersulfat und spülten den farblos gewordenen Schaleninhalt mit weitem 25 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure in drei Portionen unter Erwärmen quantitativ in ein 100-cm<sup>3</sup>-Becherglas. Der etwa 40 cm<sup>3</sup> betragenden Schwefelsäure-Borlösung setzten wir eine Messerspitze Hydrazinsulfat



zu und erhitzten bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen. Nach dem Erkalten wurde mit Schwefelsäure auf 50 cm<sup>3</sup> ergänzt, davon 10 cm (= 600 cm<sup>3</sup> Wasser) in ein 50-cm<sup>3</sup>-Becherglas abpipettiert und nun mit 2 cm<sup>3</sup> Chromotrop-Reagens versetzt: nach 12—15 Stunden blieb die Farbänderung auf *violett*blau stehen, entsprechend einem Borgehalt (0,35 cm<sup>3</sup> Standardlösung I) von maximal 8 γ. Ein dritter, sehr sorgfältig ausgeführter Versuch mit ebenfalls drei Liter Wasser unter Zusatz von 0,2 g festem KOH ergab bei der Kolorimetrierung des gesamten in 25 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure vereinigten Bors mit 5 cm<sup>3</sup> Chromotrop-Reagens etwa 40 γ, und bestätigte das Ergebnis des ersten und zweiten. Demnach würde das *Zürcher Leitungswasser* wenig über 0,01 Milligramm Bor im Liter enthalten, was einem Gehalt von maximal 1,5millionstels Gewichtsprozent entspricht. Im Meerwasser dagegen wäre nach amerikanischen Bestimmungen über 300mal mehr Bor vorhanden, nämlich 4,7 mg Bor je kg Wasser, während die Tarasper Quelle Emerita bis zu 220 mg oder 0,022% Bor aufweist.

Ein Parallelversuch mit 3 Litern *destillierten Wassers* (aus Zinnröhren-Leitung!) verriet keine Spur Bor, ein Beweis, dass *Bor* in *kalkhaltigen Wässern* beim Verdampfen *nicht flüchtig* ist.

Besonders genau kann das Bor in Wässern erfasst werden, wenn man beispielsweise zwei oder mehr Liter auf 100 cm<sup>3</sup> eindampft und dann das Element als flüchtigen Borsäuretrimethylester in eine Vorlage mit einigen Zehntelsgramm Kaliumhydroxyd destilliert, wie dies bei der Spurenbestimmung in Böden noch beschrieben wird.

Da die meisten Wässer kalkhaltig sind und beim Eindampfen infolge Kohlendioxydverlusten alkalisch werden, hat die Konzentration entweder in *borfreien Gläsern* oder in *Porzellanschalen*, die an sich kein Bor enthalten, zu erfolgen. *Jenaer* oder andere *Borosilikatgläser* sind nur zulässig für die Weiterbehandlung des in Schwefelsäure aufgenommenen Trockenrückstandes.

Wie sehr diese Vorsicht am Platze ist, beweist der nachstehende Versuch:

In einem 500-cm<sup>3</sup>-*Duranglas-Kolben* und in je einem 200-cm<sup>3</sup> *Jenaer-* und *Murano-Becherglas* wurden 2—2,5 g Stangen KOH mit rund 150 cm<sup>3</sup> Wasser gekocht und bis zur Trockne eingedampft. Nach Neutralisation mit Schwefelsäure und weiterer Zugabe von ungefähr 20 cm<sup>3</sup> derselben Säure wurde im gleichen Gefäß bis zum Abgang von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Auf Zusatz von 12 cm<sup>3</sup> Chromotrop-Reagens entstand in kurzer Zeit eine starke Bläuung, die nicht weniger als 140 γ Bor anzeigte, während im Parallelversuch mit *borfreien* Schalen aus *Porzellan* und *Quarz* der Inhalt unverändert violett blieb.

Dieses Experiment an Borosilikatgläsern veranschaulicht aufs deutlichste, dass unlösliches Bor nur durch *Alkali*, sei es im Schmelzfluss oder in wässriger Lösung, aufgeschlossen werden kann. Es wäre also nutzlos, *Böden* oder Gesteinsmehl mittelst Säureauszug auf Bor prüfen zu wollen.



## VI. Bor in Düngern.

Als *Kalidünger* wurde ein weisser, völlig wasserlöslicher Kainit mit 15,7%  $K_2O$  und ein braungrauer, Rückstand hinterlassender Kainit mit 16,2%  $K_2O$  auf Bor untersucht.

Je 10 g des Düngers wurden in einer Quarzschale mit 10 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser aufgeschwemmt, hierauf etwa 50 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure zugefügt und bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Nach Erkalten wurde in ein 100-cm<sup>3</sup>-Kölbchen übergespült, auf die Marke gefüllt, filtriert und vom Filtrat 10 cm<sup>3</sup> (= 1 g) mit 1 cm<sup>3</sup> und 5 cm<sup>3</sup> Chromotrop kolorimetriert.

1 g *Weiss-Kainit*, in etwa 10 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure gelöst und mit 1 cm<sup>3</sup> Chromotrop behandelt, ergab eine Färbung entsprechend 3—4  $\gamma$  Bor, was auf 100 g 350  $\gamma$  oder 0,00035% ausmacht.

Der *gefärbte Kainit* erwies sich bedeutend borhaltiger: 1 g in 20 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure gelöst und mit 5 cm<sup>3</sup> Chromotrop versetzt, zeigte gegen 40  $\gamma$  Bor an, was rund 4000  $\gamma$  oder 0,004%, also mehr als der zehnfachen Menge in Weiss-Kainit entspricht.

*Superphosphat*. 10 g dieses Düngers (18%  $P_2O_5$ ) wurden in der Quarzschale mit 10 g Wasser und 25 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure aufgeschlossen, auf 100 cm<sup>3</sup> gebracht und 10 cm<sup>3</sup> des Filtrats (= 1 g) zur Kolorimetrierung vorbereitet. Bei Anwendung von 1 cm<sup>3</sup> Chromotrop-Reagens auf etwa 10 cm<sup>3</sup> Lösung entsprach die Farbänderung höchstens 1  $\gamma$  Bor. Der Borgehalt dieses Superphosphats reicht demnach nur an die 0,0001%.

*Thomasmehl*. 10 g Thomasmehl mit 18%  $P_2O_5$  wurden gleichermassen mit 10 cm<sup>3</sup> Wasser und 25 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure erhitzt und vom Filtrat 10 cm<sup>3</sup> (= 1 g) zur Kolorimetrierung verwendet. 7 cm<sup>3</sup> Chromotrop erzeugten in etwa 20 cm<sup>3</sup> Lösung eine Tönung entsprechend 10—15  $\gamma$  oder 0,001 bis 0,0015% Bor, also zehnmal mehr gegenüber dem Superphosphat. Wegen der Trübung durch unlösliche Ausscheidungen ist hier eine genaue Bestimmung nur durch Destillation möglich.

## VII. Bor in Pflanzenaschen.

In Pflanzenaschen kann das Bor direkt und mit grosser Genauigkeit schon in einem *halben Gramm* Asche ermittelt werden. Man verascht am besten 20 g der lufttrockenen Substanz in der Platinschale, digeriert den Rückstand auf dem Wasserbade mit 50—60 cm<sup>3</sup> Wasser und spült in ein 100-cm<sup>3</sup>-Kölbchen aus borfreiem Glase. Vom klaren Filtrat werden 25 cm<sup>3</sup> (= 5 g Substanz) auf dem Wasserbade (erforderlichenfalls unter Schwefelsäurezusatz) eingedampft, 10—12 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure zugefügt und bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Die meistens schwach gelbe Flüssigkeit wird mit 0,1—0,3 g Ammoniumpersulfat versetzt und unter anfänglichem Schwenken bis zum Abgang der Schwefelsäure erhitzt. Sofern man in Platin- oder sonst kleinen Schalen arbeitet, wo das Oxydationsmittel bei der Schwefelsäure-Siedetemperatur auch an den Seitenwänden

restlos zerstört wird, erübrigt sich eine nachfolgende Reduktion mit Hydrazinsulfat. Zu der noch handwarmen Bor-Schwefelsäurelösung fügt man 1 cm<sup>3</sup> Chromotrop-Reagens und vergleicht mit den gleichzeitig angesetzten Standardfärbungen von 5, 10 und 20 γ. Sind über 10 γ vorhanden, wiederholt man den Versuch unter Anwendung von 2 oder 5 cm<sup>3</sup> Chromotroplösung. Da die Umfärbung meistens sehr langsam erfolgt, lässt man am besten über Nacht stehen und vergleicht am nächsten Morgen.

Wo bereits *salzsaure Aschenlösungen* vorhanden sind, können auch diese — unter hinreichender Schwefelsäurezugabe — für die Borbestimmung benutzt werden; doch sollte man sich wegen allfälliger Borverluste im Parallelversuch Gewissheit verschaffen.

Die meisten Pflanzen sind borhaltig, am stärksten wohl die *Zuckerrübe* und die *Rebzwige*, die auf 1 kg lufttrockenes Material rund 20 mg Bor enthalten, während bei *Rotklee* und *Salat* z.B. bloss um 3 mg herum gefunden wurden.

*Zwei Beispiele* mögen den einfachen Untersuchungsgang belegen:

20 g *Luzerne* in der Platinschale verascht, lieferten 1,96 g *Asche*, welche mit Wasser ausgezogen, auf 100 cm<sup>3</sup> gebracht und filtriert wurde. 25 cm<sup>3</sup> dieser Lösung, entsprechend 5 g lufttrockener Ausgangssubstanz, wurden in der Platinschale eingedampft und mit 10–12 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure bis zur fertigen Borlösung behandelt. Zusatz von 1 cm<sup>3</sup> Chromotrop-Reagens ergab am folgenden Morgen eine Färbung, die zwischen 5 und 10 γ rangierte und bei Wiederholung des Versuchs auf etwa 7 γ geschätzt werden konnte. 1 kg lufttrockene Luzerne enthält demnach 1,5 mg Bor.

20 g *Löwenzahn* ergaben 2,42 g *Asche*. Die Kolorimetrierung von 5 g Substanz führte zu einer wenig stärkern Bläuung gegenüber 10 und 11,4 Standard-γ. 1 kg lufttrockener Löwenzahn dürfte demnach ebenfalls wie Klee und Salat rund 3 mg Bor enthalten.

### VIII. Spurenermittlung des Bors in Böden.

Um des *gesamten Bors* in Böden habhaft zu werden, müsste die *Alkalischemelze* vorgenommen werden. Diese hat praktisch den grossen Nachteil, dass nur geringe Mengen auf einmal verarbeitet werden können und dass die Spuren an Bor, die sich stets in einem grossen Alkaliüberschuss verteilt vorfinden, analytisch allein auf dem Umweg über die Borsäureester-Destillation zu fassen sind. Da nun aber, wie wir soeben gesehen haben, bereits 2–3%ige *Lösungen von Aetzkali* das Bor aus den widerstandsfähigsten Gläsern herauszuholen vermögen, dürfte der meist hochdisperse Boden mit seiner ungeheuer viel grösseren Oberfläche auch schon in wässriger, verdünnter Lösung genügend aufgeschlossen werden, um alles lösliche, bewegliche, *physiologisch wertvolle Bor* kolorimetrisch erfassen zu können.

Bei diesen wie bei allen andern Borbestimmungen, die den Zusatz von *Alkalihydroxyd* erforderlich machen, ist auf den Borgehalt des Alkalis zu achten, haben wir doch bis jetzt kein Hydroxyd angetroffen, das völlig bor-



frei gewesen wäre. So fanden wir in 1 g reinem NaOH wenigstens 2  $\gamma$  Bor, und auch in frisch aus blank geschnittenem Natriummetall hergestelltem Hydroxyd verriet die Färbung immer noch 1  $\gamma$  B, bezogen auf dieselbe Untersuchungsmenge. Selbst das *Merck'sche* Natriumhydroxyd pro analysi (in der bequemen Linsenform) zeigte noch einige Zehntels- $\gamma$  B an; während ein von derselben Firma zur Verfügung gestelltes reinstes *Kaliumhydroxyd* pro analysi in der 2-g-Probe mit 1 cm<sup>3</sup> Chromotrop-Reagens keine Farbänderung, bei 4 g eine gerade noch wahrnehmbare Vertiefung der Ausgangsfarbe erkennen liess.

Dieses *Kalihydrat* «*Merck*» ist daher zu Borsäuretrimethylester-Verseifungen, wo selten mehr als 0,5 g angewandt werden, ohne weiteres geeignet. Dasselbe gilt für die Verwendung zu alkalischen Bodenauszügen, wo auf 20 g Boden 0,8 g KOH entfallen, sodass bei Bordestillationen mit insgesamt 1,3 g Hydratanteil keine Störungen durch fremdes Bor zu befürchten sind. Wenn aber, statt wie gewöhnlich mit 1, nur mit 0,5 oder noch weniger cm<sup>3</sup> Reagens kolorimetriert wird, ist eine Blindbestimmung zur Feststellung einer allfälligen Abweichung von der Normalfarbe zu empfehlen.

Nicht zuletzt sei noch darauf hingewiesen, dass *Kaliumhydroxyd* vor Natriumhydroxyd in all den Fällen den Vorzug verdient, wo das Hydroxyd als Sulfat in der Bor-Schwefelsäurelösung mitkoloriert wird, weil Kaliumsulfat in Schwefelsäure viel löslicher als Natriumsulfat ist und demgemäss den Farbvergleich weit weniger durch Kristallausscheidung trüben wird.

In unsern Böden werden sich in der Regel wohl nur Spuren an Bor vorfinden, weshalb die zu untersuchende Menge möglichst gross, sehr viel grösser als z. B. bei den Pflanzenaschen zu bemessen ist. Wir sind bis jetzt so vorgegangen, dass wir 50 g lufttrockenen, zerriebenen Boden in einer Porzellanschale mit etwa 100 cm<sup>3</sup> 2%iger Kalilauge, reinstes Präparat *Merck*, eine halbe Stunde lang unter Ergänzung des verdunstenden Wassers auskochten, den Schaleninhalt in ein 250-cm<sup>3</sup>-Kölbchen aus borfreiem Glase spülten und vom klaren, jedoch meist braun gefärbten Filtrat je 25 cm<sup>3</sup> (= 5 g Boden) für die *direkte* und 50 oder 100 cm<sup>3</sup> (= 10 oder 20 g Boden) für die Abtrennung des Bors als flüchtigen *Trimethylester* benutzten. Statt die Bodenprobe in der Schale auszukochen, führt ein direktes Ausschütteln unter Digerieren auf dem Wasserbade in einem Halb- oder Viertelliter-Kolben einfacher und schneller zum Ziel.

Sämtliche ausser in Porzellan, Quarz und Platin verwendeten Geräte wie Trichter, Kolben, Bechergläser, Pipetten und Glasstäbe müssen aus *borfreiem Glase* gefertigt sein; sie alle sind durch einen Blindversuch auf ihre Eignung zu prüfen. Für Spurenuntersuchungen erscheint es ferner wünschenswert, auch die Bordestillationsretorte mit angeschlossenem Kühler, welche beide ja sonst nur mit schwach sauren bis neutralen, also nicht borlösenden Flüssigkeiten in Berührung kommen, ebenfalls aus borfreiem Glase anfertigen zu lassen. — Wie schon erwähnt, ist auf die grössere Verschleissbarkeit der borfreien Glaswaren Rücksicht zu nehmen.



### 1. Direkte Bestimmung.

Diese wird erschwert durch den (im Vergleich zu Wässern und Aschenauszügen) wesentlich grösseren Anteil gelöster Stoffe und häufig durch den Gehalt an *organischer* Substanz, die den Bodenlösungen ein tiefbraunes Aussehen verleiht.

25 cm<sup>3</sup> des filtrierten alkalischen Auszugs (= 5 g Boden) werden in einer 100 cm<sup>3</sup> fassenden Porzellan-, Quarz- oder Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und dann vorsichtig mit ungefähr 10 bis 12 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure versetzt: unter mehr oder weniger starkem Schäumen bildet sich eine schwärzliche Flüssigkeit, der in der Kälte mittelst Umschwenken 1—1½ cm<sup>3</sup> reinstes 30%iges *Hydroperoxyd* einverleibt werden. Der in Gelb aufhellende Inhalt wird beim Erhitzen wieder dunkel; nach Abkühlung wird erneut mit 1 cm<sup>3</sup> Superoxyd oxydiert, allein auch diesmal bleibt die Flüssigkeit noch gelb. Doch setzt man nunmehr in der *Hitze* 2—3 Tropfen Superoxyd unter Schwenken zu, so wird der Schaleninhalt farblos und kann jetzt — ohne Hydrazinsulfatbehandlung, da das Wasserstoffsuperoxyd beim Siedepunkt der Schwefelsäure restlos zerstört wird — mit 1 cm<sup>3</sup> Chromotrop-Reagens kolorimetriert werden. Zum Vergleich dienen 2, 5 und 10 γ Bor aus Standard-Schwefelsäure. Die Farbunterschiede kommen am besten in zylindrischen Standgläschen von 20 bis 30 cm<sup>3</sup> Inhalt zur Geltung; bei ungleichem Volumen der Proben gibt man frisch erhitzte Schwefelsäure bis auf gleiche Höhe zu und vermischt mit dem Glasstab.

Der Farbenvergleich wird oft durch Kieselsäure und andere Ausscheidungen gestört; in solchen Fällen kann durch längeres Stehenlassen im Exsikkator oder durch Zentrifugieren wenigstens die obere Flüssigkeitsschicht geklärt werden.

Die Herstellung farbloser Kolorimetrierlösungen wird sodann durch einen kleinen *Mangan-* und Eisengehalt der Böden erschwert. Bei Anwesenheit dieser Metalle werden farblos oxydierte Lösungen beim Siedepunkt der Schwefelsäure rasch wieder gelb, weshalb man nach Zutropfen und Einschwenken des Superoxyds die Schale rasch vom Feuer nehmen muss.

In *lehmhaltigen Böden*, deren einer als normal, der andere als «borverdächtig» und «toxisch» bezeichnet wurde, fanden wir übereinstimmend 2 bis höchstens 3 γ B in der getrockneten 5-g-Probe, was einem maximalen Borgehalt von 0,00006% gleichkommt. Die vermeintlich *bortoxischen* Wirkungen des einen Bodens sind deshalb in anderer Richtung zu suchen.

### 2. Kolorimetrische Bestimmung über den Borsäuretrimethylester.

Dieses Verfahren liefert saubere, klar bleibende Lösungen, deren Farbunterschiede bis hinab zu den geringsten Mengen Bor deutlich erkennbar sind. — Solch genauen Bestimmungen hat stets ein *Blindversuch* zur Prüfung der Apparatur und des Kalihydrats auf Borspuren voranzugehen.

100 cm<sup>3</sup> des alkalischen Bodenauszugs (= 20 g lufttrockener Boden + 0,8 g KOH) werden mit Salzsäure schwach angesäuert, hernach mit einigen Tropfen reiner Kalilauge wieder alkalisch gemacht und darauf so viel Essigsäure zugesetzt, dass nach Erreichen des Neutralpunktes (Phenolphthalein) zwei Tropfen Essigsäure überschüssig vorhanden sind. Nun spült man — nach der von *Treadwell* angegebenen Vorschrift — die wenig über 100 cm<sup>3</sup> betragende, ganz schwach essigsäure Bodenlösung in die Retorte und destilliert die gesamte Flüssigkeit zwischen 140 und 150° in einen 400-cm<sup>3</sup>-Erlenmeyerkolben, der am Boden etwa 0,5 g reinstes KOH in konzentrierter Lösung enthält. Nachdem sämtliche Flüssigkeit überdestilliert ist, lässt man *dreimal* nacheinander zwischen 100—130° je 10 cm<sup>3</sup> reinsten *Methylalkohol* folgen, unterbricht jetzt mit einer Zugabe von 2 Tropfen Essigsäure in 5—10 cm<sup>3</sup> Wasser und schliesst dann die restlichen drei Destillationen mit wiederum je 10 cm<sup>3</sup> Methanol an. Der Inhalt der Vorlage wird auf dem Wasserbade langsam, d. h., ohne den Methylalkohol aufsieden zu lassen, zur Trockne verdampft, der Rückstand je nach Borgehalt in 10, 20 oder mehr cm<sup>3</sup> Schwefelsäure aufgenommen und als Ganzes oder in aliquoten Teilen neben bekannten Standardmengen kolorimetriert<sup>5)</sup>.

Das vorstehende Destillationsverfahren mit schwach *essigsaurer* Lösung ist auf die gravimetrische Bestimmung des Bors als Ca-Borat berechnet, da die unvermeidlich übergehenden kleinen Mengen Essigsäure beim Glühen des Vorlage-Rückstandes als Ca-Acetat völlig zerstört werden und neben der Borsäure keine Gewichtszunahme ergeben. Bei der kolorimetrischen Bestimmung dagegen ist auf diesen Umstand keine Rücksicht zu nehmen, weshalb man — um die Borsäure frei zu machen und als Methylester abzutreiben — vorteilhafter mit einem *Schwefelsäureüberschuss* destilliert, der nicht ängstlich auf zwei Tropfen dosiert zu werden braucht, sondern ohne Nachteil ein Vielfaches davon betragen kann. Denn weder die Schwefelsäure, noch das sich bildende Dimethylsulfat vom Siedepunkt 189° ist bei den üblichen Destillationstemperaturen flüchtig, sodass man in der Vorlage schon mit 0,2 g KOH auskommt, weil ausser dem schon bei 65° siedenden Borsäure-Trimethylester keine Neutralisation oder Verseifung durch andere flüchtige Verbindungen in Frage kommt.

Eine *Probedestillation* mit 30 γ Bor, zusammen mit 20 g Natriumsulfat in 150 cm<sup>3</sup> Wasser unter Zusatz von 8 Tropfen (= 0,3 g) konzentrierter Schwefelsäure ergab die folgenden Bor-Abgänge:

I. Destillation des wässrig-schwefelsauren Inhalts bis zur Trockne (140 bis 150°):

Erste Hälfte, etwa 75 cm <sup>3</sup>	ungefähr 4—5 γ B
zweite » » 75 »	» 6—7 γ B

<sup>5)</sup> Wahrscheinlich bedarf es gar keines alkalischen Bodenauszugs, um das Bor aus den Böden frei zu machen, sondern man kommt viel einfacher zu demselben Ergebnis, indem man gleich die schwach *schwefelsaure Boden-Aufschwemmung* — wie später beschrieben — mit *Methanol destilliert*.

## II. Destillation des Trockenrückstandes mit Methanol (100—120°):

1. Dreimal je 10 cm <sup>3</sup>	Methylalkohol	ungefähr	20 γ	Bor
2. weitere dreimal je 10 cm <sup>3</sup>	»	»	1—2 γ	»
3. weitere dreimal je 10 »	»	unter	1 γ	»

Man sieht also, dass beim Abdestillieren des wässrigen Lösungsanteils ein beträchtlicher Teil des Bors mitgenommen wird und dass dann eine *dreimalige* Destillation mit je 10 cm<sup>3</sup> Methanol genügt, die restliche Hauptmenge fast vollständig zu entfernen, zumal in den meisten Fällen der feste Rückstand ja nur einen Teil der hier absichtlich angewandten 20 g Sulfat ausmacht.

Statt der langzylindrischen, umständlich zu handhabenden Retorte wenden wir viel einfacher blosse Steh- und Rundkölbchen mit Glasschliff und anfänglich aufsteigender, dann gegen den Kühler geneigter Röhre aus borfreiem Glase an. In den meisten Fällen jedoch genügt Gummistopfenverschluss. Wegen der häufigen Anwesenheit von *Fluor*, das bei der schwefelsauren Destillation unfehlbar Bor aus den Jenaer Kölbchen frei machte, benutze man grundsätzlich nur *borfreies Glas*.

Auf diese Weise fanden wir (in guter Uebereinstimmung mit der direkten Kolorimetrierung) durch Destillation von 20 g Bodenauszug in einem Berner *Mergelboden* 20—25 γ und in einem *Lehmboden* derselben Herkunft 4—5 γ B, entsprechend rund 0,0001% und 0,00002% Bor.

\* \* \*

Die vorstehenden Ausführungen haben an typischen Beispielen gezeigt, wie einfach und sicher mit Chromotrop-Reagens das Bor bis hinunter zu millionstels Gramm ermittelt werden kann. Wenn das genannte Verfahren in der Anwendung weiter hält, was es bis jetzt versprochen hat, sind schöne Fortschritte in der Biochemie dieses Spurenelements zu erwarten.

An diese wissenschaftlichen Mitteilungen schliessen sich zwei Demonstrationen an:

*C. Schenk* zeigt einen einfachen Apparat, der dem Lebensmittelchemiker bei der Milchprüfung im Stall gute Dienste leistet, und *P. Demont* demonstriert einen Sterilisationsapparat für die zur bakteriologischen und serologischen Milchuntersuchung dienenden Gläser. Beide Demonstrationen finden regen Beifall.

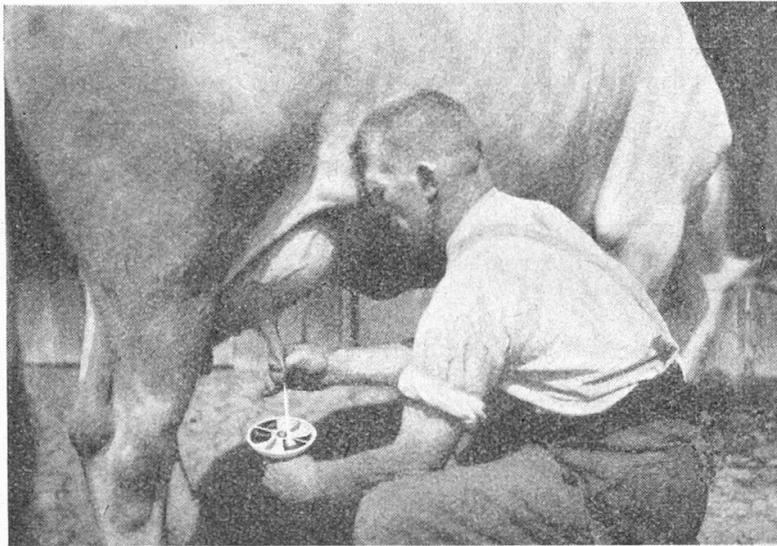
### Eine neue Milchprüfungsschale.

(nach Dr. CARL SCHENK).

Die Massnahmen zur Hebung der Milchqualität gehören zu den wichtigsten Aufgaben der Milchkontrolle. Wie könnte diese Forderung besser erfüllt werden als durch eingehende, einfache, aber richtige Prüfung der Milch aus den einzelnen Vierteln in den Ställen der Lieferanten, vor den Augen der Melker und Besitzer der Milchtiere! — Art. 28 des für alle Milchproduzenten als verbindlich erklärten Schweizerischen Milchlieferungsregulativs überbindet jedem Melker die Verpflichtung, die ersten Züge Milch öfters in geeigneter Weise auf Gesundheit zu prüfen (Zitzenprobe). Zuverlässiger als die bisher



übliche Durchführung dieser Probe (Melken in die hohle Hand) ist die Verwendung der neuen *Milchprüfungsschale*\*). — Das Vorgehen wird im vorliegenden Falle verbunden mit der bisher bekannten Prüfung mittelst Indikatorpapier. Der beigegebene Glasstempel ermöglicht es, scharfe und zuverlässige Bilder zu erhalten.



Die Gebrauchsanweisung lautet wie folgt:

- A. *Aus jedem Strich einen dünnen Strahl in den betreffenden Teil der Schale melken.*

Man beginnt zweckmässig mit (1) H. L. = hinten links, dreht die Schale auf dem Gummiring des Leuchtstabes nach rechts und gelangt so zu (2) V. L. = vorn links, dann nach (3) V. R. = vorn rechts und (4) H. R. = hinten rechts.

- B. *Inhalt der Schale vorsichtig in kreisende Bewegung versetzen und Milch auf Farbe und Konsistenz prüfen.*

Der schwarze Untergrund lässt griesige, flockige, fetzige, schleimige, wässrige Milch, der weisse Untergrund bläuliche, gräuliche, gelbliche, rötliche (blutige) Milch erkennen.

- C. *Prüfung auf Geschmack.*

Gesunde Milch hat einen milden, süssen Geschmack. Krankhafte Milch ist salzig.

- D. *Prüfung mit Indikatorpapier zur Erkennung von Euterkrankheiten.*

Mit dem Glasstempel einen Tropfen herausholen und den betreffenden gelben Punkt des Indikators betupfen, Milch etwas eintrocknen lassen und Verfärbung beobachten: *Gesunde Milch* ergibt helle *moosgrünliche* und *krankhafte Milch* auf dem Indikator dunkle, *meergrüne* bis *tiefblaue* Farbentöne. Es ist besonders wichtig, darauf zu achten, ob alle 4 Viertel die gleiche Verfärbung geben. Z. B.: 3 Punkte moosgrün (gesunde Viertel)

1 Punkt blaugrün (krankes Viertel)

\*) Die vollständige Apparatur (Preis Fr. 3.80) ist zu beziehen durch die Firma Müller & Krempel, Zürich, und durch die Handelsstelle des Schweizerischen Milchkäuferverbandes in Bern.

Durch Vergleich der verschiedenen Bilder wird man nach kurzer Uebung bald eventuelle Störungen der Milchsekretion herausfinden und eine gute Uebersicht über den Gesundheitszustand des Viehbestandes gewinnen. — *Sofortiges Erkennen einer Störung beim ersten Auftreten kann grossen Schaden verhüten. Krankhafte Milch sofort vom Verkehr ausschalten. Betreffend weiteres Vorgehen, Fachmann beiziehen.*

Näheres siehe Melkbüchlein für schweizerische Verhältnisse von Dr. R. Ackeret, Tierarzt. (Schrift Nr. 2 der Schweiz. Milchkommission, Verlag Verbandsdruckerei AG., Bern.)

NB. Der Indikator wird durch Stallluft auf die Dauer ungünstig beeinflusst. Das Betrachten der Bilder ist daher ausserhalb des Stalles vorzunehmen. Stempel und Schale vor jeder Milchentnahme mit Wasser abspülen und trocknen.



Nach einer kurzen Pause wird mit der Sitzung zur Erledigung der *geschäftlichen Traktanden* fortgefahren.

Präsident *Rehsteiner* verliest folgenden **Jahresbericht**:

*Verehrte Gäste! Werte Kollegen!*

Der lebenswürdigen Einladung unseres Kollegen Dr. Philippe und Ihrem Beschluss vom letzten Jahr Folge gebend, versammeln wir uns heute in der heimeligen Hauptstadt des Kantons Thurgau.

41 Jahre sind seit der letzten Tagung in Frauenfeld verflossen, die dem Sprechenden in lebhaftester Erinnerung steht durch seine Aufnahme in den Verein analytischer Chemiker. Es war ihm deshalb eine ganz be-

sondere Freude, die Massnahmen für den wissenschaftlichen Teil der diesjährigen Versammlung treffen zu können, die dank der umsichtigen Vorbereitungen durch Kantonschemiker Philippe auch im geselligen Teil einen vollen Erfolg verbürgt.

Im Namen der Frauenfelder Gastgeber und im Namen des Vorstandes entbiete ich allen herzlichen Willkommgruss!

Da dem Vorstand gegen den Bericht über die Jahresversammlung in Baden keine Einwendungen zugekommen sind, erhält das Protokoll die Genehmigung der Jahresversammlung mit wärmsten Dank an Dr. Wilh. Müller für sein treues Ausharren im Amt des Sekretärs während vollen 13 Jahren.

Meine Herren! Mit grosser Freude kann ich Ihnen mitteilen, dass wir in der glücklichen Lage sind, im vergangenen Jahr kein Mitglied durch den Tod verloren zu haben, ein Ereignis, das leider zu den seltenen Vorkommnissen unserer Vereinschronik gehört. Hingegen wurde der *Mitgliederbestand* durch Austritte vermindert, denen die Neuaufnahmen leider nicht die Waage halten. Den Austritt erklärten die Herren Dr. A. Collin, Basel; R. Morerod, eidg. Lebensmittelexperte an der Oberzolldirektion, Bern; Dr. Jean Wyss, Lausanne; Direktor Khuner in Paris, ferner das Firmenmitglied Brauerei Falken, Schaffhausen. Wegen Nichterfüllung der finanziellen Verpflichtungen mussten aus der Mitgliederliste gestrichen werden die Herren E. Elser, Liebefeld-Bern und L. Sobel, Basel.

Wir freuen uns, als neue Mitglieder begrüssen zu können die Herren Dr. Walter Hausschild, dipl. Ing.-Chemiker E. T. H., Malzfabrik und Hafermühle, Solothurn;

Dr. Eduard Jaag, dipl. Ing.-Chemiker, Seifenfabrik Gebrüder Schnyder AG., Biel

und als Firmenmitglied die

Eidg. Materialprüfungs- und Versuchsanstalt für Industrie, Bauwesen und Gewerbe in St. Gallen, Direktor: Professor Dr. Jovanovits.

Die Aufnahme erfolgte in der Vorstandssitzung vom 23. April 1938.

Der Mitgliederbestand beziffert sich auf:

Ehrenmitglieder	. . . .	12
Einzelmitglieder	. . . .	135
Firmenmitglieder	. . . .	62
		<u>209</u>

Verlust gegenüber dem Vorjahr: 8.

Der Sprechende muss daher alle Mitglieder eindringlich bitten, für Ersatz aus den Reihen der jungen Fachkollegen besorgt zu sein.

In 2 Vorstandssitzungen, im übrigen auf dem Zirkulationsweg wurden die laufenden Geschäfte erledigt.



Nachdem die Arbeiten für die Revision des Lebensmittelbuches und des Mineral- und Heilquellenbuches der Schweiz, die während einer Reihe von Jahren den Vorstand und einen Teil der Mitglieder intensiv in Anspruch genommen hatten, letztes Jahr ihren Abschluss gefunden haben, konnten zwei Aufgaben, die zurückgelegt worden waren, an die Hand genommen werden.

Ueber den an der Jahresversammlung in Glarus dem Vorstand erteilten Auftrag, eine Kommission zu ernennen, die unabhängig von der Internationalen Kommission eine Umarbeitung der im Jahre 1916 von unserm Verein herausgegebenen Wegleitung für die Untersuchung und Beurteilung von Seifen, Seifenpulvern und Waschpulvern durchzuführen habe, machten wir Ihnen im Bericht von Neuenburg eine kurze Mitteilung. Der Sprechende ist mit Herrn Dr. H. Sturm, Chemiker der Seifenfabrik Steinfels AG., der an der Glarner Versammlung die zum Teil überholten «Beschlüsse von 1916» einer kritischen Betrachtung unterzogen und Anträge zur Neubearbeitung vorgelegt hatte, in Verbindung geblieben und kann heute mitteilen, dass die Revision doch in möglichster Berücksichtigung der internationalen Beschlüsse, soweit solche vorliegen, durchgeführt werden wird. Zu diesem Behufe konstituierte sich eine Schweizergruppe der internationalen Fettanalysen-Kommission, der die Herren Sturm als Präsident, Jaag, von Fellenberg, Pritzker, Thomann und Weder (letzterer in der Schweiz. Versuchsanstalt in St. Gallen) als Mitglieder angehören. Dr. Sturm wird Ihnen in der zweiten Sitzung einen nähern Einblick in die Aufgaben dieser Kommission verschaffen.

An der Versammlung in Neuenburg hatte von Fellenberg einen Antrag gestellt und begründet, für die Jahre 1936/1937 eine Honigstatistik durchzuführen analog derjenigen von 1909/1910, welcher zum Beschluss erhoben wurde. Der ersten Statistik haften erhebliche Mängel an, besonders hinsichtlich des untersuchten Materials, die zu Fehlschlüssen führen können und jetzt vermieden werden sollen. Wir setzten uns sofort mit dem Präsidenten des Vereins deutsch-schweizerischer Bienenfreunde, Dr. O. Morgenthaler, Liebefeld-Bern, in Verbindung zur Beschaffung von einwandfreien Honigproben. Der Sommer 1936 fiel wegen der durch die Witterung bedingten schlechten Honigernte für die Anhandnahme der Arbeit ausser Betracht. An einer im Dezember 1936 stattgefundenen Sitzung in Bern wurde das weitere Vorgehen vereinbart. Das Liebefeld übernahm die Sammlung der Honigproben und die pollenanalytische Untersuchung. Für die chemische Untersuchung stellten sich in sehr verdankenswerter Weise die kantonalen Laboratorien zur Verfügung. Das Gesundheitsamt besorgt die Enzymprüfungen. Eine vergleichende Zusammenstellung und Auswertung der Untersuchungsergebnisse der Statistik-Honige des Jahres 1937 ist zur Zeit noch nicht möglich, da die Untersuchungen nicht überall abgeschlossen sind, doch hat von Fellenberg den Abschluss der Arbeiten für das kommende Vereinsjahr in Aussicht gestellt.

Kantonschemiker Wieser hatte bei Anlass der Jahresversammlung des Schweiz. Vereins von Gas- und Wasserfachmännern einen Vortrag über die Trinkwasserverhältnisse in den Kantonen St. Gallen und Appenzell und im Fürstentum Liechtenstein gehalten, worin den geologischen Bodenverhältnissen eine eingehende Besprechung gewidmet war und gezeigt wurde, dass ihre Kenntnis in Verbindung mit der bakteriologischen, biologischen und chemischen Untersuchung erst eine wissenschaftlich einwandfreie Beurteilung ermöglicht. Einer Anregung von Prof. Werder Folge gebend, dahingehend, es seien ähnliche Bearbeitungen der Trinkwasserverhältnisse in allen Kantonen in die Wege zu leiten, traten wir dieser Frage näher, kamen aber zum Schluss, dass die Erreichung dieses Zieles vielerorts auf grosse Schwierigkeiten stosse. Wir möchten dem neuen Vorstand empfehlen, die Möglichkeit der Erstellung eines schweizerischen Trinkwasserkatasters nach dem heutigen Stand der Wissenschaft einer näheren Prüfung zu unterziehen.

Der Präsident des Verbandes der Schweizerischen Chemischen Gesellschaften, Prof. Briner in Genf, ersuchte die Vorstände der drei Gesellschaften, für den Besuch des X. Internationalen Kongresses für Chemie in Rom, vom 15. bis 21. Mai dieses Jahres, bei ihren Mitgliedern möglichst Propaganda zu machen. Wir kamen diesem Wunsch durch die Zustellung der Einladungen an alle Mitglieder nach. Ein weiteres Begehren, einen Spezialdelegierten nach Rom abzuordnen, wurde vom Vorstand mehrheitlich abgelehnt. Unser Ehrenmitglied, Prof. Fichter, Basel, hatte sich auf das Ersuchen des Sprechenden hin in zuvorkommender Weise bereit erklärt, die Vertretung unseres Vereins zu übernehmen, wenn es sich als wünschenswert erweisen sollte.

Die langjährigen freundschaftlichen Beziehungen zum Verein deutscher Lebensmittelchemiker wurden durch den Besuch unserer Jahresversammlung in Baden von seiten seines Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. Nottbohm, Hamburg, noch fester geknüpft. An seiner 34. Hauptversammlung vom 4. bis 7. Juli in Frankfurt a. Main vertrat Kollege Viollier, Basel, unsern Verein als offizieller Delegierter.

Von einer sehr rührigen Tätigkeit zeugen die Sitzungsberichte der Südwestdeutschen Arbeitsgemeinschaft im Verein deutscher Lebensmittelchemiker, die uns zu ihrer Tagung vom 2. April in Heidelberg eingeladen hatte. Da die Kantonschemiker auf den 1. April zu einer Verbandssitzung einberufen waren, musste die Abordnung eines Delegierten der Lebensmittelkontrolle unterbleiben.

Ueber die Verhandlungen des Verbandes der Schweizerischen Chemischen Gesellschaften (Conseil de la Chimie Suisse) wird Kollege Tschumi, wie gewohnt, Sie näher orientieren.

Mit aufrichtigem Dank an Kollege Philippe für die sorgfältige Vorbereitung der Tagung erkläre ich die 50. Jahresversammlung für eröffnet.

Hierauf werden die Herren Dr. *J. Geering* und Dr. *L. Gisiger*, beide von der Eidg. landwirtschaftlichen Versuchsanstalt Oerlikon-Zürich, welche sich als Mitglieder angemeldet haben, in öffentlicher Versammlung in den Verein aufgenommen.

Vizepräsident *Valencien* eröffnet die Diskussion zur Präsidialrede, welche nicht benützt wird, und dankt dem Vorsitzenden wärmstens für all seine Bemühungen um den Verein.

Vereinskassier *L. Tschumi* legt den Kassabericht ab und erhält auf Antrag der beiden Revisoren *J. Ruffy* und *E. Helberg* unter bester Verdankung für seine ausgezeichnete Rechnungsführung *Décharge*.

Hierauf erstattet *C. Valencien* Bericht über die Tätigkeit der Schweizerischen Milchkommission:

### **Rapport sur l'activité de la Commission suisse du Lait 1936/37.**

Notre distingué collègue Professeur *Burri* préside aux travaux de la Commission suisse du lait avec la grande compétence que chacun lui reconnaît dans ce domaine.

Il doit être chaleureusement remercié pour l'impulsion qu'il donne à cette institution, si utile dans un pays comme le notre, où une grande partie de l'activité agricole se porte sur la production du lait et des produits laitiers.

La Commission suisse du lait établit le contact nécessaire entre les producteurs de lait, les laitiers, les fabricants de produits laitiers, les établissements scientifiques d'industrie laitière, les organes du contrôle des denrées alimentaires, etc., elle cherche, et ce n'est pas là sa moindre tâche, à développer chez nous la consommation du lait et des produits laitiers, et c'est là une action qui n'est pas dirigée exclusivement dans le sens des intérêts économiques de l'agriculture, mais aussi dans l'intention d'engager la population à reconnaître la valeur nutritive et les qualités hygiéniques de produits qui sont spécifiquement de notre sol, auxquels elle devrait accorder sa préférence pour assurer son alimentation.

La Commission suisse du lait comprend une série de sous-commissions qui s'occupent plus spécialement: de la statistique, de la propagande, du contrôle officiel du lait et produits laitiers, de l'amélioration de la livraison du lait de consommation, de la technique laitière, des relations internationales et enfin d'une sous-commission, de création toute récente, celle de l'état sanitaire des bêtes laitières.

Loin de nous l'idée de décrire l'activité de toutes ces sous-commissions, relevons cependant certains points qui sont de nature à intéresser plus particulièrement le milieu dans lequel nous nous trouvons aujourd'hui.

La commission de propagande et la centrale de propagande se sont occupées plus particulièrement de la participation de la Suisse, très représentée, à l'exposition qui a eu lieu au Congrès d'Industrie laitière à Berlin;



à l'intérieur du pays, elles ont continué leur réclame par conférences, expositions, projection de films, affiches, etc.

Elles constatent l'augmentation de la consommation du lait livré dans les écoles, et la continuation de l'effort réalisé pour la livraison du lait aux troupes en manœuvre et dans les buffets de gares.

La sous-commission pour l'état sanitaire du bétail a déjà édité une brochure populaire sur les épizooties, à destination des producteurs, elle s'est assurée la livraison à bon compte de papier indicateur pour les maladies du pis.

La sous-commission pour le contrôle officiel du lait et des produits laitiers présidée par notre collègue Philippe, a tenu une séance importante au cours de laquelle différents points de la réglementation qui étaient critiqués par certains, ont été examinés et des modifications de textes légaux ont été proposées d'un commun accord, soit par les intéressés, soit par les organes du contrôle.

Cette collaboration de tous les milieux intéressés est évidemment très fructueuse.

Les quelques renseignements que je viens de donner et qui ne visent qu'une partie très restreinte de l'activité de la Commission suisse du lait, montrent bien que l'action de ce groupement est éminemment utile et qu'elle doit être soutenue par tous les milieux, dont le notre, qui s'intéressent aux questions laitières.

En terminant, nous ne pouvons que remercier la Commission suisse du lait pour le travail accompli, puissent ses efforts futurs être couronnés de succès.

Prof. *Burri*, ständiger Delegierter der internationalen Milchkommission, fügt diesem Bericht einige ergänzende Worte bei.

*L. Tschumi* referiert als Sekretär des «Verbandes der Schweiz. Chemischen Gesellschaften» über diese Organisation.

### **Conseil de la Chimie suisse.**

Séance du 30 octobre 1937 au Schweizerhof, à Berne.

Séance ouverte à 14 h. 15.

Présidence: M. *Fichter*, président. Sont présents: MM. *Briner*, *Dürsteler*, *Engi*, *Karrer*, *Ruzicka*, *Tschumi*, *Waser*. Excusé: M. *Rehsteiner*.

Le procès-verbal de la séance du 3 octobre 1936 ne soulevant aucune observation, est accepté sans modification, avec remerciements.

M. le président, dans un court rapport, relève l'activité du Conseil durant l'année écoulée. Il cite son invitation à la Société suisse des chimistes analystes qui fêtait à Baden son 50<sup>e</sup> anniversaire; il reçut à cette occasion le titre de membre d'honneur de la société.

A l'occasion du XVII<sup>e</sup> congrès et du jubilé de la société de chimie industrielle à Paris, Mulhouse et Lausanne, M. *Fichter* a assisté à la réunion du bureau de l'Union internationale en vue de l'organisation du congrès de

Rome en 1938; les travaux préparatoires sont bien avancés et on a laissé à M. *Parravano* le soin de choisir les introducteurs et les conférenciers. M. le président a remis à la société de chimie industrielle, à l'occasion de son anniversaire, une adresse au nom du Conseil de la chimie suisse et des sociétés suisses de chimie.

M. *Dutoit*, Lausanne et M. *Engi*, Bâle, ont été nommés membres d'honneur de la société de chimie industrielle.

L'élection du nouveau comité pour la période du 1<sup>er</sup> janvier 1938 au 31 décembre 1943 ne donne pas lieu à grande discussion. Notre président M. *Fichter*, malgré les démarches tentées par MM. *Briner* et *Engi*, maintient sa démission. Il ne peut accepter de prolonger son mandat, vu ses nombreuses occupations et tout particulièrement le travail que lui occasionne la direction des «*Helvetica Chimica Acta*». Malgré une nouvelle démarche de MM. *Karrer* et *Ruzicka*, le Conseil doit, avec regret, enregistrer cette démission.

M. *Karrer* propose alors comme président M. *Briner*. Ce dernier, tout en déplorant les raisons qui nous forcent à accepter avec regrets le départ de M. *Fichter*, se tient à la disposition du Conseil. Il nous rappelle, à ce propos, qu'il n'y a aucune nécessité de choisir un président romand. M. *Fichter* lui répond que ce changement ne présente rien de particulier et que la présidence de toutes nos commissions est toujours occupée alternativement par des alémaniques et des romands. M. *Briner* est donc élu et il remercie ses collègues pour ce grand honneur. Il ne se fait aucune illusion sur la difficulté de sa tâche, vu les complications créées par les relations internationales. Il exprime toute sa reconnaissance à M. le président sortant de charge pour tout le travail effectué.

M. *Engi*, au nom de la société suisse de chimie industrielle, et M. *Waser*, au nom de la société des chimistes analystes, parlant au nom de leurs sociétés respectives, adressent également à M. *Fichter* leurs sentiments de très vive reconnaissance pour tout le dévouement apporté dans l'accomplissement de son mandat.

M. *Fichter* tient à tranquilliser son successeur sur les difficultés de la tâche qui l'attendent et qui sont grandement allégées par l'amitié qui règne dans le sein de l'Union internationale.

La vice-présidence était jusqu'à maintenant attribuée à la société de chimie industrielle. Aucune proposition n'étant faite pour changer ce mode de faire, M. *Engi* propose alors M. *Dürsteler*. Dans sa prochaine réunion, la dite société choisira un second délégué et en attendant, M. *Engi* consent à rester en charge.

Pour le secrétariat, M. *Tschumi* désire se retirer, étant le plus ancien dans le Conseil; pressé par ses collègues, il accepte une réélection mais à la condition toutefois, de pouvoir quitter ses fonctions en cours de route, dès que la société suisse des chimistes analystes aura renouvelé son

comité. Le même désir a été exprimé par M. *Engi* qui attend une séance de la société de chimie industrielle pour se faire remplacer.

Notre nouveau président M. *Briner* sera présenté comme délégué au Xe congrès international de chimie et aux séances de la XIII<sup>e</sup> conférence de l'Union internationale de chimie à Rome, du 15 au 21 mai 1938.

Aux questions posées par M. *Briner*, concernant son activité dans l'Union, M. *Fichter* répond qu'il devra assister aux séances du Conseil de l'Union internationale. Il ajoute en outre que, comme membre du bureau, il assistera également au congrès de Rome.

Le capital disponible sera transféré à Genève le 1<sup>er</sup> janvier 1938.

Pressenti sur l'opportunité d'organiser un congrès international à Zurich lors de l'exposition nationale, le Conseil répondra par la négative. Il recommandera aux trois sociétés affiliées de convoquer leurs assemblées annuelles à Zurich.

Aucune proposition individuelle n'étant présentée, la séance est levée à 15 h. 30.

Bâle, le 24 novembre 1937.

Lausanne, le 16 novembre 1937.

Le président:

*Fr. Fichter.*

Le secrétaire:

*L. Tschumi.*

*Th. v. Fellenberg* reicht seine Mitteilung über die Honigstatistik ein.

### **Bericht über den gegenwärtigen Stand der Honigstatistik.**

Einem Artikel der Schweizerischen Bienenzeitung (Heft 2, Jahrgang 1938) von Frl. Dr. *Maurizio* entnehme ich folgende Angaben:

«Das erste Jahr der Schweizerischen Honigstatistik stand im Zeichen der allgemeinen Missernte. An Stelle der erwarteten 1500 sind nur 487 Honigmuster im Liebefeld und bei den Kantonschemikern eingegangen. Ganz geringe Ernten, zum Teil einen vollständigen Ausfall boten die Kantone Appenzell A. Rh., Basel, Bern, Luzern, Neuenburg, Ob- und Nidwalden, Solothurn, Uri und Zug. Etwas mager ist auch die Ausbeute in den Kantonen Aargau, Glarus, Schwyz und Waadt ausgefallen. Sehr gut vertreten ist trotz der verhältnismässig niedrigen Durchschnittsernte die Ostschweiz (Appenzell I. Rh., St. Gallen, Schaffhausen, Thurgau und Zürich).»

Bis Ende Mai sind beim Eidg. Gesundheitsamt die Analysenresultate von 13 amtlichen Laboratorien eingegangen. Sie betreffen 332 Honigproben, rund  $\frac{2}{3}$  der zu erwartenden Muster. Bevor alles Material gesammelt und verarbeitet und bevor die Analysenresultate mit den Ergebnissen der Pollenanalyse verglichen sind, lassen sich aus den Zahlen noch keine weitgehenden Schlüsse ziehen. Immerhin mag es interessieren, die Maximal- und Minimalzahlen der eingegangenen Analysen zu erfahren. Die Schwankungen liegen innert folgenden Grenzen:



Wassergehalt . . . . .	13,0 — 21,06
direkt reduzierender Zucker . . . . .	64,6 — 81,9
Saccharose, durch Säureinversion berechnet	0 — 9,2
titrierbare Säure . . . . .	0,06 — 0,40
Asche . . . . .	0,05 — 0,84
Unbestimmbarer Rest . . . . .	0,55 — 12,07
Eiweissfällung nach Lund . . . . .	0,6 — 3,0
Saccharose durch Saccharaseinversion . .	0 — 6,58
Melezitose . . . . .	0 — 8,1
Diastasezahl nach Auzinger . . . . .	10 — 25

Die Saccharose, durch Säureinversion bestimmt, wobei ja noch andere Zuckerarten mit abgebaut werden, ergab in 32 Fällen, d. i. in 9,6% der Fälle, Werte über 5%. Das Diastaseverfahren lieferte bei 240 Honigen nur in 3 Fällen Proben mit über 5%; sie gaben 5,3, 5,8 und 6,58%.

Die Melezitosewerte sind im allgemeinen sehr niedrig. 217 Proben oder 90% liegen unter 2%, 18 Proben oder 7,5% zwischen 2 und 3%, 3 Proben oder 1,3% zwischen 3 und 4% und schliesslich 2 Proben über 4%, die eine bei 6,1, die andere bei 8,1%.

Der Jahrgang 1937 war somit offenbar nirgends in der Schweiz günstig für die Entwicklung jener Insekten, welche auf Koniferen Melezitose ausscheiden. Nach dem Aussehen zu urteilen, scheinen die Waldhonige überhaupt bei diesem Jahrgang zurückzutreten.

Die Diastasebestimmung nach Auzinger wurde im Eidg. Gesundheitsamt bisher bei 105 Proben durch Herrn Dr. Rusiecki (spr. Ruschetzki) durchgeführt. Wir verstehen unter der Diastasezahl die g Honig, welche bei 40° während einer Stunde 1 g lösliche Stärke abbaut. Von den 105 Proben gaben 103 die direkt nebeneinanderliegenden Werte 15 und 20, während 1 Probe 10 und eine andere 25 ergab. Die Diastasezahl erweist sich somit als die allerkonstanteste Zahl unter allen ausgeführten Prüfungen.

Wie ich von der Versuchsanstalt Liebefeld vernommen habe, sind die pollenanalytischen Untersuchungen im Gang, aber noch längst nicht beendet. Es ist auch die Farbe der Honige noch zu bestimmen. Es soll dies entweder auf dem Liebefeld oder im Eidg. Gesundheitsamt geschehen. Ferner wird sich auch Gelegenheit bieten, mit dem wertvollen vorhandenen Material noch weitere Untersuchungen vorzunehmen. Es sei an diejenigen kantonalen Laboratorien, welche uns ihre Analysen und Honigmuster noch nicht eingesandt haben, der Appell gerichtet, dies zu tun, sobald es ihnen möglich ist. Ueber die möglichst vollständige Sammlung zu verfügen, ist besonders bei Serienuntersuchungen, wie bei Bestimmung der Diastase oder der Farbe, wichtig.

Es bleibt dem Berichterstatter nur noch übrig, allen Mitarbeitern für die grosse Mühe und Arbeit, welche sie bei der Untersuchung der Honigmuster auf sich genommen haben, seinen herzlichen Dank im Namen des

Gesundheitsamtes auszusprechen. Es ist zu hoffen, dass auch die Frucht der Arbeit nicht ausbleiben werde, eine grössere Sicherheit in der Beurteilung dieses edeln Nahrungs- und Genussmittels.

*Rehsteiner* begründet nun den Antrag des Vorstandes auf Streichung des zweiten Satzes von § 9 der Statuten. Diskussionslos stimmt die Versammlung zu.

Es folgt die *Neuwahl des Vorstandes*. Da der Gesamtvorstand demissioniert, müssen 5 neue Mitglieder gewählt werden. Folgende Herren werden in Vorschlag gebracht:

*Waser* als Präsident, *Farine*, v. *Grünigen*, *Pallmann*, *Ruffy*, *Schellenberg*, *Staub*, *Truninger*, *Tschumi* (in alphabetischer Reihenfolge). *Tschumi* erklärt ausdrücklich, keine Wahl anzunehmen.

In geheimer Abstimmung werden Kantonschemiker Prof. Dr. *E. Waser*, Zürich, als Präsident und die Herren *Pallmann*, *Ruffy*, *Staub* und *Truninger* als Vorstandsmitglieder gewählt. *Waser* verdankt seine Wahl und lädt den Verein zur nächsten Jahresversammlung 1939 nach Zürich ein.

Nachdem noch die Herren *E. Helberg* und *L. Gisiger* als neue Rechnungsrevisoren bezeichnet worden sind, wird um 19 Uhr die Sitzung geschlossen.

Am offiziellen Bankett im Hotel Bahnhof begrüsst Präsident Dr. *Rehsteiner* in gewohnt meisterhafter Art die zahlreich Erschienenen und richtet freundliche Worte an die Ehrengäste, speziell an die Vertreter des Kantons Thurgau, der Gemeinde Frauenfeld und des Vereins deutscher Lebensmittelchemiker. Regierungsrat Dr. *Müller* heisst die «Analytiker» in Frauenfeld herzlich willkommen und widmet ihrer Tätigkeit auf dem Gebiete der Volkshygiene anerkennende Worte. Nachdem *Rehsteiner* die Briefe der am Kommen Verhinderten verlesen, gedenkt unser Ehrenmitglied und früherer Präsident *Evéquo* all der Heimgegangenen und bringt ein zündendes Hoch auf unser liebes Vaterland aus.

*W. Petri*, stellvertretender Vorsitzender des Vereins deutscher Lebensmittelchemiker, rühmt die guten Beziehungen zwischen Deutschland und der Schweiz, wie sie in den beiden Vereinen bestehen, und hofft, dass es auch in Zukunft so bleiben möge. Ausser durch Reden wird das Mahl durch vollendete Vorträge der «Sängervereinigung Freundschaft» gewürzt, welche der Vorsitzende bestens verdankt. Doch damit ist der Redefluss noch nicht versiegt. Prof. *Werder* spricht als Vertreter des Eidg. Departements des Innern und des Eidg. Gesundheitsamtes, und Armeeapotheker *Thomann* überreicht mit witziger Rede Regierungsrat *Müller* und Dr. *Petri* Berner Bären mit eidgenössischer Schleife.

Der neue Präsident Prof. *Waser* verdankt die Verdienste der bisherigen Vorstandsmitglieder und kommandiert auf jedes derselben einen sogenannten «Banc». Für diese Ehrung dankt *Valencien* im Namen des abtretenden Vor-

standes. Bei allgemeinen Gesängen und Solovorträgen vergehen die Stunden im Flug, und Mitternacht ist längst vorbei, als die Letzten die «Sitzung» aufheben.

## 2. Sitzung

Samstag, den 4. Juni 1938, 8¼ Uhr,  
im Rathaussaal.

Anwesend: 85 Mitglieder und Gäste.

Der Präsident eröffnet die Versammlung und gibt das Wort *E. Wieser*, St. Gallen, zu seinem Vortrag:

### **Mikroorganismen und Lebensmittel.**

Die nachstehenden Ausführungen sollen einen kurzen Ueberblick über die mannigfaltigen Beziehungen zwischen Mikroorganismen und Lebensmitteln geben, Zusammenhänge, welche uns täglich vor Augen treten und sowohl in hygienischer wie auch lebensmitteltechnischer Hinsicht eine grosse Rolle spielen. Es sei nur auf die Gewinnung gewisser Lebensmittel mit Hilfe von Mikroorganismen, auf den ständigen Kampf gegen das Verderben von Nahrungsmitteln und auf die Möglichkeit der Uebertragung von Krankheiten durch dieselben hingewiesen.

Für die vorliegende Betrachtung kommen als Mikroorganismen namentlich drei Gruppen in Betracht, nämlich die Spaltpilze (Bakterien), die Schimmelpilze und die Hefen (s. Abb. 1).

Die Nahrungsmittel, als aus vorwiegend organischem Material bestehend, bieten den Mikroorganismen für deren Entwicklung ein ausserordentlich günstiges Nährmilieu. Sowohl die Kohlenhydrate wie auch die Fette und Eiweisstoffe unterliegen den Angriffen dieser Kleinlebewesen, wobei Spaltprodukte entstehen, die teils erwünscht, grösstenteils aber unerwünscht sind und das betreffende Lebensmittel für den menschlichen Genuss unbrauchbar, ja sogar gesundheitsgefährlich machen können.

Die Infektionsmöglichkeiten der Nahrungsmittel mit den verschiedensten Mikroorganismen durch die Umwelt ist ausserordentlich gross und praktisch kaum zu vermeiden.

Für das vorstehende Referat habe ich nicht eine Einteilung in die verschiedenen Organismengruppen vorgenommen, sondern unterteile in

- a) erwünschte Organismen;
- b) *Saprophyten*, d. h. speziell auf Nahrungsmittel zerstörend einwirkende Organismen;
- c) *Parasiten*, d. h. solche, welche auf den menschlichen Organismus schädlich einwirken respektive Krankheiten hervorrufen können, sei es, dass diese Organismen von Natur aus in den Nahrungsmitteln vorkommen oder diese als passive Bazillenträger benützen.



### a) Erwünschte Mikroorganismen.

In dieser Gruppe finden wir Kleinlebewesen, sowohl Bakterien, Schimmelpilze und Hefen, welche wir benötigen, um gewisse Nahrungsmittel herzustellen respektive in solche mit anderen geschmacklichen Eigenschaften zu verwandeln.

An Hand einiger Beispiele sei diese Gruppe erläutert:

1. Wenn wir Milch bei warmer Temperatur stehen lassen, wird dieselbe infolge der Entwicklung säurebildender Organismen zur Gerinnung gebracht. Es kann dies ein unerwünschter Vorgang sein. In gewissen Fällen kann diese Säuerung mit Absicht eingeleitet werden, zwecks Herstellung der namentlich im Sommer erfrischend schmeckenden *sauren Milch*.

2. Gewisse Milchprodukte, welche ebenfalls als Sauermilcharten aufzufassen sind, erfreuen sich namentlich im Sommer grosser Beliebtheit, nämlich Yoghurt und Kefir. *Yoghurt* ist das Produkt der Zusammenarbeit mindestens zweier Bakterienarten, nämlich des *Bacillus bulgaricus*, eines Stäbchenbakteriums mit einem Temperaturoptimum von 45° C. und eines *Diplostreptokokkus*, welcher sich ebenfalls bei 37—45° C. rasch entwickelt (s. Abb. 2). *Kefir* enthält neben den eigentlichen Kefirbakterien noch eine Milchzucker vergärende Hefe. Kefir ist demzufolge ein alkoholhaltiges, moussierendes, aromatisch riechendes und sauer schmeckendes Getränk, ein Produkt der Symbiose verschiedener Mikroorganismen.

3. Wollten wir den Versuch wagen, aus keimfreier Milch einen Käse herzustellen, so würde uns dies kaum gelingen. Die verschiedenen Käsesorten sind weitgehend Produkte der Mikroorganismen-tätigkeit respektive der durch dieselbe erzeugten Enzyme. Die Käsereifung erfolgt in verschiedenen Stadien, bedingt durch bestimmte Bakterienarten, welche für das Aussehen und Aroma des Produktes von Bedeutung sind. Die Bakterienflora wird weitgehend beeinflusst durch den Fabrikationsprozess. So ist beispielsweise die Lochbildung beim Emmentaler Käse gebunden an das Vorhandensein der Propionsäurebakterien, während diejenige des Tilsiters auf der Tätigkeit von Bakterien aus der Coligruppe beruht. Der durch Konsistenz und Geruch bekannte Limburger Käse erfordert das Vorhandensein eiweissabbauender, peptonisierender Bakterien. Andere Spezialkäsesorten wie Camembert, Roquefort und Gorgonzola erfordern Schimmelpilze als Aromabildner, welche namentlich das Milchfett angreifen und aus demselben Ketonkörper erzeugen (s. Abb. 3, 4 u. 5).

4. Die aus Milchrahm hergestellte Butter weist eine mannigfache Flora auf, bestehend aus Bakterien, Schimmelpilzen, *Oidium lactis* und Hefen. Je nach Art der Herstellung, ob aus Sauerrahm oder Süssrahm hergestellt, ist diese Flora verschieden. Von besonderer Bedeutung sind die aromabildenden Organismen, welche namentlich auch in den zur Säuerung des pasteurisierten Rahmes bestimmten Rahmsäuerungskulturen sich vorfinden. Die Fabrikation unserer Markenbutter wäre nicht möglich ohne solche Kul-

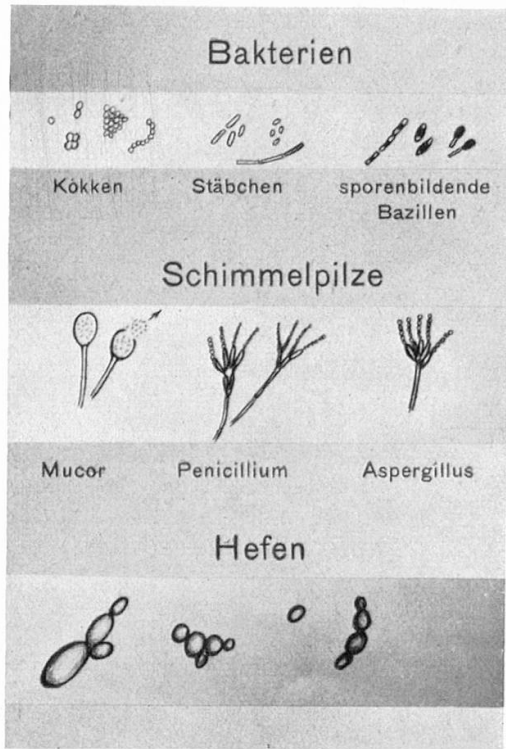


Abb. 1

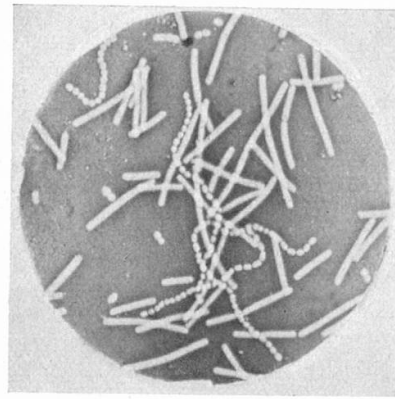


Abb. 2  
Yoghurtkultur

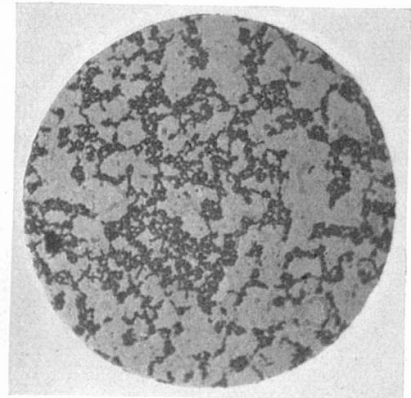


Abb. 4  
Propionsäure-  
bakterien

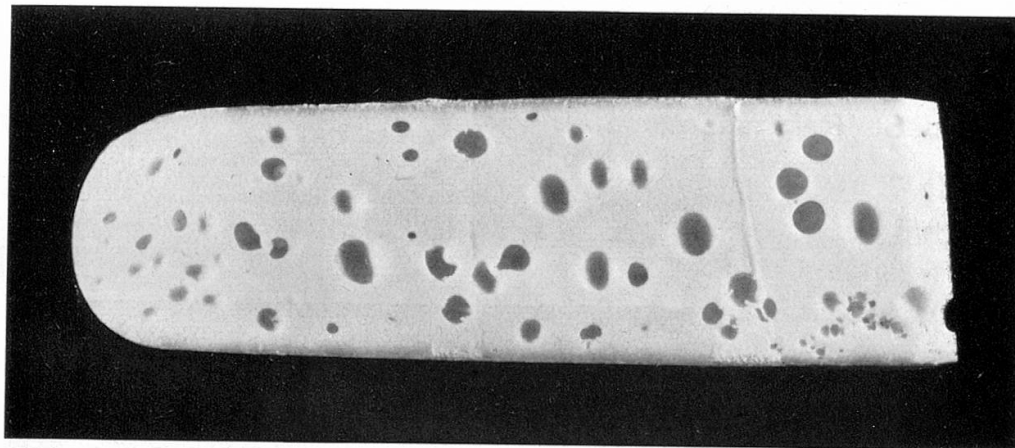


Abb. 3  
Emmentaler

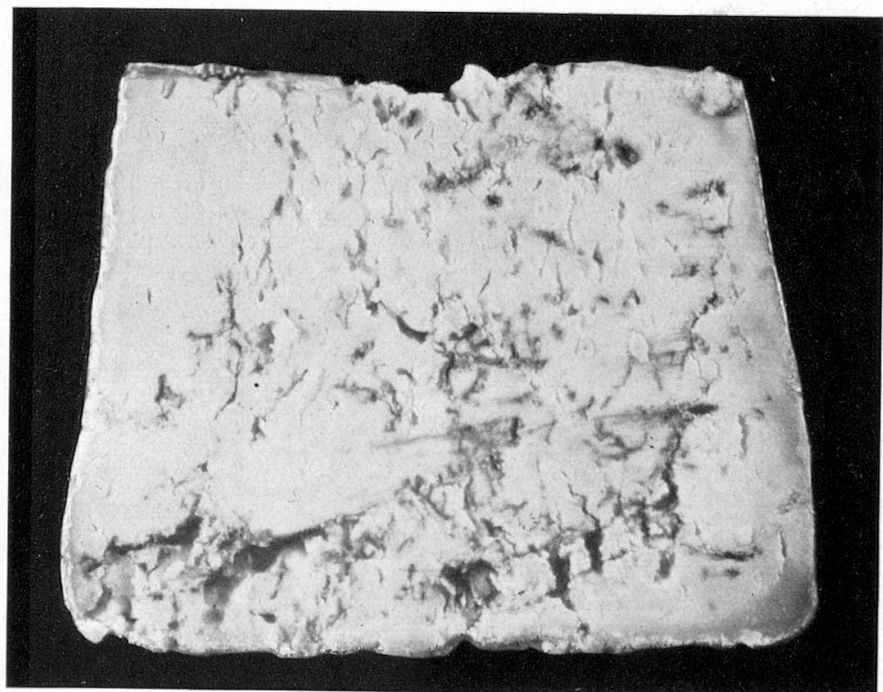


Abb. 5  
Gorgonzola

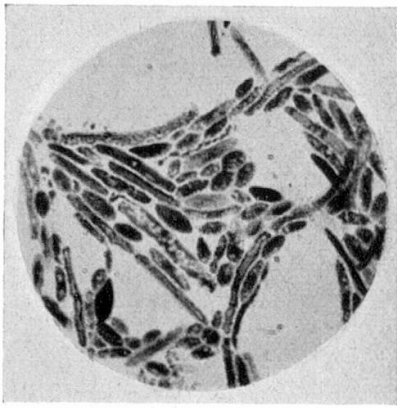


Abb. 6

Oidium lactis

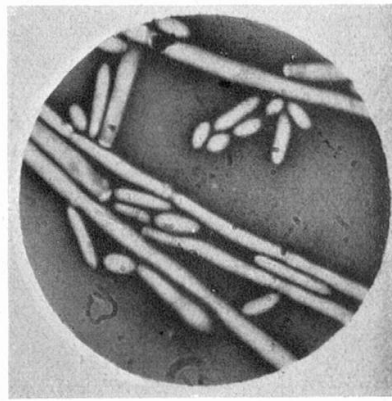


Abb. 7

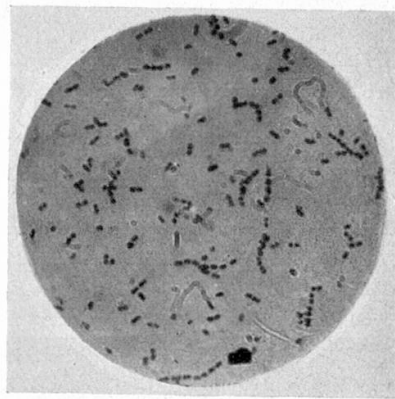


Abb. 8 Rahmsäurekultur

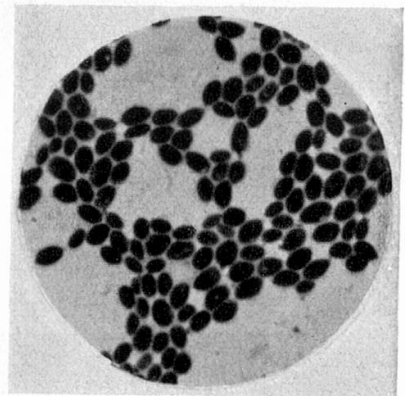


Abb. 9 Gewöhnliche Hefe

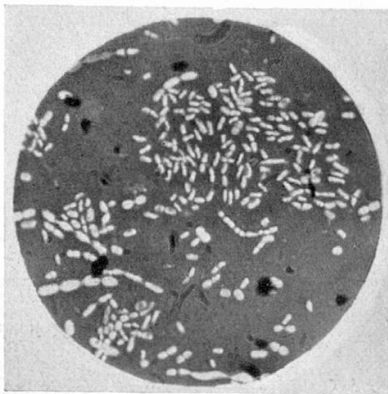


Abb. 10 Essigbakterien

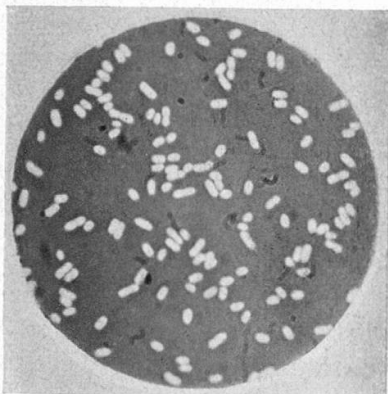


Abb. 11 Colibakterien

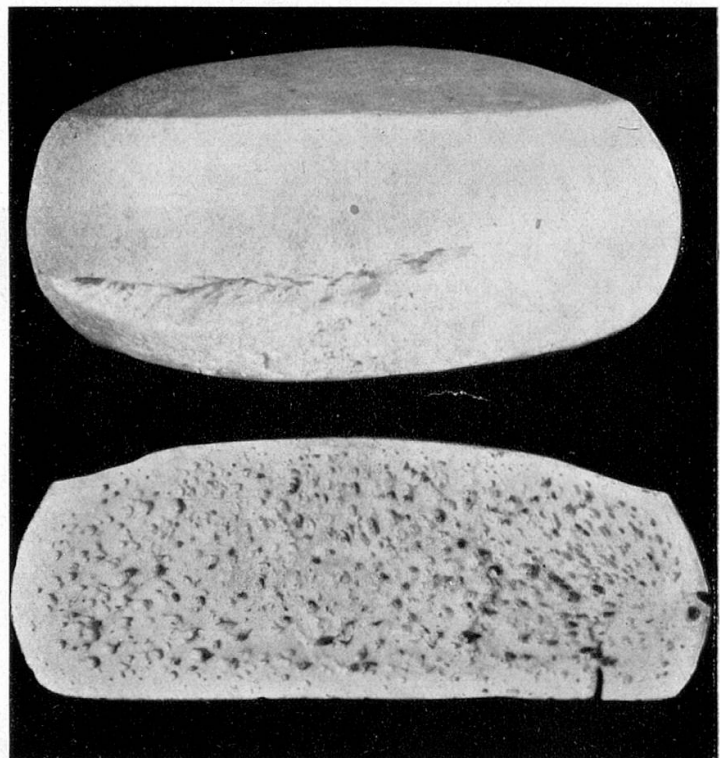


Abb. 12 Tilsiterblähung



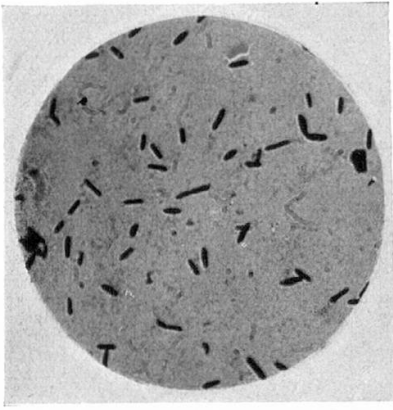


Abb. 13  
Buttersäurebazillen

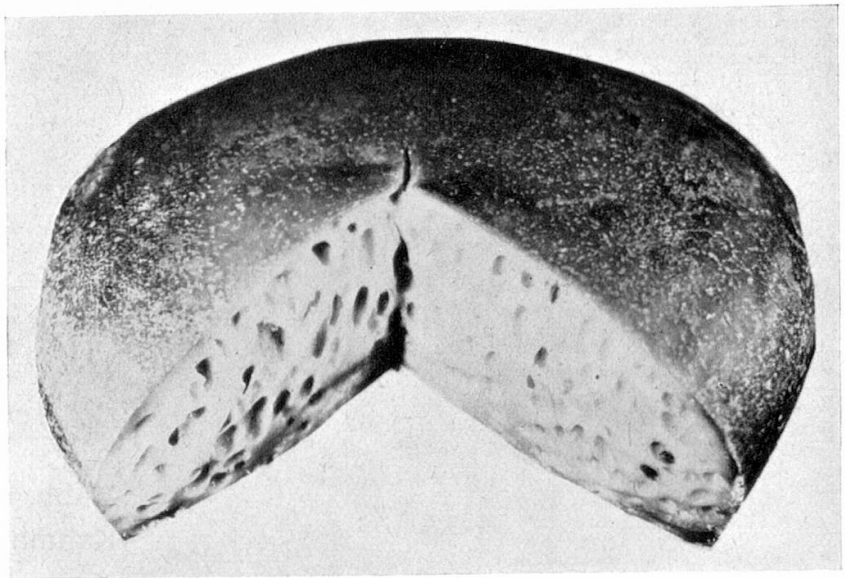


Abb. 14 Propionsäureblähung

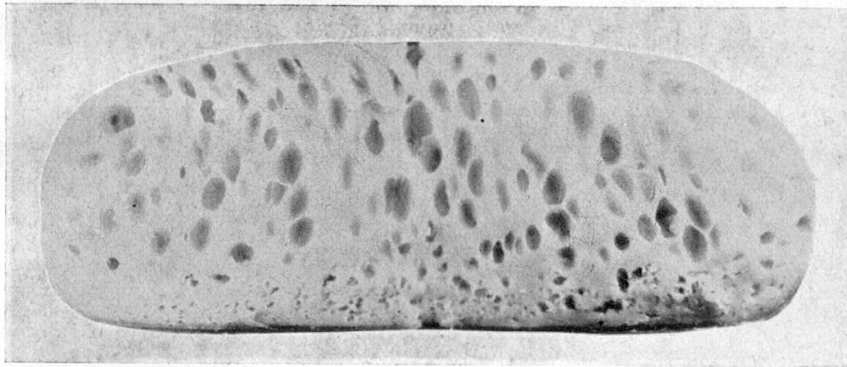


Abb. 15  
Propionsäureblähung



Abb. 16  
Bombierte Konservenbüchsen

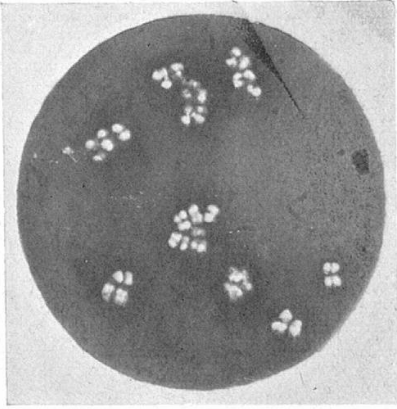


Abb. 17  
Sarcina

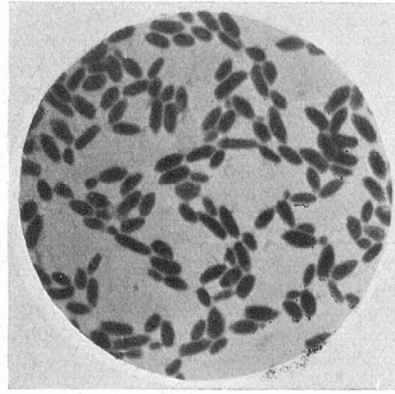


Abb. 18  
Kahmhefe

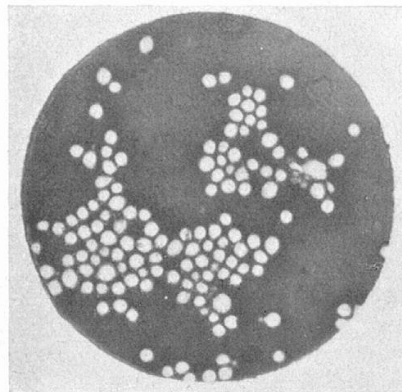


Abb. 19  
Torulahefe

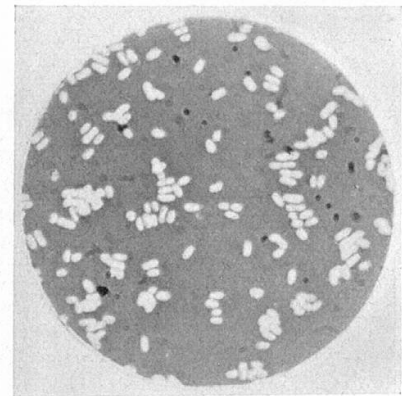


Abb. 20  
Coli bact.

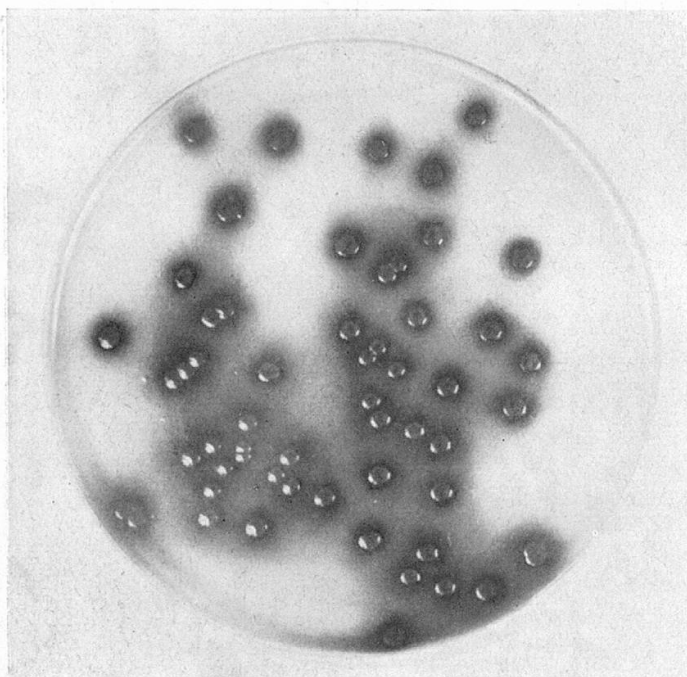


Abb. 21  
Kultur von Colibakterien auf Endoagar

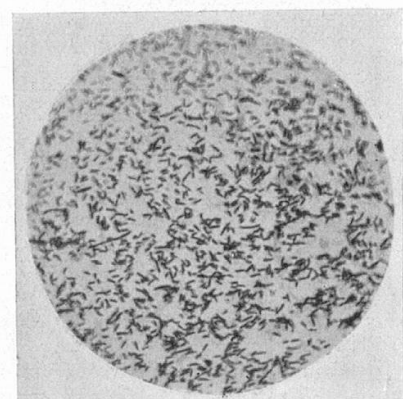


Abb. 22  
Typhusbakterien

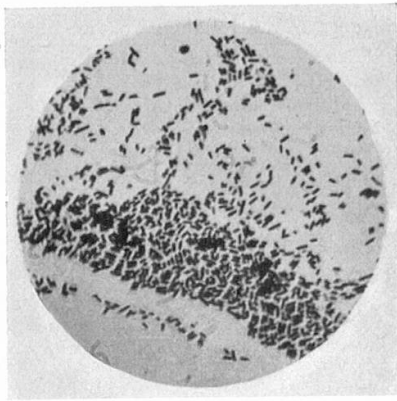


Abb. 23  
Paratyphusbakterien

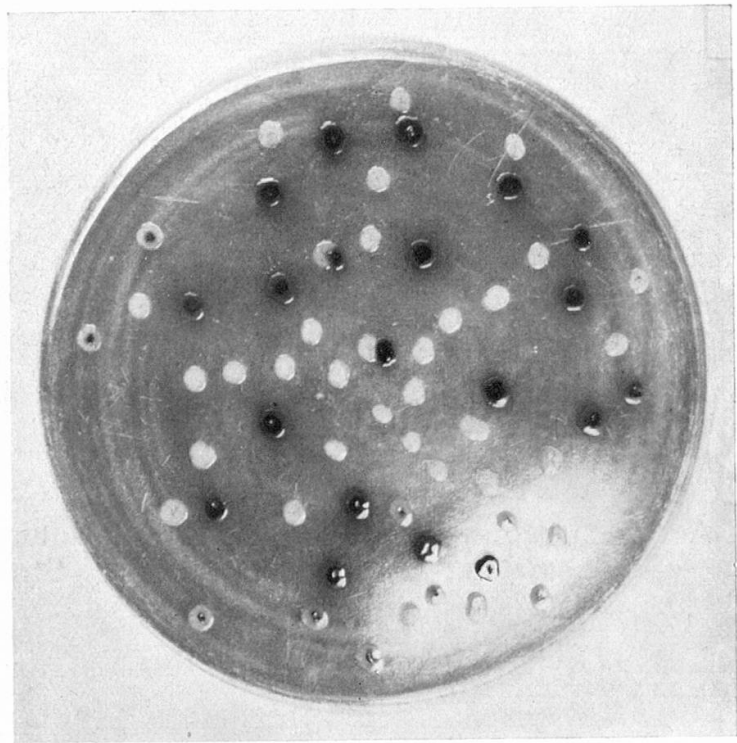


Abb. 24 Kultur von Coli- und Paratyphusbakterien auf Endoagar (weiss = Paratyphus)

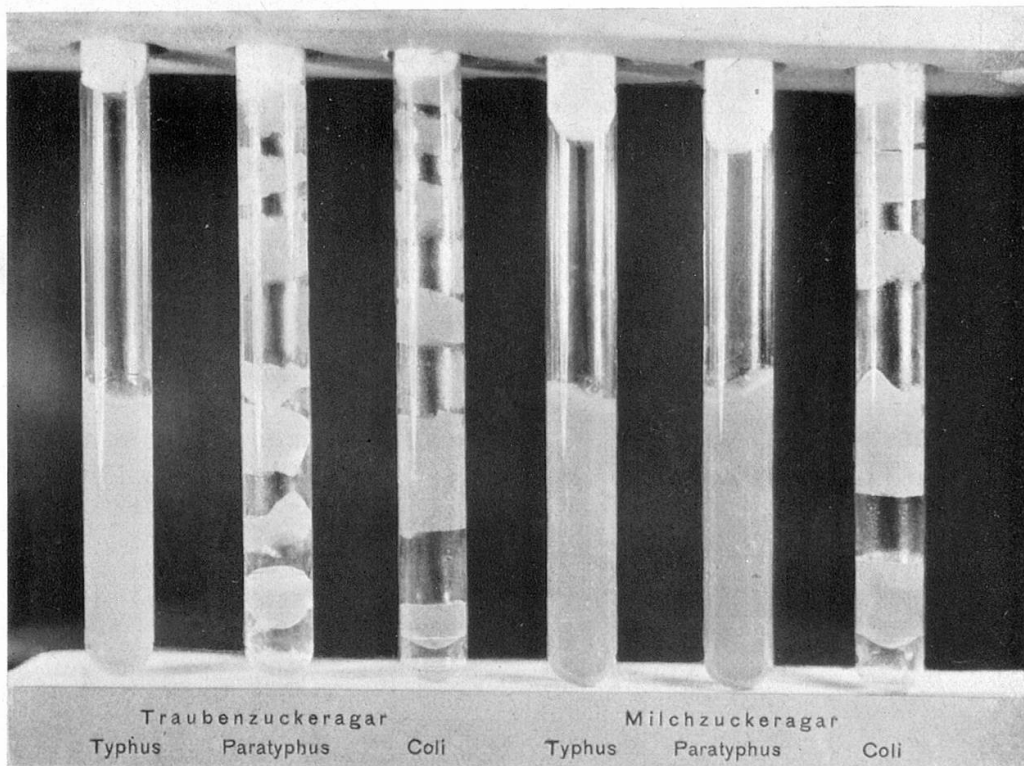


Abb. 25  
Gärproben von Coli,  
Paratyphus und  
Typhus auf Trauben-  
u. Milchzuckeragar

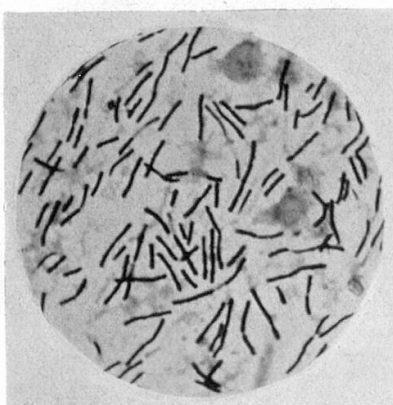


Abb. 26  
Milzbrandbazillen  
(aerob)

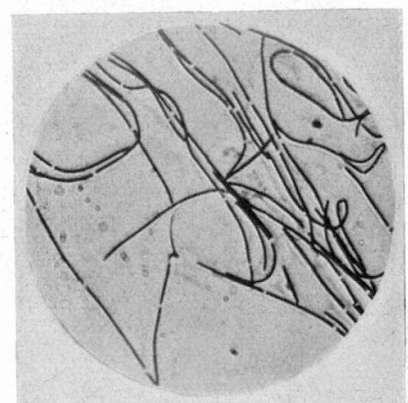


Abb. 27  
Oedembazillen  
(anaerob)



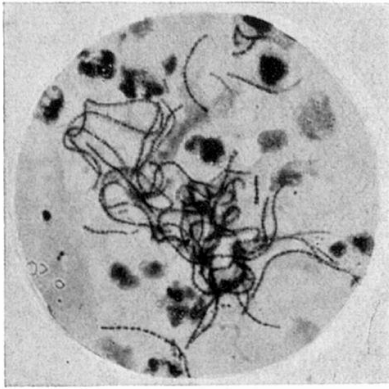


Abb. 28  
Ausstrichpräparat von  
gelbem Galt

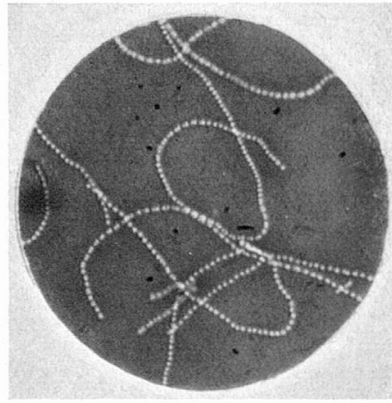


Abb. 29  
Reinkulturen von Gelbgalt-  
Streptokokken

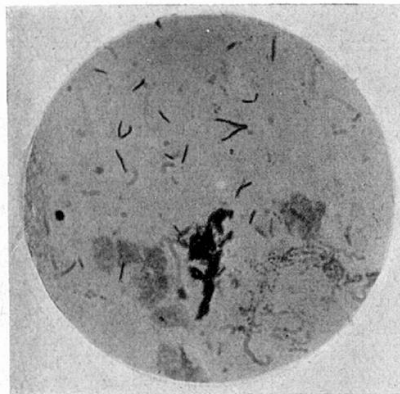


Abb. 30  
Ausstrichpräparat von  
Tuberkelbazillen

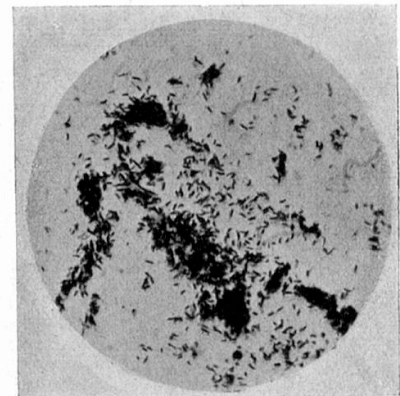


Abb. 31  
Reinkultur von  
Tuberkelbazillen

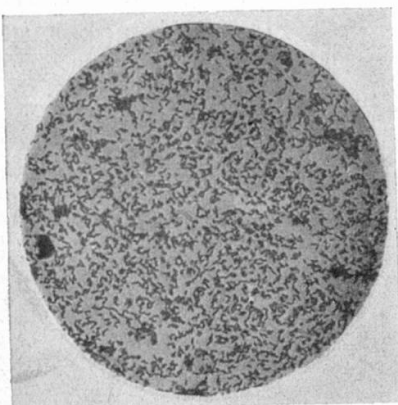
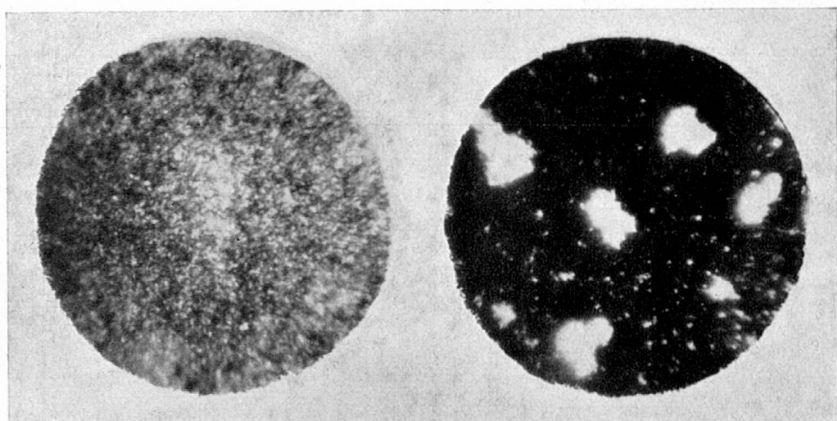


Abb. 32  
Brucella abortus Bang



negativ      Abb. 33      positiv  
Agglutinationsprobe von Serum mit Bangbazillen

turen von säure- und aromabildenden Bakterien, da durch den Pasteurisierungsprozess des Rahmes der grösste Teil der in demselben vorhandenen, zum Teil schädlich wirkenden Organismen vernichtet wird. Dies bedingt, um den zur Butterung notwendigen Reifegrad zu erhalten, eine künstliche Impfung mit geeigneten Bakterien. Die aus solchem Rahm hergestellte Butter zeigt bei der bakteriologischen Prüfung ausschliesslich Wachstum von Milchsäurebakterien. Da diese das Fett in keiner Weise angreifen, besitzt solche Butter einen reinen Geschmack und ist von langer Haltbarkeit (s. Abb. 6, 7 u. 8).

5. Unser schön aufgegangenes Brot hat auch seine Ursache in der Tätigkeit von Mikroorganismen. Bei der alten Herstellung aus Sauerteig sind Bakterien, bei der heute landesüblichen Herstellung Hefen an der Teiggärung ausschlaggebend beteiligt (s. Abb. 9).

6. Die seit Jahrhunderten geübte Herstellung von alkoholischen Getränken aus zuckerhaltigen Fruchtsäften und Malzauszügen ist nur möglich durch die Tätigkeit von Saccharomyceten, welche den Zucker abbauen, wobei als Endprodukt Alkohol und Kohlensäure entstehen. In vielen Fällen, namentlich aber in der Brauindustrie, in neuester Zeit auch bei der Weinbereitung, werden Reinkulturhefen bestimmter Rassen verwendet, um den Gärprozess rasch einzuleiten und Fehlgärungen zu unterbinden. Dank des ubiquitären Vorkommens der Hefezellen werden allerdings alle gärfähigen, Zucker enthaltenden Pflanzensäfte mehr oder weniger rasch infiziert und in Gärung übergeführt, wobei bei dieser, unter Umständen langsamen natürlichen Gärungseinleitung andere Organismen ihren schädigenden Einfluss ausüben können.

7. Die Wein- und Obstweinessigindustrie ist ebenfalls auf die Tätigkeit von Bakterien angewiesen, welche imstande sind, den Alkohol in Essigsäure überzuführen. Diese Organismengruppe ist sehr mannigfaltig an verschiedenen Arten. Alle besitzen indessen ein sehr grosses Sauerstoffbedürfnis. Luftabschluss verhindert ihre Tätigkeit vollständig (s. Abb. 10).

Mit diesen Beispielen sei die Nützlichkeit respektive absolute Notwendigkeit einer Reihe von Mikroorganismen zur Herstellung verschiedener Nahrungs- und Genussmittel demonstriert.

#### b) *Saprophyten.*

Dieser Gruppe kommt weitaus die grösste Bedeutung zu. Die meisten Organismen sind ubiquitär und eine Infektion der Nahrungsmittel mit denselben ist ohne besondere Massnahme nicht zu verhindern. Diese Mikroorganismen erzeugen in und auf unseren Nahrungsmitteln Veränderungen, die bisweilen vollständige Unbrauchbarkeit und Verderbnis im Gefolge haben. Dieser Gruppe gilt denn auch der ständige Kampf auf dem ganzen Gebiet der Nahrungsmittelerzeugung und des Handels, das Bestreben der Konservenindustrie findet darin die Begründung, und selbst im Haushalt haben sich gewisse Methoden: Sterilisation, Konzentration zur Haltbarmachung von



Obst, Gemüse und neuestens auch Fleisch eingebürgert. In Zeiten der Not wird es dringendes Gebot sein, den Kampf gegen die Tätigkeit dieser Organismen aufzunehmen, um die vorhandenen Nahrungsmittel vor Vernichtung zu bewahren.

1. Die *Haltbarkeit der Milch* ist begrenzt infolge der in derselben vorhandenen Mikroorganismen. Da deren Entwicklung abhängig ist von der Temperatur, gelingt es durch Tiefkühlung, die Vermehrung zu hemmen und die Haltbarkeit zu erhöhen, respektive die Säuerung so lange zu verhindern, bis das Nahrungsmittel dem Konsumenten zugeführt wird. Unser Bestreben muss indessen darauf gerichtet sein, schon durch Verbesserung der Stallverhältnisse, durch Aufklärung der Milchproduzenten über Reinhaltung der Tiere, Melken usw. die nicht vermeidbare Bakterieninfektion der Milch am Produktionsort auf ein Minimum zu reduzieren. Nicht genug kann immer wieder darauf hingewiesen werden, dass der Produzent namentlich im Sommer zu verpflichten ist, die Milch sofort nach dem Melken möglichst tief zu kühlen. *Pasteurisierung* der Milch wird eine wesentliche Verlängerung der Haltbarkeit, neben anderen Vorteilen, zur Folge haben, eine Massnahme, welche namentlich in Grosstädten mit grossem Einzugsgebiet Eingang gefunden hat. Ein dauernd haltbares Produkt kann aber nur durch Sterilisation, Eindickung oder Wasserentzug erhalten werden. Bei der unter Druck und hoher Temperatur vor sich gehenden Sterilisation gehen indessen wertvolle Bestandteile verloren, zudem wird die Milch geschmacklich verändert. Ein schonenderes Verfahren ist in der Trockenmilchherstellung zu erblicken.

2. Auch die *Käsefabrikation* hat unter gewissen Bakterien dieser Gruppe zu leiden, wodurch oft schwere finanzielle Einbussen registriert werden müssen. Bei Tilsiter und Appenzeller Käsen verursachen oft die stark gasbildenden Aerogenes-Bakterien aus der Coligruppe bei allzu reichlicher Gegenwart starke *Blähungen* der Fabrikate, wobei der Käse ein schwammartiges Aussehen und Kugelform erhält (s. Abb. 11 u. 12).

Infolge der anders geleiteten Fabrikation spielt diese Gruppe beim Emmentaler keine so grosse Rolle, wiewohl auch dadurch bedingte Störungen auftreten können (Pressler). Dagegen bilden für diesen qualitativ hochwertigen Käse die hitzebeständigen, sporenbildenden *Buttersäurebazillen*, sofern sie in zu reichlicher Menge in der Milch vorhanden sind, eine schwere Gefahr. Diese Bazillen erzeugen erst nach einiger Zeit während der Käsereifung Blähungen, welche das Produkt unter Umständen qualitativ stark deklassieren. Die hin und wieder auftretenden Faulstellen im Käseteig haben ihre Ursache in der Gegenwart sporenbildender, eiweissabbauender Bazillen (s. Abb. 13).

Das Vorkommen einer zu grossen Zahl erwünschter Organismen, z. B. Propionsäurebakterien kann ebenfalls unangenehme Folgen haben, indem zu reichliche Lochung, bisweilen sogar regelrechte Blähung entsteht (s. Abb. 14 u. 15).



Am Auftreten von Verfärbungen, dunkeln Punkten usw. sind gelegentlich ebenfalls Mikroorganismen verantwortlich zu machen.

3. Haltbarkeit und Geschmack der *Butter* sind abhängig vom Vorhandensein verschiedener Bakterien und Pilze. Die häufig vorkommende Erscheinung der Ranzigkeit ist zurückzuführen auf die Tätigkeit *fettspaltender* Mikroorganismen.

Viele Schimmelpilze, Oidien, Hefen und Bakterien, vor allem das *Bacterium fluoreszenz liquefaciens* zeigen solch lipolytisches Vermögen. Da diese Organismen meistens in der Milch angetroffen werden, wird die aus nicht pasteurisiertem Rahm hergestellte Butter häufig dem Ranzigwerden anheimfallen.

Schimmelpilze erzeugen oft in Fetten die sogenannte Ketonranzigkeit, indem aus Fettsäuren gewisse Ketone und Aldehyde gebildet werden.

4. Herkunft und Fabrikation des *Getreidemehles* bringen es mit sich, dass dasselbe einen ziemlich reichlichen Keimgehalt aufweist. Sofern dasselbe ordnungsgemäss aufbewahrt wird, sind die darin enthaltenen Organismen, Bazillen und Schimmelpilze nicht imstande, sich zu entwickeln, da die hiezu nötige Feuchtigkeit fehlt. Der aus Mehl hergestellte wasserhaltige Teig bildet jedoch ein gutes Nährsubstrat, sodass derselbe nicht längere Zeit haltbar ist, respektive rasch in Säuerung eventuell auch Verschimmelung übergeht.

Einer der bekanntesten Brotfehler, das «Fadenziehen» ist auf die Entwicklung gewisser sporenbildender Bazillen zurückzuführen. Ihre Dauerformen können namentlich in grossen Rundbrotten die im Innern während des Backprozesses herrschende Temperatur überstehen. Ist bei der Lagerung des Brotes Feuchtigkeit und Temperatur geeignet, so können diese Dauerformen auskeimen und zur raschen Entwicklung der Bazillen führen, welche die Brotkrume von innen nach aussen schleimig-kleberig verändern. Hin und wieder auftretende Rotfärbung des Brotes ist auf die Entwicklung des farbstoffbildenden *Bacterium prodigiosum* zurückzuführen.

5. Ganz besonders der Verderbnis ausgesetzt sind das Fleisch und die daraus bereiteten Fleischwaren. Die erste Luftinfektion an der Oberfläche des Fleisches erfolgt bereits im Schlachthaus, wird aber in den Kühlräumen derart gehemmt, dass keine nachteilige Veränderung erfolgen kann. Erst bei erhöhter Temperatur tritt rasche Entwicklung der Mikroorganismen ein, wobei der Zersetzungsprozess, d. h. der Abbau der Eiweisssubstanz recht bald einsetzen kann. Es darf indessen erwähnt werden, dass die heute vorhandenen Kühleinrichtungen in den Metzgereien derart entwickelt sind, dass das Fleisch jederzeit in absolut frischem Zustand an die Kundschaft abgeliefert werden kann. Die Hausfrau hat dann durch geeignete Massnahmen (Aufbewahrung, Kochen, Braten, Einschliessen mit Fett usw.) den Kampf mit den zersetzenden Organismen aufzunehmen. Die Verarbeitung des Fleisches zu Fleischwaren, Würsten usw. bedingt eine nicht vermeidbare, starke

durchgehende Besiedlung mit Mikroorganismen, wobei allerdings zweckmässige Einrichtung und Sauberkeit im Betrieb sich auch in dieser Hinsicht günstig auswirken. Naturgemäss besitzt das zur Bereitung der Wurstwaren hergestellte Wurstbrät infolge des Saprophytenbefalles eine stark verminderte Haltbarkeit, namentlich bei erhöhter Temperatur. Intensives Kochen der fertigen Wurstwaren, Räuchern, Trocknen usw. wird eine starke Dezimierung der Keime und daher eine Erhöhung der Haltbarkeit zur Folge haben (Dauerwurstwaren).

Durch Mikroorganismen verdorbene Fleisch- und Wurstwaren können infolge des Vorhandenseins toxischer Eiweissabbauprodukte nachteiligen Einfluss auf die menschliche Gesundheit haben, *ohne* dass den Organismen als solchen irgendwelche schädliche Wirkung zukommt.

Auf diesem Gebiet hat die Konservenindustrie eine starke Entwicklung erfahren. Die älteste Art der Konservierung dürfte wohl die an geeigneten Orten gepflogene Lufttrocknung sein, wobei durch den Wasserentzug der Tätigkeit der Organismen Einhalt geboten wird. Räuchern wird wenigstens an der Oberfläche die Entwicklung von Mikroorganismen infolge der desinfizierend wirkenden Rauchprodukte verhindern. Eigene Versuche haben indessen ergeben, dass die desinfizierende Wirkung des Rauches nur auf die äussersten Partien beschränkt bleibt und keine Tiefenwirkung ausübt. In grossem Umfange wurde die *Kältekonservierung* angewandt, um Fleisch auf grosse Entfernung transportieren zu können (Gefrierfleisch). Grossen Umfang hat auch die Dosenkonservierung angenommen, wobei die verschiedensten Konserven bis zu fixfertigen Fleischgerichten auf lange Zeit haltbar gemacht werden.

Hin und wieder werden Konservendosen angetroffen, welche als *bombiert* bezeichnet werden, d. h. bei denen Boden und Deckel infolge Gasentwicklung im Büchseninnern vorgewölbt sind (s. Abb. 16).

Die Ursache liegt in ungenügender Sterilisation, d. h. ungenügender Abtötung der Bazillensporen. Zu solchen Zersetzungen geben nur Mikroorganismen Anlass, welche infolge Bildung von Dauerformen (Sporen) der Erhitzung erfolgreich Widerstand leisten können. Alle sporenlosen Bakterien, sowie alle, welche an die Gegenwart von Luftsauerstoff gebunden sind, schalten aus. Bei bakteriellen Veränderungen von Konserven haben wir es in erster Linie mit *anaeroben* Prozessen zu tun. Aber gerade unter diesen Verhältnissen vermögen sich die eiweissabbauenden respektive Fäulnis erregenden Mikroorganismen gut zu entwickeln. In dem solchen bombierten Büchsen entstammenden Gas können wir die Spaltprodukte der Fäulnis, Schwefelwasserstoff und Ammoniak nachweisen. Saure Fleischkonserven, d. h. solche, denen Essig beigegeben wurde, können ebenfalls zu Bombierungen Anlass geben, indem das Büchsenmetall angegriffen wird und sich Wasserstoffgas entwickelt, welches Boden und Deckel austreiben kann. Gewöhnlich besitzen solche Konserven infolge des gelösten Metalles einen adstringierenden, metallischen Geschmack. Derart veränderte Konserven sind, obschon



sie keine toxischen Stoffe enthalten und der Inhalt an sich unverändert ist, für den menschlichen Genuss ungeeignet.

Die Lebensmittelkontrolle wird daher konsequent alle bombierten Konserven vom Verkehr ausschalten.

In gewissen Fällen wird es indessen notwendig sein, eine genaue chemische und bakteriologische Untersuchung vorzunehmen, um die Ursache der nachteiligen Veränderung festzustellen. Zur Prüfung auf Haltbarkeit der Fleischkonserven werden diese 4 bis 6 Tage bei 37° C. bebrütet und hernach auf Sterilität untersucht.

6. Obst und Gemüse ist ebenfalls durch Organismen aller Art gefährdet. Die Infektion erfolgt bereits am Produktionsort durch den Boden, Düngung usw. Die Konservenindustrie hat besonders auf diesem Gebiete grossen Umfang angenommen. Auch bei diesen Konserven sind nachteilige Veränderungen durch Mikroorganismen möglich. Wir haben schon wiederholt bombierte Gemüsekonserven festgestellt, welche durch den sporen- und gasbildenden Buttersäurebazillus nachteilig verändert waren. Bei den Untersuchungen ist auch in diesen Fällen zu unterscheiden zwischen rein chemischer Veränderung bei sterilem Inhalt und bakteriologischer Einwirkung.

Durch Wasserentzug (Dörren) kann Obst und Gemüse haltbar gemacht werden. Endlich sei auch an die Säuerung erinnert, z. B. beim Sauerkraut, ebenfalls ein bakteriologischer Prozess, allerdings in die erste Gruppe gehörend.

7. Als weiteres Beispiel der Tätigkeit von Saprophyten erwähne ich die Gruppe der alkoholischen Getränke.

Beim *Bier* kennt man verschiedene Krankheiten, hervorgerufen durch Mikroorganismen, welche Trübungen und Veränderungen des Geruchs und Geschmacks hervorrufen. Als wichtigste seien erwähnt der Essigstich, bedingt durch die Tätigkeit von Essigbakterien, und die *Sarcinakrankheit*.

Letztere wird verursacht durch einen Kokkus, welcher nur ein zweidimensionales Wachstum zeigt, d. h. sich nur in einer Ebene entwickelt und das Bild eines kreuzweise zusammengeschnürten Paketes bietet. Diese Organismen werden als Sarcinen oder auch Pediokokken bezeichnet (s. Abb. 17).

Der *Wein* ist ebenfalls verschiedenen Krankheiten ausgesetzt, ebenso der Obstwein. Der Essigstich war wohl früher die häufigste Infektionskrankheit dieser Getränke, hervorgerufen durch Bakterien der Essigsäuregruppe. Seitdem auch der offen ausgeschenkte Wein in kleine Flaschen abgefüllt wird, ist dieser Fehler stark zurückgegangen, denn zur Entwicklung der Essigbakterien ist Luftzutritt erforderlich.

Ein weiterer Fehler wird verursacht durch die Entwicklung der sogenannten *Kahmhefen* auf der Oberfläche, namentlich in angebrochenen Fässern. Dadurch werden nachteilige geschmackliche Veränderungen hervorgerufen (s. Abb. 18 u. 19).



Viele andere, weniger häufig auftretende Krankheiten dieser Getränke werden ebenfalls durch Mikroorganismen bedingt. Aus diesem Grunde spielt die Desinfektion in der Kellerwirtschaft, meistens mittels schwefliger Säure, eine ganz grosse Rolle.

8. Eine ganz besondere Bedeutung kommt dem *Trinkwasser* zu. In diesem können aus dem Erdboden, aus Düngstoffen usw. grosse Mengen der verschiedensten Mikroorganismen enthalten sein.

Die Bedeutung dieser Organismen liegt in erster Linie darin, dass auf Grund des bakteriologischen Befundes Schlüsse auf die Qualität des Wassers gezogen werden können.

Wenn auch diese Bakterien weder das Wasser ungünstig beeinflussen, noch irgendwie gefährlich wirken können, sind doch gewisse Industriebetriebe darauf angewiesen, ein möglichst keimarmes Wasser zu verwenden, nötigenfalls durch vorangehende Sterilisation. Als Beispiel erwähne ich nur die Möglichkeit einer Reinfektion einer aus pasteurisiertem Rahm und Säuerungskultur hergestellten Butter durch bakteriologisch verunreinigtes Waschwasser, wobei die Qualität erhebliche Einbusse erleiden kann. Diese Beispiele könnten noch vermehrt werden.

Aus dem Vorstehenden ist zu ersehen, welche Gefahren den Lebensmitteln durch die Tätigkeit von Mikroorganismen drohen.

#### *c) Pathogene Mikroorganismen.*

Einzelne für den Menschen pathogene, d. h. krankheitsverursachende Mikroorganismen stehen im Zusammenhang mit Lebensmitteln, sei es, dass die von Tieren stammenden Nahrungsmittel infolge Erkrankung des betreffenden Tieres durch solche Mikroorganismen infiziert sind, sei es, dass Nahrungsmittel ganz allgemein nur die Rolle als passiver Träger der Keime ausüben. Die letzterwähnte Möglichkeit ist sehr umfassend, da der grösste Teil der Infektionskrankheiten dadurch übertragen werden kann, während für den Menschen in Frage kommende Krankheiten der nahrungsmittelspendenden Tiere nur beschränkt sind.

Wenn ich an dieser Stelle speziell das *Trinkwasser* vorausnehme, so deshalb, weil dasselbe als Prototyp eines passiven Ueberträgers von Infektionskrankheiten gilt. Noch heute sind die Begriffe Typhus und Trinkwasser eng miteinander verknüpft, wiewohl dies für die Verhältnisse in den Kulturstaaen nicht mehr gerechtfertigt ist. Aus der Literatur können wir indessen entnehmen, dass das Trinkwasser noch vor nicht zu langer Zeit wiederholt zu grossen Epidemien Anlass gegeben hat, wobei namentlich die Darmkrankheiten Cholera und Typhus für derartige Uebertragungen in Frage kamen. Dies war naturbedingt, werden doch die Abgänge von Mensch und Tier zu Düngzwecken verwendet oder sonstwie in Wasserläufe abgeführt, welche in ihrem weiteren Verlauf unter Umständen wieder zur Trinkwasserbereitung dienen. Noch heute birgt das Trinkwasser in gewissen südlichen Teilen Europas und in Afrika dauernd Gefahren in sich. In den-

jenigen Kulturstaaten, in denen der Hygiene grosse Aufmerksamkeit geschenkt wird, konnten diese Krankheiten weitgehend eingedämmt werden. Die Verbesserungen der Trinkwasserversorgungen, zweckmässige Vorbehandlung des Trinkwassers, Chlordesinfektion usw. haben dazu beigetragen, dass Infektionskrankheiten des Darmes, übertragen durch das Trinkwasser, weitgehend verhindert worden sind, trotzdem vielfach, auch bei uns, noch unzureichende Wasserqualitäten vorkommen. Unglückliche Umstände können indessen auch bei uns noch zur Verbreitung solcher Krankheiten durch das Trinkwasser Anlass geben. Noch vor wenigen Jahren musste in einer Gemeinde das Auftreten einiger Typhusfälle mit teilweise tödlichem Ausgang auf eine solche Wasserinfektion zurückgeführt werden, weil ein defekter Abwasserkanal zur Infiltration einer Quelle führte, welche öffentliche Brunnen speiste. Bei unseren vielfach ungünstigen Quellverhältnissen beobachten wir noch oft die Einwirkung von Düngstoffen. Dass es dadurch nicht zur Uebertragung eigentlicher Infektionskrankheiten kommt, ist dem Umstande zuzuschreiben, dass die ausgebreiteten natürlichen Düngstoffe grösstenteils von Tieren stammen, bei denen namentlich der Typhus nicht vorkommt und diese Krankheit als solche auch bei der einheimischen Bevölkerung nicht mehr endemisch ist. Solche Quellen müssen aber trotzdem immer als gefährdet taxiert werden, weil unter Umständen einmal eine Infektion eintreten kann. Auf *eine* Erscheinung möchte ich immerhin hinweisen. Den durch Wasser ausgelösten Typhusepidemien ging stets ein Vorzeichen voraus, die sogenannte *Wasserkrankheit*, welche sich durch das Auftreten von Gastroenteritiden äusserte, während die Typhuserkrankungen infolge der 10- bis 14tägigen Inkubationszeit der eigentlichen Infektion nachhinkten. Das Auftreten von Wasserkrankheit können wir heute noch hin und wieder feststellen, wenn ein Trinkwasser einer massiven Verunreinigung durch Düngstoffe ausgesetzt ist. Die Erkrankungen beschränken sich jedoch gewöhnlich auf von auswärts zugereiste Personen, während die einheimische Bevölkerung davon nicht betroffen wird. Diese Erscheinung ist auf eine Infektion mit *Fremdcoli* zurückzuführen. Die einheimische Bevölkerung besitzt dagegen eine gewisse Immunität. Einen solch krassen Fall konnten wir vor wenigen Jahren in einem Kurhaus feststellen, wobei sämtliche frisch ankommenden Kurgäste 1 bis 2 Tage an Durchfall erkrankten. Als Ursache kam einzig das Trinkwasser in Frage, da eine Quelle durch Abortjauche verunreinigt war. Eigene Erfahrung bewies, dass auch mit solchem Wasser gewaschener Salat zur Auslösung der Erkrankung genügte (s. Abb. 20, 21 u. 22).

Glücklicherweise dürfen wir indessen behaupten, dass unsere Trinkwasserversorgungen, wenigstens der grösseren Siedlungen, die Möglichkeit einer solchen Uebertragung ausschliessen. Eine dauernde sorgfältige bakteriologische Kontrolle ist indessen stets zu fordern.

Während die bakteriologischen Untersuchungsmethoden beim Trinkwasser schon längst in den Laboratorien Eingang gefunden haben, ist dies



bei anderen Lebensmitteln nicht in demselben Masse der Fall, und doch wäre dies im Interesse der Hygiene sehr zu wünschen.

Eine andere, den Typhusbakterien verwandte Gruppe der *Paratyphusbakterien* kommt beim Tier als Infektionserreger vor. Diese haben schon sehr viele kleinere und grössere Epidemien nach Genuss tierischer Nahrungsmittel verursacht (s. Abb. 23, 24 u. 25).

Diese Erscheinung wird allgemein als *Fleischvergiftung* bezeichnet. Es handelt sich um eine Gruppe von Bakterien, welche keine Dauerformen bilden, daher hitzeempfindlich sind, jedoch Toxine produzieren. Sie verursachen beim Menschen je nach Typus gastroenteritische Erkrankungen. Die Bakterien unterscheiden sich kulturell von den Coli- und Typhusbakterien und können auch mittelst Agglutination mit Testsera identifiziert werden. Auch bei uns kommen solche Erkrankungen immer wieder vor. Letztes Jahr stellten wir in einer Landgemeinde eine Erkrankung von ca. 50 Personen fest, nachdem diese Fleisch einer notgeschlachteten Kuh, offenbar ungenügend gekocht, genossen hatten. Die Bakterien der Paratyphusgruppe verändern das Fleisch *in keiner Weise*, d. h. rufen keinen Eiweissabbau hervor, sodass ohne vorangehende bakteriologische Fleischkontrolle die Anwesenheit derselben nicht festgestellt werden kann. Sorgfältige Fleischzubereitung (Kochen, Braten) tötet die Organismen ab. Ich erinnere an einen Fall, wo ein Schinken total mit solchen Fleischvergiftungsbakterien infiziert war und nach Rohgenuss desselben gastroenteritische Erscheinungen bei mehreren Personen verursachte. Nach 3stündigem Durchkochen konnte der sich sehr schön frisch präsentierende Schinken ohne irgendwelchen Nachteil verzehrt werden.

Dank unserer gut ausgebauten Fleischschau sind indessen ernstere Epidemien durch Fleischgenuss nicht zu befürchten. Gefahr besteht in erster Linie bei Genuss rohen respektive geräucherten rohen Fleisches von notgeschlachteten Tieren, wie oben erwähnter Fall zeigt.

In den letzten Jahren kamen aus Deutschland Meldungen von Erkrankungen nach Genuss von Enteneiern, welche mit Paratyphusbakterien durch das Tier selbst infiziert waren. Das Eidgenössische Gesundheitsamt machte auch unsere Amtsstellen darauf aufmerksam. Es ist bis heute indessen noch kein derartiger Fall zu unserer Kenntnis gelangt.

Zu erinnern ist auch an die schon wiederholt vorgekommenen Infektionen nach Genuss von Kartoffelsalat, Mayonnaisen und Speise-Eis. Dabei handelt es sich indessen stets um Infektion der Nahrungsmittel durch die dieselben bereitenden Personen (Bazillenträger). Es scheint mir immerhin am Platze, dass auch bei uns der bakteriologischen Kontrolle namentlich des im Sommer verkauften Speise-Eises vollste Aufmerksamkeit zu schenken ist.

Das als Nahrungsquelle des Menschen dienende Tier ist noch anderen Infektionskrankheiten ausgesetzt, welche auf den Menschen übertragen werden könnten, doch zeigen derart erkrankte Tiere so typische Veränderun-



gen, dass dieselben der amtlichen Fleischschau nicht entgehen können: z. B. Milzbrand (s. Abb. 26 u. 27).

Auf einen Mikroorganismus ist noch speziell hinzuweisen, welcher als Typus einer reinen Giftwirkung hingestellt werden kann. Es ist dies der sporenbildende, streng anaerob wachsende *Bazillus botulinus*, welcher als Ursache der klassischen *Wurstvergiftung* vielfach genannt wird. Dieser Organismus erzeugt ein hochwirksames Toxin, welches auf das Zentralnervensystem einwirkt. In den letzten Jahren ist kein Fall von Botulismus in der Schweiz bekannt geworden.

Unser wertvollstes Nahrungsmittel, *die Milch*, kann unter Umständen auch zum Ueberträger von pathogenen Keimen werden. Die Möglichkeit, dass vom Melkpersonal Infektionskrankheiten des Menschen durch die Milch wieder auf Menschen übertragen werden können, sei nur nebenbei erwähnt.

Besonderes Interesse verdienen diejenigen Krankheiten der Milchtiere, bei denen der krankheitserregende Organismus durch das Euter in die Milch gelangt und durch diese oder die daraus hergestellten Milchprodukte auf den Menschen übertragen werden können.

Relativ harmlos sind die *Erreger der Mastitis*, der Streptokokkus des sogenannten gelben Galtess, einer typischen Euterentzündung. Trotzdem müssen wir aus rein hygienischen Gründen verlangen, dass Milch aus kranken Eutern nicht in den Verkehr gelangt. Es ist dies in Art. 42 der L. V. niedergelegt. Die mikroskopisch-bakteriologische eventuell kulturelle Kontrolle der Milch in dieser Hinsicht gehört zur Milchkontrolle schlechthin (s. Abb. 28 u. 29).

Anders steht es mit der *Tuberkulose*. Wir unterscheiden zwischen dem beim Menschen vorkommenden *Typus humanus* und dem beim Rinde vorkommenden *Typus bovinus* (s. Abb. 30 u. 31).

Letzterer ist beim Rindvieh ziemlich verbreitet und gab seit Jahren Anlass zu Bekämpfungsmassnahmen. Solange indessen keine tuberkulöse Erkrankung des Euters vorliegt, sondern irgendeines anderen Organs, z. B. der Lunge, liegt eine Gefahr der Infektion der Milch nicht unmittelbar vor. Bei *Eutertuberkulose* werden indessen die bovinen Tuberkelbazillen mit der Milch ausgeschieden. Die beiden Typen unterscheiden sich morphologisch, kulturell und biologisch. Uebertragungen vom Tier auf den Menschen sind möglich. Es ist indessen noch fraglich, ob die bovinen Typen für den Menschen weniger virulent sind als die humanen.

Es ist auch hier erstes Gebot der Kontrollbehörden, Tiere, die an Eutertuberkulose leiden, unter allen Umständen von der Milchlieferrung auszuschliessen respektive überhaupt zu eliminieren, da diese eine dauernde Gefahr für alle anderen im gleichen Stall stehenden Tiere bilden. Nur bei stark veränderten Einzelgemelken können wir einen mikroskopischen Nachweis der Tuberkelbazillen erwarten, während dies in Mischmilch und Marktmilch wohl ein vergebliches Bemühen ist. In diesen Fällen hilft nur der Tierversuch. Dabei ersehe ich in der aktiven Mitarbeit der praktizierenden

Tierärzte das beste Mittel, um Tiere mit Eutertuberkulose ausfindig zu machen und von der Milchlieferung auszuschliessen. Es sollte daher nach Möglichkeit eine Zusammenarbeit angestrebt werden.

In den letzten Jahren machte die *Bang'sche Krankheit* oft von sich reden. Diese Erkrankung wird durch Organismen hervorgerufen, welche bei Rind, Ziege und Schwein vorkommen. Die drei Typen *Brucella melitensis*, *Brucella abortus* Bang und *Brucella suis* zeigen in ihrem Verhalten weitgehende Uebereinstimmung. Am meisten interessiert uns die beim Rinde vorkommende und das *seuchenhafte Verwerfen* verursachende *Brucella abortus* Bang (s. Abb. 32). In vielen Ländern ist dieser Infektionserreger weit verbreitet. Ein grosser Prozentsatz der befallenen Tiere scheidet denselben wenigstens zeitweise durch das Euter respektive die Milch aus. Es ist jedoch bemerkenswert, dass dabei keine Veränderung des Euters und der Milch eintritt und die Tatsache des Befalles nur *serologisch* respektive durch Tierversuch mit dem Milchsediment erbracht werden kann (s. Abb. 33).

In den letzten Jahren konnten denn auch zahlreiche Fälle von Erkrankungen des Menschen nach Genuss von Rohmilch oder Rahm festgestellt werden. Trotzdem die Erkrankung an *Brucella abortus* Bang beim Rindvieh weit verbreitet ist und für den Menschen durch Milch und Milchprodukte sehr oft eine Infektionsgelegenheit geboten wird, bilden die Krankheiten beim Menschen einen sehr kleinen Prozentsatz. Die Pathogenität der *Brucella abortus* Bang ist glücklicherweise für den Menschen zur Zeit nicht gross. Ob sich durch Virulenzänderung des Erregers die Pathogenität verstärkt, kann nicht vorausgesehen werden, liegt aber im Bereich der Möglichkeit. Für das Zustandekommen einer Infektion ist die *Menge* der aufgenommenen Bazillen ausschlaggebend. Eine durch Genuss von Milch verursachte Infektion ist nur dann möglich, wenn der Mensch *rohe* Milch einer stark bazillenausscheidenden Kuh in grossen Quantitäten geniesst, nicht aber, wenn Marktmilch getrunken wird, deren Brucellengehalt relativ gering ist. Ausnahmen bestätigen auch hier die Regel. Grösser ist die Gefahr zweifellos bei Genuss rohen Rahmes respektive aus solchem hergestellter Butter, während Milchinfectionen nach Genuss gekochter Milch, wie dies gewöhnlich der Fall ist, überhaupt unmöglich sind.

Infolge der Möglichkeit der Uebertragung von Krankheiten durch die Milch ist es Aufgabe der Gesundheitsbehörden, zu prüfen, ob besondere Massnahmen zur Verhinderung solcher Uebertragungen notwendig sind. Bei der Milch ist zu berücksichtigen, dass dieselbe wohl meistens vor dem Genuss aufgekocht wird und dadurch die pathogenen Mikroorganismen vernichtet werden. Eine gewisse Gefahr besteht somit nur für die Rohmilchtrinker. Diesen steht anderseits an vielen Orten die allerdings teurere Vorzugsmilch zur Verfügung, welche nur von gesunden, tuberkulose- und bang-freien Tieren stammen darf. Ob ein Pasteurisierungszwang der Marktmilch, wie dies im Ausland in vielen Grosstädten der Fall ist, bei uns eine Notwendigkeit ist, bedarf noch der Abklärung.



Bei Rahm und Butter liegen die Verhältnisse anders, weil einerseits der Bazillengehalt in diesen angereichert sein kann und beides dem Rohgenuss dient. Ein Pasteurisierungszwang des Rahmes, auch des zur Herstellung von Butter verwendeten, erscheint im Hinblick auf die gesteigerte Infektionsmöglichkeit gerechtfertigt. In gewissen Grossbetrieben wird der Schlagrahm bereits heute pasteurisiert, ebenso der zur Herstellung der Markenbutter verwendete. Die allgemeine Pasteurisierung des Rahmes ist anzustreben.

Mit den vorstehenden Beispielen möchte ich auch das Kapitel über pathogene Mikroorganismen abschliessen.

Es konnte sich im Rahmen dieses Referates nur darum handeln, einen kurzen Ueberblick über die Zusammenhänge zwischen Mikroorganismen und Lebensmitteln zu geben. Das Thema ist fast unerschöpflich. Es lag mir daran, zu zeigen, dass es absolut notwendig ist, nicht nur beim Trinkwasser, sondern *ganz allgemein* bei der Untersuchung und Beurteilung der Nahrungsmittel auch den in denselben vorhandenen Mikroorganismen vollste Aufmerksamkeit zu schenken und die bakteriologischen Untersuchungsmethoden im Laboratoriumsbetrieb einzuführen. Dies gilt nicht nur für das engere Gebiet der Nahrungs- und Genussmittel. Auch das Gebiet der Agrikulturchemiker kann durch vermehrte Berücksichtigung der biologischen Momente stark befruchtet werden. Ich hoffe, es sei mir gelungen, die Leser für das Gebiet der Mikrobiologie zu interessieren, auf dass auch diese Methoden in vermehrtem Masse Eingang in den Laboratorien finden werden.

Der von ausgezeichneten Lichtbildern begleitete Vortrag erntet reichen Beifall und ruft einer lebhaften Diskussion, an der sich die Herren *Rehsteiner, Ferrero, Koestler, Burri* und *Meyer* beteiligen.

Hierauf spricht *W. Petri*, Koblenz, über

### **Die Rotschönung des Weines.**

Die grossen Einbussen, welche der Obst- und Weinbau durch tierische und pflanzliche Schädlinge in den Kulturländern erleidet, hat schon seit langem dazu geführt, den Kampf gegen diese Schädlinge mit Macht aufzunehmen. Eines der wirksamsten Mittel in diesem Kampfe ist das Arsen, welches meist in Verbindung mit Kalkarsen als Magengift zur Anwendung gelangt. Den Ausgang nahm diese Bekämpfungsmethode zuerst in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, die bereits in den Jahren 1860—1870 mit einer Art von Schweinfurter Grün ihre Kartoffelpflanzungen gegen den Koloradokäfer zu schützen suchten und auf Grund der erzielten Erfolge dazu übergingen, Arsenpräparate auch bei ihren Baumwoll- und Tabakkulturen gegen Termiten und Tabaksraupen zu verwenden. Von Nordamerika griff diese Schädlingsbekämpfung auf Kanada, Australien und Südafrika über, in Europa setzte sie erst verhältnismässig spät ein und wurde zum ersten Male in Frankreich 1881 im Runkelrübenbau und 1886 im Weinbau angewandt. In Deutschland konnte man sich aus hygienischen Gründen, trotz-



dem man von der Wirksamkeit dieser Arsenpräparate überzeugt war, nur schwer dazu entschliessen, diese doch immerhin stark giftigen, arsenhaltigen Bekämpfungsmittel in der Landwirtschaft zuzulassen, und erst, als alle andern Mittel gegen den Heu- und Sauerwurm, dessen Ueberhandnehmen allmählich fast den ganzen Ertrag eines Herbstes stellenweise vernichtet, versagten, gestattete man in der Pfalz erstmalig 1905 Versuche gegen diesen Rebenschädling mit Schweinfurter Grün anzustellen. Der Erfolg war durchschlagend, die Arsenpräparate erwiesen sich als ein äusserst wirksames Mittel, sie hatten gegenüber anderen Mitteln wie z.B. Nikotin noch den Vorzug, dass sie im Inlande hergestellt werden konnten und zu einem verhältnismässig geringen Preise zu erhalten waren; seit dieser Zeit ist es allgemein üblich, im Obst- und Weinbau diese arsenhaltigen Bekämpfungsmittel zu verwenden und man darf ohne Uebertreibung behaupten, dass ohne deren Anwendung sich der Weinbau bei uns vielerorts in den meisten Jahren nicht mehr lohnen würde.

Leichten Herzens hat man sich damals behördlicherseits nicht bewegen lassen, dem Drängen der Landwirtschaft auf Zulassung der arsenhaltigen Bekämpfungsmittel gegen die Rebenschädlinge stattzugeben, und erst, nachdem durch zahlreiche Versuche festgestellt war, dass Arsen aus diesen Bekämpfungsmitteln nicht oder jedenfalls nur in verschwindend geringer Menge in den Wein übergegangen war, gab man den Widerstand auf und liess die Arsenpräparate zu. In den letzten Jahren ist jedoch in diesen günstigen Verhältnissen ein Umschwung eingetreten, es ergab sich, dass im Laufe der Jahre der Arsengehalt im Wein infolge missbräuchlicher Anwendung bisweilen eine Höhe erreichte, die manchmal vom hygienischen Standpunkte aus nicht unbedenklich war. Die Gründe für diese betrübliche Erscheinung sind mancherlei. Einesteils verleitete der nicht abzuleugnende Erfolg dieser Bekämpfungsmittel dazu, nach dem Grundsatz «Viel hilft viel» bedeutend intensiver zu spritzen, als den erlassenen Massnahmen entsprach und für eine wirksame Bekämpfung überhaupt notwendig war, dann setzte man sich über die Vorschriften der Zusammensetzung der Spritzbrühe hinweg und verstärkte deren Wirksamkeit durch Zusatz grösserer Mengen Kalkarsenat und ähnlicher arsenhaltiger Präparate, und schliesslich hielt man sich nicht an den vorgeschlagenen Endtermin, nach welchem eine Bekämpfung mit arsenhaltigen Mitteln nicht mehr erfolgen sollte, sondern setzte die Bekämpfung bis in den September hinein, kurz vor der Lese, fort, um eine möglichst reichhaltige Ernte zu erzielen. Den Hauptgrund für die ansteigende Gegenwart von Arsen in den Rebenerzeugnissen erblicken wir aber darin, dass die Haftfähigkeit der Arsenpräparate immer mehr zugenommen hat. Während man in der ersten Zeit diese Arsenpräparate ohne jede Zutaten verwandte und sie daher durch jeden Witterungswechsel von den Reben entfernt wurden, sann man später, um den Klagen der Winzer, dass nach jedem Regen die Arsenpräparate abgewaschen würden, infolgedessen die Bekämpfung ihren Zweck verfehlen würde und

die Kosten für den Ankauf der Bekämpfungsmittel umsonst verausgabt seien, zu begegnen, auf Abhilfe und versah die Arsenpräparate mit einem Klebstoff, der ihre Haftfähigkeit verbürgte und auch einem heftigen Gewitter- oder dauernden Landregen standhielt. Da die Arsenpräparate meist mit einer Seifenlösung verspritzt werden, so ging man weiter dazu über, an Stelle von Fettseifen Harzseifen zur Anwendung zu bringen, die ein Verbleiben der Arsenpräparate an den Traubenbeeren bis zur Lese sicherten und damit den wirksamsten Schutz gegen die Rebenschädlinge darstellen sollten. Wir haben einmal aus Anlass des verhältnismässig hohen Arsengehaltes eines Traubenmostes, um der Ursache dieser ungewöhnlichen Erscheinung nachzugehen, die in diesem Falle verwandte Harzseife näher untersucht und nachstehende Zusammensetzung festgestellt: Gehalt an Wasser 21%, Trockensubstanz 79%, Fettsäuren in der Seife 64,48%, Harzsäuren in der Seife 19,28%, Fettsäuren in der Trockensubstanz 81,62%, Harzsäuren in der Trockensubstanz: 24,21% entsprechend 31,99% Kolophonium in der Trockensubstanz oder 20,63% in der Seife. Bei einem so hohen Harzgehalt dieser Seife ist es erklärlich, dass die arsenhaltigen Mittel an der Traube fest haften bleiben müssen und es wird sich nicht umgehen lassen, in Zukunft bestimmte Anforderungen an die Haftfähigkeit der arsenhaltigen Mittel und an den Harzgehalt der zugesetzten Schmierseife zu stellen.

Aus diesen vorerwähnten Gründen müssen wir also mit der Tatsache rechnen, dass je nach der Art der Bespritzung sich Arsen unter Umständen im Weine befinden kann. Der einfachste Weg, diesem Uebelstande zu steuern, wäre ein generelles Verbot der Anwendung der arsenhaltigen Bekämpfungsmittel. Ist dieser Weg zur Zeit beschreitbar? Wir beantworten diese Frage mit einem glatten Nein, solange wir kein anderes gleich wirksames Bekämpfungsmittel gegen den Heu- und Sauerwurm besitzen, wenn man nicht die Rentabilität des Weinbaues in Frage stellen will. Wir haben im Weinbau erstklassige Lagen, in denen in jedem Jahre der Heu- und Sauerwurm in erschreckender Masse auftritt und ohne die Bekämpfung mit arsenhaltigen Mitteln mindestens ein Drittel der Ernte vernichten würde. Dass im Obstbau die Verhältnisse ähnlich liegen, sei nur nebenbei bemerkt, doch liegt ein Eingehen auf diesen Gegenstand ausserhalb des Rahmens des heutigen Vortrages.

Gesetzliche Vorschriften, die den Vertrieb und die Anwendung der arsenhaltigen Mittel regeln, bestehen für Oesterreich, Frankreich und Italien. In den Jahren 1926/1927 hat diese Materie in der Schweiz laut einer Mitteilung des Kantonschemikers, Dr. Philippe in Frauenfeld, Kanton Thurgau, eine Regelung erfahren, als in den landwirtschaftlich hieran interessierten Kantonen Waadt, Freiburg, Wallis, Aargau, Zürich, Thurgau, Schaffhausen, Genf und Neuenburg durch den Staats- oder Regierungsrat Sondervorschriften mit Strafandrohung bei Uebertretung derselben erlassen worden sind.



Da auch von Jahr zu Jahr die Menge der verbrauchten arsenhaltigen Bekämpfungsmittel im Steigen begriffen war — sie betrug für das Rebengelände der Pfalz bereits im Jahre 1926 schon 600 000 Kilo — so sah man sich veranlasst, zu einschränkenden Massnahmen zu greifen, die in einer genauen Vorschrift über die Zusammensetzung der Spritzbrühe, die nach Zahl der Weinstöcke zu bemessende Literzahl an Spritzflüssigkeit und in dem Spritzverbot nach einem bestimmten Termine, jetzt der 31. Juli jedes Jahres, gipfelten. Da man aber nicht jeden Weinberg unter polizeiliche Aufsicht, welche die genaue Befolgung dieser behördlichen Massnahmen überwachen sollte, stellen konnte, und es einerseits in der menschlichen Natur begründet ist, auf ihren Vorteil bedacht zu sein, andererseits die erlassenen Vorschriften der Behörden als übertrieben ängstlich ansah, so war eine nennenswerte Besserung nicht zu verzeichnen. Man trat daher dem Gedanken, die Verwendung arsenhaltiger Bekämpfungsmittel nun grundsätzlich zu verbieten, ernstlich näher, und von dem Reichsgesundheitsamt in Verbindung mit dem Reichsministerium des Innern wurde darauf gedrungen, dass Moste und Weine mit einem erheblichen Arsengehalt nicht geduldet werden könnten. Bei dieser grundsätzlichen Einstellung der obersten Reichsbehörden wurde die Frage, zumal da die weinbautreibenden Kreise in der bestimmtesten Form erklärten, auf die Anwendung der arsenhaltigen Bekämpfungsmittel nicht verzichten zu können, brennend, ob nicht die Chemie als Retter in der Not etwaiges infolge der Bespritzung in den Most und Wein gelangtes Arsen entfernen könne, ohne dass Farbe, Geschmack, Blume und die Feinheiten des Weines ungünstig beeinflusst würden.

Am nächsten für den Chemiker lag der Weg, das Arsen mittels Schwefelwasserstoffs aus dem Weine zu entfernen. Für den Fernstehenden mutet dieses Mittel etwas barbarisch an, aber für den Weinchemiker, dem doch häufiger Weine mit Böckser, dem typischen Geschmack und Geruch nach Schwefelwasserstoff, begegnen und der diesen Weinefehler durch entsprechende Kellerbehandlung zu beheben weiss, hatte dieser Gedanke zunächst nichts Abschreckendes. Auch wir stellten unter zahlreichen anderen Versuchen, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, eine Versuchsreihe in dieser Richtung an und fanden, dass bei Anwendung von doppelt gereinigtem kristallinischem Natriumsulfid  $\text{Na}_2\text{S} + 9 \text{H}_2\text{O}$ , und nach dem Abfiltrieren der ausgeschiedenen Sulfide und nochmaliger Behandlung des Filtrates mit einer Mischung von Eisenhydroxyd und Aluminiumhydroxyd das Arsen restlos entfernt wurde. Der Wein war zwar etwas schwach hochfarben und zeigte zuerst geschmacklich einen Ton nach Böckser, der sich aber durch Lüften entfernen liess. Wenngleich hiernach dieser Laboratoriumsversuch ein sehr günstiges Ergebnis hatte und in Frankreich die Behandlung des Weines mit Schwefelwasserstoff unter die erlaubte Kellerbehandlung fällt, so hatten wir doch nicht den Mut, einen Grossversuch unter den Verhältnissen der Praxis in Angriff zu nehmen, denn es ist ein grosser Unterschied, einen Liter Wein unter den Hilfsmitteln des Labo-



ratoriums zu entlüften oder in dem geschlossenen Gebinde eines Qualitätsweines in einem Keller den Schwefelwasserstoff durch wiederholtes Durchpumpen von Luft zu verdrängen. Auch würde die Praxis, wenn sie die Entwicklung des Schwefelwasserstoffes bei dieser Methode, das Arsen zu entfernen, im Keller beobachten und mit ihren Sinnen aufnehmen würde, sich mit diesem Verfahren, selbst wenn es gelingen sollte, den Schwefelwasserstoff wieder restlos zu entfernen, nur schwer befreunden. Ausserdem fühlten wir uns auch finanziell und körperlich nicht stark genug, beim Missglücken dieses Grossversuches das behandelte Fuder Wein zu erwerben und zu konsumieren. Immerhin stand als letzter Notbehelf dieser Ausweg offen.

Während wir noch mit derartigen Versuchen, über die in den Niederschriften des Reichsausschusses für Weinforschung wiederholt berichtet ist, beschäftigt waren, teilten Bleyer und Diemair mit, dass sie mit der Filtration arsenhaltiger Getränke über geeignete poröse filternde Massen, welche mit Eisenhydroxyd, Eisenoxyd oder Manganoxyd beschickt waren, glänzende Erfolge erzielt hätten und dass es ihnen auf diese Weise gelungen sei, den Arsengehalt der behandelten Getränke auf ein Minimum herabzudrücken. Bereits Bunsen hatte schon vor mehr denn hundert Jahren in dem Antidotum arsenici, dessen wirksamer Bestandteil Eisenhydroxyd ist, ein Gegenmittel bei Vergiftungen mit Arsenik gefunden und dieses als Heilmittel in die Arzneikunde eingeführt. Auch wir hatten schon im Frühjahr 1935 auf Grund von Besprechungen mit Chemikern der I.G.-Farben versucht, das Arsen mit Eisenhydroxyd auszufällen, aber diesen Weg nicht weiter verfolgt, da sich zu grosse Mengen Eisen im Weine lösten und eine sehr starke Schönung mit Ferrocyankalium dann erforderlich war, um wiederum das gelöste Eisen zu entfernen. Auf Grund der günstigen Ergebnisse von Bleyer und Diemair griffen wir diese Versuche im Herbst 1935 mit allem Nachdruck erneut auf und unterwarfen eine Anzahl Eisenoxyde des Handels auf ihre Fällbarkeit des Arsens. Von den geprüften Präparaten wählten wir zur Anstellung weiterer Versuche das wirksamste, das Eisenoxyd Merck Nr. 3907 aus, da wir bei der Behandlung mit diesem Präparat in einem Versuchswein, den wir für diesen Zweck in dem Arsengehalt auf 13,5 mg Arsen im Liter gestellt hatten, nach einer Einwirkungs-dauer von 24 Stunden den Arsengehalt auf 1,2 mg im Liter herunterdrücken konnten. Dieses günstige Ergebnis ermutigte uns zur Anstellung eines grösseren Versuches, den wir in einer Korbflasche von 15 Liter Inhalt anstellten und bei dem es uns gelang, nach häufigem Umschütteln nach 2 Tagen den Arsengehalt bis auf 0,8 mg im Liter herunterzusetzen. Nach diesem Befund war der Weg frei für Grossversuche, die wir als erste Anstalt, und zwar an der Mosel durchführten. Für diese Grossversuche verwandten wir aber nicht mehr das Eisenoxyd Merck, da dieses im Weine nicht völlig unlöslich war, sondern arbeiteten mit einem Eisenoxyd der I.G.-Farben, welches unter dem Namen Prestal uns angeboten war und

welches nach einer Prüfung der Lehranstalt in Geisenheim im Weine unlöslich sein sollte. Wie unsere Nachprüfung ergab, war diese Angabe zutreffend. Inzwischen hat auch die Firma Merck ein Eisenoxyd hergestellt, welches ebenfalls im Weine unlöslich ist. Diesen ersten Grossversuch führten wir in der Weise aus, dass wir nach Gutdünken dem Fuder mehrere Kilo Prestal zusetzten und jedes Kilo in einem Mörser mit Wein fein verrieben, dann in eine Stütze gaben und mit 8 Liter Wein wiederholt umstützten. Die fein verteilte Mischung wurde dann dem Weine zugegeben und der Wein mit der Schlagkette an drei Tagen nacheinander gründlich zwecks Aufrührung des Prestals und Durchmischung des Weines durchgearbeitet. An jedem Morgen kontrollierten wir durch eine Untersuchung das Ergebnis und konnten feststellen, dass bereits nach einem Tage der Arsengehalt sehr stark herabgesetzt war und am vierten Tage nur noch in verschwindend geringer Menge festzustellen war. Wir haben dann im Laufe des Jahres 1936 über 300 Gebinde rotgeschönt. Der Name Rotschönung wurde seinerzeit geprägt, da die rote Farbe des Eisenoxyds dieser Schönung ihren Stempel aufdrückt. Der geringste Arsengehalt, den wir durch die Schönung erreichten, betrug 0,08 mg im Liter. Unter diesen rotgeschönten Weinen befanden sich nicht nur kleine Konsumweine, sondern Auslesen und Beerenauslesen allererster Güte.

Grundsätzlich kann gesagt werden, dass am ersten Tage der Rotschönung die grösste Menge des Arsens ausgeschieden wird und dass die Rotschönung um so eher durchgreift, je vergorener der Wein ist und je weniger Zucker er infolgedessen enthält. Es scheint, dass die Berührung des Prestals mit einem dünnen Wein, der sich gut durcharbeiten lässt, eher vonstatten geht, als bei einem noch unvergorenen, Zucker enthaltenden und daher dicken Wein (Auslese, Beerenauslese). Bei diesem hat es sich verschiedentlich herausgestellt, dass noch eine Nachschönung erforderlich war, weil die zuerst zugegebene Menge Prestal zu gering war. Um allen Verhältnissen gerecht zu werden, haben wir auf Grund der gesammelten Erfahrungen eine Formel zur Rotschönungsberechnung aufgestellt, die auch bei sehr zuckerreichen Weinen zum Ziele führt. Bei zuckerarmen Weinen wird allerdings die nach dieser Formel berechnete Menge Prestal nicht immer notwendig sein, doch fällt dieser Umstand nicht weiter ins Gewicht, da Prestal im Weine unlöslich ist. Diese Formel geht von der Annahme aus, dass 0,5 mg im Liter As in dem rotgeschönten Weine verbleiben können und zur Fällung von 1 mg As im Liter 0,8 g Prestal erforderlich sind. Danach ergibt sich nachstehende Formel: 
$$\frac{(a-0,5) \cdot b}{1000} \cdot 0,8 = x,$$
 worin bedeuten: a = mg As im Liter vor der Schönung, b = Liter Wein (Fass-eiche), x = kg Prestal.

Für die Rotschönung geben wir den betreffenden Betrieben nachstehende Gebrauchsanweisung in die Hand:



*Rotschönung.*

Die Rotschönung verfolgt den Zweck, das Arsen aus dem Wein oder Most ohne jede geschmackliche Beeinflussung desselben zu entfernen. Das anzuwendende Mittel wird von den I. G.-Farben, Pflanzenschutzabteilung in Höchst oder von der Chemischen Fabrik E. Merk in Darmstadt hergestellt. Beide Mittel sind einander gleichwertig, sie können direkt von den genannten Werken bezogen werden, doch sind auch wir bereit, diese Mittel zum Selbstkostenpreis zur Verfügung zu stellen. Die Kosten eines Kilos Rotschönungsmittel belaufen sich auf 4.— RM. Die Rotschönung ist gesetzlich noch nicht zugelassen, sondern muss durch den zuständigen Herrn Regierungspräsidenten genehmigt werden. Auf Wunsch wird ein dementprechender Antrag direkt von uns gestellt.

Vor Ausführung der Rotschönung muss der Arsengehalt des Weines festgestellt werden, da sich nach der Höhe des Arsengehaltes die Menge des anzuwendenden Mittels richtet.

Zwecks Durchführung der Rotschönung wird eine Stütze etwa zu  $\frac{3}{4}$  mit dem zu schönenden Weine gefüllt. Von dem übersandten Schönungsmittel wird jedesmal eine Packung in eine zweite leere Stütze gegeben und mit dem Wein aus der andern Stütze mittels Schlagbesen gründlich durchmischt, alsdann wird der Rest des Weines zugegeben und der Inhalt mehrere Male hintereinander in hohem Strahl umgestützt, bis eine innige Mischung des Schönungsmittels mit dem Wein eingetreten ist. Man giesst dann die Rotschönungsmischung in das zu schönende Gebinde und rührt, nachdem sämtliche Packungen in der gleichen Weise gemischt und in das Fass geschüttet sind, den Wein im Fass mit einer Schlagkette oder einem Schlageisen gründlich um. Bei grösseren Gebinden als ein Fuder oder Stückfass muss der Wein mit Hilfe einer Pumpe umgepumpt werden. Da die Rotschönung im Wein unlöslich ist und sich gleich absetzt, ist es erforderlich, an drei bis vier Tagen *jeden* Morgen und *jeden* Abend den Wein nochmals mit der Schlagkette mehrere Minuten lang gründlich durchzurühren. Der Erfolg der Rotschönung ist von der genauen Ausführung dieses Umrührens abhängig. Man lässt dann den Wein über Nacht absetzen und schickt uns am folgenden Morgen eine unfiltrierte Probe zu, damit durch eine Nachuntersuchung festgestellt wird, ob die Rotschönung nach Vorschrift durchgeführt ist.

Der Wein kann, sobald von uns die Bestätigung einer sachgemässen Rotschönung eingegangen ist, durch E. K.-Schichten oder Schichten Nr. 5 der Firma Seitz abfiltriert werden. Sollte der Wein noch einer Blauschönung bedürfen, so kann diese nach Beendigung der Rotschönung in Angriff genommen werden, ohne dass es erforderlich ist, den Wein vorher von der Rotschönung abzufiltrieren. Man kann also die Rotschönung und die Blauschönung in einem Gang nacheinander durchführen.

Eine Kennzeichnung des rotgeschönten Weines ist nicht erforderlich.



Das Schönungsmittel ist im Wein vollkommen unlöslich; sofern der Wein nicht schon vor der Rotschönung Eisen enthalten sollte, nimmt er also durch die Rotschönung kein Eisen auf.

Wir haben dieses Verfahren, um das Wort Entarsenierung in der Öffentlichkeit zu vermeiden, als *Rotschönung nach Bunsen* für die Praxis benannt, da dieser grosse Lehrmeister der Chemie zuerst die Eigenschaft des Eisenoxydes, Arsen zu absorbieren, erkannt und diese Methode zur Abscheidung des Arsens schon vor mehr denn hundert Jahren bekanntgegeben hat. Wie die Praxis die Rotschönung beurteilt, geht aus den nachstehenden Schreiben einer grossen Weingutsverwaltung und einer Weingrosshandlung, bei denen wir mehr als je 100 Gebinde rotgeschönt haben, hervor und die wir auszugsweise mitteilen.

Die Gutsverwaltung schreibt: Die Herbstversteigerungen sind wider Erwarten gut verlaufen. Wer nach diesen glänzenden Ergebnissen sich von seinem Vorurteil gegen die Rotschönung nicht freimachen kann und immer noch von ungünstiger Beeinflussung und geschmacklichen Nachteilen durch die vorgenommene Rotschönung spricht, dem ist nicht zu helfen.

Wir bestätigen Ihnen gern, dass wir bei der grossen Zahl der durchgeführten Rotschönungen nicht nur bei kleinen, sondern auch bei mittleren und guten Qualitätsweinen durchweg die denkbar besten Resultate erzielten.

Da die Behandlung der Weine nach dem angegebenen Verfahren reichlich umständlich und sehr zeitraubend ist, auch das Spundloch der Fässer durch das viele Bearbeiten des Weines mit der Schlagkette leidet, ferner ein erneuter Abstich und eine weitere Filtration des Weines nach sich zieht, die ebenfalls mit einem abermaligen Zeitaufwand und sachlichen und persönlichen Ausgaben verbunden sind, so gingen wir schon im Frühjahr des Jahres 1936 mit dem Gedanken um, die Entarsenierung in Zukunft in ein möglichst frühes Stadium zu verlegen und die Entfernung des Arsens bereits beim Traubenmoste einzuleiten. Wir sagten uns, dass das häufige notwendige Umrühren nach der Behandlung mit dem Rotschönungsmittel sich beim Weine vielleicht erübrigen würde, wenn der Zusatz des Schönungsmittels bereits zu dem Zeitpunkte erfolge, in dem der Most in die stürmische Gärung eintritt, da dann die starke Entwicklung der Kohlensäure bei Vergären des Mostes ein viel intensiveres Durcheinandermischen verursache als das mühselige Durcharbeiten mit der Schlagkette. Falls diese Ueberlegung zutreffen sollte, würde weiterhin ein Abstich und eine Filtration entfallen, da man dann den vergorenen Wein in einem Gang von den Hefen und dem arsenhaltigen roten Trub abziehen könne.

Um diese Frage noch bis zum Herbst 1936 klären zu können, entschlossen wir uns mit Genehmigung der vorgesetzten Behörde, einen Weinberg mit Müller-Thurgau-Reben, die etwa 3—4 Wochen vor dem Riesling gelesen werden, zu Versuchszwecken nachhaltigst mit arsenhaltigen Mitteln zu spritzen, um einen recht arsenhaltigen Most zu gewinnen. Wir haben uns bei diesen Versuchen nicht an die erlassenen Vorschriften zu

halten brauchen, daher eine viel kräftigere Spritzbrühe angewandt, viel häufiger wie notwendig war, gespritzt und auch die Bespritzung bis Ende August ausgedehnt, da es ja bei diesem Versuche darauf ankam, den Most möglichst mit Arsen anzureichern. Diese Absicht ist uns auch geglückt. Der anfangs Oktober gelesene Most hatte einen Arsengehalt von 23,3 mg im Liter, war also ein sehr geeignetes Versuchsobjekt. Wir lagerten eine Korbflasche dieses Mostes als Vorversuch in einem geheizten Raum und setzten dann am 9. Oktober abends 7 Uhr, als die stürmische Gärung eintrat, die übliche Menge Prestal, nachdem sie mit einem Teile des Mostes aufgeschlämmt war, hinzu. Infolge der sehr lebhaften Kohlensäureentwicklung kam der Most überhaupt nicht zur Ruhe und die Rotschönung wurde infolgedessen unaufhörlich durch den Most bewegt. Am 10. Oktober morgens 9 Uhr, also nach rund 14 Stunden zogen wir eine Probe des Mostes und prüften seinen Arsengehalt, der jetzt nur noch 1,4 mg im Liter betrug. Dieses Ergebnis übertraf unsere kühnsten Erwartungen, besonders deshalb, weil wir mit einem so schnellen Erfolg der Entarsenierung nicht gerechnet haben. Nach diesem Vorversuch haben wir dann den ganzen Most rotgeschönt und die Rotschönung erst im Zeitpunkt der stürmischen Gärung durchgeführt. Der Most blieb dann sich selbst überlassen, und die Kohlensäure wirbelte mühelos und andauernd die Rotschönung so gründlich durch den Most, wie es mit Menschenhand nie zu erreichen gewesen wäre, sodass mit Ende der stürmischen Gärung, also nach ganz kurzer Zeit, der Most so gut wie arsenfrei war. Wir haben dann im Herbst bei einer grösseren Anzahl von Gebinden die Rotschönung nur während der stürmischen Gärung durchgeführt.

Trotz des zweifellos befriedigenden Erfolges waren wir aber mit dieser Lösung noch nicht zufrieden. Sie konnte keine endgültige sein, da sie den Nachteil hatte, dass die Rotschönung der Weine auf einen ganz kurzen Zeitraum zusammengedrängt wurde. Auch das besteingerichtete Laboratorium und die tüchtigsten, auf Massenarsenuntersuchungen eingearbeiteten Chemiker konnten unmöglich in den paar Tagen der stürmischen Gärung, falls die Rotschönung einmal allgemeiner zur Anwendung gelangen sollte, sei es auch nur aus Vorsicht, die eingehenden Moste auf Arsen prüfen und danach die Menge des zuzusetzenden Prestals mit Sicherheit berechnen. Bei dem hohen Preise für Prestal oder Eisenoxyd Merk, das Kilo zu 4.— RM., fiel dieser Umstand aber finanziell stark ins Gewicht. Man war überhaupt genötigt, da man nicht mit Sicherheit berechnen konnte, wieviel Arsen der Most von selbst durch Bildung von Schwefelwasserstoff bei der Gärung zur Abscheidung bringen würde, grössere Mengen an Prestal aus Vorsicht zuzusetzen, als vielleicht bei einer Schönung von Wein erforderlich gewesen wäre. Wenn auch erfahrungsgemäss etwa die Hälfte des im Moste enthaltenen Arsens bei der Gärung ausgeschieden wird, so war doch dieser Faktor zu unsicher, um auf ihn die Menge des Rotschönungsmittels aufzubauen. Dann wirkte sich die Gegenwart grösserer Mengen an Eisen-



oxyd wegen der Schwere dieser Metallverbindung auf die Gärung hemmend aus. Wir sagten uns daher, was die bei der Gärung entwickelte natürliche Kohlensäure kann, wird die künstliche Kohlensäure wohl auch leisten können. Selbstverständlich durfte dann die Kohlensäure nicht unten beim Zapfhahn durch ein gewöhnliches Rohr eingeleitet werden, da sie in diesem Falle auf dem nächsten Wege wieder zu entweichen sucht und aus dem Spundloch ausströmt, mithin nur eine ganz engbegrenzte Flüssigkeitssäule in dem zu schönenden Fass in Bewegung setzt, in dieser das Schönungsmittel mit dem Weine durcheinanderwirbelt und vorwiegend nur diese Flüssigkeitssäule entarseniert, sondern es musste dahin getrachtet werden, die Kohlensäure möglichst gleichmässig am Boden des Fasses zu verteilen, damit eine gründliche Durchmischung des gesamten Fassinhaltes erfolgt. Zur Vorprüfung, ob unsere Ueberlegung erfolgversprechend sein würde, stellten wir nachstehenden Laboratoriumsversuch an:

Wir stellten einen Liter eines Mostes auf einen Arsengehalt von rund 9 mg im Liter, schönten ihn mit 10 Gramm Prestal und leiteten dreimal eine Viertelstunde lang in Zwischenräumen Kohlensäure aus einer Bombe mittels eines Spritzkopfes, der bis auf den Boden des Versuchskolbens führte und eine feine und gleichmässige Verteilung der Kohlensäure verbürgte, ein. Nach drei Tagen bestimmten wir den Arsengehalt, der jetzt auf etwas über 1 mg im Liter herabgedrückt war. Da der Ausfall des Laboratoriumsversuches die Richtigkeit unserer Ueberlegungen bestätigte, gingen wir daran, einen Kohlensäureverteilungsapparat für die Entarsenierung im Grossen zu entwerfen.

Der Apparat besteht aus einem verzinnten Abfüllhahn, durch den eine verzinnte, mit einer Marke versehene Röhre mit mehreren feinen Löchern zum Ausströmen der Kohlensäure bis an den gegenüberliegenden Boden des Fasses führt. Zum Gebrauch wird der verschlossene Hahn ins Fass geschlagen, die Röhre zur Einleitung der Kohlensäure in den Hahn bis zur Marke eingeschoben und an die Kohlensäurebombe angeschlossen. Während gleichzeitig der Hahn geöffnet und die Röhre bis zum Ende des Fasses durchgestossen wird, wird etwa 5 Minuten lang Kohlensäure eingeleitet. Nachdem der Wein in lebhafte Bewegung geraten ist, wird aufgeschlämmtes Prestal in Zwischenräumen ins Fass gegeben und durch das ausströmende Kohlensäuregas wird eine gründliche und unaufhörliche Durchmischung des mit Prestal geschönten Weines erreicht. Nach etwa 20 Minuten ist bei Weinen, da diese gegenüber dem Traubensüssmost wenig Zucker enthalten, die Entarsenierung vollendet. Die Röhre wird dann bis zur Marke wieder aus dem Hahn gezogen und nachdem Letzterer geschlossen ist, wird die Kohlensäurezufuhr abgestellt und die Röhre vollends aus dem Hahn entfernt. Die Kohlensäurezuleitungsröhre lässt sich in dem Hahn leicht nach allen Seiten drehen, sodass die Kohlensäure sich am Boden des Fasses nach allen Richtungen verteilen muss und daher jeder  $\text{cm}^3$  des Weines von der Kohlensäure erfasst und in Bewegung gesetzt wird. Der Wein wird dann,



nachdem durch chemische Untersuchung der Erfolg der Rotschönung feststeht, durch K-Schichten 5 abfiltriert. Wir haben nach diesem Verfahren Hunderte von Weinen rotgeschönt, ohne die geringsten Schwierigkeiten zu finden. Die Befürchtung, dass durch das Einleiten von Kohlensäure der Wein an Kohlensäure angereichert und spritzig werden könnte, ist gegenstandslos, da durch das spätere Filtrieren die Kohlensäure entfernt wird. Dieser Apparat eignet sich nicht nur für die Rotschönung, sondern für alle Zwecke, bei denen eine gründliche Durchmischung eines Fassinhaltes erforderlich ist. Man kann im letzteren Falle an Stelle von Kohlensäure auch durch Pressluft ein Aufwühlen und Durchmischen des Weines in einigen Minuten herbeiführen. Mit der Verwendung dieses Apparates hat sich infolge der viel gründlicheren Durchmischung als mit der Schlagkette weiter der Vorteil ergeben, dass die Prestalmengen, die wir bisher für die Rotschönung verwandt haben, wesentlich herabgesetzt werden konnten. Es könnte nun der Einwand auftauchen, dass durch die Behandlung mit Kohlensäure ein Teil der Bukettstoffe sich verflüchtige und von dem durchströmenden Gase mit fortgerissen würde. Abgesehen davon, dass die Bukettstoffe mit Kohlensäure nicht so leicht flüchtig sind, da sonst kein Wein nach der stundenlangen stürmischen Gärung im Herbst, der gegenüber die kurze Zeitdauer des Einleitens von künstlicher Kohlensäure bei der Rotschönung kaum ins Gewicht fällt, noch einen Bukettstoff mehr enthalten würde, so ist uns auch von erstklassigen Weingütern versichert worden, dass nach unserer Behandlung die Weine sich viel feiner entwickelt hätten als nach dem sechsmaligen Aufschlagen mit der Schlagkette.

Wir haben dann weiter geprüft, ob sich nicht die Entsäuerung eines Weines mit der Rotschönung verbinden und die bei dem Entsäuern freiwerdende Kohlensäure nutzbar verwerten lasse. Der 1936er Jahrgang mit seinen hohen Säurewerten war für die Anstellung eines solchen Versuches besonders geeignet. Wir führten den Versuch in der Weise durch, dass wir in eine Stütze dem Weine ein halbes Kilo kohlensauren Kalk zusetzten und sobald die Kohlensäureentwicklung einsetzte, ein Kilo Prestal beifügten. Nach mehrmaligem Umstützen füllten wir den Inhalt der Stütze ins Fass und wiederholten diesen Vorgang so lange, bis sämtlicher kohlensaurer Kalk verbraucht war. Wenn auch nicht in der gleich lebhaften Weise wie bei Einleiten der künstlichen Kohlensäure, so war doch auch in diesem Falle die Wirkung der aus dem kohlensauren Kalk entwickelten Kohlensäure unverkennbar und trug zur Beschleunigung der Entarsenierung bei. Es bestehen also jedenfalls grundsätzlich gegen die gleichzeitige Vornahme der Rotschönung und Entsäuerung keine Bedenken, sie hat sich im Gegenteil als äusserst vorteilhaft und verbilligend herausgestellt.

Schliesslich prüften wir auch, ob an Stelle der gasförmigen Kohlensäure derselbe Erfolg mittels Kohlensäureeis erzielt werden könnte. Da sich Kohlensäureeis nicht in der gleichen Weise in einem Fasse verteilen lässt wie die gasförmige Kohlensäure, empfiehlt sich die Verwendung von

Kohlensäureeis nicht, auf jeden Fall stellt sie gegenüber der Verwendung gasförmiger Kohlensäure keinen Vorteil dar.

Die Entarsenierung von Süssmosten gestaltet sich, sofern nicht abnorm hohe Mengen von Arsen vorliegen, ohne grössere Schwierigkeiten. Allerdings muss bei Süssmost besonders vorsichtig und gründlich gearbeitet werden. Im Gegensatz zu der Rotschönung im Wein, bei dem infolge seiner dünnen und leichtflüssigen Beschaffenheit sich mühelos eine Durchmischung mit dem Eisenoxyd erreichen lässt, besteht beim Most die Gefahr eines Zusammenballens des Eisenoxyds, sodass sich die Wirksamkeit des Prestals nur auf einen Teil des Süssmostes beschränkt und nicht der Gesamtflüssigkeit sich mitteilt. Die ganze Kunst der Rotschönung bei Süssmost besteht also ausschliesslich darin, eine feine Verteilung des Eisenoxyds im Süssmost herbeizuführen. Man kann das auch dadurch erreichen, dass man den Süssmost auf etwa 30—40° erwärmt, wodurch er leichtflüssiger und infolgedessen der Absorptionsfähigkeit des Prestals zugänglicher wird. Man lässt den Most dann etwa 2 Stunden auf dieser Temperatur stehen und kühlt dann stark ab. Die Mengen an Prestal, derer man zum Rotschönen von Most bedarf, betragen je nach dem Zuckergehalt des Mostes das Zweibis Dreifache wie beim Rotschönen des Weines. Bei Traubensüssmost stellen wir folgende Gleichung auf:  $\frac{(a-1) \cdot b}{1000} \cdot 3 = x$ .

Wir sind dabei von der Voraussetzung ausgegangen, dass ein mg As in 1 Liter Traubensüssmost verbleiben kann, da von Traubensüssmost nicht so grosse Mengen hintereinander getrunken werden können wie von Wein, und Traubensüssmost meist mit Wasser verdünnt getrunken wird. Nach unseren Erfahrungen wird man vorsichtshalber damit rechnen müssen, dass bei Traubensüssmost wegen seines hohen Zuckergehaltes zur Fällung von 1 mg/l As 3 g Prestal erforderlich sind.

Es bedeuten auch hier  $a = \text{mg As im Liter vor der Schönung,}$   
 $b = \text{Literzahl Traubensüssmost (Fasseiche),}$   
 $x = \text{Kilogramm benötigtes Prestal.}$

Die Rotschönung lässt sich beim Most auch im Tank durchführen, sofern derselbe senkrecht steht. Man entnimmt dann an der tiefsten Stelle, nachdem dem Tank die erforderliche aufgeschlämmte Menge Prestal zugesetzt war, den Saft und pumpt ihn mit einer grossen elektrischen Pumpe an der höchsten Stelle durch einen Füllhahn wieder ein. Der Füllhahn ist unten geschlossen, an der Seite aber offen, und der Strahl mit seinem grossen Druck bringt den ganzen Saft in lebhafte Bewegung und sorgt so für eine gründliche Durchmischung des gesamten Tankinhaltes.

Als letzter Punkt, der noch zu klären war, blieb die Verwendung des bei der Rotschönung anfallenden roten Trubes, in dem das gesamte Arsen eines Gebindes enthalten war, übrig. In diesem Trube befinden sich immer noch gewisse Anteile des geschönten Weines, die zum Abbrennen Verwertung finden konnten. Wenn auch nicht anzunehmen war, dass sich in



dem gewonnenen Brand Arsen vorfinden würde, haben wir es doch der Sicherheit halber für zweckmässig gehalten, den Brand aus diesem Trub auf Arsen zu prüfen und dessen Abwesenheit festgestellt. Der in der Brennbhase sich noch befindende rote Rückstand muss selbstverständlich vernichtet werden.

Abschliessend können wir jetzt mit aller Bestimmtheit behaupten, dass wir in der Rotschönung ein ganz sicheres und nie versagendes Mittel in der Kellerwirtschaft besitzen, um einem Wein oder Most etwa durch die Bespritzung in diesen gelangtes Arsen zu entziehen. Mittels des Kohlensäureverfahrens lässt sich die Entfernung des Arsens in ganz kurzer Zeit, noch nicht einer Stunde, und auf höchst elegante Weise durchführen, ohne dass der behandelte Wein, und sei er auch von der allerersten Qualität eine Einbusse an Körper, Farbe, Geschmack und Blume, kurz an allen Feinheiten, dieses edelsten Getränkes erleidet.

In der Diskussion bespricht *Werder* die in der Schweiz herrschenden Anschauungen gegenüber dieser Weinbehandlungsart.

Nun hält *W. Ritter*, Liebefeld-Bern, sein Referat über

### **Das Schäumen der Fette, speziell der Butter, beim Backen.**

#### *1. Anlass der Untersuchung.*

Die Beanstandung eines Postens eingesottener Butter durch die Fettindustrie mit der Begründung, die betreffende Ware lasse sich nicht anderem Fett zumischen, da das Gemisch beim Herstellen von Pommes frites stark schäume, war für uns der äussere Anlass, uns auch etwas mit diesem Problem zu befassen. Dazu kommt, dass wir in der uns zugänglichen Literatur über Fette und Oele keinen Anhaltspunkt über die Ursachen dieser unerwünschten Erscheinung bekommen konnten. Es wird wohl gelegentlich in den Handbüchern darauf hingewiesen, dass Back- und Bratöle nicht schäumen dürften, aber eingehendere Darstellungen des Sachverhaltes fehlen<sup>1)</sup>. Auch in den Kochbüchern findet sich meist nur der Vermerk, dass sich eingesottene Butter für den genannten Zweck nicht eigne, da sie Schaumbildung verursache. Aus diesem Grunde konnte vermutet werden, dass sich aus der Ergründung der Ursachen des Schäumens beim Backen mit Butter auch einige Tatsachen ergeben würden, die für die Kenntniss der eingesottenen Butter als solcher von Interesse sind.

#### *2. Die Untersuchungsmethode.*

Die angewendete Methodik war sehr einfach. Da es natürlich nicht möglich war, mit jedem Fettmuster eine Portion Pommes frites herzustellen, wurde zuerst so vorgegangen, dass einige Stängelchen frisch geschälter roher Kartoffel auf einen Faden aufgezogen und in ein Bechergläschen mit heisser eingesottener Butter oder heissem Oel eingehängt wurden. Durch die starke Verdampfung des Wassers aus den Kartoffeln im heissen Fett entstand dann ein lebhaftes Sieden oder aber ein rasch bis zum Rand des Gläschens steigen-



der Schaum. Später wurde nur mehr ein einziges Stücklein Kartoffel in einem Reagensglas verwendet, und schliesslich konnte überhaupt auf den Gebrauch von Kartoffeln verzichtet werden. Ich benützte hierbei jeweils ein Stücklein nasses, zusammengefaltetes Filtrierpapier, das vorher durch Ausdrücken vom grössten Teil des eingeschlossenen Wassers befreit worden war.

Wesentlich bei diesen Versuchen ist vor allem, dass im heissen Fett Wasserdampf entwickelt wird. Es geht aber nicht gut, einfach tropfenweise oder sogar in grösseren Mengen Wasser in das Fett zu geben, da in diesem Falle keine gleichmässige Verdampfung eintritt. Fett, das Wasser in grober Verteilung enthält, lässt dieses Wasser unter Knistern oder Knallen, Spritzen und Zischen entweichen, sodass leicht der ganze Inhalt des Reagensglases herausgeschleudert wird. Damit eine gleichmässige Verdampfung eintritt, muss das Wasser entweder sehr fein im Fett emulgiert sein oder aber es muss sonst fein verteilt sein, wie dies für Wasser, das sich in rohen Kartoffeln oder in ausgepresstem, nassem Filtrierpapier befindet, zutrifft.

Bei den ersten Versuchen mit rohen Kartoffeln in Bechergläsern wurden die Bedingungen der Praxis auch in bezug auf die Innehaltung der Temperatur möglichst genau beachtet. Die beste Bräunung der Kartoffeln soll dadurch erhalten werden, dass zwei Fettbäder benützt werden. Durch die lebhafte Verdampfung des Wassers aus den Kartoffeln sinkt die anfänglich ca. 160—180° C. betragende Temperatur des Oel- oder Fettbades relativ rasch, worauf die Kartoffeln herausgenommen und in ein zweites, heisses Oel gegeben oder aber das erste rasch wieder aufgeheizt werden soll.

Für unsere Zwecke genügt es aber vollständig, wenn man von kaltem Fett ausgeht und dieses in Gegenwart des nassen Filtrierpapiers erwärmt. Es beginnt dann bei Temperaturen oberhalb 100° C. die Entwicklung von Wasserdampf in feinen Bläschen. Dieser entweicht bei nicht schäumendem Oel oder Fett unter lebhaftem Sieden, wobei sich das Niveau des Oels nicht hebt, bei schäumendem Oel aber bleiben die Bläschen bestehen und bilden einen mehr oder weniger feinblasigen, mehr oder weniger voluminösen, haltbaren oder rasch wieder zerfallenden Schaum.

### 3. Die Ursache des Schäumens.

Nach den bisherigen Erfahrungen mit eingesottener Butter liess sich ohne weiteres erwarten, dass das Schäumen der eingesottenen Butter beim Braten von Kartoffeln im «schwimmenden» Fett irgendwie mit dem Gehalt an Phosphatiden zusammenhängen könnte<sup>2)</sup>.

Durch Auflösen kleiner Mengen von Ei- oder Pflanzenlecithin in Oliven- oder Arachidöl ergab sich ein starkes Schäumen der sonst nicht schäumenden Oele beim Erhitzen mit Kartoffeln oder nassem Filtrierpapier. Den gleichen Effekt brachte auch Buttereinsiederückstand<sup>10)</sup>, der in der Wärme einige Zeit mit dem zu untersuchenden Fett oder Oel erhitzt worden war,

hervor. Es entstand in diesen Fällen jeweils ein sehr dichter, feinblasiger und haltbarer Schaum, der das ganze Reagensglas erfüllte.

Ging aus diesen einfachen Versuchen hervor, dass bei Gegenwart von freiem Lecithin in einem lecithinfreien Fett bei der Entwicklung von Wasserdampf die Bildung eines haltbaren Schaumes erreicht werden konnte, so waren nun noch die speziellen Verhältnisse bei der eingesottenen Butter zu untersuchen.

Einige Proben von eingesottener Butter ergaben bei der Prüfung mit Kartoffeln eine zwar nicht sehr starke, aber immerhin deutliche Schaumbildung. Eine Probe von stark brauner, eingesottener Butter gab einen sehr intensiven, lange haltbaren, feinblasigen Schaum, wenn sie mit Kartoffeln oder nassem Filtrierpapier erhitzt wurde.

Zur Prüfung des Verhaltens phosphatidfreien Butterfettes wurde auch bei niedriger Temperatur durch Ausschmelzen gewonnenes Butterfett geprüft. Es zeigte sich, dass dieses nach unseren Untersuchungen phosphatidfreie Fett<sup>2)</sup> beim Erhitzen mit rohen Kartoffeln oder nassem Filtrierpapier auch keinerlei Schäumen zeigte, sondern der Wasserdampf entwich unter ruhigem Sieden.

Wurde dagegen solches Fett mit Pflanzen-, Ei- oder Milchlecithin oder mit Buttereinsiederückstand (Ankenrume, Ankendrusen oder Lüren) versetzt, dann folgte wiederum starke Schaumbildung beim Erhitzen mit Kartoffeln oder nassem Filtrierpapier.

Es geht aus diesen Beobachtungen hervor, dass wenigstens eine Ursache des Schäumens von eingesottener Butter oder eventuell anderen Fetten oder Oelen im Gehalt an Phosphatiden zu suchen ist. Wie diese im einzelnen Falle in das Fett kommen können, wurde nicht weiter untersucht.

#### *4. Das Verhalten des Phosphatids in der eingesottenen Butter.*

Es wurde schon früher gelegentlich der Untersuchung der Vorgänge beim Einsieden der Butter von Verfasser darauf hingewiesen, dass jedenfalls das Lecithin beim Einsieden eine Rolle spiele<sup>3)</sup>. Es betrifft dies die Beobachtung, dass während des Hauptteils des Einsiedens nur ein ruhiges Sieden ohne Schäumen stattfindet, dass aber beim Schluss des Einsiedeprozesses die weitere Wasserabgabe unter mehr oder weniger starker Schaumbildung stattfindet, was mit dem Uebergang von Phosphatid aus dem Einsiederückstand in das Fett in Beziehung gebracht wurde. Analogien hierzu besitzen wir bei der Margarine, der vielfach Phosphatid zugesetzt wird, damit das Wasser feiner verteilt wird. Aus diesem Grunde findet dann beim Erhitzen ein ruhiges Sieden unter leichtem Schäumen statt, anstatt eines Zischens und Spritzens, und ausserdem bräunt sich die Margarine dann beim stärkeren Erhitzen. In die gleiche Richtung weist auch die Bräunung des Einsiederückstandes, sowie die Bräunung des Fettes während des Einsiedens.

Ein lecithinhaltiges Butterfett lässt sich von einem lecithinfreien, abgesehen von der chemischen Bestimmung des Lecithins, auch durch das



Verhalten beim stärkeren Erhitzen unterscheiden. Lecithinfreies Butterfett wird hierbei schneeweiss, während phosphatidhaltiges Fett sich mehr oder weniger stark bräunt. Stärker bräunendes Fett gibt beim noch stärkeren Erhitzen plötzlich eine Koagulation des gelösten Lecithins, wobei sich dieses als flockige, rasch zusammenballende, dunkle Fällung ausscheidet<sup>4)</sup>.

Das Phosphatid in der Butter verhält sich verschieden. Ein Teil desselben scheidet sich meist beim Abkühlen des heissen Fettes als flockiger bis schleimiger Niederschlag wieder ab. Durch erneutes Erwärmen des Fettes kann es wieder in Lösung gebracht werden. Wird das Fett dann heiss durch Papier filtriert, so resultiert ein in der Wärme klares, beim Erkalten sich wieder trübendes und einen Bodensatz oder eine Suspension lieferndes Fett. Wird derartiges Fett einige Zeit bei 37° oder 42° C. gehalten und dann durch Papier filtriert, so erhält man vielfach ein praktisch lecithinfreies Fett. Gelegentlich aber ist das Lecithin im Fett so gelöst, dass es sich beim Abkühlen nicht mehr ausscheidet. Es ist dies speziell der Fall bei stark braunem Fett.

Wenn man ein im festen Zustand deutlich gebräunt erscheinendes Fett vorsichtig schmelzen lässt, dann scheidet sich oben das klare gelbe Fett und unten ein dunkler Bodensatz ab, der durch seine feine Verteilung im festen Zustand das ganze Fett bräunlich färbte. Es werden aber auch braune Butterfette gefunden, die beim Schmelzen ein braunes Fett liefern, das vollständig klar aussieht und auch durch Filtration durch Papier nicht gelb wird. Es sind dies dann Proben, die beim Erhitzen mit Kartoffeln oder nassem Filtrierpapier sehr stark schäumen und die auch beim Ueberhitzen eine starke Bräunung und hierauf eine dichte Fällung ergeben. Es scheint also, dass die Bräunung derartigen Fettes in erster Linie von gelöstem und sich beim Abkühlen nicht mehr ausscheidendem Lecithin herrührt. Dieses scheidet sich auch dann nicht aus, wenn das Fett erstarren gelassen, dann einige Zeit im Kühlschrank aufbewahrt und hierauf vorsichtig im Thermostaten bei 37° C. geschmolzen wird.

Man begegnet gelegentlich Proben von eingesottener Butter, die zwar das Lecithin nicht im gelösten Zustand, sondern ausgeschieden, aber in sehr grossen Mengen enthalten. Auch diese schäumen stark beim Verwenden zum Backen von Kartoffeln.

Schliesslich findet sich auch dann starkes Schäumen, wenn das Fett noch Einsiederückstand enthält, da dieser während des Erhitzens ständig noch Lecithin an das Fett abgibt<sup>10)</sup>. Aus diesem Grunde schäumt auch direkt eingesottene, nicht vom Rückstand befreite Butter sehr kräftig, wenn damit Backversuche angesetzt werden. Beim gewöhnlichen Einsieden hört das Schäumen mit der Zeit auf, da sich fast kein Dampf mehr entwickelt. Dieses setzt aber sofort sehr stark ein, wenn zu dem bereits fertig eingesottenen Butterfett wieder etwas Wasser oder ein Wasserdampf entwickelnder Körper, wie rohe Kartoffel, gegeben wird.



### 5. Die Entfernung des Phosphatids aus schäumender eingesottener Butter.

Da es gelegentlich erwünscht sein könnte, eine braune, phosphatidreiche eingesottene Butter wieder in eine gelbe, phosphatidarme Ware überzuführen, wurden einige Versuche angesetzt über die künstliche Entfernung des Lecithins aus der eingesottenen Butter.

In vielen Fällen kann dies ohne weiteres geschehen durch Filtration bei verhältnismässig niedriger Temperatur, z.B. bei 37° C. Zweckmässig ist es hierbei, das Fett vorher stark abzukühlen und nachher ganz vorsichtig wieder aufzuwärmen, wobei eine lokale Ueberhitzung vermieden werden muss.

Bei den vorhin beschriebenen braunen Fetten, die das Phosphatid klar gelöst enthalten, ist diese Art der Entfernung durch Filtration aber nicht möglich. Es musste daher nach einem anderen Verfahren gesucht werden.

Als solches kam in erster Linie in Frage die Verwendung von Adsorptionsmitteln. Bei einigen Versuchen mit Tierkohle ergab sich eine gewisse Wirksamkeit, doch hatte die Behandlung den Nachteil, dass nicht nur Lecithin, sondern auch gleichzeitig Butterfarbstoff adsorbiert wurde. Auf diese Weise ergab sich neben der Verminderung des Lecithingehaltes auch eine gewisse Bleichung des Butterfettes, die namentlich nach mehrmaliger Behandlung mit Knochenkohle deutlich in Erscheinung trat.

Andererseits liess sich der Gegenwert grösserer Lecithinmengen durch eine einmalige Behandlung mit Knochenkohle nicht alles Lecithin entfernen. Aus diesen Gründen wurde nach einer anderen Methode Ausschau gehalten.

Eine solche, die zu befriedigenden Resultaten führte, fand sich in der Behandlung des Butterfettes mit kleinen Mengen Wasser. Die hierbei auftretenden Erscheinungen sind folgende:

Es wird eine möglichst nicht über 1% der Fettmenge betragende Wassermenge zum geschmolzenen Fett gegeben und unter gutem Umrühren möglichst fein verteilt. Hierbei beobachtet man, dass sich das Wasser relativ leicht und schnell im Fett verteilt und kleine, noch mit blossen Auge erkennbare Kügelchen bildet. Die ganze Masse ist hierbei noch klar, das heisst, sowohl die Wasserkügelchen als auch die diese umschliessende Fettmasse sind noch durchsichtig. Nach wenigen Minuten aber wird das ganze System trüb und undurchsichtig. Es entsteht eine Trübung im Fett, die ganz ähnlich ist derjenigen bei der Abkühlung von heiss mit Wasser gesättigtem Fett, bei der sich das Wasser in feinsten Tröpfchen ausscheidet. Phosphatidfreies Butterfett ergibt keine gute Verteilung des Wassers und auch keine Trübung.

Wenn nun das mit Wasser behandelte Fett durch ein Papier filtriert wird, so geht es vollständig klar und reingelb durch, während auf dem Papier ein bräunlicher Belag zurückgehalten wird. Das angenehme Einsiedearoma bleibt hierbei dem Fett erhalten.

Auf diese Weise gewonnenes Fett ist frei von Lecithin, wie sich aus dem Fehlen von Schaumbildung bei der Erhitzung mit roher Kartoffel oder



nassem Filtrierpapier, aus dem Ausbleichen beim Ueberhitzen und auch aus der veränderten, nicht mehr braunen oder bräunlichen, sondern rein gelben Farbe ergibt.

Aus dem auf dem Filtrierpapier zurückbleibenden bräunlichen Rückstand lässt sich durch erneutes Behandeln mit Fett in der Wärme wieder das Phosphatid in das Fett überführen.

Bei den ersten Versuchen wurden nicht bloss geringe, unter 1% liegende Wassermengen verwendet, sondern grössere, bis zu 25% des Fettgewichtes betragende. Hierbei liess sich das Lecithin nicht so einfach durch Abfiltrieren gewinnen, sondern es musste eine Schichtentrennung vorgenommen werden. Wenn das Fett-Wasser-Gemisch zentrifugiert wurde, so liessen sich von oben nach unten mehrere Schichten erkennen, nämlich: klare oder trübe Fettschicht, gelegentlich mit etwas Schaum bedeckt, dann grobtropfige Emulsion, hierauf feine bräunliche Fällung, dann trübe Wasserschicht und zuunterst im Wasser bräunlicher Bodensatz.

Sehr oft, namentlich wenn zuerst in der Wärme gearbeitet wird, ist auch die Fettschicht durch sich ausscheidendes, vorher gelöstes Wasser stark getrübt. Zum Filtrieren muss zuerst das in grober Form vorhandene Wasser entfernt werden, da es sonst die Filtration des Fettes hindert. Bei richtiger Dosierung des Wassers hingegen entstehen keine Schwierigkeiten bei der Filtration.

Die Verwendung zu grosser Wassermengen hat weiterhin den Nachteil, dass ein Teil des Fettes im Wasser emulgiert wird und auf diese Weise mit in den Rückstand geht. Es wurde nicht weiter untersucht, ob hierbei die emulgierende Wirkung des Lecithins zur Auswirkung kommt, doch ist dies wahrscheinlich, da das Lecithin die Bildung von Oel- in Wasser-Emulsionen befördert.

Das angegebene Verfahren zur Entfernung des Lecithins aus eingesottener Butter beruht darauf, dass durch die Zugabe des Wassers das im wasserfreien Fett gelöste Lecithin dieses Wasser an sich zieht, aufnimmt und im hydratisierten Zustand im Fett unlöslich wird. Der genauere Mechanismus des Vorgangs wurde nicht untersucht, doch scheint es sich im wesentlichen um eine Quellung des vorher gelösten Lecithins zu handeln. Damit alles im Fett gelöste Lecithin mit dem zugesetzten Wasser in Berührung kommt, ist es wichtig, dass letzteres möglichst fein verteilt wird. Dies ist natürlich möglich durch feinste Emulgierung auf mechanischem Wege. Andererseits ist dies auch dadurch möglich, dass das Fett in der Hitze mit Wasser gesättigt wird, das sich dann bei der Abkühlung in unzähligen allerfeinsten Tröpfchen wieder ausscheidet. In diesem Falle kommt man mit recht wenig Wasser aus, wobei trotzdem das ganze im Fett enthaltene Lecithin mit dem Wasser in direkte Berührung kommt.

Es lässt sich keine genaue Vorschrift über die anzuwendende Wassermenge angeben, da diese sich naturgemäss nach der vorhandenen Lecithin-



menge richtet. Immerhin dürfte eine bis 0,5% des Fettgewichtes betragende Wasserquantität in den meisten Fällen das richtige treffen.

Das angegebene Verfahren zur Entfernung des Phosphatids aus der eingesottenen Butter entspricht in seiner Ausführung weitgehend der in der Raffination der Fette und Oele angewendeten neueren Methoden der sogenannten «Hydratation» der Schleimssubstanzen<sup>5)</sup>. Hierbei wird so vorgegangen, dass zur Entfernung der in den rohen Fetten und namentlich Oelen enthaltenen, schleimartigen Verunreinigungen das Oel mit Wasser oder wässerigen Lösungen von Salzen oder wässerigen kolloidalen Lösungen, z. B. von Stärke, behandelt wird. Versuche über das Verhalten derartiger Lösungen habe ich nicht durchgeführt, sondern bloss gewöhnliches destilliertes Wasser verwendet, da dieses genügend gute Resultate ergibt.

Die Natur der in den Oelen vorhandenen Trübungen und Schleimssubstanzen ist noch nicht genauer untersucht, doch zeigten neuere Untersuchungen, dass es sich hierbei weniger um Eiweiss- oder ähnliche Substanzen handelt, sondern im wesentlichen um Phosphatide<sup>6)</sup>.

Demgemäss erfolgt auch die Gewinnung der Phosphatide aus den Sojabohnen auf einem entsprechenden Wege wie dem vorhin beschriebenen<sup>7, 9)</sup>. Andererseits wurde auch beobachtet, dass sich die Nichtentfernung der genannten Trübungen oder Schleime unter Umständen in einem späteren Schäumen äussern kann. So beruht ein älteres Verfahren zum Entfernen der Schleimssubstanzen, z. B. des Leinöls, darauf, dass diese durch «Brechen» entfernt werden<sup>8)</sup>. Dieses Brechen besteht in einer starken Erhitzung (auf ca. 250° C.), wobei die Schleimssubstanzen unter Zersetzung unlöslich werden und ausfallen. Es erscheint wahrscheinlich, dass es sich hier um einen analogen Fall handelt wie bei dem Ueberhitzen lecithinhaltigen Butterfettes, wobei plötzlich das zersetzte Lecithin in Form einer zuerst kolloiden, dann rasch ausflockenden, schwarzen Substanz ausfällt<sup>4)</sup>.

Diese Beobachtungen sprechen dafür, dass es sich auch bei dem späteren Schäumen von pflanzlichen Oelen, so z. B. von Sonnenblumensamenöl, um eine Wirkung der im rohen Oel enthaltenen Phosphatide handelt. Dafür spricht auch die Möglichkeit der gleichartigen Entfernung dieser Substanzen aus den Oelen und dem Butterfett. Andere Entfernungsversuche, z. B. durch die Entsäuerung oder durch Adsorptionsmittel führten auch bei den Pflanzenölen nicht zu den gleichen, guten Ergebnissen wie die Behandlung mit verhältnismässig kleinen Wassermengen<sup>5)</sup>.

Aus den genannten Angaben geht hervor, dass bei Fehlen von Wasser das Lecithin respektive die Phosphatide sich in mehr oder weniger beständiger Form im Fett befinden, dass sie aber bei Vorhandensein von Wasser solches aufnehmen und dadurch fettunlöslich werden. Dieses Verhalten wirft nun auch ein gewisses Licht auf die Vorgänge beim Uebergang des Phosphatids aus dem Einsiederückstand in das Fett während des Einsiedens der Butter.



# 6. Der Uebergang des Phosphatids aus dem Einsiederückstand in das Fett beim Einsieden der Butter.

Die vorstehend aufgeführten Tatsachen erklären nun ohne weiteres die schon früher gemachte Beobachtung, dass das Lecithin erst am Schlusse des Einsiedeprozesses aus dem Einsiederückstand in das Fett übergeht<sup>2)</sup>. Wenn aus irgendeinem Grunde schon vorher Lecithin in das Fett übergegangen sein sollte, so würde dieses durch das noch im Fett vorhandene Wasser wieder ausgeschieden. Es erklärt dies auch die Beobachtung, dass bei vollständiger Trockenheit des Fettes das Lecithin so gelöst bleibt, dass es durch Papierfilter hindurchgeht und auch durch starkes Abkühlen nicht ausgeschieden werden kann. Umgekehrt liefert ein ungenügend ausgesottenes Fett nicht eine braune eingesottene Butter.

Anderseits ergibt sich aus diesbezüglichen Versuchen, dass der Uebergang des Lecithins aus dem Einsiederückstand in das Fett nicht an die Innehaltung höherer Temperaturen beim Einsieden gebunden ist, sondern auch bei z. B. 103° C. wird schon ca. 40 Minuten nach der Klärung der Punkt erreicht, bei dem der Uebergang des Phosphatids beginnt. Im Vakuum kann dies auch bei z. B. 70° geschehen.

Da ein gewisser Phosphatidgehalt zweifellos für die Haltbarkeit der eingesottenen Butter von Interesse ist, ergibt sich schon aus diesem Grunde, dass nicht auf ein zu wasserhaltiges Fett hingearbeitet werden soll. Anderseits ist mit Wasser behandelte eingesottene Butter weniger haltbar als unbehandelte.

Wie schon früher mitgeteilt wurde, ist die von uns so genannte «eingeschmolzene» Butter, bei der die Abtrennung des Fettes nicht durch Verdampfen des Wassers, sondern bei niedriger Temperatur vorgenommen wird, praktisch phosphatidfrei<sup>5)</sup>. Auch diese Tatsache erklärt sich aus den Beobachtungen über die Entfernung des Lecithins aus dem Fett durch Wasser. Wenn in derartigem, bei niedriger Temperatur gewonnenem Butterfett Lecithin enthalten wäre, so könnte man annehmen, dass dieses durch die wässerige Buttermilch hydratisiert und damit fettunlöslich gemacht würde.

## Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, dass speziell lecithinreiche Proben von eingesottener Butter beim Herstellen von Pommes frites kräftig schäumen. Durch Zugabe geringer Mengen Lecithin (in Form von Ei- oder Pflanzenlecithin oder Buttereinsiederückstand) zu Oliven- oder Arachidöl lässt sich auch bei diesen Oelen Schäumen beim Erhitzen von Kartoffeln im heissen Oel hervorrufen. Das Schäumen beim Backen von Kartoffeln geht parallel mit der Bräunung des Fettes oder Oeles beim Ueberhitzen, wobei bei grösseren Mengen von Phosphatiden schliesslich eine dem «Brechen» des Leinöls verwandte Erscheinung auftritt.

Das Lecithin respektive Phosphatid lässt sich aus den Oelen sowie speziell aus der eingesottenen Butter auf verschiedene Weise entfernen.

Gelegentlich gelingt dies durch Filtration des möglichst abgekühlten, respektive vorgekühlten und vorsichtig wieder auf 37° C. aufgewärmten Fettes durch Papier. Wenn jedoch ein stark braunes Fett vorliegt, so filtriert es häufig vollständig klar, ohne Lecithin zurückzulassen. In diesem Falle gelingt die Entfernung des Phosphatids durch Behandlung mit Adsorptionsmitteln oder besser durch Anwendung geringer (bis ca. 0,5%) Mengen Wasser. Im ersteren Falle ist vielfach mehrfache Behandlung notwendig, wobei andererseits auch Butterfarbstoff mitentfernt wird, während die zweite Methode brauchbare Resultate ergibt. Diese entspricht dem neueren Fettreinigungsverfahren durch «Hydratation» und beruht darauf, dass das im wasserarmen Fett lösliche Phosphatid durch Zugabe geringer Wassermengen diese aufnimmt, quillt und damit fettunlöslich wird. Stark schäumendes Butterfett verliert diese Eigenschaft durch die Behandlung mit Wasser. Ähnliche Verhältnisse sind bekannt bei einigen anderen Fetten, z. B. bei Sonnenblumensamenöl. Aus diesen Beobachtungen erklärt sich auch die Tatsache, dass das Phosphatid immer erst am Schluss des Einsiedeprozesses, das heisst, wenn das Butterfett schon sehr wasserarm ist, aus dem Einsiederückstand in das Fett übergeht. Ausserdem bestätigt dies auch die früher gemachte Beobachtung, dass bei niedriger Temperatur durch Ausschmelzen gewonnenes Butterfett phosphatidfrei ist.

#### Literatur.

- 1) *Schönfeld*: Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte. Bd. 2 (Wien, J. Springer, 1937), S. 837.
- 2) *W. Ritter*: Schweiz. Milchzeitung 1936, Nr. 12—17; Milchwirtschaftlicher Weltkongress Berlin 1937, Mitteilungen Bd. 2, S. 156—161; diese Mitt., 28, 206—214 (1937).  
*W. Ritter u. Ths. Nussbaumer*: Schweiz. Milchzeitung 1937, Nr. 7—11.
- 3) *W. Ritter*: Schweiz. Milchzeitung 1936, Nr. 12—17.
- 4) *W. Ritter u. Ths. Nussbaumer*: Schweiz. Milchzeitung 1937, Nr. 7—11.
- 5) *H. Schönfeld*: Neuere Verfahren zur Raffination von Oelen und Fetten. (Berlin, 1931), S. 54—61.
- 6) *A. Rasspopina*: russ., Referat im Chemischen Zentralblatt 1936, I, 4092.
- 7) *H. Schönfeld*: Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte. Bd. 1, Wien. J. Springer, 1936), S. 506—507.
- 8) *H. Schönfeld*: dito, Bd. 2, S. 16—19, 217—219 (1937).
- 9) *J. Grabowski*: russ., Referat im Chemischen Zentralblatt 1938, I, 4123.
- 10) *W. Ritter*, Schweiz. Milchzeitung 1938, Nr. 47.

Als letzter Redner gibt *H. Sturm*, Zürich, die

### Aufgaben der Schweizerischen und Internationalen Fett-Analysen-Kommission

bekannt. (Zusammenfassung)

Die «Commission Internationale pour l'étude des matières grasses» konstituierte sich im Jahre 1930 in Genf. § 2 der Statuten dieser Kommission lautet: Die Aufgaben der Kommission bestehen darin, chemische Fragen, die sich auf Fette und Oele und Abkömmlinge dieser Stoffe beziehen, einer Lösung zuzuführen und insbesondere für Vereinheitlichung der Analysenmethoden bei der Untersuchung der genannten Stoffe in Industrie und Handel zu sorgen.



Während einiger Jahre war die Schweiz vertreten durch Herrn Prof. Häuptli von der Versuchsanstalt St. Gallen. Vor zwei Jahren zog sich Herr Prof. Häuptli von diesen Arbeiten zurück und übergab in der Folge das Aktenmaterial dem Referenten. Dessen erste Aufgabe war die Bildung eines schweizerischen Kollegiums zur Bearbeitung der von der Internationalen Kommission jedes Jahr neu ausgegebenen Aufgaben. Die Zusammensetzung dieser Gruppe von Schweizer Chemikern ist heute:

HH. Oberst Dr. Thomann, Eidg. Armeeapotheker, Bern,  
 Dr. v. Fellenberg, Eidg. Gesundheitsamt, Bern,  
 G. Weder, Eidg. Materialprüfungsanstalt, St. Gallen,  
 Dr. Pritzker, V. S. K., Basel,  
 Kantonschemiker Dr. Viollier, Basel,  
 Dr. Jaag, Seifenfabrik Gebr. Schnyder, Biel,  
 Dr. Sturm, Seifenfabrik F. Steinfels AG., Zürich.

Seit einer Reihe von Jahren wurde im Schweiz. Verein analytischer Chemiker die Revision und Ergänzung der im Jahre 1916 ausgegebenen Beschlüsse betreffend Untersuchung und Beurteilung von Seifen, Seifenpulvern und Waschpulvern ins Auge gefasst. Zu Beginn dieses Jahres ersuchte nun Herr Dr. Rehsteiner um Aufstellung eines Arbeitsprogrammes. Dieses ist in groben Zügen zusammengestellt und enthält die vier Hauptabschnitte: 1. Begriffsbestimmungen; 2. Qualitative Nachweise; 3. Quantitative Bestimmungen; 4. Beurteilung von Waschmitteln. Als Bearbeiter für diese neue Vorlage sind dieselben Herren vorgesehen wie für die Arbeiten in der Internationalen Kommission.

Es ist selbstverständlich, dass international anerkannte Methoden, welche in vielen Fällen eine bis in alle Details gehende Nachprüfung erfahren haben, in diese neue Vorlage übernommen werden müssen. International geregelt sind heute bei Oelen und Fetten folgende Bestimmungen: 1. Dichte; 2. Refraktion; 3. Wasser und flüchtige Bestandteile; 4. Verunreinigungen; 5. Asche; 6. Titer der Fettsäuren; 7. Säurezahl; 8. Verseifungszahl; 9. Jodzahl; 10. Unverseifbares; 11. Hydroxylzahl; 12. Oxysäuren; und bei den Seifen 1. Wassergehalt; 2. Fettsäuregehalt; 3. Harzgehalt und 4. freies Gesamtalkali.

In der neuen schweizerischen Vorlage sind abzuklären die Begriffe: Kernseife, Marseiller Seife, Seifenpulver, Waschpulver, Fleckseife und Fleckenseife, dann weiter der Begriff der Füllmittel. Im Abschnitt «Qualitative Nachweise» wird besonders das Thema der minderwertigen Rohstoffe, einschliesslich Ranzidität, eine eingehende Bearbeitung erfahren. Als Beispiele wichtiger Themen für den Abschnitt 3 sind zu nennen: Die Bestimmung des freien Aetzalkalis in Seifen, die Bestimmung der Waschkraft und Bleichkraft von Waschmitteln, die Untersuchung neuzeitlicher, seifefreier Waschmittel und die Ermittlung der Zusammensetzung des einem Waschmittel zugrundeliegenden Fettgemisches. Anschliessend an diese quantitativen Be-



stimmungen sollen einige Richtlinien aufgestellt werden zur Beurteilung der verschiedenen Waschmittelarten.

Die Revision und Ergänzung der Beschlüsse zur Untersuchung und Beurteilung von Seifen und Waschmitteln vom Jahre 1916 soll nach ca. zwei Jahren abgeschlossen sein.

Auf Antrag von Rehsteiner wird Kantonschemiker *Viollier*, Basel, in die Fettanalysen-Kommission gewählt.

Damit ist die Traktandenliste erschöpft, und der Präsident schliesst um 11.30 Uhr mit bestem Dank an Referenten und Zuhörer den wissenschaftlichen Teil der Tagung.

Drei Postautos entführen nun die Teilnehmer, zu denen sich verschiedene Damen gesellt haben, durch das schöne «Thurgi» an den Untersee zum Schloss Eugensberg. Dort wird Halt gemacht und das im Empirestil wunderbar eingerichtete Schloss sowie der herrliche Park besichtigt. Dann fährt man nach Glarisegg, wo am Seeufer das Schlussbankett stattfindet. *Valencien* spricht allen Teilnehmern aus dem Herzen, als er Kantonschemiker *Philippe* und seinen Helfern wärmstens dankt für die ausgezeichnete Organisation der Versammlung, welche, nicht zumindest wegen des Prachtswetters, einen so guten Verlauf genommen hat.

Der Sekretär: Dr. W. Müller.

## Tabelle und einfacher Schieber zur Ermittlung des Verhältnisses von Eiklar zu Eigelb bei Eipulvern.

Von Dr. M. HENZI, Frauenfeld.

(Mitteilung aus dem thurgauischen kantonalen Laboratorium,  
Vorstand: Dr. E. Philippe.)

Die mit Eipulvern verschiedener Herkunft vorgenommenen Analysen haben ergeben, dass das untersuchte Produkt, das als Volleipulver deklariert war, in vielen Fällen seiner Zusammensetzung nach einem solchen nicht entsprach. In einer 1937 erschienenen Arbeit hat *R. Viollier*<sup>1)</sup> ausführlich dargestellt, wie aus dem ganzen Inhalt von Hühnereiern gewonnenes Trockenvollei zusammengesetzt ist. Nach Art. 165,2 der eidgenössischen Lebensmittelverordnung muss Trockenei, das zur Herstellung von Eierteigwaren verwendet wird, Eiklar und Eigelb im gleichen Verhältnis enthalten, wie diese im natürlichen Ei vorhanden sind. Der Teigwarenfabrikant hat daher ein Interesse, das Verhältnis von Eiklar zu Eigelb in seinem Eipulver zu kennen, um durch Zugabe der einen oder andern Komponente seine Teigwaren der Verordnung entsprechend herstellen zu können.

Aus dem Gehalt an Protein und Fett ist dieses Verhältnis leicht zu berechnen, da diese Gehaltszahlen in einer linearen Proportion zum Mischungsverhältnis von Eiklar zu Eigelb stehen. Nach der oben erwähnten

<sup>1)</sup> Mitt. 28 (1937), 23 ff.