

# **Bericht über die 43. Jahresversammlung des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker am 26. und 27. Juni 1931 in Bern**

Objektyp: **Group**

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

Band (Jahr): **22 (1931)**

Heft 5-6

PDF erstellt am: **22.07.2024**

## **Nutzungsbedingungen**

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

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

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

## **Haftungsausschluss**

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

# MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

## LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN

## TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

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

---

ABONNEMENT:

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

---

BAND XXII

1931

HEFT 5/6

---

### Bericht über die 43. Jahresversammlung des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker

am 26. und 27. Juni 1931 in Bern.

Teilnehmerliste.

*a) Gäste:*

- Herr Prof. de Diessbach, Freiburg  
» Dr. Petri, Koblenz  
Frl. Dr. Marti, Bern  
Herr Dr. O. Morgenthaler, Liebefeld-Bern  
» Dr. Schläppi, städt. Lebensmittelinspektor, Bern  
» Dr. A. Schmal, Versuchsstation schweiz. Brauereien, Zürich  
» H. Siegfried, Versuchsstation schweiz. Brauereien, Zürich.

*b) Mitglieder:*

- |                           |                               |
|---------------------------|-------------------------------|
| Herr F. Adam, Luzern      | Herr R. Burri, Liebefeld-Bern |
| » E. Arbenz, Bern         | » E. Crasemann, Zürich        |
| » Ch. Arragon, Lausanne   | » L. Deshusses, Genf          |
| » O. Bänninger, Bern      | » E. Elser, Liebefeld-Bern    |
| » A. Bakke, Vevey         | » A. Evéquo, Freiburg         |
| » H. Becker, Glarus       | » A. Farine, Biel             |
| » L. Benvegnin, Lausanne  | » Th. v. Fellenberg, Bern     |
| » W. Bissegger, Solothurn | » L. Geret, Rorschach         |
| » G. Bonifazi, Lausanne   | » Ch. Godet, Auvernier        |
| » J. Bürgi, Brunnen       | » P. Haller, Bern             |
| » A. Burdel, Freiburg     | » E. Helberg, Zürich          |

- |   |                                |
|---|--------------------------------|
| Herr E. Holzmann, Winterthur                        | Herr E. Rosenstiehl, Lausanne  |
| » P. Huber, Vevey                                   | » J. Ruffy, Bern               |
| » R. Hühn (A.-G. Chocolat<br>Tobler), Bern          | » F. Schaffer, Bern            |
| » J. Hux, Zug                                       | » C. Schenk, Interlaken        |
| » J. Jeanprêtre, Neuenburg                          | » Ch. Schweizer, Bern          |
| » F. Keller, Liebefeld-Bern                         | » K. Siegfried, Zofingen       |
| » G. Kœstler, Liebefeld-Bern                        | » W. Steck, Bern               |
| » Kutter, Zürich                                    | » J. Terrier, Genf             |
| » J. Langel, Neuenburg                              | » J. Thöni, Vevey              |
| » A. Loosli (Gerber & Co. A.-G.),<br>Thun           | » E. Truninger, Liebefeld-Bern |
| » G. Meyer, Lenzburg                                | » A. Tschirch, Bern            |
| » L. Meyer, Luzern                                  | » L. Tschumi, Lausanne         |
| » G. Michaud (Z. - V. schweiz.<br>Milchprod.), Bern | » Ch. Valencien, Genf          |
| » H. Mohler, Zürich                                 | » G. Vegezzi, Bern             |
| » E. Müller, Schaffhausen                           | » A. Verda, Lugano             |
| » W. Müller, Basel                                  | » R. Viollier, Basel           |
| » Th. Nussbaumer (Alpina, Käse<br>A.-G.), Burgdorf  | » J. Walter, Mühledorf         |
| » G. Nussberger, Chur                               | » F. v. Weber, Bern            |
| » U. Pfenninger, Oerlikon-Zürich                    | » U. Weidmann, Liebefeld-Bern  |
| » E. Philippe, Frauenfeld                           | » J. Werder, Bern              |
| » J. Pritzker, Basel                                | » F. Werner, Oerlikon-Zürich   |
| » H. Rehsteiner, St. Gallen                         | » A. Widmer, Wädenswil         |
| » E. Rieter, Zürich                                 | » G. Wiegner, Zürich           |
| » E. Ritter, Liebefeld-Bern                         | » E. Wieser, St. Gallen        |
|   | » K. Wiss, Aarau               |
|   | » M. Wüfli, Lausanne           |
|   | » C. Zäch, Bern                |
|   | » B. Zurbriggen, Sitten.       |

## 1. Sitzung

Freitag, den 26. Juni 1931, 15 Uhr, im Hörsaal  
des Zoologischen Instituts.

Anwesend: 73 Mitglieder und Gäste.

Der Präsident des Vereins, Kantonschemiker *Rehsteiner*, begrüsst die  
zahlreiche Versammlung und erstattet folgenden **Jahresbericht**:

Verehrte Gäste! Werte Kollegen!

An der letztjährigen Versammlung am blauen Ceresio, die in unserer  
Erinnerung fortlebt als einer der Glanzpunkte unseres Gesellschaftslebens,  
fassten Sie den Beschluss, der lebenswürdigen Einladung von Kollege  
Weber Folge gebend, dieses Jahr in Bern zu tagen. Um gleichzeitig den  
Besuch der «Hyspa» zu ermöglichen, wurde der Zeitpunkt der Abhaltung  
auf Mitte Juli in Aussicht genommen. Als gegen Ende April genauere

Angaben über die Eröffnung und die ersten Veranstaltungen der «Hyspa» bekannt wurden, ergab sich leider die Unmöglichkeit der Abhaltung der Jahresversammlung vor der ersten Augustwoche. Von der Erwägung ausgehend, dass Ihnen eine Zusammenkunft während der Schulferien nicht angenehm sei, beschloss Ihr Vorstand, die Rückverlegung des Termins auf Ende Juni in der Erwartung, dass Sie mit ihm einig gehen.

Im Namen unserer Berner Kollegen und im Namen des Vorstandes heisse ich Sie herzlich willkommen in der Bundesstadt und knüpfe die Hoffnung an, diese Versammlung möge Ihre Erwartungen voll und ganz erfüllen.

Das Protokoll der letzten Versammlung wurde Ihnen als Sonderabdruck aus den Mitteilungen des Gesundheitsamtes zugestellt. Einwände sind nicht erhoben worden. Ohne gegenteilige Aeussderung Ihrerseits erhält das Protokoll die Genehmigung der Jahresversammlung unter bester Verdankung an unsern Sekretär, Herrn Dr. *Wilhelm Müller*.

Zu unserer Freude dürfen wir feststellen, dass der unerbittliche Schnitter Tod unsere Reihen weniger lichtete als in den vorhergehenden Jahren. Immerhin beklagen wir den Hinschied eines lieben Kollegen, Herrn Dr. *A. Besson*, Professor am Technikum in Winterthur. Seine Jugendzeit verlebte Albert Besson in Stuttgart, wo sein Vater, der aus dem Kanton Neuenburg stammte, als Professor wirkte. Als Gymnasiast von Professor Stauffacher in Frauenfeld für Chemie begeistert, begann Besson die akademischen Studien an der technischen Hochschule in Stuttgart und setzte sie an den Universitäten Giessen, Heidelberg, Tübingen und Rostock fort. Seine erste praktische Tätigkeit galt der Lebensmittelchemie im kantonalen Laboratorium in Schaffhausen. Daneben erteilte er Unterricht an der Kantonsschule. Dann folgten mehrere Wanderjahre. Er arbeitete in Spanien in einer Schwefelsäurefabrik, in Worms in der Lederindustrie und in Biebrich am Rhein in der chemischen Fabrik Lembach & Schleicher. Eine äusserst fruchtbare Tätigkeit entfaltete Besson während der Jahre 1910—1918 als Vorsteher des chemischen Untersuchungslaboratoriums des Verbandes Schweizerischer Konsumvereine in Basel. Zu erwähnen sind aus dieser Zeit Publikationen über Leder und Gerbereiprodukte, über Fette und Seifen. In der von unserm Verein ernannten Kommission zur Aufstellung von Normen für die Begutachtung von Seifen war er ein eifriges Mitglied. Ungeachtet dieser vielseitigen praktischen Betätigung übte das Lehrfach stets eine besondere Anziehungskraft auf Besson aus. Schon in Basel erteilte er Unterricht in Lebensmittelchemie an der Handelsschule des Kaufmännischen Vereins und in Warenkunde an der obern Realschule. Daher war es ihm eine besondere Genugtuung, als er anno 1920 als Professor für technische Analyse und technische Chemie an's Technikum in Winterthur berufen wurde. Mit Begeisterung und unermüdlichem Fleiss passte er seine Lehrgänge dem jeweiligen Stande der

Technik an. Seinen Schülern war er nicht nur ein vorzüglicher Lehrer, auch ein väterlicher Freund. Neben der Lehrtätigkeit stellte er seine reichen Erfahrungen dem Wirtschaftsleben zur Verfügung durch Ausführung chemisch-technischer Untersuchungen und Ausarbeitung neuer Verfahren.

An der Revision des Schweiz. Lebensmittelbuches betätigte er sich als Mitglied der 13. Kommission. Zunehmende körperliche Beschwerden, wohl nicht zuletzt gefördert durch stete Uebearbeitung, bereiteten dem Leben unseres liebenswürdigen Kollegen ein vorzeitiges Ende. Er wird uns in bestem Gedenken bleiben. Ich ersuche Sie, sich zu Ehren des Verstorbenen von den Sitzen zu erheben.

Im Berichtsjahre versammelte sich Ihr Vorstand zweimal zur Erledigung der laufenden Geschäfte.

Wir haben das Vergnügen, Ihnen folgende neuaufgenommene Mitglieder vorzustellen, die Herren

Dr. *M. Morgenthaler*, Chemiker der Nestlé & Anglo-Swiss Condensed Milk Co., Vevey;

Dr. *Ch. Schweizer*, Bakteriologe am Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Bern.

Den Austritt erklärte Professor Dr. L. Demolis in Genf, der leider nicht zu bewegen war, seine Demission rückgängig zu machen.

Der heutige Mitgliederbestand beziffert sich auf:

Ehrenmitglieder . . . . .	10
Einzelmitglieder . . . . .	141
Firmenmitglieder . . . . .	65
Total	216

In zuvorkommender Weise hat der Vertreter des Eidg. Gesundheitsamtes und Redaktor der «Mitteilungen», Herr Professor Dr. Werder, auf unsern Wunsch einen Neudruck des Mitgliederverzeichnisses veranlasst.

Am 4. April konnte Herr Prof. Dr. *Kreis* in Basel, unser Ehrenmitglied, in voller geistiger und körperlicher Frische seinen 70sten Geburtstag begehen. Im Namen unseres Vereins entbot der Sprechende dem Jubilaren die herzlichsten Glückwünsche, begleitet von einer Blumenspende. Das Ansehen, dessen sich unsere Vereinigung erfreut, verdankt sie nicht zum mindesten seiner über ein Menschenalter sich erstreckenden wissenschaftlichen Mitarbeit in den Versammlungen und in zahlreichen Kommissionen. Mit hoher Freude und Befriedigung erfüllt es uns, dass er auch nach dem Rücktritt von seiner amtlichen Tätigkeit seine Arbeitskraft, sein gründliches Wissen und seine grosse, reife Erfahrung in den Dienst unserer Sache stellen wird. Diese Mitarbeit ist im heutigen Zeitpunkt

von unschätzbarem Wert, insbesondere bei der gegenwärtig vornehmsten Aufgabe des Vereins analytischer Chemiker, der Bearbeitung des Lebensmittelbuches. Wir hoffen zuversichtlich, Herrn Professor Kreis noch manches Jahr zu den Unsrigen zählen zu dürfen. «Utile miscere cum dulci» darf fürderhin sein Leitmotiv sein. Wer könnte sich einen schönern Lebensabend wünschen!

Meine Herren Kollegen!

Sie alle werden mit dem Sprechenden freudig bewegt worden sein, als an der Jubiläumsfeier der Eidg. Technischen Hochschule zwei unserer Mitglieder, die Herren alt Bundesrat *Chuard* in Lausanne und Dr. phil. *K. Siegfried* in Zofingen, mit dem Ehrendoktorat ausgezeichnet werden. Ich bin überzeugt, in Ihrer aller Namen zu sprechen, wenn ich den beiden hervorragenden Vertretern unserer Fachwissenschaft auch an dieser Stelle warmherzige Gratulation entbiete und aufrichtigen Dank für ihre ebenso unermüdliche wie erfolgreiche Tätigkeit beifüge.

### Revision des Schweizerischen Lebensmittelbuches.

Dank des liebenswürdigen Entgegenkommens der Kommissions-Präsidenten sind wir im Falle, den heutigen Stand der Revisionsarbeiten näher zu umschreiben.

Die 1. *Kommission* verfügt über einen ersten Entwurf des allgemeinen Teils, der demnächst endgültig bereinigt und bis spätestens 1. Oktober fertig gestellt werden soll.

Die 2. *Kommission* stellt das druckfertige Manuskript für die Kapitel Milch und Käse auf Ende des Jahres in Aussicht.

Schon mein Vorgänger im Amte konnte melden, dass die 3. *Kommission* als erste ihre Arbeiten über Fette und Oele im vergangenen Jahre beendigt hatte, deren Veröffentlichung bereits im XXI. Bande der Mitteilungen des Eidg. Gesundheitsamtes erfolgt ist.

Die Arbeiten der 5. *Kommission* (Körner- und Hülsenfrüchte, Mahlprodukte, Backpulver, Eier, Obst, Früchte, Gemüse) sind seit längerer Zeit beendigt und liegen druckfertig auf dem Eidg. Gesundheitsamte.

Die der 6. *Kommission* zugewiesenen Abschnitte (Honig, Konfitüren, Fruchtsäfte und Sirupe) sind im Manuskript bearbeitet, desgleichen Zucker und künstliche Süsstoffe. Es fehlt noch das Kapitel Konditoreiwaren. Bis Ende dieses Jahres dürften die druckfertigen Vorlagen erstellt sein.

Auf speziellen Wunsch hin hatte die 7. *Kommission* Vorschläge für die bakteriologische Untersuchung des Trinkwassers schon im Juni 1929 dem Verbands der Kantonschemiker vorgelegt. Sie stellte ferner zu Händen des Gesundheitsamtes eine Wegleitung für die Gehaltsanforderungen an Mineralwässer auf, die bisher dem Lebensmittelbuch fehlten. Die end-

gültige Bereinigung dieser Kapitel sowie die Bearbeitung der künstlichen kohlensauren Wasser und Limonaden dürfte bis Ende 1931 erfolgen.

Beinahe beendet hat die 8. *Kommission* die Kapitel Kakao und Schokolade, Kaffee und Kaffee-Ersatzmittel, Tee, bis auf wenige Punkte, über welche zwischen den Vertretern des Gesundheitsamtes und der Fabrikanten noch keine Uebereinstimmung erzielt werden konnte. Mehr Schwierigkeiten bietet das Kapitel Gewürze, teils wegen des Beschlusses der Kantonschemiker, die anatomischen und mikroskopischen Merkmale wegzulassen, ein Beschluss, dem übrigens die Kommission nicht völlig beistimmen konnte, teils wegen der bestehenden Unterschiede in der Beurteilung zwischen der neuen Pharmakopöe und den im Gesundheitsamt ausgearbeiteten Methoden. Die endgültige Fertigstellung der Pharmakopöe wird die noch ausstehenden Arbeiten erleichtern, welche im Laufe des Jahres 1932 beendet werden dürften.

Die Bearbeitung der Kapitel Wein und Obstwein durch die 9. *Kommission* ist annähernd bis zu den Beurteilungsnormen vorgeschritten, wobei die meisten Methoden einer gründlichen Revision unterzogen wurden. Sie wird auf Ende 1931 oder Anfang 1932 beendet sein.

Auch die 10. *Kommission*, deren Arbeit durch den Tod von Herrn Dr. Netscher, Direktor der Versuchsstation schweiz. Brauereien, einen Unterbruch erlitten hatte, stellt die Erledigung der Abschnitte Bier und Essig auf Jahresende in Aussicht.

Von dem äusserst schwierigen Kapitel der Spirituosen hat die 11. *Kommission* neben den Definitionen den grössten Teil der Methoden durchgearbeitet. Immerhin bleibt noch ein grosses und dornenvolles Stück Arbeit zu bewältigen, namentlich hinsichtlich der Degustation und der Grenzzahlen. Vor Mitte des Jahres 1932 wird die Vollendung kaum möglich sein.

Der Vorsitzende der 12. *Kommission* (Farben, Konservierungsmittel, Mal- und Anstrichfarben) zweifelt, ob die noch sehr im Rückstand gebliebenen Arbeiten bis Ende des Jahres zu einem Abschluss gelangen können.

Auch der 13. *Kommission* (Gefässe, Geräte, Bekleidungsmaterialien und kosmetische Mittel, Umhüllungs- und Packmaterial) stellten sich verschiedene Schwierigkeiten in den Weg, einmal durch die Krankheit und den Tod ihres Mitgliedes Professor Besson, dann durch den Auftrag, vorgängig der übrigen Revisionsarbeiten ein neues Verfahren zur Bestimmung des Bleis in Glasuren auszuarbeiten, das den tatsächlichen Verhältnissen in der Praxis besser Rechnung trägt als das zur Zeit im Lebensmittelbuch verzeichnete. Trotz dieser Verfügungen hofft die Kommission die ihr zugewiesenen Abschnitte bis Ende des Jahres im Entwurf vorlegen zu können.

Von der 14. *Kommission* liegt ein erster Entwurf über die Kapitel Spielwaren, Diverse Gegenstände, Petroleum und Benzin vor.

Aus dieser kurzen Zusammenfassung dürfen wir den erfreulichen Schluss ziehen, dass die Revisionsarbeiten, soweit sie Aufgabe unserer Mitglieder sind, bis Ende dieses Jahres grösstenteils beendet sein werden.

### **Conseil de la Chimie Suisse.**

Unser Kassier, Herr Dr. Tschumi, der auch das Amt eines Sekretärs des Conseil bekleidet, wird einlässlicher über die Verhandlungen dieser Körperschaft berichten. Wie Ihnen bekannt sein dürfte, soll 1934 die Konferenz der internationalen chemischen Union in der Schweiz abgehalten werden. Die zum Conseil de la Chimie Suisse zusammengeschlossenen chemischen Gesellschaften, die «Schweizerische chemische Gesellschaft», die «Schweizerische Gesellschaft für chemische Industrie» und der «Schweizerische Verein analytischer Chemiker», repräsentieren die Gesamtheit der schweizerischen Chemiker. Sie lassen sich durch den Präsidenten des Conseil, Professor Fr. Fichter in Basel, gegenüber dem Auslande vertreten. In der Sitzung vom 18. Oktober 1930 in Bern beschloss der Conseil, für die Vorbereitung der Konferenz der internationalen Union 1934 eine erweiterte Kommission zu ernennen, bestehend aus den statutarischen Mitgliedern des Verbandes, je einem Vertreter der 8 schweizerischen Hochschulen und je 3 Vertretern der 3 oben genannten den Verband bildenden Gesellschaften. In der Sitzung vom 9. April dieses Jahres bezeichnete Ihr Vorstand ausser den bisherigen Delegierten in den Conseil, den Herren Dr. Tschumi, Professor Dr. Waser und dem Sprechenden von Amtes wegen, die Herren Professor Dr. Werder, Dr. Valencien und Dr. von Weber als Mitglieder der erweiterten Kommission. Eine erste Zusammenkunft dieser Kommission fand am 13. Juni dieses Jahres in Bern statt.

Auf gestellte Anfrage beschloss Ihr Vorstand, an die Verwaltungskosten des «Conseil» statt wie bisher 10% in Zukunft 20% beizutragen mit der Einschränkung, dass der Gesamtbeitrag 50 Fr. pro Jahr nicht überschreiten dürfe.

Den freundschaftlichen Beziehungen, die wir mit dem Verein Deutscher Nahrungsmittelchemiker pflegen, haben unsere Delegierten Dr. von Weber und Prof. Waser an dessen Jahresversammlung in Baden-Baden Ausdruck verliehen. Die offizielle Begrüssung unserer Gäste, unter die wir heute auch den Vertreter des Vereins deutscher Nahrungsmittelchemiker, Herrn Dr. Petri-Koblenz, zu zählen die Ehre haben, wird übungsgemäss am Abendbankett erfolgen.

In der frohen Zuversicht, die kommende Tagung möge sich ihren Vorgängerinnen würdig anreihen, erkläre ich die 43. Jahresversammlung des Schweiz. Vereins analytischer Chemiker für eröffnet.

Nachdem *J. Werder*-Bern einige ergänzende Bemerkungen zur **Revision des Lebensmittelbuches** gemacht und die Wünsche des Gesundheitsamtes kundgegeben hatte, erfolgen **3 Ehrungen** von Vereinsmitgliedern:

Prof. *E. Bosshard* von der Eidg. Technischen Hochschule in Zürich, eines der ältesten Mitglieder des Vereins, wird in Anerkennung seiner wissenschaftlichen Leistungen zum *Ehrenmitglied* ernannt.

Prof. *H. Kreis* in Basel, dessen Verdienste um die Lebensmittelchemie und um den Verein ja allbekannt sind, wird die *goldene Medaille des Vereins* verliehen.

Dr. *J. Pritzker*, Chemiker des «Verbandes schweiz. Konsumvereine» in Basel, erhält in Anerkennung seiner zahlreichen, wertvollen Publikationen aus dem Gebiete der Nahrungs- und Genussmittelchemie und Warenkunde und seiner erfolgreichen Mitarbeit im Verein und dessen Kommissionen eine *Urkunde* nebst *Geldpreis*.

Dr. *Pritzker*, der von den 3 Gefeierten einzig anwesend ist, verdankt die Ehrung.

Hierauf berichtet *L. Tschumi*-Lausanne über die Tätigkeit des «**Verbandes der schweiz. chem. Gesellschaften**» im abgelaufenen Jahre.

#### Conseil de la Chimie suisse.

Séance du 18 octobre 1930, à Berne.

Extrait des procès-verbaux.

Présidence: M. Fichter, président.

Sont présents: MM. Bosshard, Engi, Waser et Tschumi.

Le rapport de l'activité du Conseil pendant l'année 1929, présenté par le président sera publié dans les actes de la Société helvétique des sciences naturelles. Le rapport sur la dixième conférence de l'Union internationale de chimie, tenue à Liège du 14 au 20 septembre dernier a été distribué en double aux comités des trois sociétés faisant partie du Conseil; il sera donc loisible aux intéressés d'en prendre connaissance en s'adressant à leur comité respectif. Relevons cependant la part importante qu'a prise la science suisse à cette conférence et que sur 11 communications scientifiques présentées, deux l'ont été par des Suisses, MM. le prof. Amé Pictet (Genève) sur l'amidon et ses produits de dégradation et le prof. Karrer (Zurich) sur des questions de structure des Polysaccharides.

Le succès de la conférence de Liège fut très grand, elle réunit 220 participants et les frais ont ascendé à frs. 30000 suisses; ils ont été couverts grâce à la ville et à l'Etat belge par les subventions accordées à la célébration des fêtes du centenaire et par les industriels belges.

L'organisation de la Conférence en Suisse en 1934 nécessite l'augmentation du nombre des délégués au Conseil; après discussion le Conseil décide de s'adjoindre 8 nouveaux membres représentant les universités, à raison d'un membre pour chacune, choisis parmi les professeurs qui ont déjà participé aux Congrès internationaux. Les deux autres sociétés du Conseil délégueront en outre trois membres supplémentaires.

Le Conseil accepte ensuite la rédaction proposée par les dirigeants du Congrès international de chimie qui se tiendra à Madrid en 1932, de deux articles concernant la présentation des travaux dans les conférences.

Le Conseil discute à nouveau la question des frais administratifs et de leur répartition; il décide de s'en tenir au statu-quo d'après l'échelle suivante: 60% pour la Société suisse des industries chimiques, 30% pour la Société suisse de chimie et 10% pour la Société suisse des chimistes analystes.

Une subvention extraordinaire de frs. 300 est accordée au président pour le traitement de sa secrétaire particulière, vu l'augmentation de travail de correspondance du Conseil. Cette dépense sera couverte par les trois sociétés sur la base de l'échelle indiquée ci-dessus.

M. le prof. Pictet de Genève a bien voulu chaque année représenter le Conseil à l'assemblée de la Société de chimie de France; il ne peut plus assumer cette charge et le Conseil renverra aux sociétés intéressées, qui se chargeront des frais des délégations, les invitations qui pourraient lui parvenir.

Séance du 13 juin 1931, à Berne.

Extrait des procès-verbaux.

Présidence: M. Fichter, président.

Sont présents: Délégués de la Société suisse des industries chimiques, MM. Bosshard, Détraz, Engi, Ringier, Siegfried.

Délégués de la Société suisse de chimie, MM. Briner, Dutoit, Karrer, Pictet, Rivier, Rupe et Treadwell.

Délégués de la Société suisse des chimistes analystes, MM. Tschumi, Valencien et Werder.

Le Conseil s'est donc élargi en vertu des décisions prises dans sa séance du 18 octobre 1930 à Berne, dans le but de constituer le comité d'organisation de la Conférence de l'Union internationale en Suisse en 1934, d'en jeter les premières bases et d'en fixer le lieu.

En se basant sur le rapport que M. Fichter, président, a présenté sur le Congrès de Liège, on peut estimer à 300 le nombre des délégués qui assisteraient au Congrès en Suisse; cette augmentation est prévue par le fait de l'entrée dans l'Union de l'Autriche, de la Hongrie, de la Suède et de la Russie. Après une longue discussion où divers orateurs ont fait ressortir les avantages et les inconvénients soit de villes uni-

versitaires ou de centres d'étrangers, le Conseil désigne Lucerne comme lieu de la prochaine Conférence et un jour sera réservé pour une excursion à Zurich, pour la visite de la ville et des bâtiments d'instruction supérieure.

Les dépenses occasionnées pour l'organisation du Congrès ascenderont à un minimum de frs. 40000 et elles seront vraisemblablement couvertes par la subvention fédérale, par les subsides divers accordés, soit par les industriels, soit par les particuliers. Il va sans dire que les trois sociétés du Conseil devront y collaborer suivant leur état budgétaire. L'inscription au registre du commerce devra se faire, vu nos obligations envers nos fournisseurs. La nomination du comité d'organisation donne lieu à un assaut de modestie de la part des candidats proposés, la plupart alléguant des motifs divers pour refuser les fonctions dont on veut les charger: manque de temps, manque de connaissances en matière financière. Malgré ces résistances, le comité d'organisation a pu être désigné de la façon suivante:

président: M. Fichter;

vices-présidents: MM. Briner et Karrer;

finance: M. Ringier, président;

secrétaires: MM. Waser, allemand, Verda, italien et Tschumi, français;

commission des logements: M. Détraz, président;

commission des vivres et liquides: M. Meyer, chimiste cantonal, Lucerne.

Le comité d'organisation désignera les présidents des sous-comités, soit des comités des divertissements ainsi que celui du comité des dames. Les trois présidents des sociétés faisant partie du Conseil seront d'office membres du comité d'organisation.

Feront partie du comité d'honneur: un Conseiller fédéral, un délégué de l'Etat et de la ville de Zurich et un délégué de l'Etat et de la ville de Lucerne. En font également partie MM. Pictet et Chuard ainsi que les généreux donateurs.

A une question posée au sujet du Congrès de 1932 à Madrid, M. le président répond que, pour l'instant, il n'a connaissance d'aucune modification à apporter au programme établi et qu'il ne manquera pas d'en aviser le Conseil si des changements lui sont signalés.

Vereinskassier *L. Tschumi* legt den **Kassabericht** ab, aus welchem wiederum eine Vermehrung des Vereinsvermögens ersichtlich ist. Auf Antrag der beiden Rechnungsrevisoren *Pfenninger* und *Rosenstiehl* wird dem Kassier unter bester Verdankung der geleisteten Arbeit Décharge erteilt.

*Evéquo* hält dafür, der Kassier sollte für seine Mühe entschädigt werden. Dieser Antrag wird vom Präsidenten zur Prüfung im Schosse des Vorstandes entgegengenommen.

Da von keiner Seite eine Einladung für die nächstjährige Jahresversammlung vorliegt, werden Ort und Zeit derselben vom Vorstand festgesetzt werden.

Damit ist der geschäftliche Teil erledigt, und es folgen die wissenschaftlichen Mitteilungen.

G. Wiegner-Zürich hält als erster einen äusserst interessanten, mit feinem Humor gewürzten Vortrag über:

### **Eine neue Fütterungstheorie.**

Diese Arbeit ist in der Zeitschrift *Die Tierernährung*, 2, 193 (1930) erschienen unter dem Titel: Ueber die Formulierung der Futterwirkung. Ein Beitrag zur Theorie der Verwertung des Unterernährungs- und Produktionsfutters auf Grund von neuen Fütterungsversuchen von G. Wiegner und A. Ghoneim.

Es folgt das Referat von L. Deshusses-Genf:

### **Contribution à l'analyse des carbolineums utilisés en agriculture.**

Par Ls. A. Deshusses et J. Deshusses avec la collaboration de M. J. Buffle.

#### *Généralités.*

Le carbolineum est un produit de distillation des combustibles solides, houille et lignite surtout. La composition de cette huile est éminemment variable et dépend de la nature du charbon mis en œuvre, du mode et de la température de la distillation ainsi que des traitements physiques et chimiques auxquels on soumet les goudrons.

Dans l'agriculture, les carbolineums interviennent sous deux formes très différentes, *carbolineums bruts* pour l'imprégnation des bois et *carbolineums dits «solubles»* pour le traitement d'hiver des arbres fruitiers et, dans une moindre mesure, pour la stérilisation partielle des terres.

Le commerce offre librement sous ces deux dénominations une foule de produits de composition et d'efficacité diverses.

Actuellement, on ne possède aucune définition susceptible de préciser la composition des carbolineums.

Sous le nom de carbolineums bruts, on comprend généralement les fractions supérieures des huiles de goudrons, désignées comme «huile d'anhracène». Ces huiles lourdes sont privées d'anhracène par simple filtration. Certaines usines traitent les huiles d'imprégnation par le chlore, le chlorure de zinc ou d'autres réactifs. Ces huiles d'imprégnation peuvent renfermer des phénols et des bases.

Les carbolineums solubles sont fabriqués en incorporant un agent émulseur aux carbolineums bruts. Ils contiennent une dose variable d'eau, de phénols et de base, une certaine proportion de matières minérales (Na,

K,  $\text{NH}_4$ , S) qui dépend de la nature et de la quantité de l'agent émulseur; la proportion relative des huiles légères et des huiles lourdes oscille également dans de larges limites.

Nous avons eu entre les mains des produits destinés aux traitements d'hiver des arbres fruitiers et désignés comme «carbolineums solubles» qui étaient à base d'huiles de schistes ou encore d'huiles usagées de moteur. C'est assez dire qu'une définition précise et restrictive s'impose.

De nos jours, les carbolineums bruts trouvent de larges débouchés pour l'imprégnation des bois. Quant aux carbolineums solubles, leur utilisation a progressé d'une façon très remarquable en Suisse et en Allemagne, et, dans une moindre mesure, en France et en Angleterre. Ils font l'objet d'un commerce très important et le nombre des fabricants s'est sensiblement accru.

La question du contrôle de ces insecticides s'est posée devant les chimistes agricoles et l'on n'a pas tardé à constater de graves divergences, tant dans l'évaluation de la valeur pratique des carbolineums que dans les résultats analytiques.

Il n'y a là rien de singulier si l'on songe que l'on n'est nullement d'accord aujourd'hui sur le pouvoir insecticide attribuable aux différentes fractions des huiles de goudron, aux phénols et aux bases. On conviendra également que les méthodes analytiques utilisées aujourd'hui ont été trop succinctement décrites par leurs auteurs et appliquées par des chimistes qui manquaient parfois de pratique dans ce genre très particulier d'opérations analytiques.

Nous sommes là dans un des domaines où le chimiste agricole ne saurait se passer de la collaboration du biologiste.

Le but immédiat du présent travail est d'apporter quelques précisions sur l'analyse des carbolineums agricoles et d'exposer les résultats de l'examen physique et chimique de quelques carbolineums bruts et solubles utilisés ou fabriqués en Suisse. Un mémoire plus étendu paraîtra dans *Helvetica Chimica Acta* et des recherches d'ordre biologiques sont en cours.

#### *Analyse chimique des carbolineums.*

Les méthodes classiques d'analyse telles qu'elles sont décrites par Houben et Hilgendorff comportent quelques tours de main dont dépend étroitement la précision des résultats.

La même méthode appliquée par des opérateurs différents donne des résultats qui peuvent être fort discordants.

Il convenait donc d'établir quelles sont les précautions à prendre pour réduire au minimum les causes d'erreurs inhérentes à la méthode. La technique que nous avons adoptée après contrôle ne diffère pas de la méthode classique décrite par Lunge. Certains détails que nous y ajoutons présentent une importance que l'on ne pouvait pas soupçonner avant de faire une étude rigoureuse.

*Description de la méthode.*

Peser exactement dans un flacon de 80 cm<sup>3</sup>, 50 g environ de carbolineum.

Transvaser dans un entonnoir à robinet de 2 litres de capacité muni d'un bouchon de verre fermant hermétiquement. Laver le flacon avec de l'éther. La quantité d'éther qu'on ajoute est de quelque 200 cm<sup>3</sup>. Puis on agite vigoureusement le mélange d'huile de goudron et d'éther avec 200 cm<sup>3</sup> de soude caustique à 1,7% additionnée d'un peu de chlorure de sodium.

Séparer les deux couches et reprendre deux fois au moins la solution étherée avec chaque fois 100 cm<sup>3</sup> de solution de soude caustique.

La solution étherée contient les hydrocarbures et les bases, la solution alcaline renferme les phénols souillés d'hydrocarbures entraînés.

La solution alcaline des phénolates est reprise deux fois au moins avec 100 cm<sup>3</sup> d'éther chaque fois. Les deux portions d'éther sont réunies à la masse étherée principale.

*I. Séparation des hydrocarbures et des bases.*

La solution étherée est agitée trois fois au moins avec chaque fois 100 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique à 4% contenant un peu de NaCl.

On réunit les solutions acides des bases et on l'agite deux fois avec de l'éther pour en extraire les hydrocarbures entraînés.

*A. Ces solutions étherées d'hydrocarbures* sont ajoutées à la solution étherée principale d'hydrocarbures. On lui ajoute du sulfate de soude anhydre et on laisse reposer pendant une nuit ou une demi-journée.

La dessiccation étant achevée, on transvase dans un ballon à distiller taré de 250 cm<sup>3</sup>, dans lequel on a préalablement introduit un morceau de porcelaine poreuse; on lave le sulfate de soude avec de l'éther. Puis on distille au B. M.

La distillation est la phase la plus délicate de l'opération, nous ne l'avons mise au point qu'après nombre de tâtonnements.

Le chauffage au bain-marie sous pression ordinaire ne suffit pas pour éliminer tout l'éther. Le ballon étant sorti du bain-marie, on le chauffe lentement sur une plaque d'amiante jusqu'à ce que le thermomètre marque 50° au plus et que le distillat présente une faible odeur d'hydrocarbures.

De cette façon, l'éther est entièrement éliminé et l'on ne perd qu'une minime quantité d'hydrocarbures.

On repèse le ballon après refroidissement.

Les hydrocarbures peuvent alors faire l'objet de l'examen par distillation fractionnée.

*B. La solution des sulfates de bases*, réintroduite dans l'entonnoir à robinet, est neutralisée avec une solution concentrée de soude caustique.

Dès que le mélange s'est refroidi, on l'extrait trois fois avec 100 cm<sup>3</sup> d'éther chaque fois. L'éther est séché sur du sulfate de soude. La distillation s'opère dans les mêmes conditions que pour les hydrocarbures.

### II. Dosage des phénols.

Chauffer prudemment la solution alcaline de phénolates, afin d'éliminer l'éther dissous. Neutraliser ensuite la solution alcaline avec HCl. Reprendre trois fois avec l'éther en utilisant chaque fois 100 cm<sup>3</sup> de solvant.

La solution étherée des phénols est séchée sur du sulfate de soude anhydre.

La distillation s'effectue dans un ballon taré en présence de quelques fragments de porcelaine poreuse, au bain-marie d'abord et ensuite sur une plaque d'amiante jusqu'à 110—120°.

Il passe alors une petite quantité d'hydrocarbures que l'on peut recueillir.

### III. Dosage de l'eau.

Dans les huiles brutes comme dans les huiles solubles, nous dosons l'eau par entraînement au toluène dans l'appareil de *Gisiger*<sup>1)</sup>.

Les hydrocarbures chlorés que l'on utilise avec succès dans divers cas ne conviennent pas ici pour la détermination de l'eau dans les carbolineums solubles. En effet, si l'émulseur est très alcalin, la saponification des chlorures organiques met en liberté de l'acide chlorhydrique indésirable.

Pour un carbolineum brut, 100 g sont nécessaires. L'eau est recueillie dans un tube gradué de 5 cm<sup>3</sup>.

Pour un carbolineum soluble, l'importance de la prise dépend de la proportion d'eau qu'elle contient. 40 g suffisent en général lorsqu'on prend un tube gradué de 5 cm<sup>3</sup>.

L'huile est pesée directement dans le ballon de distillation. Si l'on ne dispose que d'une petite balance de précision, on pèse la prise dans un verre taré et l'on transvase dans le ballon. Le verre est rincé avec du toluène.

On mesure 50 cm<sup>3</sup> de toluène dont la plus grande partie sert à laver le verre taré. Le tube gradué est mis en place et l'on verse le reste du toluène dans le manchon de l'appareil afin de mouiller la soupape de verre.

Entre les opérations de dosage, les tubes gradués restent remplis d'acide sulfurique concentré ou de mélange chromique.

#### *Remarque concernant l'analyse des carbolineums solubles.*

Dans ses grandes lignes, l'analyse d'un carbolineum soluble ne diffère pas de celle d'un carbolineum brut.

<sup>1)</sup> Construit par la Maison Keller à Bâle. cf.: *Gisiger, Mitt.*, 18, 249 (1927).

Pour ce qui concerne le *dosage des phénols*, une petite complication intervient car la solution alcaline contient les acides gras, résiniques ou naphthéniques qui constituent la base des émulseurs courants.

Les sels de baryum de ces acides étant peu solubles dans l'eau, on opère de la façon suivante:

L'excès de soude de la lessive phénolique est neutralisé avec de l'acide chlorhydrique jusqu'au début de l'apparition d'un trouble.

On ajoute alors un excès de solution de chlorure de baryum à 15%, puis de l'eau de baryte à 2,5% en quantité approximativement égale à celle des phénols.

On agite énergiquement et l'on sépare le précipité des sels barytiques des acides gras par filtrage. Le précipité est lavé avec de l'eau de baryte, puis avec de l'eau pure.

Les solutions phénoliques sont saturées par HCl et le phénol est repris par l'éther comme il a été indiqué plus haut pour le cas des carbolineums bruts.

#### *Précision de la méthode.*

Dans les écarts parfois énormes que l'on constate entre les chiffres analytiques obtenus par divers chimistes opérant sur le même produit, il convient d'établir une discrimination entre les erreurs qui proviennent d'une application fautive de la méthode (d'un défaut d'habileté) et les erreurs inhérentes à la technique même des opérations.

La technique opératoire relève plus d'une manipulation de chimie organique que des méthodes de la chimie analytique classique. On en conclut que la précision de la détermination des constituants du carbolineum ne peut atteindre celle d'un dosage gravimétrique ordinaire.

Cette constatation n'autorise nullement le chimiste agricole à considérer l'analyse du carbolineum comme une opération grossière qu'on peut effectuer avec le minimum de soins.

Si la proportion exacte des constituants du carbolineum ne présente pas, du point de vue pratique et *pour le moment*, une très grande importance, les nécessités du contrôle exigent par contre, tant au laboratoire officiel qu'à l'Usine, *l'application rigoureuse d'une méthode exacte*, ne serait-ce déjà que pour éviter des contestations entre le fabricant et le chimiste.

Ce sont ces considérants qui nous ont engagés à rechercher la cause des divergences entre les analyses d'une même huile de goudron et d'établir la précision de la méthode.

Le travail expérimental a consisté tout d'abord à préparer une huile type de goudron privée totalement des phénols et des bases puis rectifiée pour éliminer les fractions qui passent avant 180°. Nous avons utilisé le carbolineum brut de l'usine à gaz de Genève.

A une quantité déterminée de cette huile, nous ajoutons une quantité exactement pesée de phénol et de quinoléine purs pour reconstituer un carbolineum.

Des précautions spéciales doivent être prises lors de la pesée du phénol. Le dosage de l'eau dans le produit redistillé que nous avons employé était encore de 0,16%.

C'est à la suite de nombreux essais que nous avons fixé les détails importants et en apparence négligeables de l'analyse, tels qu'ils sont rapportés plus haut sous la rubrique «analyse des carbolineums».

Voici, à titre d'exemple, une série de 6 analyses faites sur 6 échantillons de carbolineums synthétiques de composition différente et parfaitement déterminée.

*Analyse de carbolineums synthétiques de composition déterminée.*

Échantillon N°	Poids en g :						Composition en % en poids						Total des substances retrouvées %
	Hydrocarbures		Phénol		Base		Hydrocarbures		Phénol		Base		
	Pesé	Trouvé	Pesé	Trouvé	Pesé	Trouvé	Théor.	Trouvée	Théor.	Trouvée	Théor.	Trouv.	
1	41,5356	41,4470	13,1858	12,7600	2,9174	2,4980	72,06	71,91	22,88	22,14	5,06	4,33	98,38
2	39,9610	39,7240	10,2256	10,2960	1,6048	1,5910	77,15	76,70	19,75	19,88	3,10	3,07	99,65
3	39,7580	39,3590	9,7366	9,6920	2,2200	1,9602	76,88	76,11	18,83	18,74	4,29	3,79	98,64
4	41,9530	41,7820	5,7910	6,0176	1,9112	2,1792	84,49	84,14	11,66	12,12	3,84	4,39	100,65
5	39,7678	39,5720	7,3696	7,2810	1,2928	0,9320	82,11	81,71	15,22	15,03	2,67	1,92	98,66
6	41,5002	41,2422	4,0410	4,2834	0,9050	0,9250	89,35	88,77	8,70	9,22	1,95	1,99	99,98

Pour les hydrocarbures, les résultats analytiques sont donc toujours approchés par défaut. Pour le phénol et la base, les erreurs sont tantôt positives, tantôt négatives.

Exprimée en g pour cent,

l'erreur moyenne d'un dosage d'hydrocarbures est de . . . . . 0,54

l'erreur moyenne d'un dosage de phénol est de . . . . . 0,46

l'erreur moyenne d'un dosage de base est de . . . . . 0,57

L'erreur d'une détermination d'eau par la méthode d'entraînement au toluène est faible (0,1—0,15%).

Comme nous avons chaque fois pris des quantités différentes des constituants, il est utile de traduire les erreurs relatives en valeur absolue.

En d'autres mots, si l'on avait à doser 100 g de chacun des constituants, l'erreur moyenne serait:

Pour les hydrocarbures . . . . . 0,7%

Pour les phénols . . . . . 2,8%

Pour les bases . . . . . 15 %

Pour l'eau . . . . . 2 %

Si nous envisageons un carbolineum soluble de composition moyenne avec 65% d'hydrocarbures, 15% de phénol, 4% de base, 5% d'eau, ces dosages pourront être déterminés avec la précision suivante:

	En %
Hydrocarbures . . . . .	65—0,45
Phénols . . . . .	15 ± 0,42
Bases . . . . .	4 ± 0,60
Eau . . . . .	5 ± 0,01

*Ainsi donc la mesure n'est pas grossière ainsi qu'on a voulu le faire entendre. Les résultats des dosages peuvent être déterminés avec une précision satisfaisante, pourvu qu'on prenne quelques précautions. Il est indéniable cependant que l'analyse est délicate.*

*Détermination des caractères physiques et des constituants  
des carbolineums.*

*I. Carbolineums bruts.*

Voici le résultat de la détermination des caractères physiques ainsi que l'analyse de quelques carbolineums provenant des usines à gaz suisses et de producteurs connus de carbolineums bruts et solubles. Ces chiffres sont de nature à intéresser à la fois le chimiste et l'industriel.

Origine de l'échantillon	Caractères physiques			Analyse chimique (en %)			
	Densité	Viscosité (Engler à 20°)	Point d'inflammation	Hydrocarbures	Phénols	Bases	Eau
Genève . . . . .	0,979	1,06	52°	71,14	24,01	4,17	0,53
Dottikon . . . . .	0,955	1,09	44°	65,70	32,01	1,41	0,79
Bâle . . . . .	1,047	1,94	75°	85,46	8,57	5,09	0,27
Pratteln (léger) . . . . .	0,995	1,15	58°	75,20	18,17	5,69	0,60
Pratteln (impregn.) . . . . .	1,091	91,3	146°	87,01	4,91	8,13	0,25
Avenarius . . . . .	1,125	10,0	140°	87,81	2,27	7,90	0,42
Worms . . . . .	1,007	1,28	82°	80,12	14,89	4,83	0,56

Ces carbolineums bruts servent à la fabrication des produits «solubles». Encore faut-il choisir la matière première avec discernement en tenant compte du *comportement à la distillation*.

Bien qu'on ne soit nullement d'accord sur la meilleure composition à réaliser, et tout spécialement sur le rapport qu'il faut admettre entre la quantité des huiles légères et celle des huiles lourdes, nous pouvons *semble-t-il demander qu'une importante fraction passe au dessus de 270°* (20% par exemple, ainsi que le proposent Houben et Hilgendorff et ce chiffre est faible à notre avis). D'autre part, les fractions inférieures à 200° ne sont pas désirables.

Or, quelques huiles de goudrons des usines à gaz suisses ne répondent pas à cette condition et ne sauraient être utilisées sans addition de fractions lourdes à la préparation des carbolineums solubles.

Pour simplifier, nous signalons ci-dessous la marche de la distillation de quelques carbolineums. Plusieurs d'entre eux, ne peuvent servir sans modification à la préparation d'un bon insecticide.

*Comportement à la distillation.*

	Début	Jusqu'à 200°	Jusqu'à 270°	Au dessus de 270°
		%	%	%
Genève . . . . .	150°	76	93—95	5—7
Dottikon . . . . .	120°	95	100	0
Bâle . . . . .	195°	10	50	50
Worms . . . . .	140°	18	90	10

*II. Carbolineums solubles.*

Nous ne rapporterons que quelques analyses de produits suisses, allemands et anglais.

Marque	Hydrocarbures	Phénols	Bases	Eau
	%	%	%	%
Agricola . . . . .	63,67	17,55	1,86	5,04
Helvetia . . . . .	58,60	21,30	3,92	8,25
Maag . . . . .	61,38	15,32	4,61	4,56
Carbowassol . . . . .	63,34	12,16	4,73	12,16
Dendrin . . . . .	76,21	11,00	3,92	5,54
Solcura . . . . .	69,51	12,90	5,79	6,73

*Comportement des hydrocarbures à la distillation.*

Agricola		Helvetia		Maag		Carbowassol		Dendrin		Solcura	
t°	% en poids	t°	% en poids	t°	% en poids	t°	% en poids	t°	% en poids	t°	% en poids
0—120	6,96	0—180	6,2	0—160	1,3	0—204	3,3	0—210	0,6	0—205	3,7
120—170	19,80	180—230	54,9	160—200	19,3	204—230	41,9	210—250	43,2	205—230	20,3
170—190	19,75	230—250	13,9	200—230	28,6	230—250	19,8	250—300	15,2	230—250	25,3
190—220	25,27	250—300	4,2	230—250	15,2	250—300	11,6	300—340	22,5	250—300	32,1
220—250	19,80	300	21,8	250—300	11,0	300	23,4	340	18,5	300	18,6
250—270	0,73			300	24,6						
270	7,69										

Les conclusions se dégagent d'elles-mêmes de ce tableau.

*Résumé et conclusion.*

- 1° La méthode d'analyse des carbolineums bruts a été soumise à un contrôle serré. Quelques détails de manipulation que nous avons signalés influencent beaucoup la précision des résultats.
- 2° La précision de la méthode a été établie en ce qui concerne le dosage des hydrocarbures, des phénols, des bases et de l'eau.  
Comme produit de comparaison nous avons utilisé un carbolineum synthétique de composition rigoureusement déterminée.
- 3° Le dosage de l'eau a été effectué par une méthode simple et précise. L'entraînement de l'eau se fait avec le toluène dans l'appareil de Gisiger.
- 4° Des carbolineums bruts et solubles suisses et étrangers ont été analysés. Certains échantillons ne présentent pas l'ensemble des caractères physiques nécessaires pour obtenir un insecticide de haute efficacité.
- 5° Les prescriptions du Manuel suisse des matières auxiliaires de l'agriculture pourraient subir d'utiles modifications.

Hierauf spricht *L. Deshusses*-Genf über:

**Résultats d'ensemble sur l'analyse du pyrèthre.**

Dans un précédent mémoire<sup>1)</sup>, nous avons exposé la méthode d'analyse des poudres et des extraits de pyrèthre selon la technique de Tattersfield et Hobson.

L'application de cette méthode à l'analyse des pyrèthres suisses et étrangers et à l'examen des diverses parties de la fleur nous a conduits à des constatations intéressantes que nous résumons brièvement.

*Conclusions I.*

1° Le pyrèthre cultivé en Suisse est de bonne qualité, exception faite d'un échantillon provenant d'une terre exceptionnellement et anormalement riche (Châtelaine).

2° Le pyrèthre français cultivé à Bossey et à Montpellier possède le dosage le plus élevé en principes actifs.

3° Les fleurs épanouies contiennent 17 à 47 % de pyrèthrines totales de plus que les fleurs mi-épanouies. Les fleurs closes sont moins riches en pyrèthrines que les fleurs mi-épanouies.

4° Les chiffres rapportés plus haut et quelques autres qui ne figurent pas dans ce tableau semblent montrer que la qualité du pyrèthre d'une culture donnée ne varie pas sensiblement d'une année à l'autre, la récolte se faisant dans les mêmes conditions de maturité.

<sup>1)</sup> L. Deshusses et J. Deshusses, *Trav. Chimie alim. et Hyg.*, **21**, 305—312 (1930).

5° Le commerce attribue encore aux fleurs demi-épanouies une valeur plus élevée qu'aux fleurs épanouies. C'est là une erreur avec laquelle il faut rompre, les fleurs épanouies sont plus efficaces que les fleurs mi-épanouies. La récolte des fleurs doit se faire lorsque la majorité des capitules sont bien ouverts.

*Analyse des fleurs de pyrèthre de diverses provenances.*

Lieu de culture et remarques	Pyréthrine I	Pyréthrine II	Pyréthrinés totales
	%	%	%
<i>1. Pyrèthre suisse :</i>			
Yvorne. Récolte 1928, fleurs ouvertes .	0,35	0,42	0,77
Yvorne. Récolte 1929, fleurs ouvertes .	0,37	0,42	0,79
Conches (Genève). Récolte 1930 :			
Fleurs épanouies . . . . .	0,38	0,43	0,81
Fleurs demi-épanouies . . . . .	0,33	0,36	0,69
Fleurs fermées . . . . .	0,25	0,31	0,56
Châtelaine (Genève). Récolte 1930 :			
Fleurs épanouies . . . . .	0,30	0,35	0,65
Fleurs demi-épanouies . . . . .	0,28	0,33	0,61
Fleurs fermées . . . . .	0,21	0,38	0,59
<i>2. Pyrèthre français :</i>			
Bossey (Haute-Savoie) Récolte 1929 :			
Récolte non triée (fleurs épanouies 80%)	0,42	0,41	0,83
Fleurs épanouies . . . . .	0,42	0,57	0,99
Fleurs demi-épanouies . . . . .	0,32	0,35	0,67
Fleurs non-épanouies . . . . .	0,24	0,20	0,44
Bossey (Haute-Savoie) Récolte 1930 :			
Récolte non triée (fleurs épanouies 100%)	0,49	0,47	0,96
Montpellier (fleurs épanouies) . . . . .	0,46	0,57	1,03
<i>3. Pyrèthre espagnol :</i>			
Barcelone. (Fleurs épanouies 70%) . . . . .	0,37	0,51	0,88
Fleurs épanouies . . . . .	0,44	0,54	0,98
Fleurs demi-épanouies . . . . .	0,33	0,33	0,66
Tarragone. (Fleurs épanouies 87%) . . . . .	0,39	0,52	0,91
<i>4. Pyrèthre dalmate :</i>			
Echantillon commercial . . . . .	0,26	0,38	0,64
Raguse (majorité de fleurs mi-épanouies)	0,32	0,38	0,70
Sébénico (majorité de fleurs mi-épanouies)	0,23	0,35	0,58

*Répartition des pyréthrinés dans la fleur de pyrèthre.*

Les travaux de nombreux auteurs montrent que les principes actifs du pyrèthre existent dans tous les organes végétatifs de la plante.

La seule méthode qui permît d'examiner le pyrèthre fut tout d'abord l'application directe des poudres sur les insectes. On mesurait alors le temps nécessaire pour produire la paralysie puis la mort. Dans cet ordre d'idées, les recherches de Willemot (1859), Passerini (1919) Juillet (1921), Mc. Donnell et Roark (1920) ont apporté d'utiles précisions.

Tattersfield et ses collaborateurs puis Gnadinger et Corl ont élaboré deux méthodes d'analyse et signalé la proportion des pyrèthrine dans les diverses parties de la plante.

En Suisse romande, des expériences de plein champ faites en 1925 par Faes et Staehelin tendaient à attribuer aux tiges une toxicité un peu inférieure à la fleur. Au Laboratoire les mêmes expérimentateurs trouvaient que les tiges étaient un peu plus actives que les fleurs. Ces résultats sont uniques dans la littérature du sujet.

D'autre part, certaines émulsions commerciales n'ont qu'un faible pouvoir insecticide et la cause de ce déficit n'est pas élucidée.

Ces deux constatations nous ont engagés à doser les pyrèthrine dans les tiges et dans les fleurs de pyrèthres utilisés et cultivés en Suisse.

### 1. Analyse des tiges et des fleurs.

Lieu de production	Dosages en pyrèthrine I et II, en %					
	Dans les tiges			Dans les fleurs		
	I	II	Total	I	II	Total
Bossey 1929 . . .	0,024	0,051	0,075	0,42	0,41	0,83
Bossey 1930 . . .	0,020	0,050	0,070	0,49	0,47	0,96
Conches 1930 . . .	0,015	0,065	0,080	0,38	0,43	0,81
Valais 1929 . . .	0,016	0,053	0,069	0,39	0,49	0,88

Ces chiffres montrent qu'il y a 10 à 14 fois moins de pyrèthrine totales dans les tiges que dans les fleurs de la même récolte. Ils confirment les conclusions des auteurs anglais et américains aux termes desquelles les tiges sont 6 à 10 fois moins toxiques que les fleurs.

La récolte du pyrèthre se fait en coupant les tiges à 10,15 ou 25 cm des fleurs. Dans certains cas, on sépare les fleurs des tiges, dans d'autres, on dessèche le tout et le mélange fleurs-tiges est soumis à l'extraction industrielle ou à une préparation simplifiée à la ferme. Il est clair que la valeur du mélange est en rapport avec la proportion de tiges qu'il renferme. Or, dans des échantillons qui nous ont été soumis, nous avons séparé 63,6 %, 66,7 % et 51 % de tiges en poids (tiges de 25 ou 35 cm de longueur). Dans ces conditions, le mélange ne contient plus que les 40 à 60 % des pyrèthrine contenues dans les fleurs.

Il faut donc tenir compte de ces faits lorsqu'on élabore des extraits commerciaux avec les mélanges de tiges et de fleurs. Si l'on convient par exemple que l'extrait de 1,5 kg de fleurs sert à préparer 100 litres d'insecticide, il faut se résoudre à utiliser 2 fois ou 2,5 fois plus du mélange de tiges-fleurs si l'on veut obtenir le même effet toxique.

Il serait intéressant de savoir si cette précaution est prise dans chaque cas.

## 2. Analyse des parties de la fleur.

Parties de la fleur	Proportion en poids (%)	Pyréthrines I et II, en %		
		I	II	Total
Fleurs tubuleuses . . . . .	55	0,58	0,66	1,24
Fleurs ligulées . . . . .	22,3	0,17	0,22	0,39
Bractées . . . . .	10,7	0,08	0,17	0,25
Réceptacle . . . . .	12	0,11	0,19	0,30
Fleur complète ouverte . .		0,42	0,41	0,83

C'est donc dans les fleurs tubuleuses que les pyrèthrines s'accumulent dans la plus forte proportion.

*Conclusions II.*

1° Les tiges du pyrèthre contiennent 10 à 14 fois moins de pyrèthrines totales que les fleurs ouvertes correspondantes.

2° L'industrie doit tenir compte de ce fait lorsqu'elle prépare des extraits ou des poudres insecticides au moyen du mélange tout venant de tiges et de fleurs.

3° Toutes les parties de la fleur contiennent des principes actifs. Cependant, les fleurs tubuleuses constituent la partie la plus riche en pyrèthrines puisqu'elles contiennent les 80 % environ de la quantité totale de pyrèthrines de la fleur.

Als Abschluss der ersten Sitzung hält *U. Weidmann-Liebefeld-Bern* einen mit reichem Demonstrationsmaterial ausgestatteten Vortrag:

**Aus dem Gebiete der Futtermittelkontrolle.**

In den Aufgabenkreis der eidg. agrikulturchemischen Anstalten gehört bekanntlich auch die Untersuchung und Begutachtung der Handelsfuttermittel. So wurden einzig an der Anstalt Liebefeld-Bern in den letzten Jahren jeweilen über 2000 Futtermittelproben auf Reinheit und Unverdorbenheit untersucht. Dabei zeigt die verhältnismässig grosse Zahl von Beanstandungen der eingesandten Futtermittel, wie notwendig eine solche Kontrolle ist. Wir verweisen diesbezüglich auf die alljährlich erscheinenden Tätigkeitsberichte der Anstalt.

In der Annahme, dass es weitere Kreise interessieren dürfte, einmal zu vernehmen, was für Mängel und Fehler die in der Praxis verbrauchten Handelsfuttermittel im allgemeinen aufweisen können, und aus welchen Gründen eine Beanstandung durch die Anstalt erfolgt, soll hier das Wichtigste darüber in Kürze mitgeteilt werden.

Einmal wird alljährlich eine grosse Anzahl von Futtermittelproben beanstandet, weil eine Täuschung des Käufers beabsichtigt ist. In der grossen Mehrzahl der Fälle wird eine Täuschung des Konsumenten da-

durch versucht, dass dem zu liefernden Futtermittel *wertlose oder geringwertige Stoffe beigemischt werden*, mit andern Worten, dass man das Futtermittel verfälscht.

Eine weitere Art der Täuschung besteht darin, dass man Futtermitteln nicht minderwertige oder wertlose Stoffe zusetzt, sondern ihnen *wertvolle Bestandteile entzieht*. Wir denken hierbei an den Entzug von Mehlkörperbestandteilen bei verschiedenen Müllereiprodukten. So werden uns Jahr für Jahr eine grosse Anzahl von Proben von Schrotten und fein gemahlene Körnern verschiedener Getreidearten eingesandt mit der Anfrage, ob diesen Produkten beim Zerkleinern Mehl entzogen worden sei. Als Beispiel hiefür sei erwähnt, dass eine als durchgemahlener Futtermais bezeichnete Probe, die zum Preise von Fr. 28.— pro 100 kg abgesetzt worden war, nach dem Ergebnis der botanisch-mikroskopischen Untersuchung zum grössten Teil nur aus Maisschalen und nur aus sehr wenig Maismehl bestand.

Eine dritte Art der Täuschung besteht darin, dass *unter unrichtiger Bezeichnung Produkte zum Kaufe angeboten werden*. Entweder werden billigere, wenn auch an sich reelle Futtermittel für höherwertige verkauft, oder aber man versucht minderwertige oder wertlose Stoffe unter unrichtiger Deklaration an den Mann zu bringen. Einige Beispiele sollen diese Art der Täuschung illustrieren.

Unter der Bezeichnung Fleischfuttermehl wird vielfach das im Preise viel billigere Kadaver- oder Tierkörpermehl zum Kaufe angeboten. — Ein als französisches Fischmehl bezeichnetes Muster, das den Anforderungen, die auf Grund der chemischen Untersuchung an Fischfuttermehle gestellt werden, voll und ganz entsprach, erwies sich nach dem Ergebnis der mikroskopischen Untersuchung als Tierkörpermehl. — Sogenannter Erdnusskleiekuchen, der in der handelsüblichen Form aus viel Erdnussamenschalen, Erdnusshülsen und sehr wenig Erdnussamenkernbestandteilen besteht, wurde verschiedentlich in betrügerischer Absicht als Erdnusskuchen deklariert. Ein derartiges «Erdnusskuchenmehl» wies einen Nährstoffgehalt von 30,4% Rohprotein und 7,4% Rohfett auf und enthielt ausserdem 9,6% erdige Verunreinigungen. — Haferflaum, ein Produkt, das wegen seines hohen Haar- und Spelzengehaltes und den dadurch bedingten schlechten diätetischen Eigenschaften als minderwertig bezeichnet werden muss, wird nach unsern Beobachtungen vielfach unter dem falschen Namen «Haferfuttermehl» und zu viel zu hohen Preisen gehandelt.

Unter diese Rubrik von Täuschungen gehört auch die irreführende Bezeichnung «Kleie» für minderwertige oder wertlose Stoffe wie Hülsen und Spelzen. Es wird immer wieder versucht, minderwertige oder wertlose Stoffe, die weder hinsichtlich ihrer Herkunft noch ihrer Zusammensetzung mit Kleie etwas zu tun haben, in den Handel zu bringen, indem

man zu ihrer Benennung in missbräuchlicher Art das Wort Kleie benutzt, wie Reiskleie für gemahlene Reisspelzen, Erdnusskleie für gemahlene Erdnusschalen, Kartoffelkleie für Kartoffelpülpe (Abfallprodukt der Kartoffelstärkefabrikation), Haferkleie für Haferspelzen usw.

Noch eine andere Art der Irreführung des Käufers besteht darin, dass man Futtermittel zwecks Vortäuschung einer bessern Qualität einer besondern Behandlung unterzieht. So wird z. B. unter ungünstigen Witterungsverhältnissen eingebrachtes und infolgedessen missfarbig gewordenes und mit einem muffigen Geruch behaftetes Futtergetreide, wie Gerste oder Hafer, mit schwefliger Säure gebleicht und ihm dadurch ein besseres Aussehen gegeben. — Als ein weiteres hierher gehörendes Beispiel sei erwähnt, dass unter der Bezeichnung «Weizengrobkleie» seit Jahren Produkte im Handel vorkommen, die hauptsächlich aus kleinen, zusammengewalzten Weizenschalenteilchen bestehen. Gegen eine Verwendung dieser kleinen, den äussersten Schichten des Weizenkornes entstammenden Weizenschalenteilchen zu Fütterungszwecken ist nichts einzuwenden. Nur muss verlangt werden, dass diese Müllereiabfälle unter richtigem Namen gehandelt werden, denn der Wert von solcher zusammengewalzter Ware ist wesentlich geringer als der von Weizengrobkleie.

Beanstandungen von Futtermitteln erfolgen aber auch dann, wenn sie aus andern Gründen eine abnormale Beschaffenheit aufweisen. Jahr für Jahr müssen wir eine grössere Anzahl von Proben wegen *ungenügender Frische* bemängeln. Solche Futtermitteln besitzen infolge beginnender Zersetzung einen muffigen, ranzigen oder säuerlichen Geruch, manchmal auch einen säuerlichen Geschmack und sind häufig stark verschimmelt. Die Aufnahme derart beschaffenen Futters wird von den Tieren oft verweigert. Auch können bei der Fütterung Vergiftungserscheinungen auftreten. Oelkuchen weisen öfters einen brenzlichen Geruch auf, der auf zu starke Erhitzung des Pressgutes zurückzuführen ist. Der abnormale Geruch von Futtermitteln ist nicht immer durch eine Zersetzung oder durch eine fehlerhafte Art der Fabrikation bedingt. Sie können einen solchen auch durch unzweckmässige Lagerung oder auf dem Transport erwerben. So sind wir z. B. schon in die Lage gekommen, Futtermittel wegen Karbol-, Kresol-, Seifen- und Parfumergeruch beanstanden zu müssen. Deren Transport war offenbar in ungenügend gereinigten und gelüfteten Eisenbahnwagen ausgeführt worden.

Viele Futtermittelproben sind wegen des *Vorkommens von tierischen Parasiten* nicht von einwandfreier Qualität. Von den tierischen Parasiten spielen die Milben die wichtigste Rolle. So haben wir in den letzten Jahren auffallend viele Futtermittel, insbesondere Getreidefuttermehle und Kleien, wegen mehr oder weniger starken Milbenbefalls beanstanden müssen.

Nachdem die Gründe dargelegt worden sind, die seitens der Anstalt zu einer Beanstandung von Futtermitteln führen können, sollen nun *die*

wichtigsten Verfälschungsmittel und deren Vorkommen in den verschiedenen Futterstoffen beschrieben werden.

Bei diesen Verfälschungsmitteln handelt es sich in der Regel entweder um sonst nicht mehr verwendbare Abfallprodukte, die sich bei der Veredlung oder technischen Verarbeitung hauptsächlich vegetabilischer Rohstoffe ergeben. Andererseits sind es wertlose Materialien mineralischer Natur, die im Gegensatz zu den erstgenannten, mehr als Streckungsmittel dienenden Stoffen, als eigentliche Beschwerungsmittel benützt werden.

*Reisspelzen* oder *Reisschalen*, d. h. die stark verkieselten äussersten Hüllen der Reiskörner, werden in den verschiedensten Zerkleinerungsgraden, z. T. in ganz feiner Mahlung allen möglichen Futtermitteln zugesetzt. Gröblich zerkleinerte Reisspelzen dienen in erster Linie zur Streckung von Reisfuttermehl, jedoch haben wir solche in letzter Zeit auch häufig in Weizenfeinkleien (Ausmahleten) nachweisen können. Unter der irreführenden Bezeichnung «Reisfuttermehl» sind uns schon des öfters fein gemahlene Reisspelzen zur Untersuchung eingesandt worden. In groben Weizenkleien finden wir immer wieder durch ein besonderes Verfahren gewalzte und geglättete Reisspelzen. Durch diese Manipulation soll deren Erkennung durch den Nichtfachmann erschwert werden. In neuester Zeit werden auch veraschte, weissgebrannte Reisspelzen zur Fälschung von Futtermitteln verwendet, hauptsächlich von weissem Reisfuttermehl. Diese wertlose Asche, die ein sehr lockeres Material darstellt und zu ca. 90% aus Kieselsäure besteht, eignet sich sehr gut zur Vortäuschung von Stärkemehl. So war eine als weisses Reisfuttermehl bezeichnete Probe mit 13% Reisspelzenasche verfälscht.

Seit Jahren weisen von den Futtermitteln, die an unserer Anstalt zur Untersuchung gelangen, die Kleien und Ausmahleten den höchsten Prozentsatz an groben Verfälschungen auf. Als Verfälschungsmittel dienten fast ausschliesslich diese Reisspelzen oder Reisschalen. Auffallenderweise waren es zur Hauptsache Produkte inländischer Provenienz, die wegen solchen Verfälschungen beanstandet werden mussten. Importierte Ware dagegen wurde fast immer als rein befunden. Woher kommt dieser Gegensatz? Er erklärt sich ohne weiteres aus der Tatsache, dass importierte Futtermittel in viel weitgehendem Masse unserer Kontrolle unterstellt werden. Der ausländische Lieferant weiss dies und fälscht seine Kleien und Ausmahleten nicht. Dagegen erachtet es der Landwirt leider in den meisten Fällen als unnötig, die im Inland gekauften Kleien untersuchen zu lassen. Diesen Umstand machen sich gewisse Lieferanten zu Nutzen, indem sie die Kleien und Ausmahleten fälschen.

Letztes Jahr führten wir eine genauere Erhebung über die Qualität von Kleie und Ausmahleten schweizerischer Herkunft durch und ersuchten die Landwirte und Genossenschaften, uns Proben solcher Produkte mit Angabe der Bezugsquellen einzusenden. Die Untersuchung erfolgte aus-

nahmsweise kostenfrei. Von den über 100 eingegangenen Proben von Kleie und Ausmahleten mussten *rund 20%* als mit wertlosem Material gestreckt bezeichnet werden. Als Streckungsmittel dienten, wie zu erwarten war, fast ausschliesslich Reisschalen. Trotz des verhältnismässig grossen Prozentsatzes von festgestellten Verfälschungen müssen wir bemerken, dass der Zeitpunkt für die vorgenommene Erhebung insofern nicht gerade günstig war, als infolge der ausserordentlich niedrigen Preise der ausländischen Futtermehle und Körnerfrüchte unser Land während dieser Zeit mit billigen ausländischen Futtermitteln geradezu überschwemmt wurde. Infolgedessen sanken die Preise für die inländischen Müllereiprodukte, der Absatz stockte und es ist leicht verständlich, dass unter solchen Verhältnissen der Anreiz zu Streckungen und Verfälschungen unserer Ansicht nach nicht mehr gross sein konnte. Um so auffallender war der gleichwohl hohe Prozentsatz von Verfälschungen.

Diese Enquête zeigt somit in eklatanter Weise die Notwendigkeit einer umfassenderen und schärferen Kontrolle des Futtermittelhandels. Wir werden nötigenfalls solche Erhebungen in noch grösserem Umfange wiederholen, um auf diese Weise unreelle Machenschaften des nicht kontrollierten Handels so weit als möglich zu bekämpfen.

Auch die bei der Haferschälerei abfallenden *Haferspelzen* sind in verschiedenen Zerkleinerungsgraden ein sehr häufiges Verfälschungsmittel für Müllereiprodukte aller Art. Nach unsern Beobachtungen werden zerkleinerte Haferspelzen am häufigsten zur Streckung von Gerstenmahlprodukten verwendet. Als «Gerstenmehl» bezeichnete Proben, die schon durch ihre Farbe auffielen und als stark mit gemahlener Haferspelzen gestreckt befunden wurden, haben wir in den letzten 2 Jahren eine ganze Anzahl untersucht. Wie man uns mitteilte, wurde für derartige, bis zu 50 % Spelzen enthaltende Ware der übertrieben hohe Preis von Fr. 23.— für 100 kg verlangt.

Ein grosser Teil der zur Erdnussölfabrikation benützten Erdnüsse wird in den Hülsen importiert. Die beim Entschälen abfallenden, holzigen Fruchtschalen der Erdnüsse, die sogenannten *Erdnusschalen* oder *Erdnusschalen*, bilden in gemahlenem Zustande ein sehr oft anzutreffendes Verfälschungsmittel.

*Olivenkernmehl*, d. h. die gemahlener Steinschalen der Olivenkerne, wird sowohl zur Verfälschung von Oelkuchen als auch von Getreidemehlen verwendet. So war z. B. eine von uns untersuchte Probe von Ausmahleten zu ca.  $\frac{2}{3}$  mit Olivenkernmehl verfälscht. In den letzten Jahren haben wir Olivenkernmehl als Verfälschungsmittel hauptsächlich in Leinkuchen und -mehlen italienischer Provenienz nachweisen können.

In frühern Jahren haben wir in verschiedenen Oelkuchensorten mehr oder weniger starke Beimischungen von *Mohn* feststellen können.

*Steinnussmehl*, die Drehspäne der Steinnüsse, welche letztere als vegetabilisches Elfenbein in den Handel gelangen und in grossen Mengen zur Knopffabrikation verwendet werden, ist ein ziemlich häufig anzutreffendes Streckungsmittel. Früher wurde Steinnussmehl vielfach zur Streckung von Müllereiabfällen verwendet. Z. B. enthielt eine uns zur Untersuchung eingesandte Probe Weizenfuttermehl ungefähr 40 % Steinnussmehl. In der letzten Zeit waren hauptsächlich nur Leinkuchen und -mehle mit Steinnussmehl gestreckt.

Ein etwas weniger häufig anzutreffendes, aber von Zeit zu Zeit immer wieder auftauchendes Verfälschungsmittel ist das *Kakaoschalenmehl*, das aus den gemahlene Samenschalen der Kakaobohnen besteht. Kakaoschalenmehl konnte in verschiedenen, dunkel gefärbten, pflanzlichen Futtermitteln nachgewiesen werden. Es dient aber auch, wie die Erfahrung lehrt, zur Verfälschung von Futtermitteln tierischen Ursprungs. Eine als Fleischfuttermehl bezeichnete Probe erwies sich als mit viel Kakaoschalenmehl verfälscht.

Von den im Getreide vorkommenden Unkrautsamen sind *gemahlene Kornraden*, dann auch *Wicken* die am häufigsten beobachteten Streckungsmittel für Getreideprodukte. In mehreren Getreidefuttermehlen wurden grosse Mengen von Kornrademehl angetroffen, während dagegen die braunen, charakteristischen Samenschalen der Rade fehlten. Die Kornradesamen waren offenbar vor der Vermahlung entschält worden, um die Streckung besser zu verdecken.

*Holzmehl*, *Traubenkernmehl*, *Bohnenschalenmehl* und *Maisschalen* sind seltener beobachtete pflanzliche Verfälschungsmittel.

Eine bis vor wenigen Jahren häufige und überaus gefährliche Verunreinigung bzw. Verfälschung von pflanzlichen Handelsfuttermitteln bildeten die *Ricinussamenbestandteile*. Solche wurden von uns nicht nur in Oelkuchen, sondern merkwürdigerweise auch mehrere Male in Getreidefuttermehlen gefunden. Verschiedene Fälle von schweren Tierversgiftungen mit tödlichem Ausgang konnten mit Sicherheit auf starke Verunreinigung oder Verfälschung des verabreichten Futters mit giftigen Ricinussamenbestandteilen zurückgeführt werden.

Die am häufigsten benutzten mineralischen Verfälschungsmittel sind gemahlener Kalkstein, Gips, Sand und Kochsalz.

*Gemahlener Kalkstein* wird nach unsern Beobachtungen vielfach in Form von feingemahlenem weissem Marmor hauptsächlich zur Streckung von Getreidefuttermitteln, namentlich Futtermehlen verwendet.

*Gips* haben wir in den letzten Jahren in Leinkuchen italienischer Provenienz in grösserer Menge nachweisen können. Einzelne von uns untersuchte Muster wiesen Zusätze von Gips bis zu 30 % auf.

*Sand* bzw. *erdige Verunreinigungen* sind in sehr vielen Futtermitteln als natürliche Verunreinigung in Spuren enthalten. Starke Verunreinigung mit Sand deutet allerdings auf eine mangelhafte Reinigung des verarbeiteten Rohmaterials hin. Die Oelkuchen sind im allgemeinen reicher an Sand als die Müllereiprodukte. Für erstere beträgt die Latitüde für Sand 2 %, für letztere nur 1 %. Es kommt aber vor, dass man sowohl in Oelkuchen als auch in Müllereiabfällen abnorm hohe Sandgehalte feststellen kann, die als absichtliche Beschwerung und nicht mehr als natürliche Verunreinigung gedeutet werden müssen. Ein bekannter Fachmann aus der Oelindustrie hat uns denn auch bestätigt, dass nach seinen eigenen, in ausländischen Oelereien gemachten Beobachtungen hie und da absichtliche Sandbeimischungen zum Pressgut tatsächlich vorgenommen werden. Zu solchen Beschwerden wird manchmal Sand verwendet, der eine gleiche oder ähnliche Färbung wie das zu verfälschende Futtermittel aufweist. Insbesondere wird zur Streckung von Erdnusskuchen und -mehl, wie wir schon häufig beobachtet haben, der Farbe dieser Kuchen entsprechend, vielfach rötlich gefärbter Sand verwendet.

Bezüglich der Beschwerung von Oelkuchen mit Sand kommen manchmal ganz krasse Fälle vor. Ein im Laufe dieses Jahres untersuchter Erdnusskuchen enthielt nicht weniger als 11,3 % Sand und ein anderes als Erdnusskuchen bezeichnetes Muster vom letzten Jahre war sogar mit 42 % (!) Sand beschwert.

Was die Vermischung von Futtermitteln mit *Kochsalz* anbelangt, so sind derartige Zusätze zu Oelkuchen und -mehlen ziemlich verbreitet und zwar wurden in den letzten zwei Jahren hauptsächlich zahlreiche Leinkuchen als kochsalzhaltig befunden. Noch zu erwähnen ist das Vorkommen von Kochsalz in tierischen Abfällen, namentlich in Fischfuttermehlen. Einen geringen Prozentsatz an Kochsalz weist normalerweise jedes Fischfuttermehl auf. Der von den Versuchsanstalten tolerierte Höchstgehalt an Kochsalz in Fischfuttermehl beträgt 3 %. Die Mehrzahl der gelieferten Fischfuttermehle entspricht den Anforderungen, die bezüglich des Kochsalzgehaltes gestellt werden. Vereinzelt gelangen aber auch Proben von Fischfuttermehl zur Untersuchung, die wegen ihres hohen Kochsalzgehaltes als gesundheitsschädlich bezeichnet werden müssen. So enthielt ein von uns untersuchtes Fischfuttermehl, das die Erkrankung und das Eingehen von Schweinen verursacht haben sollte, 13 % Kochsalz.

Unsere Darlegungen über die zahlreichen Mängel der Futtermittel und Möglichkeiten einer Täuschung des Käufers, die beim Handel mit Futtermitteln vorkommen können, dürften von der Notwendigkeit einer neutralen, d. h. staatlichen Futtermittelkontrolle wohl genügend überzeugt haben. Eine ebenso überzeugende Sprache reden die Tätigkeitsberichte unserer Anstalt, die alljährlich veröffentlicht werden, und auf die wir hier nochmals verweisen möchten.

Ein Blick auf die in diesen Jahresberichten gemachten Zusammenstellungen über die Qualität der Handelsfuttermittel zeigt ein wenig erfreuliches Bild, wie aus den nachstehenden Zahlen, die die Futtermittelbeanstandungen der letzten 4 Jahre betreffen, zu entnehmen ist.

	1927	1928	1929	1930
Untersuchte Futtermittelproben	2119	2281	2453	2661
Beanstandungen. . . . .	294	270	256	501
Prozentsatz der Beanstandungen	13,9	11,8	10,4	18,8

Diese Prozentsätze von Futtermittelbeanstandungen müssen als sehr hoch bezeichnet werden. Die Qualität der Handelsfuttermittel würde aber sehr wahrscheinlich noch eine viel schlechtere sein, wenn eine Kontrolle überhaupt nicht bestehen würde.

Trotz der seit Jahren von Seiten unserer Anstalt durch die Tätigkeitsberichte, Einsendungen in die Fachpresse und Flugblätter intensiv betriebenen Aufklärung entziehen sich infolge der Bequemlichkeit, der Nachlässigkeit und der Gutgläubigkeit der Käufer immer noch grosse Mengen von Handelsfuttermitteln der Kontrolle, obgleich es sich bei diesen Produkten im allgemeinen um viel grössere Werte handelt als beim Kunstdünger, dessen Nachuntersuchung sich leichter und allgemeiner eingeführt hat. Auch ist darauf hinzuweisen, dass unter Umständen die nachteiligen Folgen bei der Fütterung von stark verunreinigten, verfälschten oder verdorbenen Futtermitteln viel grösser sein können, als bei der Düngung mit minderwertigem oder verfälschtem Kunstdünger.

Wir sind uns wohl bewusst, dass in absehbarer Zeit keine Aussicht vorhanden ist, eine gesetzliche Regelung des Futtermittelhandels einzuführen, obwohl eine solche in vielen Staaten bereits besteht und seit einiger Zeit auch bei uns angestrebt wird. Gleichwohl hoffen wir, dass immer weitere Kreise sich von der Notwendigkeit einer Kontrolle der Futtermittel überzeugen lassen und wir dadurch in den Stand gesetzt werden, durch unsere Tätigkeit viel mehr als bisher zu einer einwandfreien Beschaffenheit dieser Handelsprodukte beitragen zu können.

Am offiziellen Bankett im Bürgersaal des Bürgerhauses, an welchem die Berner- und die Neuenburger-Regierung durch ihre beiden Kantonschemiker und der Gemeinderat von Bern durch den städtischen Lebensmittelinspektor Dr. *Schläppi* vertreten sind, hält Präsident *Rehsteiner* die Begrüssungsrede, die in einem Hoch aufs Vaterland ausklingt, und verliert die Entschuldigungsschreiben am Erscheinen verhinderter Mitglieder und Freunde. Dr. *Petri-Koblenz* überbringt die Grüsse des befreundeten «Vereins deutscher Nahrungsmittelchemiker» und Prof. *Werder-Bern* spricht namens des Lokalkomitees, welches die Tagung vorbereitet hat. Einen ganz besondern Genuss bereitet der Tafelrunde das «Chörli»

der Berner Liedertafel mit der vollendeten Wiedergabe einiger der schönsten Volksweisen. Auch für den nötigen Humor wird gesorgt, indem ein Kantonschemiker sich als vorzüglicher Coupletsänger produziert, von einem musikalischen Professor trefflich am Klavier begleitet.

## 2. Sitzung

Samstag, den 27. Juni 1931, 8 Uhr, im Hörsaal  
des Zoologischen Instituts.

Anwesend: 78 Mitglieder und Gäste.

Zu Beginn gibt *A. Evéquo*-Freiburg, wie alljährlich, einen kurzen Bericht über die Tätigkeit der «Schweiz. Milchkommission» ab.

### Commission suisse du lait.

En vous présentant un rapport sur l'activité de la Commission suisse du lait, je risque fort de tomber dans des redites; celles-ci s'expliquent toutefois si l'on tient compte, d'une part, du but que s'est proposé la Commission suisse du lait lors de sa fondation en 1923, et d'autre part, des conditions dans lesquelles se trouve actuellement encore cette branche importante de notre économie nationale, l'industrie laitière.

La crise dans laquelle se débattait l'industrie laitière en 1923 existe aujourd'hui. Cette crise dérive en premier lieu sans doute de la situation précaire dans laquelle se débattent tous les pays, mais aussi de la concurrence toujours plus active qui est faite à nos produits, particulièrement à nos fromages, sur le marché étranger. Un des moyens propres à relever notre industrie laitière, consiste à obtenir des produits de qualité, que ce soit du lait, du beurre, du fromage, etc. En améliorant la qualité de nos produits laitiers, nous pourrions non seulement avoir raison de la concurrence étrangère et reconquérir la place que nous occupions jadis, mais du même coup augmenter la consommation intérieure. Le but principal vers lequel tendent les efforts de la commission suisse du lait peut être défini: «Amélioration du lait et des produits du lait, sur toute la ligne et par tous les moyens possibles».

Pour y arriver, et ce ne peut être l'affaire d'une année ou deux, il est de toute nécessité d'agir méthodiquement en utilisant l'arme puissante de la propagande, en la faisant aussi intense que possible, soit auprès du producteur, soit auprès du consommateur. Il faut que le premier comprenne que son intérêt est de fournir de la marchandise de choix, et que le second sache qu'il peut compter sur des produits de qualité dont l'achat et la consommation sont à son avantage tant au point de vue hygiénique qu'au point de vue économique.

Fortes de l'appui efficace, trouvé auprès de l'Autorité fédérale et des grandes associations laitières, la Commission suisse du lait et ses six commissions spéciales, sont conscientes d'avoir fait cette année encore, un travail utile.

Le Comité dont la composition est restée la même depuis 1923, date de la fondation de la commission suisse du lait, a tenu 4 séances. Ce chiffre de 4 séances peut paraître un peu mesquin et faire douter de l'activité déployée durant le dernier exercice, mais il ne faut pas oublier que le gros travail a été effectué par les commissions spéciales toujours en contact avec le comité.

La commission de propagande, Mr. Badoux, Directeur de la laiterie de Moudon président, s'est occupée de la révision et de l'extension du film pour producteur et du film «Nous et le lait». De nouvelles vues ont été prises, propres à augmenter l'intérêt des spectateurs; des copies de ces films ont été vendues à des associations laitières; elles existent avec texte en allemand et en français.

Un nouveau film a été mis en chantier; il est achevé et prêt à passer sur l'écran. Il s'agit du film «Schabziger». Chacun sait que l'industrie intéressante du Schabziger est en train de périr et si l'on ne lui vient en aide elle risque fort de disparaître. Le film propagande représenté déjà dans plus de 20 localités est de nature à améliorer la situation. A côté des représentations cinématographiques qui de plus en plus ont la faveur du public, il a été fait simultanément de nombreuses conférences auxquelles ont pris part des milliers de personnes.

La propagande a pris une tournure plus pratique, par l'institution des «journées de lait et de fromage», des semaines de propagande pour le lait, le beurre, le fromage; par la livraison du lait aux soldats, aux enfants dans les écoles, aux sportifs. Tout cela afin de faire mieux connaître et apprécier toujours davantage le lait et ses produits, et pour le bien non seulement de l'Industrie laitière, mais aussi du consommateur.

La commission pour le contrôle officiel du lait et de ses produits, président le Dr. v. Weber, chimiste cantonal, s'est occupée d'une requête adressée au comité par diverses associations laitières, tendant à mener contre la margarine considérée comme la grande concurrente du beurre, une action plus active que cela n'a été le cas jusqu'à présent.

La question de fabrication, de détention, de désignation, de vente de margarine étant réglée par l'Ordonnance fédérale sur les denrées alimentaires, il n'a pas été donné suite à la requête; il ne convient pas d'aller au delà des prescriptions légales. La commission s'est également intéressé au problème du lait irradié, du lait pasteurisé, du lait atteint par l'infection «de Bang», problème qui intéresse soit le producteur soit le consommateur. Afin de donner satisfaction à l'un et à l'autre, le Service fédéral

de l'Hygiène publique envisage l'extension des prescriptions des art. 21 et 22 de l'Ordonnance fédérale. L'application des nouvelles dispositions sera certainement de nature à porter amélioration à la qualité du lait.

La commission pour l'amélioration du ravitaillement en lait de consommation, président Mr. J. Gerber, chef technique de l'association des laiteries bernoises, a poursuivi son action par l'organisation des concours entre producteurs, associations laitières et centrales laitières. Le nombre des participants à ces concours est en augmentation constante; de 61 qu'il était en 1928, il a passé à 1200 en 1930/31. Le pourcentage des laits de très bonne qualité qui était de 13 en 1928 a passé à 20,4 en 1930; celui des laits de qualité moyenne de 4,4 à 3,8. L'appréciation de la qualité des laits est basée: sur la température du lait au moment de la livraison, sur le degré d'acidité après 24 heures, sur l'état de propreté, sur l'essai de réductase.

Une chose est certaine, c'est que ces concours entre producteurs, associations laitières, centrales laitières attirent de plus en plus l'attention des intéressés. Il se manifeste entre eux, une émulation qui ne peut que profiter à la production d'un lait de meilleure qualité. Aussi verrons-nous peut-être un jour cette denrée par excellence être payée au producteur, non plus d'après son poids mais d'après sa qualité.

La commission pour la technique laitière, président le Dr. Koestler, a fourni de son côté un bon travail en s'occupant des questions suivantes:

1° cause des différences, relativement grandes, constatées dans les résultats d'analyse de la crème et du fromage, provenant des divers laboratoires;

2° influence de l'affouragement à l'herbe ensillée, sur la qualité de la crème.

Le premier point, soit les différences constatées dans les résultats d'analyse, peut s'expliquer par la diversité des méthodes employées. Dès lors il y a lieu d'adopter une méthode unique. D'après les essais faits dans les laboratoires et au Liebefeld, il ressort que la méthode Schmid-Bondzinsky-Ratzlaff est en tout point recommandable. Pour le second point, il résulte d'une communication faite par le Liebefeld, que l'emploi de fourrage ensillé n'est pas sans danger pour l'obtention d'une bonne crème de fabrication.

L'exposé que vous venez d'entendre suffit certainement pour vous prouver que la Commission suisse du lait fait tout son possible pour s'approcher toujours davantage du but qu'elle s'est proposé; en continuant à lui donner notre appui en collaborant avec elle, nous faisons certainement œuvre utile.

Hierauf hält *G. Wiegner-Zürich* einen Vortrag:

# Ueber einige physikalisch-chemische Eigenschaften der Tone.

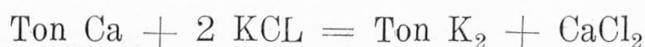
Von GEORG WIEGNER.

(Agrikulturchemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule.)

## I. Der Ionenumtausch oder Basenumtausch.

### a) Einleitung.

Die wichtigste Eigenschaft der Tone besteht darin, dass sie wertvolle Pflanzennährstoffe, wie Ammonium und Kalium, festhalten können und dass sie die weniger wichtigen, wie Natrium und Kalzium, dafür in die Lösung austauschen.



Diese sogenannte Basenaustauschreaktion ist bereits in den Jahren 1850/52/54 von *John Thomas Way* so gründlich untersucht worden, dass jahrzehntelang keine gleichwertige Untersuchung folgte. Wenn man den Wert einer wissenschaftlichen Arbeit nach der Dauer ihrer Nachwirkung beurteilt, was ein ausgezeichnetes Massstab für die Grösse des angeschnittenen Problems und für die Güte der wissenschaftlichen Starts ist, so steht die Untersuchung von *John Thomas Way* mit an der ersten Stelle aller bodenkundlichen Probleme. Diese Untersuchung hat immer wieder die späteren Forscher angezogen, auch der Sprechende bekam, wie so viele andere, die Anregung zu seinen Basenaustauschversuchen, über die er hier berichten will, in jungen Jahren durch das Studium dieser originellen englischen Arbeit. Noch deutlich kann ich mich des Eindrucks erinnern, den das Lesen der Way'schen Untersuchung auf mich als jungen Kolloidchemiker machte. Man stand nach der Lektüre unter der Impression einer gewaltigen Problemfülle, so klar und exakt herausgearbeitet, wie es mit den Hilfsmitteln jener Zeit, die von *Graham's* Kolloidarbeiten nichts wusste, überhaupt möglich war. Dabei war noch eine solche Fülle von ungelösten Aufgaben übrig geblieben, dass *Way* selber erklärte, die Gesetze, die er gefunden hätte, könnten nur als direkter Ausfluss der wundervollen Hand der Vorsehung betrachtet werden. Aber die Jugend war schon vor einem Vierteljahrhundert nicht mehr so respektvoll, dass sie sich nicht selber ein wenig als Vorsehung gefühlt hätte, und so kam es, dass wir Jungen, die wir von *Zsigmondy's* genialen Arbeiten die Anregung erhielten, probierten, ob nicht mit den neuen kolloidchemischen Hilfsmitteln noch etwas tiefer in den Problemkomplex einzudringen sei, den *Way* ein halbes Jahrhundert früher aufgedeckt hatte. Wie immer bei solchem Vordringen geht es wohl ein Stück weiter; aber dann kommt die Erkenntnis, dass an Stelle von *einem* Problem viele andere entstanden sind, die eine neue

Jugend wird lösen müssen, weil die vorhergehende Generation mit dem Alter die Grenzen ihrer Leistungen entdeckte. Mir sei es heute gestattet, das kleine Stück des von Way in seiner Richtung festgelegten Weges zu schildern, das ich selber forschend durchwandern konnte.

### b) Die Ergebnisse der Arbeiten von John Thomas Way und die Stellung seiner Zeitgenossen.

*Thomas Way* hatte die folgenden acht Gesetze über den Basenaustausch formuliert:

1. Wenn Ackererde mit in Lösung befindlichen freien Alkalien ( $K(OH)$ ,  $Ca(OH)_2$ ) zusammengebracht wird, verschwinden diese Alkalien vollständig; sie werden total absorbiert (*total absorption*).
2. Das Gleiche geschieht, wenn Ackererde mit Trübungen, Jauche etc. zusammentrifft.
3. Kommt Ackererde mit Salzen in Berührung, so wird nicht das gesamte Salz absorbiert, es findet vielmehr eine Spaltung statt. Es wird nur der positive Teil zurückgehalten, der Säurerest bleibt unverändert in Lösung (*base exchange*). An Stelle des absorbierten positiven Bestandteiles findet sich hinterher in der Lösung eine genau äquivalente Menge eines anderen positiven Bestandteiles. Meist sind das Kalzium oder Natrium.

Mit diesen drei Sätzen hat *Way* die qualitative Seite der Erscheinung ganz richtig beschrieben. Nun macht er auch *quantitative Angaben*:

4. Die Geschwindigkeit der Absorption ist sehr gross.
5. Bodenmenge und absorbierte Menge sind einander nicht proportional.
6. Die Absorption erreicht bei einer gewissen Konzentration eine obere Grenze.
7. Die Temperatur hat einen geringen Einfluss auf die Grösse der Absorption.

Und nicht genug damit, dass er qualitativ und quantitativ die Vorgänge erforscht hat, er klärt auch noch die *Ursachen der Erscheinung* auf. Er stellt nämlich fest:

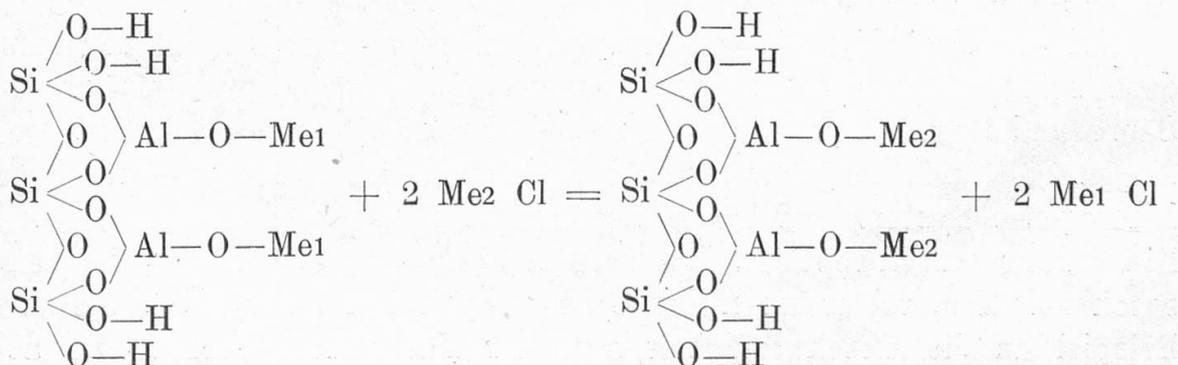
8. Die totale Absorption und der Basenaustausch werden durch die Verbindungen von Kieselsäure mit Aluminium einerseits, Natrium, Kalzium, Ammonium andererseits, also durch die sogenannten wasserhaltigen Doppelsilikate, die in Salzsäure löslich sind, verursacht. Diese amorphen Doppelsilikate wurden von *Way* synthetisch auf nassem Wege hergestellt. Es wird gezeigt, dass bei der Zerstörung dieser Doppelsilikate durch Glühen auch der Basenaustausch verschwindet.

Neue Tatsachen waren mit einem Male entdeckt worden; aber sie waren so fremdartig, dass die Agrikulturchemiker jener Zeit, vor allem der berühmte *Justus von Liebig*, nicht damit zufrieden waren.

Die folgenden Abnormitäten erschwerten beim damaligen Stand der Kenntnisse das Verständnis und liessen eine Kritik als berechtigt erscheinen: Der Haupteinwand, den *Justus von Liebig* vorbrachte, war, dass doch nicht das eine Mal ein Kalziumton mit Kaliumchlorid unter Bildung von Kaliumton und Kalziumchlorid reagieren könne und dass dann auch, wie es *Way* beschreibt, die entgegengesetzte Umsetzung von Kaliumton mit Kalziumchlorid zu Kalziumton und Kaliumchlorid möglich sei. Zu jener Zeit, als *Liebig* seine Polemik gegen *Thomas Way* schrieb, kannte man noch nicht das Massenwirkungsgesetz, das *Guldberg* und *Waage* erst 1867 entdeckten. Da war es tatsächlich etwas Abnormes, dass einmal der Kalziumton, das andere Mal der Kaliumton in Wasser unlöslicher sein sollten. Nun wurde ein Fehler gemacht, der in der europäischen Wissenschaft recht häufig begangen wird. Wenn Theorie und Beobachtung nicht zusammenstimmen und wenn hinter den Beobachtungen nicht eine bereits allseitig anerkannte Autorität steht, vermutet man zuerst, dass die Beobachtungen falsch seien. Für *Liebig* war die ganze Erscheinung theoretisch so widerspruchsvoll, dass er nicht einmal die Experimente nachprüfen liess, sondern einfach schrieb: Diese Experimente sind sehr sonderbar und zum Fechten auf Hieb und Stich eingerichtet.

Das Urteil von *Liebig* war vernichtend, es wirkt bis zum Jahre 1867 nach. Dann wurde das Massenwirkungsgesetz entdeckt, das man schon bei der exakten Nachprüfung der Versuche von *Way* hätte entdecken können. *Liebig* wäre der Entdecker gewesen, wenn er die Arbeiten *Way's* ernsthafter eingeschätzt hätte. Nun fiel das Verdienst *Guldberg* und *Waage* zu.

Aber auch jetzt war man in entgegengesetzter Richtung voreilig. Man übertrug einfach die Gedanken von *Guldberg* und *Waage* qualitativ auf die Reaktion des Basenaustausches, den man als rein chemische Umsetzung formulierte, wie es auch noch in neuester Zeit geschieht, etwa nach der Formulierung von *Günther-Schulze* (1921):



### c) Ungeklärte Probleme in Way's Untersuchungen.

Wenn man unter den einfachsten Annahmen einer *konstanten Löslichkeit* der Bodenkörper diese Gleichung formuliert, gibt es keine Massenwirkungskonstante, die auch nur einigermaßen konstant ist, wie der Referent zeigte. Aber man formulierte entweder gar nicht oder falsch und nahm an, dass die Beobachtungen von *Way* mit dem Massenwirkungsgesetz übereinstimmten, das den Umsatz in beiden Richtungen voraussehen liess.

Es waren ferner noch andere Merkwürdigkeiten an den Beobachtungen von *Way*, auf die man nicht gern zurückkam. Er hatte eine recht seltsame Reihe der eintauschenden Ionen beobachtet. Während sich die Alkalien in der Chemie im allgemeinen nicht sehr verschieden verhalten, fand man hier eine ganz eindeutige Reihe für ihr Eintreten in den Bodenkörper:



Heute erkennen wir ohne weiteres, dass dies die *Hofmeister'sche Ionenreihe* der Kolloidchemiker ist, die ein Physiologe, kein Bodenkundler, entdeckt hat, obwohl sie in der Physiologie eigentlich schwerer zu erkennen war als beim Basenaustausch, wo sie leicht an den *Way'schen* Präparaten klar zu verifizieren ist. Woher kam das Versagen der Bodenkundler? Die Physiologen waren von Anfang an die eifrigeren Vorkämpfer der Kolloidchemie, und sie stellten bei ihren Beobachtungen den Zusammenhang mit dieser Wissenschaft her, während die älteren Bodenkundler beim Basenaustausch vor allem an die klassische Massenwirkung und an Molekül- und Ionenumsetzungen in maximaldispersen Systemen dachten (*Lemberg, Ganssen* etc.). So übersah man, dass gerade in dieser *Hofmeister'schen* Ionenreihe ein Hinweis darauf enthalten war, dass man es offenbar mit Reaktionen in hohen Konzentrationen im kleinen Raum, bei denen das Hydratationsverhalten der Ionen vor allem hervortrat, zu tun hatte, also mit Reaktionen in Kapillaren und an Oberflächen. Die gewöhnliche Formulierung des Massenwirkungsgesetzes konnte diese Ionenreihe niemals herausbringen.

Andere Abnormitäten der Reaktion von *Way* sind aber ebenso auffallend. Sie wurden von *Way* bereits gewissenhaft registriert; aber sie wurden von den reinen Chemikern nur wenig beachtet:

Die *Geschwindigkeit der Absorption* ist sehr gross. Sie ist so gross, dass schon *Way* sie mit der Geschwindigkeit der Neutralisation von Säure und Base verglich. Das ist eine Abnormität, wenn man sich vor Augen hält, wie langsam sonst die Gleichgewichtseinstellung in einem heterogenen Systeme erfolgt. Man muss oft tagelang schütteln, weil die Einstellung verschleppt ist. Wir kennen aber auch Reaktionen, die sehr rasch ablaufen, selbst wenn das System heterogen ist. Denken Sie zum Beispiel an die Geschwindigkeit, mit der Farbstoffe durch Kohle ab-

sorbiert werden, eine Reaktion, die auch beim Ton bereits von *Way* beobachtet worden ist. Diese Reaktion brachte schon *Justus von Liebig* auf die Idee, dass die Umsetzungen, die *Way* beschrieb, vielleicht gar keine rein chemischen seien, sondern dass sie durch Flächenattraktion bedingt wären. Man sieht auch hier wieder, einen wie untrüglichen chemischen Instinkt *Liebig* besass. Obwohl er sich experimentell mit dem Material wenig beschäftigt hatte, erkannte er an einigen Grundzügen der Reaktion, dass dabei etwas nicht in Ordnung sei und dass man diese Reaktion am besten aus einer Chemie ausschalten sollte, die sich in jener Zeit noch mit der Untersuchung der einfachen stöchiometrischen Verhältnisse befasste und die gerade auf diesem Gebiete unter Führung von *Berzelius* ihre klassischen Erfolge bei der Untersuchung der anorganischen Stoffe errungen hatte.

Dass die Reaktion eine *obere Grenze* hat, wie es *Way* fand, war verständlich; schwieriger war schon wieder die Erklärung, dass die *Umsetzungen nicht proportional den angewandten Mengen* waren, was man bei den normalen chemischen Ausfällungen beobachtete; gerade die Gültigkeit dieser Proportionalität nach einfachen stöchiometrischen Gesetzen hatte den steilen Aufstieg der analytischen Chemie in den Jahrzehnten vorher ermöglicht.

Höchst seltsam war ferner der Umstand, dass die *Temperatur* einen so geringen Einfluss auf die Reaktion hatte. Man war bisher gewohnt, einen starken Temperatureinfluss als Charakteristikum einer chemischen Reaktion anzusehen.

Und in den Jahren, die auf die Entdeckung *Thomas Way's* folgten, erkannte man auch zunehmend deutlicher, dass die *chemische Zusammensetzung der Bodenkörper* geändert werden kann, ohne dass die Basenaustauschreaktion ausbleibt. Man kann das gegenseitige Verhältnis von Kieselsäure zu Aluminium stark variieren; die Reaktion nimmt wohl mit wachsender Kieselsäuremenge im Niederschlag etwas zu, mit wachsender Aluminiummenge ab; in jedem Falle tritt sie aber auf, solange das Silikatgemenge nicht durch Schmelzen zusammensintert. Ja, man beobachtet den Basenaustausch sogar bei totaler Veränderung des Bodenkörpers, wenn man von der anorganischen zur *organischen* Welt hinüberwechselt. Schon *Sprengel* hatte vor *Way* am Humus Erscheinungen beobachtet, die ganz ähnlich wie die am Ton aussahen; spätere Forscher haben dann den Ionenumtausch am Humus sichergestellt.

Stellt man die Beobachtungen, die *John Thomas Way* bereits 1850 bis 54 beschrieb, nebeneinander und kombiniert sie mit den Beobachtungen, die man später an kolloiden Körpern für die Gruppe der Adsorptionsreaktionen machte, so kann man einen guten Teil dieser späteren Kolloidbeobachtungen bereits an den alten Untersuchungen von *Thomas Way* erkennen:

1. Die lyotrope Reihe des Ionenumtausches.
2. Die relative Temperaturunabhängigkeit.
3. Die Geschwindigkeit der Reaktion.
4. Die prinzipielle Unabhängigkeit von der quantitativen chemischen Zusammensetzung (Ton, Humus zeigen beide den Umtausch).
5. Die Abhängigkeit von einer bestimmten Struktur, die durch Glühen zerstört wird.

Es gibt allerdings noch einige Tatsachen, die von den Gegnern der kolloidchemischen Anschauung gern als beweisend für den *Unterschied der Basenaustauschreaktion* von den Grenzreaktionen an kolloiden Systemen angeführt werden:

Da ist zuerst der Befund, dass die Kolloidreaktionen auch an *Zeolithen*, die doch kristallisiert sind, beobachtet werden. Nun dieser Einwand spricht nicht prinzipiell gegen die Tatsache, dass die Ionenumtauschreaktionen an Mikronen, Ultramikronen oder assoziierten Molekülkomplexen stattfinden. Die neueren Untersuchungen von *F. Rinne* und vor allem von *O. Weigel*<sup>1)</sup> haben gezeigt, dass ein Zeolithkristall von einem normalen Kristall sich nur dadurch unterscheidet, dass bei der Bildung des Zeolithkristalls nicht alle Valenzkräfte zum Gitteraufbau verwendet werden wie im normalen Kristall. Es liegen im Zeolithkristall weitmaschige Kristallgitter vor, die die Möglichkeit haben, Fremdstoffe zu absorbieren. Die Verhältnisse sind damit bei Zeolithen ganz ähnlich wie bei Kolloiden, nur ist die Anordnung der absorbierenden Stoffe beim Zeolith gittermässig und beim amorphen Gel desorientiert.

Die Abstände sind sowohl zwischen den einzelnen Konstituenten des Kristallgitters von Zeolithen, als auch zwischen den desorientierten Ultramikronen des amorphen Geles von Ton und Permutit so gross, dass Wassermoleküle, Methylalkohol, Aethylalkohol, Ameisensäure,  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{HgO}$  aufgenommen werden können; die Abstände sind aber beim Zeolith nicht gross genug, dass grosse Moleküle eintreten könnten (Versuche von *O. Weigel*). Beim amorphen Permutit können keine Zucker- und keine Methylenblaumoleküle eindringen, wie der Referent zusammen mit *K. W. Müller*<sup>2)</sup> zeigte, weil die Poren zu klein sind. Die Unterschiede zwischen Zeolithkristall und amorphem Aluminiumsilikat liegen also in der Orientierung der absorbierenden Komplexe; aber nicht im Mechanismus des Basenaustausches.

Man führt ferner oft an, dass die Tatsache der *Aequivalenz des Umtausches* für den Charakter einer stöchiometrischen chemischen Reak-

<sup>1)</sup> *O. Weigel*, Sitzungsbericht der Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften zu *Marburg* 1919, Nr. 5, 1924, Nr. 5, ferner 1927, 62. Bd., Nr. 3 (mit *E. Bezner*); Zentralbl. für Mineral. etc., Jahrg. 1922, 164—208; Zeitschr. für Kristallographie etc., **58**, 183—202 (1923); **61**, 125—154 (1925) (mit *E. Steinhoff*).

<sup>2)</sup> *G. Wiegner* und *K. W. Müller*, Zeitschr. für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde, Teil A, **14**, 321—347 (1929).

tion spreche. Auch das ist nicht stichhaltig. Man kennt in der Kolloidchemie die apolare Adsorption (z. B. die Anreicherung von Zucker an Kohle) und die polare Adsorption (Umtausch von Ionen an Knochenkohle). Verläuft die polare Adsorption unter Ionenumtausch, so ist dieser Umtausch stets äquivalent. Es könnte aus Gründen der Elektroneutralität nicht anders sein.

Wir kommen also zum Resultat, dass der Basenaustausch eine Reaktion ist, die sich als Ionenumtausch in dispersen Systemen abspielt, weil die lyotrope Ionenreihe der Kolloidchemie gilt, weil die Temperatur den vorauszusehenden geringen Einfluss hat, weil die Reaktionsgeschwindigkeit im heterogenen System, das im Ton vorliegt, sehr gross ist, weil der Umtausch einigermaßen unabhängig von der Natur der Ultramikronen ist und weil die Zerstörung der Kapillarstruktur die Reaktion verunmöglicht.

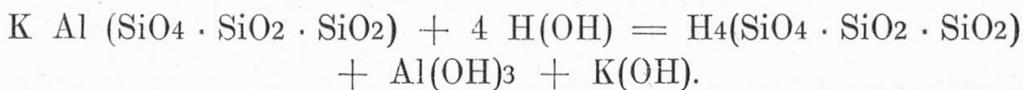
Der Referent hat die hier vorgebrachten Gesichtspunkte vor beinahe 20 Jahren betont. Damals war der Stand der Kolloidchemie und Bodenkunde noch nicht so weit entwickelt wie heute. Wir wollen sehen, was die neuere Forschung dazu beigebracht hat.

#### d) Entstehung der kolloiden Dispersitäten bei der Verwitterung.

Die *neuere Verwitterungslehre* hat gezeigt, dass die Zersetzung der Silikate eine *Hydrolyse* ist; wir könnten, um beim Basenaustausch zu bleiben, auch feststellen, sie sei ein Wasserstoffeaustausch aus Wasser und ein Kationenaustausch aus dem verwitternden Mineral. Wir dürfen etwa so formulieren:



oder weitergehend:



Schon beim Eintreten des Wasserstoffes aus Wasser in das Feldspatmolekül an Stelle des Kaliums wird der Gitterbau vielleicht noch erhalten bleiben; aber die Innendispersitäten werden bereits geändert. Der Eintritt des kleinen Wasserstoffatoms an Stelle des grösseren Kaliumatoms macht den Kristall dispers, es entstehen Löcher und feine Kapillaren, und es können vielleicht schon Ionenumtauschvorgänge auftreten wie im Zeolith. Sicher beobachtet man sie, wenn die Hydrolyse weiterschreitet und wenn Kieselsäure neben Aluminiumhydroxyd entsteht. Es beginnt dann das Gitter zusammenzustürzen, Imbibitionen mit Wasser folgen, die Desorientierung nimmt zu, und gröbere Kapillaren entstehen zwischen grösseren Ultramikronen. Aus diesem destruierten Haufwerk löst Säure das Aluminiumhydroxyd, Lauge dagegen die Kieselsäure auf, und so

finden wir, dass bei der sauren Verwitterung der Kieselsäuregehalt (infolge Herauslösens des  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), im Gegensatz dazu bei der Lateritverwitterung der  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt (infolge Weglösens der Kieselsäure) zunehmen.

### e) Ionenumtausch bei wechselndem Kieselsäure-Aluminium-Gehalt.

Der Basenumtausch oder Ionenumtausch ist für die durch Hydrolyse entstandenen Produkte charakteristisch. Weder das reine Aluminiumhydroxyd, noch die reine Kieselsäure zeigen den maximalen Umtausch. Das maximale Umtauschvermögen tritt erst bei Gemischen von Aluminiumhydroxyd und Kieselsäure, nicht bei den reinen Endgliedern, auf. *H. Kappen*<sup>3)</sup> hat bewiesen, dass Permutite mit zunehmendem Verhältnis  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ , also mit zunehmendem Kieselsäuregehalt, mehr Natrium aus Natriumazetat gegen Wasserstoff aus dem Bodenkörper umtauschen, wie folgende Zahlen beweisen:

Tabelle 1.

*Zunahme des Ionenumtausches mit dem Kieselsäuregehalt der Gele.*

Verhältnis: $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	Umtausch aus 5 g mit 100 cm <sup>3</sup> $\frac{n}{l}$ Na-Azetat
3,6 $\text{SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3$	0,505 Milliäquivalente
4,0 $\text{SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3$	0,920 »
4,2 $\text{SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3$	1,240 »
4,3 $\text{SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3$	1,380 »

*Sante Mattson*<sup>4)</sup> fand für den Kalziumaustausch von nass hergestellten Gemischen von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  die in der nächsten Tabelle angeführten Zahlen:

Tabelle 2.

*Zunahme des Ionenumtausches mit dem Kieselsäuregehalt der Gele nach S. Mattson.*

*Umtausch aus 1 g Fällungsgemisch von Kieselsäure-Aluminiumhydroxyd-Kalziumhydroxyd.*

Verhältnis: $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	Umgetauscht aus 1 g in Milliäquivalenten Ca
1,78 $\text{SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3$	0,460
2,22 $\text{SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3$	0,614
2,96 $\text{SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3$	0,886
3,30 $\text{SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3$	0,996

<sup>3)</sup> *H. Kappen*, Die Bodenazidität nach agrikulturchemischen Gesichtspunkten dargestellt, Verlag Julius Springer, Berlin 1929, S. 159.

<sup>4)</sup> *Sante Mattson*, The electrokinetic and chemical behavior of the alumino-silicates, Soil Science, vol. 25, 289—311 (1928), speziell S. 305.



die ausserdem eine Innenschale und einen Aussenschwamm von Ionen haben muss. Der innere Ultramikronenkern ist in sich wieder dispers und ist von Kapillaren durchzogen. Die Kapillarwände sind ihrerseits mit einer Innenschicht und einem Aussenschwamm von Ionen belegt. Ein solches Teilchen hat ein elektrokinetisches Potential, das um so grösser ist, je lockerer die Aussenionen an die Innenionen gebunden sind. Wenn wir die alte *Helmholtz*-Formel zur qualitativen Veranschaulichung anwenden dürfen, so wäre das Potential:

$$\text{Potential} = \frac{e \cdot \delta}{D r^2} \text{ wobei } e = \text{Ladung auf dem Sekundärteilchen,}$$

$$\delta = \text{Abstand der Innenschicht von der Aussenschicht,}$$

$$r = \text{Teilchenradius,}$$

$$D = \text{Dielektrizitätskonstante sind.}$$

Da die elektrische Dichte  $\frac{e}{r^2}$  für verschiedene Ultramikronen ungefähr konstant ist, wird das Potential im wesentlichen durch  $\delta$ , die Entfernung der Schwerpunktslagen von Innenschicht und Aussenschwamm, bedingt. Diese Entfernung hängt bei gleicher Konzentration von der Hydratation der Ionen ab. Je mehr die Aussenionen hydratisiert sind, um so weniger dicht können sie an die Innenschale herantreten, um so grösser ist natürlich  $\delta$ . Damit steigt das Potential, und somit ist auch die Haftfestigkeit an der Mizelle geringer. Wir können zeigen, dass das Potential der Tonteilchen in der *Hofmeister*'schen Reihe gesetzmässig ansteigt. Es ergab sich z. B. nach Messungen von Dr. *Albareda* in unserem Laboratorium:

*Elektrokinetische Potentiale verschiedener Tone (in Millivolt)*

(Wasserstoffton in verschiedenen Hydroxydlösungen)

	Li-Ton	Na-Ton	K-Ton	Ca-Ton	Ba-Ton
In $\frac{n}{1000}$ Lösungen:	52,2	52,1	51,5	30,6	22,5
In $\frac{n}{100}$ Lösungen:	74,9	69,0	68,2	—	—

*H. Pallmann* gibt folgende Zusammenstellung (Tab. 4) über den Zusammenhang von elektrokinetischem Potential und Verhalten beim Basenumtausch:

*Tabelle 4.*

*Zusammenhang zwischen elektrokinetischem Potential und Umtauschkonstanten beim Basenumtausch*

	elektrokin. Potential	Umtauschkonstanten
Alkalipermutite . . . . .	— 60 Millivolt	15 bis 58
Erdalkalipermutite . . . . .	— 36 »	6 » 13
Wasserstoffpermutit . . . . .	± 0 »	sehr klein
Eisen- und Aluminiumpermutite	± 0 »	sehr klein

Man sieht aus den Messungen von Dr. *Albareda*, dass mit zunehmender Hydratation der Teilchen das Potential ansteigt. Je kleiner das elektrokinetische Potential ist, um so fester haften die Ionen am Ton. Wie Ionendurchmesser und maximale Hydratation miteinander zusammenhängen, zeigt die *nächste Uebersicht*:

	H	Li	Na	K	Rb	Cs
Durchmesser der Ionen	1,06	3,00	3,55	4,15	4,50	4,75 Å
Maximale Hydratation	0	120	66	17	14	13 Mol.

H<sub>2</sub>O nach *Riesefeld* und *Reinhold*

Je kleiner der Ionendurchmesser ist, um so grösser ist die Ionenhydratation, um so grösser ist auch das Ionenvolumen mit Wasserhülle, um so grösser wird die Entfernung  $\delta$  der Innen- von der Aussenschicht, um so weniger fest haftet das Ion am Ultramikron oder Teilchen.

### g) Der Ionenumtausch im Schwarme der Mizellen.

In der Reihe der einwertigen Alkalimetalle lässt sich der bessere Eintausch der Ionen mit grossem Ionendurchmesser und kleiner Hydratationshülle leicht nachweisen. Die entsprechenden Versuche hat *H. Jenny* in unserem Laboratorium ausgeführt. Ein Beispiel sei herausgegriffen:

Tabelle 5.

*Zunahme des Ioneneintausches in der lyotropen Reihe.*

Eintauschendes Ion	Eintauschkonstante $k^5)$ in	
	Ammonpermutit	Kalziumpermutit
Li	15,210	3,500
Na	29,462	6,066
K	45,070	8,896
NH <sub>4</sub>	—	11,425
Rb	56,747	11,550
Cs	57,982	13,112
H	66,315	58,117

Man sieht aus der Tabelle 5, dass sowohl in Ammonpermutit, als in Kalziumpermutit Lithium schlechter als Natrium, dieses schlechter als Kalium etc. eintauschen. Der Eintausch folgt also ganz der *Hofmeister'schen* lyotropen Reihe, nur der Wasserstoff steht an der unrichtigen Stelle. Wasserstoff zeigt, wie so häufig, auch hier ein abnormes

5) Die Eintauschkonstanten sind berechnet nach der Formel  $y = k \left( \frac{c}{a-c} \right)^{\frac{1}{p}}$ , wobei  $y$  = umgetauschte Menge auf 1 g Permutit in 100 cm<sup>3</sup>,  $c$  = Konzentration des Ions auf 1 g Permutit in Milliäquivalenten nach Einstellung des Gleichgewichtes,  $a$  = Anfangskonzentration auf 1 g Permutit in Milliäquivalenten,  $k$  = Umtauschkonstante,  $\frac{1}{p} = 0,273$  für Ammonpermutit und 0,550 für Kalziumpermutit sind (vergl. *H. Jenny*, Kationen- und Anionenumtausch an Permutitgrenzflächen, *Kolloidchem. Beihefte*, **23**, 428—472 (1927), speziell S. 446 u. ff.).

Verhalten. Jedenfalls ist sichergestellt, dass die Ionen im allgemeinen um so besser eintauschen, d. h. um so leichter in den äusseren Ionenschwarm eintreten, je weniger hydratisiert sie sind. Dass das auch für den Eintausch der zweiwertigen Ionen gilt, zeigt die nächste Tabelle:

Tabelle 6.

*Zunahme des Ioneneintausches in der lyotropen Reihe.*

Eintauschendes Ion	Eintauschkonstante $k^6)$ in Ammoniumpermutit
Mg	29,802
Ca	48,128
Sr	49,882
Ba	69,137

Auch für die zweiwertigen Ionen zeigt sich, dass der Eintausch um so besser ist, je weniger hydratisiert die Ionen sind.

Man kann noch weiter gehen und kann ein *empirisches Gesetz* für den Zusammenhang zwischen Eintauschkonstante und wahren Ionenvolumen aufstellen. Der Eintausch ist um so stärker, je grösser das wahre Ionenvolumen bei gleicher Wertigkeit und damit je kleiner die Hydratationshülle ist. Wenn wir das wahre Ionenvolumen mit  $I$ , die Eintauschkonstante mit  $k$  bezeichnen, gilt:

$$k = a \cdot I, \text{ wobei } a = 1,775 \text{ ist.}$$

Die nächste Tabelle (7) zeigt die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung:

Tabelle 7.

*Proportionalität zwischen Eintauschkonstante und wahren Ionenvolumen.*

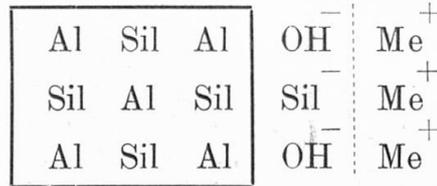
Eintauschendes Ion	Ionenvolumen $I$ $\text{cm}^3$	Eintauschkonstante	
		beobachtet $k$	berechnet $k$
Li	8,77	15,56	15,21
Na	14,52	25,76	29,46
K	25,40	45,07	45,07
Rb	29,58	52,50	56,74
Cs	34,77	61,70	57,98

Man kann dieselbe Beziehung auch für die zweiwertigen Ionen anwenden, wie gezeigt ist.

Im allgemeinen wird ein Ion, das schlecht eintauscht, gut austauschen und umgekehrt. Für die einwertigen Kationen ist das vollkommen richtig. Für die zweiwertigen Kationen ergibt sich aber eine Komplikation. Diese Ionen tauschen in der Reihe Mg, Ca, Sr, Ba immer besser ein; sie tauschen aber in der gleichen Reihe auch besser aus, wenn man von

<sup>6)</sup> Nach *H. Jenny*, Kolloidchemische Beihefte, **23**, 428—472 (1927), speziell S. 446.  
Die Gleichung war:  $y = k \cdot \left(\frac{c}{a-c}\right)^{0,088}$ .

reinen Mg-, Ca-, Sr- und Ba-Austauschgelen ausgeht. Wir konnten zeigen, dass die Anomalie mit dem Aufbau der Mizelle zusammenhängt. Es lässt sich beweisen, dass am Aufbau der Mizelle in der Innenschicht Hydroxylionen beteiligt sind, etwa so:



Dann werden neben den Hydratationserscheinungen, die unabhängig von der Natur der Innenschicht das Eintreten in den Aussenschwamm verursachen, auch noch Wechselkräfte zwischen Innen- und Aussenschwamm vorhanden sein, falls das eintauschende Ion in den Aussenschwamm eingetreten ist. Diese Kräfte zwischen den Ionenschwämmen sind um so grösser, je geringer die Löslichkeit der aus den beiden Ionen entstehenden Verbindungen ist. Da nun  $Mg(OH)_2$  unlöslicher als  $Ca(OH)_2$ , dieses wieder schwerer löslich als  $Sr(OH)_2$  und  $Ba(OH)_2$  ist, so wird die Entfernung aus dem Aussenschwamm, also der Austausch, ceteris paribus um so schwerer erfolgen, je unlöslicher das Hydroxyd ist. Es wird demnach Mg aus Magnesiumpermutit schwerer ausgetauscht werden als Kalzium aus Kalziumpermutit oder Barium aus Bariumpermutit. Die Richtigkeit dieser Aussage wird durch die folgende, aus dem grossen Versuchsmaterial herausgegriffene Uebersicht bewiesen:

*Tabelle 8.*

*Zunahme der Haftfestigkeit der Erdalkalikationen.*

Eintausch von Kalium in Erdalkalipermutite.

	Eintauschkonstante $k^7)$
Mg Permutit	6,671
Ca Permutit	8,896
Ba Permutit	9,896

Die Konstante des Eintausches von Kalium in Mg-Permutit ist kleiner als z. B. die Konstante des Kaliumeintausches in Bariumpermutit, ein Beweis dafür, dass Mg im Magnesiumpermutit fester haftet als Ba im Bariumpermutit.

**h) Einfluss des Ionenumtausches auf Wassergehalt und Viskosität.**

Wenn die Betrachtungen über Hydratation, wie sie hier vorgetragen wurden, richtig sind, müssen die Lithiumpermutite mehr Wasser anziehen als die Natriumpermutite usw.

<sup>7)</sup> Die Eintauschkonstanten  $k$  sind bezeichnet nach der Gleichung:  $y = k \cdot \left(\frac{c}{a-c}\right)^{0,598}$ .

Schon *H. Jenny* stellte fest, dass die Permutite bei ganz gleichmässiger Vorbehandlung folgende Wassergehalte hatten:

Tabelle 9.

*Wassergehalte der verschiedenen Permutite unter den gleichen Bedingungen.*

Wasserstoffpermutit . . .	71,60 0/0
Lithiumpermutit . . .	60,64 0/0
Natriumpermutit . . .	57,50 0/0
Kaliumpermutit . . .	53,48 0/0
Magnesiumpermutit . . .	57,84 0/0 (?)
Kalziumpermutit . . .	58,57 0/0
Bariumpermutit . . .	52,74 0/0

Je hydratisierter die Kationen sind, desto höher ist auch der Wassergehalt der Austauschgele. Es lässt sich hieraus berechnen, dass die Ionenkonzentration im Ionenschwarm etwa 3,2 — bis 4,7 — normal ist. Man hat diese Untersuchungen an verschiedenen Stellen nachgeprüft (*Sante Mattson*, ferner *H. B. Oakley*).

Tabelle 10.

*Wasserabsorption von 100 Gramm bei 100° getrocknetem Ton (schwerer Cotton soil) in Verbindung mit einigen anderen Eigenschaften nach H. B. Oakley<sup>8)</sup>.*

Kation im Ton	Wasser, absorbiert aus $\frac{n}{10}$ Chloridlösung	Plastizitätszahl	Relative Festigkeit
Li	46,5 0/0	82	92
Na	34,7 0/0	60	85
NH <sub>4</sub>	15,4 0/0	22	6
K	15,1 0/0	22	1
Mg	17,4 0/0	56	82
Ca	16,8 0/0	42	57

Die Wasserabsorption wurde durch Feststellung der sogenannten negativen Absorption, die auf einer Bestimmung der Wassersorption mit Hilfe des Chlorgehaltes der Lösung beruht, ermittelt (*Mc. Bain*, ferner *Gaunt* und *Francis*, *Trans. Faraday Society* 24, 32 (1928)). Es wurden 5 Gramm Ton auf 10 cm<sup>3</sup> Lösung verwendet. Die Plastizitätszahl wurde nach *Atterberg* bestimmt; die relative Festigkeit war durch Wägung des nicht zerteilten Materials nach einer bestimmten Schüttelzeit gemessen worden.

Die Zahlen zeigen, dass die Ionenhydratation in ganz bestimmten Beziehungen zu den Toneigenschaften steht.

<sup>8)</sup> *H. B. Oakley*, *Nature*, vol. 123, No. 3106, p. 714. Der schwere Cotton soil enthielt 80 0/0 Ton.

Im Laboratorium des Referenten wurden von Herrn Dr. *Gallay*<sup>9)</sup> die Beziehungen der *Viskosität* von verschiedenen Tonen gemessen.

*Tabelle 11.*

*Vergleich der Viskositäten von Kalium- und Natriumton, mit verschiedenen Elektrolyten versetzt.*

Elektrolyt	Maximale Durchlaufzeit in Sekunden mit $\frac{n}{50}$ Lösungen <sup>10)</sup>	
	Kaliumton	Natriumton
CsCl	581,6	$\infty$
RbCl	121,6	1926,8
KCl	84,0	1488,5
NH <sub>4</sub> Cl	79,1	1308,7
NaCl	55,3	526,8
LiCl	49,2	377,4

Man sieht, dass die Viskositäten in allen Fällen bei Natriumton höher sind als bei Kaliumton, was mit der Hydratationsanschauung in bestem Einklang steht. Die abnehmenden Zahlen der Viskositäten in den Vertikalreihen zeigen, dass die Koagulation vom Cs zum Li schwächer wird.

### i) Dehydratisierung der Ionen.

Eine wichtige Konsequenz ergibt sich noch aus der hier vorgetragenen Anschauung, dass die Ionen um so stärker in den Ionenschwarm eintreten, je dehydratisierter sie sind. Man kann Ionen dehydratisieren, zum Beispiel indem man Alkohol zum Dispersionsmittel zubringt. *H. Kruyt* hat ja in einer grossen Reihe von Arbeiten untersucht, wie die Dehydratisierung auf sogenannte lyophile Kolloide wirkt. Hier soll gezeigt werden, dass tatsächlich das Hydratationsverhalten die Ursache für den verschiedenen Ionenumtausch ist und dass die Umtauschvorgänge einander ähnlicher und von der Natur des Ions unabhängig werden, wenn man die Ionen dehydratisiert. Der Referent hat solche Versuche in Gemeinschaft mit *M. Souviron*<sup>10)</sup> durchgeführt. Die nächste Tabelle (12) bringt die Ergebnisse:

*Tabelle 12.*

*Eintausch von Ionen, die dehydratisiert werden, in Kalziumpermutit.*

(1 Gramm Kalziumpermutit + 3,45 Milliäq. NaCl, resp. CsCl)

Alkoholgehalt (Gramm Alkohol in 100 g Mischung)	Eintausch in Milliäq.		Differenz Caesium mehr als Natrium
	Natrium	Caesium	
0	0,64	0,98	53 0/0
20	0,76	1,04	37 0/0
40	0,99	1,10	11 0/0
60	1,06	1,18	11 0/0
80	1,23	1,25	2 0/0

<sup>9)</sup> *René Gallay*, Beitrag zur Kenntnis der Tonkoagulation, Kolloidchemische Beihfte, **21**, 431—489 (1925).

<sup>10)</sup> Es wurde die Durchlaufzeit im Ostwald'schen Viskosimeter gemessen.

<sup>11)</sup> *G. Wiegner* und *H. Jenny*, Ueber Basenaustausch an Permutiten (Kationenumtausch an Eugelen), Kolloid-Zeitschrift, **42**, 268—279 (1927).

Man sieht aus der letzten Vertikalspalte, dass in reinem Wasser vom Caesium 53% mehr eingetauscht werden als vom Natrium, weil Caesium viel stärker dehydratisiert ist als Natrium. Durch Alkohol werden die Ionen dehydratisiert, dem hydratisierten Natrium wird mehr Wasser entzogen als dem weniger hydratisierten Caesium. *Beide Ionen werden einander ähnlicher.* Es ergibt sich, dass die Differenz des Eintausches nach Zusatz von 80% Alkohol nur noch 2% beträgt, gegenüber 53% im reinen Wasser.

Das steht vollkommen in Uebereinstimmung damit, dass das Hydrationsverhalten der Ionen mitbestimmend für ihre Eintauschfähigkeit ist.

### k) Die Porengrösse der Permutite und Tone.

Man könnte sich nun fragen, wie gross die *Poren* im Permutit, also im künstlichen Austauschgele, sind. Es lässt sich zeigen, dass diese Porengrösse relativ klein ist. Der Referent konnte zusammen mit *K. W. Müller* feststellen, dass Zuckermoleküle bereits nicht mehr in die Poren eindringen können, ebensowenig Methylenblaumoleküle. Zusammen mit Herrn *E. W. Russel* wurde festgestellt, dass der Eintausch schon in der Reihe Ammoniumchlorid, Mono-, Di-, Tri-Methylammoniumchlorid stark abnimmt, wie die nächsten Zahlen ausweisen:

Tabelle 13.

*Eintausch von grossen Ionen in Kalziumpermutit.*

$$\text{Gleichung } ^1): y = k \cdot \left(\frac{c}{a-c}\right)^{\frac{1}{p}}$$

Eintauschendes Kation	Umtauschkonstante k	Exponent $\frac{1}{p}$
NH <sub>4</sub>	16,50	0,444
NH <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )	4,16	0,446
NH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,97	0,532
NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,85	0,442

Man sieht aus der zweiten Vertikalspalte, dass Trimethylammoniumchlorid bereits 8-mal schlechter gegen Kalzium umtauscht als Ammoniumchlorid. Die Dissoziation der Salze ist nicht sehr verschieden. Die Hydratation ist beim Ammonchlorid wahrscheinlich eher grösser als beim Trimethylammoniumchlorid. Es sollte also das Trimethylammoniumchlorid besser eintauschen als das Ammoniumchlorid. Wenn das nicht der Fall ist, liegt es wahrscheinlich daran, dass die Innenporen des Permutits so eng werden, dass Trimethylammoniumchlorid nicht eindringen kann. Nach *V. M. Goldschmidt*<sup>12)</sup> kann man die Differenz zwischen dem Durchmesser des Ammoniumradikals und Caesiumatoms mit 0,24 Å ansetzen (Cs = 3,10 Å, NH<sub>4</sub> = 2,86 Å). Berechnet man aus dem Molekularrefrak-

<sup>12)</sup> *V. M. Goldschmidt*, Berichte der deutsch. chem. Gesellsch., 60. Jahrg., Nr. 5, S. 1263—1296 (1927).

tionen die Differenz zwischen Ammonium und Trimethylammonium, so findet man etwa  $1 \text{ \AA}$ . Es ist also begreiflich, dass Caesiumion, das weniger hydratisiert ist wie  $\text{NH}_4$ -Ion, stark eingetauscht werden kann, wenn die Poren dafür noch zugänglich sind, dass dagegen Trimethylammonium bereits zu gross ist. Schon beim Monomethylammonium merkt man deutlich, dass der Austausch zurückgeht. Monomethylammonium hätte einen etwa um  $0,42 \text{ \AA}$  grösseren Durchmesser als Ammonium. Auch hier könnte man verstehen, dass der Austausch bereits erschwert wäre, wenn die Porengrösse der Kapillaren bei etwa  $3 \text{ \AA}$ -Einheiten läge. Zuckermoleküle haben Durchmesser von etwa  $5 \text{ \AA}$ -Einheiten. Sie können nicht mehr eindringen. Wir kommen also zum Resultat, dass die Porengrössen eines Permutits bei  $3$  bis  $5 \text{ \AA}$ -Einheiten liegen. Sie sind sehr fein. Die Durchmesser von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (rhomboedrisch) wurden von *E. A. Harrington*<sup>13)</sup> zu  $5,13 \text{ \AA}$ , die von  $\text{SiO}_2$  (hexagonal) zu  $4,90 \text{ \AA}$  bestimmt. Man sieht, dass die Innendispersitäten von der Grössenordnung der Moleküle sind, deshalb hat der Referent diese maximaldispersen Austauschgele als Eugele bezeichnet.

Wir sind bisher noch nicht sicher, wie fein die Dispersitäten beim natürlichen Tone sind. Wir haben Andeutungen dafür, dass der Unterschied zwischen künstlichem Austauschgel und natürlichem Tone vor allem darin liegt, dass der Ton im wesentlichen aus leicht zugänglichen Primärultramikronen besteht, während der Permutit sein besonders grosses Umtauschvermögen den inneren Oberflächen verdankt. Auf diesem Gebiete muss noch weitere Arbeit geleistet werden.

#### **l) Unterschied von Ton und Kaolin beim Umtausch.**

Es sei noch ein Wort vorgebracht über die Unterschiede, die zwischen *Tonen* und *Kaolinen* bestehen. Meistens findet man bei den Untersuchungen, dass Kaoline sehr stark verminderte Umtauschfähigkeit, verglichen mit Tonen, haben. Wir glauben dieses Verhalten damit erklären zu können, dass mit zunehmendem Al-Gehalt die Teilnahme der OH-Ionen im inneren Ionenschwarm zunimmt und dass dadurch die Haftfestigkeit der äusseren umtauschfähigen Ionen steigt.

#### **m) Totalabsorption von Hydroxyden.**

Bereits *Thomas Way* hat die Frage diskutiert, ob eine sogenannte *Totalabsorption* von Hydroxyden an Tonen stattfindet. Wir sind der Meinung, dass die Totalabsorption eine geringere Rolle spielt, als man gewöhnlich annimmt. Sehr häufig wird das Verschwinden von Natronlauge, Ammonhydroxyd etc. damit zu erklären sein, dass Wasserstoffionen im Austauschgele durch (OH)-Ionen neutralisiert werden und dass das

<sup>13)</sup> *A. E. Harrington*, *American Journ. Science* (5), **13**, 467—479 (1927).

Kation des Hydroxyls an die Stelle des Wasserstoffs tritt. Sind die Ionenschalen um die Ultramikronen ausgebildet und hat sich das zugehörige maximale Potential eingestellt, so ist die Besetzung des Innenschwarmes vollständig und die OH-Aufnahme im Innenschwarme nimmt nur noch kleine Beträge an, die allerdings nachweisbar sind, wie *P. Tuorila*<sup>14)</sup> in unserem Laboratorium feststellte. Bei den gewöhnlich verwendeten Permutiten spielt die Totalabsorption der Hydroxyde eine zu vernachlässigende Rolle, wie der nächste Versuch von *V. Georgescu* aus unserem Laboratorium zeigt: Es wurden Natriumpermutit mit KCl und K(OH) und Kaliumpermutit mit NaCl und Na(OH) behandelt. In beiden Fällen wurden Kalium und Natrium vollkommen äquivalent miteinander ausgetauscht, und es verschwanden weder Kali- noch Natronlauge durch Totaladsorption.

Tabelle 14.

*Umtausch mit Chloriden und Hydroxyden.*

					Eingetaushtes	Ausgetaushtes
					Kalium	Natrium
					Milliäquival.	Milliäquival.
1 g	Natriumpermutit	und	100 cm <sup>3</sup>	$\frac{n}{10}$ KCl	2,92	2,88
1 g	»	»	100 »	$\frac{n}{20}$ KCl	2,31	2,37
1 g	»	»	100 »	$\frac{n}{10}$ KOH	2,64	2,70
1 g	»	»	100 »	$\frac{n}{20}$ KOH	2,13	2,17
					Eingetaushtes	Ausgetaushtes
					Natrium	Kalium
					Milliäquival.	Milliäquival.
1 g	Kaliumpermutit	und	100 cm <sup>3</sup>	$\frac{n}{10}$ NaCl	1,91	1,89
1 g	»	»	100 »	$\frac{n}{20}$ NaCl	1,47	1,46
1 g	»	»	100 »	$\frac{n}{10}$ NaOH	1,88	1,86
1 g	»	»	100 »	$\frac{n}{20}$ NaOH	1,47	1,44

In keinem Falle ist mehr Kalium, resp. Natrium aus Hydroxyd infolge Totalabsorption *eingetauscht* worden, als *ausgetauscht* worden ist. Hier spielt die totale Adsorption der Hydroxyde keine wesentliche Rolle.

Unsere Vorstellung des Ionenumtausches geht also dahin, dass die Mizellen des Permutites oder Tones die Träger des Ionenumtausches sind, und zwar sind es die Ionen des Aussenschwarmes, die umgetauscht werden. Die Ionen des Innenschwarmes sind nicht umtauschfähig, da Nebervalenzkräfte, Gitterkräfte etc. diese Ionen festhalten. Der Umtausch wird bei völlig dissoziierten Neutralsalzen durch die Verschiedenheit in der Ionenhydratation bedingt.

<sup>14)</sup> *P. Tuorila*, Ueber Beziehungen zwischen Koagulation, elektrokinetischen Wanderungsgeschwindigkeiten, Ionenhydratation und chemischer Beeinflussung. Kolloidchemische Beihefte, 27, 46—188, speziell 148 ff. (1928).

### n) Nachweis der Ionen im Bodenkörper.

Es sollten also die Kalium-, Natrium-, Kalziumatome des Permutites und des Tones *tatsächlich als Ionen* im Bodenkörper ganz oder teilweise vorhanden sein. Dass der Permutit Ionen enthält, hat seinerzeit bereits *E. Ramann* aus seinen Umtauschversuchen gefolgert. *A. Günther-Schulze*<sup>15)</sup> und neuerdings *H. Kappen*<sup>16)</sup> haben aus Leitfähigkeitsversuchen geschlossen, dass Ionen am festen Bodenkörper vorhanden sein müssen. *O. Weigel*<sup>17)</sup> hat die Elektrizitätsleitung in den Zeolithen gemessen. Alle diese Untersuchungen machen es wahrscheinlich, dass Ionen auch im Permutit und Zeolith anzunehmen sind. Den direkten Nachweis von Ionen, die am Ton sitzen, konnten wir durch Studium des sogenannten Suspensionseffektes erbringen. Es liess sich durch elektrische Messung der Wasserstoffionen an festen Bodenteilchen der Nachweis erbringen, dass Wasserstoffionen im Aussenschwärm um ein suspendiertes Teilchen gemessen werden können, dass diese Ionen umgetauscht werden und dass der Wasserstoffioneneffekt nach dem Umtausch schwächer wird. Das ist ein unmittelbarer Nachweis der Ionen an festen Körpern. Wir haben diese Ionen als Schwärmionen bezeichnet.

### o) Zusammenfassung.

Bereits *Thomas Way* zeigte, dass der Ionenumtausch an Tonen gewisse Merkwürdigkeiten bot, die man nach dem damaligen Stande der Chemie nicht erklären konnte. Heute wissen wir, dass es die Eigenschaften der dispersen Systeme waren, die die beobachteten Eigentümlichkeiten bedingten.

Die merkwürdige Konzentrationsabhängigkeit, die beim Basenaustausch beobachtet wurde, ist dieselbe Abhängigkeit, wie sie bei Absorptionsreaktionen in kolloiden Systemen stets festgestellt wird. Die austauschfähigen Permutite und Tone sind Mizellen, die aus einem Ultramikron, einer Innenschale von Anionen und einem Aussenschwarme von Kationen bestehen. Das Ultramikron enthält Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd in wechselnden Verhältnissen. Je mehr Kieselsäure darin vorhanden ist, desto stärker ist bis zu einem bestimmten Maximum der Basenaustausch, da dann die Innenschale vorwiegend aus Kieselsäureanionen besteht, von denen die Kationen leichter im Aussenschwarme abdissoziieren als von den OH-Ionen der Innenschale, die an das Al-Atom des Ultramikrons gebunden sind. Der festhaftenden Innenschale gegenüber befindet sich der Kationenaussenschwärm, der um so stärker an

<sup>15)</sup> *A. Günther-Schulze*, Zeitschr. f. Physikal. Chemie, **89**, 168 (1914); Zeitschr. f. Elektrochemie, **25**, 330 (1919), **26**, 472—480 (1920); **27**, 292—293 (1921).

<sup>16)</sup> *H. Kappen*, Die Bodenazidität nach agrikulturchemischen Gesichtspunkten dargestellt. Verlag Julius Springer, Berlin 1929, S. 129.

<sup>17)</sup> *O. Weigel*, Zeitschr. für Kristallographie etc., **58**, 183—202 (1923).

den Innenschwarm angezogen wird, je dehydratisierter und hochwertiger diese Kationen sind. Mit steigendem Atomvolumen der Kationen steigt die Dehydratisierung, deshalb werden die Ionen um so besser eintauschen, je grösser ihr Atomgewicht bei gleicher Wertigkeit ist. Zweiwertige Ionen tauschen natürlich besser ein als einwertige bei vergleichbarer Hydratation. Der Austausch der Ionen hängt ausser von ihrer Hydratation auch von den Anziehungskräften zwischen Innen- und Aussenschwarm ab. Da OH-Ionen der Innenschale mit Mg unlöslichere Verbindungen bilden als mit Ca, Sr oder Ba, tauscht Mg am schwächsten aus, obwohl es infolge seiner hohen Hydratation auch schlecht eintauscht. Barium tauscht in der Reihe der zweiwertigen Ionen am besten aus und am besten ein.

Der Ionenumtausch bestimmt die elektrischen Potentiale der Mizellen und damit ihr Koagulationsverhalten. Der Wassergehalt und die Viskosität, ferner die Plastizität und die Festigkeit des Tones stehen im Zusammenhang mit der Ionenhydratation der in den Schwärmen befindlichen Ionen. Die Dispersitäten sind äusserst fein, sie werden für den Permutit auf 3 bis 5 Å geschätzt. Man kann beim Suspensionseffekt direkt das Vorhandensein der Ionen nachweisen, die an das Ultramikron gebunden und umtauschfähig sind.

Wenn den früheren Chemikern die seltsamen Beobachtungen von *John Thomas Way* über die merkwürdige Löslichkeit der Bodenkörper, die Ionenreihen, die hohen Geschwindigkeiten der Basenaustauschreaktion, den negativen Temperatureinfluss zunächst unverständlich blieben, so hat später gerade die nähere Untersuchung dieser Abnormitäten zum tieferen Eindringen in den kolloiden Reaktionsmechanismus geführt. Wie immer sind nun auch hier wieder eine ganze Reihe von neuen Problemen aufgetaucht. Eines der wichtigsten ist, den topochemischen Reaktionsverlauf bei den hohen Ionenkonzentrationen in den Ionenschwärmen genauer quantitativ zu studieren. Ein solches Studium würde für die Gesamtheit der kolloidchemischen Reaktionen grundlegend sein.

\* \* \*

In souveräner Meisterung des Stoffes hat es der Vortragende verstanden, denselben auch einem Auditorium nahezubringen, welches wohl in der Mehrheit dem Arbeitsfeld des Referenten ferne steht.

*J. Werder*-Bern berichtet nun über die diesjährige *Versammlung* des «Vereins deutscher Nahrungsmittelchemiker» in Baden-Baden, an welcher er als Vertreter des Eidg. Gesundheitsamtes und die Herren *Waser* und *v. Weber* als Delegierte unseres Vereins teilgenommen hatten.

### Beurteilungsnormen für Mineralwässer, Limonaden und Limonadensirupe.

Referent hat auf eine an das Eidg. Gesundheitsamt ergangene Einladung des Vereins deutscher Nahrungsmittelchemiker an dessen 28. Hauptversammlung am 11. bis 13. Mai in Baden-Baden zusammen mit 2 Vertretern des Schweiz. Vereins analytischer Chemiker teilgenommen. Nach gebührender Verdankung der ausserordentlich freundlichen Aufnahme, die die Schweizerdelegation auch diesmal bei ihren deutschen Kollegen gefunden hat, gibt der Vortragende eine Uebersicht über die Vorträge, die an dieser von ca. 180 Mitglieder aus allen Teilen Deutschlands besuchten, arbeitsreichen Tagung gehalten worden sind.

Von besonderem Interesse waren für die Schweizerdelegation mit Rücksicht auf die im Gange befindliche Revision des Lebensmittelbuches und die von Zürich ausgegangene Anregung zur Normierung der Begriffe nikotinfrei und nikotinarm für Tabak und Tabakerzeugnisse, die im Beisein von Vertretern der betreffenden Industrien geführten Verhandlungen über die Beurteilung der Mineralwässer und Brauselimonaden einerseits und des Nikotingehaltes von Tabak andererseits, Fragen, die den Verein deutscher Nahrungsmittelchemiker zum Teil schon seit Jahren beschäftigten und die nun unter der kundigen Leitung der betreffenden Referenten dem Abschluss entgegengebracht werden konnten. Die anlässlich der Versammlung bereinigten Leitsätze für die Beurteilung der erwähnten Nahrungs- bzw. Genussmittel werden eine wertvolle Grundlage für die bei uns zu erwartenden Diskussionen über diese Fragen abgeben. Denn die gegenwärtig in der Schweiz geltenden Vorschriften der Lebensmittelverordnung und des Lebensmittelbuches über Mineralwasser bedürfen dringend einer Neuordnung, bzw. Ergänzung und zwar in erster Linie durch Aufnahme einer Definition der Begriffe «Natürliches und künstliches Mineralwasser», im weitern von Vorschriften darüber, ob und nach welchen Veränderungen ein natürliches Mineralwasser noch als natürlich bezeichnet werden darf und schliesslich, wie derartige, veränderte Mineralwasser im Verkehr bezeichnet werden sollen. Diese Vorschriften werden mit den Interessenten besprochen werden müssen. Vorerst handelt es sich darum, eine Diskussionsgrundlage zu schaffen, die in den sog. Nauheimer Beschlüssen von 1911, in den Beschlüssen des Bundes deutscher Nahrungsmittelfabrikanten vom Jahre 1926 in Nürnberg und in den vom Verein deutscher Nahrungsmittelchemiker im Einvernehmen mit dem Reichsverbande deutscher Mineralwasserfabrikanten und deutscher Mineralbrunnen für die Versammlung in Baden-Baden vorbereiteten Leitsätzen zu finden ist.

Darnach sind unter Mineralwässern im Sinne von Handel und Verkehr solche natürliche Wässer zu verstehen, die nach Art und Menge der darin enthaltenen Salze oder Gase, oder nach ihrer Temperatur sich vom gewöhnlichen Trinkwasser unterscheiden. Von der Anforderung einer

bestimmten medizinischen Wirkung (Heilwirkung) wird also bei diesen Vorschlägen abgesehen, dies im Gegensatz zu der Definition, welche die Kommission für die Neubearbeitung des Abschnittes XVI des Lebensmittelbuches für Mineralwasser in das Schweizerische Lebensmittelbuch vorgeschlagen hat.

Was die Anforderungen bezüglich der Mindestwerte an Salzen oder Gasen anbetrifft, die ein als Mineralwasser zu bezeichnendes Wasser enthalten sollen, so decken sich diese Werte ungefähr mit den in Nauheim gefassten Beschlüssen und mit den von der Lebensmittelbuch-Kommission für unsere Verhältnisse aufgestellten Normen.

Die Bezeichnung Mineralwasser oder natürliches Mineralwasser darf nach den deutschen Leitsätzen nur angewendet werden für Wässer, die ohne jede Veränderung des Quellcharakters, gleichgültig ob dieselbe über oder unter Tage vorgenommen worden ist, dem Verbraucher zugeführt werden. Nicht als Veränderung wird die Verwendung von reiner Kohlensäure angesehen, sofern diese lediglich zur Verdrängung der Luft aus den Füllgefäßen dient. Ebenfalls als natürliche Mineralwässer gelten Thermalwässer, sofern sie bei der Förderung oder beim Zutagetreten eine dauernde Mindesttemperatur von 20° C. besitzen und an ihnen keine willkürliche Veränderung vorgenommen wird. Die Bezeichnung «Säuerling, Sauerbrunnen» oder gleichsinnige Bezeichnungen dürfen verwendet werden für ein natürliches Mineralwasser, das mindestens 1 g CO<sub>2</sub> im kg enthält. Die Bezeichnung «Sprudel» ist vorbehalten für ein natürliches, aus dem Boden hervorsprudelndes und unter erheblichem Kohlensäuredruck zutage tretendes Mineralwasser, und zwar auch dann, wenn infolge Enteisenung die Kohlensäure verloren ging und durch künstliche CO<sub>2</sub> ersetzt worden ist. Immerhin müssen sowohl der Kohlensäurezusatz als die Enteisenung deklariert werden.

Weitere in den Leitsätzen enthaltene Vorschriften beziehen sich auf die Herkunftsbezeichnung der Quelle, die stets nach dem Ursprungsort zu erfolgen hat.

Nicht ganz abgeklärt wurde die Frage des Hinweises auf eine Radioaktivität. Solchen Wässern kommt eventuell eine Heilwirkung zu, so dass sie nicht mehr den Vorschriften der Lebensmittel-, sondern vielmehr der Heilmittelgesetzgebung unterliegen. In den Leitsätzen wurde vorgeschlagen, den Hinweis auf Radioaktivität nur solchen Wässern zuzubilligen, deren Aktivität auf einem Gehalt an fixem Radiumsalz, nicht aber nur an Emanation beruht, während nach den Vorschlägen unserer Lebensmittelbuch-Kommission ein Wasser als radioaktiv bezeichnet werden darf, für das eine stärkere als 5 M. E. entsprechend 20 Eman betragende Radioaktivität bewiesen ist.

Als selbstverständlich enthalten auch die deutschen Leitsätze die Anforderung, dass Mineralwässer und Mineralquellen in gesundheitlicher

Beziehung nach Beschaffenheit und Ursprung nicht zu beanstanden sind. Weiter ist die Vorschrift aufgenommen worden, dass wenigstens einmal im Jahre eine Kontrolluntersuchung vorzunehmen sei.

Etwa veröffentlichte Analysen müssen klar zum Ausdruck bringen, ob das Wasser der Quelle unverändert oder mit Zusätzen oder mit Ausscheidungen zur Untersuchung gelangte. Aus den Analysen-Angaben, die in mg, bezogen auf 1 kg Wasser, auszudrücken sind, muss das Datum der Vornahme der Analyse ersichtlich sein.

Als *künstliche* Mineralwässer sind nach den deutschen Leitsätzen zu betrachten Erzeugnisse, die aus destilliertem Wasser, aus Trinkwasser, aus Gemischen dieser beiden und Mineralwasser oder unter Zusatz von natürlichen oder künstlichen Salzen oder Solen oder Gasen oder radioaktiven Stoffen oder durch Auslaugen eines Stoffes hergestellt worden sind. Solche Getränke müssen, falls sie Etiketten tragen, die für den Konsumenten deutliche Aufschrift «Künstliches Mineralwasser» tragen. Die gleiche Vorschrift gilt auch für alle sonstigen Ankündigungen.

Bezeichnungen wie «Mineralwasser aus der Mineralwasserfabrik von X» oder «Fachinger künstliches Mineralwasser», Bildzeichen und Bezeichnungen, welche die Verwendung eines natürlichen Mineralwassers andeuten, wie «Sprudel», «Mineralbrunnen», «Sauerbrunnen», «Säuerling», «Quelle», «Bronn», «Brunnen» etc. gelten als irreführend und sind nicht gestattet, desgleichen Phantasienamen, die an Bade- oder Brunnenorte anklingen wie «... hall» oder «... aris» etc.

Nicht als Herkunfts- sondern als Gattungsbezeichnung gelten die Worte «Selters», «Selter» und «Selterser».

Die Leitsätze enthalten ferner Vorschriften für das Abfüllen und für die Reinheit der zu verwendenden Salze usw.

#### *Leitsätze für die Beurteilung von Brauselimonaden und Brauselimonadensirupen.*

Von der vom Verein deutscher Nahrungsmittelchemiker bestellten Kommission und den Vertretern der Industrie sind im Dezember 1930 im weitem auch Leitsätze für die Beurteilung von Brauselimonaden und Brauselimonadensirupen aufgestellt worden. Wie man weiss, ist der Begriff Limonade, der auch in der eidg. Lebensmittelverordnung für gesüsste, mit Fruchtsäften oder mit Fruchtessenzen hergestellte Getränke vorgeschrieben ist, mit der Zeit aus dem Verkehr fast vollständig verschwunden. Unsere Limonadefabrikanten und die Hersteller von limonadeähnlichen Erzeugnissen, die in einer wohl als Ueberfluss zu bezeichnenden Mannigfaltigkeit auf dem Markte erschienen sind, bevorzugen statt des Ausdruckes Limonade die Bezeichnung «alkoholfreies Tafelgetränk». Gegen diese letztere Bezeichnung ist weder vom Standpunkte der Lebensmittelgesetzgebung noch von demjenigen des Konsumenten etwas einzuwenden. Denn schliesslich ist ja jedes Getränk, das auf den Tisch kommt, ein Tafelgetränk.

Die deutschen Leitsätze behalten indessen den Ausdruck Limonade bei und unterscheiden zwischen Obst- bzw. Fruchtbrauselimonaden, Brauselimonaden mit Fruchtroma und künstlichen Brauselimonaden. Unter diese letztere Kategorie fallen Erzeugnisse, deren Aroma nicht ausschliesslich natürlichen, sondern ganz oder teilweise künstlichen Ursprungs ist. In der Schweiz hat man bekanntlich davon abgesehen, zwischen der Aromatisierung mit natürlichen und mit künstlichen Fruchtessenzen zu unterscheiden.

Aehnliche Bestimmungen wie für die Limonaden selber gelten für die Limonadensirupe insofern, als bei der Anwesenheit künstlicher Aromastoffe die Bezeichnung «Künstlicher Brauselimonaden- oder Limonadensirup» anzubringen ist. Phantasienamen für andere als Fruchtbrauselimonaden und für Brauselimonadensirupe, für letztere gleichgültig, ob sie mit natürlichen oder künstlichen Essenzen aromatisiert sind, dürfen keine Hinweise auf Pflanzen oder Pflanzenteile enthalten.

Gleich wie in der eidg. Lebensmittelverordnung müssen Kennzeichnungen hinsichtlich Brauselimonaden-*Pulver* und Brauselimonaden-*Tabletten* den an Limonaden gestellten Anforderungen entsprechen. Abbildungen von Pflanzen oder Pflanzenteilen sind verboten. Fallen gelassen wurden in diesem Zusammenhang die Anforderungen an die sog. Brauselimonadenbonbons, weil diese Erzeugnisse direkt genossen werden und für die Herstellung von Getränken nicht in Frage kommen.

Gleich wie bei uns darf bei Verwendung von Mineralwasser zur Herstellung von Limonaden der Hinweis auf die Verwendung von Mineralwasser gestattet werden.

Der Gehalt an Zucker muss bei den Brauselimonaden mindestens 7%, bei den Sirupen mindestens 60% betragen, während in der Schweiz die ursprünglich in der Verordnung enthaltene Anforderung bezüglich Gehalt der Limonaden an Zucker wieder fallen gelassen worden ist.

Die Verwendung von Stärkezucker und Stärkesirup für Fruchtbrauselimonaden wurde auch unter Deklaration nicht zugelassen. Verboten sollen ferner sein Schaummittel, abgesehen von geringen Mengen Eiweiss. Konservierungsmittel dürfen nur in dem Umfange vorhanden sein, wie er sich aus dem Gehalte an Fruchtsaft bzw. Fruchtsirup ergibt. Das ursprünglich in den Leitsätzen aufgestellte Verbot der Verwendung von künstlichem Süsstoff wurde während der Verhandlungen fallen gelassen. Erlaubt, aber deklarationspflichtig, ist die Verwendung von Farbstoffen für Obst- oder Fruchtlimonaden, von Sole bei Brauselimonaden in Menge von 1 g Solesalz auf 1 Liter des fertigen Getränkes und von Molken.

Die Leitsätze enthalten ferner Vorschriften über die Art der Kennzeichnung von Limonaden und Limonadensirupen. Dabei sind Bezeichnungen wie «natürlich», «naturrein» und ähnliche für Erzeugnisse, die Konservierungsmittel enthalten, nicht zulässig, eine Auffassung, die sich mit der in der Schweiz herrschenden durchaus deckt.

Die Vorschriften für die Reinheit der zu verwendenden Salze und Säuren geben zu keinen weiteren Bemerkungen Anlass.

Daran anschliessend referiert *J. Werder*-Bern über die in Deutschland beabsichtigte

### **Regelung des Nikotingehaltes in Tabak und Tabakerzeugnissen.**

Zur Beurteilung des Nikotingehaltes in Tabak und Tabakerzeugnissen führt der Referent, im Zusammenhang mit der Berichterstattung über die Verhandlungen des Vereins deutscher Nahrungsmittelchemiker in Baden-Baden 1931, folgendes aus:

Es kann nicht in meiner Aufgabe liegen, hier auf die Wirkungen des Tabakgenusses einzugehen. Soviel ist sicher, dass neben der angenehmen, nervenanregenden Wirkung auch Schädigungsmöglichkeiten bestehen, die zum überwiegenden Teile dem Nikotin, in geringerer Masse den übrigen Bestandteilen des Tabakes bzw. Tabakrauches, wie den Pyridinbasen, der Blausäure und dem Kohlenoxyd zuzuschreiben sind. Wohl alle Versuche, diese Schädigungsmöglichkeiten herabzusetzen, zielten deshalb auf die Verringerung des Gehaltes an Nikotin, und als Masstab für die grössere oder geringere Schädlichkeit von Tabak und Tabakerzeugnissen gilt wohl mit Recht ebenfalls ihr Gehalt an Nikotin, wenn auch die dem Raucher zugeführte Menge Nikotin stark von der Art des Rauchens abhängt.

Das in unserem nervenanspannenden und nervenzerreibenden Zeitalter erklärliche Verlangen, dem Tabakgenuss uneingeschränkt huldigen zu können, ohne die damit verbundenen, lästigen Nebenwirkungen mit in den Kauf nehmen zu müssen, hat auch bei uns einer steigenden Beliebtheit der als nikotinarm, nikotinunschädlich, entnikotiniert usw. angebotenen Tabakerzeugnisse gerufen. Unsere Lebensmittelverordnung hat aber bisher den Verkehr mit solchen Produkten und überhaupt mit Tabak und dessen Erzeugnissen nicht geregelt, im Gegensatz zum koffeinfreien Kaffee, unter welcher Bezeichnung ein Kaffee nur in den Verkehr gebracht werden darf, wenn ihm das Koffein durch besondere Behandlung bis auf mindestens 0,15% entzogen worden ist.

Die Schweiz wird sich einer Regelung des Verkehrs mit diesen als nikotinarm oder ähnlich bezeichneten Produkten kaum mehr entziehen können. Die gesetzlichen Grundlagen hierfür sind zweifellos vorhanden, gleichgültig, ob man Tabak und Tabakerzeugnisse zu den Genussmitteln oder zu den Verbrauchsgegenständen rechnen will.

Auch die Frage der Untersuchungsmethoden darf als geregelt bezeichnet werden, nachdem das von Pfyl und Schmitt im Reichgesundheitsamt ausgearbeitete Verfahren, das bekanntlich auf der Abscheidung des Nikotins in Form des Diprikates und nachfolgender Titration mit Lauge beruht, auf Grund der Nachprüfung von verschiedenster Seite sich in allen Teilen bewährt hat.

Ueber den Nikotingehalt verschiedener Tabaksorten und Tabakerzeugnisse besteht eine ansehnliche Literatur, über die anlässlich der 27. Hauptversammlung deutscher Nahrungsmittelchemiker in Goslar Dr. W. Petri-Koblenz eingehend, zum Teil auf Grund eigener Untersuchungen berichtet hat. Zur Untersuchung wurden auch als nikotinarm oder ähnlich bezeichnete Erzeugnisse herangezogen, wobei sich ergab, dass sich der Nikotingehalt solcher Produkte innerhalb folgender Grenzen bewegte:

Bei Tabaken . . . . .	0,36 bis 2,1 %
» Zigarren . . . . .	0,64 bis 1,8 %
» Zigarillos . . . . .	0,64 bis 1,7 %
» Zigaretten . . . . .	0,70 bis 1,7 %

Mit Ausnahme einer einzigen Marke hat also keines dieser Erzeugnisse Anspruch auf die Bezeichnung «nikotinarm» oder «nikotinfrei». Denn derartige Zahlen für den Nikotingehalt wurden auch bei nicht-behandelten Rauchwaren gefunden.

Anlässlich der Versammlung in Baden-Baden machte der Direktor des Tabak-Forschungsinstitutes in Forchheim-Karlsruhe, Dr. Paul Koenig, äusserst interessante Angaben über Versuche zur Züchtung natürlich nikotinfreier oder nikotinarmer Tabaksorten. Durch systematische Untersuchungen (4000 Analysen) von einer grossen Anzahl von Tabakpflanzen, herkommend aus allen Tabakländern, gelang es ihm, eine Anzahl von Individuen zu isolieren, die selbst nach einer 3-jährigen Nachzucht die natürliche Nikotinfreiheit (unter 0,08% Nikotin) bzw. mindestens natürliche Nikotinarmut (unter 0,2% Nikotingehalt) aufwiesen. Die Nikotinarmut der Tabake ist nach den Versuchsergebnissen vererblich. Uebrigens schwankt der Nikotingehalt in den Tabakpflanzen im Sinne der Zunahme von den untern nach den obern Blättern, steigert sich mit zunehmendem Alter bis zur Vollreife. Im allgemeinen haben die Gipfelblätter, die meist zu den vollwertigsten Zigaretten tabaken verwendet werden, den höchsten Nikotingehalt. Grosse Verschiedenheiten im Nikotingehalt der grünen Tabakblätter ergeben sich auch je nach Sorte, Düngung, Boden, Klima, Behandlung, Wasserzufuhr usw. Bei *Nicotiana Tabacum* schwankt der Nikotingehalt zwischen 0,0 bis 5%, während bei *Nicotiana rustica* im grünen Zustande Nikotingehalte bis zu 12% erzielt werden konnten. Derartige Sorten dürften sich also namentlich für die Herstellung von Nikotinextrakt eignen.

Eine künstliche *Erhöhung* des Nikotingehaltes der grünen Tabakpflanze ist möglich durch erhöhte Stickstoff- und Stallmistdüngung, namentlich in Verbindung mit Kochsalzzugabe zum Boden. Eine *Verringerung* des Nikotingehaltes kann erzielt werden durch künstliche Bewässerung, durch künstliches Beregnen, durch Beschattung, durch Ziehen in Gewächshäusern und durch enges Pflanzen.

Das Problem der Herstellung nikotinarmer bzw. nikotinfreier Tabake braucht also demnach nicht einzig auf chemischem Wege, sondern kann auch durch natürliche Züchtung gelöst werden. Für das Aroma und den Geschmack solcher Erzeugnisse scheint uns das von wesentlichem Vorteil zu sein, denn mit der Extraktion des Nikotins auf chemischem Wege ist doch notwendigerweise eine Beeinträchtigung des Tabakaromas zu befürchten, da das Extraktionsmittel kaum selektiv wirken und nur das Nikotin, nicht aber auch noch andere lösliche Stoffe, ausziehen wird, die das Aroma des Tabaks mitbedingen.

Was die Anforderungen bezüglich des Nikotingehalts von Tabakerzeugnissen betrifft, die als nikotinfrei bzw. nikotinarm angeboten werden wollen, so hat Dr. Petri 1930 in Goslar, entsprechend Äußerungen aus der Praxis, vorgeschlagen, den Nikotingehalt bei nikotinfreien Erzeugnissen auf 0,08% und bei nikotinarmer auf 0,2% festzusetzen. Es ergab sich indessen, namentlich nach Anhörung von Vertretern der Tabakverarbeitungsindustrie, dass diese Grenzzahlen einer nochmaligen Ueberprüfung bedurften. Die Ueberprüfung wurde einer besondern Kommission übertragen, die das Ergebnis ihrer Beratungen der Versammlung in Baden-Baden vorlegte. Nach eingehender Diskussion, an der auch die Interessenten zum Worte kamen, einigte man sich auf folgende Grenzzahlen:

Nikotinarmer Zigarren, Höchstgehalt an Nikotin . . . . .	0,8%
Nikotinarmer Zigaretten und Rauchtabelle . . . . .	0,5%
Nikotinfreie Erzeugnisse höchstens . . . . .	0,1%

Der Verein deutscher Nahrungsmittelchemiker hat also auf diesem, von uns noch zu bearbeitenden Gebiete schon sehr wertvolle Grundlagen geschaffen.

Eine Ueberprüfung auf die ihnen beigelegte Wirksamkeit werden auch Präparate bedürfen, die, wie das Nikoton, Bonikot etc. zur Verminderung des Nikotingehaltes im Tabakrauch angeboten werden. Die bisherigen Urteile über die Wirkung dieser Produkte, die man bekanntlich auf das Ende der Zigarre und der Zigarette auftupft, lauten recht verschieden. Nach einer privaten Mitteilung von Prof. Waser-Zürich soll das Betupfen von Zigarren oder Zigaretten mit dem als Nikoton bezeichneten Präparate den Nikotingehalt des Tabakrauches um 17% verringern. Wendete man statt Nikoton gewöhnliches Wasser an, so war eine Abnahme von 16% festzustellen, was nicht für eine besondere Wirkung dieser Präparate sprechen würde. Immerhin sind auch diese Versuche noch nicht als abgeschlossen zu betrachten. Der Vortragende stellt den Antrag, der Schweiz. Verein analytischer Chemiker möchte zur Aufstellung von Beurteilungsnormen für den Nikotingehalt von Tabak und Tabakerzeugnissen und für die Definition der Begriffe «nikotinfrei» und «nikotinarm» eine besondere Kommission bestellen.

Diesem Antrag wird in dem Sinne stattgegeben, dass der Vorstand in Verbindung mit dem Gesundheitsamt die Wahl der Kommission vornehmen wird.

Hierauf offeriert das Lokalkomitee eine Erfrischung, welche von den Damen des Gesundheitsamtes serviert wird.

Nach der Pause spricht *Th. v. Fellenberg*-Bern über:

**Mikrobestimmungen von Glycerin, 2,3-Butylenglycol und Milchsäure in Wein durch Verdampfen bezw. durch Dampfdestillation.**

(in diesen Mitteilungen, 22, 231 (1931) bereits erschienen.)

*G. Vegezzi*-Bern referiert nun

**Ueber den heutigen Stand in der Obstresterverwertung ohne äthylalkoholische Gärung.**

Das Referat folgt in einer späteren Nummer dieser Zeitschrift.

*A. Tschirch*-Bern demonstriert einen

**Mikropolarisationsapparat.**

Als letzter Redner spricht *H. Siegfried*-Zürich

**Ueber die Berechnung der Stammwürze bei der Bieranalyse.**

Einer der wichtigsten Faktoren bei der Bieranalyse ist die Berechnung der Stammwürze aus dem Alkohol- und Extraktgehalt des Bieres. Balling hat auf diesem Gebiete die ersten grundlegenden Arbeiten geschaffen, indem er erkannte, dass zwischen dem spezifischen Gewicht, dem wirklichen Extrakt- und dem Alkoholgehalt des Bieres, sowie dem Extraktgehalt der Anstellwürze festumgrenzte Beziehungen bestehen. Je mehr Extrakt einer Würze vergärt, desto grösser ist der Alkoholgehalt, umso geringer der Extraktgehalt des Bieres und umgekehrt je weniger Extrakt einer Würze vergärt, desto kleiner ist der Alkoholgehalt und umso grösser der Extraktgehalt des Bieres.

Ueber die Bestimmung der Stammwürze und deren Berechnung findet man in der Fachliteratur ausgedehnte Abhandlungen. In bezug auf die analytische Bestimmungsmethode der Stammwürze sind die meisten Autoren der gleichen Ansicht; die Berechnungsweisen derselben weichen jedoch mitunter recht stark voneinander ab. Unter den Berechnungen sind die nachfolgenden Formeln die Gebräuchlichsten:

$$1.) \text{ St. W.} = \frac{(A \cdot 2,0665 + n) \cdot 100}{1,0665 \cdot A + 100}$$

$$2.) \text{ St. W.} = 2 \cdot A + n + \text{Korrektur.}$$

$$3.) \text{ St. W.} = \frac{A}{b} + n.$$

$$4.) \text{ St. W.} = (2. A + n) - 0,0107. A ([2. A + n] - 6,24).$$

$$5.) \text{ St. W.} = 2. A + n.$$

(A = Alkoholgehalt in Gew.%, n = Extraktgehalt in Gew.%).

Nr. 1 ist die unveränderte von Balling aufgestellte Formel. Formel 2 und 3 wurden rechnerisch aus der Ballingformel von Doemens abgeleitet. Nr. 4 ist ebenfalls eine geschickte Ableitung der Ballingformel und wurde 1930 von Saar in der Chemikerzeitung veröffentlicht. Formel 5 ist die amtliche Berechnungsformel nach der in der Schweiz die Stammwürze berechnet werden muss.

Vorliegende Arbeit hat den Zweck an Hand von Versuchen die Genauigkeit obiger Formeln sowie einiger anderweitig in Gebrauch befindlicher Abänderungen zu prüfen und kam in der Versuchsstation schweiz. Brauereien zur Durchführung.

Im Jahre 1910 hat *Schönfeld*<sup>1)</sup> darauf hingewiesen, dass die Ballingformel bei der Berechnung der Stammwürze zu hohe Resultate ergibt. Schönfeld kommt in seiner Veröffentlichung zum Schlusse, dass Balling bei der Aufstellung seiner Formel einen zu grossen Hefefaktor genommen hat. Er änderte deshalb die ursprüngliche Ballingformel in der Weise ab, dass er für die Zahlen 2,0665 resp. 1,0665 die Faktoren 2,0145 resp. 1,0145 setzte. Im darauffolgenden Jahre hat der gleiche Autor<sup>2)</sup> seine Formel in der Art abgeändert, dass er für die Faktoren 2,0145 resp. 1,0145 die Faktoren 2,0195 resp. 1,0195 setzte. Auch *Doemens*<sup>3)</sup> kam in denselben Jahren ungefähr zu den gleichen Schlüssen wie Schönfeld. Doemens wies darauf hin, dass die gefundenen Stammwürzewerte um 0,15 bis 0,20% zu hoch ausfallen. Nach einer Publikation von *Doemens*<sup>4)</sup> aus dem Jahre 1919 reduziert sich dieser Fehler von 0,15 bis 0,20% in der Stammwürze auf 0,10 bis 0,15%. Für die Berechnung des Alkoholgehaltes benutzte Doemens in den Jahren 1910 und 1911 die Holzner-Tabellen, die bekanntlich für die Alkoholgehalte höhere Werte ergeben als die heute allgemein gültigen Tabellen der Normal-Eichungskommission.

Der einzige Fehler, den man der Ballingformel mit Sicherheit nachweisen kann ist der, dass man bei der Berechnung der Stammwürze an Hand seiner Formel mit 6 Stellen nach dem Komma rechnen muss. Dass Multiplikationen und Divisionen mit solch grossen Zahlen umständlich und zeitraubend sind, ist selbstverständlich.

1) Wochenschrift, 1910, S. 57.

2) » 1911, S. 209.

3) Zeitschr. fürs gesamte Brauwesen, 1910, S. 417; 1911, S. 369.

4) Brauer- und Hopfenzeitung, 1919, S. 813.

*Doemens*<sup>5)</sup> hat diesem Umstande Rechnung getragen und im Jahre 1922 eine Korrekturtabelle veröffentlicht, mit der sich die Stammwürzeberechnung höchst einfach gestaltet. Man geht dabei so vor, dass man zum doppelten Alkoholgehalt den wirklichen Extraktgehalt des Bieres addiert und die betreffende Korrektur in Rechnung bringt. Diese Korrekturen richten sich einerseits nach der Summe aus 2. Alkohol + Extrakt und andererseits nach dem Alkoholgehalt des betreffenden Bieres. Wie schon früher gesagt wurde, erfolgte die Berechnung der Korrekturfaktoren an Hand der Ballingformel und aus diesem Grunde ist leicht einzusehen, dass die Doemensformel  $2 \cdot A + n + \text{Korrektur}$  die gleichen Resultate ergeben muss wie die Ballingformel.

Die Formel  $\frac{A}{b} + n$  ist gegenüber der Formel von Balling ebenfalls eine Vereinfachung der Berechnungsweise, da man mit Hilfe von Tabellen die Stammwürze berechnen kann. Bei den Doemensformeln ist man also immer an Tabellen gebunden, für Analytiker, die nur hier und da Bieranalysen auszuführen haben, ist das sicherlich ein Nachteil. Diese Gründe veranlassten *Saar*<sup>6)</sup> eine Formel aufzustellen, die vollständig unabhängig von Tabellen ist. Die Saarformel enthält wie die Ballingformel zwei konstante Faktoren, die man leicht im Gedächtnis behalten kann, gegenüber der Ballingformel aber sind die zeitraubenden Divisionen ausgeschaltet und die Multiplikationen auf ein Minimum eingeschränkt.

Formel 5:  $2 \cdot A + n$  stellt wohl die einfachste Stammwürzeberechnungsformel dar. Vergleicht man diese Formel mit der Doemensformel  $2 \cdot A + n + \text{Korrektur}$  so ersieht man sofort, dass die Formel  $2 \cdot A + n$  nicht die gleichen Resultate ergeben kann wie die Doemensformel. Da aber auch  $\frac{A}{b} + n$  sowie die Saarformel aus der Ballingformel abgeleitet wurden, so steht die einfachste Formel  $2 \cdot A + n$  nicht mit den andern in Einklang. *Heintz*<sup>7)</sup> änderte  $2 \cdot A + n$  derart ab, dass er an Stelle von Gewichtsprozenten für den Alkohol- und Extraktgehalt der Biere Gewichtsvolumenprozent setzte. Die Gewichtsvolumenprozent sind in der Veröffentlichung von Heintz nicht an Hand des spezifischen Gewichtes des Bieres berechnet, sondern sie beziehen sich auf das spezifische Gewicht des wirklichen oder scheinbaren Extraktes, mit andern Worten gesagt, Heintz bekommt nicht Gramm Extrakt in 100 cm<sup>3</sup> Bier, sondern Gramm Extrakt in 100 cm<sup>3</sup> Extrakt. Die Resultate die Heintz findet, stimmen ordentlich mit der Ballingformel überein, die Berechnungsweise wird sich aber nie in den Laboratorien einbürgern.

#### 1. Bestimmung der Stammwürze nach der Destillationsmethode.

Die Versuche an Hand deren die Richtigkeit oben beschriebener Formeln festgestellt werden sollte, wurden in folgender Weise angesetzt:

<sup>5)</sup> Zeitschr. fürs gesamte Brauwesen, 1922, S. 49.

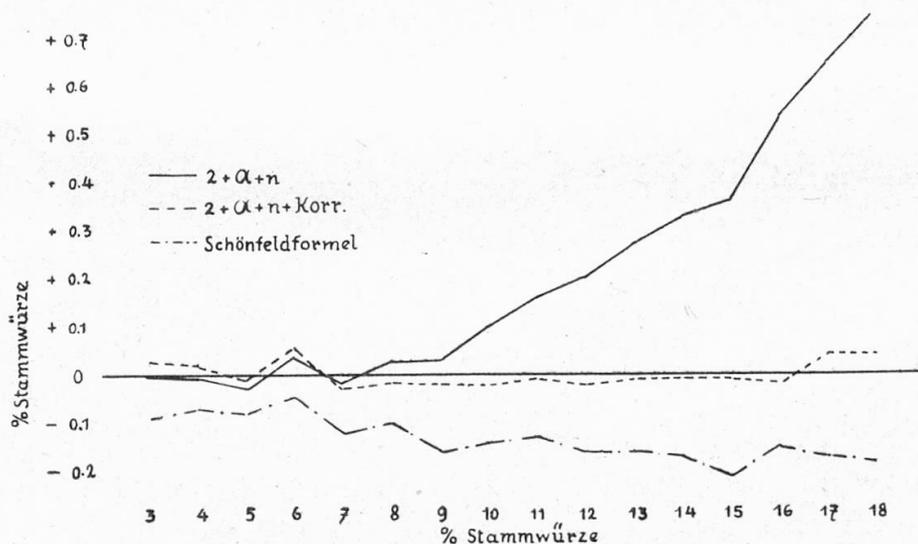
<sup>6)</sup> Chem.-Ztg., 1930, S. 639.

<sup>7)</sup> Wochenschr., 1929, S. 513.

Helle Vorderwürzen verdünnte man derart mit destilliertem Wasser, dass Stammwürzen von 5, 6, 7, etc. bis 18% Plato resultierten. Der Extraktgehalt dieser Stammwürzen wurde pyknometrisch bei  $17,5^{\circ}$  bestimmt und entsprechend dem spezifischen Gewicht die Gewichtsprocente Plato eingesetzt. Zu je einem Liter Stammwürze setzte man 3 Gramm gut abgepresster Hefe und sobald die Hauptgärung beendet war, wurden die Biere analysiert. Der eigentlichen Analyse ging die Befreiung der Biere von der Kohlensäure voraus. Zu diesem Zwecke erwärmte man die Biere in 2—3 Portionen in einem 2 Liter fassenden Stehkolben auf ca.  $15^{\circ}$  und schüttelte so lange, bis zuletzt beim Schütteln des mit der Hand verschlossenen Kolbens kein Druck mehr zu verspüren war. Die so behandelten Biere wurden zur Trennung vom Schaum durch ein Faltenfilter filtriert. Ein ca.  $500\text{ cm}^3$  fassender Destillierkolben wurde mit genau 80 g Bier beschickt und der Kolben sofort an den Destillationsapparat angeschlossen. Als Vorlage diente ein ca.  $50\text{ cm}^3$  fassendes Reischauerpyknometer. Der Vorstoss ragte bis auf 1 cm auf den Boden des Pyknometers. Nun wurde der auf einem Asbestdrahtnetz ruhende Destillationskolben langsam bis zur Kochtemperatur erhitzt und das Pyknometer nach Beginn der Destillation zum Zwecke der gründlichen Durchmischung des Inhaltes in kürzeren Zeitabständen umgeschwängt. Sobald das Pyknometer zu  $\frac{4}{5}$  seines Inhaltes gefüllt war, wurde die Destillation unterbrochen und das Pyknometer bis wenig unter die Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Der im Destillationskolben verbleibende Rest wurde abgekühlt und mit destilliertem Wasser auf das ursprüngliche Gewicht aufgewogen. Die spezifische Gewichtsbestimmung erfolgte wiederum bei  $17,5^{\circ}$ .

### Stammwürzefehler.

Alkohol und Extrakt nach der Destillationsmethode.



Von den zur Analyse gelangenden Bierern wurde die ursprüngliche Stammwürze nach der alten Ballingformel berechnet im Durchschnitt

auf 0,05% wiedergefunden. Der grösste Fehler bei der Berechnung mit Hilfe der Ballingformel betrug 0,12%. Die von Doemens abgeleiteten Formeln stimmen mit der Ballingformel im Maximum auf 0,02% in der Stammwürze überein. Die Resultate nach der Schönfeld'schen Formel fallen niedriger aus wie nach Balling und zwar ist die Differenz bei höher prozentigen Bieren grösser wie bei niedrig prozentigen Bieren, was durch den höheren resp. niedrigeren Alkoholgehalt der Biere erklärlich ist. Bei einem 5%igen Biere ergibt die Formel nach Schönfeld 0,06%, bei einem 18%igen Biere 0,20% weniger Stammwürze wie die Balling'sche Formel. Schönfeld findet den ursprünglichen Stammwürzegehalt im Durchschnitt auf 0,14% wieder und zwar liegen sämtliche Werte tiefer als der ursprüngliche Stammwürzegehalt, währenddem die Ballingformel Plus- und Minuswerte aufweist. Das Gleiche, was von der Ballingformel gesagt wurde, gilt für die Doemens- und Saarformeln, sie stimmen mit der alten Ballingformel sehr gut überein und aus diesem Grunde auch sehr gut mit dem wirklichen Stammwürzegehalt. Die Formel des Schweizerischen Lebensmittelgesetzbuches  $2.A + n$  hat bei der Ueberprüfung der Richtigkeit ein sehr schlechtes Resultat ergeben. Bis zu ca. 9% Stammwürze stimmen die erhaltenen Werte noch zufriedenstellend mit den Ballingformeln überein, von 9% aufwärts aber nehmen die Fehler zu. Bei 12% Stammwürze findet man bei einem normal vergorenen Biere um ca. 0,2%, bei einem 18%igen um ca. 0,75% zu hohe Stammwürzen.

Aus diesen Ergebnissen geht mit aller Deutlichkeit hervor, dass sich die Formel  $2.A + n$  für die Berechnung der Stammwürze im Bier nicht eignet. Die Genauigkeit sollte heute über die Bequemlichkeit zu stehen kommen. Warum aber hat gerade diese einfache Formel so lange Zeit genügt, und warum sind über die Analysen, die auf Grund dieser unzureichenden Formel errechnet waren nicht mehr Reklamationen eingelaufen? Selbst Windisch schrieb in seinem Lehrbuche «Das chemische Laboratorium des Brauers», dass man bei der Berechnung der Stammwürze nach der Formel  $2.A + n$  bei einem 12%igen Biere 0,2% abziehen soll, dass aber die erhaltenen Resultate besser stimmen ohne diesen Abzug. Da die Ballingformel immer niedrigere Werte liefere als es den tatsächlichen Verhältnissen entspreche, sei die ganze Atenuationstheorie einer gründlichen wissenschaftlichen Nachprüfung zu unterziehen. Windisch hat dabei übersehen, dass durch die Zugabe dickbreiiger Hefe zur Anstellwürze, ferner durch das Nachdrücken von Bier aus Leitungen und Schläuchen der Extraktgehalt der Anstellwürze herabgesetzt wird. Durch die Gärung werden ferner Hopfenharze und Eiweiss aus der Würze ausgeschieden, die anfänglich bei der Bestimmung des Extraktgehaltes der Anstellwürze mitbestimmt wurden. Auch die Flaschen, in denen das Bier zum Verkaufe gelangt, enthalten unter Umständen Spuren von Spülwasser, wodurch ebenfalls eine Herabsetzung der Stammwürze eintritt. Eine Ver-

dünnung der Stammwürze auf ihrem Werdegang zum verkaufsfertigen Biere ist sehr wohl möglich, dass aber eine Anstellwürze unter normalen Verhältnissen bei der alkoholischen Gärung im Extraktgehalt zunehmen kann, ist ausgeschlossen. Die Resultate, die nach der bisherigen Berechnung nach der Formel  $2. A + n$  erhalten wurden, waren nicht die Stammwürzen der betreffenden Biere, sondern in weiteren Grenzen vielleicht die Extraktgehalte der ursprünglichen Anstellwürzen. Bei der Bieranalyse interessiert uns aber nicht der Extraktgehalt der ursprünglichen Anstellwürze, sondern der Stammwürzegehalt des tatsächlich vorliegenden Bieres. Für die Bestimmung des Extraktgehaltes der Würze stehen uns bedeutend bessere und schneller auszuführende Methoden zur Verfügung, als indirekt durch die Bieranalyse und deren immer ungenauen Stammwürzeberechnung nach der Formel  $2. A + n$ .

## 2. Bestimmung der Stammwürze nach der Refraktometermethode.

Die Einführung des Zeiss'schen Refraktometers in die Brauereilaboratorien brachte den grossen Vorteil mit sich, innerhalb kürzester Zeit eine grosse Anzahl von Serienbieranalysen durchführen zu können. Hatte man nun im Refraktometer ein Instrument zur schnellen Bestimmung des Ablenkungskoeffizienten, den ein Lichtstrahl beim Uebergang von Bier in ein Prisma erleidet, gefunden, so trachte man darnach, Formeln aufzustellen, die die schnelle Berechnung des Alkohol- und Extraktgehaltes des Bieres aus den Ablenkungskoeffizienten ermöglichten. Eine der ersten Berechnungsformeln stellten Steinheil und Schwarz auf. Das Rechnen mit derselben war jedoch sehr umständlich und zeitraubend. Erst mit der Konstruktion der Rechenscheibe von *Ackermann* und *Renard* <sup>8)</sup> wurde eine Methode geschaffen, an Hand deren es möglich war, die Berechnungen der Bierfaktoren bequem und schnell vorzunehmen. *Ackermann* griff bei der Konstruktion der Rechenscheibe auf die von *Steinheil* und *Schwarz* von *Tornöe* <sup>9)</sup> überprüfte Formel zurück. *Tornöe* war genötigt, an seinen Schlussresultaten Korrekturen anzubringen, währenddem *Ackermann* ohne Korrekturen auskam. Um die Rechenscheibe entbehrlich zu machen, stellte *Barth* <sup>10)</sup> eine Formel auf, die von der Formel von *Schwarz* abgeleitet war, die aber die Konstanten enthielt, wie sie *Ackermann* und *Spindler* <sup>11)</sup> gefunden hatten. Das Rechnen mit der *Barth*'schen Formel war jedoch zu umständlich, so dass dieselbe nur unter gewissen Umständen die Rechenscheibe ersetzen konnte. Bei der refraktometrischen Bieranalyse unter Zuhilfenahme der *Ackermann*'schen Rechenscheibe kommt es öfters vor, dass die Endzahlen der Extrakt- und Alkoholskala nach unten wie

<sup>8)</sup> Zeitschr. fürs gesamte Brauwesen, 1905, S. 33.

<sup>9)</sup> » » » » 1897, S. 373.

<sup>10)</sup> » » » » 1905, S. 303.

<sup>11)</sup> » » » » 1903, S. 441.

nach oben nicht mehr ausreichen und eine Berechnung mit der Scheibe verunmöglichen.

Diese Mängel veranlassten *Danzer*<sup>12)</sup> eine Tabelle auszuarbeiten, mit der die Berechnung von Bieren mit 3—20 % Stammwürze und beliebigen Vergärungsgraden möglich ist. Die Berechnungen nach den Danzertabellen sind schnell und leicht auszuführen. Im Jahre 1914 veröffentlichten *Lehmann* und *Gerum*<sup>13)</sup> Formeln zur Berechnung von Alkohol und Extrakt in Bieren, welche sich für Biere aller Konzentrationen eignen. Die Formeln von Lehmann und Gerum haben gegenüber denjenigen von Barth, Danzer und Ackermann den Vorzug, dass den Resultaten die Platotabelle zu Grunde gelegt ist, währenddem Barth, Ackermann und Danzer mit den Windisch- bzw. Ballingtabellen gearbeitet haben. Die Resultate nach Lehmann und Gerum beziehen sich auf Gramm in 100 cm<sup>3</sup> Bier. Bei den Lehmann- und Gerumformeln müssen jedoch wieder Korrekturen für den Extraktgehalt angewendet werden, die sich nach der Höhe des Alkoholgehaltes richten. Für die Praxis können nach Ansicht von Lehmann und Gerum diese Korrekturen weggelassen werden. Wie wir aber später sehen werden, birgt die refraktometrische Bieranalyse grosse Fehlerquellen in sich, so dass ich die Anwendung von Korrekturen empfehlen muss. Es soll jeder Fehler, der zu vermeiden ist, vermieden werden. Der Vollständigkeit halber seien auch die Tafeln von Lehmann und Gerum angeführt, die auf Grund der von ihnen aufgestellten Formeln errechnet wurden. Die Differenz zwischen dem Refraktionsgrade der Biere und dem Laktodensimetergrade auf der Tafel direkt abgelesen ergibt den Alkoholgehalt, die Summe den Extraktgehalt der Biere.

Bei der Ueberprüfung der Stammwürzeberechnungsformeln wurden die Alkohol- und Extraktgehalte der Biere nicht nur mittelst der Destillationsmethode bestimmt, sondern auch nach der refraktometrischen Methode ermittelt. Die refraktometrische Untersuchung hatte den Zweck, die Differenzen, die sich zwischen der Destillations- und Refraktometermethode ergeben, festzustellen. Bei der Berechnung des Alkohol- und Extraktgehaltes wurden die Ackermann'sche Rechenscheibe, die Formeln von Danzer und diejenigen von Lehmann und Gerum angewandt. Die spezifische Gewichtsbestimmung erfolgte bei 15°, die Refraktion wurde bei 17,5° abgelesen. Zum Zwecke der Temperierung des Eintauchprismas wurden die Biere 15—20 Minuten im Refraktometerbade bei 17,5° stehen gelassen und dann die Refraktion der Biere und des Wassers abgelesen.

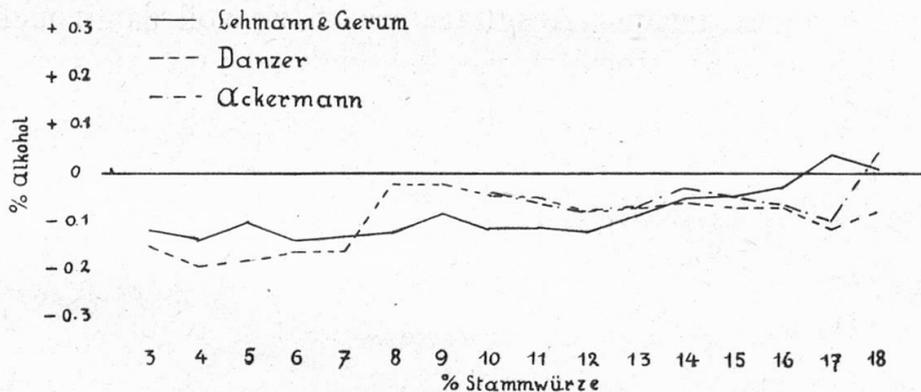
In fast sämtlichen Bieren, die zur Analyse gelangten, wurden die Alkohol- und Extraktgehalte derselben nach der Refraktometermethode tiefer gefunden wie nach der Destillationsmethode, gleichgültig ob die Berechnungen nach Ackermann, Danzer oder Lehmann und Gerum durch-

<sup>12)</sup> Zeitschr. fürs gesamte Brauwesen, 1910, S. 10.

<sup>13)</sup> Z. U. N. G., 1914, S. 392.

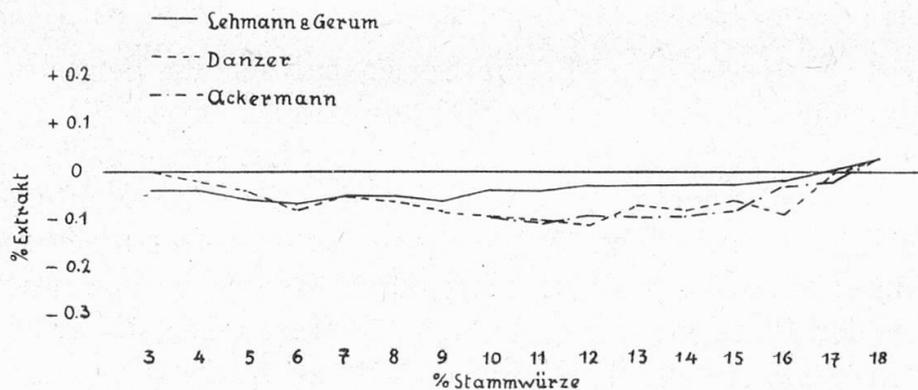
geführt wurden. Trotzdem den verschiedenen Berechnungsarten ganz verschiedene Alkohol- und Extrakttabellen zu Grunde liegen, liefert nicht die eine oder andere der Formeln die höchsten, bzw. die tiefsten Resultate. Die Formeln von Lehmann und Gerum ergeben für die Alkoholgehalte der Biere bei Normal- und Starkbieren genauere Resultate wie bei Dünnbieren. Auch die Danzerformeln liefern für Biere bis zu ca. 7% Stammwürze schlechtere Resultate wie für Biere von über 7% Stammwürze. Ackermann ergibt mit kleinen Differenzen dieselben Resultate wie Danzer. Auch im Extraktgehalt können wir die Beobachtung machen, dass derselbe nach Lehmann und Gerum bei Starkbieren besser stimmt wie bei Dünnbieren. Diese kleinen Fehler, die bei der refraktometrischen Bieranalyse im Alkohol- und Extraktgehalt gemacht werden, wirken sich in viel

*Alkoholfehler bei der refr. Bieranalyse.*



grösserem Masse bei der Berechnung der Stammwürze aus. Um die Differenzen feststellen zu können, die sich bei der Berechnung der Stammwürze aus den verschiedenen Berechnungsarten wie Ackermann, Danzer, Lehmann und Gerum ergeben, wurde dieselbe nach der Doemensformel  $2.A + n + \text{Korrektur}$  errechnet. Ebenso wurde bei der Berechnung nach Lehmann und Gerum die alte Stammwürzeberechnungsformel  $2.A + n$

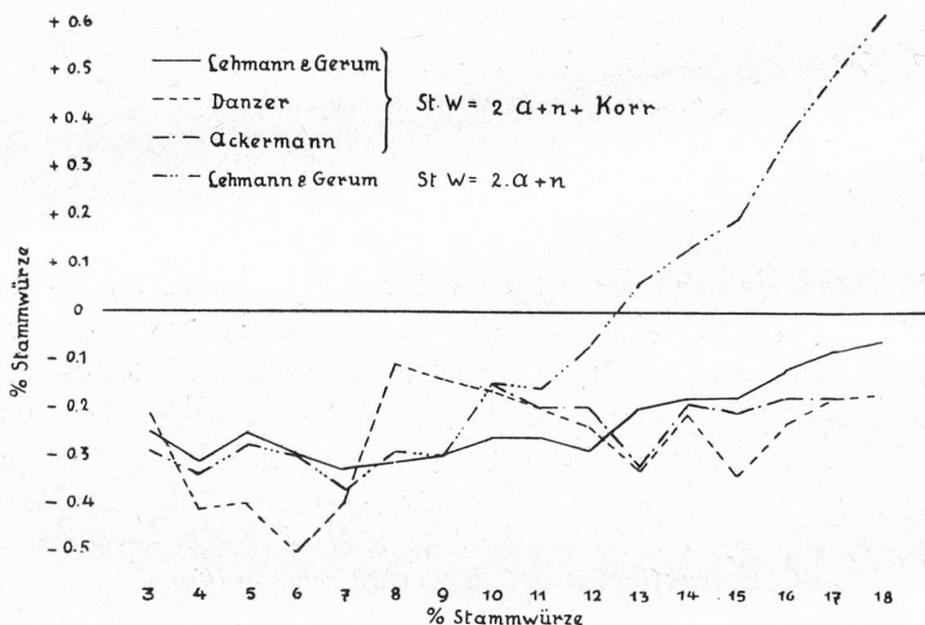
*Extraktfehler bei der refr. Bieranalyse.*



angewandt. Da wir bei allen Berechnungsarten für die Alkohol- und Extraktgehalte zu tiefe Werte finden, so sind selbstverständlich die

gefundenen Stammwürzewerte, die nach der von Doemens vereinfachten Ballingformel berechnet wurden, zu tief und zwar schwanken die Werte zwischen 0,05 und 0,50%. Wird nun aber der Stammwürzegehalt der Biere nach der ungenauen Formel  $2 \cdot A + n$  gerechnet unter Zuhilfenahme der Formeln von Lehmann und Gerum, so können wir die Beobachtung machen, dass die errechnete Stammwürze zwischen 12 und 13% ziemlich gut mit der wirklichen Stammwürze übereinstimmt. Unter 12% finden wir 0,1 bis 0,4% zu niedrige Stammwürzen, während über 12% zu hohe Werte für die Stammwürzen gefunden wurden. Bei einem Starkbier von 15% Stammwürze findet man nach der alten Stammwürzeberechnungsformel ca. 0,2% zu viel, sollte aber ein Bier von 18% Stammwürze zur Analyse kommen, so ergeben sich um ca. 0,6% zu hohe Resultate. Aus den Versuchen geht mit aller Deutlichkeit hervor, dass die refraktometrische Bieranalyse sowohl für die Alkohol- und Extraktgehalte, wie auch für die Stammwürzen keine genauen Resultate ergibt. Es soll damit nicht gesagt werden, dass die refraktometrische Bieranalyse ganz zu verwerfen ist

*Stammwürzefehler bei der refr. Bieranalyse.*



für gewisse Analysen, so z. B. für Serienanalysen im Betriebe wird sie sich sogar sehr gut eignen, dass aber die refraktometrische Bieranalyse ebenso genaue Resultate liefert, wie die Destillationsmethode darf nicht behauptet werden. Auch die Fehlerquellen sind bei der refraktometrischen Bieruntersuchung bedeutend grösser wie bei der Destillationsmethode. Es soll im Nachfolgenden auf einige Fehler hingewiesen werden. Die Refraktion der Biere muss genau bei  $17,5^{\circ}$  geschehen. Einer Korrektur-tabelle von *Stancek* und *Miskovsky*<sup>14)</sup> ist zu entnehmen, dass das Refraktometer bei  $17^{\circ}$  0,1 Refraktometergrade zu hoch anzeigt, bei  $18^{\circ}$

<sup>14)</sup> Zeitschr. fürs gesamte Brauwesen, 1910, S. 145.

zeigt dasselbe um 0,1 zu tief an. Um also richtige Werte bei der Refraktion zu erhalten, soll ein Thermometer verwendet werden, das als genau angehend befunden wurde und das mindestens in  $\frac{1}{5}^{\circ}$  eingeteilt ist. Es genügt auch nicht, die Biere 15 Minuten im Temperierbad bei  $17,5^{\circ}$  stehen zu lassen und nach Einführung des Refraktometers in das Bier die Refraktion sofort abzulesen. Innerhalb von 3 Minuten nehmen die Refraktometergrade immer um ca. 0,1 Teilstriche zu, trotzdem das Refraktometerprisma auch vor der Einführung in das Bier in genau  $17,5^{\circ}$  grädigem Wasser gestanden hat und bei der Einführung in das Bier gut mit Bier genetzt wurde. Es soll also mit der Ablesung des Refraktometers immer so lange gewartet werden, bis nach 2—3 Minuten konstante Zahlen erhalten werden. Als Fehlergrenze bei der Ablesung des Refraktometers zwischen zwei verschiedenen Laboratorien muss man  $\pm 0,2$  Refraktometerteilstriche annehmen, der daraus entstehende Stammwürzefehler beträgt  $\pm 0,14\%$ . Dieser Fehler wirkt sich bei Dünn- wie bei Starkbieren ungefähr in gleich grossem Masse aus. Wird bei der spezifischen Gewichtsbestimmung ebenfalls ein Fehler im spezifischen Gewicht von  $\pm 0,0002$  gemacht, so resultiert daraus ein Stammwürzefehler von  $\pm 0,05\%$ . Addieren sich durch Zufall diese Werte nach oben oder unten, so finden wir in dem zur Untersuchung gelangenden Bier schon um  $0,2\%$  zu viel oder zu wenig Stammwürze. Dieser Fehler in der Stammwürze wirkt sich natürlich auch bei der Ausrechnung des Vergärungsgrades aus. Da der Vergärungsgrad gleich ist  $\frac{\text{St. W.} - n}{\text{St. W.}} \cdot 100$ , so wird der Fehler hier grösser als bei der Berechnung der Stammwürze und vor allem ist er abhängig von der Höhe derselben. Nehmen wir wieder den oben beschriebenen Ablesungsfehler von  $\pm 0,2$  Teilstrichen an, so wirkt sich derselbe z. B. im Vergärungsgrade folgendermassen aus:

Stammwürze . . . . .	8 %	12 %	18 %
Fehler . . . . .	$\pm 0,45\%$	$\pm 0,35\%$	$\pm 0,15\%$

Auch der Fehler in der spezifischen Gewichtsbestimmung kommt im Vergärungsgrad zum Ausdruck. Die soeben beschriebenen Fehler sind Grenzfälle, in Wirklichkeit wird die refraktometrische Bieranalyse eher besser miteinander übereinstimmen, es soll nur darauf aufmerksam gemacht werden, dass unter Umständen durch Ablesungsfehler am Refraktometer etc. sehr grosse Fehler im Endresultat entstehen können.

An Hand der Versuche über die refraktometrische Bieranalyse wurde festgestellt, dass die Stammwürzewerte nach der Formel  $2.A + n +$  Korrektur durchwegs zu tief gefunden werden. Wird die Stammwürze nach der ungenauen Formel  $2.A + n$  ohne Korrektur berechnet, so erhalten wir nur zwischen 12 und 13% Stammwürze richtige Resultate. Die in der Schweiz normalerweise zum Ausschank kommenden Biere liegen innerhalb dieser Konzentration, trotzdem müssen wir die Formel

2.A+n ohne Korrektur auch für die refraktometrische Bieranalyse verwerfen und den Stammwürzeberechnungsformeln nach Balling, Doemens und Saar den Vorzug geben. Ebenso wenig sollen die Danzertabellen, sowie die Ackermann'sche Rechenscheibe zur Berechnung weiter verwendet werden, da diesen nicht die Platotabelle zu Grunde liegt, trotzdem z. B. die Ackermann'sche Rechenscheibe für den Alkoholgehalt der Biere von 8—15% Stammwürze etwas bessere Resultate liefert wie nach der Berechnung von Lehmann und Gerum. Man muss sich eben bewusst sein, dass die refraktometrische Bieranalyse keine genauen Resultate liefert, sondern nur Annäherungswerte. Das Anbringen von Korrekturen für Alkohol und Extrakt bedeutet keine grosse Verbesserung, da die refraktometrische Bieranalyse von vielen Zufälligkeiten abhängig ist. Werden Korrekturen angebracht, so werden sich dieselben nicht nur nach dem Stammwürzegehalt richten müssen, sondern auch die Herkunft der betreffenden Biere wird einen Einfluss ausüben. Bier ist ein so kompliziert zusammengesetzter Stoff, in dem die verschiedenen chemischen Verbindungen in wechselnden Mengen vorkommen und je nachdem die eine oder andere Verbindung vorherrscht, kann das Lichtbrechungsvermögen des Bieres verschieden sein.

Zusammenfassend ist zu sagen:

Genauere Resultate werden bei der Bieranalyse nur mittels der Destillationsmethode erhalten unter Berücksichtigung der Balling-, Doemens- oder Saarformeln.

Die refraktometrische Bieranalyse liefert Annäherungswerte.

Die Formel des Schweizerischen Lebensmittelgesetzbuches 2.A+n ist absolut ungenau und entspricht nicht den Anforderungen einer exakten Stammwürzeberechnung.

Ich möchte es nicht unterlassen, Herrn Dir. Dr. A. Schmal meinen besten Dank auszusprechen, für die Anregung die er mir zu diesem Thema gab.

Damit ist das wissenschaftliche Programm erledigt, und der Präsident schliesst den offiziellen Teil der Tagung.

Am darauffolgenden Mittagessen in der «Innern Enge» erhebt der Präsident sein Glas auf die anwesenden Ehrenmitglieder und Damen und dankt dem Lokalkomitee für seine Bemühungen. Dr. *Siegfried-Zofingen* spricht namens der «Schweiz. Gesellschaft f. chem. Industrie» und Prof. *de Diessbach-Freiburg* für die «Schweiz. chem. Gesellschaft». Hierauf entfährt ein Postauto einen Teil der Mitglieder in die im herrlichsten Sonnenglanz strahlende Umgebung von Bern.

Die wohlgelungene Berner-Tagung wird allen Teilnehmern in guter Erinnerung bleiben.

Der Sekretär: Dr. W. Müller.