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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 19 (1928)

Heft: 5-6

Rubrik: Bericht über die 40. Jahresversammlung des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker am 8. und 9. Juni 1928 in St. Gallen

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Siehe Rechtliche Hinweise.

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. Voir Informations légales.

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. See Legal notice.

Download PDF: 04.05.2025

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

Bericht über die 40. Jahresversammlung des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker

am 8. und 9. Juni 1928 in St. Gallen.

Teilnehmerliste.

a) Gäste:

Herr Landammann Dr. G. Baumgartner, St. Gallen
» Stadtrat Dr. Nägeli, St. Gallen
» Dr. W. Stadlin, kant. Lebensmittelinspektor, St. Gallen
» H. Weiss, St. Gallen.

b) Mitglieder:

Herr Ch. Arragon, Lausanne
» H. Becker, Glarus
» A. Besson, Winterthur
» W. Bissegger, Solothurn
» J. Bürgi, Brunnen
» A. Burdel, Freiburg
» R. Burri, Bern
» E. Crasemann, Zürich
» L. Deshusses, Genf
» Ellenberger, Stalden i. E.
» A. Evéquoz, Freiburg
» Th. v. Fellenberg, Bern
» L. Geret, Rorschach
» Ch. Godet, Auvernier
» A. Häuptli, St. Gallen
» P. Haller, Bern
» E. Helberg, Zürich
» O. Högl, Zürich
» E. Holzmann, Winterthur
» J. Hux, Zug
» J. Jeanprêtre, Neuenburg
» G. Kœstler, Bern
» H. Kreis, Basel
» Lutz, Rheineck
» G. Meyer, Lenzburg
» L. Meyer, Luzern
» H. Mohler, Liestal
Herr E. Müller, Schaffhausen
» W. Müller, Basel
» G. Nussberger, Chur
» U. Pfenninger, Oerlikon
» E. Philippe, Frauenfeld
» J. Pritzker, Basel
» H. Rehsteiner, St. Gallen
» E. Rieter, Zürich
» E. Ritter, Bern
» E. Rosenstiehl, Lausanne
» J. Ruffy, Bern
» O. Schuppli, Zürich
» K. Siegfried, Zofingen
» Ph. Sjöstedt, Serrières
» A. Stettbacher, Oerlikon
» W. Thomann, Rheineck
» L. Tschumi, Lausanne
» Ch. Valencien, Genf
» G. Vegezzi, Bern
» A. Verda, Lugano
» F. v. Weber, Bern
» J. Werder, Bern
» A. Widmer, Wädenswil
» E. Wieser, St. Gallen
» K. Wiss, Aarau
» B. Zurbriggen, Sitten.

1. Sitzung

Freitag, den 8. Juni 1928, 15 Uhr 30, im Neuen Museum für Geschichte und Völkerkunde.

Anwesend: 50 Mitglieder und Gäste.

Nach der persönlichen Vorstellung der Anwesenden erstattet der Vereinspräsident, Kantonschemiker *Arragon,* folgenden **Jahresbericht**:

Messieurs et honorés Collègues,

Donnant suite à un désir exprimé il y a quelques années déjà par notre ancien collègue, feu M. le Dr. Ambühl, et rappelé par son successeur, M. le Dr. Rehsteiner, votre comité vous a convoqué à cette 40me assemblée, dans cette belle ville de St-Gall.

C'est en son nom que je vous souhaite à tous une chaleureuse bienvenue, et que je vous remercie d'avoir bien voulu témoigner par votre présence l'intérêt que vous portez à notre chère société.

Le procès-verbal de notre dernière assemblée vous a été communiqué et n'a pas donné lieu à des observations; je le déclare donc adopté, en remerciant notre actif et dévoué secrétaire, M. le Dr. Müller.

Cette fois encore hélas! j'ai le pénible devoir de vous rappeler la perte de quelques-uns de nos membres. La liste funèbre est moins longue que celle que nous avions à relever l'année dernière, mais le départ de trois de nos membres, M. le Prof. Dr. Meister, M. le Prof. Dr. Billeter, et enfin M. le Prof. Dr. Baragiola, nous frappe durement.

Vous me permettrez, Messieurs, de vous résumer dans un exposé trop bref à mon gré la carrière de chacun de feu nos collègues.

Le *Prof. Dr. Jakob Meister* est né à Merishausen, le 2 mars 1850; il suivit les écoles de ce village, puis l'école normale de Schaffhouse où il passe avec succès, en 1867 déjà, ses examens d'instituteur primaire. Sa situation modeste ne lui permet pas de poursuivre ses études d'une manière régulière, mais après avoir pratiqué quelque temps comme maître à l'Institut Morgenthaler à Neuveville, il se prépare pendant les années 1869—1871 à l'enseignement supérieur, en suivant les cours de l'Ecole polytechnique fédérale.

De 1871 à 1880, il enseigne les sciences naturelles à l'Institut Ryffel à Stäfa, puis entre enfin à l'Ecole cantonale de Schaffhouse, comme maître de chimie et d'histoire naturelle.

En dehors de ses occupations professionnelles, Meister fait partie, dans son canton, de nombreuses commissions, telles que celles de la surveillance du vignoble, de l'Ecole d'hiver agricole, etc.; il s'occupe activement aussi des questions concernant l'extension du réseau des eaux potables.

Pendant de nombreuses années, il est député au Grand Conseil, membre de la Commission des écoles et de la Commission de salubrité.

Il organise le contrôle des denrées alimentaires dans le canton, bien des années avant l'entrée en vigueur de la loi. Appelé en 1909 à remplir les fonctions de Chimiste cantonal, il s'acquitte brillamment de son mandat.

En 1925, soit après 42 années d'activité comme Inspecteur des denrées alimentaires d'abord, puis comme Chimiste cantonal, il se décide à prendre un repos bien mérité, mais sa santé est malheureusement déjà éprouvée par suite d'un labeur acharné.

Le Professeur Meister laisse de nombreux travaux concernant la Flore de son canton et les formations géologiques de Schaffhouse; il s'était du reste passionné pour la géologie, et sa maîtrise dans cette science lui avait valu une réputation qui dépassait les limites de notre pays.

A l'occasion de son 75me anniversaire, l'Ecole polytechnique fédérale lui décerne le titre de « Docteur en sciences », en reconnaissance et en récompense de son remarquable enseignement comme maître de sciences, et pour les grands services rendus dans l'exploration scientifique de son canton d'origine.

La Société suisse des Chimistes analystes, aux travaux de laquelle il a largement participé, et dans le sein de laquelle il compte de nombreux amis, lui manifeste également sa reconnaissance en le nommant Membre d'honneur.

Le 8 octobre 1927, le Prof. Dr. Meister meurt, laissant derrière lui une carrière magnifiquement remplie et un bel exemple de travail et de dévouement.

M. le *Prof. Dr. Otto Billeter,* originaire de Männedorf, canton de Zürich, est né le 16 novembre 1851 à Feuerthalen près Schaffhouse.

Il suit les écoles et le gymnase littéraire de Schaffhouse et entre comme élève, de 1868 à 1872, à l'Ecole de Chimie du Polytechnikum, ayant comme maîtres J. Wislicenus et Emile Kopp.

Après un stage à la fabrique de matières colorantes K. Oehler, à Offenbach s./M., il revient à Zurich et occupe le poste d'assistant du Prof. Wilhelm Weith, à l'Université.

Il présente sa thèse pour l'obtention du doctorat en 1875, et, sur la recommandation de Victor Meyer, il est appelé à succéder à Frédéric Sacc, comme Professeur de Chimie à l'Académie et au Gymnase de Neuchâtel, où il enseigne pendant une période de 52 ans.

Il fut deux fois recteur de l'Académie et remplit aussi les fonctions de Chimiste cantonal, cela pendant les années 1883 à 1895.

Membre de la Commission de salubrité, du Conseil général de la ville de Neuchâtel, de la Commission scolaire, de celles de l'horlogerie et de l'Ecole de commerce, le Prof. Billeter se multiplie et rend partout de signalés services.

Avec Werner, Bamberger et Pictet, il fonde la Société suisse de Chimie, dont il fut le Président et devint par la suite honoraire.

Son activité scientifique est consignée dans plus de 60 publications présentées seul ou en collaboration.

La plupart de ces travaux se rattachent à la chimie organique pure, mais on y trouve aussi les résultats de recherches spéciales sur « L'analyse chimique de l'eau potable alimentaire de la Ville de Neuchâtel », sur « L'analyse des vins-types de Neuchâtel », etc., ainsi que des méthodes analytiques appliquées à certaines denrées, et enfin sur la recherche et le dosage de minimes quantités d'arsenic.

Il publie aussi, en collaboration avec H. Rivier, un « Précis d'analyse chimique qualitative », qui en est maintenant à sa 3me édition.

En dehors du domaine de la Chimie, Billeter s'intéresse aussi à la botanique et à l'ornithologie.

Lorsque le 12 juin 1925 ses élèves fêtent le cinquantième anniversaire de son enseignement, l'Université, reconnaissante, lui confère le grade de Professeur honoraire.

En même temps que la Société suisse de Chimie, la Société neuchâteloise des sciences naturelles et la Société suisse des Chimistes analystes, l'acclament comme Président et comme membre honoraire.

Sa mort est une grande perte pour la science et pour ses nombreux amis, qui savaient apprécier sa haute culture et son caractère affable.

Il y a quelques jours seulement, nous recevions encore la triste nouvelle du décès de notre ancien Président, M. le *Prof. Dr. Baragiola.* Malade depuis des mois, une douloureuse opération n'avait fait que prolonger de quelque temps sa vie, que ses amis savaient condamnée.

Baragiola est né à Strassbourg, le 23 juillet 1879, et suit successivemant les écoles de Cividale, Padoue, Soleure et Berne, puis le Gymnase scientifique de Strassbourg.

Depuis là, il poursuit ses études académiques à l'Université de Berne où il reste pendant quatre ans, soit de 1898 à 1902, en qualité d'assistant du Prof. Friedheim. Il complète ses études techniques à l'Ecole polytechnique fédérale de Zurich, et termine en faisant son doctorat et son diplôme comme maître de gymnase à l'Université de Berne.

Ses connaissances déjà sérieuses s'enrichissent encore par des voyages d'études et des stages dans divers laboratoires de Berlin, Munich, Liebefeld, ainsi que dans d'autres villes universitaires d'Allemagne et d'Italie.

De 1903 à 1904, on le retrouve comme assistant du Prof. Dr. Kahlbaum à Bâle.

Sa carrière se dessine déjà, lorsqu'il est appelé comme oenologue à travailler dans les laboratoires d'essais et les caves du grand négociant en vins Huesgen à Traben-Trarbach, dans la Moselle.

Il trouve là un grand champ d'activité, et de 1904 à 1906 il a l'occasion de faire de nombreuses recherches sur la chimie des vins, sur leur désacidification, ainsi que sur la composition et l'emploi des clarifiants.

En 1907, il présente à l'Ecole polytechnique fédérale un travail d'habilitation pour la chimie des fermentations et la technique des fermentations sur « Une question scientifique touchant les vins blancs ».

Il entre en 1908 à la Station d'essais agricoles de Wädenswil, en qualité de Chef de la division de Chimie, et obtient par la suite le diplôme fédéral de chimiste pour l'analyse des denrées.

L'Union suisse des marchands de vins le nomme en 1917, secrétaire central, poste qu'il garde jusqu'au moment où il est appelé par le Gouvernement du canton de Zurich à succéder à feu Laubi, comme Chimiste cantonal.

La même année, l'Université de Zurich lui confie la chaire de Chimie alimentaire, et l'Ecole polytechnique fédérale l'appelle à donner un cours sur la Chimie du vin.

En 1925, la même Ecole le nomme Professeur titulaire, en reconnaissance de ses travaux sur la chimie et sur le traitement des vins.

Le 28 mai 1928, le Prof. Baragiola meurt après une longue et douloureuse maladie supportée avec un courage admirable.

Baragiola fut un homme d'une érudition profonde, un chercheur infatigable et heureux. Membre de nombreuses commissions de préparation et de révision des Ordonnances fédérales sur le commerce des denrées, de révision du Manuel suisse des denrées, ses avis étaient toujours pleins de bon sens et exposés avec une élégance et une clarté remarquables.

Ses publications et ses travaux sont innombrables et concernent surtout la chimie et le traitement des vins. Dans ce domaine particulièrement ingrat et obscur, Baragiola a su apporter de la lumière et ses recherches le placent dans la catégorie des oenologues de grande classe.

Naturalisé Suisse et bourgeois de Zurich depuis 1912, Baragiola fit le plus grand honneur à sa patrie adoptive. Nous lui gardons un souvenir de sincère reconnaissance pour les grands services qu'il a rendus à la science et à la société.

Je vous invite, Messieurs, à vous lever de vos sièges pour honorer la mémoire de nos trois membres disparus, Meister, Billeter et Baragiola.

Messieurs,

Votre comité, conformément aux statuts, a procédé à l'admission de cinq nouveaux membres ordinaires et d'un membre associé.

A l'heure actuelle, notre état nominatif se présente comme suit:

	7	membres d'honneur
	143	» ordinaires
	61	» associés
soit au total	211	membres.

Nos nouveaux actifs sont: Messieurs les Dr. O. Acklin, Zurich, Dr. Franz Gisiger, Bâle, Dr. Georg Kuhner, Zurich, Dr. H. Lœwe, Bâle, Dr. H. Schellenberg, Zurich.

Comme membre associé, nous avons enregistré l'admission des «Oel- und Fettwerke «Saïs» à Horn».

C'est avec le plus grand plaisir que nous saluons l'entrée de ces nouvelles recrues dans le sein de notre grande famille, et que nous leur disons à tous, soyez les bienvenus!

Donnant suite à une proposition formulée par notre membre d'honneur, M. le Prof. Dr. Kreis, votre comité a organisé, le 26 novembre 1927, une excursion à la Fabrique et Raffinerie de sucre à Aarberg. C'est la première fois qu'il est fait application d'une des dispositions prévues par l'art. 1er § 2 de nos statuts, et nous avons constaté avec la plus grande satisfaction la nécessité complète de l'expérience.

Nous remercions M. le Prof. Dr. Kreis de nous avoir suggéré cette idée.

Notre société a été invitée à se faire représenter aux fêtes organisées en l'honneur de M. le Prof. Amé Pictet de Genève, à l'occasion de son 70me anniversaire. M. le Dr. Ch. Valencien a bien voulu se charger de cette délégation et pendant la cérémonie officielle a présenté les félicitations et les bons vœux des Chimistes analystes. Nous présentons à notre collègue, M. Valencien, l'expression de notre gratitude.

Conseil de la Chimie suisse.

Vous entendrez tout à l'heure, Messieurs, le rapport qui vous sera présenté par notre membre d'honneur, M. Evéquoz, sur l'activité du Conseil. Je pourrais donc m'abstenir de toucher ce sujet, mais je m'y vois obligé par le fait des changements qui sont survenus dans la composition de notre délégation.

Depuis deux ou trois ans déjà, M. Evéquoz avait manifesté l'intention de se retirer et avait prié le comité de pourvoir à son remplacement. Ce n'est que sur les instances de ses amis qu'il consentit à garder ses fonctions honorifiques pour une nouvelle période triennale expirant en 1928.

Devant la volonté exprimée par M. Evéquoz, il ne nous restait qu'à nous incliner et à lui désigner un remplaçant, ainsi qu'à notre collègue, le Prof. Baragiola, déjà gravement malade.

Des démarches faites auprès de M. le Prof. Dr. Kreis à Bâle, et Dr. Tschumi à Lausanne, ont heureusement abouti et ces deux Messieurs ont été désignés pour représenter notre société au sein du Conseil.

Nous les remercions pour cette nouvelle preuve de dévouement et exprimons à M. Evéquoz notre reconnaissance pour les services rendus.

Votre comité, certain de votre approbation unanime, a présenté, au nom de la Société, à M. Schmitz ses vives félicitations et ses vœux de bonne santé, à l'occasion de son 40me anniversaire d'activité à la Station fédérale de Chimie agricole, précédemment à Zurich et actuellement à Oerlikon.

Nous espérons voir de nombreuses années encore dans nos assemblées la figure sympathique de notre cher collègue, M. Schmitz, et lui disons de tout cœur un chaleureux merci pour les services précieux que, pendant sa longue et féconde carrière, il a rendus à la science et au pays.

Messieurs,

La Commission de 7 membres que vous aviez nommée l'année dernière pour procéder à une étude préparatoire concernant la révision du *Manuel suisse des denrées alimentaires,* a terminé ses travaux et vous entendrez le rapport de son président, M. le Prof. Dr. Kreis.

Je me borne donc à vous annoncer que notre initiative a été fort bien accueillie par M. le Conseiller fédéral Chuard, Chef du Département de l'intérieur, et que nous pouvons aussi compter sur le précieux appui de M. le Dr. Carrière, Directeur du Service fédéral de l'Hygiène publique à Berne.

La révision du Manuel a été décidée et nous a été annoncée par une lettre de M. le Conseiller fédéral Chuard, dont je vous donnerai lecture après le rapport de M. Kreis.

Ce résultat est un succès à l'actif de notre société et nous l'enregistrons avec une vive satisfaction.

J'ai enfin terminé l'exposé des faits que votre comité avait à vous présenter concernant l'exercice écoulé, et vous remercie de l'endurance et de la bonne volonté dont vous avez fait preuve en écoutant ce rapport.

Messieurs, la 40me Assemblée de la Société suisse des Chimistes analystes est ouverte, puisse-t-elle être féconde en résultats.

Nach der Verlesung verschiedener Schreiben von an der Teilnahme verhinderten Mitgliedern — u. a. von Herrn Bundesrat Chuard — und befreundeten Vereinen referiert *Evéquoz* - Freiburg über den

Conseil de la Chimie suisse.

Durant le dernier exercice, le Comité du Conseil de la Chimie suisse a tenu une seule séance à laquelle ont pris part également les présidents des trois sociétés faisant partie du Conseil.

Le Président, M. le Prof. Amé Pictet, donne connaissance d'un rapport adressé au Conseil fédéral et se rapportant aux conférences et manifestations auxquelles il a pris part en qualité de délégué suisse.

Ce rapport excellement rédigé donne un aperçu de ce que furent: les fêtes en l'honneur de Berthelot et celles de la pose de la première pierre de la Maison de Chimie à Paris; la Conférence de l'Office international de la Chimie à Paris et le 8me Congrès de l'Union de la Chimie pure et appliquée à Varsovie, où partout et toujours les délégués ont été reçus avec la plus grande cordialité. Les réceptions qui, de coutume dans de telles circonstances, prennent beaucoup de temps, n'ont pourtant pas empêché les

membres du Congrès de vouer tout le temps nécessaire aux questions diverses à l'étude au sein de l'Union de la Chimie pure et appliquée.

La Conférence internationale de chimie n'a pas donné les résultats qu'on en attendait et a provoqué même des déceptions. Aucune convention n'a pû être signée, un grand nombre de délégués n'étant pas en possession des pouvoirs nécessaires pour cela, comme ce fut le cas pour le délégué suisse.

La 8me Conférence de l'Union internationale de la Chimie pure et appliquée a tenu ses assises à Varsovie. Les sections ont fourni un beau travai dont nous verrons un jour, espérons-le, les résultats. Pour le moment, nous devons le reconnaître, le bilan des avantages fournis par le fait de l'Union internationale de la Chimie pure et appliquée n'est pas très lourd. L'avenir nous réserve peut-être d'agréables surprises, attendons.

Le 9me Congrès de l'Union internationale a lieu cet été à La Haye.

Il convient que la Suisse y soit représentée et elle le sera par M. le Prof. Amé Pictet. A cette conférence de la Haye viendra sur le tapis la désignation du pays auquel reviendra l'honneur de recevoir le 10me Congrès. La Suisse se mettra-t-elle sur les rangs et invitera-t-elle? Cette question ne peut être résolue par le Comité. Il importe avant tout de s'assurer des ressources nécessaires, chose pas toujours facile.

Le comité actuel arrivant à fin de période, il importe de le renouveller. Il est constitué comme suit: M. le Prof. Amé Pictet, Genève, M. le Prof. Fichter, Bâle, pour la Société suisse de chimie; M. le Dr. Bœniger, Bâle, Mr. le Dr. Engi, Bâle, pour la Société suisse pour l'industrie chimique; M. le Prof. Kreis, Bâle, M. le Dr. Tschumi, Lausanne, pour la Société suisse des chimistes analystes. M. Pictet conserve la Présidence et la Vice-Présidence passe à M. Engi. Un membre de la Société suisse des chimistes analystes fonctionnera comme secrétaire.

Hierauf erstattet ebenfalls *Evéquoz*-Freiburg Bericht über die Tätigkeit der «Schweiz. Milchkommission». Kurz zusammengefasst, führt er folgendes aus:

Commission suisse du lait.

La Commission suisse du lait qui englobe pour ainsi dire toutes les associations et sociétés qui s'intéressent au développement de l'Industrie laitière a continué en 1927 sa marche en avant. Elle s'est donnée comme but de faire apprécier toujours davantage le lait et les produits du lait et d'en faire augmenter la consommation en poussant à la production d'un lait sain, bon, capable de donner des produits et sous-produits de qualité toujours meilleure.

Pour atteindre ce but, il est nécessaire de faire de la propagande tant parmi les producteurs de lait que parmi les consommateurs, et cela au moyen de conférences, de brochures, de films. La Commission suisse du lait

a fait tirer à 6000 exemplaires un petit manuel dit: « du trayeur ou du vacher » qui sans aucun doute est destiné à rendre de grands services aux intéressés. Ce petit manuel d'une soixantaine de pages, rédigé par M. le Dr. Ackert, vétérinaire, est illustré et devra à l'avenir se trouver dans les mains de chaque vacher. Une édition française tirée en 2000 exemplaires va paraître également à cet effet.

La Commission est actuellement en possession d'un très beau film destiné à l'instruction des producteurs. Grâce à un appareil acheté par la Commission, ce film d'un millier de mètres de longueur a pu être apprécié lors de l'assemblée générale de Lucerne. Au film pour producteur viendra se joindre dans un temps que nous espérons prochain, un film pour consommateur.

La question de propagande demande beaucoup de temps et nécessite une attention continue et soutenue qu'il n'est pas possible de demander aux membres de la commission de propagande. Ces raisons ont amené la commission à engager le Dr. Flückiger, ingénieur-agronome, comme agent de propagande, avec mission de s'occuper de l'élaboration de films et de toutes les questions se rapportant à la propagande à faire au point de vue Industrie laitière.

Un seul point noir au milieu de tout cela, c'est la question argent. La commission s'occupe de chercher des ressources qui lui permettront de mener à bien la tâche qu'elle s'est imposée. Il faut coûte que coûte que nous puissions poursuivre notre œuvre si bien commencée. La Société suisse des Chimistes analystes en soutenant la Commission suisse du lait, tant par le travail de ses délégués que par sa modeste cotisation, fait œuvre utile.

Le prochain congrès d'Industrie laitière se tiendra cet été à Londres. La Suisse y sera représentée par deux délégués qu'accompagneront des représentants des principales associations laitières. La question de la dénomination des fromages et de la protection des marques d'origine que l'on croyait résolue, reviendra peut-être sur le tapis, la France et l'Allemagne, mais surtout l'Allemagne, faisant des difficultés pour mettre en pratique les résolutions adoptées au Congrès de Paris l'année dernière.

Le Comité exécutif de l'Association internationale de laiterie dans lequel notre pays est représenté par M. le Prof. Burri, a discuté dans une séance consultative la question de l'uniformité des méthodes analytiques et de la standarisation pour toutes les conserves de lait. Aucune décision ferme n'a été prise pour l'instant, mais nous savons que notre délégué, d'accord avec l'industrie des conserves de lait, est opposé à la standarisation.

Auf Antrag der beiden Rechnungsrevisoren *Philippe* und *Valencien*, die die **Jahresrechnung** geprüft uud richtig befunden haben, wird dieselbe genehmigt und Kassier und Gesamtvorstand Décharge erteilt.

Der **Jahresbeitrag** bleibt derselbe wie bisher, Fr. 6 für Einzelmitglieder und Fr. 20 für Firmen.

Da durch den Hinschied *Baragiolas* das Vizepräsidium des Vereins verwaist ist, schreitet man zur **Wahl eines Vorstandsmitgliedes.** Mit Akklamation wird Kantonschemiker *Rehsteiner* - St. Gallen in den Vorstand gewählt, eine wohlverdiente Ehrung für den diesjährigen «Gastgeber», dem das gute Gelingen der Jahresversammlung in erster Linie zu danken ist.

Ueber die Tätigkeit der vorbereitenden Kommission für die Revision des Lebensmittelbuches erstattet deren Präsident *Kreis* - Basel folgenden Bericht:

Revision des Lebensmittelbuches.

Nachdem an der Jahresversammlung in Zug im Jahre 1927 die Notwendigkeit einer Neubearbeitung des Schweiz. Lebensmittelbuches allgemein anerkannt und eine achtgliedrige Kommission zur Vorbereitung der Revision eingesetzt worden war, hielt genannte, aus den Herren Kreis (Präsident), Arragon, Evéquoz, Holzmann, Pritzker, Valencien, Werder und Wiss bestehende Kommission im abgelaufenen Jahre 2 Sitzungen ab.

An der 1. Sitzung vom 26. August 1927 sprach sie sich auf Grund eines vom Präsidium ausgearbeiteten Diskussionsprogramms für eine *Totalrevision* aus und teilte sich in vier Unterkommissionen von je zwei Mitgliedern, denen sie die einzelnen Kapitel des Lebensmittelbuches zur Durchsicht überwies. Ferner wurde beschlossen, in einem Zeitungsartikel in den drei Landessprachen die interessierten Kreise aus Handel und Industrie und mittelst Zirkular die Vereinsmitglieder zur Mitarbeit aufzufordern.

Leider hatten beide Aufrufe keinen besondern Erfolg, indem aus Interessenten- und Mitgliederkreisen, von einigen rühmlichen Ausnahmen abgesehen, nur wenige Abänderungsvorschläge eingingen.

Die Subkommissionen aber erledigten ihre Aufgabe und unterbreiteten der 2. Plenarsitzung, die am 17. Dezember 1927 stattfand, ihre Anträge. Von einer Besprechung derselben im Einzelnen sah man auf Vorschlag des Präsidenten ab, sondern überwies das gesammte Material dem eidgenössischen Departement des Innern. Dagegen wurden an dieser Sitzung folgende prinzipielle Beschlüsse gefasst:

1. Die Revision des Lebensmittelbuches ist so bald wie möglich in Angriff zu nehmen.
2. Es sollen nicht einzelne Kapitel herausgegeben werden, sondern erst das gesamte revidierte Werk als 4. Auflage des Schweiz. Lebensmittelbuches.
3. Die Reihenfolge der Kapitel soll dieselbe sein wie in der Lebensmittelverordnung.
4. Das Lebensmittelbuch soll nur sichere und bewährte Untersuchungsmethoden enthalten, wovon jeweils eine als offiziell und obligatorisch zu erklären ist.
5. Das Lebensmittelbuch soll mit Ausnahme einer Anleitung zur Fassung von Trinkwasserproben keine Vorschriften über die Probeentnahme

von Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen enthalten; diese sind in einem besondern Reglement niederzulegen.

6. Mit den Revisionsarbeiten sind zweigliedrige, vom Departement des Innern zu ernennende Kommissionen zu betrauen, die im Einverständnis mit dem eidg. Gesundheitsamt für besondere Fragen Sachverständige beiziehen können. An den Sitzungen dieser Kommissionen werden jeweils auch Chemiker des Gesundheitsamtes teilnehmen.

   Auf Wunsch sollen dem Departement des Innern Wahlvorschläge für diese Kommissionen gemacht werden.

7. Das Laboratorium des Gesundheitsamtes steht für die experimentelle Prüfung der Methoden zur Verfügung, sodass genannte Kommissionen sich nicht mit Experimentaluntersuchungen zu befassen haben.

8. Die endgültige Redaktionsarbeit wird vom Gesundheitsamt unter Mitwirkung der Kommissionen besorgt.

9. Sobald die Kommissionen vom Departement des Innern ernannt sind, wird dies in den «Mitteilungen des Gesundheitsamtes» bekannt gemacht und nochmals zur Mitarbeit aufgefordert werden.

Der Präsident des «Schweiz. Vereins analytischer Chemiker» wurde beauftragt, in einem Schreiben an Bundesrat Chuard auf die Dringlichkeit der Revision des Lebensmittelbuches hinzuweisen und ihn zu ersuchen, die Neubearbeitung desselben anzuordnen.

Präsident Arragon entledigte sich dieser Aufgabe mit Schreiben vom 16. Mai 1928, in welchem er den Chef des eidg. Departementes des Innern vom Beschluss des Schweiz. Vereins analytischer Chemiker, die Revision an die Hand zu nehmen, und von den vorbereitenden Arbeiten der Kommission und ihren Beschlüssen in Kenntnis setzte und den Antrag stellte, der Bundesrat möchte die Revision innert kürzester Frist beschliessen.

In seiner Antwort vom 22. Mai 1928 erklärte sich Bundesrat Chuard nach Kenntnisnahme der Gründe, die den Schweiz. Verein analytischer Chemiker zu seinem Vorgehen veranlasst hatten, bereit, dem *Revisionsgesuch Folge zu geben* und das eidg. Gesundheitsamt zu beauftragen, sich mit dem Verein analytischer Chemiker sogleich in Verbindung zu setzen.

Nach dieser Erklärung der zuständigen Amtsstelle steht der Revision des Lebensmittelbuches nichts mehr im Wege, sodass die diesbezüglichen Arbeiten wohl in Bälde aufgenommen werden dürften.

Als **Ort der nächsten Jahresversammlung** wird auf eine Einladung von Kantonschemiker *Valencien* hin *Genf* gewählt, während das von einigen Mitgliedern genannte Lugano für später in Aussicht genommen wird.

Damit schliesst der geschäftliche Teil der Sitzung, und nach kurzer Pause beginnt um 17^{15} Uhr unter dem Vorsitz von *Tschumi*-Lausanne die **Sitzung der Agrikulturchemiker.**

A. Stettbacher-Oerlikon hält einen Vortrag über:

Vereinfachung der Kalium- und Natrium-Bestimmung.

Die Bestimmung der beiden Alkalien kommt in der Praxis des Agrikulturchemikers oft vor und macht ihm dann — wenigstens im Vergleich zu den regelmässigen Schablonen-Analysen — stets etwas Mühe! Zumal wenn — was ja fast immer der Fall sein wird — Magnesia zugegen ist. Denn die Entfernung dieses in Ammonsalzen löslichen Erdalkalis macht den an und für sich einfachen Arbeitsgang umständlich und ungenauer zugleich, da zur Abtrennung der Magnesiumsalze stets zwei Fällungen und zwei Filtrationen notwendig werden, während die übrigen ständigen Aschenbegleiter Kalk, Phosphorsäure usw. schon in einer einmaligen Operation mittelst Ammoniak und Ammonkarbonat entfernt werden können. Es gibt viele Methoden, die Magnesia von den beiden Alkalien zu trennen; *Fresenius* führt in seinem alten, an Zuverlässigkeit unübertroffenen Buche nicht weniger als 8 oder 9 solcher Verfahren an, von denen jedes seine Vorteile und Nachteile hat.

Handelt es sich vorzugsweise um die Bestimmung eines oder der beiden Alkalien, soll also das Magnesium nur abgetrennt werden, so scheidet man heute nach der Vorschrift von *Treadwell* das Magnesium aus der von Ammonsalzen befreiten Lösung durch Barytwasser als Magnesiumhydroxyd ab, filtriert und bestimmt nach Entfernung der Bariumsalze durch Fällen mit Ammonkarbonat im Filtrat die Alkalien. Diese allgemein befolgte Methode hat im Gegensatz zu manchen andern den Vorteil, dass die zu trennenden Salze nicht bloss als Chloride vorliegen müssen, sondern auch als Sulfate oder Nitrate zugegen sein dürfen. Jedoch teilt sie mit den übrigen den Uebelstand, dass zum Ausfällen der Magnesia ein Fällungsmittel im Ueberschuss zugesetzt und darauf mittelst einer zweiten Fällung und Filtration wieder von den Alkalien entfernt werden muss. (Die äusserlich einfacher aussehende Quecksilberoxyd- und Oxalat-Methode setzt die Chloride als Ausgangsprodukt voraus und verlangt überdies ein genaues Einhalten von Bedingungen, welche die Arbeit nicht weniger komplizieren.) Weiterhin besteht praktisch die Unannehmlichkeit, dass, wenn Chloride vorliegen, das Abglühen der Ammonsalze wegen der leicht eintretenden Alkaliverluste sehr sorgfältig über kleiner Flamme geschehen muss.

Der zuletzt genannte Umstand veranlasste mich, sämtliche Operationen mit der Sulfat-Form auszuführen, also das nur noch magnesiumhaltige Alkaligemenge durch Abrauchen mit Schwefelsäure gleich von Anfang an in die Sulfate zu verwandeln, welche beim mässig schnellen Verjagen der Schwefelsäure nicht spritzen und selbst bei der hohen Schmelztemperatur nicht oder kaum merklich flüchtig sind. Wird dann in Wasser gelöst und Bariumhydroxyd im Ueberschuss zugesetzt, so entstehen unlösliches Bariumsulfat und Magnesiumhydroxyd nebst einem Ueberschuss von löslichem Ba-

riumhydroxyd, das sich an der Luft bald durch die Bildung einer Carbonathaut auf der Flüssigkeitsoberfläche verrät. Dampft man dieses Salzgemenge in der Platinschale auf dem Wasserbade ein und gibt wieder Wasser hinzu, so gewahrt man, wie nach 5 oder 6 Stunden keine Hautbildung mehr statthat, also alles überschüssige Bariumhydroxyd in unlösliches Bariumcarbonat umgewandelt worden ist. Beim Abfiltrieren bleiben Magnesiumhydroxyd, Bariumsulfat und Bariumcarbonat unlöslich zurück, während sich im Filtrat das Alkali in der Form von Carbonat (und Hydroxyd) befindet.

Dieser theoretisch einwandfreie Arbeitsgang hatte indessen den bekannten Nachteil, dass er in der Praxis nicht stimmte und mit einem erheblichen Alkaliverlust bis zu 10 % neben das Ziel schoss. Eine Ueberprüfung dieses Verfahrens von Operation zu Operation ergab, dass dieser Verlust grösstenteils aus dem ersten Abrauchen mit Schwefelsäure stammte, nämlich, wenn das Magnesium-Alkalisalz-Gemisch samt den Ammonsalzen mit Schwefelsäure behandelt wurde. Fand dagegen die Verflüchtigung der begleitenden Ammonsalze zuerst und dann die Schwefelsäurezugabe statt, so fielen die Verluste viel kleiner aus oder traten überhaupt nicht hervor. Um über diese Schwefelsäure-Abrauchverluste mit und ohne Ammonsalz ins reine zu kommen, wurden die folgenden Versuche ausgeführt:

I. 0,250 g *Alkalichlorid,* bestehend aus 0,200 g NaCl + 0,050 g KCl, liefert theoretisch 0,3015 g Sulfate,

II. 0,250 g *Alkalisulfat,* bestehend aus 0,200 g Na_2SO_4 + 0,050 g K_2SO_4.

Es verblieben beim Abrauchen mit H_2SO_4 in der Platin-Schale unter Zusatz von

	nur H_2SO_4	0,5 g NH_4Cl	1 g NH_4Cl	2 g NH_4Cl
0,250 g Alkalichlorid I (= 0,3015 g Sulfat)	0,301	0,300	0,297	0,289
0,250 g Alkalisulfat II	0,250	0,249	0,247	0,292

0,250 g Alkalisulfat II, dreimal nacheinander mit je 1 g $(NH_4)_2SO_4$ und wechselnden Mengen Schwefelsäure abgeraucht, ergaben 0,242, 0,240 und 0,234 g Rückstand, also durchschnittlich noch etwas grössere Verluste als bei Anwendung der entsprechenden Menge Ammonchlorid. Wurde dagegen das Ammonsalz, sowohl in der Form des Chlorids wie des Sulfats, zuerst trocken verjagt und dann mit Schwefelsäure abgeraucht, so blieb der Gewichtsverlust meist aus oder erreichte höchstens den Betrag von 0,001 g, bezogen auf die oben genannten Mengen von 0,250 g Alkalichlorid oder -sulfat. Diese Zahlen fallen nur dann konstant und genau aus, wenn der abgerauchte Schaleninhalt zuletzt ganz kurz über dem Gebläse erhitzt und zum ruhigen, vollständigen Schmelzen gebracht worden ist. Die Hitze des Teclubrenners genügt für eine 50 g-Schale nicht, da die letzten Beimengungen von Schwefelsäure in der Form von Alkalibisulfat erst bei scharfer Glut sich verflüchtigen.

Nach diesen Vorversuchen wurde nun dasselbe Alkalichloridgemisch mit der halben Menge kristallisierten Magnesiumchlorids versetzt und dem bereits angedeuteten Analysengang unterworfen. 50 cm³ der betreffenden Lösung III enthielten 0,400 g NaCl + 0,100 g KCl + 0,250 g $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ und sollten zuletzt in den aliquoten 25 cm³ ergeben: 0,250 g Alkalichlorid oder 0,3015 g Sulfat. Praktisch wurden aus ursprünglich 50 cm³ statt der geforderten aliquoten 0,3015 g Alkalisulfate gefunden:

1. Lösung neutral	0,300 g
2. Lösung salzsauer, Ammonsalze und Schwefelsäure, gleichzeitig abgeraucht	0,285 g
3. Zusatz von 2 g $Ca(OH)_2$ in salzsaurer Lösung	0,300 g
4. » » 2 » » » schwefelsaurer »	0,292 g

Auch diese zweite Versuchsreihe zeigt mit aller Deutlichkeit, wie verlustbringend das gleichzeitige Abrauchen der Ammonsalze mit Schwefelsäure wirkt; ebenso lässt der vierte Versuch dieser Reihe erkennen, dass bei diesen Bestimmungen jede unnötige Niederschlagsbildung zu vermeiden ist und dass in schwefelsaurer Lösung, wo ein Teil des Kalkes zuerst als Gips und hernach als Carbonat ausgefällt wird, erheblich mehr Alkali mitgerissen werden kann als in der salzsauren Lösung.

Nach diesen recht befriedigenden Bestimmungen wurde derselbe Analysengang auf zwei weitere Salzlösungen der folgenden Zusammensetzung angewandt:

Lösung, je 1 Liter	IV	V
	8 g KCl (= 9,352 K_2SO_4)	8 g K_2SO_4
	2 g NaCl (= 2,430 Na_2SO_4)	2 g Na_2SO_4
	10 g $MgCl_2$ krist.	10 g $MgCl_2$ krist.
	5 g $Ca(NO_3)_2$ krist.	5 g $Ca(NO_3)_2$ krist.
25 cm³ enthalten	0,2945 g	0,250 g Alkalisulfat
Praktisch wurden gefunden	0,294	0,247
	0,290	0,250
	0,288	0,243 } Ammonsalz u. Schwefelsäure zusam. abgeraucht
	0,287	0,244 }
Nach der üblichen Methode von *Treadwell*	0,289 Lösung neutral	
	0,287 » salzsauer	
	0,283 » »	

Wie aus den angeführten Bestimmungen nach unserm vereinfachten Verfahren hervorgeht, reichen die Zahlen näher an den wahren Alkalichloridgehalt der Ausgangslösung heran als diejenigen, die nach der allgemein gebräuchlichen Methode von *Treadwell* ermittelt worden sind. Mit kleinen Verlusten hat man ja immer zu rechnen, da bei der Ausfällung der Magnesia stets etwas Alkali in den Niederschlag geht und die Kompensation durch ungefälltes, also in Lösung verbliebenes Magnesiumsalz nicht

hinreicht, jenen Verlust zu decken. Wenigstens lassen die einzelnen Schwankungen der innerhalb derselben Bestimmungsmethode ermittelten Werte diese Vermutung aufkommen; und bei feinern Analysen hat man zu erwägen, ob man durch Wiederauflösen und Fällen des Magnesiumhydroxyd-Niederschlags die mitgerissenen Alkalireste nicht mitberücksichtigen sollte. Gleichzeitig müsste dann auch das Alkalifiltrat auf die Anwesenheit von Magnesium- oder Bariumsalz geprüft werden. — Indessen wird man auf Grund der oben mitgeteilten Zahlen meist ohne eine Wiederholung der Magnesiumabscheidung auskommen, da die Verluste an Alkali geringer sind, als bei der ebenfalls empfohlenen Trennung nach *Schaffgotsch,* wo der Magnesium-Ammoniumkarbonat-Niederschlag bei Anwesenheit von Kali regelmässig noch einmal derselben Behandlung unterworfen werden muss.

Obschon das oben mitgeteilte, beschränkte Belegmaterial noch kein endgültiges Urteil darüber zulässt, ob unsere vereinfachte, durch eine einzige Fällung und Filtration zur Entfernung der Magnesia gekennzeichnete Methode eine genauere Bestimmung der beiden Alkalien erlaubt als das bisher übliche Verfahren, so glaube ich doch, die Methode jetzt schon dem Agrikulturchemiker zur Anwendung empfehlen zu dürfen. Zu der Vereinfachung gesellt sich ja noch der Umstand, dass man den Niederschlag nicht quantitativ auszuwaschen braucht, sondern direkt überspühlen und einen aliquoten Teil des Filtrats nehmen kann, da die in Arbeit genommene Lösung für die Schlusswägung höchstens auf einen Viertel vermindert wird.

Der *Arbeitsgang* sei kurz zusammengefasst: Aus der salzsauren, schwefelsauren oder salpetersauren Lösung werden die zu bestimmenden Alkalien samt der mitgehenden Magnesia durch Fällen mit Ammoniak und Ammonkarbonat von Kalk, Phosphorsäure usw. abgetrennt, die Lösung in einer Platinschale auf dem Wasserbade eingedampft und hierauf — überdeckt mit einem Uhrglas — in einem Trockenschrank langsam entwässert, wobei man die Temperatur nach 2—3 Stunden bis gegen 140° oder darüber steigert. Jetzt beginnt man, die Schale zur Vorsicht immer noch bedeckt, die Ammonsalze über dem Pilzbrenner abzurauchen, was aber nicht quantitativ, auf Gewichtskonstanz zu geschehen braucht, versetzt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure, raucht die zuvor auf dem Wasserbade konzentrierte Lösung ab und glüht über dem Teclubrenner. Darauf wird der Schaleninhalt mit warmem Wasser aufgenommen und so lange mit gesättigter Bariumhydroxydlösung (Prüfung auf Alkalifreiheit!) versetzt, bis sich ein kleiner Ueberschuss beim Behauchen der Oberfläche in Form einer matten Carbonathaut verrät. Unter zeitweiligem Durchrühren dampft man auf dem Wasserbad zur Trockne ein, gibt Wasser hinzu, spühlt nach 5 bis 6 Stunden den Inhalt mit heissem Wasser in ein 100-cm^3-Kölbchen über, filtriert durch ein gehärtetes Filter und dampft einen aliquoten Teil der Lösung unter Zusatz von Schwefelsäure in vorgewogener Platinschale auf dem Wasserbade ein. Schliesslich wird über dem Pilzbrenner abgeraucht

und vor dem Gebläse bis zum ruhigen, blasenlosen Schmelzen des Inhalts erhitzt und gewogen. Da grössere Platingeräte beim Erhitzen vor dem Gebläse leicht ein bis mehrere Milligramme an Gewicht verlieren, ist ein Nachwägen zur Kontrolle geboten. Nach Ermittlung des Kalis durch Fällen mit Platinchlorwasserstoffsäure ergibt dann die Differenz aus der gewogenen Summe der beiden den Natrongehalt.

Hierauf spricht ebenfalls *A. Stettbacher*-Oerlikon:

Zur Unterscheidungsfrage weicherdiger und kristalliner Phosphate.

In neuerer Zeit hat man fein gemahlene Rohphosphate auf sauren, ganz besonders auf humusreichen Moorböden mit Erfolg zu Düngezwecken benutzt, und einzelne landwirtschaftliche Versuchsanstalten sind daran gegangen, durch Topf- und Feldversuche den Wirkungswert dieser mineralischen Phosphorsäure im Vergleich zu den gebräuchlichen Phosphorsäuredüngern festzustellen. Auch die schweizerischen landwirtschaftlichen Versuchsanstalten haben sich mit dieser Frage befasst und in ihrem gemeinsamen Programm für die Jahre 1927 und 1928 auf die Wichtigkeit einer Untersuchungsmethode hingewiesen, nach welcher der *Düngewert* der felsigen *kristallinen* und der weicherdigen *amorphen Mineralphosphate* bestimmt werden könnte. Die agrikulturchemischen Anstalten werden sich bemühen — so lautet die Programmforderung — eine chemische Methode auszuarbeiten, welche die Unterscheidung des von den Pflanzen leichter aufschliessbaren amorphen Phosphats von dem schwerer zersetzlichen kristallinen Phosphat ermöglicht.

In unserm Lande ist es bis jetzt noch zu keiner praktischen Verwendung der Rohphosphate gekommen, da das rascher wirkende Thomasmehl nur wenig höher im Preise steht. Jedoch könnte eine Umstellung der Verhältnisse, etwa durch Einschränkung der Thomasmehlfabrikation oder durch eine Syndizierung der Eisenwerke, diese Frage leicht dringlich werden lassen, weshalb das genannte Programm eine Prüfung der Düngewirkung nicht bloss im Topf, sondern auch im Feldversuch vorsieht. Zu diesem Zwecke hat die Versuchsanstalt Oerlikon bereits ihre Vegetationsanlage herangezogen und mit fünf verschiedenen, davon vier handelsüblichen Rohphosphaten Ergebnisse erhalten, die von Prof. Dr. *Volkart* in einer spätern, besondern Arbeit veröffentlicht werden sollen.

Nachdem verschiedentlich durchgeführte Düngungsversuche [1]) erwiesen haben, dass die einzelnen Rohphosphate je nach ihrer mineralischen Beschaffenheit stark abweichende Wirkung zeigen, d. h. die Phosphorsäure langsamer oder schneller in löslicher Form abgeben, entstand die naheliegende Frage, ob diese *Aufschliessung* der *Rohphosphate* nicht viel rascher auf *chemischem Wege* durch einen künstlichen Prozess nachgeahmt werden könnte.

[1]) Vgl. *H. Kappen:* Ueber die Verwertbarkeit der Rohphosphate zur Düngung auf sauren Mineralböden. Z. f. Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde, B. 1928, S. 176

Aus dem Vergleiche des «chemischen» Versuchs mit dem «praktischen» Düngeversuch müsste sich dann ein *Kriterium* ableiten lassen, gültig sowohl für die Unterscheidung der wirksamern weicherdigen von den schwer aufschliessbaren harterdigen Rohphospaten, als auch für die Rangstellung innerhalb derselben Gruppe. Versuche in dieser Richtung haben wir nun vor zwei Jahren unternommen, leider aber — wie gleich vorausgeschickt werden soll — mit negativem Ergebnis (siehe Tabelle S. 358).

Aus dem obern Teil der Zusammenstellung ist ohne weiteres zu ersehen, dass die bisherige, allgemein übliche Kennzeichnung der Rohphosphate durch Bestimmung der Gesamt-, der citronensäure- und der citratlöslichen Phosphorsäure, sowie des Kalks und der Sesquioxyde so gut wie nichts über die unterschiedliche Düngewirkung von weicherdigen und harterdigen Mineralphosphaten aussagt. Denn im Topfversuch hat das völlig citronensäureunlösliche *Werdenberg*phosphat auf neutralem wie auf saurem Boden besser als das zu 5,3 % citronensäurelösliche *Florida*phosphat gewirkt. Da wir uns aber nicht recht vorstellen konnten, dass ein völlig citronensäure-unlösliches Phosphat dennoch diese Düngewirkung besitze, haben wir die fünf Muster mit 5%-iger Citronensäurelösung 1 Stunde in Autoklaven bei 2,2 Atmosphären Druck behandelt und so beim Werdenberger Phosphat 0,72 % Löslichkeit bekommen, während die andern ihre Prozentzahlen ungefähr parallellaufend erhöht haben. Auch diese verschärfte Bestimmung gibt kein Kriterium ab; eher könnte dies mit den gleichzeitig bestimmten Werten von citronensäurelöslichem Kalk und Kali der Fall sein. Daraus ergäbe sich aber höchstens eine Ueberlegenheit gegenüber dem Floridaphosphat. Von besonderer Bedeutung indessen erscheint der nur beim Werdenberger Phosphat gefundene hohe Betrag von *citronensäurelöslicher Kieselsäure*. Nach umfangreichen Untersuchungen von *Lemmermann* und *Wiesmann*[2]) bewirkt die Kieselsäure eine gesteigerte Assimilation der Phosphorsäure durch die Pflanze. Auch *Nemec*[3]) hat an Hand von *Neubauer*'schen Keimpflanzenversuchen zeigen können, dass der natürliche Kieselsäuregehalt des Bodens die Resorption der Bodenphosphorsäure im Roggen ganz beträchtlich zu steigern vermag. In unserm Falle müsste man daher annehmen, dass dieser weit über die Citronensäurelöslichkeit der Phosphorsäure gehenden Löslichkeit der Kieselsäure das Hauptverdienst der allerdings nur wenig grössern Ertragsteigerung beim Werdenbergphosphat zukomme. Immerhin erklärt auch dieses überraschende Zahlenverhältnis von citronensäurelöslicher Kieselsäure zu Phosphorsäure noch keineswegs die geringere Wirkung des Floridaphosphats. — Ebensowenig im Einklang mit der Phosphorsäurewirkung im Topf stehen die mit Kohlensäure ausgezogenen Phosphorsäuremengen. Bei den zwei kristallinen Phosphaten kommt sogar das umgekehrte Verhältnis

[2]) Zeitschr. f. Pflanzenernährung u. Düngung, Abt. A, 1, 185 (1922). Ebenda, Abt. A, 4, 265 (1925).

[3]) Biochem. Zeitschr., Bd. 190, 42 (1927).

Chemische und mineralogische Kennzeichnung von Rohphosphaten.

		Weicherdig (amorph)			Kristallin (harterdig)	
		Algier	Marokko	Ephos (Aegypten)	Florida	Werdenberg (bei Buchs / Rheinthal)
Gesamt-P_2O_5		28,2	33,5	24,6	36,8	13,7
Citronensäurelösliches P_2O_5		8,8	10,6	9,1	5,3	—
Citratlösliches P_2O_5		—	—	—	—	—
Gesamt-K_2O (aus Königswasser)		0,26		0,080	0,14	0,46
CaO		48,0	50,4		51,5	34,7
$CaCO_3$		18,2	8,2	26,2	5,1	21,1
$Al_2O_3.Fe_2O_3$		0,8	4,6		1,3	4,6
H_2O		3,5	2,0		0,6	0,45
10 g Rohphosphat in 300 cm³ 5 % Citronensäure, 1 h bei 2,2 Atm. im Autoklaven	Citronensäurelösliches P_2O_5	10,32	12,82	9,32	7,35	0,72
	» CaO	11,35	10,4	11,8	5,35	15,0
	» K_2O	0,12	Spur	0,043	—	0,15
10 g in 390 cm³ 5 % Citronensäure, 1 h auf dem Wasserbade	Citronensäureslösliches SiO_2	—	Spur	—	—	2,25
	» $Al_2O_3.Fe_2O_3$	unter 0,1	unter 0,1	0,1	—	—
5 g in 500 cm³ H_2O und 48 h CO_2 durchgeleitet	CO_2-lösliches P_2O_5	Spur	0,16	—	0,23	—
	» » CaO	2,2	1,00	2,35	0,45	
Mikroskopisch-mineralogische Untersuchung (aus dem mineralogisch-petrographischen Institut der E.T.H. von Prof. *Niggli*).		Gemisch von amorphen u. kristallinen Phosphaten.	Amorphe Phosphate vorwiegend, mit viel Quarz.	Hauptmasse amorph, dazu kristalline Phosphate, beide Arten mit einander verwachsen. Viel Quarz.	Kryptokristallin mit viel Quarz.	Sehr quarzreich mit amorphen u. kryptokristallinen (?) Phosphaten. Möglicherweise eher weicherdig.

heraus. Die Kohlensäure erscheint nach dieser Richtung als das weit schlechtere Reagens. Anderseits darf aus sämtlichen citronensäurelöslichen Bestimmungen — seltsamerweise mit Ausnahme der Phosphorsäurezahlen — höchstens auf eine grössere Angreifbarkeit des Werdenberger Phosphats geschlossen werden; allein im Vergleich mit den weicherdigen Mineralien lassen diese Zahlen wieder den Parallelismus vermissen, da die Düngewirkung dieser Phosphate durchwegs grösser ausgefallen ist als bei den zwei kristallinen.

Nachdem die chemische Behandlung mit Citronensäure und mit Kohlensäure keine charakteristischen Anhaltspunkte zur Unterscheidung von weicherdig-amorphen und harterdig-kristallinen Mineralphosphaten ergeben hatte, haben wir die fünf Rohphosphate nach der mineralogischen Seite auseinanderzuhalten versucht. Herr Prof. Dr. *Niggli* hatte die Freundlichkeit, die Proben einer *mineralogisch-petrographischen* Untersuchung unterziehen zu lassen. Allein auch hier war der Befund nicht befriedigend, da mit Ausnahme des Floridaphosphats alle übrigen Phosphate amorphe und kristalline Bestandteile enthalten und weder die Verwachsung der Phosphoritkristalle mit Quarz noch die sonstige Beschaffenheit besondere Schlüsse erlaubt. Einzig beim Werdenberger Phosphat kann die Vermutung, dass dies Mineral eher in die Gruppe der weicherdigen gehöre, einigermassen mit dem Düngungsversuch und z. T. auch mit der Zitronensäure-Löslichkeit in Zusammenhang gebracht werden. Im übrigen jedoch lässt dieser wie der andere anorganische Versuch jede nähere Analogie mit den biologisch gewonnenen Ertragszahlen vermissen. Es scheint, dass die Pflanzen im Vegetationsboden sich der Phosphorsäure der schwerlöslichen Rohphosphate auf ganz anderem Wege bemächtigen, als wir es uns auf Grund unserer chemischen und mineralogischen Reaktionen vorzustellen gewohnt sind. Ueberdies geht aus den ältern wie den neuern Düngungsversuchen hervor, dass das Aufschliessungsvermögen nicht allein vom Klima und den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Erdreichs sondern auch von der Art der betreffenden Pflanze, d. h. ihrer «Kaolinisier»-Kraft abhängt. Vorläufig fehlt also jede Aussicht, mittelst chemischer Behandlung zu einem Kriterium der Rohphospat-Düngewirkung zu gelangen.

In einem unlängst erschienenen Bericht (die «Chemische Industrie» vom 14. Januar 1928) über die *Phosphatvorkommen* in der *südafrikanischen Union* werden drei Rohphosphatlager erwähnt, darunter eines mit rund 26 % Gesamt-, davon 8 % citratlöslicher Phosphorsäure, und ein anderes mit 21,6 % Gesamt-, davon nicht weniger als 14 – 20,7 % citratlöslicher Phosphorsäure. Diese Phosphate müssten im Gegensatz zu den fünf oben gekennzeichneten Versuchs-Phosphoriten, welche sämtlich citratunlöslich sind, zur direkten Verwendung als Düngemittel besser geeignet sein.

* * *

L. Deshusses - Châtelaine - Genève referiert nun über:

Détermination de la finesse des Verts de Schweinfurt.

Dans le sens rigoureux des termes, fixer la finesse d'une poudre revient à en classer les particules selon leurs *dimensions* et à attribuer à chacune des classes de dimension, *le pourcentage* en poids qui s'y rapporte.

Dans la pratique, les déterminations rigoureuses de finesse sont rarement faites et l'on a recours à la mesure plus simple de diverses propriétés physiques des poudres, en étroite dépendance avec la finesse: volume au sein d'un liquide, densité d'une suspension, poids d'une fraction sédimentée en un temps donné, etc. . . .

Pour ce qui concerne les préparations arsenicales, des mesures de cet ordre sont d'intérêt primordial car de la finesse dépend une bonne répartition dans le liquide à pulvériser et une répartition régulière sur les végétaux. L'efficacité d'un produit dépend donc étroitement, semble-t-il, de son état de division, encore que des observations soigneuses ne puissent être invoquées à l'appui de cette donnée du bon sens.

Or, il est remarquable que l'on ne possède que peu de renseignements précis sur la finesse, dans le domaine des produits insecticides s'entend.

Le tamisage des poudres est évidemment le moyen le plus simple de classifier grossièrement une poudre en grains de diverses dimensions. Pour les verts de Schweinfurth nous avons utilisé le tamis de 6400 mailles au cm^2, [1]) mais il faut reconnaître que pour les verts très fins, l'opération est fastidieuse lorsqu'elle est faite à sec. Si l'on opère sous un courant d'eau, on complique la mesure sans avantages certains. Quoiqu'il en soit, voici une série de tamisages effectués avec des verts bien connus:

Verts	% passant au tamis de 6400 mailles
xS.	99,6
UB.	99,5
Si.	98,2
Fr.	97,5
Ha.	95,7
xD.	97,7
Po	92,7

Le tamisage à sec ne donne d'ailleurs pas une idée de la finesse du vert en suspension dans l'eau.

L'application du *sulfurimètre de Chancel* permet de réaliser un progrès.

Voici, pour les mêmes verts, le résultat de nos mesures, effectuées selon la méthode appliquée aux soufres:

(Conditions expérimentales: 5 g d'éther sec, 5 g de vert. Mesure faite au moment où la colonne de vert ne se sédimente pratiquement plus, soit après 40 à 60 minutes; t = 17.5°).

[1]) Cif. Mitteil. Lebensmitteluntersuch. 1926, **17**, p. 334.

	Degrés Chancel
xS.	58°
Ub.	38,5
Ur.	37,3
Si.	30,5
Fr.	23°
Po.	21°
Ha.	18,2
xD.	17,2

Si nous admettons avec Hilgendorff *qu'un vert ne doit pas présenter moins de 30° Chancel,* nous constaterons qu'une quantité de verts ne sont pas satisfaisants sous ce rapport. Disons d'emblée que cette norme nous paraît très rationnelle et que nos mesures absolues de finesse appuient cette façon de penser.

Le Professeur Mach a imaginé un ingénieux dispositif qui permet de décanter, au bout d'un temps donné, la fraction non sédimentée d'un vert mis en suspension dans l'eau. Les avantages que l'on trouve à appliquer cette technique ne nous ont point paru assurés.

Restent donc les méthodes rigoureuses qui permettent de classer les particules dans des séries de dimensions déterminées. Parmi elles, les méthodes optiques nécessitent un outillage coûteux et spécial et ne sont donc pas à la portée de tous les laboratoires agricoles.

L'étude de la sédimentation d'une suspension de vert de Schweinfurth dans l'eau permet une heureuse solution de la question.

L'emploi des appareils de Wiegner, de Kelly ou de Ostwald et v. Hahn est aisé, seuls les calculs sont laborieux.

L'appareil de *Wiegner* ou sa forme modifiée se trouve déjà dans tous les laboratoires qui s'occupent de pédologie et c'est là une circonstance très favorable à l'application d'une méthode étudiée avec soin pour le cas des terres par son savant auteur.

Nous avons utilisé concurremment l'appareil de *Kelly* (Fig. 1), plus sensible mais qui exige un supplément de calculs. Toutes nos mesures ont été faites à l'aide de ces deux appareils.

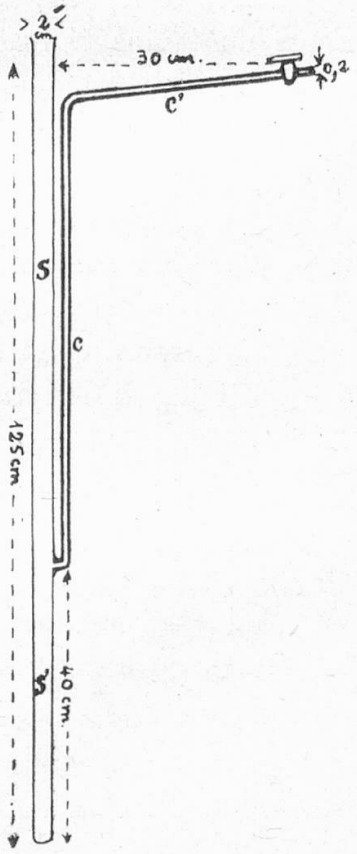


Fig. 1

Principe de la méthode.

Nous renvoyons pour les détails au magistral et limpide exposé qu'en a fait le Professeur Wiegner dans Landw. Versuchst., Bd. XCI, Heft I—II, p. 41.

Il s'agit d'une application du principe de Dulong et Petit pour la mesure des densités de deux liquides : si l'on remplit chacune des deux branches d'un tube en U de deux liquides de densité différente, la hauteur du niveau est inversement proportionnelle aux densités, dans des tubes identiques.

Dans la méthode de Wiegner, la petite branche est remplie avec de l'eau, la grosse appelée tube de sédimentation contient la suspension de vert de Schweinfurth dont la densité est supérieure à celle de l'eau.

On observe donc entre les deux tubes une dénivellation qui diminue au fur à mesure de la sédimentation de la phase solide.

Détermination de la courbe de sédimentation.

Elle se déduit de la mesure des deux niveaux à intervalles réguliers (toutes les minutes par exemple).

Conditions expérimentales :

Quantité de verts utilisée : 15 à 20 g au maximum pour les verts fins, 30 à 50 g pour les verts grossiers. Température : 20° afin que la densité de l'eau puisse être faite égale à 1.

Densité moyenne des verts utilisés : 3,30 ; durée des mesures soit de la sédimentation :

10 à 14 minutes pour les verts grossiers.
25 à 38 » » » » fins.

Nous effectuons le calcul de la quantité de vert restée en suspension après un temps t. au moyen de la formule :

$$x_t = \frac{100\ V_t\ (1-r_t)\ (3{,}30\ r_o-1)}{V_o\ (1-r_o)\ (3{,}30\ r_t-1)}$$

ou :

V_o = volume d'eau dans le tube de sédimentation au début de l'expérience.

V_t = ce volume au temps t.

r_o = rapport du niveau de la suspension dans le tube de sédimentation au niveau de l'eau dans le tube latéral, calculé au début de l'expérience.

r_t = ce même rapport au temps t.

Ou soustrayant de 100 la portion x_t calculée, on obtient le % sédimenté au temps t.

Les chiffres ainsi obtenus sont portés sur un graphique qui comporte les temps en abscisses, les % sédimentés en ordonnées.

Calcul des dimensions des particules.

Il s'effectue au moyen de la formule de Stokes qui peut s'écrire, en groupant les constantes :

$$r = \sqrt{\frac{v}{c}}$$

où r est le « rayon équivalent des particules,
v la vitesse de chute,
c une constante qui, dans nos essais est de 46 561.

Quant à la vitesse elle s'obtient par les calculs suivants :

$$V = \frac{ph}{P.t.}$$

où V est la vitesse de chute de la classe de particules dont les dimensions correspondent au rayon r.

p la quantité en g de vert, sédimenté en un temps donné,
h la hauteur de chute,
P la quantité de vert en suspension *entre le niveau du tube de sédimentation et l'orifice inférieur du tube latéral,* calculée au début de l'expérience.

P est donc plus petit que la quantité de vert pesée.

On calcule P aisément en calibrant une fois pour toute l'appareil. (La technique d'une mesure est décrite avec tous les détails désirables dans le mémoire du Prof. Wiegner nous y renvoyons donc le lecteur.)

Précautions à prendre.

Durant toute la mesure, la température doit être rigoureusement constante afin d'éviter les courants de convexion. Le mieux est de placer l'appareil dans un thermostat.

Le vert est agité 1/2 heure avec 200 cm³ d'eau, puis on l'introduit dans l'appareil rempli jusqu'aux environs de 75 cm avec de l'eau distillée *et l'on fait le vide pendant* 1/4 *d'heure au moins* afin de chasser l'air fixé sur les grains en quantité souvent considérable. Si l'on n'observe pas cette précaution, la mesure peut être complètement faussée lorsqu'il s'agit de verts fins.

Détermination du pourcent de chaque classe particules.

La construction graphique faite soigneusement est la méthode la plus simple. Le tracé des tangentes à la courbe de sédimentation se fait dans de bonnes conditions avec un peu d'habitude (Fig. 2).

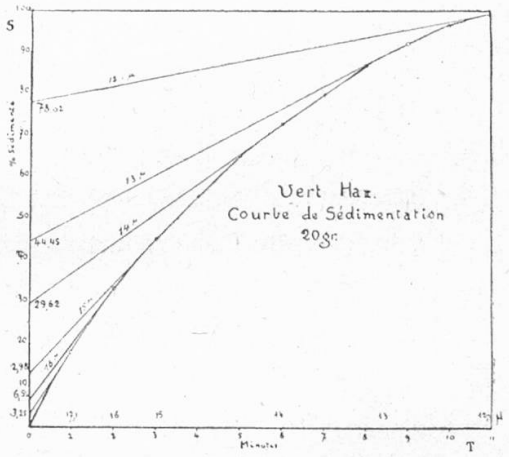


Fig. 2.

On peut opérer de deux façons : ou bien déterminer le rayon des particules correspondant à chaque minute de l'axe des abscisses. Dans ce cas, on ne peut que difficilement *comparer* la finesse de deux verts différents. Ou bien, on choisit sur l'abscisse une série de points correspondant à des rayons exprimés par des chiffres entiers (9, 10, 11, 12) et trace la tan-

gente à la courbe pour chacune de ces abscisses. Ce dernier procédé permet plus facilement une comparaison entre deux verts et ce sont ces chiffres que nous relevons dans nos mesures, relatives aux verts grossiers :

Tableau I. *Résultats.*

Dimensions en μ	% des particules							
	> 17	16 à 17	15 à 16	14 à 15	13 à 14	12 a 13	II à 12	10 à 11
Vert Ha. . . .	2,5	4,5	5	5	31	31	21	—
Vert x D. . . .	—	—	0,5	32,5	30,5	36,5	—	—
Vert Po	—	—	1,0	20,0	36,0	32,5	10,5	—
Vert Fr. . . .	—	—	—	—	1,0	7,5	71,0	20

Pour des verts plus fins, nous avons obtenu :

1° Vert Ub	3 %	de particules	plus grandes que	12,3 μ
	39,4 %	id.	entre	10,3 et 12,3 μ
	2,6 %	id.	»	9,0 et 10,3 μ
	8,8 %	id.	»	8,8 et 9,0 μ
	46,2 %	id.	»	8,6 et 8,8 μ
2° Vert Ur.	46,5 %	id.	»	9,1 et 9,6 μ
	51,2 %	id.	»	8,8 et 9,1 μ
	2,3 %	id.	plus petites que	8,8 μ
3° Vert Si	6,5 %	id.	plus grandes que	10,2 μ
	12,5 %	id.	entre	9,9 et 10,2 μ
	36,1 %	id.	»	9,7 et 9,9 μ
	29,3 %	id.	»	9,3 et 9,7 μ
	15,4 %	id.	»	9,0 et 9,3 μ

Comparaison des résultats avec ceux obtenus selon Chancel.

La comparaison ne ressort pas immédiatement de la lecture des chiffres. Elle devient plus facile si l'on construit les courbes de fréquence ou de répartition des différentes particules des verts (à l'aide de chiffres plus complets que ceux que nous avons relevés) en portant la fonction ds/dr en ordonnées, les rayons de 0,5 μ en 0,5 μ en abscisses.

Observons qu'en additionnant, pour chacun des verts portés dans notre tableau 1, le poids des particules les plus petites jusqu'à 14 μ, il semble bien que l'ordre de finesse ainsi obtenu corresponde à celui qui est déduit des mesures selon Chancel soit, dans l'ordre de finesse décroissante : Fr., Po, Ha. et xD.

Cette observation se maintient pour les verts fins.

L'emploi du sulfurimètre de Chancel est donc un bon moyen d'apprécier la finesse d'un vert. En adoptant la norme de 30° Chancel au moins proposée par Hilgendorff on distingue très bien les verts très fins des verts grossiers.

Finesse et solubilité.

Shaw et Fulton [1]) ont avancé que la finesse augmente la solubilité des verts dans l'eau. Comme il s'agit d'une observation qui pourrait donner naissance à des arguments contre les verts fins, nous avons tenu à vérifier les indications de ces auteurs à l'aide des chiffres précis dont nous disposons.

Dans le tableau 2, nous confrontons l'ordre de finesse décroissante avec l'ordre décroissant de solubilité.

Tableau 2.

Ordre de finesse décroissante	Solubilité en % As_2O_3
Ub.	Si. 3,20
Ur.	Fr. 2,71
Si.	Ur. 1,84
Fr.	Po. 1,60
Po.	Ub. 1,47
Ha.	xD. 1,35
xD.	Ha. 0,98

La solubilité dépend en réalité étroitement du mode de fabrication et de purification du vert et l'on ne peut observer aucun rapport entre la solubilité et la finesse, deux ordres de propriétés distincts.

Conclusions.

1° La construction de la courbe de sédimentation d'une suspension de vert de Schweinfurth dans l'eau permet la mesure exacte de la finesse de cet insecticide.

2° La méthode que le Prof. Wiegner a appliquée à l'analyse des terres, modifiée pour le cas particulier, s'adapte à cette étude.

3° Dans le cas des verts fins comme lorsque l'on ne dispose que d'une petite quantité de vert, l'emploi de l'appareil de Kelly qui permet de opérer sur 2 à 5 g de produit, est préférable. La mesure est ainsi plus complète mais aussi un peu plus délicate.

4° La répartition des particules en classes de dimensions variables a été effectuée par la méthode graphique des tangentes.

5° Le tamisage des verts au tamis de 6400 mailles-cm^2 ne donne que des résultats insuffisants.

6° Les déterminations selon Chancel donnent des résultats qui correspondent à la finesse réelle du vert. On peut admettre qu'un vert qui fournit 30° Chancel au moins est un vert de bonne qualité sous le rapport de la finesse, en accord avec l'indication d'Hilgendorff.

---

[1]) Bull. Orégon 49.

7° Contrairement aux conclusions de Shaw & Fulton, aucun rapport ne peut être observé entre la finesse d'un vert de Schweinfurth et sa solubilité dans l'eau.

8° La possibilité étant établie de mesurer exactement et aisément la finesse d'un vert, il serait très désirable que des essais comparatifs soigneux fussent entrepris afin de déterminer dans quelle mesure l'efficacité de cet insecticide dépend de sa finesse.

Hierauf berichtet *L. Deshusses* - Châtelaine - Genève über eine gemeinsam mit *J. Deshusses* ausgeführte Arbeit:

Etude chimique des principales préparations arsénicales en pâte, utilisées en Suisse.

A la base de toute détermination sur une pâte quelconque, il y a le prélèvement de l'échantillon dont dépend étroitement la précision des résultats analytiques.

Il est malaisé de rendre homogène un mélange d'eau et d'une phase solide aussi dense qu'un arséniate de plomb. D'ordinaire, on parvient plus facilement à ses fins lorsque la pâte est épaisse que lorsqu'elle contient 70 à 80 % d'eau. A la difficulté de cette première opération s'ajoute celle du prélèvement lui-même; les erreurs peuvent cumuler dès le début et rendre illusoire les précautions analytiques ultérieures.

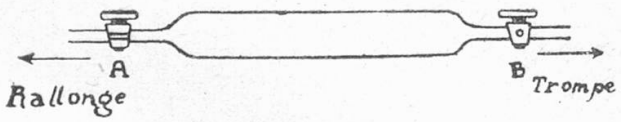
Nous croyons utile de signaler le mode opératoire auquel nous nous sommes arrêtés.

Nous effectuons les prélèvements dans les boîtes elles-mêmes contenant l'échantillon.

Une vive agitation mécanique rend la masse homogène sans barbottage d'air.

Nous utilisons un jeu d'agitateurs à ailettes ou à hélice en verre de dimension variable, proportionnés aux ouvertures des boîtes courantes et adaptés aux viscosités variées des masses.

On effectue le prélèvement, au cours de l'agitation, à l'aide de la pipette spéciale figurée ci-contre.



Le corps de la pipette a une capacité de 25 cm³ environ, son poids est de quelque 50 g. Le diamètre du canal des robinets doit être suffisamment large, de 3 mm au moins, les tubes eux-mêmes ayant 6 mm de vide.

La pipette vide et sèche est essuyée avec un linge de baptiste très légèrement humide. On l'abandonne une heure dans la cage de la balance puis on la tare. On lui adapte, par l'intermédiaire d'un caoutchouc, une rallonge de verre et l'on met l'autre extrémité en relation avec la trompe à eau.

On plonge la rallonge dans la pâte agitée, le robinet A restant ouvert. On fait un léger vide et l'on ouvre progressivement le robinet B. En élevant et abaissant la pipette, on s'assure que la prise a lieu à divers niveaux de la boîte.

Dès que la préparation a franchi le robinet B, on le ferme ainsi que A. On enlève la rallonge, lave l'intérieur des 2 tubes en aspirant par un capillaire l'eau que l'on projette d'une pissette.

On sèche l'intérieur des 2 tubes avec un tortillon de papier filtre, essuie la pipette avec le linge de baptiste humide et on la suspend de nouveau 1 heure dans la cage de la balance avant d'effectuer la pesée.

I. Analyse des arséniates de plomb en pâte.

a) Détermination de la matière sèche.

Par simple évaporation au B. M. du contenu d'une pipette, séchage ensuite à 100—105°.

b) Détermination du plomb.

Le contenu d'une pipette ou la matière sèche précédente est dissous dans de l'acide nitrique *étendu d'eau.*

On filtre sur un ballon jaugé de 1 litre. Le filtre et son contenu servent au dosage éventuel de l'insoluble.

On prélève une partie aliquote de la solution nitrique, *en rapport avec le poids de matière sèche observé.*

La prise destinée à l'analyse doit en effet correspondre à une quantité de 0,7 à 1 g au plus de matière sèche[1]; 50 cm^3 suffisent souvent.

Aucune règle ne saurait être établie puisque l'eau varie, dans les pâtes employées en Suisse, de 44 à 87 %.

On évapore la prise dans une capsule de porcelaine, en présence de 2 à 3 cm^3 d'acide sulfurique concentré, jusqu'à production de vapeurs blanches. Après refroidissement, on ajoute quelques gouttes d'eau et *l'on évapore à nouveau* afin de détruire l'acide sulfonitrique formé. On dilue.

La suite des opérations est connue.

NB. En présence de chaux, la méthode est en défaut et l'on adopte le procédé au chromate de plomb. Comme les auteurs américains, nous avons observé que le chromate de plomb retient des traces d'arsenic, telle que l'erreur est de l'ordre de 0,1 %.

c) Détermination de l'arsénic.

1. Arsenic total.

On suit les indications de la méthode classique. Le filtrat du sulfate de plomb est traité à l'hydrogène sulfuré, le sulfure d'arsenic est filtré et dissous en présence d'ammoniaque et d'eau oxygénée. L'arsenic est finalement précipité par la mixture magnésienne.

2. Arsenic trivalent.

---

[1]) Cf. Winkler, Zeit. angew. Chem. (1922), p. 662.

Si l'analyse qualitative révèle la présence de As^{III}, il est indispensable de le doser. Comme les pâtes sont fréquemment colorées en bleu ou en vert, le titrage au iode est impossible.

On en vient donc à appliquer notre méthode de volatilisation de $AsCl_3$ en présence d'alcool méthylique [1]).

On effectue un nouveau prélèvement, évapore à sec le contenu de la pipette, sèche à 105 ^{0} et pèse.

On pulvérise grossièrement le résidu que l'on introduit dans le ballon à distiller. On repèse la capsule et la différence de poids donne la matière introduite (il reste en effet toujours des particules d'arséniate fortement adhérentes à la capsule et dont il faut tenir compte).

Volatilisation et titrage ont été décrits ailleurs (loc. cit.).

3. Arsenic «soluble dans l'eau».

Nous effectuons ce dosage selon la méthode adoptée aux Etats-Unis.

On pipette 4 g de pâte environ que l'on introduit dans un ballon jaugé de 1 litre. On complète avec de l'eau distillée bouillie et exempte d'ammoniaque. On maintient le ballon 24 h à 32 ^{0} C en agitant toutes les heures pendant 8 heures. On filtre et l'on évapore 500 cm^3 de la solution *parfaitement limpide* en présence de 3 cm^3 d'acide sulfurique concentré.

S'il y a lieu, on détruit la matière colorante en évaporant une ou plusieurs fois avec $HNO_3 + H_2SO_4$ et l'on décompose ensuite l'acide sulfonitrique.

Le résidu est additionné de 100 cm^3 d'eau (si la solution n'est pas colorée, on évapore 500 cm^3 jusqu'au volume de 100 cm^3) puis de 1 g de KI et l'on évapore jusqu'à ce que le volume soit réduit à 40 cm^3. On laisse refroidir, étend à 200 cm^3 et l'on ajoute prudemment la solution d'hyposulfite pour détruire l'iode libéré. On neutralise avec le bicarbonate de soude dont on ajoute un excès de 4 à 5 g. Puis on titre avec l'iode en présence d'amidon.

d) Dosage du cuivre en présence de As et Pb.

Bien qu'il existe diverses méthodes de dosage de Cu en présence de As et Pb, nous n'avons pas cherché à les appliquer car il nous est apparu qu'elles étaient assez délicates.

Après élimination du Pb, la liqueur acide renfermant As^V et Cu^{II} est traitée par l'hydrogène sulfuré. On filtre et l'on sépare le sulfure d'arsenic du sulfure de cuivre par le sulfure d'ammonium. Le sulfure de cuivre est repris par l'acide nitrique et le cuivre précipité par électrolyse.

N. B. Pour plus de rapidité, on peut précipiter l'arsenic par la mixture magnésienne, dans le filtrat du sulfate de plomb. On dépose le cuivre par électrolyse après élimination de l'arsenic. Cette méthode comporte des erreurs.

Détermination des décoagulants.

On possède à ce jour une liste si étendue de décoagulants qu'il ne peut être question de signaler ici les procédés analytiques qui peuvent

[1]) Cf. Helv. 10, p. 516, 1927; Mitteil. **18**, p. 350 (1927).

être appliqués à leur recherche. Nous avons trouvé dans les pâtes: la dextrine, la caséine, la colle de poissons, la mélasse, la farine de froment, l'hydrate d'alumine.

II. Analyse des arséniates de chaux en pâte.

La marche que nous avons suivie ne diffère pas des méthodes classiques. Le contenu d'une pipette est dissous par l'acide nitrique dilué dans un ballon de 1000 cm³. Une partie aliquote de cette solution est précipitée par l'hydrogène sulfuré et la suite des opérations est celle indiquée sous C. I. Quand à la chaux, elle est dosée sous forme d'oxalate dans le filtrat du sulfure d'arsenic.

Le dosage du cuivre éventuel ne souffre d'aucune difficulté.

Observation sur les préparations arsenicales en pâte utilisées en Suisse.

Les échantillons que nous avons eu l'occasion d'examiner proviennent de fabriques suisses ou de fabriques étrangères, francaises, allemandes et américaines en particulier.

On peut distinguer; 1° Les pâtes d'arséniates di- ou triplombique; 2° d'arséniate de plomb mélangé à un produit cuprique; 3° d'arséniate de chaux; 4° d'arséniate de chaux mélangé à un produit cuprique; 5° des pâtes obtenues à partir de vert de Schweinfurth; 6° des suspensions de vert de Schweinfurth dans une dissolution ammoniacale de ce vert.

Nous condensons dans le tableau 1 quelques données analytiques relatives à des produits très utilisés.

Tableau 1.

Echantillon Mode d'emploi	Eau	Mat. sèche	g As_2O_5 dans 100 litre de bouillie	Chiffres en % dans la pâte						
				As_2O_5	As_2O_3	PbO	CaO	CuO	As_2O_5 soluble	As_2O_5 soluble pour 100 part. d'As_2O_5 total
Arséniate de plomb M (Suisse) 2 kg pour 100 l	68,99	31,01	157,4	7,87	0	17,69	0	0	0,17	2,2
Arséniate de plomb (A Suisse)	66,42	33,58	170,6	8,53	0	19,11	0	0	0,21	2,46
Arséniate de plomb C (France et Suisse) 1 kg par 100 l	43,70	56,30	142,9	14,29	0	32,48	0	0	1,80	12,6 (!)
Arséniate de plomb Si (Allemagne) 1 kg pour 100 l	51,03	48,97	157,7	15,77	0	30,97	0	0	0,35	2,2
Arséniate de plomb Sw. (E. U.) 1 kg dans 100 l	46,28	53,72	140,5	14,5	0	35,12	0	0	0,11	0,8
Arséniate de plomb D. (France) 2 kg par 100 l	86,17	13,83	84,6	4,23	0,31	8,45	0	0,24	0,15	3,5
Arséniate de chaux D (France) 2 kg par 100 l	82,78	17,22	163,8	8,19	0	0	7,69	0	0,82	10,0
Arséniate de chaux Su (Suisse) 2 kg pour 100 l	73,40	26,60	137,0	6,85	0	0	14,54	0,75	0,24	3,5

Les observations que l'on peut formuler sont donc les suivantes:

Les doses d'arsenic dans les pâtes, sont des plus variables. Elle s'échelonnent entre 4,23 et 15,77 %. En tenant compte des doses spécifiées par les fabricants pour l'emploi de leur pâte la concentration en arsenic (As_2O_5) des liquides à pulvériser varie de 84,6 à 170,6 g par 100 litres.

Les doses d'ultilisation de l'arsenic dans les préparations d'arséniate de plomb oscillent entre 84,6 et 170,6 g As_2O_5 par hl. Le plus fréquemment, c'est la dose *de 150 g environ qui est observée.*

C'est également la dose moyenne pour les arséniates de chaux; Pour ce qui concerne la nature des arséniates de plomb fabriqués en Suisse, on constate qu'il s'agit en générale de l'arséniate acide. ($PbHAsO_4$) mélangé d'une quantité plus ou moins considérable d'arséniate triplombique

$\left[Pb_3(AsO_4)_2\right]$

Notons que le produit Si (All) présente seul la composition d'un arséniate acide de plomb pur. Ce produit se présente d'ailleurs exemplairement sous le rapport de la finesse, et de la stabilité de la suspension. L'arséniate Sw contient essentiellement le sel triplombique.

Dans un des échantillons (C), d'ailleurs le plus médiocre, on observe la présence de morceaux de plomb non attaqué!

A cette exception près, *les produits d'origine suisse ont une très bonne tenue.* La présence d'arsenic trivalent est rare.

Mention spéciale doit être faite de «l'arsenic soluble» dans les arséniates de plomb. Ce constituant passe pour porter préjudice au feuillage et aux fruits. La loi américaine à fixé à 0,75 %, la loi anglaise 0,5 % la dose maximum d'arsenic soluble dans les insecticides arsénicaux à base d'arséniate de plomb. De plus aux Etats-Unis, on prescrit que la quantité d'eau ne doit pas dépasser 50 % et en Angleterre, on exige un dosage d'au moins 28 % de matière sèche et 14 % d'arsenic.

Peut-il y avoir quelque intérêt à adopter en Suisse semblables prescriptions? Nous ne le pensons pas pour ce qui se rapporte à la concentration des pâtes. Quant à prendre une décision sur une question aussi peu nette que celle de «l'arsenic soluble», cela semble prématuré.

D'ailleurs, il y a lieu de remarquer, avec Klein et Hulme[1]) que ce qui importe de déterminer pour éviter toute injustice, c'est le rapport de l'arsenic soluble à l'arsenic total, soit la proportion d'arsenic soluble pour 100 parties d'arsenic total (chiffres consignés dans la dernière colonne du tableau 1).

En tous cas, on constate que les préparations les plus utilisées en Suisse contiennent une dose normale «d'arsenic soluble».

A titre d'observations complémentaires, mentionnons que depuis 4 ans, nous n'avons eu à constater que 2 dosages inférieurs aux garanties. Dans

[1]) J. ind. eng. Chem. (1923), t. 15, p. 745.

l'un des cas, le dosage réel était de 127 g pour une garantie de 230 g As_2O_5. Dans l'autre cas, un droguiste vendait une préparation qui titrait 0,37 % de As_2O_5, correspondant à une dose d'utilisation de 3,7 g d'arsenic pour 100 litres de bouillie!

N'avons-nous pas trouvé, sous le nom d'arséniate de plomb, un arséniate de chaux contenant un peu de céruse!

En somme, les falsifications sont rares et l'on a plutôt a faire à des erreurs de fabrication. (Ainsi, dans le domaine des poudres arsénicales, nous savons par exemple telle maison qui vend une préparation à «l'arsénite de cuivre naissant» qui ne contient pas d'arsenic trivalent).

Ces quelques faits montrent donc qu'une surveillance attentive de ce commerce n'est pas superflue.

Pour terminer, on ne nous en voudra pas de signaler une erreur d'expression ou une imprécision du langage qui s'est malheureusement généralisée en Suisse. On ne parle que de traitements à l'arséniate de plomb à 2 %, on ne spécifie pas le plus souvent, qu'il s'agit de 2 kg d'une pâte par 100 litres de bouillie *correspondant en réalité à une concentration de 0,5 à 0,6 % au plus d'arséniate de plomb.* Cette erreur n'est pas toujours une formule d'expression ainsi qu'on pourrait le souhaiter puisque l'on trouve dans la littérature, la relation d'essais dits comparatifs avec «2 % d'arséniate de plomb» (pâte) et 2 kg pour 100 litres d'arséniate de chaux (poudre à 40—44 % d'arsenic).

Nous pensons qu'il convient d'apporter soit dans l'exécution des essais soit dans l'exposé des résultats un petit supplément de précision.

A. Widmer-Wädenswil behandelt nun das Thema:

Stichfreie Durchgärung und maximale Alkoholausbeute bei Brennsäften unter Verwendung von Milchsäure.

(Erscheint an anderer Stelle).

Endlich hält *E. Crasemann*-Zürich einen Vortrag über

Die Säure- und Alkoholbildung in Obsttrestern und ihre Bedeutung für die Ernährung landwirtschaftlicher Nutztiere.

Die nachfolgenden Ausführungen sollen kurz die bei der Konservierung der Obsttrester auftretende Säure- und Alkoholbildung und deren Bedeutung für die Fütterung landwirtschaftlicher Nutztiere behandeln.

Bei der einfachsten Konservierungsmethode, dem Einsäuern, begnügt man sich damit, die frischen Obsttrester in Behälter zu füllen, sie festzutreten und unter Luftabschluss einer alsobald einsetzenden Gärung zu überlassen.

Als Gärmaterial dient vor allem der in den Pressrückständen verbliebene Zucker, dessen Menge bis 8 % betragen kann. Der Zucker wird bei der Einsäuerung der Trester restlos vergoren, wie wir verschiedentlich

feststellen konnten. Bedeutende Mengen anderer Substanzen geraten bei der Gärung nicht in Verlust. Es konnte dies auf folgende Weise nachgewiesen werden: Bei einem von uns durchgeführten Einsäuerungsversuch enthielt das frische Ausgangsmaterial 27 % Kohlehydrate mit 6,3 % Zucker. Von der Voraussetzung ausgehend, dass nur der Zucker vergoren wurde, berechnete sich der Verlust an Kohlehydraten auf 23 %. Den gleichen Verlust von 23 % fanden wir, indem wir die Gewichte der Kohlehydrate vor und nach der Konservierung feststellten. Eine Wiederholung des Versuches bestätigte den Befund: Auf Grund des Zuckergehaltes berechnete sich dieses Mal der Verlust an Kohlehydraten auf 26 %. Wieder den gleichen Verlust von 26 % erhielten wir durch Feststellung der Kohlehydratgewichte vor und nach der Konservierung. Es scheint daher, dass die Alkohol- und Säurebildung in erster Linie den Zucker verbraucht und nach dessen vollständiger Vergärung zum Stillstand kommt.

Die entstehenden Gärprodukte sind zahlreich. Zu praktischer Bedeutung gelangen vor allem Essigsäure, Milchsäure und Alkohol. Die Menge der Essigsäure beträgt nach einer Reihe von uns durchgeführten Analysen 0,3—0,7 %, Milchsäure fanden wir 0,5—1,0 %. Alkohol enthielten die eingesäuerten Trester 1,5—3,3 %.

Vom Vorgang der Alkohol- und Säurebildung können wir uns folgende Vorstellung machen: Echte Hefen, die für die Alkoholbildung in erster Linie in Betracht kommen, befinden sich zu Beginn der Gärung in Minderzahl. Andere Organismen, wie Apikulatushefen, Schleimhefen, Kahmpilze, Schimmelpilze und Bakterien sind ihnen zunächst an Zahl und Wachstumsgeschwindigkeit überlegen.

Echte Hefen vergären den Zucker zu rund 95 % zu Alkohol und Kohlensäure. Die Menge der Nebenprodukte ist normalerweise gering. Dies ist bei den übrigen, die Trestergärung einleitenden Organismen nicht der Fall, die aus dem Zucker der Pressrückstände neben Alkohol beträchtliche Mengen organischer Säuren bilden. Die Alkoholausbeute ist daher nicht so hochprozentig, wie in dem Falle, wo echte Hefen allein am Werke sind. Wir konnten nachweisen, dass bei der Einsäuerung frischer Obsttrester in einem Falle 80 %, in einem andern Falle nur 73 % des Zuckers zu Alkohol und Kohlensäure vergoren wurden.

Im Verlaufe der Gärung gewinnen die echten Hefen den andern Organismen gegenüber einen Vorsprung, der durch verschiedene Umstände begünstigt wird. Hierzu gehört die Fähigkeit der Hefen, auch in sauerstoffarmem oder sauerstoffreiem Material zu gedeihen, während Kahmhefen, Schimmelpilze und von den Bakterien beispielsweise die Essigbakterien durch Sauerstoffmangel ausgeschaltet werden. Dieser Fall tritt ein, sobald die Organismen den Luftsauerstoff in der Trestermasse verbraucht haben.

Die echten Hefen werden in den gärenden Trestern ferner durch die Anhäufung von Kohlensäure begünstigt. Bei erhöhter Kohlensäurekonzen-

tration werden Apikulatushefen, Kahmhefen und Essigbakterien gelähmt, die echten Hefen dagegen vermögen ihre Gärtätigkeit aufrecht zu erhalten.

Ein weiterer Umstand, der den Hefen in hervorragender Weise zu Hilfe kommt, ist die Alkoholbildung. Schon bei einem Alkoholgehalt von 3 % wird die Entwicklung und Tätigkeit der meisten mit der Hefe in Wettbewerb stehenden Organismen unterdrückt, bei einer Konzentration, die die Hefezellen kaum hemmt. Der Alkoholgehalt eingesäuerter Trester beträgt, wie erwähnt, 1,5—3,3 %. Wir müssen annehmen, dass bei dieser Konzentration die Gärungserreger, die in den Trestern neben Alkohol vor allem Säuren bilden, gegenüber den echten Hefen in bedeutenden Nachteil geraten. Dies heisst, dass im Verlaufe der Trestergärung die Säurebildung mehr und mehr zum Stillstand kommt, um einer vorwiegend alkoholischen Gärung Platz zu machen. Diese Gärung wird beendet, wenn der im Ausgangsmaterial vorhanden gewesene Zucker aufgebraucht ist. Andere Substanzen, wie Pentosane, Pektine, Cellulosen usw. können nicht mehr angegriffen werden, da die Organismen, die fähig sind, den Hefen nicht zugängliche Verbindungen zu verarbeiten, der Alkoholbildung wegen ihre Tätigkeit einstellen müssen. Die Alkoholbildung ist daher für die Konservierung der Trester von ausschlaggebender Bedeutung.

Ausser Essigsäure, Milchsäure und Alkohol können aus dem Zucker der frischen Obsttrester noch andere niedermolekulare Spaltprodukte entstehen. Es besteht auch die Möglichkeit, dass der Zucker vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wird. Die eine wie die andere Möglichkeit trifft in grossem Umfange nicht zu, wie folgende Berechnung zeigt:

Wir gehen von der Voraussetzung aus, dass im wesentlichen nur Zucker vergoren wird. Berechnen wir dann anhand der entstandenen Gärprodukte die hierfür notwendig gewesene Zuckermenge, so finden wir z. B.: Eingesäuerte Trester enthielten 0,19 % Essigsäure, 0,38 % Milchsäure und 2,76 % Alkohol. Diese Mengen entsprechen 0,29 + 0,38 + 5,41 % Zucker, wenn aus einem Molekül Zucker je 2 Moleküle Essigsäure, Milchsäure oder Alkohol entstehen. Die Gesamtmenge des berechneten Zuckers beträgt demnach 6,1 %. Die Analyse des unvergorenen Ausgangsmaterials ergab einen Gehalt von 6,3 %. Es fehlen uns 3 % des ursprünglichen Zuckergehaltes, eine kleine Menge, die zur Bildung anderer Spaltprodukte diente, oder die vollständig verbrannt wurde. In zwei andern Versuchen berechnete sich die nicht zu Alkohol, Milchsäure und Essigsäure vergorene Menge des Zuckers auf 8 % und auf 3 %.

Die Vergärung des Zuckers ist mit einer Wärmebildung verbunden, die vom Standpunkte der Konservierung aus als Energieverlust angesehen werden muss. Die Berechnung dieses Energieverlustes führt zu folgendem Ergebnis: Aus einem Molekül Zucker mit 673,7 Kalorien entstehen im günstigsten Falle 2 Moleküle Alkohol mit zusammen 652,8 Kalorien. Der Verlust beträgt demnach 20,9 Kalorien je Molekül oder 3,2 % der Ausgangs-

energie. Auf gleiche Weise lässt sich berechnen, dass bei der Bildung von Milchsäure aus Zucker 2,2 % des im Zucker vorhandenen Heizwertes verloren gehen, wenn aus einem Molekül Zucker 2 Moleküle Milchsäure entstehen. Aus diesen Angaben geht hervor, dass es mit Hinblick auf die Energieerhaltung ziemlich gleichgültig ist, ob die Konservierung mit einer Alkohol- oder Milchsäurebildung verbunden ist. In beiden Fällen sind die Verluste klein. Zu bedeutend grösseren Verlusten führt die Essigsäuregärung. Gehen wir von der Voraussetzung aus, dass aus einem Molekül Zucker zwei Moleküle Essigsäure entstehen, so beträgt der Energieverlust 39,3 %. Es liegt also durchaus im Interesse der Konservierung, die Essigsäurebildung zu verhindern.

Auch vom ernährungsphysiologischen Gesichtspunkte aus ist die Bildung der Essigsäure bei der Tresterkonservierung ungünstig. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Essigsäure im Tierkörper vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt und nicht synthetisch verwendet wird. Mit Sicherheit wurde nachgewiesen, dass Essigsäure kein Zuckerbildner ist[1]). Infolge ihrer Oxydierbarkeit kann sie allerdings kohlehydratsparend wirken. Die Sparwirkung kommt aber praktisch kaum in Frage und ist des geringen Heizwertes der Essigsäure wegen eine verhältnismässig kleine. 1 g Essigsäure liefert bei vollständiger Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser 3,5 Kalorien, 1 g Alkohol beispielsweise dagegen 7,1 Kalorien. Sicher ist, dass stark essigsaure Futterstoffe diätetisch ungünstig wirken. Wir gelangen zur Ansicht, dass der Zucker, der bei der Trestergärung in Essigsäure umgewandelt wird, der tierischen Ernährung vollständig entzogen wird.

Im Gegensatz zur Essigsäure ist die Milchsäure für den tierischen Organismus nicht nur ein Brennstoff, sondern auch ein Baustoff. Es konnte nachgewiesen werden, dass Milchsäure für die Zuckersynthese verwendet werden kann. Dabei sollen alle 3 C-Atome der Säure in das Zuckermolekül eingehen[2]). *V. Laufberger*[3]) stellte durch Versuche an Kaninchen fest, dass die Milchsäure nicht vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wird. Er ist der Ansicht, dass die Milchsäure mit der Brenztraubensäure und der Bernsteinsäure zu intermediären Abbauprodukten gehört, die eine geringe Affinität zum Sauerstoff besitzen und daher nicht ohne weiteres der vollständigen Oxydation verfallen. Indem sie die Fähigkeit besitzen, Moleküle von komplizierterem Aufbau zu bilden, werden sie zur Synthese verwendet.

In ihrem Nährwert ist die Milchsäure dem Zucker beinahe gleichzusetzen. Die Verbrennungswärme von 1 g Milchsäure beträgt 3,66 Kalorien. 1 g Zucker liefert bei der Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser 3,74 Kalorien. Diätetisch soll die Milchsäure einen günstigen Einfluss ausüben. Es folgt, dass eine auf Milchsäurebildung beruhende Konservierung sowohl

---

[1]) *Oppenheimer*, Handb. d. Bioch., Bd. 8, S. 382, 1925.

[2]) Ibid., S. 374.

[3]) Biochem. Ztschr., 158, S. 259—277.

energetisch wie ernährungsphysiologisch vorteilhaft ist. Die Verfütterung grosser Milchsäuremengen bewirkt allerdings nach *W. Völtz*[1]) bei Wiederkäuern eine Verdauungsdepression. Doch tritt diese erst ein, wenn pro 1000 kg Lebendgewicht und Tag etwa 1,5 kg Milchsäure verabreicht werden. Bei einer maximalen Ration von 50 kg Trestern je 1000 kg Lebendgewicht erreicht die tägliche Milchsäuregabe höchstens 500 g, bei welcher Menge eine schlechtere Futterverwertung nicht zu befürchten ist.

Wie wir gesehen haben, entstehen bei der Einsäuerung von Obsttrestern beträchtliche Mengen Alkokol. Mit Hinblick auf die Verfütterung der Trester ist es nicht unwichtig, die physiologische Rolle des Alkohols kennen zu lernen. Zunächst soll auf die energetische Wirkung des Alkohols für sich eingegangen werden, getrennt von der stofflichen Wirkung, die eine reizende oder lähmende sein kann.

Die Resorption des Alkohols geschieht quantitativ und ziemlich rasch. 2 bis 3 Stunden nach der Aufnahme befindet sich meist aller Alkohol in den Blutbahnen. Gewöhnte Organismen resorbieren rascher als ungewöhnte. Der Ort der Resorption ist der Magen und vor allem der Darm. In der Mundhöhle ist die Resorption sehr klein. Es wäre denkbar, dass bei der Verfütterung eingesäuerter Trester durch den darin enthaltenen Alkohol die Resorption anderer Substanzen, z. B. der Kohlehydrate, beeinflusst wird. Es steht jedoch fest, dass Alkohol die Resorption anderer Nährstoffe praktisch nicht beeinflusst[2]).

Bezüglich der Menge absoluten Alkohols, die ohne deutliche Intoxikationserscheinungen aufgenommen werden können, sei erwähnt, dass nach *R. Rosemann*[3]) ein Mensch täglich 1,8—2,7 g pro kg Körpergewicht zu sich nehmen kann. *J. Munk*[4]) gab einem Hund mit dem Futter 1—1,5 cm^3 abs. Alkohol pro Tag und Körperkilo und beobachtete eine Steigerung der Lebenserscheinungen. Aber schon 2 cm^3 Alkohol pro Tag und Körperkilo hatten eine deutlich deprimierende Wirkung zur Folge.

Vom Blut gelangt der Alkohol rasch in die Gewebe, wo er verbrannt oder zum Aufbau verwendet wird. Am intensivsten findet die Verbrennung in der Leber statt. Bei gleichmässiger Aufnahme wird der Alkohol zu über 90 % verwertet. Die ausscheidende Menge ist demnach klein. Die Verbrennung geht verhältnismässig langsam vor sich. *W. Völtz*[5]) stellte fest, dass der Alkohol nach Zufuhr von 2 cm^3 pro Körperkilo nach 15 Stunden noch nicht vollständig aus dem Organismus verschwunden war. Gewöhnung soll die Verbrennung beschleunigen.

---

[1]) *W. Völtz* und *H. Jantzon:* Der physiologische Nutzeffekt des Milchzuckers, der Milchsäure usw., Zs. f. Tierzüchtung, Bd. 11, Heft 1, 1928.

[2]) *P. Leubuscher*: Der Einfluss des Alkohols auf die Resorption der Nahrung, Diss. Greifswald, 1903.

[3]) *Oppenheimer*, Handb. der Bioch., Bd. 8, S. 487, 1925.

[4]) Ibid., S. 487.

[5]) *W. Völtz* und *W. Dietrich:* Die Beteiligung des Methylalkohols und des Aethylalkohols am gesamten Stoffwechsel im tier. Organimus, Bioch. Zs., **40**, 15, 1912.

Ueber die Ausnützung der im Alkohol enthaltenen Energie durch den Organismus sei kurz folgendes gesagt: 1 g Alkohol gibt bei der Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser 7,1 Kalorien, 1 g Eiweiss gibt 4,1 und 1g Fett 9,3 Kalorien. Man kann sich nun fragen, ob bei der Verbrennung im Organismus der im Alkohol enthaltene Wärmewert dem Wärmewert anderer Nährstoffe, des Eiweisses oder des Fettes z. B., äquivalent sei. *Atwater* und *Benedict*[1]) sowie andere Forscher konnten nachweisen, dass mit Bezug auf die Wärmebildung im Organismus die im Alkohol enthaltene Energie die Energie anderer Nährstoffe vollwertig zu ersetzen vermag.

Infolge leichterer Oxydierbarkeit wird der Alkohol vor andern Nährstoffen verbrannt, er verdrängt also z. B. die Kohlehydrate oder die Fette bei der Verbrennung und wirkt auf diese Weise kohlehydrat- oder fettsparend. In Bezug auf den Eiweissumsatz gestalten sich die Verhältnisse weniger einfach. Es scheint, dass der Alkohol anfänglich den Stickstoffumsatz erhöht. Nach einigen Tagen der Angewöhnung kann er aber auch eine eiweissparende Wirkung ausüben[2]).

Wie die Milchsäure wird der Alkohol vom Körper nicht nur als Brennstoff sondern auch als Baustoff verwendet. *Atwater* und *Benedict*[3]) stellten durch Versuche fest, dass sich der Alkohol mit Bezug auf die Fettbildung gleich verhält wie der Zucker. Dies ist für die Verfütterung alkoholhaltiger Trester wichtig. Bei der Umwandlung resorbierter Nährstoffe, wie Kohlehydrate, Fette und Eiweiss, in arteigene Körpersubstanz oder bei deren Umsetzung in Arbeit entsteht so viel Abfallwärme, dass das Wärmebedürfnis des Organimus unter gewöhnlichen Verhältnissen genügend gedeckt wird. Im allgemeinen ist daher die oben erwähnte nährstoffsparende Wirkung des Alkohols infolge seiner leichten Oxydierbarkeit praktisch nutzlos. Der im Trester enthaltene Alkohol wird für die Ernährung erst wertvoll, wenn er zum Aufbau von Körpersubstanz oder Arbeitsleistung verwendet werden kann. Mit Bezug auf die Verwertung als Baustoff trifft dies zu. Ob der Alkohol auch im Stande ist, Energie für die Muskelarbeiten zu liefern, konnte mit Sicherheit bis anhin nicht nachgewiesen werden. Praktisch ist die Beantwortung dieser Frage ohne Belang, da die toxische Wirkung des Alkohols eine günstige energetische Wirkung illusorisch macht.

Wenn auch der Alkohol bezüglich Wärmeproduktion und Ansatzvermögen dem Zucker nicht nachsteht, so muss doch seine Verfütterung der Giftwirkung wegen Bedenken verursachen. Die Giftwirkung hängt ab von der Dauer der Alkoholfütterung sowie von der Menge und der Verteilung des verabreichten Alkohols. Mit Hinblick auf die Verfütterung vergorener Trester ist zu sagen, dass die Verabreichung von Alkohol meist nur kurze

---

[1]) *Atwater* und *Benedict*, An. exp. inq. reg. the nutrit. value. of alcohol. Mem. nat. acad. sci. Washington, 8, 6 mem., 1902.

[2]) *Oppenheimer*, Handb. der Bioch., Bd. 8, S. 518.

[3]) Loc. cit.

Zeit dauert. Die Verteilung der Alkoholgaben ist nicht ungünstig, da der Alkohol nicht allein und zudem in mehreren Portionen verzehrt wird. Die Mengen Alkohol, die wir mit konservierten Trestern füttern, sind oft recht beträchliche. Unsern Versuchshammeln fütterten wir täglich 2000 g eingesäuerte Trester. Bei einem mittleren Alkoholgehalt von 2,5 % macht dies eine tägliche Gabe von 50 g. Direktor *Thomann*, Landwirtschaftliche Schule Kusterhof, fütterte an Mastochsen je Tier und Tag bis 30 kg Trester, womit je Tier und Tag schätzungsweise 700—800 g Alkohol verabreicht wurden. Auf 1 kg Körpergewicht umgerechnet sieht die Sache weniger schlimm aus. Unsere Hammel erhielten dann 0,8, die Mastochsen rund 1,3 g absoluten Alkohol je Körperkilo und Tag. Diese Mengen bewirken, wie wir sahen, weder beim Menschen noch beim Hund Intoxikationserscheinungen. Es wurden denn auch in den erwähnten Tresterversuchen keine nachteiligen Folgen bemerkt. *N. Zuntz*[1]) verfütterte einem Ochsen täglich 888 g Alkohol. Nach achttägiger Angewöhnung zeigte sich das Tier in seinem Befinden kaum beeinflusst. Empfindlicher sind dagegen Schweine, bei denen dauernde Alkoholgaben von 1—1,3 g je Körperkilo und Tag ernstliche Störungen, wie Erbrechen, Durchfall, Zittern, Schwäche und Lähmung verursachen können[2]).

Grössere Mengen Alkohol erzeugen Fressunlust[3]), ferner bei milchgebenden Tieren Abnahme der Milchmenge[4]). Es ist übrigens bemerkenswert, dass auch bei ziemlich grossen Gaben nur verschwindende Mengen Alkohol in die Milch übergehen. Nach *Klingemann*[5]) gab eine Ziege bei einer Alkoholzufuhr von 80—160 g eine Milch mit 0,02—0,05 % Alkohol. *W. Völtz*[6]) gab einer Kuh 50—630 g Alkohol, die Milch enthielt 0—0,042 % Alkohol.

Ganz allgemein muss gesagt werden, dass der Alkoholgehalt die Verwendbarkeit eingesäuerter Trester zur Fütterung einschränkt. Insbesondere dürfte es nicht ratsam sein, Zucht- und Milchtieren sowie Schweinen grössere Gaben vergorener Trester zu verfüttern. Dagegen können an Mastschafe und an Mastochsen alkoholhaltige Trester unbedenklich verabreicht werden.

Ueberblicken wir die Rolle der Alkohol- und Säurebildung bei der Konservierung der Obsttrester, so kommen wir zu folgendem Ergebnis:

Die Bildung der Essigsäure ist energetisch mit grossen Verlusten verbunden. Für die Ernährung ist die Essigsäure wertlos, wenn nicht sogar schädlich. Der für die Essigsäurebildung verwendete Zucker der Trester geht daher, vom fütterungstechnischen Standpunkte aus beurteilt, vollständig verloren.

---

[1]) Landw. Versuchst., Bd. **89**, 800, 1913.

[2]) *Dettweiler* und *Müller*, Lehrb. d. Schweinezucht, S. 887, 1924.

[3]) *H. Weiske*, Journ. f. Landw., **34**, 153, 1886.

[4]) *Klingemann*, Deutsche med. Wochenschr., 1892, S. 22.

[5]) Ibid., S. 507.

[6]) *W. Völtz* und *J. Päcktner*: Ueber den Alkoholgehalt der Milch, Bioch. Zs., **52**, S. 73, 1913.

Die bei der Einsäuerung von Trestern auftretende Milchsäurebildung ist vorteilhaft, sowohl in Bezug auf die Erhaltung der im Ausgangsmaterial enthaltenen Energien wie im Hinblick auf die Ernährung.

Die Vergärung des in den frischen Obsttrestern enthaltenen Zuckers zu Alkohol ist weder energetisch noch ernährungsphysiologisch so ungünstig, wie es zunächst erscheinen mag. Allerdings erleidet die Verwendbarkeit alkoholhaltiger Trester als Futtermittel eine gewisse Einschränkung.

Es ist selbstverständlich, dass man den Verlauf der Trestergärung in einem günstigen Sinne zu beeinflussen sucht. Die Bildung von Essigsäure wird dadurch hintangehalten, dass die Trester sofort, nachdem sie aus der Presse kommen, in gut abschliessende Behälter festgetreten werden. Luftabschluss und Ansammlung von Kohlensäure hemmen die Essigbildner. Für die Milchsäurebildung sind die Verhältnisse in den Obstrückständen nicht günstige. Es zeigt dies schon folgender Vergleich: In eingesäuertem Gras kann der Milchsäuregehalt bis über 2 % betragen, in Trestern fanden wir einen Höchstgehalt von 1 %. Es mag dies damit zusammenhängen, dass auf den frischen Obsttrestern verhältnismässig wenig Milchsäurebakterien vorkommen, womit nicht gesagt werden soll, dass die Milchsäurebildung nur von diesen abhängig sei.

Für die Alkoholbildung sind die Trester ein ausserordentlich geeignetes Material. Es hält nicht leicht, die Vergärung des Zuckers zu Alkohol zu verhindern. Wir versuchten dies, indem wir die Trester mit Hilfe des elektrischen Stromes auf über 80 Grad erhitzten. Die Konserve enthielt nach 3 Monaten trotzdem über 2 % Alkohol. Aussichtslos ist der Zusatz von Kochsalz. Trester, die wir mit 1 kg Kochsalz je 100 kg Material konservierten, enthielten nach einiger Zeit 2,8 % Alkohol. Wirksamer ist der Zusatz von 200 g Natriumbenzoat zu 100 kg Trestern nach Dr. *A. Widmer,* Wädenswil. Von uns mit Natriumbenzoat konservierte Trester enthielten nach 5—6 Monaten in einem Falle 0,47, in einem andern Falle 0,06 % Alkohol.

* * *

Am offiziellen Bankett im Hotel Hecht überbringt Landammann *Dr. Baumgartner* die Grüsse von Kanton und Stadt St. Gallen und *Dr. Werder* diejenigen der eidg. Behörden. Ferner sprechen Vereinspräsident *Arragon,* der frühere Präsident *Evéquoz* und der Organisator der diesjährigen Tagung *Rehsteiner.* Ehrenwein wird in freigebigster Weise kredenzt, während das Appenzellerquartett «Edelweiss» für musikalische Unterhaltung sorgt und mit seiner originellen Wiedergabe einer Alpfahrt stürmischen Beifall findet

2. Sitzung

Samstag, den 9. Juni 1928, 8 Uhr 15, im Neuen Museum für Geschichte und Völkerkunde.

Anwesend: 46 Mitglieder und Gäste.

Der Präsident eröffnet die Sitzung und verliest ein Schreiben von Dr. Carrière, Direktor des eidg. Gesundheitsamtes, worin dieser sein Bedauern ausdrückt an der Jahresversammlung nicht teilnehmen zu können. Ferner gibt Arragon Kenntnis von einem Zirkular des Initiativkomités für die «I. Schweizerische Ausstellung für Gesundheitspflege und Sport», die 1930 in Bern stattfinden soll. In diesem Aufruf wird der Verein ersucht, Delegierte für die grosse Ausstellungskommission zu bezeichnen. Die Versammlung beschliesst, die Herren *Arragon, Kreis* und *Werder* abzuordnen.

Hierauf erteilt der Präsident *J. Pritzker*-Basel das Wort zu seinem Vortrag

Ueber den Chemismus der Verdorbenheitsreaktion Kreis.

Unter den vielen Reaktionen und Methoden, welche uns Prof. Kreis geschenkt hat, nehmen zweifellos diejenigen auf dem Gebiete der Fettchemie eine hervorragende Stellung ein. Eine bedeutungsvolle Rolle kommt aber seiner Verdorbenheitsreaktion auf Fette und Oele zu, die besonders in anglo-sächsischen Ländern sich grosser Beliebtheit erfreut und im Verlaufe der drei Jahrzehnte ihres Bestehens eine Flut von Publikationen englischer und amerikanischer Forscher hervorgerufen hat. Es ist deshalb auch kein Wunder, dass gerade von einem amerikanischen Biochemiker Wilmer C. Powick nahezu eine restlose Klärung des Chemismus der interessanten Reaktion Kreis kommt. In Anbetracht der Wichtigkeit und Bedeutung, welche seit jeher der Verdorbenheitsreaktion Kreis bei uns beigemessen wurde, glaube ich gerade in Kreisen des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker ein gewisses Interesse für den Chemismus dieser Reaktion voraussetzen zu dürfen.

Was nun zunächst die Entstehung der Reaktion Kreis anbetrifft, so haben Pritzker und Jungkunz[1]) den interessanten Werdegang derselben neulich geschildert. Die Ausführungsweise der Reaktion Kreis wird hier als bekannt vorausgesetzt. Der bereits erwähnte Wilmer C. Powick[2]) hat anlässlich seiner Studien über die Kreis'sche Reaktion verschiedene gesättigte Aldehyde der aliphatischen Reihe untersucht und dabei die Feststellung gemacht, dass sie nicht als Ursache der Reaktion Kreis in Frage kommen. Als er aber dazu überging nach der gleichen Richtung *ungesättigte* Aldehyde der aliphatischen Reihe zu prüfen, so machte er die Beobachtung, dass *Acrolein* unter gewissen Bedingungen die Reaktion Kreis gibt. Der grundlegende Versuch nach Powick wird folgendermassen ausgeführt:

Eine kleine Menge (3—4 Tropfen) einer verdünnten Acroleinlösung wird mit der gleichen Menge 3 %igem Wasserstoffsuperoxyd versetzt, die Mischung eine Minute stehen gelassen, worauf 5 cm^3 konzentrierte Salz-

[1]) Z. U. L., Bd. 52, S. 197.

[2]) Journal of agricultural Research, Washington D. C. 26, 323/362 (1923).

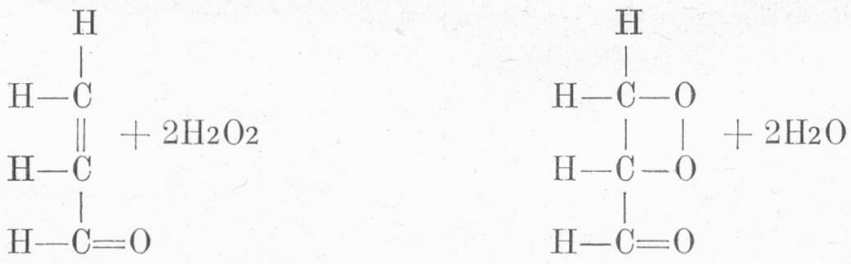
säure (d = 1,19) und 5 cm³ einer 1 ‰igen ätherischen Phloroglucinlösung zugefügt werden. Das Ganze wird hierauf ca. 1 Minute lang geschüttelt. Die Salzsäureschicht färbt sich intensiv rot.

Die entstehende Farbe ist identisch mit der nach der Reaktion Kreis bei verdorbenen Fetten erhältlichen. Die Identität wurde auch auf spectroscopischem Weg bewiesen.

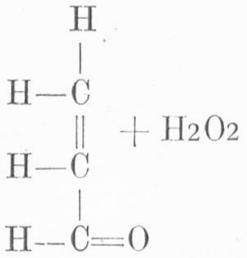
Mit Resorcin-Benzollösung geht die Reaktion in vorstehender Ausführung nicht. Auf unsere diesbezügliche Mitteilung hat Powick seine Reaktion noch in folgender Weise abgeändert:

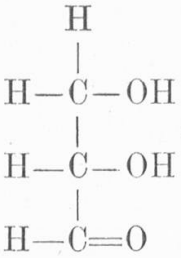
2—3 Tropfen Acrolein wurden mit 1 Tropfen 3 %igem Wasserstoffsuperoxyd versetzt und mit 5 cm³ Salzsäure (d = 1,19) durchgemischt. Nach 1 Minute gibt man zur Zerstörung des überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds ein paar Tropfen Kaliumjodid (10 %) hinzu und entfernt das überschüssige Jod mit etwas Thiosulfat. Hierauf wird mit 5 cm³ Benzol in einem kleinen Scheidetrichter geschüttelt, die saure Lösung abgelassen und die Benzolschicht einmal mit Wasser gewaschen. In einem Schüttelzylinder wird zu 5 cm³ Salzsäure (1,19) etwas einer gesättigten Besorcin-Benzollösung, daraufhin die abgetrennte Benzollösung zugefügt und alles 1 Minute lang durchgeschüttelt. Der so ausgeführte Versuch ergibt dieses Mal eine prächtige rot-violette Färbung. Wird statt Resorcin-Benzollösung eine 1 ‰ige Naphtolresorcin-Aetherlösung verwendet, so werden prächtige Grünfärbungen erhalten.

Die Benzolresorcin-, sowie die Naphtolresorcin-Färbungen stimmten ganz genau mit denjenigen, wie man sie bei der Reaktion Kreis mit verdorbenen Fetten erhält. Mit diesen Versuchen wurde die schon früher von H. Kreis, sowie von einem anderen Mitgliede unseres Vereins, nämlich von A. Schmid-Frauenfeld, geäusserte Ansicht, es seien Aldehyde der Grundstoff der Verdorbenheitsreaktionen bei Fetten, bestätigt. Es erhebt sich nun die Frage: Welcher Körper entsteht denn aus dem Acrolein und Wasserstoffsuperoxyd, der dann mit Phloroglucin-Salzsäure eine positive Verdorbenheitsreaktion nach Kreis ergibt? Zunächst konnte Powick zeigen, dass weder Acrolein noch Acrylsäure eine Rotfärbung mit Phloroglucin-Salzsäure ergeben; es muss also irgend eine Oxydationsstufe des Acroleins vorliegen, damit die Verdorbenheitsreaktion Kreis eintritt. Aus der Kombination Acrolein und Wasserstoffsuperoxyd kann man sich folgende Ableitungsmöglichkeiten denken:

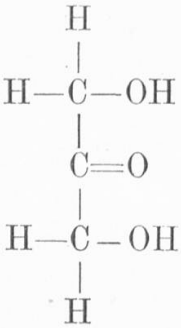


Acrolein Acrolein-peroxyd

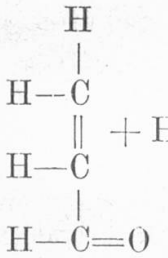


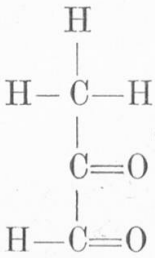


oder

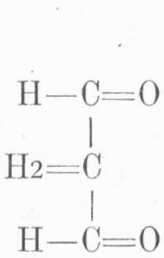


Glycerinaldehyd Dihydroxy-aceton

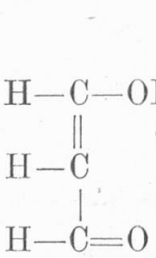




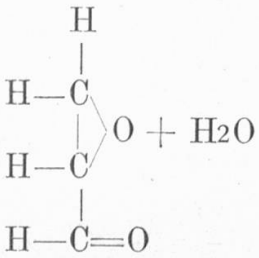
oder



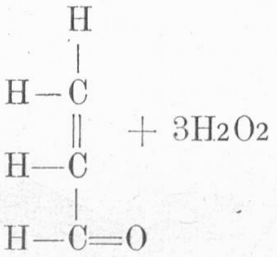
oder

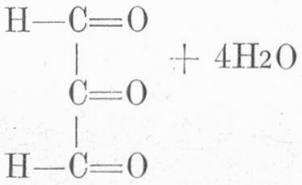


oder



Methylglyoxal Malondi-aldehyd Oxy-acrolein Epihydrin-aldehyd





Mesoxal-dialdehyd

Powick hat dann sämtliche vorstehend angeführte Verbindungen auf ihr Verhalten bei der Kreis'schen Reaktion geprüft. Mit Ausnahme des Epihydrinaldehyds bezw. seines Diäthylacetals (der Epihydrinaldehyd ist als solcher bis jetzt noch nicht isoliert worden) verlief bei allen diesen Verbindungen die Reaktion nach Kreis negativ. Die Darstellung des Epihydrinaldehyddiäthylacetals erfolgt nach der Synthese von Wohl[3]). Die Vorgänge, die sich bei der Wohl'schen Synthese abspielen, kann man sich in den Einzelphasen wie folgt vorstellen:

I. $CH_2{=}CH{-}CHO + HCl{-}2C_2H_5OH = CH_2ClCH_2CH(OC_2H_5)_2 + H_2O$
Acrolein — 2—Chlor-propionaldehyd-diäthylacetal

II. $CH_2Cl{-}CH_2{-}CH(OC_2H_5)_2 + KOH = CH_2{=}CH{-}CH(OC_2H_5)_2 + KCl + H_2O$
Acroleindiäthylacetal

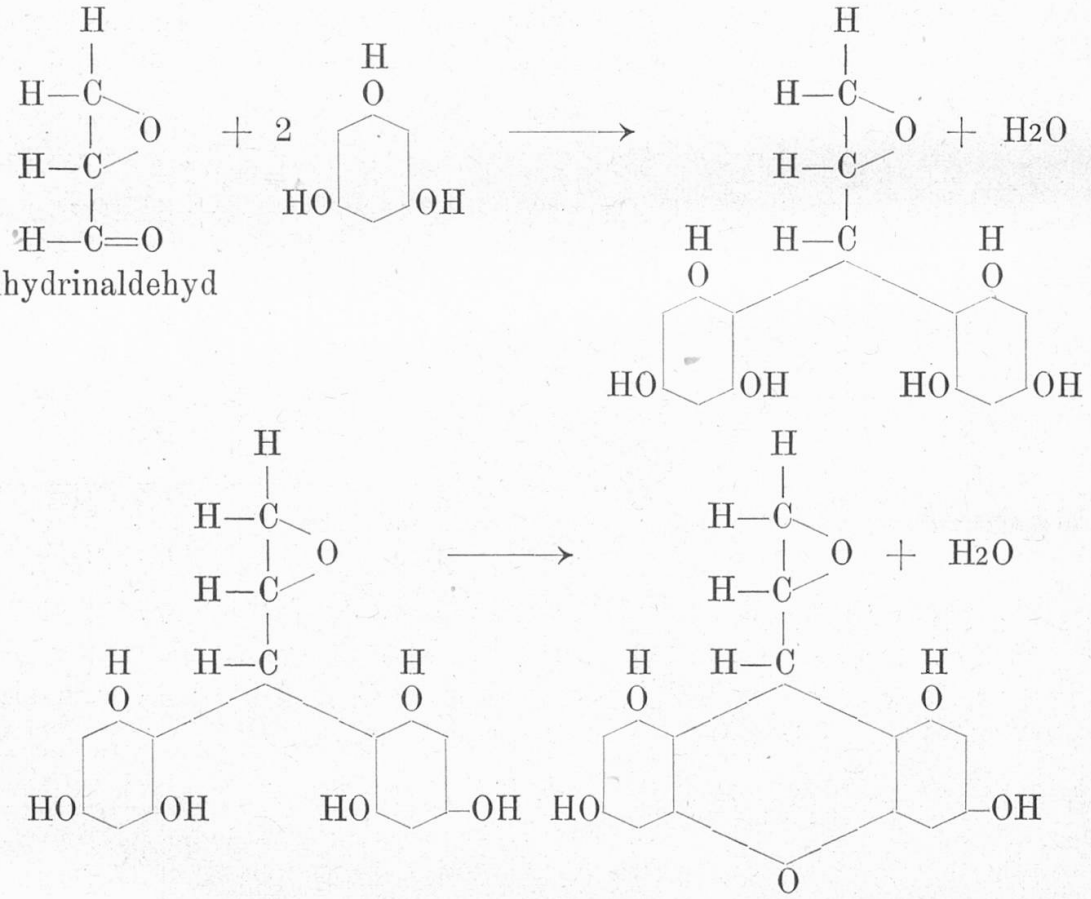
III. $CH_2{=}CH{-}CH(OC_2H_5)_2 + HOCl = CH_2OH{-}CHCl{-}CH(OC_2H_5)_2$
a—Chlor—2—oxy—propion-aldehyddiäthylacetal

[3]) *A. Wohl:* Ueber die Acetale des Acroleins und des Glycerinaldehyds. (Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch., 1898, **31**, 1796/1801; ibid., 1915, **47**, 3346—3358.)

IV. $CH_2OH-CHCl-CH(OC_2H_5)_2 + KOH = CH_2-CH-CH(OC_2H_5)_2 + KCl + H_2O$
(O)

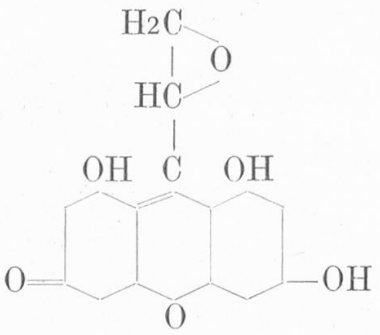
Epihydrinaldehyddiäthylacetal

Das Epihydrinaldehyddiäthylacetal gibt nun mit Phloroglucin-Salzsäure die Kreis'sche Reaktion, die spectroscopisch verglichen genau mit derjenigen übereinstimmte, wie man sie aus der Mischung von Acrolein, Wasserstoffsuperoxyd und Phloroglucin-Salzsäure bekommt. Da aus Acrolein und Wasserstoffsuperoxyd kein Diäthylacetal des Epihydrins entstehen kann, so zieht Powick die richtige Schlussfolgerung, dass sich beim Behandeln des Epihydrinacetals mit konzentrierter Salzsäure zunächst Epihydrinaldehyd bildet, welcher mit Phloroglucin ein rotgefärbtes Kondensationsprodukt ergibt. Powick ist es auch gelungen, aus Acrolein, 30 % Wasserstoffsuperoxyd, konzentrierter HCl und ätherischer Phloroglucinlösung eine Verbindung von der Bruttoformel $C_{15}H_{12}O_6$ zu erhalten. Die Entstehung dieser Verbindung kann man sich etwa folgendermassen erklären:



Der bei der Reaktion Kreis sich bildende Körper ist demnach als ein Phloroglucid des Epihydrinaldehyds aufzufassen.

Anlässlich eines Vortrages in der Basler Naturforschenden Gesellschaft machte mich Prof. Dr. H. Rupe darauf aufmerksam, dass die Ableitung von Powick kaum zutreffen dürfte; ein solches Phloroglucid wäre farblos, während es in Wirklichkeit intensiv rot gefärbt ist. Das Verhalten des Körpers wird eher die nachstehende chinoide Formel in Erwägung ziehen lassen:



Selbstverständlich sind auch noch andere Kondensationsmöglichkeiten zwischen Phloroglucin und Epihydrinaldehyd denkbar. Leider liegt unser gegenwärtiges Arbeitsgebiet etwas abseits von der Farbstoffchemie, so dass eine weitere Verfolgung des Problems unsererseits in absehbarer Zeit nicht erfolgen kann.

Nachdem es nun Powick gelungen ist, den Körper, welcher die Reaktion Kreis verursacht, festzustellen, so entsteht nun die Frage, wie man sich die Bindung desselben zu denken habe. Unter Zugrundelegung der Forschungen von Harries, Hazura, Thieme, Engler und Weissberg, Hefter und anderer betreffend die Autoxydation beim Ranzigwerden der Fette und Oele unter Bildung von Peroxyden stellt man sich den Prozess folgendermassen vor:

Als Beispiel sei die weitverbreitete Oelsäure genommen, deren doppelte Bindung stets die Angriffsstelle ist. An die doppelte Bindung lagert sich zunächst Sauerstoff an, wobei ein Peroxyd nach folgendem Schema entsteht:

$$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7{-}COOH + O_2 = CH_3(CH_2)_7{-}\underset{\underset{O}{|}}{CH}{-}\underset{\underset{-O}{|}}{CH}(CH_2)_7COOH \quad \text{(Peroxyd)}$$

Dieses Peroxyd wird aber durch Wasser allmählich wie folgt zerlegt:

$$CH_3(CH_2)_7\underset{\underset{O}{|}}{CH}{-}\underset{\underset{-O}{|}}{CH}(CH_2)_7{-}COOH + H_2O = CH_3(CH_2)_7\underset{\underset{O}{\backslash\ /}}{CH{-}CH}{-}(CH_2)_7{-}COOH \quad \text{(Oxyd)}$$

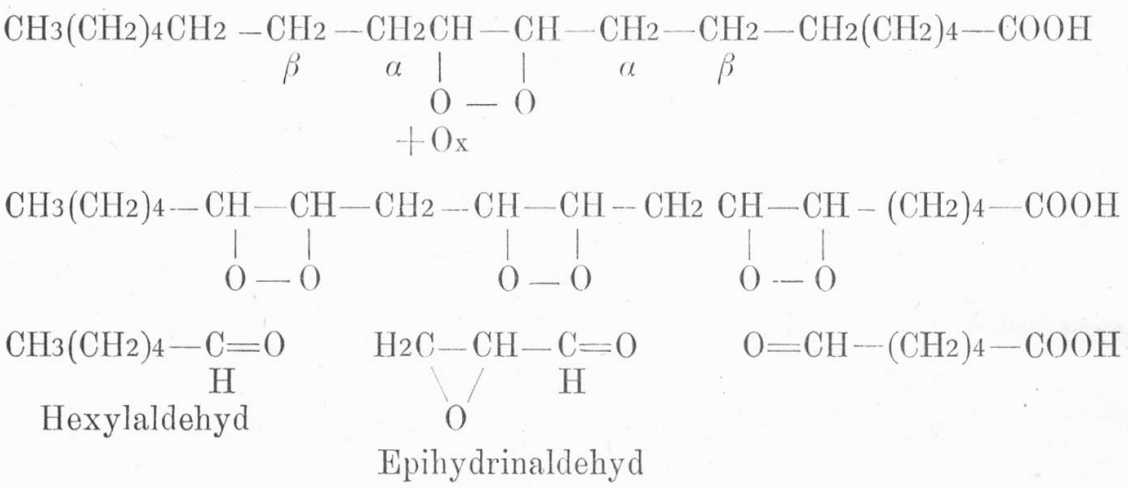
$$+ H_2O_2 (+ O_3)$$

Es entsteht also ein Oxyd und Wasserstoffsuperoxyd sowie Ozon, das stets da, wo Wasserstoffsuperoxyd entsteht, auch auftreten soll. Letzteres bildet dann wieder ein Ozonid:

$$CH_3(CH_2)_7\underset{\underset{O-O-O}{/\quad\backslash}}{CH{-}CH}(CH_2)_7COOH \quad \text{(Ozonid)}$$

Nach Harries werden die Ozonide ungesättigter Fettsäuren durch Wasser mehr oder weniger schnell zerlegt, wobei das Molekül an Stelle der Doppelbindung auseinandergeht unter Bildung von Aldehyden und Ketonen sowie Säuren mit niederen Kohlenstoffketten; andererseits treten noch Peroxyde und Wasserstoffsuperoxyd auf.

Das Peroxyd der Oelsäure kann im Sinne der Forschungen von Salway unter dem Einfluss von Wasserstoffsuperoxyd noch weiter verändert werden.



Die gesättigten Säuren und zwar die wichtigsten zeigen eine merkwürdige konstitutionelle Eigentümlichkeit: Die Zahl der Kohlenstoffatome in den durch Doppelbindungen getrennten Molekülteilchen ist drei oder ein Vielfaches von drei. Die Oelsäure besteht aus 9 + 9 Gliedern, die Linolsäure aus 9 + 3 + 6, die Linolensäure aus 9 + 3 + 3 + 3 Gruppen. Daraus ergibt sich die leichte Bildungsmöglichkeit von Acrolein resp. Epihydrinaldehyd. Durch die grundlegenden Forschungen Powicks wird gezeigt, dass der Chemismus der Reaktion Kreis in 2 Phasen verläuft, indem zuerst aus dem Epihydrinacetal, welches in verdorbenen Fetten sich gebildet hat, durch die konzentrierte HCl der Epihydrinaldehyd abgespalten wird und dieser nachher mit Phloroglucin die bekannte Rotfärbung erzeugt. Die konzentrierte Salzsäure ist also deshalb nötig, weil sie einerseits die Freimachung des Epihydrinaldehyds bewirkt, andererseits aber zu einem Kondensationsprodukt desselben führt. A. Schmid sprach seinerzeit die Vermutung aus, dass die Aldehyde der verdorbenen Fette aus dem Glycerin entstanden seien. Powick verwahrt sich gegen eine derartige Auffassung, die auf den ersten Blick sehr plausibel erscheint, da zwischen Glycerin und Acrolein ein genetischer Zusammenhang besteht. Der für die Kreis'sche Reaktion verantwortliche Körper stammt aber nur von den ungesättigten Säuren und nicht vom Glycerinradikal des natürlichen Fettes. Damit soll aber nicht gesagt sein, dass das Glycerin keine Rolle bei der Reaktion Kreis spielt. Nach Powick dient das Glycerin eben dazu, um das Acetal des Epihydrinaldehyds in Fetten zu bilden. Das Acetal reagiert dann nach den oben erwähnten 2 Phasen nach Kreis. Eine gleichzeitige mit der Bildung von Epihydrinaldehyd verlaufende Fettspaltung in Fettsäuren und Glycerin scheint dennoch unerlässlich zu sein. Ich habe mit Jungkunz gezeigt, dass *reine Oelsäure* nur äusserst langsam bei der Belichtung den Verdorbenheitskörper bildet, während der Methyl- und Aethylester derselben ihn sehr rasch und reichlich zu bilden vermochten. Offenbar geht bei der Belichtung der Fettsäureester Hand in Hand mit der Bildung von Epihydrinaldehyd die Spaltung in Fettsäure und Alkohol, welch letzterer dazu dient, das Acetal des unbeständigen Epihydrinaldehyds zu bilden. Nachdem der Chemismus

der Reaktion Kreis endgültig geklärt ist, verbleibt noch der quantitative Teil der Reaktion zu studieren. Unsere nächste Aufgabe ist es jetzt, die Mengen des gebildeten Epihydrinaldehyds bei verschiedenen Stufen der Verdorbenheit zu ermitteln. Wir beabsichtigen, den quantitativen Verlauf der Reaktion Kreis weiter zu verfolgen, wodurch die letzte Etappe zur Aufklärung dieser prächtigen Farbenreaktion gemacht sein wird.

Es spricht nun *H. Kreis*-Basel über

Die Farbenreaktionen des Sesamins.

(Eigenbericht des Vortragenden.)

Ten Bosch hat im Jahr 1913 (Pharm. Weekblad voor Nederland, Band 50, 526, Referat: Ztschr. f. analyt. Chemie 1917, 456) vorgeschlagen, die von dem Vortragenden in der Chemikerzeitung 1903, Nr. 84 beschriebene Reaktion auf Sesamöl mit Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd dahin abzuändern, dass das Oel mit Petroläther verdünnt wird, und er bemerkt bei dieser Gelegenheit, dass das *Sesamin* die Ursache der eintretenden Grünfärbung sei, was in der Tat bestätigt werden konnte. Dies gab die Veranlassung zu prüfen, ob auch noch andere der bis jetzt bekannt gewordenen Farbenreaktionen des Sesamöls durch diesen Bestandteil verursacht seien. Zu diesem Zweck eignet sich eine durch Erwärmen von 0,1 g Sesamin mit 100 cm^3 Petroläther vom S. P. 50—100° hergestellte Lösung. Diese verhält sich, wie in der Sitzung gezeigt wurde, beim Schütteln mit den nachstehend erwähnten Reagentien folgendermassen:

Es färbt sich:

1. Salpetersäure (oder Salpeter-Schwefelsäure): gelb;
2. Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure nach Bömer und Winter: erst rot, dann bleibend grün;
3. Pyrogallol-Salzsäure nach Tocher: violett;
4. Vanadin-Schwefelsäure nach Bellier: dunkelgrün;
5. Formalin-Schwefelsäure nach Bellier: violett;
6. Zinnchlorürlösung nach Soltsien: rot;
7. Schwefelsäure-Wasserstoffsuperoxyd: intensiv grün.

Schliesslich wurde noch durch Azofarbstoffbildung bei der Behandlung von Sesamöl mit diazotierter Naphthionsäure gezeigt, dass, wie der Vortragende im Jahr 1903 (Chem. Ztg. Nr. 84) zuerst nachgewiesen hat, dieses Oel tatsächlich ein Phenol (das Sesamol) enthält.

H. Rehsteiner-St. Gallen hält ein durch Vorzeigen von Lichtbildern und bakteriologischen Präparaten wertvoll ergänztes Referat über:

Neue Methoden zur Qualitätsbeurteilung der Tafelbutter.

(Erscheint in dieser Zeitschrift an anderer Stelle.)

G. Kœstler - Liebefeld - Bern erstattet den

Schlussbericht der Kommission für die Nachprüfung der W. Fleischmann'schen Formel.

Die Kommission, ausgeschieden in der Jahresversammlung *1922,* hat seither zwei Sitzungen abgehalten. Die Hauptarbeit wurde durch die *Schweiz. milchwirtschaftliche und bakteriologische Anstalt,* sowie durch das Zentrallaboratorium der *Nestlé and Anglo-Swiss Condensed Milk Co.* in Vevey geleistet. Neben kleineren Publikationen liegt ein Hauptbericht vor, der den ganzen hier in Betracht fallenden Fragenkomplex in gewissem abschliessenden Sinne behandelt. Es sei uns gestattet, darüber in aller Kürze Bericht zu erstatten.

Die Sammlung von *Vergleichszahlen* zwecks Gegenüberstellung von berechneter und analytisch gefundener *Milchtrockensubstanz* wurde in verdankenswerter Weise durch 6 amtliche Laboratorien unterstützt.

Die *Notwendigkeit* einer abermaligen Nachprüfung der verschiedenen Methoden zur Trockensubstanzbestimmung in Milch hat sich daraus ergeben, dass tatsächlich verhältnismässig grosse Differenzen zwischen Methode zu Methode erhalten werden. So haben *258* Analysen verschiedener Herkunft gezeigt, dass berechnet gegenüber gewichtsanalytisch im Durchschnitt *0,26 %* mehr Milchtrockensubstanz gefunden werden. Es deckt sich diese Unstimmigkeit mit dem Gewichtsverluste, den die direkte Trockensubstanzbestimmung infolge Uebergang des Milchzuckerhydrates in das — anhydrid ergibt. Die Nachprüfung der *spezifischen Gewichte* der einzelnen *Milchbestandteile* hat ziemliche Uebereinstimmung mit den von W. Fleischmann gefundenen ergeben.

Es wurde der Beweis erbracht, dass die W. Fleischmann'sche Formel in ihrer durch die beiden Zahlenfaktoren präzisierten Form nur für Milch Geltung besitzt, deren Gehalt an fettfreier Trockensubstanz innerhalb gewisser Grenzen liegt. Von 9 % fettfreier Trockensubstanz an aufwärts wird die berechnete Milchtrockensubstanz um 0,1 % und mehr zu tief gefunden.

Eine besondere Aufgabe bestand darin, die Zuverlässigkeit der bei uns gebräuchlichsten Fettbestimmungsmethoden nachzuprüfen. A. Bakke, J. Wiborg und P. Honegger einerseits und G. Kœstler und W. Lœrtscher andererseits haben festgestellt, dass die acidbutyrometrische Fettbestimmung nach *N. Gerber* den Milchfettgehalt nicht als «Gramm Fett in 100 g Milch», sondern als «Gramm Fett in 100 cm^3 Milch» angibt. Will man demnach Gewichtsprozente (Gramm Fett in 100 g Milch) angeben, dann ist die Ablesung um 0,1—0,2 % zu korrigieren (je nach Höhe des Fettgehaltes).

Es konnte ferner bewiesen werden, dass während des Trocknens (direkte Trockensubstanzbestimmung) der *Milchzucker* in die *Anhydridform* übergeht und dass gleichzeitig der Milchzucker während des Eintrocknungsvorganges einen Teil des *Reduktionsvermögens* gegenüber Fehling'scher Lösung einbüsst. Die dadurch gekennzeichnete Zersetzung des Milchzuckermoleküls

geht bis zu einem gewissen Grade *parallel* zur Menge der anwesenden *Eiweissubstanz*. Der durch diese Zersetzung des Milchzuckers bedingte Gewichtsverlust an Milchtrockensubstanz ist allerdings so klein, dass er analytisch vernachlässigt werden kann.

Als indirekte Folge unserer Studien möchten wir zu Handen der «*Revision des Schweiz. Lebensmittelbuches*» folgende Vorschläge formulieren:

(Auflage 1917.)

a) Abschnitt 2, S. 5: Hier sollte grundsäztlich ein *vorheriges Erwärmen der Milch auf 40 ⁰ C.* verlangt werden.

b) Abschnitt 3*a*, S. 5: Hier sollte bemerkt werden, dass die *Acidbutyrometrie* nach N. Gerber «*Gramm Fett in 100 cm³ Milch*» angibt.

c) Abschnitt 4, S. 6: Hier sollte vermerkt werden, dass die nach W. Fleischmann *berechnete Trockensubstanz* nur dann zutrifft, wenn der Gehalt der Milch an fettfreier Trockensubstanz innerhalb mittlerer Grenzen (*8,5 — 9,3 %*) sich bewegt, d. h. das spezifische Gewicht der fettfreien Milch 1,036 nicht überschreitet. Es gilt:

Fettfreie Trockensubstanz %	Spezifisches Gewicht der fettfreien Milch	Korrektur % Milchtrockensubstanz
9,0 — 8,5	1,038 — 1,036	— 0,1
9,5 — 9,0	1,040 — 1,038	— 0,2
10,0 — 9,5	1,042 — 1,040	— 0,3
10,5 — 10,0	1,044 — 1,042	— 0,4

Dabei berechnet sich das spezifische Gewicht der fettfreien Milch (S_{nf}):

$$S_{nf} = \frac{s \cdot s_f (100 - f)}{100 \cdot s_f - f \cdot s}$$

wobei:

S_{nf} = Spezifisches Gewicht der fettfreien Milch bei 15 ⁰ C. bezogen auf Wasser bei 15 ⁰ C.

s = Spezifisches Gewicht der Milch bei 15 ⁰ C. bezogen auf Wasser bei 15 ⁰ C.

s_f = Spezifisches Gewicht des Milchfettes bei 15 ⁰ C. (nach W. Fleischmann zu 0,9307 angenommen).

f = Prozentischer Fettgehalt der Milch.

Eine Begründung für die Tatsache, dass die W. Fleischmann'sche Formel für sehr gehaltreiche Milch keine brauchbaren Ergebnisse liefert, konnte noch nicht gefunden werden.

Veröffentlichungen.

A. Bakke und P. Honegger: La détermination du poids spécifique du lait frais. Le lait, III, 1923, N° 1.

G. Kœstler: Ueber die physikalisch-chemischen Grundlagen des spezifischen Gewichtes der Milch, Z. U. N. G., 1926, 52, S. 279.

A. Bakke, J. Wiborg und P. Honegger: Arbeit über die Zuverlässigkeit der Fettbestimmung nach N. Gerber. (Noch nicht veröffentlicht.)

G. Kœstler und W. Lœrtscher: Kritische Betrachtungen zur Methodik der Trockensubstanzbestimmung in Milch. Landw. Jahrb. d. Schweiz, 1927, S. 822. (Generalbericht).

Nach Erstattung dieses Berichtes stellt *Kæstler* als Präsident der Kommission das Gesuch um Auflösung derselben. *Kreis* verdankt die von der Kommission und besonders ihrem Präsidenten geleistete Arbeit wärmstens. Dem Auflösungsgesuch wird entsprochen.

Hierauf spricht *G. Kæstler*-Liebefeld-Bern über das Thema

Zur Kenntnis der mit lipolytischen Eigenschaften abgeschiedenen Kuhmilch.

(Erscheint in dieser Zeitschrift an anderer Stelle.)

Zum Schluss der Sitzung macht *A. Besson*-Winterthur einige

Mitteilungen aus der Laboratoriumspraxis.

Damit ist die Traktandenliste erschöpft und der Präsident schliesst die Tagung.

Die meisten Anwesenden essen nun gemeinsam im Hotel Schiff zu Mittag und nach Tisch entführt ein prächtiges Postauto ungefähr 20 Mitglieder zu einer herrlichen Fahrt durchs Appenzellerland, während die übrigen ihren Penaten zustreben.

Der Sekretär: *Dr. W. Müller.*

Krebs als Vitaminmangelkrankheit.

(Vorläufige Mitteilung).

Von Dr. OTTO STINER.

(Aus dem hygienisch-bakteriologischen Laboratorium des Eidgenössischen Gesundheitsamtes.)

Die Versuche, das grosse Rätsel der Krebsentstehung zu ergründen, sind zahlreich, und nach *Lewin* «wird auch heute noch in jedem Jahr eine neue Krebstheorie geboren»; auch der «spezifische Erreger» wird von Zeit zu Zeit entdeckt, um nach einer Weile wieder vergessen zu werden. Eine restlos befriedigende Erklärung ist bis jetzt nicht gefunden worden.

Diejenige Theorie, die wohl immer noch am meisten Anhänger zählt, ist die *Virchow*'sche Reiztheorie. Nach Virchow verdankt der Krebs seine Entstehung einer chronischen Reizwirkung auf ein bestimmtes Organ oder Gewebe, durch welche die Zellen dieses Gewebes zu abnormem Wachstum angeregt werden. Meist muss dabei eine lokale Prädisposition des Gewebes angenommen werden. Bestimmte Organe und in diesen wieder bestimmte Stellen sind besonders Reizen chemischer, mechanischer oder thermischer Natur ausgesetzt und erkranken erfahrungsgemäss häufiger als andere Teile des Körpers.

Als Typus der Reizkrebse gilt der Lippenkrebs des Pfeifenrauchers. Der mechanische Reiz wird vom Pfeifenrohr ausgeübt, das beim richtigen Raucher