

# **Bericht über die 25. Jahresversammlung des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker am 30. und 31. Mai und 1. Juni 1912 September 1910 [Schluss]**

Objektyp: **Group**

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

Band (Jahr): **3 (1912)**

Heft 5

PDF erstellt am: **22.07.2024**

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

hiemit noch über einige Versuche berichten, die seither in unserem Laboratorium mit selbst dargestelltem Himbeersaft und -Sirup ausgeführt worden sind. Auf dem Markt gekaufte Himbeeren wurden zerstoßen, während 3 Tagen der Gärung überlassen und hierauf ausgepresst. Der Saft wurde durch Papier filtriert und mit je 100 cm<sup>3</sup> die Prüfung auf Ameisensäure in der von mir beschriebenen Weise, mit und ohne Zusatz von Schwefelsäure, vorgenommen. Die Dampfdestillation erfolgte in beiden Fällen auf dem Wasserbade. Mit dem Rest des Saftes wurde genau nach Vorschrift der Pharmakopöe Sirup bereitet und dieser ebenfalls der Prüfung auf Ameisensäure unterworfen, wobei auf freiem Feuer und auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Als Wasserbad verwenden wir für solche Untersuchungen neuerdings ein hohes Blechgefäß mit doppeltem Boden und durchlochtem Deckel, in welchem sich der Kolben vollständig im Dampf befindet. Dadurch wird erreicht, dass die Flüssigkeit im Kolben während der Dampfdestillation nur um ca. 100 cm<sup>3</sup> zunimmt. Die bei diesen Versuchen erhaltenen Resultate sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

	Im Wasserbad		Auf freiem Feuer	
	ohne Zusatz	mit Zusatz von 0,5 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ohne Zusatz	mit Zusatz von 0,5 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	mg Ameisensäure	mg Ameisensäure	mg Ameisensäure	mg Ameisensäure
Himbeersaft, 100 cm <sup>3</sup>	0,9	1,3	—	—
Himbeersirup, 100 g	1,0	9,5	3,1	20,4

Diese Zahlen bestätigen aufs neue, dass Himbeersaft von Natur aus keine praktisch in Betracht kommenden Mengen von Ameisensäure enthält und man bei der Untersuchung von Sirupen vor Täuschungen in dieser Richtung nur dann ganz sicher ist, wenn man ohne Säurezusatz mit Dampf destilliert. Nimmt man ausserdem noch die Destillation im Wasserbade vor, so wird die Menge der Zersetzungsameisensäure auf Spuren reduziert.

## Bericht über die 25. Jahresversammlung des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker

am 30. und 31. Mai und 1. Juni 1912 in Zürich.

(Schluss).

Am Mittagessen auf der Schmidstube heisst Dr. *Bertschinger* die Vertreter der Behörden und der befreundeten Gesellschaften, Gäste und Mitglieder willkommen; er verdankt die Ehrengaben von Kanton und Stadt Zürich und die ausgiebige finanzielle Leistung der zürcherischen Mitglieder. Des besondern Charakters der heutigen Jahresversammlung gedenkt das Vereinspräsidium mit folgenden Worten:

Ich heisse Sie willkommen am 25-jährigen Jubiläum unseres Vereins! Der Vereinsvorstand hat zwar beschlossen, diesen Anlass nicht besonders zu feiern, da unsere Zusammenkünfte keine Festversammlungen, sondern in erster Linie wissenschaftlicher Arbeit gewidmet sind. Aber doch sei es mir gestattet, hier wie bei der Eröffnung der heutigen Sitzung zu betonen, dass unsere Verbindung dieses Frühjahr 25 Jahre alt geworden ist.

Der Baum, der damals gepflanzt wurde, hat sich als lebensfähig und tragfähig erwiesen; er zeigt ein stetes erfreuliches Wachstum und hat seit her noch jedes Jahr gute Früchte gebracht.

Die älteren Zweige desselben — die Herren Professoren und Laboratoriumsvorstände — bilden seine Zierde und bedingen seine Kraft, die mittelständigen Zweige — die Herren Apotheker und Privatchemiker — bezeugen seine Nützlichkeit und die, besonders in den letzten Jahren zahlreichen, jüngern Sprossen — die Herren Assistenten an amtlichen Untersuchungsanstalten — garantieren sein weiteres Gedeihen.

Allerdings sind während den 25 Jahren manche Zweige, ältere und jüngere, abgestorben. Von diesen möchte ich als besonders fruchttragende aus dankbarer Anerkennung hier in chronologischer Reihenfolge einige anführen:

Dr. Adolf Weber, gest. 1888, Oskar Dietzsch 1890, Prof. Hans Wolff 1891, Prof. Heumann 1894, G. Lüscher 1894, Dr. Ed. Lang 1902, Dr. Anton Kleiber 1903, Prof. L. Paul Liechti 1904, Frédéric Conne 1905, Paul Brand 1905, Wilhelm Kehlhofer 1908, Prof. Karl Friedheim 1909, Prof. Heinrich Brunner 1910.

Hervorragend erstarkt sind zwei Aeste unseres Baumes, von deren intensiver Lebenstätigkeit Sie gestern und heute gehört haben: die agrikulturchemische Sektion, deren Leistungen für die Landwirtschaft so hervorragend nützlich sind, und die Sektion der Kantons- und Stadtchemiker, welche hauptsächlich am Ausbau der Lebensmittelgesetzgebung arbeitet.

Ausser der Agrikulturchemie und der Lebensmittelchemie trägt unser Baum noch andere Aeste der angewandten Chemie: so werden Sie morgen aus der technischen und hoffentlich auch aus der toxikologischen Analyse belehrt werden. Wir führen nicht unberechtigt den umfassenden Namen: Verein analytischer Chemiker.

Auch bezüglich seiner Ernährung ist unser Verein dem Baume zu vergleichen: die Blätter und die Wurzeln — in unserem Falle die Mitglieder und die Behörden — sind es, welche ihm die ökonomische Nahrung verschaffen. Mit Dank haben wir an dieser Stelle der Unterstützungen zu gedenken, die wir von Seite des schweiz. Gesundheitsamtes für unser Lebensmittelbuch und von einer Anzahl von kantonalen Regierungen, sowie von einer städtischen Behörde in Form von Subventionen erhalten.

Was nun die Früchte des Baumes anbetrifft, so haben Sie diejenigen, welche für weitere Kreise nutzbringend gemacht worden sind, heute im Sitzungssaal zusammengestellt gesehen; weitere Früchte, die in den Jahres-



versammlungen gewonnen wurden und unter uns blieben, sind in den Protokollen niedergelegt. Aus diesen hebe ich hervor die Verhandlungen über die eidg. Lebensmittelgesetzgebung, die erstmals schon im Jahre 1890, dann wieder 1892 und seither öfters stattfanden, ferner die zahlreichen wissenschaftlichen Vorträge und die Mitteilungen aus der Laboratoriumspraxis.

Die schönste Frucht aber ist der Zusammenschluss der Vereinsmitglieder und das ächt kollegiale, vielfach sogar freundschaftliche Verhältnis unter denselben.

Dieses macht unsere Arbeiten so gedeihlich und unser gesellschaftliches Beisammensein so erfreulich, es ist neben den Nahrungsmitteln, die unser Baum produziert, das Genussmittel, das Gewürz, das wir von ihm gewinnen.

Möge dasselbe stets reichlich und in guter Qualität vorhanden sein, mögen keine Dissonanzen seine Wirkung beeinträchtigen!

Möge die Bodenständigkeit unseres Baumes, das ist die Liebe zum Vaterland und der Wunsch für dessen Wohlfahrt, alle Zweige zu gleicher, kräftiger und einheitlicher Tätigkeit, wie solche bisher geübt wurde, auch in Zukunft veranlassen und stärken.

Das geliebte Vaterland, es lebe hoch!

Als Vertreter des Stadtrates der Stadt Zürich begrüsst Dr. *Erismann* die Versammlung; der Redner weist darauf hin, dass der Hauptzweck der Vereinsgründung, die Vereinheitlichung der Kontrolle, in der Hauptsache nun erreicht sei, wenn auch beim weitem Ausbau der Lebensmittelgesetzgebung noch mehr Gleichmässigkeit der Durchführung erstrebt werden soll. Ohne die Mängel, die der heutigen Gesetzgebung noch anhaften, verkennen zu wollen — man habe die Verwaltungsbehörden bei der Schaffung der Vorschriften, im Gegensatz zu den Interessenten, zu wenig angehört — so leistet sie doch der Allgemeinheit grosse Dienste.

Professor *Neufeld* beglückwünscht den Verein zu seinen wissenschaftlichen und praktischen Leistungen während seiner 25jährigen Tätigkeit und hofft auf die Fortdauer des guten Verhältnisses zum Verein deutscher Nahrungsmittelchemiker.

Professor *Fichter* überbringt die Glückwünsche der Schweizer. chemischen Gesellschaft, Dr. *Huggenberg* spricht in gleichem Sinne namens des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands.

Auf festlich geschmücktem Schiffe fuhr man am späten Nachmittag nach der heimeligen Au, wo eine herrliche Rundschau auf See und Gebirge das Auge ergötzte. Am Abend trafen sich die Teilnehmer zu einer gemütlichen Vereinigung im Hotel Weisses Kreuz. Dr. *Ambühl* gedachte mit Worten warmer Anerkennung der 25jährigen Amtstätigkeit der Herren Professoren und Kantonschemiker Meister und Walter, der treuen und verdienten Vereinsmitglieder und überreichte Herrn Walter (Herr Meister war leider infolge Krankheit am Erscheinen verhindert) den traditionellen, von Freundeshand gestifteten Jubiläumsbecher.



## II. Sitzung im technischen Hörsaal des Eidgen. Chemiegebäudes.

Samstag den 1. Juni 1912. Beginn 8 Uhr Morgens.

Die **Vereinsgeschäfte** werden wie folgt erledigt:

*Die nächste Jahresversammlung* wird in *Luzern* stattfinden, voraussichtlich in der ersten Hälfte Mai; die Fixierung des genauen Zeitpunktes wird dem Vorstände überlassen.

*Ambühl* wünscht, dass in Zukunft die in Zürich eingeführten Teilnehmerkarten statt der äussern Abzeichen beibehalten und dass kommende Versammlungen in möglichst einfachem Rahmen abgehalten werden.

*Die Jahresrechnung* wird auf Antrag der Revisoren als gut und richtig geführt genehmigt.

*Ackermann* spricht zu Handen des Vorstandes den Wunsch aus, dass künftighin Delegationen an andere Vereinsversammlungen wiederum subventioniert werden sollen.

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

Dr. *Besson* spricht hierauf über

### die Bestimmung des Harzgehaltes in Seifen.

Bereits vor Jahresfrist habe ich in der Fachzeitschrift «*Der Seifenfabrikant*»<sup>1)</sup> eine kurze Notiz gebracht über das Vorkommen von Harzstoffen in Olivenölseife.

Die ziemlich häufig an mich herantretende Notwendigkeit, Seifen-Untersuchungen auszuführen, hat mir Gelegenheit geboten, mich intensiver mit der Bestimmung des Harzgehaltes in Seifen zu befassen.

Im Jahre 1910 wurden vom Verband der Seifenfabrikanten Deutschlands Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Oelen, Seifen und Glycerinen<sup>2)</sup> herausgegeben, in welchen für die Bestimmung des Harzgehaltes das massanalytische Verfahren nach *Twitchell* empfohlen wird.

Nach diesem Verfahren sind von mir die in oben erwähnter Notiz angegebenen Analysen-Resultate erhalten worden. Die vom schweiz. Verein analytischer Chemiker eingesetzte Seifen-Kommission hat in ihren Anträgen betreffend die Untersuchung von Seifen nicht das massanalytische, sondern das gewichtsanalytische Verfahren nach *Twitchell* in Vorschlag gebracht.

Ich habe das von mir für meine Arbeit gesammelte Material zum Teil nach beiden Verfahren geprüft.

Wie bereits früher (a. a. O.) erwähnt, kann sowohl die *Storch-Morawski*-sche Reaktion, als auch die quantitative Harzbestimmungsmethode nach *Twitchell* einen Harzgehalt auch in solchen Seifen vortäuschen, zu deren

<sup>1)</sup> Der Seifenfabrikant 1911, Nr. 9.

<sup>2)</sup> Verlag von Julius Springer, Berlin.

Herstellung überhaupt kein Harz verwendet wurde. Die Erfahrungen, welche ich diesbezüglich sammeln konnte, veranlassten mich, diesem Umstande besondere Aufmerksamkeit zu schenken und alle zur Zeit bei der Seifenfabrikation Verwendung findenden Fette und Oele, sowie verschiedene Seifen mit genau bekanntem Zusatz an Kolophonium nach *Twitchell* zu prüfen, um zunächst festzustellen, wie dieselben sich bei Anwendung dieser Methode verhalten. *Lewkowitsch* <sup>1)</sup> und auch *Benedikt* <sup>2)</sup> haben bereits darauf aufmerksam gemacht, dass auch mit reinen Fettsäuren immer kleine Werte für Harz erhalten werden.

Die von mir gefundenen Gehalte an Harz oder, wohl richtiger gesagt, harzartigen Stoffen, sind bei einer Reihe von Fetten derartig hoch, dass von «kleinen Werten» nicht mehr gesprochen werden kann.

Die nach der massanalytischen und gewichtsanalytischen Methode erhaltenen Zahlenreihen ergeben, dass auf gewichtsanalytischem Wege stets niedrigere Werte gefunden werden als auf massanalytischem, d. h. dass der Faktor, nach welchem beim massanalytischen Verfahren der Harzgehalt aus den verbrauchten  $\text{cm}^3 \frac{n}{2}$  alkalischer Lauge berechnet wird, für die in meinem Falle in Betracht kommenden Harzstoffe zu hoch ist. Was die praktische Ausübung des mass- bzw. gewichtsanalytischen Verfahrens anbelangt, so ist die massanalytische Methode unbedingt die einfachere, insbesondere, wenn man bei deren Ausübung die *Wilson'sche* <sup>3)</sup> Modifikation in Anwendung bringt.

Ich habe diese letztere allerdings in etwas abgeänderter Weise benützt, indem ich den Kolbeninhalt nach Zusatz von Schwefeläther im Scheidetrichter einmal mit Wasser ausschüttelte, um so wenigstens die grösste Menge der vorhandenen Salzsäure zu entfernen. Nach Ablassen der stark sauren wässrigen Lösung setzte ich wieder etwas Wasser zu und neutralisierte dann die wässrige Lösung mit wässriger ca.  $\frac{n}{1}$  Lauge, unter Zusatz von Methylorange im Scheidetrichter. Die neutralisierte Lösung liess ich quantitativ ab und titrierte die Harzsäuren, ohne indessen, nach Vorschrift, Alkohol zuzusetzen. Es geschah dies zunächst deshalb nicht, weil ich wünschte, nach Neutralisation der Harzsäuren die harzfreien Fettsäuren zu isolieren, zu welchem Behufe ich die ätherische Lösung hernach direkt mit verdünnter Lauge (5 KOH, 50 Alkohol, 50 Wasser) ausschüttelte, wobei ja die bei der Titration entstandenen Harzseifen in die wässrige Lösung übergehen. Das Neutralisieren im Scheidetrichter bedeutet unbestreitbar eine ziemlich beträchtliche Abkürzung des massanalytischen Verfahrens, ohne die Genauigkeit der erhaltenen Resultate zu beeinträchtigen, wie nachstehend angegebene Parallel-Untersuchungen gezeigt haben.

Verschiedene ätherische Lösungen von *reinen* Fettsäuren verbrauchten:

<sup>1)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 1893, 504.

<sup>2)</sup> Vgl. *Benedikt-Ulzer*, 1903, Seite 289.

<sup>3)</sup> Chem. News 64,204 u. Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, 952.



	Ohne Alkoholzusatz:	Unter Zusatz von 50 cm <sup>3</sup> neutralisiertem Alkohol
1.	1,45	1,40 cm <sup>3</sup> alkoholische Lauge
2.	2,75	2,70 » » »
3.	6,20	6,20 » » »
4.	14,35	14,35 » » »

Die Unterlassung eines Zusatzes an neutralem Alkohol beim Titrieren der Harzsäuren im Scheidetrichter weist aber noch einen weiteren Vorteil auf. Es konnte nämlich festgestellt werden, dass beim Ausschütteln des salzsauren oder neutralisierten Kolbeninhaltes mit Aether den Wandungen des Scheidetrichters gewisse flockige Bestandteile anhaften, welche in Aether unlöslich, in Alkohol hingegen löslich waren. Nun wurde beim Titrieren der ätherischen Fettsäurenlösung ohne Alkoholzusatz weniger Alkali verbraucht als mit Alkoholzusatz. Beim Ausschütteln der neutralisierten Aetherlösung mit verdünntem Alkali gehen diese flockigen Ausscheidungen, deren Natur ich bisher noch nicht definitiv ermittelt habe, in Lösung. Die gewichtsanalytisch erhaltenen Resultate decken sich viel besser mit den ohne Alkoholzusatz erhaltenen massanalytischen Werten, als mit den nach Zusatz von Alkohol erhaltenen, sodass das von mir angewandte Verfahren in dieser Beziehung wohl als das richtigere bezeichnet werden dürfte. Die Ausschüttelung des veresterten Kolbeninhaltes mit Schwefeläther ist nach meinen Erfahrungen derjenigen mit Petroläther vorzuziehen, indem die Schichtentrennung bei Verwendung des letzteren längere Zeit in Anspruch nimmt. In vermehrtem Grade ist dies der Fall, wenn die Petrolätherlösung mit der vorgeschriebenen Aetzkalilösung ausgeschüttelt wird; hier lässt eine scharfe Trennung mitunter recht lange auf sich warten. Während überdies nach dem gewichtsanalytischen Verfahren alles in allem mindestens 6 mal ausgeschüttelt werden muss, ist dies nach dem massanalytischen Verfahren und bei Anwendung der von mir erwähnten Modifikation nur 2 mal nötig. Abgesehen von dem grössern Zeitverlust, den das gewichtsanalytische Verfahren bedingt, ganz abgesehen auch davon, dass es weit leichter ist, sich Schwefeläther zu verschaffen als einen bei 65° siedenden Petroläther, ist auch noch in Betracht zu ziehen, dass der Maximalfehler bei diesem Verfahren doppelt so gross sein kann, wie der Maximalfehler bei Benützung des massanalytischen Verfahrens.<sup>1)</sup>

Alle diese Punkte sprechen also zu Gunsten der Titrier-Methode.

In der nachstehenden Tabelle zeigt die erste Rubrik die nach dem massanalytischen Verfahren erhaltenen Werte (ohne Versetzen mit Alkohol); dieselben wurden kontrolliert, indem man die titrierte Schwefelätherlösung mit verdünntem Aetzkali in analoger Weise weiter behandelte, wie dies

<sup>1)</sup> *Lewkowitsch, Benedikt, Wilson (l. c.), Evans & Beach, Fresenius in Zeitschrift f. analyt. Chemie 34, 1895, 763.*



bei der gewichtsanalytischen Methode vorgeschrieben ist. Die so erhaltenen Zahlen finden sich in der zweiten Rubrik, während in der dritten die auf gewichtsanalytischem Wege mit Petroläther gefundenen Harzgehalte angegeben sind. Die gewogenen Harzmengen wurden noch bei einem Teil der untersuchten Fette nach Zusatz von neutralem Alkohol titriert; diese zuletzt erhaltenen massanalytischen Werte sind in der vierten Rubrik angegeben; dieselben stimmen mit den *direkt erhaltenen* massanalytischen Werten meist sehr gut überein.

	Mass-analytisch	Gewichtsanalytisch mit		Die gewogenen Harzstoffe titriert
		Schwefel-äther	Petrol-äther	
Acide Gras . . . . .	2,48	2,19	2,37	2,30
Colzaöl . . . . .	1,51	—	—	—
Coprahöl . . . . .	1,80	1,30	—	1,56
Cottonöl . . . . .	2,10	1,82	—	2,10
Erdnussöl I . . . . .	0,91	—	0,31	—
Erdnussöl II . . . . .	1,52	1,22	1,27	—
Erdnussöl III . . . . .	1,90	1,60	—	—
Leinöl . . . . .	4,09	—	3,25	—
Mohnöl . . . . .	2,02	1,68	—	2,02
Olivenöl (für medicin. Seifen) .	1,94	1,31	—	1,62
» 1. Pressung . . . . .	1,02	—	—	—
» 2. Pressung . . . . .	1,11	1,09	—	1,11
» 3. Pressung . . . . .	1,22	1,07	—	1,09
Palmöl . . . . .	1,45	—	—	—
Palmkernöl . . . . .	2,05	—	—	—
Rizinusöl I . . . . .	6,45	—	6,19	—
Rizinusöl II . . . . .	4,97	—	—	—
Saponifikat-Olein . . . . .	2,80	—	—	—
Sesamöl . . . . .	1,01	0,93	—	1,01
Sojabohnenöl . . . . .	1,26	1,15	1,14	1,26
Sulfuröl I . . . . .	5,88	—	4,73	—
Sulfuröl II . . . . .	2,60	—	—	—
Sulfuröl III . . . . .	3,03	—	3,02	—
Talg ger. . . . .	2,99	—	—	—
Talg gew. . . . .	1,92	—	—	—
Tran, roh . . . . .	2,70	—	—	—
Walöl . . . . .	3,07	—	—	—
Waltran . . . . .	2,58	—	1,98	—
Wollfett . . . . .	6,74	—	—	—

Im Verlaufe meiner Untersuchungen frug ich mich, ob es nicht möglich wäre, die gemachten Beobachtungen bei der Begutachtung der Qualität eines Oeles zu verwerten. Zu diesem Behufe verschaffte ich mir Olivenöl der ersten, zweiten und dritten Pressung und zwar wurden diese Oele direkt aus der Oelmühle genommen, so dass sie sich also noch in unraf-

finiertem Zustande befanden. In den aus denselben isolierten Fettsäuren wurden nach *Twitchell* gefunden:

Pressung	erste	zweite	dritte
% Harzstoffe	1,02	1,11	1,22

Es ist also in der Tat ein kleiner Unterschied zu konstatieren; indessen ist derselbe so gering, dass für diese nicht raffinierten Oele eine Qualitätsunterscheidung auf die beabsichtigte Art und Weise nicht möglich erscheint.

Zwischen den mit Schwefel- und mit Petroläther erhaltenen Resultaten bestehen keine solchen Differenzen, dass im vorliegenden Falle vergleichende Schlüsse nicht gezogen werden könnten. Die in der vierten Rubrik enthaltenen Zahlen sind ein deutlicher Beweis dafür, dass der Faktor, mit dessen Hilfe die nach dem massanalytischen Verfahren bestimmten Werte zu berechnen sind, für die hier in Betracht kommenden Harzstoffe etwas zu hoch ist. Er ist es aber auch für das von mir verwendete Kolophonium wie aus angestellten Harzuntersuchungen hervorgeht, auf welche ich später zu sprechen kommen werde.

Es ist wirklich auffallend, wie hohe Gehalte an «sogen. Harzstoffen», wenn wir diese Bezeichnung vorläufig beibehalten wollen, bei einigen der untersuchten vollständig reinen Oele bzw. Fette gefunden werden, und die erhaltenen Resultate geben in mancher Hinsicht zu denken. Jedenfalls geht aus meiner Tabelle klar und deutlich hervor, dass bei der Beurteilung einer Seife auf ihren Harzgehalt grösste Vorsicht geboten erscheint. In erster Linie ist es unerlässlich, die *Storch-Morawski'sche* Reaktion zu machen; erst wenn diese positiv ausfällt, hat es einen Zweck, nach dem quantitativen *Twitchell*-Verfahren weiter zu arbeiten. Leider gibt es aber auch andere Substanzen, welche nach *Storch* eine ganz ähnliche Reaktion zeigen wie Kolophonium, so z. B. das Leinöl. *Jensen*<sup>1)</sup> bezeichnet diese Reaktion daher sogar direkt als nicht geeignet zum Nachweis von Kolophonium.

Die nach *Twitchell* erhaltenen Resultate mussten unbedingt in mir die Frage erwecken, inwieweit die nach diesem Verfahren gefundenen Harzmengen in harzhaltigen Seifen Anspruch auf Genauigkeit erheben dürfen. Um dies zu ergründen, sah ich mich veranlasst, einer Anzahl der untersuchten Fettsäuren genau bekannte Mengen Harz (Kolophonium) zuzusetzen. In erster Linie war es natürlich nötig, das Harz als solches auf seinen Gehalt an Harzsäure zu prüfen und ich führte diese Bestimmung sowohl nach dem massanalytischen als auch nach dem gewichtsanalytischen Verfahren aus. Ich erhielt so folgende von einander ziemlich stark differierende Resultate:

1. massanalytisch . . . . .	100,14 %
2. gewichtsanalytisch	
a) mit Petroläther . . . . .	97,80 %
b) mit Schwefeläther (aus 1) . . . . .	97,62 %

<sup>1)</sup> Chemisches Zentralblatt 1911, II, 797.



Zur Kontrolle bestimmte ich die nach 2 b erhaltenen Harzsäuren noch auf titrimetrischem Wege, unter Lösen derselben in neutralem Alkohol. Es ergaben sich so 99,45 % Harzsäuren, also 1,83 % mehr als auf gewichtsanalytischem Wege gefunden wurden. Hiedurch dürfte doch wohl der Beweis erbracht sein, dass der für Harzsäure angenommene Faktor von 0,175 pro 1 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{2}$  alkoholischer Lauge für das von mir verwendete Kolophonium etwas zu hoch ist. Von diesem Harz wurden genau bekannte Mengen zu drei verschiedenen Oelen gegeben und der Harzgehalt bestimmt. Hierbei wurden gefunden:

	Sulfuröl %	Rizinusöl %	Erdnussöl %
Ohne Harz	2,60	4,97	1,90
Mit 4,93 % Harz	7,31	10,20	7,05
Differenz	2,42	5,27	2,12
Mit 9,41 % Harz	11,82	14,21	11,13
Differenz	2,41	4,80	1,72
Mit 17,25 % Harz	20,32	—	19,28
Differenz	3,07	—	2,03

Die gefundenen Mehrbeträge stimmen mit den für die jeweils verwendeten Fettsäuren festgestellten Harzstoffmengen ziemlich gut überein.

Es musste daher mit grosser Wahrscheinlichkeit auch in den von mir untersuchten Harzseifen ein höherer Harzgehalt gefunden werden, als bei der Fabrikation zugesetzt worden war. Dies trifft in der Tat zu. Seifen, welche nach Angabe des betreffenden Fabrikanten einen Gehalt an Kolophonium von 5—8 resp. 10 und 16 % besitzen sollten, zeigten (nach *Twitchell*) einen solchen von 9,09, resp. 12,50 und 18,44 %.

Wir müssen also auf Grund der gemachten Feststellungen zu dem Schlusse kommen, dass das *Twitchell*'sche Verfahren wohl für Kolophonium richtige Resultate zu liefern vermag, dass die nach denselben bei der Untersuchung von Seifen erhaltenen Werte indessen sämtlich zu hoch ausfallen und zwar um Beträge, welche je nach der Natur des verwendeten Rohmaterials stark schwanken können.

Ich stellte mir nun zwei Aufgaben, nämlich:

1. Die *Twitchell*'sche Methode so zu modifizieren, dass mit Hilfe derselben dem wahren Harzgehalt möglichst naheliegende Werte erhalten werden könnten.

2. Die Eigenschaften der nach diesem Verfahren isolierten Harzstoffe, sowie der harzstofffreien Fettsäuren zu ergründen.

Bevor ich die erste Aufgabe näher besprechen will, halte ich es für zweckmässig, die Resultate mitzuteilen, welche ich bei dem Versuche, die zweite Aufgabe zu lösen, erhalten habe, obwohl ich bei derselben zu einem abschliessenden Urteil noch nicht gelangt bin.



Die genauere Prüfung der sogen. Harzstoffe und der harzstofffreien Fettsäuren musste bei den Folgen, welche die erhaltenen Versuchsergebnisse auf die Beurteilung von Seifen unter Umständen mit sich bringen konnten, nicht allein als wünschenswert, sondern direkt als notwendig erscheinen, sobald es sich darum handelt, bei Untersuchung von Harzseifen die Art der bei der Fabrikation verwendeten Rohmaterialien festzustellen. Um dies zu erreichen, war es erforderlich, in erster Linie einerseits die harzstofffreien Fettsäuren zu isolieren, andererseits die Harzstoffe in möglichst reiner Form zu gewinnen. Wenn man in Betracht zieht, dass bei Verarbeitung von 2—3 g Substanz, selbst bei einem Gehalt an Harzstoffen von 5 %, nur 0,1—0,15 g Harzmasse gewonnen werden können (bei 1 % Harzstoff also nur 0,02—0,03 g), so war es für mich zunächst unerlässlich, einen Weg zu finden, welcher gestatten würde, eine grössere Menge von Harzstoffen abzuscheiden. Es wurde daher versucht, bis zu 10 g Substanz zu verarbeiten, wobei allerdings von einander sehr verschiedene Resultate erhalten wurden. Je mehr Substanz zur Verarbeitung gelangte, desto höher wurde die Menge der Stoffe, welche sich nicht verestern zu lassen scheinen. Bei Anwendung geringerer Mengen absoluten Alkohols wurden bedeutend bessere Resultate erzielt. Aus dem ziemlich reichhaltigen Analysen-Material greife ich drei Fälle heraus, welche folgendes Bild zeigen:

Substanz	Erdnussöl		Sulfuröl		Rizinusöl	
	10faches Volumen	20 cm <sup>3</sup> Alkohol	10faches Volumen	20 cm <sup>3</sup> Volumen	10faches Volumen	20 cm <sup>3</sup> Alkohol
2	1,52	1,52	3,44	3,44	7,85	7,85
4	2,03	—	—	—	—	—
6	4,45	1,90	—	—	—	—
10	5,60	2,68	7,46	4,61	20,00	9,99

Die so erhaltenen Resultate sind in einem solchen Grade von einander verschieden, dass das angewandte Verfahren selbstverständlich auf keinen Fall zur quantitativen Bestimmung des Gehaltes an sogenannten Harzstoffen Verwendung finden kann, indem dasselbe proportional der verarbeiteten Fettsäuren- und der zugesetzten Alkoholmenge steigende Harzgehalte ergibt, was *meines* Erachtens darauf zurückzuführen ist, dass sich grössere Mengen von Fettsäuren nicht verestern, beziehungsweise die gebildeten Ester rascher wieder gespalten werden, sodass nicht reine sogen. Harzstoffe, sondern ein Gemisch derselben mit harzstofffreien Fettsäuren gewonnen wird.

Hingegen schienen mir trotzdem die Resultate insofern von Wichtigkeit, als man durch Behandeln einer grösseren Substanzmenge Fettsäuren erhalten dürfte, welche voraussichtlich frei von Harzstoffen sind. Der Versuch, grössere Mengen Harzstoffe *ohne* Beimischung harzstofffreier

Fettsäuren zu isolieren, erwies sich indessen als äusserst schwierig. Meine diesbezüglichen Untersuchungen sind ja selbstverständlich erst dann von einem gewissen Wert, wenn das zu begutachtende Seifenmaterial an und für sich schon einen Gehalt an Harz aufweist.

Zur gleichzeitigen Isolierung der Harzstoffe und der von diesen befreiten Fettsäuren versetzt man also 5—10 g der aus der Seifenmasse abgeschiedenen Fettsäuren mit 20 cm<sup>3</sup> Alkohol; diese Alkohol-Menge genügt nach den angestellten Versuchen vollkommen und ist deshalb vorzuziehen, weil die Sättigung mit Salzsäuregas eine viel raschere ist, und die Harzstoffe mit einem geringeren Alkoholquantum in reinerer Form gewonnen werden können. Man verfährt nach erfolgter Veresterung wie weiter oben angegeben, titriert die ätherische Lösung ohne Zusatz von Alkohol und schüttelt dieselbe mindestens dreimal mit verdünnter Kalilauge aus, wodurch die Harzstoffe in die wässrige Lösung übergehen und die harzstofffreien Fettsäuren als Ester in der Aetherlösung verbleiben.

Zwecks Abscheidung der freien Fettsäuren aus den Fettsäure-Estern werden diese letzteren nach Entfernung des Aethers verseift und die Fettsäuren in bekannter Weise isoliert. In den so gewonnenen harzstofffreien Fettsäuren, sowie in den Harzstoffen selbst wurde die Refraktionszahl bestimmt, wobei sich ergab, dass die Refraktionszahlen der sogen. Harzstoffe um so niedriger sind, je mehr Substanz verestert wird, indem eben, wie bereits weiter oben erwähnt, nicht allein die sogen. Harzstoffe, sondern auch eine mehr oder weniger grosse Menge harzstofffreier Fettsäuren bei den Harzstoffen mitbestimmt werden. Die *reinen* Fettsäuren besitzen eine niedrigere Refraktionszahl, wie die sogen. Harzstoffe. Dass die für diese letzteren bei den verschiedenen Versuchen erhaltenen Werte nicht ganz einwandfrei sind, geht aus nachstehendem Beispiel deutlich hervor:

Verestert g Fettsäuren	2	10
Refraktionszahl der ursprünglichen Fettsäuren	43,7	43,7
» » harzstofffreien Fettsäuren	—	43,1
» » Harzstoffe	ca. 64 <sup>1)</sup>	ca. 57 <sup>1)</sup>

Es lag mir aber nicht in erster Linie daran, für die Harzstoffe massgebende Zahlen zu schaffen, sondern vielmehr für die harzstofffreien Fettsäuren Anhaltspunkte zu geben, welche einen Vergleich erlauben sollten zwischen den ursprünglichen und den nach dem *Twitchell*'schen Verfahren behandelten und von eventuell vorhandenen Harzstoffen befreiten Fettsäuren. Sicher ist, dass die Refraktionszahl der sogen. Harzstoffe je nach der verarbeiteten Menge Substanz bzw. dem verwendeten Quantum Alkohol variiert. Die höchsten für Harzstoffe erhaltenen Refraktionszahlen sind als die dem wirklichen Wert derselben am nächsten kommenden zu bezeichnen.

<sup>1)</sup> Die Refraktionszahl der Harzstoffe war nicht deutlich ablesbar, infolge einer ziemlich starken Färbung dieser Stoffe.



Ueber die Natur der erhaltenen Harzstoffe kann ich vorläufig keinen befriedigenden Aufschluss geben. Zweifellos kann es sich nicht um eigentliches Harz handeln, auch kann nicht wohl angenommen werden, dass es sich ausschliesslich um eine der Methode anhaftende Fehlerquelle handelt. *Gegen* diese Annahme sprechen die bei den verschiedenen Oelen und Fetten für Harzstoffe gefundenen stark von einander differierenden Beträge, sowie die Beobachtung, dass die doppelten Bestimmungen bei nahezu gleicher Substanzmenge ziemlich gut übereinstimmen, z. B.:

	I. Bestimmung	2. Bestimmung
Acide gras	2,48 %	2,56 %
Coprahöl	3,60 %	3,76 %
Cottonöl	2,10 %	2,32 %
Rizinusöl	4,86 %	4,97 %

*Fahrion*<sup>1)</sup> vermutet (wie bereits oben erwähnt), dass es sich um Oxyfettsäuren handeln dürfte und beruft sich hierbei auf eine Veröffentlichung von *Grosser*<sup>2)</sup>, welcher bereits im Jahre 1906 eine gleiche Beobachtung bei Seifenuntersuchungen gemacht hat wie ich. Ich muss mich vorläufig jeden diesbezüglichen Urteils enthalten, da es mir noch nicht möglich war, diese Frage genügend zu prüfen.

Es ist mir infolge Zeitmangels nicht gelungen, für sämtliche in der Seifenindustrie Verwendung findenden Fettsäuren die genaue Abweichung festzustellen, welche die Refraktionszahl bei der Behandlung nach *Twitchell* erleidet, und will ich hier nur darauf aufmerksam machen, dass die erhaltenen Differenzen mitunter ganz beträchtliche sind. So erhielt ich für Sulfuröl-Fettsäuren vor deren Behandlung nach *Twitchell* die Refraktionszahl 47,4, nach deren Behandlung nach *Twitchell* für die aus den Estern isolierten harzstofffreien Fettsäuren die Refraktionszahl 42,1—42,6, je nach der Menge der verarbeiteten Fettsäuren bzw. dem Volumen absoluten Alkohols, welches bei der Veresterung verwendet wurde.

Was die Refraktionszahl der ursprünglichen — also nicht nach *Twitchell* behandelten — Fettsäuren anbelangt, so musste ich die Feststellung machen, dass die von mir gefundenen Werte mit den Literaturangaben nicht in allen Fällen übereinstimmen. So erhielt ich z. B. für Erdnussöle Werte, welche zwischen 37,3 und 43,1 schwankten (anstatt nach *Henneberg* 44,9), für Cottonöle solche von 43,2—47,1 (anstatt 47,0), für Sulfuröle solche von 43,6—46,9, für Olivenöle bis 42,8. Ich werde das gesammelte Zahlenmaterial anlässlich einer späteren Veröffentlichung über diesen Gegenstand in extenso bekannt geben.

Gerne hätte ich meine Untersuchungen auch noch auf die Bestimmung der Jodzahl sämtlicher Fettsäuren vor und nach deren Behandlung nach *Twitchell* ausgedehnt. Leider war mir auch dies nicht mehr möglich. Aller

<sup>1)</sup> Zeitsch. f. angew. Chem. 1912, 18, 875.

<sup>2)</sup> Chem. Zeitg. 1906, 330.



Wahrscheinlichkeit nach wird sich aber ebenso wie bei der Refraktionszahl vor und nach Veresterung eine Differenz ergeben.

Ich möchte nun noch auf die Untersuchungsergebnisse zu sprechen kommen, welche die eigentliche Veranlassung waren, dass ich versuchte, durch «*doppelte Veresterung*» ein Verfahren zu erhalten, welches vielleicht den wirklichen Harzgehalt festzustellen geeignet wäre.

Die je nach den Versuchsbedingungen stark variierenden Resultate liessen es wünschenswert erscheinen, zu prüfen, wie die sogen. harzstofffreien Fettsäuren, also solche Fettsäuren, welche bereits einmal nach dem *Twitchell*'schen Verfahren behandelt worden waren, sich bei einer zweiten derartigen Behandlung verhielten. Unter Berücksichtigung der angestellten Vorversuche wurden je 10 g Substanz in je 20 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst, die Lösungen verestert und die harzstofffreien Fettsäuren isoliert. Diese letzteren wurden nun ein zweites Mal in analoger Weise behandelt und zwar mit folgenden Ergebnissen:

g Substanz	cm <sup>3</sup> Alkohol	% Harzstoffe
2	20	1,16
5	25	2,77

Die nach einmaliger Veresterung als «harzstofffrei» zurückbleibenden Fettsäuren würden also, dem zweiten Versuch nach zu schliessen, nicht vollständig von Harzstoffen befreit worden sein, was nicht wohl anzunehmen ist.

Es war nicht undenkbar, dass auch isolierte Harzstoffe bei einer zweiten Behandlung nach *Twitchell* ein analoges Verhalten zeigen und so vielleicht Harzstoffgehalte gefunden würden, welche den wirklichen Werten näher kämen als bei nur einmaliger Behandlung nach *Twitchell*. Zunächst wurde so verfahren, dass man 10 g Fettsäurengemisch veresterte. Dieses im Laboratorium hergestellte Gemisch bestand aus 16,40 % Kolophonium und 83,60 % Sulfuröl-Fettsäuren, welche letztere an und für sich nach *Twitchell* massanalytisch einen Harzstoffgehalt von 3,03 % aufwiesen. Bei diesem Vorgehen wurden 20,00 % Harzsäuren gefunden. Die gewogenen Gesamt-Harzsäuren, welche 2,1125 g betragen, wurden in 20 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol gelöst, ein zweites Mal verestert und in normaler Weise weiter verarbeitet. Diesmal wurde 15,55 % Harz gefunden.

Der zuletzt erhaltene Wert kommt dem wirklichen Harzgehalt bedeutend näher. Es ist indessen nicht angenehm, 10 g Fettsäuren zu verarbeiten, indem bei derartigen Quantitäten die Veresterung längere Zeit in Anspruch nimmt. Ich sah mich daher veranlasst, in nur 2 g verschiedener Gemische von Harz und Sulfuröl-Fettsäuren den Harzgehalt festzustellen. Die so erhaltene Harzmenge, welche ja selbst bei ca. 20 % Kolophonium-Zusatz nicht über 0,5 g betragen dürfte, wurde nun mit ca. 2 g einer beliebigen Fettsäure versetzt, deren Verhalten bei einer Behandlung nach *Twitchell*

in einem blinden Versuche festgestellt worden war. In diesem Gemische wurden nach *Twitchell* gefunden:

	% Harz	% Harz	% Harz
durch einmalige Veresterung	10,08	15,51	19,02
zugesetzt	7,08	12,46	16,40
also mehr gefunden <sup>1)</sup>	3,00	3,05	2,62
durch doppelte Veresterung <sup>2)</sup>	6,91	12,62	16,67
Differenz	- 0,17	+ 0,16	+ 0,27

Die Uebereinstimmung der durch doppelte Veresterung erhaltenen Werte mit den wirklich zugesetzten Harzmengen ist also eine recht befriedigende und es erscheint auf diesem Wege möglich, dem wirklichen Gehalt sehr naheliegende Werte zu finden.

Die Berechnung der Resultate ist folgendermassen durchzuführen:

- a) verarbeitete Substanzmenge . . . . . 2,00 g
- b) diese enthält in Wirklichkeit . . . . . 10 % Harz
- c) gefunden wurden (titrimetrisch) . . . . . 0,2220 g Gesamtharz
- d) diesen entsprechen . . . . . 11,1 % Harz
- e) in c auf gewichtsanalytischem Wege  
gefunden . . . . . 0,2120 g Harz = 10,60 %
- f) zu diesen werden zugesetzt Erdnussöl 2,0000 g
- g) diese ergeben bei 1,52 % Harzstoffgehalt 0,0304 g Harz
- h) bei der zweiten Veresterung wurden.  
gefunden (titrimetrisch) . . . . . 0,2310 g Harz
- i) von h wird der Wert g abgezogen, bleiben 0,2006 g Harz

Dividiert man nun die für *i* gefundene Zahl durch die verarbeitete ursprüngliche Substanzmenge *a*, so erhält man 10,03 % Harz anstatt der zugesetzten 10 %.

In analoger Weise wurden die mir zur Verfügung gestellten Harzseifen behandelt und hierbei gefunden:

	% Harz	% Harz	% Harz
Durch einmalige Veresterung	9,09	12,50	18,44
Durch doppelte Veresterung	6,79	9,15	17,10
Zugesetzt (nach Angaben des Seifenfabrikanten)	5—8	ca. 10	ca. 16

Jedenfalls geht aus diesen Resultaten hervor, dass durch doppelte Veresterung richtigere Werte gefunden werden. Die konstatierten Differenzen zwischen den gefundenen und den vom Fabrikanten angegebenen Harzmengen werden jedenfalls teilweise ihre Erklärung darin finden, dass es dem Fabrikanten nicht gut möglich sein dürfte, den Harzgehalt seiner Seifen mit absoluter Genauigkeit anzugeben.

Es haben sich bei der Bearbeitung meines Themas eine solche Menge von Fragen als der Aufklärung bedürftig erwiesen, dass mir meine Versuche

<sup>1)</sup> Für Sulfuröl selbst wurde ein Harzstoffgehalt von 3,03 % festgestellt.

<sup>2)</sup> Nach Abzug des auf die zugesetzten Erdnussöl-Fettsäuren entfallenden Betrages.



nur als der Anfang einer längeren Arbeit erscheinen können. Da es mir nicht möglich sein dürfte, dieselbe in absehbarer Zeit zu Ende zu führen, so liegt es mir fern, mir das weitere Studium dieses interessanten Themas ausschliesslich vorbehalten zu wollen. Nur drei Punkte wünsche ich noch genauer zu prüfen, nämlich 1. die quantitative Harzbestimmungsmethode selbst <sup>1)</sup>, 2. die Feststellung der Natur der beim Ausäthern sich ausscheidenden weissen Flocken, 3. den Einfluss der Veresterung auf Refraktions- und Jodzahl der Fettsäuren.

Im Verlaufe meiner Untersuchungen habe ich noch einige Beobachtungen gemacht, welche es für zweckmässig erscheinen lassen, bei der Weiterverarbeitung der veresterten Fettsäuren noch einige weitere Punkte zu berücksichtigen. Ich möchte daher nachstehend noch einmal kurz zusammenfassen, wie bei der Harzbestimmung am besten verfahren wird: Man löst 2—2½ g Fettsäuren in einem ca. 250 cm<sup>3</sup> fassenden Erlenmeyerkolben in 20 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol und verestert in üblicher Weise. Die Veresterung erfordert im höchsten Falle 45 Minuten. Nach halb- bis einstündigem Stehenlassen wird der Kolbeninhalt mit ca. 150 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt und am besten unter Zusatz von etwas Bimsstein so lange gekocht bis die Fettsäuren-Ester und Harzsäuren sich klar abgeschieden haben. Man schüttelt den Kolbeninhalt mit Schwefeläther im Scheidetrichter unter Zusatz von Methylorange aus, lässt nach mindestens sechsstündigem Stehenlassen die salzsaure Lösung ab, versetzt wiederum mit 100 cm<sup>3</sup> Wasser und Methylorange und neutralisiert die wässrige Lösung im Scheidetrichter mit wässriger Lauge. Nach vollständiger Trennung der beiden Schichten wird die jetzt neutral reagierende wässrige Lösung quantitativ abgelassen. Der Ester und Harzsäuren enthaltende Aether wird vor weiterer Verarbeitung filtriert, um so die flockigen Abscheidungen, welche übrigens zum grössten Teil an den Wandungen des Scheidetrichters haften bleiben, zu entfernen. Die ätherische Lösung wird mit alkoholischer Lauge unter Zusatz von Phenolphthaleïn titriert. Die in dem Scheidetrichter zurückbleibenden flockigen Abscheidungen können in Alkohol gelöst und ebenfalls titriert werden. Man entfernt dieselben am besten aus dem Scheidetrichter, wenn man zur Kontrolle die Harzsäuren auch noch quantitativ zu bestimmen wünscht, zu welchem Zwecke die ätherische Lösung wieder in den Scheidetrichter zurückgebracht und mindestens dreimal mit verdünntem Alkali ausgeschüttelt (5 g KOH, 50 cm<sup>3</sup> Alkohol, 500 cm<sup>3</sup> Wasser) und einmal mit Wasser nachgewaschen wird. Die sämtliche Harzsäuren enthaltende wässrige Lösung wird nach Ansäuern in bekannter Weise ausgeäthert, und nach Verdunsten des Aethers die zurückbleibenden Harzsäuren gewonnen. Löst man den gewogenen Kolbeninhalt in neutralem Alkohol und titriert denselben, so sollte man Werte erhalten, welche mit den zuerst massanalytisch gefundenen identisch sind.

Die Diskussion wird nicht benützt.

<sup>1)</sup> Ueber eine Vereinfachung dieser Methode sind bereits weitere Untersuchungen im Gange.



Es folgt der Vortrag von Dr. *F. Porchet*, chef de la division de chimie de la station viticole de Lausanne <sup>1)</sup>:

### Sur les variations de composition des vins.

Le chapitre *Vin* du *Manuel suisse des Denrées alimentaires* prévoit, pour l'appréciation, une catégorie *B*: *Vins portant une indication précise d'origine*. Pour ces vins il n'est fait usage d'aucune norme pour autant qu'on peut se reporter à des statistiques analytiques précises de produits authentiques de même provenance et année. Or, on sait combien il est difficile d'obtenir en temps utile des statistiques analytiques de vins étrangers, car celles des récoltes antérieures ne sont en général pas applicables à la vendange de l'année suivante.

Il y aurait donc un grand intérêt pratique à pouvoir fixer avec une certaine précision les limites de variations de la composition chimique d'un type de vin suivant les conditions météorologiques ou autres ayant pu exercer une influence sur la vigne qui l'a produit. Malheureusement c'est là un problème de phytochimie extrêmement complexe par l'abondance aussi bien des éléments variables que des causes de variations.

Aussi notre intention n'est-elle pas de discuter ici tous les éléments d'un problème aussi vaste. Nous nous proposons simplement d'ajouter à la documentation déjà abondante recueillie dans les divers pays viticoles la modeste contribution de quelques résultats d'expériences entreprises dans le vignoble vaudois où nous espérons pouvoir les poursuivre encore.

Nous limiterons notre sujet d'une part en n'envisageant les variations que de deux éléments constitutifs du jus de raisins, ceux qui formeront pour ainsi dire la *charpente* du vin: le sucre et l'acidité totale et d'autre part en ne nous occupant que des facteurs essentiels de variation: cépage (greffage et hybridation), conditions météorologiques, conditions de culture (spécialement la surproduction).

#### Influence du cépage.

Ce qui rend particulièrement difficile l'appréciation des vins d'importation c'est le fait que nous recevons des vins de pays où non seulement les méthodes de culture sont dissemblables mais aussi où les cépages les plus divers sont utilisés. Le *Dictionnaire ampélographique* de *P. Viala* réunit 5200 cépages portant au total environ 24,000 noms ou synonymes. Ces cépages présentent une individualité botanique imposant naturellement dans les fruits un équilibre caractéristique de la qualité du raisin produit. C'est-à-dire qu'un cépage vulgaire donnera un vin ordinaire même dans les

<sup>1)</sup> Les documents relatifs aux cépages rouges, producteurs directs et culture forcée qu'on trouvera dans ce travail sont des résultats partiels d'essais à longue échéance entrepris en collaboration avec M. le Dr *H. Fues*, chef de la Division de physiologie de la station viticole de Lausanne.

vignobles les plus réputés, tandis qu'une variété noble conservera l'équilibre alcool  $\times$  acidité qui la caractérise, alors même que ce cépage serait cultivé dans des conditions défavorables à condition toutefois qu'il puisse arriver à maturité.<sup>1)</sup>

En examinant de plus près la variation de la richesse en sucre et acidité totale dans les cépages fins ou ordinaires il apparaît que ces variations semblent être le résultat d'une loi physiologique bien connue — et dont nous reparlerons — celle de la relation existant entre la qualité et quantité de récolte. Dans les cépages dérivés de *vitis vinifera* on remarque que les vins ordinaires proviennent de variétés très fructifères tandis que les vins fins sont obtenus de cépages à production moyenne ou faible. A titre d'exemple voici quelques chiffres enregistrés en étudiant la qualité et quantité de récolte de 18 cépages rouges plantés dans une vigne d'essai de la station viticole de Lausanne.<sup>2)</sup> Nous choisissons quatre cépages types en les plaçant dans l'ordre de qualité, le Pinot étant le plus fin, la Mondeuse le cépage le plus ordinaire de la série.

*Variations de la production* (en g de raisins par cep).

	1908	1909	1911	Moyenne
Pinot (Salvagnin)	850	800	650	767
Gamay d'Ecully	900	950	950	933
Limberger	2050	850	800	1233
Gros rouge (Mondeuse)	2550	550	1150	1417

*Variations de la composition du moût* (Sucre et acidité totale).

	Sucre ‰				Acidité totale ‰			
	1908	1909	1911	Moyenne	1908	1909	1911	Moyenne
Pinot	22,2	20,0	20,0	20,7	9,6	11,4	6,6	9,2
Gamay d'Ecully	20,5	17,0	20,2	19,2	10,1	13,5	7,2	10,3
Limberger	18,1	16,5	21,0	18,5	10,1	13,6	7,4	10,4
Gros rouge (Mondeuse)	12,3	14,0	14,0	14,0	12,9	14,0	8,5	11,8

Ces chiffres montrent dans leur ensemble deux relations:

1° La richesse du moût en sucre des divers cépages diminue au fur et à mesure que la production de ceux-ci augmente. C'est-à-dire que le rapport qualité  $\times$  quantité existe aussi bien pour des cépages *divers* cultivés dans des conditions analogues que pour un *seul* cépage soumis à des conditions variables de production.

<sup>1)</sup> Nous rappelons que nous parlons seulement des variations du sucre et de l'acidité. Comme on sait, les autres éléments faisant la qualité: extrait, matières colorantes, bouquets, etc., dépendent également d'autres facteurs (sol, races de tenues, vinification, etc.), ce qui fait que les cépages nobles plantés hors des vignobles où ils sont caractéristiques ne donnent plus des vins de même valeur.

<sup>2)</sup> H. Faes et F. Porchet: Etude sur la qualité et la production de quelques cépages rouges. *Chronique agricole du canton de Vaud* 1908; *Terre vaudoise* 1912.



On peut même se demander si différents cépages cultivés dans des conditions analogues n'élaborent pas individuellement la même quantité absolue de sucre par cep. Le calcul montre que la chose ne se vérifie pas; ainsi dans les années indiquées ci-dessus, le Pinot a élaboré, en moyenne 159,6 g de sucre par cépage tandis que le Limberger en a fourni 226,2 g; ce dernier est le plus généreux des cépages rouges observés dans cet essai.

2° Les tableaux ci-dessus montrent en outre que les variations du sucre et de l'acidité sont inverses. C'est donc une deuxième vérification du fait que les variations constatées dans divers cépages cultivés dans des conditions semblables sont analogues à celles observées sur une variété placée dans des circonstances diverses. Mais là encore le rapport alcool  $\times$  acidité n'est pas rigoureux certains cépages étant régulièrement plus acides que d'autres à égalité de richesse en sucre.

Il est à remarquer dès maintenant que cette règle peut n'être plus observée dans les cépages dont on a exagéré artificiellement la production ainsi que nous le montrerons plus loin.

#### **Influence du greffage.**

L'influence du greffage sur la qualité des vins est une question ayant provoqué d'abondantes publications et des polémiques souvent plus tendancieuses qu'objectives. Les résultats obtenus dans le vignoble vaudois, soit en vignes d'essais, soit dans la grande pratique<sup>1)</sup>, nous permettent de conclure qu'à égalité de récolte les vignes greffées produisent des vins de composition chimique analogue à celle de vins de vignes non greffées. Dans les cas — assez fréquents — où le greffage provoque une plus forte production, le vin de vignes greffées pourra présenter les variations de composition résultant de ce que le facteur qualité  $\times$  quantité entre en ligne de compte.

#### **Influence de l'hybridation.**

On sait qu'au début de l'invasion phylloxérique on tenta d'améliorer par sélection et hybridation la qualité des raisins produits par des cépages américains résistants au parasite. On obtint ainsi toute une série d'hybrides américo  $\times$  américains (Jacquez, Clinton, Isabelle, etc.) qui ne sont pas encore totalement abandonnés.<sup>2)</sup>

Depuis lors de nombreux chercheurs ont travaillé à créer des hybrides franco  $\times$  américains, résistant au phylloxéra et aux maladies cryptogamiques tout en produisant des vins de composition normale et sans faux goût. Ces hybrides sont appelés ordinairement *producteurs directs*. A notre avis, ce

<sup>1)</sup> F. Porchet: Vins de vignes greffées. *Chronique agricole du canton de Vaud* 1907.

<sup>2)</sup> C'est par exemple des dérivés de l'Isabelle (provenant elle-même de sélection du *Vitis Labrusca* de l'Amérique du Nord) qui constitue le cépage comme dans le Nord de l'Italie sous le nom vulgaire de *Méricano* donnant un vin très pauvre ayant déjà provoqué des difficultés aux organes des contrôles frontière et interne.



problème n'a pas encore été résolu d'une façon satisfaisante. De nombreux numéros de producteurs directs offrent une belle résistance aux cryptogames, mais leurs raisins sont détestables; d'autres, dans lesquels le *sang* américain est moins abondant donnent d'excellents produits, mais leur résistance est affaiblie. Certains hybrides permettent d'espérer cependant que cette question trouvera un jour une heureuse solution. En tous cas, les résultats acquis à l'heure actuelle ont paru assez satisfaisants à beaucoup de viticulteurs étrangers pour que ceux-ci aient fait des plantations de cépages hybrides, soit en vignobles, soit en bordures de champs.

Nous croyons donc que le contrôle aura à s'occuper un jour ou l'autre de vins d'importation et peut-être même de vins indigènes obtenus de producteurs directs, puisque jusqu'ici aucune précision n'a été apportée dans les lois et ordonnances sur le ou les types de *vitis* pouvant produire ce qu'on appelle *raisin* au point de vue légal.

Or, la question des vins d'hybrides est beaucoup plus complexe que celle des vins de divers cépages dérivés de *vitis vinifera*. En effet, les nombreux types de ces raisins présentent tous les degrés entre des fruits riches en sucre et pauvres en acidité et des raisins fades, peu juteux, très semblables aux baies de vignes américaines sauvages ne présentant nullement à dégustation les caractères d'un raisin.

Entre ces extrêmes on rencontre un type très fréquent, celui du producteur direct donnant un vin normal comme teneur en alcool mais extrêmement acide, présentant à l'analyse et dégustation l'apparence d'un gros vin de coupage additionné d'eau et d'acide tartrique.

En d'autres termes, les vins provenant de ces cépages peuvent présenter des caractères tels qu'ils échappent aux règles d'appréciation habituelles et présentent des variations de composition qu'il est illusoire de vouloir discuter puisqu'elles dépendent essentiellement de la proportion de sang américain introduit dans l'hybride.

Les divisions de physiologie et chimie de la station viticole suivent en collaboration depuis plusieurs années toute une série de numéros de producteurs directs dont quelques-uns présentent un réel intérêt pratique. A la vendange, le plus grand nombre sont éliminés simplement à dégustation du fruit. Les autres sont alors examinés d'une façon plus complète. Or, même après cette sélection on trouve dans les numéros ayant eu les honneurs de l'analyse des compositions extrêmement variables. Nous citerons simplement quatre exemples montrant deux types bien équilibrés quoique de caractères opposés, et deux moûts de composition anormale:

*Type de Moûts de producteurs directs rouges.*

	Sucre %	Acidité totale ‰ tartrique
Gaillard 2	22,5	5,9
Seibel 2007	12,7	20,4
Seibel 242	13,9	6,3
Seibel 452	17,5	20,5

Non seulement ces anomalies subsistent après fermentation mais elles s'aggravent encore. Il n'y a plus aucune relation entre le degré alcoolique et le reste d'extrait.

Par exemple:	Alcool ‰	Reste d'extrait g litre
Vin de Seibel 450	9,1	15,7
» » » 130	8,3	22,3

### **Influence des conditions climatiques et météorologiques.**

Les conditions climatiques imposées à un cépage dépendent essentiellement de deux facteurs: la situation géographique du vignoble et les conditions météorologiques de l'année de récolte.

Il est inutile d'insister sur l'influence de la situation géographique. Sans même quitter le vignoble suisse nous trouvons des variations extrêmement fortes. Pour s'en convaincre il suffit de parcourir les chiffres de la *statistique analytique des vins suisses*. Ces variations, considérables pour un vignoble de latitude et d'altitude assez peu différentes dans les diverses régions (Valais excepté) proviennent du fait que le vignoble suisse occupe presque exclusivement des flancs de vallées (fluviales ou lacustres) dont les conditions climatiques extrêmement individualisées peuvent être totalement différentes pour des vallées très rapprochées et de même altitude moyenne. Dans certaines années ces divergences s'exagèrent formidablement et produisent des variations à première vue incompréhensibles (en 1909 par exemple).

Il est donc impossible d'essayer d'établir une relation générale entre la situation géographique du vignoble suisse dans son ensemble et la composition moyenne de ses vins. On est par conséquent dans l'obligation d'envisager seulement de petites fractions de ce vignoble pourtant déjà très restreint et de limiter cette étude à l'examen de la relation existant entre les conditions climatiques locales annuelles et la variation de la composition chimique des vins récoltés dans diverses années.

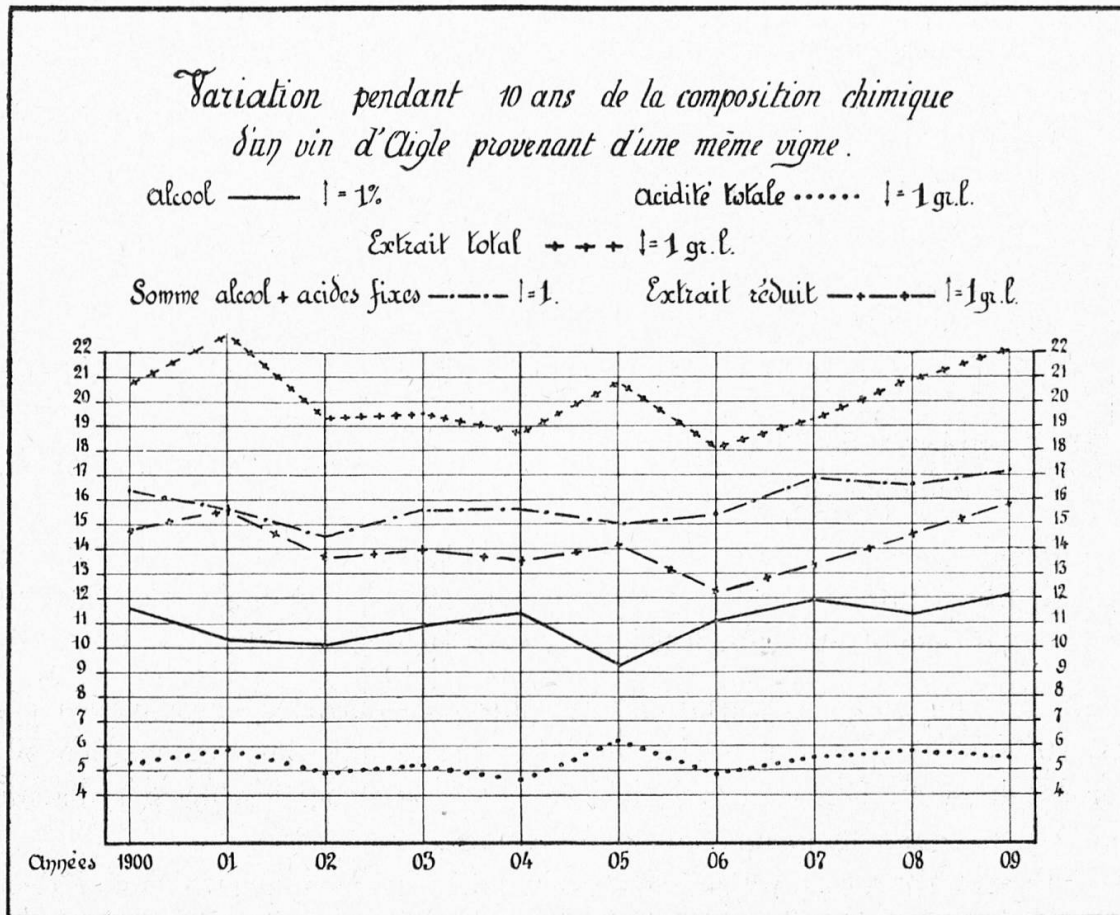
Nous avons commencé cette étude pour les vins vaudois et dans ce but analysons année après année une série de vins provenant régulièrement des mêmes vignes cultivées et fumées de façon régulière et dont les produits sont toujours vinifiés de la même manière. Nous avons pu constituer ainsi, dans la décade 1900—1909, 15 séries complètes correspondant à des vignes situées dans des régions très diverses du vignoble vaudois où les variations des conditions météorologiques sont loin d'être homogènes.

Nous nous bornerons à donner ici les variations extrêmes constatées dans les vins de 6 seulement de ces vignes,<sup>1)</sup> en choisissant celles-ci pré-

<sup>1)</sup> Pour les chiffres et graphiques complets voir: *F. Porchet*, Etude sur les variations annuelles de composition chimique de 15 vins vaudois pendant la décade 1900—1909. *Bulletin Soc. vaudoise des sciences naturelles* 1912.



cisément dans les régions présentant des régimes climatiques variés et un seul graphique montrant l'allure des variations annuelles.



### I. Commune d'Aigle.

Régime climatique de la vallée du Rhône

	Maximum	Minimum	Variation 1900-1909
Alcool %	12,2	9,3	2,9
Acidité totale g l	6,2	4,7	1,5
Somme alcool et acide fixe	17,2	14,5	2,7

### II. Commune de Corseaux.

Régime général du littoral du Léman

	Maximum	Minimum	Variation 1900-1909
Alcool %	11,5	9,7	1,8
Acidité totale g l	7,4	4,8	2,6
Somme alcool et acide fixe	17,4	15,8	1,6

### III. Commune de Puidoux.

Régime spécial des côteaux de Lavaux

	Maximum	Minimum	Variation 1900-1909
Alcool %	13,0	10,3	2,7
Acidité totale g l	7,9	4,1	3,8
Somme alcool et acide fixe	18,2	14,5	3,7



**IV. Commune de Luins.**

Régime de La Côte.

	Maximum	Minimum	Variation 1900 - 1909
Alcool %	11,8	8,3	3,5
Acidité totale g l	7,6	4,8	2,8
Somme alcool et acide fixe	17,1	14,9	2,2

**V. Commune de Begnins.**

Régime de l'extrême Côte.

Alcool %	11,9	9,3	2,6
Acidité totale g l	7,6	4,5	3,1
Somme alcool et acide fixe	17,1	15,1	2,0

**VI. Commune de Champvent.**

Régime des vignobles du nord du canton

Alcool %	10,4	8,0	2,4
Acidité totale g l	9,1	5,4	3,7
Somme alcool et acide fixe	16,9	14,3	2,6

Comme on voit, les variations les plus considérables enregistrées pendant 10 ans dans ces 6 séries de vins provenant des régions les plus diverses du vignoble vaudois sont de 3,5 % d'alcool et 3,8 g l d'acidité totale et 3,7 dans la somme alcool et acides.

En représentant graphiquement pour chaque vin les variations de l'alcool, acidité totale, extrait total, extrait réduit, durant les 10 années on observe des relations intéressantes.

Tout d'abord on remarque la variation inverse de l'alcool et de l'acidité totale; la disposition dite *en harmonica*<sup>1)</sup> des deux lignes est presque parfaite. Elle le serait tout à fait si deux années (1902 ou 1903 d'une part et 1907 ou 1908 d'autre part) n'altéraient plus ou moins profondément la symétrie dans la plupart des graphiques. De cette réciprocité dans la variation des deux éléments indiqués il résulte naturellement que la représentation de la somme alcool + acidité totale est une ligne simplement ondulée.

Il est à relever ensuite que dans ces vins le tracé représentant la teneur en alcool ne commande pas du tout celui de l'extrait total ainsi qu'on l'admet pour les vins de régions plus chaudes. Ce sont surtout les variations de l'acidité totale qui provoquent celles de l'extrait total, ce qui ne saurait surprendre. Cette influence se fait encore sentir sur l'allure de la ligne représentant les variations de l'extrait réduit, celui-ci est élevé dans les années à forte acidité (1905 par exemple) et s'abaisse par contre dans celles où l'acidité est faible (1906). Il en résulte que les trois lignes: acidité totale, extrait total et extrait réduit se répliquent d'une façon très satisfaisante.

<sup>1)</sup> E. Chuard: Sur les variations de la composition d'un vin. *Bull. soc. vaud. sciences naturelles*, XXXII, 121.

Voyons maintenant de plus près l'influence des facteurs météorologiques sur les oscillations de la teneur en sucre et acidité.

De nombreux auteurs ont cherché à exprimer numériquement cette relation.<sup>1)</sup> Quelques-uns ont même tenté de déterminer le nombre de degrés thermiques correspondant à 1 % de sucre dans le moût et de même le nombre de mm de pluie provoquant l'augmentation de 1 g par litre d'acidité totale. En fait, le problème ne se laisse pas résoudre d'une façon globale, car on sait que la même quantité de chaleur ou de pluie n'a pas la même influence sur la composition du raisin, si elle agit dans la période végétative proprement dite (avril—juillet) ou dans celle de maturation (août—septembre).

MM. *Chuard* et *Forel*<sup>1)</sup> ont montré que la richesse en sucre d'un moût observé pendant une série d'années dépendait surtout des sommes thermiques des 75 jours précédant la vendange. Avec la précieuse collaboration de M. F. A. *Forel* nous avons mis en parallèle les variations de l'alcool des vins des séries indiquées ci-dessus avec celles des sommes thermiques calculées par chacune des 10 années sur les 75 jours précédant la date de vendange. La concordance des deux graphiques est très satisfaisante. La même conclusion se dégage d'observations faites sur les variations du nombre d'heures d'insolation et la teneur en alcool d'un vin de Bâle-campagne dans la période 1900—1908.<sup>2)</sup>

Mais il faut immédiatement reconnaître que si ces concordances sont très suffisantes elles ne sont pas absolument rigoureuses. Le parallélisme des tracés peut être plus ou moins altéré par des accidents météorologiques qui, en quelques heures, rompent un équilibre résultant de l'action lente, régulière et prolongée des conditions climatiques. Le principal de ces facteurs de variations subites est le degré hygrométrique de l'air au moment de la vendange. Le raisin mûr absorbe ou perd de l'eau, avec une étonnante rapidité, au travers de la pellicule suivant que l'air est humide ou sec.<sup>3)</sup> Les rosées, pluies ou brouillards peuvent donc provoquer une dilution du jus de raisin diminuant par conséquent simultanément la teneur en sucre et en acidité, rompant à la fois le rapport sucre  $\times$  acidité et celui sucre sommes thermiques.

Dans d'autres circonstances la pluie tombant à l'époque de la maturation peut produire l'effet inverse; il faut pour cela que le cep ait souffert de la sécheresse. Ce cas très exceptionnel s'est produit en 1911<sup>4)</sup>, où au

<sup>1)</sup> Pour les vins vaudois citons: *C. Bühner*, Influence du climat sur la vigne au point de vue de la qualité de la récolte. *C. Rendus du congrès international d'agriculture, Lausanne 1898*. *E. Chuard* et *F. A. Forel*, Variations du sucre et de l'acidité totale des moûts. *Chronique agricole du canton de Vaud 1899*.

<sup>2)</sup> Weinbau und Witterung. *W. Bühner*, Pfarrer in Buus.

<sup>3)</sup> *F. Porchet*, Le sucre dans le grain de raisin, *Chronique agricole du Canton de Vaud 1905*.

<sup>4)</sup> *F. Porchet*, La maturation du raisin en 1911, *Terre vaudoise 1911*.

12 septembre le raisin était pauvre en sucre et riche en acides. Tandis que de suite après la première chute abondante de pluie la teneur en sucre avait augmenté de 5,4 % et celle des acides diminué de 6,5 g par litre.

### Influence des conditions de culture.

Ce facteur de variation est, croyons-nous, le plus important au point de vue du contrôle des vins, car c'est celui qui peut être modifié le plus facilement et rapidement par l'homme. On peut envisager deux orientations principales dans les modifications des conditions de culture:

1° Modification des conditions d'insolation.

2° Modification de la quantité de récolte.

1° *Modification des conditions d'insolation.* Toute méthode culturale contribuant à augmenter la quantité de chaleur reçue directement ou indirectement par le cep aura évidemment un retentissement sur la qualité du produit. De là les variations de qualité des vins dues à la taille basse ou haute, à la réflexion de la chaleur par la surface des lacs, au rayonnement nocturne dans les sols graveleux, à la disposition des ceps en souches, cordons ou treilles, etc. etc.

Citons un exemple de variation produite par ce dernier facteur:

Cépage		Culture sur :	Production au cep l	Sucre %	A. totale g l
Chasselas	sur Rip × Rup 101 <sup>14</sup>	échalas	0,95	16,2	7,5
»	» » » » »	cordon	0,96	16,9	6,6
»	» Berl × Rip 420 A	échalas	0,78	16,6	8,8
»	» » » » »	cordon	0,66	17,4	6,1
»	» Rip × Rup 3309	échalas	1,0	14,5	7,7
»	» » » » »	cordon	1,0	16,2	6,4

Dans ce cas la variation peut atteindre jusqu'à 1,7 % de sucre et 2,7 g l d'acidité dans le moût suivant le mode de conduite des ceps.

2° *Modification de la quantité de récolte soit à l'unité de surface, soit au cep.* Pour produire le maximum de qualité le cep a besoin d'un minimum de cube d'air, de sol et de surface foliaire éclairée. De nombreuses expériences ont cherché à établir la *densité de plantation* optimum<sup>1)</sup> de même que le nombre minimum de feuilles nécessaires au développement normal des fruits.<sup>2)</sup>

La pratique séculaire a fixé dans chaque pays un système de taille et travail de la feuille adapté évidemment aux conditions locales de cépage et climat, c'est-à-dire maintenant judicieusement l'équilibre entre qualité et quantité de récolte.

Mais la viticulture moderne a de plus en plus la tendance à modifier ces usages anciens en vue d'une industrialisation toujours plus complète de

<sup>1)</sup> Voir F. Duvaud, Densité de plantation. *Progrès agricole* 1911.

<sup>2)</sup> Voir L. Ravaz, Recherches sur le rognage de la vigne. *Montpellier* 1912.



la culture viticole. Dans les pays à vignes basses on augmente les écartements pour permettre l'emploi des machines (l'introduction de la motoculture accentuera encore cette tendance) cherchant alors dans une surproduction du cep la compensation nécessaire au maintien du rendement à l'hectare. Dans les régions où la vigne est cultivée en hautains depuis l'antiquité, on double, triple, même quadruple les rendements en multipliant le nombre des *filari*. Ces méthodes culturales rompent l'équilibre physiologique nécessaire à l'élaboration de raisins normaux comme constitution chimique. On obtient ainsi des produits dont la médiocrité sert trop souvent de prétexte à leur falsification.

Donc, les vins *naturels* de mauvaise qualité, ordinairement tout à fait anormaux, exportés en Suisse par des pays où le sol et le climat sont plus généreux que chez nous, sont le plus souvent le résultat de méthodes culturales que l'homme peut parfaitement modifier.

Il nous serait également possible dans une certaine mesure de pratiquer de même dans le vignoble suisse, d'augmenter artificiellement le rendement des vignes en produisant des vins de mauvaise qualité bien qu'obtenus par la fermentation de pur jus de raisins frais. Il suffirait pour cela de pousser à la surproduction par une taille généreuse et des fumures appropriées à ce genre de culture. Dans nos conditions climatiques les variations ainsi obtenues n'auraient pas l'ampleur de celles qu'on peut constater dans les régions plus chaudes, mais elles pourraient être néanmoins très caractéristiques.

Voici simplement deux exemples se rapportant à des essais faits dans le vignoble vaudois.

Dans une vigne, une partie des ceps subissent la taille normale, sur les autres on a laissé un sarment porte fruits; à part cela les conditions de culture sont identiques dans les deux parcelles. A la vendange on trouve:

	Récolte en hl par ha	Sucre ‰	Acidité totale g l
Taille normale	126	16,3	8,4
Taille généreuse	200	13,7	9,7

Ainsi, cette seule différence de taille produit un vin ayant dans un cas environ 9,6 ‰ d'alcool, dans l'autre 8,0 ‰. Variation du degré alcoolique: 1,6 ‰ dans des produits d'une même vigne.

Autre exemple: une parcelle de vigne est cultivée normalement au point de vue taille et fumure, l'autre reçoit une taille très généreuse accompagnée d'un traitement spécial aux engrais chimiques. A la vendange on trouve:

	Production hl par ha	Sucre ‰	Acidité totale g l
Culture normale	90	17,0	8,2
Culture forcée	189	de 12,8 à 14,7	de 9,3 à 8,0

C'est-à-dire que dans ce cas la teneur du vin en alcool a oscillé entre 7,5 ‰ et 10,0 ‰ soit une amplitude de variation de 2,5 ‰.

Chose importante à relever c'est que dans ces cas de surproduction l'acidité du moût n'augmente pas dans la proportion où le degré alcoolique s'abaisse, c'est-à-dire qu'il se produit une dilution du jus du fruit. Dans les régions viticoles à climat généreux cet appauvrissement naturel du moût peut donner un produit tout à fait anormal surtout si on exagère par la surfumure ou l'irrigation la déformation physiologique commencée par une taille trop généreuse. On réalise ainsi une sorte de mouillage par l'entremise de la plante, c'est ce qu'on pourrait appeler une *fraude physiologique* avec la complicité de l'organisme producteur.

Il est incontestable que cette forme particulière de mouillage caractéristique de plusieurs types de vins d'importation de bas degré doit être enrayée au même titre que la dilution du vin après fermentation. On en arrive ainsi à envisager la nécessité d'une limitation des variations possibles dans la composition des vins d'importation. Il y aurait lieu de fixer lors de la révision de l'ordonnance relative aux vins ainsi qu'au moment de la conclusion des traités de commerce un minimum de teneur en alcool et extrait pour tous les vins courants d'importation y compris ceux ayant une désignation précise d'origine.

On a dit que dans ce domaine la chimie n'avait pas à réglementer la nature. En fait la réglementation ne vise pas la nature mais bien l'homme qui force la plante à élaborer un produit qu'elle ne donnerait pas sans son intervention.

Il peut paraître téméraire de tenter d'apporter une restriction à la définition fondamentale du mot *vin*: *produit de la fermentation alcoolique du pur jus de raisins frais*. Cependant, le principe de la fraude physiologique est déjà admis dans le *Manuel suisse des denrées alimentaires* qui précise que le lait est le produit obtenu par la traite de vaches *rationnellement alimentées* et que le miel obtenu *en nourrissant* en été les abeilles *avec de l'eau sucrée* doit être considéré comme falsifié. C'est le même principe qu'il nous paraîtrait opportun d'appliquer à la production viticole.

Semblables restrictions auraient été superflues à l'époque où on laissait la nature agir librement. Aujourd'hui, l'homme considère de plus en plus l'animal et la plante comme des organismes devant transformer industriellement des substances brutes en produits commerciaux, aussi ne faut-il pas être trop surpris de voir apparaître la nécessité d'une réglementation dans l'utilisation des machines vivantes que sont les animaux domestiques et les plantes cultivées.

#### Diskussion :

*Baragiola* weist auf die Bedeutung und den hohen Wert eines so zweckmässig zusammengestellten Vortrages auf diesem Gebiete für die Lebensmittelchemiker hin.

Er hofft, dass auch die Ostschweiz der Frage der amerikanischen Unterlagen und der Direktträger immer näher treten werde. Allerdings war ein gewisses Zurückhalten bis jetzt noch am Platze. Den Ausführungen



*Porchet's* im Einzelnen folgend, macht er auf eine ganze Reihe von Unterschieden im Weinbau von West- und Ostschweiz aufmerksam, so bezüglich Boden, Klima, Rebenschnitt, Drahtbau, Satzweite usw. Er weist auf die Erfahrungen an der Mosel mit dem sagenhaften « Wasserblick » hin, gegenüber den Ausführungen des Vorredners über ähnliche Erscheinungen am Genfersee.

Bezüglich des Einflusses der Blattoberfläche, Blatterhaltung, Blattstellung usw. auf Traube und Most sagt Baragiola, dass man in Ost- und Westschweiz wohl mit gleicher Spannung dem Erfolge des Bespritzens der Blattunterseite nach den Untersuchungsergebnissen von *Ruhland* und von *Faber*, die *Müller-Thurgau* aufgegriffen, bestätigt und ergänzt hat, entgegenseht.

Der Ansicht des Vorredners, dass analytische Mindestanforderungen an die einzuführenden Weine gestellt werden müssen, stimmt Baragiola durchaus bei. Er begrüsst lebhaft *Porchet's* Ausführungen über « natürlich gewässerte Weine ». Auf diese wissenschaftlichen und praktischen Erörterungen wird man an massgebender Stelle dann noch einmal zurückkommen müssen, wenn die Handelsverträge mit Italien, Spanien usw. erneuert werden. Die Interessen des schweizerischen Weinbaues waren ja beim Abschlusse der letzten Verträge besonders durch *Laur* gewiss bestens vertreten, soweit das bei solchen Kompromissen immer möglich ist. So wie sich die Einfuhrverhältnisse seither aber gestaltet haben, ist unbedingt notwendig, dass auch noch spezielle Weinchemiker zu den künftigen Beratungen zugezogen werden.

*Dusserre* bemerkt, dass die Düngung der Rebe ebenfalls von Einfluss auf die Qualität des Weines sein kann; wird das Ergebnis der Ernte durch die Wirkung des Düngers erhöht, so ist sehr oft der Zuckergehalt des Mostes um ein wenig vermindert.

#### *Zurbriggen* spricht über die **Walliserweine von 1911.**

Ich möchte Ihnen, anschliessend an die Referate von Herrn Dr. *Porchet* und Herrn Prof. Dr. *Kreis* über die Weine von 1911, einige Beobachtungen über die anormale Zusammensetzung der Walliserweine von 1911 mitteilen.

Aus den Untersuchungsergebnissen von 82 diesjährigen Walliserweinen geht hervor, dass dieselben gegenüber den letzten Jahren einen etwas schwächeren Alkoholgehalt, namentlich aber einen auffallend niederen Gehalt an Gesamtsäure und Mineralstoffen aufweisen. Den Grund dieser anormalen Zusammensetzung finden wir einerseits in der überaus grossen Ernte des Jahres 1911. Wir wissen ja, dass die Qualität stets von der Quantität beeinflusst wird. Andererseits ist die Ursache dieses Befundes in der ausserordentlichen Trockenheit des Sommers 1911 zu suchen.

Ich möchte hier auf die Tatsache hinweisen, dass der Zuckergehalt der Trauben nach einem Sommer ohne Niederschläge und mit fast tropischer Hitze Ende August und anfangs September noch auffallend gering war, bis der Regen vom 15. und 20. September mit darauffolgendem Sonnenschein



dazu beigetragen hat, die Stärkemengen, die in den Blättern in den heissen Sommertagen gebildet worden sind, zu lösen und als Zuckerlösung den Traubenbeeren zuzuführen.

Der durchschnittlich schwächere Alkoholgehalt lässt sich im Vergleich mit dem sehr normalen Jahrgang 1909 und zumal mit dem an Niederschlägen reichen Jahrgang 1910 aus folgender Tabelle ersehen:

*Alkoholgehalt in % der untersuchten Weine.*

	1909	1910	1911
Ueber 13 Vol. %	17 %	7 %	5 %
12—13 »	33 »	27 »	12 »
11—12 »	37 »	28 »	33 »
10—11 »	3 »	27 »	38 »
unter 10 »	10 »	11 »	12 »

Im Durchschnitt befindet sich der Alkoholgehalt zwischen 10 und 12 Vol. %.

Für Fendant: Maximum 12,3, Minimum 8,3 Vol. %

Für Rêze und Muskat: » 12,5, » 7,7 Vol. %

Höhere Alkoholgehalte wurden bei besseren Qualitätsweinen wie Malvoisier und Arvine gefunden (Ein Arvine mit 15 Vol. %).

Geradezu auffallend ist der niedere Säuregehalt:

*Säuregehalt in % der untersuchten Weine.*

	1909	1910	1911
Mehr als 7 g im l	12 %	33 %	1 %
6—7 »	9 »	27 »	3 »
5—6 »	58 »	38 »	35 »
unter 5 »	21 »	2 »	61 »

Von 82 untersuchten Weinen weisen 25 weniger als das Minimum der nichtflüchtigen Säuren auf.

Während in normalen Jahren Alkohol- und Säuregehalt im umgekehrten Verhältnisse stehen, die sogenannte harmonische Kurve bildend; weist der Jahrgang 1911 gleichzeitig einen schwächeren Alkohol- und einen sehr niederen Säuregehalt auf.

Ein Fendant weist zu niedrigen Extraktrest auf (Alkohol 11,1 Vol. %, Extraktrest 10,4 g im l).

*Mineralstoffe.* Der geringe Aschengehalt einiger Weine hat mich hauptsächlich verursacht, diese Mitteilungen zu machen. Mehrere Weissweine weisen einen Aschengehalt auf, der kaum den Minimalanforderungen entspricht. Als besonders auffallende, sonst normal zusammengesetzte Weine seien erwähnt: ein Fendant mit 1,18, ein Rêze mit 1,06 und ein Humagne mit 0,97 g im l Aschengehalt.

Nach *Babo und Mach* (Handbuch des Weinbaues und der Kellerwirtschaft, zweiter Band, Seite 179) kann ein geringer Aschengehalt auf verschiedene Weise verursacht werden. Wenn man normal zusammengesetzte

Trauben sofort nach dem Mahlen keltert, oder die Traubenmaische nur unter schwachem Druck presst. Auch kann eine niedrige Temperatur während der Kelterung und Lagerung die Löslichkeit des Weinsteins vermindern und so zu einer Abnahme des Aschengehaltes führen. Hauptsächlich aber entstehen aschenarme Weine in heissen Sommern, wo die Rebe infolge Wassermangels verhältnismässig wenig Nährsalze dem Boden entziehen kann, so dass schon die Trauben einen niedrigen Aschengehalt aufweisen. In Anbetracht der überaus grossen Trockenheit des Sommers 1911 ist es ohne Zweifel, dass diese letztere Ursache in erster Linie den geringen Aschengehalt verursacht hat. Es ist ja bekannt, dass die Walliserweine auch in normalen Jahren einen niederen Aschengehalt aufweisen können. Die Ursache liegt in den klimatischen Verhältnissen der Mittelzone vom Wallis mit den niederschlagsarmen und von südlicher Hitze gesegneten unteren Lagen, die sich ungefähr von Siders bis Gundis ausdehnen.

Dr. *Philippe* referiert über den **Fortbildungskursus in der Nahrungsmittelchemie** in Berlin (März 1912), vide Band III, S. 112 – 128 dieser « Mitteilungen ».

Da die Zeit stark vorgerückt ist, muss auf die Verlesung des Vortrages von Prof. Meister verzichtet werden, dagegen wird beschlossen, ihn dem Versammlungsberichte anzuschliessen.

*Der Präsident* spricht Referenten und Votanten den Dank der Versammlung aus und erklärt Schluss der Sitzung.

Vortrag von Professor *Meister*:

### **Ueber die Beurteilung des Trinkwassers nach den geologischen Verhältnissen.**

Wo bestehende Wasserversorgungen aus irgend einem Grunde häufiger kontrolliert werden müssen, wird man sich vollständig begnügen mit den Ergebnissen der physikalischen, chemischen und bakteriologischen Prüfung. Wenn aber solche Anlagen zu erweitern oder neu zu erstellen sind, so erhält die Berücksichtigung der geologischen Verhältnisse oft ganz hervorragende Bedeutung.

Die Beurteilung derselben ist nun allerdings nicht in erster Linie Sache des Chemikers und er wird sie namentlich dann ablehnen, wenn es sich um grosse Fassungen handelt, denen ein weites Einzugsgebiet von kompliziertem geologischem Baue zu Grunde liegt. Für kleinere Anlagen dagegen wird es ihm oft nicht allzu schwer fallen, sich Rechenschaft zu geben über die zu erwartende Zusammensetzung der in Lösung vorhandenen Bestandteile und über die Möglichkeit einer allfälligen Verunreinigung des Wassers.

Dieser Beschaffenheit des als Trinkwasser verwendbaren Sickerwassers liegen Gesetzmässigkeiten zu Grunde, welche wenigstens durch das Molassengebiet des schweizerischen Mittellandes einerseits und durch den Jura anderseits in grossen Zügen sich gleichmässig wiederholen. Sodann wird auf einem



weiten Gebiete die Beschaffenheit des Wassers bedingt durch die Zusammensetzung diluvialer Ablagerungen, welche bald für sich allein ein Einzugsgebiet bilden, bald mit Molasse oder, allerdings seltener, mit Jura zu einem einheitlichen Systeme zusammentreten.

Wasser aus Molasse zeigt immer verhältnissmässig hohen Kalkgehalt. Soweit meine Erfahrungen reichen, schwankt er zwischen 280 und 330 Milligramm im Liter. Indessen würden sich auch dann noch keine Bedenken gegen seine Verwendung als Trinkwasser ergeben, wenn diese Karbonathärte noch namhaft höher ginge. Die Molasse ist eben in den meisten ihrer Unterabteilungen sehr reich an Kalk und bei dem fein zerteilten Zustande, in welchem er den Hauptbestandteil der Sand- und Mergelmassen ausmacht, bietet er dem durchdringenden Sickerwasser eine möglichst grosse Oberfläche dar. In diesen Bedingungen tritt auch keine Aenderung ein, wenn die Molasse mit Diluvium überdeckt ist.

Gips ist gewöhnlich nur in unbedeutenden Mengen vorhanden, so dass die Gesamthärte nicht wesentlich höher wird als die Karbonathärte. Einem starken Wechsel begegnet man dagegen oft im Gehalt an Nitraten und Chloriden. Für die Aufnahme grösserer Mengen Ammoniak ist gewöhnlich keine Gelegenheit geboten und ebenso finden sich keimfähige Mikroben nur in beschränkter Anzahl.

Im ganzen ist also vom Molassenwasser eine recht gleichförmige Beschaffenheit zu erwarten und sobald erhebliche Abweichungen in der einen oder andern Richtung sich zeigen, so hat man allen Grund, denselben sorgfältig nachzugehen.

Wasser aus Gebieten, die dem Jura angehören, zeigt in der Zusammensetzung seiner gelösten Bestandteile eher grössere Schwankungen als das Molassewasser. Im Gehalt an Karbonaten bleibt es ziemlich tiefer, indem 250 Milligramm pro Liter kaum überschritten werden, und zwar jedenfalls dann nicht, wenn sowohl Einzugs- als Quellgebiet ausschliesslich Weissjurakalken angehören.

Aber auch da, wo ältere Horizonte mitbetheiligt sind, ist mir wenigstens bis jetzt noch keine Ansahme von dieser Regel vorgekommen. Sulfate und Nitrate sind in ganz geringer Menge vorhanden und der Gehalt an Chloriden entspricht nicht mehr als 5 Milligramm Chlor im Liter.

Eine ganz bedeutende Vermehrung der gelösten mineralischen Bestandteile ist dann zu gewärtigen, wenn das Sickerwasser auch die nächst ältern Formationen (Keuper etc.) durchzieht. Mir sind von der Südostgrenze des Schwarzwaldes her Fälle bekannt, wo der Gipsgehalt auf über 1500 Milligramm pro Liter steigt und auch der Chlorgehalt fast 20 Milligramm erreicht. Man kennt keine gesundheitsschädlichen Wirkungen, welche mit dem Genuss dieses Wassers in Zusammenhang zu bringen wären und es wird doch seit vielen Jahrhunderten als Trinkwasser verwendet. Wenn der Bevölkerung solcher Gegenden etwa besondere Eigenheiten zugeschrieben werden, so hat das Trinkwasser zu ihrer Ausbildung sicher nichts beigetragen.

In solchen Quellgebieten ist dann auch die Karbonathärte relativ hoch, höher als in reinem Jurawasser, aber sie geht nicht wesentlich höher als im Molassewasser.

Die grössten Ueberraschungen kann man erfahren in Bezug auf das bakteriologische Verhalten. Die Gesteinsablagerungen des Weissen Jura sind reich an Klüften und Rissen oder dann sind sie nach allen Richtungen von naturgemässen Auswaschungskanälen durchzogen. Das erstere gilt für die geschichteten Horizonte, das letztere für die massig abgesonderten. In diesen lückenreichen Materialien kann naturgemäss die Filtration ungenügend bleiben, selbst wenn das Wasser 50 und mehr Meter des Gesteins durchsickert. Allerdings gibt sich dieser Zustand an solchen Stellen schon dadurch zu erkennen, dass das Wasser nach anhaltenden intensiven Niederschlägen mehr oder weniger starke Trübung zeigt. In diesem Falle ist oft wiederholte bakteriologische Prüfung unerlässlich.

Ist man nach den angedeuteten Grundsätzen im Stande, die Qualität des zu erwartenden Wassers zu beurteilen, so kann man auch ermessen, welchen Anforderungen die Ausführung der Anlagen zu genügen hat. Dabei ist zu unterscheiden, ob es sich um die Fassung von Quellwasser oder von Grundwasser handelt.

a) *Die Fassung von Quellwasser.* Für die Qualität des Quellwassers sind die Bedingungen, unter denen es gefasst werden kann, nicht selten wichtiger als die Beschaffenheit des Einzugsgebietes. So hat man es in einem flachen Gelände häufig nicht mit einem einheitlichen stärkeren Wasser-  
austritte zu tun, sondern mit einem unregelmässigen System von Adern, die aber alle nicht sehr tief liegen, 2 Meter und noch weniger, und die nun zusammengefasst werden müssen. Es kommt eine Drainage zu stande, auf die man in niederschlagsarmen Gegenden, wie in der Nordschweiz, nur schwer, mancherorts auch gar nicht verzichten kann. Man wird sie nie ganz ausser Kontrolle lassen können, selbst wenn sie bei wiederholten Untersuchungen keinen Anlass zu Befürchtungen gaben. Gewöhnlich ist mir solches Wasser aufgefallen durch verhältnissmässig hohen Gehalt an Nitraten. Dieser ist offenbar dadurch bedingt, dass solchen Einzugsgebieten gewöhnlich eine horizontal sehr ausgedehnte und zugleich verhältnissmässig mächtige Humusschicht zukommt. Aber wenn auch dieser Gehalt an Salpetersäureanhydrid 30 Milligramm pro Liter und noch mehr beträgt, so können Ammoniak, Chloride und organische Substanz innerhalb ganz normaler Grenzen liegen und auch die bakteriologische Prüfung kann ein ganz günstiges Resultat ergeben.

Wo die Fassung am Fusse eines mehr oder weniger hohen Hanges möglich ist, wird man meistens auch imstande sein, ungenügend filtriertes Tagwasser fern zu halten, wenn man die Fassungsstelle nur tief genug verlegt. Namentlich im Diluvium und im Molassegelände ist diese Bedingung leicht zu erfüllen, weil hier die Durchlässigkeit im Gehängeschutt ungefähr dieselbe ist wie im anstehenden Materiale.



In kompaktem geschichtetem oder massigem Gesteine begegnet man weit eher unrationell angelegten Fassungen. Dem anstehenden Gesteine ist hier immer eine mehr oder weniger mächtige Schutthalde vorgelagert. In diese tritt das Sickerwasser ein und es kommt nun leicht vor, dass man sich begnügt, die Fassung in diese Schuttmasse zu verlegen, wo sie vor eindringendem Tagwasser nur unvollkommen gesichert ist. Solche Verhältnisse bestehen übrigens nicht allein bei zahlreichen durch den Jura zerstreuten Quellenfassungen, sondern auch im Gebiete der Alpen, so z. B. wenn ich nicht irre, im Eigenthal am Fusse des Pilatus. Sie leiden alle an dem Uebelstande, dass bei starkem Wasserandrang keine vollständige Filtration mehr stattfindet, sie liefern dann mehr oder weniger trübes Wasser.

*b) die Fassung von Grundwasser:* Grundwasserversorgungen sind bekanntlich durch weite Gebiete Deutschlands sehr verbreitet, während sie in der Schweiz bis in die neuere Zeit eigentlich mehr nur als unliebsame Notbehelfe, nicht aber als einwandfreie Wasserversorgungen angesehen wurden. Diese Ansicht ist heute noch berechtigt, sofern es sich um einen grossen Teil derjenigen Sodbrunnen handelt, welche oft kaum auf 5—6 Meter Tiefe gehen und an Orten angebracht sind, an denen sie vor den schlimmsten Verunreinigungen nicht genügend geschützt sind.

Solche Schächte stehen gewöhnlich in jungen, der letzten Phase des Diluviums angehörenden Kiesmassen, die durch die Mittel- und Nordschweiz eine weite Verbreitung haben und sehr ungleichmächtig sind. Die Qualität des hier vorhandenen Grundwassers wird übrigens verschieden sein, je nachdem die diluviale Aufschüttung glacialen oder fluviatilen Ursprungs ist. Glaciale Ablagerungen, selbst ziemlich stark verschwemmte Moränen, sind immer stark mit Sand und Lehmteilchen durchsetzt und werden daher vollkommen genügend filtrieren. Im eigentlichen Flusskies dagegen sind Sand und Lehm gewöhnlich so vollständig ausgeschwemmt, dass allfällig im Sickerwasser enthaltene Verunreinigungen nur zurückgehalten werden, wenn das Wasser den Kies auf sehr langem Weg durchziehen muss. In solchem Materiale angelegte Brunnen bieten deshalb durchaus nicht immer Gewähr für reines Wasser.

Ausser diesen auf ausgedehnten Gebieten die heutige Bodenoberfläche bildenden jungen Kiesmassen finden sich ältere, mehr strangartig das Land durchziehende, deren Existenz, Zustandekommen und Bedeutung für die Wasserführung bei uns erst in neuerer Zeit genauer bekannt wurde. Demjenigen System von Bächen und Flüssen, welches heute die Entwässerung des Alpenvorlandes besorgt, ging ein anderes, einer Phase der frühern Diluvialzeit angehöriges voraus, welches viel tiefer in das anstehende Gestein eingeschnitten hatte als das gegenwärtige. Nach dem, was man z. B. von einem solchen alten Rheinlauf weiss, lag seine Sohle mindestens 50 Meter tiefer als diejenige des heutigen Flusses. Nun änderten sich aber Gefällsverhältnisse und Wassermengen dieser alten Flüsse wieder, so dass die vorhandenen Rinnen nach und nach vollständig mit Geschiebe ausgefüllt

wurden. Dieses Material ist nun oft zu einem grossen Teile sehr arm an Sand- und Lehmbeimengung und infolge dessen in hohem Masse durchlässig, während allerdings das Gewässer an andern Stellen auch diese feinen Beimengungen seines Geschiebes nur unvollständig auszuwaschen vermochte.

Die jüngste Phase der Vergletscherung hatte dann wieder stärkeres Gefälle für die neuen Wasseradern geschaffen und die Folge davon war, dass diese minder ausgiebiger in den Untergrund einschnitten. Dabei haben sie im allgemeinen die Richtung ihrer Vorgänger beibehalten, ohne dass es indessen zur vollständigen Deckung der beiden Rinnen auf ihrer ganzen Länge gekommen wäre. Oft hat der neue Fluss an verschiedenen Stellen seitwärts selbständig ins Gestein eingeschnitten und anderwärts kreuzt er wohl auch die Richtung des frühern Laufes. Bedenkt man nun, dass durch die letzte Vergletscherung das gesamte Flachland der Mittel- und Nordschweiz und damit auch das Ausfüllungsmaterial der ältern Flussrinnen mit Schutt überführt wurde, so ist es begreiflich, wenn diese alten Kiesstränge wenigstens in den Einzelheiten ihres Verlaufes in vielen Tälern heute noch unbekannt sind. An manchen Orten ist man ihnen aber sorgfältig nachgegangen und hat ihr Vorhandensein durch direkte Bohrungen festgestellt. Das gilt beispielsweise für das kurze Stück eines alten Rheinlaufes vom Rheinufer oberhalb Schaffhausen bis zum Schlösschen Wörth am Fusse des Rheinfalles. Auf dieser kurzen Strecke von ca. 4 Kilometer kreuzen sich die beiden Flussläufe zwei mal. Nachher wurde dann der weitere Verlauf der älteren Rinne nachgewiesen vom Rheinfall abwärts bis Koblenz durch die Arbeiten von Dr. *Hug*, wie er entsprechende Untersuchungen im Auftrage der Stadt Zürich auch für das Glatttal vornahm.

Diese alten Flussgebilde führen nun selbstverständlich Grundwasser. Es entstammt demselben Einzugsgebiete, das früher von diesen Bächen und Flüssen entwässert wurde und zeigt auch entsprechende Beschaffenheit. Der grosse Vorzug, den die Gewinnung von Grundwasser aus solchen alten Schuttauflschwemmungen bietet, besteht darin, dass man das Wasser aus sehr bedeutender Tiefe entnehmen kann, womit genügende Gewähr für vollkommene Reinheit desselben geboten ist. In der Tat steht bei normalen Verhältnissen das Wasser dieser tiefen Kieslagen absolut nicht mehr unter dem Einfluss derjenigen der obern Partien des Kiesstranges. So ist oberhalb Schaffhausen eine Zeit lang eine derartige Anlage im Betrieb gewesen in 3 Meter Abstand vom Rheinufer; sie hätte also ebenso gut im Rhein selbst stehen können und ergab im Mittel 290 Milligramm kohlelsauren Kalk bei 112 Milligramm im Rhein. Etwa 2 Kilometer rheinabwärts tritt der Fluss dann in dem sogenannten «Lächen» wieder in den Weissen Jura ein und hier kreuzt auch der heutige Rhein die Richtung seines Vorgängers, so dass bei der starken Zerklüftung des Gesteines Rheinwasser in grosse Tiefen gelangen und in das Grundwasser der alten Rinne eintreten kann. In der Tat liefert der etwas mehr als 1 Kilometer entfernte, am Fusse des Rheinfalles im gleichen Kiese stehende Pumpschacht der Wasserversorgung des Dorfes



Neuhausen Wasser von nur 160 bis 170 Milligramm kohlen-saurem Kalk und ebenso auffällig sind seine Temperaturschwankungen. Sie bewegen sich ungefähr zwischen 10° und 13°, während diejenigen des Rheins zwischen 4° und 21° liegen. Während der Rhein aber sein Minimum im Februar und sein Maximum im Juli erreicht, hat das Wasser des genannten Pumpschachtes sein Minimum im Juni und sein Maximum im November; d. h. die Schwankungen des letzteren erscheinen dem Rheinwasser gegenüber immer um 3 bis 4 Monate verspätet. Daraus geht doch wohl hervor, dass das in das Grundwasser übergetretene Rheinwasser die Temperatur des wasserführenden Kieses auf einer sehr langen Strecke ändern muss und diese Aenderungen bis zu den Grenzwerten deshalb erst nach verhältnissmässig langer Zeit zustande bringt. Mit andern Worten: die Beimengung von Rheinwasser findet nicht in der Nähe des Pumpschachtes, sondern eben an der um mehr als einen Kilometer entfernten Kreuzung der beiden Flussläufe statt. Deshalb ist aber auch nicht zu befürchten, dass das Wasser des Pumpschachtes durch das Rheinwasser etwa verunreinigt worden sei; denn auf einer so langen Strecke ist sicher eine vollständige Filtration zustande gekommen. In der Tat ist auch noch nie eine Verunreinigung konstatiert worden, so oft und einlässlich das Wasser auch schon untersucht wurde. Eine Erklärung aber für die eigentümliche Beschaffenheit dieses Wassers, mit welcher es so sehr von allem abweicht, was man in weitem Umkreise über Fluss-, Quell- und Grundwasser kennt, war erst möglich, nachdem man einen genauen Einblick in die geologischen Verhältnisse gewonnen hatte. Auch war man nun schon wiederholt in den Stand gesetzt, den Interessenten diejenigen Stellen zu bezeichnen, an denen Aussicht für die Anlage einer rationellen Grundwasserversorgung vorhanden ist und es bestehen im Gebiete des Rheines und seiner Zuflüsse bereits 14 mehr oder weniger intensiv betriebene Pumpbrunnen in diesen alten Kiesaufschwemmungen.

Beim Mittagessen im Waldhaus Dolder gibt *Schumacher* all den Gefühlen und Gedanken Ausdruck, die eine Jubiläumsfeier auslösen muss, vor allem auslösen muss bei den bejahrten Gründern unseres Vereins. Ihm ist um die Zukunft unserer Bestrebungen nicht bange, angesichts der zahlreichen Jungmannschaft, der sein Hoch gilt.

*Evéquo*z dankt unter allgemeiner Zustimmung und speziell Namens des Vorstandes dem Ortsausschuss für die flotte Durchführung der Veranstaltung.

Noch hielten Wirteausstellung und Tonhalle einen Teil der Anwesenden im gastlichen Zürich zurück, während ein anderer Teil schon am Nachmittage den Penaten zustrebte.

Der Aktuar: **Dr. Becker.**

## Anhang.

## Séance de la section de chimie agricole

de la

## Société suisse des chimistes analystes,

du jeudi 30 mai 1912, à 4 heures, au Restaurant du Pont, Zurich.

La séance est présidée par M. le Dr P. Liechti; sont présents 27 membres de la société. Les communications suivantes sont présentées:

I. Dr. R. Burri-Bern: **Die Beziehungen des Luftsauerstoffs zur Harnstoffgärung.**

*Zusammenfassung.*

1. Die neueren Bestrebungen auf dem Gebiete der Verhütung von Stickstoffverlusten im Stall, wobei als in erster Linie wirksam ein Aufsammeln des Harns der Nutztiere in vor Luftzutritt geschützten Behältern erachtet wird (Schependorfer Jauchebereitungsverfahren, System Ortmann), liessen eine erneute Prüfung der Frage, welchen Einfluss der freie Sauerstoff auf die Harnstoffgärung hat, wünschenswert erscheinen.

2. Der bisherige Stand unserer Kenntnisse, wie er durch die Literatur vermittelt wird, lässt sich dahin zusammenfassen, dass die Bakterien der Harnstoffgärung zwar luft- beziehungsweise sauerstoffbedürftig sind, dass aber viele von ihnen anscheinend nur geringe Mengen dieses Elements zu ihrer Entwicklung notwendig haben.

3. Zum Zweck des Studiums der berührten Frage wurde unter Verwendung von Anreicherungskulturen in 10 % Harnstoffbouillon eine grössere Zahl von harnstoffzerlegenden Bakterien teils aus Liebefeldboden, teils aus Gülleproben vom Liebefeld wie von andern Wirtschaften isoliert. Nach Ausschaltung der entschieden identischen Stämme verblieben fünf anscheinend verschiedene Typen oder Arten, wovon drei aus Gülle und zwei aus Erde stammend, die als Versuchsorganismen zur Prüfung auf ihr Verhältnis zum freien Sauerstoff herangezogen wurden.

4. Vorgängig dieser Prüfung wurden die fünf Bakterienarten auf teils durch Hitze, teils durch Tonkerzenfiltration keimfrei gemachten Kuhharn, sowie auf mit Harnstoff versetzte Fleischextraktpeptonbouillon ausgesäet, wobei sich Kuhharn ohne irgendwelchen Zusatz als ein wenig günstiger Nährboden erwies, dem eine z. B. 1 % Harnstoff enthaltende Nährbouillon weit überlegen war. Da die Prüfung der Bedeutung des Faktors Sauerstoff nur unter den Versuchsorganismen günstigen Entwicklungsbedingungen erfolgen sollte, wurde als Nährmittel für den Zweck eine 1 % Harnstoffbouillon gewählt.

5. Weil schon die Isolierungsarbeiten, sowie anderweitige Beobachtungen ergeben hatten, dass die Versuchsstämme bei reichlichem Luftzutritt kräftig gedeihen und Harnstoff in kohlensaures Ammoniak überführen, verblieb nur noch zu prüfen, wie sich diese Verhältnisse bei Ausschluss des Luft-



sauerstoffes gestalten würden. Die Herstellung von Kulturen unserer Bakterien im sauerstofffreien Raume wurde mittelst Absorption des Sauerstoffs durch ein Gemisch von Kalihydrat und Pyrogallol bewirkt. Eine auf Anwendung dieses Prinzipes beruhende, von *J. Kürsteiner* angegebene Versuchsanordnung gestattet, nicht nur von der einzelnen Kultur den Sauerstoff fern zu halten, sondern auch Ueberimpfungen von einer Kultur auf sauerstofffreien Nährboden im sauerstofffreien Raum vorzunehmen. Die Prüfung der Versuchsorganismen führte nun zu dem Ergebnis, dass 4 von ihnen bei Abwesenheit des Luftsauerstoffes nicht gedeihen, während der fünfte unter genau denselben Verhältnissen kräftig wächst und Harnstoff vergärt. Die Frage nach der Bedeutung des Luftsauerstoffes für die Harnstoffgärung wäre also dahin zu beantworten, dass es sowohl Harnstoffbakterien gibt, welche bezüglich ihrer Entwicklung auf den Genuss freien Sauerstoffes angewiesen sind, als auch solche, welche dieses Element entbehren können.

6. Da nicht anzunehmen ist, dass Harnstoffbakterien, welche unter völlig anaeroben Bedingungen die Harnstoffgärung durchführen können, selten vorkommen, so liegt kein Grund dafür vor, dass in vor Luftzutritt geschützten Behältern, wie sie neuerdings empfohlen werden, die Vergärung des wichtigsten stickstoffhaltigen Harnbestandteils, des Harnstoffes, nicht ebenso vollständig verlaufen könnte wie bei ungehindertem Luftzutritt.

II. Dr. *O. Allemann-Liebefeld* (Bern): **Die Bedeutung der Wasserstoffionen für die Lab- und Säuregerinnung der Milch.** Vor einigen Jahren wurde von *van Dam* die These aufgestellt, dass die Geschwindigkeit, mit der Milch zum Gerinnen gebracht werden kann, nicht vom Säuregrade, der Summe der aktuellen und potenziellen Wasserstoffionen abhängig ist, sondern allein nur von der Zahl der freien, aktuellen Ionen, und zwar ist die Gerinnungsgeschwindigkeit direkt proportional der Zahl der aktuellen Ionen gefunden worden.

Da die betreffenden Angaben teilweise abgelehnt worden sind, wurde eine neue Untersuchung über diese Frage angestellt; hierbei ist sowohl nach dem Vorgehen von *van Dam* gearbeitet worden, als auch unter Zuhilfenahme eines Reaktionsregulators.

Die Ergebnisse, die mit Milch und Säurezusätzen erhalten wurden, liessen jedoch keine eindeutige Erklärung zu, infolgedessen wurde die Milch mit Natriumacetat-Essigsäuregemischen von verschiedener Wasserstoffionenkonzentration versetzt, und in diesen Gemischen wurden sodann die Labgerinnungszeiten ermittelt. Durch dieses Vorgehen war es möglich, die neutralisierenden Wirkungen der Milchsalze und der Milcheiweissstoffe zu eliminieren, und es kamen einzig die auf Grund des Massenwirkungsgesetzes zu berechnenden H-Ionen zur Geltung.

Auf diesem Wege konnte einwandfrei der Nachweis erbracht werden, dass die Geschwindigkeit der Labgerinnung direkt proportional der Konzentration der H-Ionen ist. Die Versuche von *van Dam* konnten also bestätigt werden.

Beim Versetzen der Milch mit Acetat-Essigsäuregemischen war eine zonenweise Veränderung der Milch zu konstatieren, die gleichzeitig mit einer Veränderung der Oberflächenspannung einherging. Bis zu einer Wasserstoffionenkonzentration  $0,56 \cdot 10^{-5}$  war keine Veränderung der Mischung Acetat-Essigsäure-Milch bemerkbar; von  $0,64 \cdot 10^{-5}$  bis  $1,29 \cdot 10^{-5}$  an zeigte sich eine diffuse Trübung und bei  $1,29 \cdot 10^{-5}$  fand eine Ausfällung des Milchkaseins statt. Wir können daraus den Schluss ziehen, dass auch die Milchgerinnung durch Säure eine Funktion der aktuellen Wasserstoffionen ist.

Auffallend ist bei dem Vorgange, dass das Milchkasein schon bei  $1,29 \cdot 10^{-5}$  ausfällt, während Kasein erst bei  $2,0 \cdot 10^{-5}$  gerinnt; offenbar ist der Grund dieses Unterschiedes darin zu suchen, dass das Kasein während des komplizierten Reinigungsprozesses mehr oder weniger verändert wird.

Zwei in der Käseerei praxis wichtige Vorgänge konnten durch die Verwendung der Acetat-Essigsäuregemische aufgeklärt werden:

*Das Vorbrechen und das Scheiden.* Beiden Vorgängen liegt ein Optimum von Wasserstoffionen zugrunde. Dasjenige für das Vorbrechen der Käseereimolke liegt bei  $0,45 \cdot 10^{-5}$  und dasjenige für das Scheiden bei ca.  $1,8 \cdot 10^{-5}$ .

Aehnliche Befunde wurden auch mittelst Säuren gemacht.

III. Dr. *Paul Liechti*-Bern: **Ueber Vegetationsversuche mit Palmaerphosphat.** Im Verein mit *Fr. Keller* hat der Referent Vegetationsversuche mit Hafer und Rotklee angestellt zur Prüfung des Wirkungswertes der Palmaerphosphatphosphorsäure. Nach der ursprünglichen *Petermannschen* Methode untersucht, enthielt das Palmaerphosphat 37,5 %, nach der *Kellnerschen* Methode 28,9 % zitratlösliche Phosphorsäure. Von dieser wurden 0,25 und 0,5 g pro Gefäss gegeben und zwar berechnet sowohl nach dem Ergebnis der Bestimmung nach *Petermann* als auch nach demjenigen nach *Kellner*. Als Vergleichsmaterial dienten Superphosphat und Thomasmehl.

Rationell hergestelltes Palmaerphosphat wird fast ausschliesslich aus Dicalciumphosphat bestehen, dessen Phosphorsäure annähernd den gleichen Wert hat wie die wasserlösliche Phosphorsäure des Superphosphats. Vergleich man nun die Phosphorsäurewirkung des Palmaerphosphats mit jener des wasserlöslichen Bestandteils des Superphosphats, so ergab sich, dass im vorliegenden Falle die *Kellnersche* Methode den Gehalt des betreffenden Palmaerphosphats an leicht löslicher Phosphorsäure zutreffender zum Ausdruck gebracht hat als die ursprüngliche *Petermannsche* Methode. Dieser Umstand sollte bei der Bewertung des Palmaerphosphats, welches ein sehr brauchbares Phosphorsäuredüngemittel darstellt, Berücksichtigung finden.

Die Versuche werden fortgesetzt.

IV. Dr. *A. Grete*-Zürich: **Ueber die Bestimmung von Reisspelzen in Futtermitteln.** Anfänglich ist offenbar der in der Literatur erwähnte hohe Kieselsäuregehalt der Reisspelzen nur zum qualitativen Nachweis derselben in Futtermitteln benutzt worden (cf. *Pott*, Landw. Futtermittel 1889, pag. 551,



und auch *Burchard*, Reis und Reisabfälle in Landw. Versuchsstationen 1897, Bd. 48, pag. 128).

Etwa im Jahre 1902 hat Referent versucht, die in der Literatur bis dahin bekannt gewordenen Angaben über Kieselsäuregehalte der Reisspelzen auch zur *quantitativen* Bestimmung derselben zu verwerten (cf. Jahresbericht der schweiz. agrikulturchemischen Anstalt in Zürich 1902, pag. 14), wobei zugleich schon erwähnt wurde, dass für gleiche Zwecke auch der Rohfasergehalt der Spelzen herangezogen werden könne.

Die Berechnung geschieht in solchen Fällen übereinstimmend nach der Formel:

$$X + Y = S \quad \text{und}$$

$$X \cdot 0,1435 + Y \cdot 0,01 = K. \quad X = \frac{K - 1}{0,1335}$$

wobei S = gewogene Menge Substanz,

Y = Menge des Reisfuttermehles, event. der Weizenkleie etc. in derselben,

X = Menge der Reisspelzen darin,

K = gewogene lösliche Kieselsäure.

0,1435 und 0,01 sind die Kieselsäuregehalte in den in Betracht kommenden Substanzen bei 1 g (cf. Tabellen von *Wolff*).

Die Kieselsäure wurde durch Auskochen der mit HCl behandelten und mit Wasser ausgewaschenen Asche mittelst Natriumkarbonat und etwas Natronlauge aus der Differenz berechnet.

Diese allerdings kurzen Angaben scheinen jedoch keine Beachtung gefunden zu haben, denn 1908 kommt *Schroeder*, Arbeiten aus dem kais. Gesundheitsamte 1908, Bd. 28, pag. 213, cf., auch *Fresenius*, Zeitschrift für analytische Chemie, 1908, pag. 776, zu etwa der gleichen Berechnung unter Angabe des Aschen- und Kieselsäuregehaltes in letzterer in einer Reihe hier in Betracht kommender Materialien. Die Ausführung der Untersuchung ist indes viel umständlicher.

Im Jahre 1910 machte dann *Katayama*, Ueber die quantitative Bestimmung von Reisspelzen aus Rohfaser etc. (cf. Landw. Versuchsstationen 1910, Bd. 73, pag. 171) darauf aufmerksam, dass die Berechnung eines Reisspelzenzusatzes aus dem Kieselsäuregehalte eines Futtermittelgemisches ungenau sei wegen allzu grosser Schwankungen des Kieselsäuregehaltes der Spelzen und weist nach, dass eine Bestimmung derselben aus dem Rohfasergehalt weit zuverlässiger und genauer sei. Er empfiehlt die Rohfaser nach *Henneberg* zu bestimmen.

Auch uns hatte die Kieselsäuremethode schon des öfters im Stiche gelassen, und wir hatten begonnen, die Rohfasermethode zur Aushilfe in zweifelhaften Fällen heranzuziehen, doch nicht immer mit Erfolg. Indes der vergleichende Gebrauch beider Methoden ist zeitraubend und der Rohfasergehalt der Materialien erleidet ebenfalls nicht unerhebliche Schwankungen.

Wir haben daher versucht, die Berechnung der Reisspelzen in ein-

facherer Weise aus dem Rückstande der Behandlung der Substanz mit kochendem  $\text{NH}_3$  vorzunehmen. Dazu bedarf man der Kenntnis des durchschnittlichen Rückstandes der möglichst reinen Mischmaterialien nach der Behandlung mit Ammoniak. Bis jetzt haben unsere Untersuchungen recht befriedigende Resultate ergeben, die wir indes noch weiter prüfen werden.

Beträgt z. B. der Trockenrückstand der mit  $\text{NH}_3$  ausgelaugten Reispelzen 75,5 %, der Rückstand des ebenso behandelten Reisfuttermehles 25 %, so ergibt sich daraus die Formel  $X + Y = S$  (Substanz) und  $X \cdot 0,25 + Y \cdot 0,755 = R$  (gewogener Rückstand).

V. B. Schmitz-Zürich: **Neue Methode zur titrimetrischen Kalibestimmung in Düngmitteln.** Die Methode beruht auf der Reduktion des Kaliumplatinchlorides mit Alkohol bei Gegenwart von fein verteiltem Platin, und Bestimmung der frei werdenden Salzsäure nach der Acidimetrie.

Dabei werden die Vorbereitungsarbeiten, um das Kaliumplatinchlorid zu erhalten, teils der *Neubauerschen* und teils der *Greteschen* Methode entnommen.

Für die Kalibestimmung in ammoniakhaltigen Mischdüngern fügt man zu der durch Kochen der Substanz in einem Messkolben mit Wasser erhaltenen Lösung zuerst etwas Chlorkalzium, dann ein Gemisch von ungefähr gleichen Teilen Natronlauge und Soda bis zur schwachen Rötung von Phenolphthalein hinzu, um die Phosphorsäure und den als Gips vorhandenen Kalk möglichst auszufällen. Nachdem bis zur Marke aufgefüllt worden ist, werden  $50 \text{ cm}^3 = 1 \text{ g}$  Substanz von der klar abgesetzten Lösung in ein Porzellanschälchen gebracht und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft.

Hiebei ist zu beachten, dass die Lösung bis zuletzt rot gefärbt erscheint. Verschwindet die Rotfärbung, so muss diese durch den Zusatz einiger Tropfen verdünnter Natronlauge wieder hervorgerufen werden. Beim Eindampfen entweicht alles vorhandene Ammoniak, und das Glühen in der Platinschale kann erspart bleiben, wenn nicht grössere Mengen organische Substanz anwesend sind. Der eingedampfte Rückstand wird mit Salzsäure schwach angesäuert, mit Platinchlorid versetzt und wieder zur Trockne verdampft.

Bei Kalisalzen werden von der in gewöhnlicher Weise ohne jeden Zusatz hergestellten Lösung  $50 \text{ cm}^3 = 1 \text{ g}$  Substanz mit einigen Tropfen Salzsäure und Platinchlorid eingedampft. Von hier ab ist die Arbeitsweise für Kalisalze und Mischdünger die gleiche.

Zu dem Rückstand füge man 1 bis 2  $\text{cm}^3$  Wasser, verreise die Masse gut mit einem am Ende plattgedrückten Glasstabe und gebe unter Zerreiben etwa 30 bis 40  $\text{cm}^3$  Alkohol (90 bis 95 % ig) hinzu. Man lässt mindestens eine Viertelstunde stehen und filtriert durch ein Papierfilter unter Anwendung eines Platinkonus und der Wasserstrahlpumpe. Dann dekantiert man unter Zerreiben der Kristalle mit Alkohol, wäscht das Filter einige



Male aus und saugt den Alkohol gut ab. Jetzt hebe man das Filter mit einer Pincette von dem Platinkonus ab und bringe es auf einen anderen Trichter.

Es wird dann durchstochen und der Niederschlag in einen Erlenmeyerkolben von widerstandsfähigem Glase von ca. 500 cm<sup>3</sup> Inhalt mit heissem Wasser abgespült, dann der Inhalt des Porzellanschälchens ebenfalls hinzugegeben. Alkohol zuzufügen ist nicht notwendig, weil die Spuren, die dem Niederschlag vom Auswaschen her anhaften, zur Reduktion vollständig genügen. Dagegen muss ca. 1 g Platin vorhanden sein.

Die Flüssigkeit wird mit Wasser auf 200 bis 300 cm<sup>3</sup> ergänzt und, nachdem der Erlenmeyerkolben mit einem Rückflussrohr versehen wurde, erhitzt und etwa  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde lang auf einem Sandbade in schwachem Sieden gehalten. Gewöhnlich ist die Reduktion in dieser Zeit beendet, wobei die Reduktionsdauer bei niedrigprozentigen Substanzen natürlich geringer ist als bei hochprozentigen. Der sicherste Beweis für die Beendigung der Reduktion liegt darin, dass die Flüssigkeit klar und farblos erscheint. Nach dem Erkalten oder Abkühlen giesst man die Flüssigkeit von dem Platin in ein Becherglas ab, spült zweimal mit Wasser nach und titriert mit Natronlauge unter Hinzufügen von 2 Tropfen Methylorange 1 : 1000 bis vollständig gelb und jeder rötliche Farbenstich verschwunden ist. Wird etwas Platin mitgerissen, so beeinträchtigt dies den Farbumschlag nicht im geringsten, man wird aber nach Möglichkeit das Platin im Reduktionskolben zurückbehalten, weil die Anwesenheit von mehr Platin die Reduktion bei der folgenden Bestimmung begünstigt. Den Inhalt des Becherglases giesst man durch ein grosses Filter zum Sammeln der Platinreste.

Der Titer der Natronlauge wird so eingestellt, dass 1 cm<sup>3</sup> 0,005 g Kali entspricht, bei Anwendung von 1 g Substanz braucht man die Anzahl der cm<sup>3</sup> nur durch 2 zu dividieren, um direkt Prozente an Kali zu erhalten.

Um diese Stärke der Natronlauge zu erzielen, müssen 10 cm<sup>3</sup> Normal-säure = 47,15 cm<sup>3</sup> Natronlauge neutralisieren. Wie bei jeder acidimetrischen Bestimmung lässt sich bei Zusatz von bekannter Menge Säure die Titration wiederholen.

Bei der Reaktion bilden sich ausser Pt 2 KCl und 4 HCl, oder aber es entsprechen  $4 \text{ HCl} = 1 \text{ K}_2\text{O}$ .

Die Reduktion lässt sich ausser mit Aethylalkohol auch mit Methylalkohol, Glycerin, Aldehyd und Aceton ausführen. Bei grösseren Mengen Alkohol wird das Platindoppelsalz schneller reduziert, hingegen sollte in solchem Falle der Zeitraum zwischen Reduktion und Titration nicht allzu gross sein, weil der Alkohol und der Aldehyd bei Gegenwart von fein vertheiltem Platin leicht an der Luft zu Essigsäure oxydiert werden kann. Wendet man Methylalkohol an, so kann nach Beendigung der Reduktion durch Zuzufügen von säurefreiem Wasserstoffsperoxyd zu der noch heissen Lösung der Formaldehyd leicht zu Ameisensäure und diese zu Kohlensäure und Wasser oxydiert werden.

Kieselsäure, Sulfate und Chloride beeinflussen das Resultat nicht, während Nitrate die Reduktion verhindern.

Die Resultate selbst fielen, abgesehen von erheblichem Zeitgewinn, sehr zufriedenstellend aus. Bei einer Natronlauge, die für 10 cm<sup>3</sup> Normalsäure 47,10 cm<sup>3</sup> verbrauchte, erhielt ich bei 1 g reinem Chlorkalium 126,5 cm<sup>3</sup> = 63,25 % anstatt 63,21 % theoretisch, bei Anwendung von 0,5 g reinem Chlorkalium erhielt ich 63,30 cm<sup>3</sup> = 63,30 %.

Gegenüber der Methode *Neubauer* wird durch diese titrimetrische Bestimmung die umständliche Reinigung des reduzierten Platins, sowie das Glühen und Wägen, und gegenüber der *Greteschen* Methode eine Filtration, Auswaschen, Glühen und Wägen erspart.

Immerhin sind die Arbeiten über diese Methode noch nicht abgeschlossen, und es sollen daher die besprochenen Angaben als vorläufige Mitteilung aufgefasst werden.

VI. Dr. *F. Porchet* et *P. Tonduz*-Lausanne: **Sur le dosage de la nicotine dans les jus de tabac concentrés.** Dans une note précédente <sup>1)</sup> nous avons comparé les méthodes de dosage *Schloesing*, *Biel* et *Toth*. A la suite de cette publication M. Dr. *J. Schröder*, Montevideo (Chem. Zeit. 1911, page 30) fit part des recherches semblables faites par lui avec les procédés *Kissling*, *Kissling-Heut*, *Keller* et Méthode technique *Ulex*.

Enfin en février 1911 le Dr. *H. Ulex* à Hambourg fit connaître (Chem. Zeit. 1911, page 121) la méthode qu'il emploie depuis plusieurs années. Comme nous savions que cette méthode donne des résultats ordinairement plus forts que ceux obtenus par d'autres procédés nous avons jugé utile de la comparer aux méthodes *Biel* et *Toth* en appliquant les trois à divers jus de tabac et solutions titrée de nicotine.

Il ressort de ces séries de dosages qu'en travaillant sur des liquides de faible densité du type des solutions titrées de nicotine du commerce, on obtient pour les trois méthodes des résultats concordants.

Par contre, lorsqu'on analyse des jus de forte densité des divergences dans les résultats apparaissent.

Les chiffres les plus faibles sont obtenus généralement par le procédé *Toth*, puis vient le procédé *Biel* (dont nous avons augmenté le rendement en ajoutant de la soude caustique à la chaux vive). Enfin, c'est la méthode *Ulex* qui donne les résultats les plus élevés. Dans des jus épais de 7 à 10 % de nicotine l'écart peut atteindre jusqu'à 1,5 % entre résultats des procédés *Toth* et *Ulex*.

Nous poursuivons actuellement ces recherches et pensons pouvoir donner prochainement une explication de ces divergences et une méthode qui les supprimera.

<sup>1)</sup> Dr. *F. Porchet* et *F. Régis*. Quelques résultats de dosage de la nicotine dans les jus de tabacs concentrés. Cette publication Vol. I, Fasc. 2, 1910.



Ces divers communications sont suivies d'une discussion entre les divers membres présents. La séance est levée 7<sup>1</sup>/<sub>4</sub> h., après quelques paroles de remerciements de M. le président à l'adresse des rapporteurs.

C. DUSSEY, *secrétaire*.

## Entwicklung und Tätigkeit

des  
Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker  
in den 25 Jahren 1887 bis 1912.

Jahr- gang	Mit- glieder- zahl	Versammlungs- ort	Im Druck erschienene wissenschaftliche Arbeiten des Vereins
1887	29	Olten	Beschlüsse betreffend die Analyse und Beurteilung des <i>Weines</i> .
		Zürich	Beschlüsse betreffend die Untersuchung und Beurteilung der <i>Milch</i> . Beschlüsse betreffend den Nachweis <i>fremder Wein- farbstoffe</i> .
1888	39	Zürich	Beschlüsse betreffend die Untersuchung und Beurteilung der <i>Butter</i> . Beschlüsse betreffend die Untersuchung und Beurteilung der <i>Trockenbeerweine</i> .
		Zürich	Beschlüsse betreffend die Untersuchung und Beurteilung des <i>Trinkwassers</i> .
1889	41	Bern	Beschlüsse betreffend die Untersuchung und Beurteilung von <i>Mehl, Teigwaren und Brot</i> . Beschlüsse betreffend die Untersuchung der <i>Branntweine und Liqueure</i> .
		Luzern	Beschlüsse betreffend die Untersuchung von <i>Bier</i> .
1890	51	Zürich	Beschlüsse betreffend die Untersuchung und Beurteilung von <i>Kakao und Schokolade</i> .
		Solethurn	Beschlüsse betreffend die Beurteilung von zum Ausschank gelangendem <i>Bier</i> . Beschlüsse betreffend die Bestimmung der alkoholischen Verunreinigungen und die Beurteilung des <i>Rohsprints und der Branntweine</i> .
		Luzern	Revision der Beschlüsse über die Analyse und Beurteilung des <i>Weines</i> (von 1887). Beschlüsse betreffend die Verwendung von <i>Farben</i> bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen. <i>Gebühren-Tarif</i> für chemisch-analytische Untersuchungen.
1892	60	Baden	Beschlüsse betreffend die Untersuchung und Beurteilung von <i>Gewürzen</i> .
1893	72	St. Gallen	Beschlüsse betreffend die Untersuchung und Beurteilung der <i>Medicinal-Süssweine</i> .