

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit
Band: 4 (1913)
Heft: 4

Rubrik: Bericht über die XXVI. Jahresversammlung des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker in Luzern 29., 30. und 31. Mai 1913

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 10.01.2026

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

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM SCHWEIZ. GESUNDHEITSAMT

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE SANITAIRE FÉDÉRAL

ABONNEMENT : Schweiz Fr. 8. — per Jahrg. — Ausland Fr. 10. — oder M. 8. —.
Suisse fr. 8. — par année. — Etranger fr. 10. — ou M. 8. —.
Preis einzelner Hefte Fr. 1. 50 (Ausland M. 1. 50).
Prix des fascicules fr. 1. 50 (étranger M. 1. 50).

Jährlich 6—8 Hefte

6 à 8 fascicules par année

BAND IV

1913

HEFT 4

Bericht über die XXVI. Jahresversammlung des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker in Luzern 29., 30. und 31. Mai 1913.

Teilnehmerliste.

a) Gäste.

Herr P. Chavan, Chemiker, Lausanne.

- » Prof. Dr. Neufeld, Würzburg, Vertreter des Vereins deutscher Nahrungsmittelchemiker.
- » Dr. Riechelmann, Plauen, Vertreter des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands.
- » Dr. Schmid, Bern, Direktor des Schweiz. Gesundheitsamtes.
- » Stadtrat Schnyder, Luzern.
- » Nationalrat Walther, Regierungsrat, Luzern.

b) Mitglieder.

Herr E. Ackermann, Genève.

- » O. Allemann, Bern.
- » G. Ambühl, St. Gallen.
- » A. Backe, Vevey.
- » O. Bänninger, Bern.
- » W. I. Baragiola, Wädenswil.
- » H. Becker, Glarus.
- » A. Bertschinger, Zürich.
- » A. Besson, Basel.
- » A. Bieler, Zug.

Herr G. Bonifazzi, Lausanne.

- » J. Bürgi, Schwyz.
- » R. Burri, Bern.
- » M. Duboux, Lausanne.
- » Ch. Dusserre, Lausanne.
- » P. Dutoit, Lausanne.
- » A. Evéquo, Fribourg.
- » Th. von Fellenberg, Bern.
- » N. Gerber, Zürich.
- » Ch. Godet, Wädenswil.
- » A. Grete, Zürich.
- » A. Grosswyler, Bern.
- » E. Holzmann, Winterthur.
- » J. Jeanprêtre, Neuchâtel.
- » E. Keller, Zürich.
- » H. Kreis, Basel.
- » A. Laubi, Zürich.
- » P. Liechti, Bern.
- » J. Meister, Schaffhausen.
- » L. Meyer, Basel.
- » W. Müller, Bern.
- » F. Müller, Basel.
- » M. Pfenninger, Zürich.
- » F. Porchet, Lausanne.
- » G. Rey, Vevey.
- » E. Rieter, Zürich.
- » E. Rosenstiehl, Lausanne.
- » E. Rüttimann, Biel.
- » M. Sandoz, Luzern.
- » F. Schaffer, Bern.
- » C. Schenk, Thun.
- » A. Schmid, Frauenfeld.
- » B. Schmitz, Zürich.
- » E. Schott, Zürich.
- » E. Schumacher, Luzern.
- » A. Striebel, Zürich.
- » F. Toggenburg, Zürich.
- » A. Verda, Lugano.
- » J. Walther, Solothurn.
- » F. von Weber, Bern.
- » U. Weidmann, Bern.
- » J. Werder, Aarau.
- » A. Widmer, Solothurn.
- » B. Zurbriggen, Sitten.

I. Sitzung im Grossratssaale.

Beginn: 8 Uhr morgens.

Der Präsident, Herr Dr. *Alfred Bertschinger*, begrüsst Gäste und Mitglieder und erstattet folgenden **Bericht über das abgelaufene Vereinsjahr**:

Wenn wir einen kurzen Rückblick auf das abgelaufene Vereinsjahr werfen, so erinnern wir uns in erster Linie an den im Juni 1912 erfolgten Hinscheid eines unserer Ehrenmitglieder, des Herrn Bundesrates *Marc Ruchet*. Seinen Lebensgang kennen Sie aus den öffentlichen Blättern, sein Wirken galt dem Vaterland und gehört der Geschichte an. Seine in der Jahresversammlung von 1907 in Schwyz vorgenommene und damals von ihm warm verdankte Ernennung zum Ehrenmitgliede unseres Vereins geschah in Würdigung seiner Arbeit für die eidgenössische Lebensmittelgesetzgebung. Ich lade Sie ein, sich zu ehrendem Andenken an den Heimgegangenen von Ihren Sitzen zu erheben.

Ausgetreten ist Herr Dr. *R. Pfister* in Paris, der während seines Aufenthaltes in Zürich ein tätiges Mitglied und Mitarbeiter an unseren Vereinbarungen war, nun aber seit Jahren keine Beziehungen mehr zum Verein hatte.

Aufgenommen in den Verein wurden im Berichtsjahre 6 Mitglieder, die Herren

O. Bünninger, kantonaler Lebensmittelinspektor in Bern..

Prof. Dr. *Paul Dutoit* in Lausanne.

Wilhelm Klages, Chemiker in Zürich.

Rudolf Nievergelt, Chemiker in Zürich.

Dr. *Marcel Sandoz*, Assistent am kant. Laboratorium in Luzern.

Dr. *W. Sulzer*, Chemiker in Saxon.

Es beträgt nun die Zahl der Mitglieder unseres Vereins 186, einschliesslich den 3 Ehrenmitgliedern. Davon sind 110 in der deutschen, 63 in der französischen, 2 in der italienischen Schweiz und 11 im Ausland wohnhaft.

Zur Erinnerung an abwesende und besonders an verstorbene Mitglieder ist das hier zur Durchsicht aufliegende *Vereinsalbum* von grossem Wert. Ich bitte um die Zuwendung noch fehlender Bilder, besonders von jüngeren Mitgliedern.

Die *Vereinsbibliothek*, die sich im kantonalen Laboratorium in Zürich befindet, wird zur Einlage sowohl als zur Entnahme von Literatur empfohlen. Auch dieses Jahr werden die Jahresberichte unserer amtlichen Chemiker und Separatabzüge wissenschaftlicher Veröffentlichungen von Vereinsmitgliedern für dieselbe gesammelt. Ferner erhalten wir stetsfort zuhanden unserer Bibliothek je ein Ehrenexemplar zweier Fachblätter, das eine von der «*Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel*», dem überaus wertvollen Organ des Vereins Deutscher Nahrungsmittelchemiker, das andere vom «*Bollettino Chimico-Farmaceutico*», der bekannten italienischen

Zeitschrift. Diese beiden sehr willkommenen Geschenke werden hiemit den Gebern, für das deutsche Blatt dem genannten Verein, für das italienische dem Chefredaktor desselben, Herr Dr. Arturo Castoldi in Mailand, aufs wärmste verdankt.

Die vom schweizerischen Gesundheitsamt herausgegebene Zeitschrift, die jetzt im vierten Jahrgang steht, findet sich *auch* in unserer Bibliothek. Ich empfehle sie unseren Mitgliedern sowohl zur Veröffentlichung ihrer wissenschaftlichen Arbeiten als auch zum Abonnement, das für sie durch Vermittlung unseres Aktuariates zum halben Preis erhältlich ist.

An *Druckschriften* hat unser Verein im Berichtsjahr veröffentlicht: den Bericht über seine letzte Jahresversammlung, der alle an derselben gebotenen Vorträge und Mitteilungen enthält, das Mitgliederverzeichnis von 1912, die Weinstatistik pro 1911 und die Anträge zur Revision von vier Kapiteln des schweizerischen Lebensmittelbuches, auf welche wir noch zurückzukommen haben. Diese Drucksachen wurden sämtlichen Vereinsmitgliedern zugestellt; ausserdem werden sie auch den Regierungen der uns subventionierenden Kantone vorgelegt als Zeichen der nutzbringenden Verwendung ihrer Unterstützung des Vereins. Die Spendung dieser *Subventionen*, deren wir angesichts unseres niedrigen Mitgliederbeitrages zur Deckung unserer Auslagen bedürfen, wird an dieser Stelle bestens verdankt.

Ueber unser *Institut für Stellenvermittlung* berichtet dessen Verwalter, Herr Dr. Holzmann in Winterthur, dass sich seit der letzten Jahresversammlung des Vereins acht Stellensuchende angemeldet haben, von denen zwei plaziert wurden. Indessen bleibt meistens die Abmeldung von seiten der in Stellung Getretenen aus, was zu vielen Unannehmlichkeiten führt.

Die kollegialen Beziehungen zu der *Schweiz. Chemischen Gesellschaft*, dem *Verein Deutscher Nahrungsmittelchemiker* und dem *Verband selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands* wurden durch Austausch der Versammlungsberichte und der Einladungen zu den Tagungen fortgesetzt. Heute werden wir die Ehre haben, für jenen Verein Herrn Prof. Neufeld, Würzburg, und für diesen Verband Herrn Dr. Riechelmann, Plauen, unter uns zu sehen.

In Ausführung Ihrer bezüglichlichen Beschlüsse an der letztjährigen Vereinsversammlung traf der Vorstand die folgenden Anordnungen:

1. Die beschlossene Kollektivbeteiligung des Vereins und seiner Mitglieder an der *Schweiz. Landesausstellung im Jahre 1914* wurde angebahnt durch eine Anmeldung, verbunden mit dem Gesuch um Erlass der Platzmiete. Die Organisation der Ausstellung hat Herr Dr. Schumacher übernommen, der demnächst in den einzelnen Laboratorien um Ueberlassung von Ausstellungsgegenständen persönlich anklopfen wird. Wir bitten Sie, ihm freundlich entgegenzukommen. Bei diesem Anlass sei bemerkt, dass unser Verein von der Internationalen Hygiene-Ausstellung in Dresden 1911 ein «Ehrendiplom für wissenschaftliche Mitarbeit» erhalten hat.

2. Die von Ihnen gutgeheissene und dem Vorstand zur Ausführung überwiesene Anregung von Herrn Prof. Schaffer, es sei behufs *Beibringung von Vergleichsmaterial zur Beurteilung ausländischer Weine aus den Importländern* eine Eingabe an das eidg. Departement des Innern zu richten, wurde zur Tat umgesetzt und wurden infolgedessen von Seite des Departementes nach unserem Vorschlag Experten nach Italien (Herren Dr. Porchet und Dr. Spinelli) und nach Spanien (Herren Arragon und Dr. Lozeron) gesandt mit entsprechendem Auftrag.

3. Bezüglich der *Revision des schweizerischen Lebensmittelbuches* wurde in der letzten Vereinsversammlung beschlossen, es sei die Schlussberatung der in Bearbeitung liegenden vier Kapitel an erweiterte Kommissionen aus Vereinsmitgliedern zu überweisen. Nachdem die engeren, dreigliedrigen Kommissionen ihre Anträge aufgestellt, diese gedruckt und den sämtlichen Vereinsmitgliedern zum Studium und zur Einreichung von Abänderungsvorschlägen zugesandt worden waren, schritt der Vorstand zur Wahl der erweiterten Kommissionen, welche auf die folgenden Herren fiel, von denen je die drei erstgenannten der engeren Kommission angehören:

a) für *Milchprodukte*: Schaffer (Vorsitzender), Backe, Burri, Ackermann, Evéquoz, Gerber und Rieter.

b) für *Honig*: Kreis (Vorsitzender), Nussberger, Thöni, Becker, Walter, Werder und Zurbriggen.

c) für *Süssweine, Obstwein etc.*: Kreis (Vorsitzender), Jeanprêtre, Schmid, Ambühl, Baragiola, Meister, Porchet, Schumacher und Verda.

d) für *Spirituosen*: Arragon (Vorsitzender), Enz, von Fellenberg, Besson, Bürgi, Laubi und Ruff.

Wie aus dieser Zusammenstellung der Kommissionsmitglieder ersichtlich ist, sind sämtliche Kantons- und Stadtchemiker darunter, was dadurch wohl zu motivieren ist, dass diese sich am meisten mit dem Lebensmittelbuch zu beschäftigen haben; indessen finden sich auch weitere neun Vereinsmitglieder, worunter Fachmänner für Milchprodukte, Wein und Spirituosen, in den Kommissionen.

Der Vorstand beschloss, dass diese vier Kommissionen unter Beiziehung des Vereinspräsidenten gemeinschaftlich sitzen und beraten sollen, um über die Fachkenntnisse sämtlicher Mitglieder für alle vier Kapitel zu verfügen. Nachdem diesem Beschluss das Gesundheitsamt zugestimmt hat, findet nun die Tagung dieser dreissiggliedrigen Kommission im nächsten Monat statt.

Nachher werden weitere Kapitel des Lebensmittelbuches in Revision zu ziehen sein, worüber der Vereinsvorstand Ihnen unter den geschäftlichen Traktanden einen Antrag stellen wird.

Von der eidg. Lebensmittelverordnung sind bis jetzt die Allgemeinen Bestimmungen und die Kapitel XIII (Wein), XIV (Obstwein), XV (Bier) und XVI (Branntwein) durch Bundesratsbeschluss abgeändert worden. Die dadurch bedingten Aenderungen im Text des Lebensmittelbuches wurden den Vereinsmitgliedern vom Vorstand betr. Bier und Wein durch Zirkulare

im August 1912 und im April 1913 mitgeteilt; für Obstwein und Branntwein werden dieselben bei der jetzigen Revision dieses Kapitels des Buches Berücksichtigung finden.

Ueber die Tätigkeit der beiden *Sektionen* unseres Vereins ist folgendes zu berichten:

Die *agrikulturchemische Sektion* hält jedes Jahr eine Sitzung ab und zwar am Vorabend unserer Vereinsversammlung, welcher auch andere Vereinsmitglieder beiwohnen. Aus unserem Versammlungsprogramm ist zu ersehen, dass auch die diesjährige Sektionssitzung reich war an interessanten wissenschaftlichen Vorträgen und Mitteilungen.

Ueber die rege Tätigkeit der jüngeren Sektion unseres Vereins, des *Verbandes der Kantons- und Stadtchemiker der Schweiz*, referiert dessen Präsident, Herr Dr. Ambühl, wie folgt:

«Der diesjährige Bericht kann sich kurz fassen, da die Verbands-tätigkeit sich im Wesentlichen in einer bestimmten Richtung konzentrierte: *Revision der schweizerischen Lebensmittel-Verordnung*.

Die vier Sitzungen führten uns wieder in ganz verschiedene Gegenden unseres Landes; sie fanden statt:

- 13. Sitzung: am 13. Juli 1912 in Schwyz und Brunnen.
- 14. Sitzung: am 16. November 1912 in Baden.
- 15. Sitzung: am 28. Februar und 1. März 1913 in Lausanne.
- 16. Sitzung: am 29. März 1913 in Zürich.

Andauernd waren der Besuch und die Betätigung an den Verhandlungen recht rege; in erfreulicher Weise nehmen, wenn immer möglich, auch die Herren Prof. Dr. Schaffer, Dr. Bertschinger, Dr. W. Baragiola und Dr. Porchet wie früher als Gäste an unseren Sitzungen teil. In Schwyz und Brunnen kamen die Kapitel Wein, Obstwein und Spirituosen zur Besprechung; in Baden Körner- und Hülsenfrüchte, Mehl, Brot und Teigwaren, in Lausanne Essig und Essigessenz, Gebrauchsgegenstände. Sodann begann in Lausanne die zweite Beratung der Revisionsanträge, die in Zürich glücklich zu Ende geführt wurde.

Die vom Aktuar, Dr. Werder-Aarau, zusammengestellten Beschlüsse wurden als *Anträge des Verbandes* für die bevorstehenden Revisions-Verhandlungen dem schweiz. Gesundheitsamt in Bern übermittelt. Damit ist diese weitschichtige und nicht in allen ihren Phasen angenehme und dankbare Arbeit für einmal erledigt.

Unterdessen hat der Bundesrat die durch das schweiz. Gesundheitsamt vorbereiteten und durch dessen Spezialkommissionen, in denen auch unser Verband vertreten war, durchberatenen Kapitel: 1. Bier und Bierausschank, 2. Wein und Obstwein, 3. Spirituosen und 4. Allgemeine Bestimmungen in besondern Beschlüssen als Teilstücke der revidierten Verordnung herausgegeben, voraussichtlich werden ihnen im Laufe des Sommers 1913 weitere folgen.

Aus der Reihe von Mitteilungen und Anregungen, welche an den Verbands-Sitzungen von Mitgliedern und Gästen gemacht wurden, heben wir nur einige der wichtigsten heraus.

1. *Dr. W. Baragiola* unternahm es auf Anregung der Versuchs-Station San Michele im Tirol, einen und denselben durch diese Anstalt zu liefernden Tiroler Wein in verschiedenen schweizerischen Laboratorien untersuchen zu lassen, welche Arbeit gleichzeitig auch in staatlichen Instituten Deutschlands, Oesterreichs und Italiens ausgeführt werden sollte. In der Sitzung in Baden referierte Baragiola über die eingegangenen Resultate aus 18 schweizerischen Laboratorien und stellte sie für die Uebermittlung nach San Michele zusammen.

Später sind uns durch ihn auch die Resultate aus einigen österreichischen Laboratorien zugekommen, welche im Mittel mit den in der Schweiz erhaltenen Werten gut übereinstimmen. Aehnliche Kontrolluntersuchungen werden sich später diesem ersten interessanten und dem Initianten bestens zu verdankenden Versuch unter Beschaffung genügenden Materials und weiteren Kautelen anschliessen.

2. *Prof. Dr. Schaffer* verbreitete sich in einem Vortrage über die *Wünschbarkeit der Milchkontrolle in den Käsereien und die gesetzliche Grundlage für deren Ausführung durch die Organe der Lebensmittelpolizei*.

Sie soll unbeschadet der Untersuchung der Käsereimilch durch Organe der landwirtschaftlichen Versuchsstationen geschehen, welche mehr auf die Käsereitauglichkeit der Milch tendiert, während die Kontrolle durch die Lebensmittelpolizei sich auf Reellität und hygienisch einwandfreie Beschaffenheit der Milch richten soll.

3. Für die Einbeziehung der *Pilzkunde und Pilzkontrolle* in das Wissen und Können der kantonalen Untersuchungsämter bemühte sich Kollege Schumacher. Seine Anregung, Instruktionskurse dieser Art einzuführen, führte allerdings noch zu keinem positiven Ergebnis; immerhin wird gelegentlich darauf Bedacht genommen werden.

4. Unserm Präsidenten Dr. Bertschinger liegt eine würdige Repräsentanz der Lebensmittel- und andern angewandten Chemie an der Schweiz. Landesausstellung 1914 in Bern sehr am Herzen; wie bei sämtlichen Mitgliedern des Vereins, so hat er auch im Verbands an den point d'honneur der Einzelnen appelliert, damit aus vielen kleinen Beiträgen ein grosses, sehenswertes, ganzes und vollständiges Bild unserer gemeinsamen Tätigkeit entstehen möge.

Im Anschluss an die Sitzung in Schwyz haben wir am Nachmittag die Beratung im Instruktionssaal der neuen urschweizerischen Lebensmittel-Untersuchungsanstalt in Brunnen fortgesetzt und unter der Führung unseres Kollegen Bürgi das neue, hübsch und praktisch eingerichtete Institut besichtigt.

An die Sitzung in Lausanne schloss sich nach bekannter freundlicher Waadtländersitte ein Kellerbesuch in Cully an, wo wir durch eine intensive

Sinnenprüfung konstatierten, dass der Jahrgang 1911 vorzügliche, der Jahrgang 1912 trotz des miserablen Sommers ganz gute Produkte gezeitigt hat.»

Was schliesslich die Tätigkeit des *Vereinsvorstandes* anbetrifft, so handelte er in 4 Sitzungen und 6 Kreisschreiben 38 Geschäfte und Angelegenheiten. Die wichtigsten Verhandlungsgegenstände des Vorstandes, wie die Landesaussstellung, die Lebensmittelbuchrevision, die Eingabe an das Departement des Innern, sind in diesem Bericht bereits erwähnt worden; andere, wie die Kassaberichte des Quästors, die Aufnahme neuer Mitglieder, die Aufstellung des Programmes der Vereinsversammlung sind die regelmässig wiederkehrenden. Daneben geht eine ziemlich bedeutende Korrespondenz und Versendung von Drucksachen vom Präsidium und vom Aktuariat aus. Es wurden 5 gedruckte Zirkulare an die Vereinsmitglieder gesandt, welche sich auf die Landesaussstellung, die Revision der Lebensmittel-Verordnung und des Lebensmittelbuches, die Vereinsversammlung u. a. m. bezogen.

Nach diesem Bericht über die innern und äusseren Verhältnisse des Vereins und die Tätigkeit seiner Sektionen und seines Vorstandes wird die Versammlung als eröffnet erklärt.

Der Bericht über die XXV. Jahresversammlung 1912 in Zürich wird genehmigt.

Als *Stimmzähler* werden bezeichnet die Herren *Rey* und *Werder*, als *Rechnungsrevisoren* die Herren *Bürqi* und *Zurbruggen*.

Prof. *Kreis* erstattet folgenden **Bericht über die Weinstatistik des Jahrganges 1912:**

Angesichts des so überaus schlechten Ergebnisses der letztjährigen Weinernte, sowohl in quantitativer als qualitativer Hinsicht, hätte man sich nicht wundern müssen, wenn diesmal gar kein Material für die Weinstatistik eingegangen wäre. Dass sich trotzdem noch die Mehrzahl der Mitarbeiter bereit gefunden hat, Beiträge zu liefern, ist wiederum ein unzweideutiger Beweis dafür, wie sehr die Notwendigkeit dieser Arbeit in unseren Kreisen dauernd anerkannt wird. Auch der Zahl nach sind die Analysen nicht spärlich ausgefallen und es liegt namentlich eine stattliche Reihe von Mostuntersuchungen auch aus der Ostschweiz vor; das Hauptkontingent der Weinanalysen wird aber von der Westschweiz gestellt. Bis heute sind mir angemeldet:

ca. 650 Mostuntersuchungen
» 400 Weinanalysen

wovon ca. 300 aus der Westschweiz.

Damit wäre eigentlich meine Berichterstattung erledigt und ich könnte wie gewohnt den Antrag auf Fortführung der Statistik stellen. Sie wollen mir aber gestatten, vorher noch einige Anregungen zur Sprache zu bringen. Während der Abfassung meines Berichtes sind mir einige Zweifel darüber aufgestiegen, ob es nützlich sei, in der bisherigen Weise fortzufahren und ob

der praktische Wert der Statistik noch in einem richtigen Verhältnis stehe zu der von uns darauf verwendeten Arbeit. Sie dürfen mich aber nicht missverstehen. Ich brauche sicher hier nicht näher auszuführen, dass und aus welchen Gründen alles, was bis jetzt auf diesem Gebiet geleistet worden ist, gut und notwendig war, allein trotzdem erscheint mir heute die Frage gerechtfertigt, ob es nicht an der Zeit wäre, die analytische Bearbeitung in andere, neuere Wege zu leiten.

Es ist ihnen bekannt, das aus dem Laboratorium des schweiz. Gesundheitsamtes mehrere sehr gründliche Arbeiten über die Chemie des Weines hervorgegangen sind, die, von ihrer wissenschaftlichen Bedeutung ganz abgesehen, auch hoffnungsvolle Ausblicke für eine praktische Verwertung eröffnen. Ich denke hiebei hauptsächlich an Herrn von Fellenbergs Methoden zur Bestimmung der Bromzahl, der mit Bleisalzen fällbaren Bestandteile und des Quercetins. Sodann haben uns die Herren Dutoit und Duboux mit einer ganz neuen Art der Weinanalyse bekannt gemacht und endlich ist es Herrn Dr. Rothenfusser in München gelungen, ein verhältnissmässig einfaches und dabei sehr genaues Verfahren zur Bestimmung des Glycerins im Wein auszuarbeiten, dessen Veröffentlichung nahe bevorsteht und das uns die Möglichkeit gewähren wird, endlich einmal über den Glyceringehalt der Weine zuverlässigen Aufschluss zu erhalten.

Nun wissen wir aber alle aus eigener Erfahrung, dass alle diese neuen Methoden, so sinnreich sie auch ausgedacht sein mögen und so verlockend auch ihre ersten Anwendungen erscheinen, einen wirklichen praktischen Wert für den Lebensmittelchemiker nur dadurch erlangen können, dass sie von verschiedenen Seiten und an reichem zuverlässigem Material erprobt werden. In diesem Sinne hat wohl auch Herr v. Fellenberg am Schlusse seiner Arbeit über die Bestimmung der Bromsabsorption des Weines den Wunsch ausgesprochen, dass seine Methode an Statistikweinen nachgeprüft werden möge. Ob er eine solche Nachprüfung auch bezüglich seiner anderen Beobachtungen für wünschenswert erachtet, ist mir nicht bekannt; er ergreift aber vielleicht gern die Gelegenheit, sich hier darüber zu äussern. Von Herrn Dutoit werden wir ja morgen das Vergnügen haben zu hören, wie er sich die Einführung seiner Methode in unsere Laboratorien vorstellt.

Ganz abgesehen hiervon möchte ich aber meinen Vorschlag jetzt schon nur allgemein dahin formulieren, dass künftighin die neueren Methoden zur Weinuntersuchung in der Statistik eine weitgehende Berücksichtigung erfahren sollen. Ich bin darauf vorbereitet, dass man mir entgegnet, es werde unseren Laboratorien die Zeit fehlen, das Material nach so manigfachen Richtungen hin zu bearbeiten. Deshalb mache ich den weitem Vorschlag, es seien die bisher üblichen analytischen Bestimmungen soweit als nur immer möglich zu reduzieren und es sei die Arbeit in geeigneter Weise so zu verteilen, dass jedes Laboratorium die Ausführung einzelner neuer Methoden für seine Weine übernehmen würde. Ich sehe davon ab, mich jetzt schon darüber auszusprechen, welche von den alten Bestimmungen

weggelassen werden könnten und welche neuen Methoden aufzunehmen wären, sondern begnüge mich damit, diese allgemeine Anregung gegeben zu haben. Sollten Sie sich grundsätzlich damit einverstanden erklären können, so wäre es meines Erachtens Aufgabe der Weinkommission, den Vorschlag eingehend zu prüfen und schon für den nächsten Jahrgang der Statistik darüber zu entscheiden, ob und in welcher Weise er sich praktisch wird durchführen lassen. Ich stelle deshalb folgende Anträge:

1. Die Weinstatistik ist fortzusetzen.
2. Für die Bearbeitung des Jahrgangs 1913 ist den neueren Weinuntersuchungsmethoden besondere Beachtung zu schenken.
3. Die Weinkommission erhält den Auftrag, zu diesem Zweck rechtzeitig ein Arbeitsprogramm vorzubereiten.

In der Diskussion hält *von Fellenberg* dafür, dass, falls neue Methoden beschlossen werden sollten, von den seinigen die Bleiniederschlagsmethode weggelassen werden kann; die mit ihr verbundene Unannehmlichkeit, den Zusatz von neutralem Bleiazetat jeweils vorerst ausprobieren zu müssen, macht sie für diesen Zweck nicht sehr geeignet.

Dagegen dürfte die Berücksichtigung der Methode zur Bestimmung der Bromzahl von Vorteil sein; aus den Zahlen für die Restsubstanz (Unterschied zwischen Naturwein und verfälschtem Produkt) und für die Gerbstoffe II (Unterschied zwischen Rosé und Rotwein) werden sich verwendbare Schlüsse ziehen lassen. Auch die Quercitin-Bestimmung wird mit Erfolg verwendet werden können, speziell zur Erkennung weisser Tresterweine.

Porchet bestreitet nicht, dass der Antrag Kreis sehr vieles für sich hat, glaubt aber, dass damit die Statistik ihrem bisherigen eigentlichen Zwecke entfremdet werde; sie würde mehr ein Versuchsfeld für die Verwendbarkeit neuer Methoden. Auch die dadurch bedingte Mehrarbeit fällt ins Gewicht, ebenso der Umstand, dass mehr Wein für die Untersuchung nötig wird, dass unter diesen Umständen aber eher weniger Proben eingehen; auch dürfte die Entscheidung darüber, welche Bestimmungen eventuell fallen gelassen werden sollten, nicht so leicht zu treffen sein. Es dürfte genügen, wenn die neuen Methoden nur für einzelne Proben angewendet würden.

Schaffer hält dafür, dass diese Frage hier nicht einlässlich behandelt werden kann, sie soll einer Weinkommission überwiesen werden. Dem Umstande muss allerdings Rechnung getragen werden, dass weniger Proben eingehen werden, wenn die Produzenten die von ihnen gewünschten Zahlen nicht mehr erhalten.

Baragiola weist darauf hin, dass die Statistik heute schon Abweichungen zeigt. Wo das Bedürfnis besteht, an den bisherigen Zahlen festzuhalten, kann von einer Aenderung Umgang genommen werden; andernorts ist die von Kreis angedeutete Arbeitsteilung zu empfehlen.

Während *Schmid* die Anträge Kreis voll und ganz durch den Verein heute zum Beschlusse erheben lassen will, erklärt sich *Kreis* mit dem Antrage

Schaffer einverstanden, demgemäss die vorliegenden Fragen einer Weinkommission zum Studium zu unterbreiten sind, d. h. die Kommission wird darüber zu entscheiden haben, ob solche Nachprüfungen der angeführten neueren Verfahren stattfinden und für die Weinstatistik verwertet werden sollen.

Nachdem auch *Schmid* diesem Antrage unter der Bedingung zustimmt, dass die Kommission befugt ist, endgültige Beschlüsse zu fassen, die bereits für die Weine des Jahrganges 1913 Anwendung finden sollen, wird ohne Opposition in diesem Sinne Beschluss gefasst.

Antrag betr. Revision des Lebensmittelbuches (Referent: Dr. *Bertschinger*).

Ueber den Fortgang der Lebensmittelbuchrevision hat sich mein Jahresbericht dahin geäussert, dass nun weitere Abschnitte des Werkes in Angriff genommen werden sollen. Es ist Sache des Vereinsvorstandes, im Einverständnis mit dem Gesundheitsamt festzustellen, welche Lebensmittel nun in Revision gezogen werden sollen und der Vereinsvorstand hat die Mitglieder der engeren Kommissionen, welche sich in erster Linie damit zu beschäftigen haben, zu wählen. Beim Gesamtverein liegt es, den weiteren Gang der Revision zu beschliessen, resp. dem Gesundheitsamt, welches deren Kosten trägt, vorzuschlagen.

Der Vorstand beantragt Ihnen, in Zukunft in gleicher Weise vorzugehen wie bisher, nämlich die Revisionsanträge der engeren Kommissionen drucken zu lassen und den sämtlichen Vereinsmitgliedern zur Einreichung von Abänderungsvorschlägen zuzustellen; hierauf einer abschliessenden Beratung durch erweiterte Kommissionen, die der Vereinsvorstand zu bestellen hat, zu unterwerfen. So hat unsere letztjährige Versammlung bezüglich der jetzt im Wurf liegenden vier Abschnitte nach eingehender Diskussion (Protokoll Seite 17) beschlossen, so wollen wir es auch in Zukunft halten. Die Versammlung pflichtet diesem Antrage bei.

Schmid-Frauenfeld macht die folgende Anregung: Es sei der Vorstand einzuladen, die Frage zu prüfen, ob es nicht zweckmässig wäre, das eidgenössische Departement des Innern zu ersuchen, die Weiterführung der Revision des schweizerischen Lebensmittelbuches zu übernehmen und dem schweizerischen Gesundheitsamt die Leitung der Revisionsarbeiten zu übertragen.

Der Antragsteller ist der Meinung, es sei in Zukunft wie bis anhin eine Hauptaufgabe des schweizerischen Vereins analytischer Chemiker, am Ausbau der Methoden für die Untersuchung der Lebensmittel und Gebrauchsgegenstände zu arbeiten und über ihre Beurteilungsnormen zu beraten, er sollte aber, wie vor dem Inkrafttreten des eidgenössischen Lebensmittelgesetzes, bei seinen Arbeiten und Entschliessungen frei, nicht durch Bestimmungen bundesrätlicher Verordnungen über den Verkehr mit Lebensmitteln gebunden sein.

Nach dem Lebensmittelgesetz hat der Bundesrat Bestimmungen aufzustellen über die anzuwendenden Untersuchungsmethoden und die Grundsätze in der Beurteilung der Untersuchungsobjekte und nachdem auf Grund dieser Bestimmung das schweizerische Lebensmittelbuch als amtliche Sammlung der Untersuchungsmethoden und Grundsätze für die Beurteilung von Lebensmitteln erklärt worden ist, kann der Verein beim Weiterausbau des Lebensmittelbuches nicht nach eigenem Ermessen vorgehen, er muss stets auch die vom Bundesrat in Beachtung der Wünsche anderer Interessentengruppen erlassenen Vorschriften berücksichtigen.

Wenn das schweizerische Gesundheitsamt mit der Leitung der Revisionsarbeiten beauftragt würde, wäre wohl vorauszusehen, dass dieses Amt, wie es bis dahin der Verein getan hat, kleine Kommissionen für die Vorberatung der einzelnen Abschnitte aus dem Kreise der Mitglieder unseres Vereins bestellen würde und wenn die Entwürfe dieser Kommissionen den amtlichen Untersuchungsanstalten und den interessierten Chemikern und Bakteriologen anderer Anstalten und der Nahrungsmittelindustrie zur eventuellen Vernehmlassung zugestellt würden, so hätten die einzelnen Mitglieder unserer Vereinigung sich nicht darüber zu beklagen, es sei ihnen eine weitere Mitarbeit am Lebensmittelbuch verunmöglicht. Der Verein aber würde durch die Abnahme der weiteren Ausarbeitung des Lebensmittelbuches unabhängig und er könnte neue Aufgaben übernehmen, das Arbeitsgebiet erweitern.

Diese Anregung wird vom Präsidium zuhanden des Vorstandes und zur Behandlung in der nächsten Jahresversammlung des Vereins entgegengenommen.

Ueber den Antrag des Vorstandes betr. **Aufnahme von Damen als Vereinsmitglieder** referiert *Bertschinger*:

Es hat sich im letzten Jahr eine Dame, die in einem kantonalen Laboratorium als Assistentin arbeitet, zur Aufnahme in den Verein angemeldet. Der Vorstand hat diesem Gesuche vorläufig nicht entsprechen können; er hat aber beschlossen, diese prinzipielle Frage vor das Forum des Vereins zu bringen. Unsere Statuten sagen in § 3 nur: «Die Mitgliedschaft des Vereins kann von Vertretern der Chemie, Hygiene und Pharmacie erworben werden.» Ob auch von Vertreterinnen, das ist die Frage. Dem Zuge der Zeit nach Wählbarkeit der Frauen in Körperschaften folgend, beantragt Ihnen der Vorstand durch Mehrheitsbeschluss, den Artikel 3 der Statuten in bejahendem Sinne auszulegen und unsern Verein auch Damen zu öffnen. Immerhin verlangt der Vorstand in letzter Zeit bei jeder Anmeldung ausser der Empfehlung des Kandidaten durch zwei Vereinsmitglieder nach § 4 der Statuten auch einen Abriss seines Bildungsganges, wobei auf Hochschulbildung Gewicht gelegt wird, in der Absicht, den Verein auf seiner bisherigen Höhe zu halten. Unter diesen Bedingungen, welche für Damen wie Herren gelten sollen, dürfen wir die Zulassung weiblicher Vereinsmitglieder wohl befürworten.

Während *Evéquo* gewisse Bedenken gegen den Antrag geltend macht, speziell im Hinblick auf die freundschaftliche Kollegialität, die unser Vereinsleben bisher charakterisiert hat, wird der Antrag durch *Schumacher* befürwortet, der darauf hinweist, dass ein wissenschaftlicher Verein Damen nicht länger zurückweisen dürfe, nachdem es ihnen möglich geworden, alle Hochschulgrade zu erwerben.

Mit grosser Mehrheit wird gemäss Antrag des Vorstandes beschlossen.

Innerhalb der angesetzten Frist sind dem Präsidenten keine *Anregungen* seitens der Vereinsmitglieder eingegangen. Nachträglich werden folgende Anträge gestellt:

Gerber wünscht, dass bis zum internationalen milchwirtschaftlichen Kongress 1914 die Resultate der Käseuntersuchungen zusammengestellt werden sollen.

Besson stellt folgenden Antrag: In Erwägung, dass eine ganze Reihe von minderwertigen Seifen (vor allem Schmierseifen) im Handel sind und auch mit der Bezeichnung Seifenpulver vielfach Missbrauch getrieben wird, wird beantragt, dass die Kommission, welcher seinerzeit vom schweiz. Verein analytischer Chemiker die Ausarbeitung von Anträgen betr. Untersuchung und Beurteilung von Seifen- und Waschpulvern übertragen wurde, ihre diesbezüglichen Arbeiten wieder aufnehmen und spätestens anlässlich der nächsten Jahresversammlung definitive Vorschläge unterbreiten möge. Die Kommission soll u. a. auch präzisieren, was unter Wasch- und was unter Seifenpulver zu verstehen sei.

Die beiden Anregungen werden vom Vorstande zur Prüfung entgegengenommen.

Es folgt der Vortrag von Professor *Kreis*:

Zum Nachweis des Rüböls.

Gemeinsam mit Herrn Dr. Roth habe ich im Laufe des vergangenen Winters ein Verfahren zum Nachweis von Rüböl ausgearbeitet, worüber ich Ihnen hiemit berichten möchte.

Das Rüböl, welches aus den Samen verschiedener Arten von *Brassica campestris* gepresst wird, hat bisher bei uns wohl keine grosse Rolle als Speiseöl gespielt, sondern es wird vorwiegend als Brennöl oder als Schmieröl benützt. Dies dürfte sich ändern, nachdem es gelungen ist, das Rüböl in der Art zu raffinieren, dass es seinen aufdringlichen Geruch und Geschmack vollständig verliert. Diese Eigenschaften sind es wohl vornehmlich, die verhindert haben, dass Rüböl zur Verfälschung von anderen Speiseölen mit Erfolg benützt werden konnte. Es würde sich sonst hiez zu ganz vorzüglich eignen, da es ausser der allgemeinen Reaktion auf Samenöle nach *Bellier* keine charakteristische Farbenreaktion gibt und seine Zahlen, von der Verseifungszahl abgesehen, nicht sehr weit von denen der gebräuchlichen Oele abliegen. Ich führe hier die in der Literatur angegebenen extremen Werte an:

Spez. Gewicht	0,914—0,918
Jodzahl	97—105
Verseifungszahl	169—176
Refraktionszahl bei 40°	59—60

Wie sich hieraus leicht berechnen lässt, braucht es schon erheblich grössere Mengen als 10 % Rüböl, damit sie als solches beispielsweise in Olivenöl mit Sicherheit erkannt werden können. Andererseits ist es, wie wir aus eigener Erfahrung wissen, nicht ganz leicht, sich reines Rüböl zu verschaffen. Verschiedene Herren Kollegen waren so freundlich, uns zu Versuchszwecken Mischungen von Rüböl und Olivenöl herzustellen und dabei hat es sich gezeigt, dass von sieben Proben vier mit Tran verfälschtes Rüböl enthielten.

Ich darf vielleicht hier daran erinnern, dass man diese Verfälschung, wie im Jahre 1906 in einer Arbeit über Lebertrane¹⁾ gezeigt wurde, durch das eigenartige Verhalten einzelner Trane bei der *Bellier*-Reaktion in sehr einfacher Weise erkennen kann. Rüböl gibt nach *Bellier* wie alle Samenöle eine rasch vorübergehende Violettfärbung, bei Anwesenheit von Tran tritt dagegen nachträglich eine bleibende intensive Rotfärbung ein.

Was nun den Nachweis des Rüböls anbetrifft, so sind mir bis jetzt nur 2 Methoden bekannt geworden, die auf Zuverlässigkeit Anspruch machen können, indem sie darauf ausgehen, einen nur im Rüböl vorkommenden Bestandteil, die Erucasäure, abzuscheiden. *Holde* und *Marcusson*²⁾ haben im Jahr 1910 gleichzeitig mit *Tortelli* und *Fortini*³⁾ diesen Weg eingeschlagen, aber in verschiedener Richtung verfolgt, und sind so zu zwei voneinander ganz verschiedenen Verfahren gelangt.

Die Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$ ist eine feste, ungesättigte Säure, die bei 33—34° schmilzt und sich von den andern im Rüböl vorkommenden Fettsäuren u. a. dadurch unterscheidet, dass sie in 95 % igem Alkohol leicht, in 75 % igem Alkohol dagegen in der Kälte sehr schwer löslich ist. *Holde* und *Marcusson* lösen deshalb die Gesamtfettsäuren in 95 % igem Alkohol, kühlen die Lösung auf — 20° ab, filtrieren im Kältetrichter, bringen das Filtrat auf 75 % igen Alkohol, worauf bei nochmaliger Abkühlung auf — 20° die Erucasäure ausfällt. So können sie noch 20 % Rüböl nachweisen.

Umständlicher, aber empfindlicher ist das Verfahren, welches *Tortelli* und *Fortini* beschrieben haben. Es gründet sich auf das Verhalten des Bleisalzes der Erucasäure zu Aether und des Natronsalzes der Erucasäure zu Alkohol. Beide sind in den angegebenen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Es würde zu weit führen, wenn ich auf die Einzelheiten dieses Verfahrens eingehen wollte, ich muss mich damit begnügen, die Schlussfolgerungen daraus anzugeben. Bei der Extraktion der Rüböl-Bleisalze mit Aether bleibt ein Gemenge der Bleisalze von Erucasäure, Lignocerin-

¹⁾ Schweiz. Wochenschrift für Chemie und Pharmacie 1906, 721.

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1910, 1260.

³⁾ Chemikerzeitung 1910, 689.

säure, Arachinsäure und vielleicht Behensäure zurück. Scheidet man daraus die Fettsäuren ab, so ist deren Schmelzpunkt 41° , die Jodzahl 62, während bei Olivenöl die entsprechenden Zahlen 68° und 8 sind. Werden sodann die in Aether löslichen Bleisalze, welche immer auch noch Erucasäure enthalten, in Natronsalze übergeführt und in absolutem Alkohol gelöst, so scheiden sie sich beim Rüböl schon bei einer Temperatur von 48° aus, während diejenigen aus Olivenöl erst bei 24° unlöslich werden.

Nach dieser Methode soll man noch 10% Rüböl nachweisen können.

Dem Verfahren, das Herr Dr. Roth und ich ausgearbeitet haben, liegt ebenfalls die Abscheidung der Erucasäure zu Grunde; aber mir scheint, dass wir dabei einen etwas einfachern Weg eingeschlagen haben. Es ist Ihnen bekannt, dass es uns bei der Untersuchung von gehärteten Oelen gelungen ist, durch einmalige fraktionierte Fällung mit Bleiacetat die Arachinsäure aus Mischungen mit anderen Fettsäuren abzuscheiden und so noch 5% Arachinsäure nachzuweisen. Das hat uns ermuntert, dieses Verfahren auch auf andere Fette und Oele anzuwenden. Wir verfahren dabei nach folgender Vorschrift: Die Fettsäuren aus 20 g Fett werden in 100 cm^3 Alkohol gelöst und siedend heiss mit einer Lösung von 1,5 g Bleiacetat in 50 cm^3 Alkohol versetzt. Nach dem Stehen über Nacht, wobei die Temperatur nicht weit von 15° abliegen soll, werden die ausgeschiedenen Bleisalze scharf abgesaugt, dreimal mit Alkohol gewaschen und durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Von den Fettsäuren wird sodann der Schmelzpunkt bestimmt. Wir nennen ihn zur Abkürzung den Fraktions-Schmelzpunkt.

Dabei fanden wir im Mittel und abgerundet für

Olivenöl	52°
Leinöl	$51,5^{\circ}$
Tran	$51,5^{\circ}$
Sesamöl	$52,8^{\circ}$
Arachisöl	$56,8^{\circ}$
Cottonöl	$58,5^{\circ}$
Rüböl	$29,5^{\circ}$
Kokosnussfett	$37,5^{\circ}$
Butter	$53,5^{\circ}$
Schweinefett	58°

Zu diesen Zahlen habe ich zunächst zu bemerken, dass die Schmelzpunkte alle auf dem Block *Thiele*¹⁾ bestimmt worden sind, der für solche Zwecke genügend genaue Resultate liefert und dabei die Arbeit nicht unwesentlich abkürzt. Für Substanzen, bei denen, wie beispielsweise bei Fetten der Anfang und das Ende des Schmelzens weit auseinander liegen, eignet er sich allerdings weniger gut.

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1902, 780.

Bis jetzt konnten wir nur von Olivenöl eine grössere Zahl von Proben untersuchen, nämlich 14, wobei wir 11 mal den Fraktions-Schmelzpunkt $50,5-52^{\circ}$ und dreimal $53-54,5^{\circ}$ beobachteten. Drei reine Rüböle gaben übereinstimmend $29-30^{\circ}$. Von den übrigen Fetten und Oelen wurde je nur eines untersucht. Es ist also wohl möglich, dass bei der Untersuchung weiterer Proben die Zahlen noch etwas auseinander gehen können.

Eine Analyse der aus Rüböl erhaltenen Fraktion ergab folgende Zahlen:

	Fraktion	Erucasäure
Schmelzpunkt	$29-30^{\circ}$	$33-34^{\circ}$
Refraktionszahl bei 40° . . .	42,0	—
Jodzahl	65	75
Molekulargewicht	340	338

Diese Fraktion besteht also wohl zum grossen Teil aus Erucasäure; wie einige orientierende Versuche gezeigt haben, enthält sie aber auch hochschmelzende, gesättigte Fettsäuren, sowie bei Zimmertemperatur flüssige Fettsäuren. Eine genauere Untersuchung behalte ich mir vor.

Ein Blick auf die mitgeteilten Fraktions-Schmelzpunkte lässt erkennen, dass sich dieses einfache Verfahren zum Nachweis des Rüböls in anderen Oelen, sowie des Kokosnussfettes in Schweinefett und vielleicht auch in Butter verwenden lassen wird. Wir haben uns zunächst auf das Studium des Rüböl-Nachweises im Olivenöl beschränkt.

Durch die Untersuchung von Olivenöl und Rüböl, sowie von 11 Gemischen mit $5-90\%$ Rüböl stellten wir zunächst fest, dass die Erniedrigung des Fraktions-Schmelzpunktes für 5% Rüböl ca. 1° beträgt, wie dies aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich ist.

Fraktions-Schmelzpunkte von Olivenöl-Rübölgemischen.

% Rüböl	Fraktions-Schmelzpunkte $^{\circ}\text{C}$	
	berechnet	gefunden
0	51,5	51,5
5	50,4	50,0
10	49,3	49,0
15	48,3	48,0
20	47,2	47,0
30	45,0	45,0
40	42,9	42,0
50	40,7	41,5
60	38,6	40,0
70	36,5	37,0
80	34,3	35,5
90	32,1	32,0
100	30	30,0

Man sieht daraus, dass die Erniedrigung für Mischungen bis zu 50% Rüböl etwas grösser, bei höheren Rübölgehalten etwas kleiner ist, als die Berechnung ergibt. Schon daraus folgt, dass eine genaue Bestimmung des Rübölgehaltes nach diesem Verfahren nicht möglich ist.

Eine andere Tatsache war aber noch mehr geeignet, Schwierigkeiten zu bereiten. Wenn man bedenkt, dass der Fraktions-Schmelzpunkt bei Olivenöl sich nach den bisherigen Beobachtungen zwischen 50—54° bewegt, so ist damit zu rechnen, dass einerseits bei niedrigem Fraktions-Schmelzpunkt des Olivenöls Rüböl vorgetäuscht werden könnte, wo keines ist und anderseits bei hohem Fraktions-Schmelzpunkt des Olivenöls Rüböl dem Nachweis entgehen müsste.

Es ist uns indessen gelungen, diese Schwierigkeit zu überwinden. Versuche, die darauf hinausgingen, die fraktionierte Fällung mit weniger als 1,5 g Bleiacetat auszuführen, oder die erste Fraktion, um sie an Erucasäure anzureichern, weiter zu zerlegen, waren nicht von Erfolg begleitet.

Dagegen machten wir schliesslich die merkwürdige und vorläufig noch unaufgeklärte Beobachtung, dass beim Arbeiten nach dem gleich zu beschreibenden Verfahren ein grosser Unterschied zutage trat zwischen Olivenöl- und Rübölmischungen, wenn sie nur 5% Rüböl enthalten.

Die in üblicher Weise durch Fällung mit 1,5 g Bleiacetat erhaltenen Fettsäuren werden in 100 cm³ Alkohol gelöst und siedend mit einer heissen Lösung von nur 1 g Bleiacetat in 50 cm³ Alkohol versetzt. Das Filtrat von den nach ca. 12-stündigem Stehen bei 15° ausgeschiedenen Bleisalzen wird verdampft und der Rückstand mit Salzsäure zersetzt. Die so erhaltenen Fettsäuren aus Olivenöl schmelzen dann bei ca. 47°, während die Rübölmischungen bei Zimmertemperatur mehr oder weniger weich sind, jedenfalls aber weit unter 47° schmelzen.

Dieses eigenartige Verhalten wenn möglich aufzuklären, haben wir in unser Arbeitsprogramm aufgenommen; für die Praxis ergibt sich aber daraus die notwendige Folgerung, dass man, um ein sicheres Urteil darüber abgeben zu können, ob Rüböl vorhanden ist oder nicht, die 2. Fällung wohl immer ausführen müssen, wenn der Fraktions-Schmelzpunkt nicht wesentlich unter 50° liegt. Die *Bestimmung* des Rübölgehaltes wird in Anbetracht des Umstandes, dass die Fraktions-Schmelzpunkte des Olivenöls ziemlich weit auseinander liegen, immer nur eine schätzungsweise bleiben können; hat man aber nach dieser Methode Rüböl sicher nachgewiesen, so kann die Ermittlung der Refraktionszahl und der Verseifungszahl des Oeles über die Menge weitere Anhaltspunkte geben.

Was den Nachweis von Rüböl in Mischungen mit anderen Oelen als mit Olivenöl anbetrifft, so darf wohl angenommen werden, dass er nach der beschriebenen Methode ebenfalls gelingen wird; indessen müssen hiefür vorerst die experimentellen Grundlagen geschaffen werden.

Die Diskussion wird nicht benutzt.

Es folgt der Vortrag von *Prof. Schaffer* :

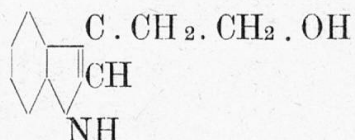
Ueber Farbenreaktionen mit Weinbestandteilen.

Im Jahrgang 1912 der «Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmittel-Untersuchung und Hygiene» hat *von Fellenberg* eine Arbeit veröffentlicht über die Farbenreaktion, welche Oenotannin mit Vanillin und Salzsäure gibt.

Ich beabsichtige, Ihnen nun hier einzelne weitere Reaktionen mit Weinbestandteilen zu beschreiben, die ich zu beobachten Gelegenheit hatte und die zwar teilweise mehr nur theoretisches Interesse, teilweise aber auch für die Beurteilung des Weines Wert haben können.

I.

Von *Felix Ehrlich*¹⁾ ist vor kurzem mitgeteilt worden, dass bei der Vergärung von Tryptophan durch die meisten Arten und Rassen von Hefe, so auch durch Weinhefe, *Tryptophol* entsteht. Tryptophol ist β -Indolaethylalkohol



Es findet sich unter den Eiweisspaltungsprodukten der Hefen neben Fuselöl, Tyrosol etc. und ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Amylalkohol, Benzol und anderen Lösungsmitteln. Der genannte Autor machte aufmerksam, dass das Tryptophol wahrscheinlich auch im Bier und Wein vorhanden sei. Er beschreibt die als charakteristisch bezeichnete Reaktion der Substanz wie folgt: Gibt man zu der wässerigen Lösung des Tryptophols einige Kriställchen Dimethylaminobenzaldehyd, die zur Lösung des Aldehyds erforderliche Menge Alkohol und einige Tropfen 25%ige Salzsäure, so entsteht langsam bei gewöhnlicher Temperatur und sofort bei Wasserbadwärme eine violette Färbung, die noch in Lösungen von 1:10,000 wahrnehmbar ist. Der Farbstoff wird von Amylalkohol aufgenommen. *Ehrlich* hat übrigens auch eine Lösung von Dimethylaminobenzaldehyd in Alkohol und Salzsäure hergestellt, die ich für meine Versuche meistens als Reagens benutzte.

Es schien mir nun von Interesse, festzustellen, ob im Wein wirklich Tryptophol nachweisbar ist. Die Versuche, die schon im Juni letzten Jahres vorgenommen wurden, erstreckten sich vorerst nur auf weisse Naturweine, Trockenbeerweine und Tresterweine verschiedener Herkunft. Für die Reaktion wurden je 10 cm³ Wein verwendet. Es zeigte sich, dass Tresterweine gewöhnlich eine ziemlich deutliche rote bis rotviolette Färbung ergeben, während die Reaktion bei Trockenbeerweinen nur schwach und bei weissen Naturweinen meistens gar nicht auftritt.

Um die Reaktion auch bei Rotweinen probieren zu können, musste ein geeignetes Lösungsmittel für das Tryptophol gesucht werden. Aether und Amylalkohol für sich allein eignen sich hier nicht, weil darin auch etwas

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 45, 883—889. Chem. C. Bl. 1912. I, 2, 1721.

Rotweinfarbstoff gelöst wird. Dagegen lässt sich ganz gut eine Mischung von Aether (8 Teile), Amylalkohol (1 Teil) und Petroläther (3 Teile) verwenden. Die mit dieser Aethermischung erhaltenen Auszüge können direkt oder erst nach dem Verdunsten und Aufnehmen der Rückstände mit Wasser in der beschriebenen Weise geprüft werden. Es stellte sich nun heraus, dass die Rotweine fast sämtlich eine mehr oder weniger deutliche Tryptopholreaktion ergeben. Daher muss wohl angenommen werden, das Tryptophol entstehe vorwiegend bei der Gärung auf den Trestern. In weissen Naturweinen, die ausnahmsweise auf den Trestern gegoren hatten, war denn auch deutlich Tryptophol nachweisbar.

Als charakteristischer Bestandteil irgend einer Weinsorte ist also das Tryptophol nicht anzusehen. Indessen wird die Tryptopholreaktion in Tresterweinen gewöhnlich deutlich erhältlich sein.

II.

Eine fernere Farbenreaktion wurde bei Versuchen über die *Pentosen* im Wein beobachtet und etwas genauer studiert. Ueber Pentosen im Wein ist in letzter Zeit ziemlich viel gearbeitet worden. Bis vor verhältnismässig wenigen Jahren hat man bekanntlich die Tatsache, dass auch gut vergorene Weine immer noch bis zu einem gewissen Grade *Fehling'sche* Lösung reduzieren, einem stets noch vorhandenen Rest an unvergorenem Zucker zugeschrieben. Dass dieser Zuckerrest überhaupt unvergärbar sei, haben verschiedene Autoren nachgewiesen, so *Maumené*¹⁾, welcher im Invertzucker neben Dextrose und Lävulose einen dritten gärungsunfähigen Zucker, die «Inactose», isoliert haben wollte. In gleichem Sinne äusserte sich *Sanglé-Ferrière* im Handbuch von Ch. Girard «Analyse des matières alimentaires», 2. Auflage. Andere Autoren, wie *A. Gautier*²⁾ und *Grünhut*³⁾ haben den im fertigen Weine vorhandenen reduzierenden Stoffen jede Zuckernatur abgesprochen.

Im Jahre 1896 hat dann *Comboni*⁴⁾ gefunden, dass im Weine Pento-
sane vorhanden sein müssen und fast gleichzeitig hat *Tollens*⁵⁾ das Vor-
kommen von Pentosen im Weine bewiesen. Am eingehendsten hat sich
hierauf *Weiwers* in seiner Dissertation «Ueber den unvergärbaren Zucker
im Wein» (1906) mit der Frage beschäftigt und überzeugend festgestellt, dass
der Wein stets eine gewisse Menge Pentosen und zwar vorwiegend l-Ara-
binose, daneben auch d-Arabinose enthält, und dass die Zuckerreaktion in
allen vergorenen Weinen auf die Gegenwart dieser Pentosen zurückzuführen
ist. Er fand in Naturweinen 0,0321 bis 0,1199% und in Trockenbeerweinen
0,0252 bis 0,1362% Arabinose. Nach seinen Resultaten enthalten die Letz-
teren in der Regel etwas weniger Arabinose als die Naturweine.

¹⁾ Compt. rend. 100 (1885) 1506 u. 101 (1885) 695 u. 1519.

²⁾ Sophistication et analyse des vins. 4^{me} édition.

³⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 36 (1897), 170.

⁴⁾ Chem. C. Bl. 97, 207.

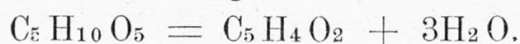
⁵⁾ B. B. 29 (1896), 1202.

Weiwers nimmt an, dass dieser Gehalt mit der Zeit ein nicht zu unterschätzendes Merkmal für die Unterscheidung zwischen Natur- und Kunstweinen abgeben werde.

Zur Bestimmung der Pentosen dampft man den Wein im Vacuum bis nahezu zur Trockene ein, befreit den Rückstand durch Behandeln mit Alkohol von Weinsäure und Pektinstoffen, dampft nochmals im Vacuum ein und nimmt den Rückstand in Wasser auf, um nachher etwa noch vorhandene Hexosen mit Hefe zu vergären und destilliert die nochmals eingedampfte Lösung mit Salzsäure vom spez. Gewicht 1,06 (12%) genau nach Vorschrift ab.

Das im Destillat enthaltene Furfurol wird entweder mit einer salzsauren Phloroglucinlösung nach *Tollens* oder mittelst Barbitursäure nach *Jäger* und *Unger* ausgefällt. Aus der nach dem ersteren Verfahren entstehenden Menge Furfurol-Phloroglucid lässt sich der Arabinosegehalt direkt berechnen.

Die Ueberführung der Arabinose $C_5H_{10}O_5$ oder $CH_2OH-CHOH-CHOH-CHOH-CHO$ in Furfurol geht nach dem Schema



Weiwers hat in seiner Arbeit auch auf Methylpentosen geprüft, indem er den Phloroglucinniederschlag mit heissem Alkohol gut ausgewaschen und nach 2-stündigem Trocknen die Gewichtsabnahme konstatiert hat.¹⁾ Die von ihm gefundenen Zahlen bewegten sich aber innerhalb der bei diesen Bestimmungen erlaubten Fehlergrenzen, weshalb er annahm, dass Methylpentosen im Wein überhaupt nicht vorhanden seien. Diese Annahme ist auch in die Literatur übergegangen.²⁾ Dagegen hat *von Fellenberg* in seiner Arbeit über Pentose- und Methylpentosebestimmungen³⁾ in Trauben, Traubensaft und Wein stets auch Methylpentosen gefunden, obwohl es sich immer nur um geringe Mengen handelte. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass *Weiwers* nur mit Weissweinen von ungefähr der gleichen Herkunft und mit einzelnen selber hergestellten Trockenbeerweinen arbeitete. Nach *von Fellenbergs* Resultaten steht jedenfalls ausser Zweifel, dass im Weine Methylpentosen, die wahrscheinlich aus Pektin entstehen und die man als Ramnose berechnen kann, vorhanden sind. *von Fellenberg* glaubt auch, konstatiert zu haben, dass sich die Tresterweine von den Naturweinen durch ein anderes Verhältnis der beiden Zuckerarten unterscheiden.

Es sei hier ferner auf eine Arbeit von *R. Haid*⁴⁾ hingewiesen, welcher festgestellt hat, dass sich im Weine neben l-Arabinose noch eine andere Pentose befinden muss, aus welcher schon bei der Destillation des Weines ohne Salzsäurezusatz durch blosse Einwirkung der vorhandenen organischen Säuren Furfurol entsteht.

¹⁾ *J. König*. Die menschl. N. u. G. III, 1, 450.

²⁾ *Babo* u. *Mach*. Handbuch der Weinb. u. d. Kellerwirtsch. II, 152.

³⁾ Diese Mittlgn. 1912. III, 213 ff.

⁴⁾ Zeitschr. f. Gährungsphys. II (1912), 107.

Es waren namentlich die von den letztgenannten Autoren beschriebenen Resultate, welche uns zu den Versuchen veranlassten, bei denen u. a. folgende Beobachtung gemacht wurde:

Wenn man das Destillat des mit der Säure vermischten Weines mit Alkohol und einer salzsauren Lösung von Phloroglucin versetzt, so entsteht nach einiger Zeit eine violette Färbung. Diese Färbung erscheint allerdings erst nach einigen, d. h. mindestens 3—4 Stunden. Anfänglich ist die Flüssigkeit gelb bis braun oder bei Anwesenheit von Zucker mehr oder weniger ausgesprochen kirschrot gefärbt. Wenn der Zuckergehalt ca. 4 g pro Liter übersteigt, so kann die Violettfärbung verdeckt werden.

Ich fand später, dass auch schon *Weinvers*¹⁾ in seiner Originalarbeit nebenbei auf eine ähnliche Erscheinung aufmerksam gemacht hat. Er beobachtete, dass beim Ausziehen des zuvor ausgewaschenen Furfurol-Phloroglucid-Niederschlags mit 95 % igem Alkohol eine violette Flüssigkeit erhalten wird, welche deutlich den für Pentosen charakteristischen dunklen Absorptionsstreifen zwischen den Fraunhoferschen Linien D und E des Spektrums gibt. Es hat sich auch herausgestellt, dass für diese Probe — abgesehen von zuckerreichen Weinen — der unveränderte Wein direkt zur Destillation mit Salzsäure verwendet werden kann. Leichtes Erwärmen kann das Auftreten der Violettfärbung beschleunigen, wird aber im Interesse der Deutlichkeit besser nicht angewendet.

Nachdem ich nun bei einigen Trockenbeerweinen und auch bei Tresterweinen im Gegensatz zu Naturweinen die beschriebene Violettfärbung nicht oder nicht deutlich erhalten hatte, schien es mir von Interesse, diese Reaktion mit einer grösseren Anzahl von Natur- und Kunstweinen, sowie auch mit einzelnen Weinbestandteilen durchzuprobieren.

Die Reaktion ist sehr empfindlich. Daher kann mit geringen Mengen Wein gearbeitet werden, um die Unterschiede zwischen Naturweinen und Kunstweinen um so deutlicher hervortreten zu lassen. Ich habe nach vielen Versuchen das Verfahren in den meisten Fällen wie folgt angewendet:

10 cm³ des eventuell vorher mit Wasser im Verhältnis von 1:1 verdünnten Weines²⁾ werden mit 10 cm³ konzentrierter reiner Salzsäure (spez. Gewicht 1,18) unter guter Kühlung abdestilliert, bis die Menge des Destillates ca. 16 cm³ beträgt. Die Destillation wird in einem Glaskolben von ca. 200 cm³ Gehalt vorgenommen, der mit einem eingeschliffenen Verbindungsrohr versehen ist. Korkzapfen sind zu vermeiden. Zu etwa 10 cm³ des Destillates werden in einem weiten Reagenzglase 6—8 cm³ Alkohol (85—98 % ig) und 1—2 cm³ einer kaltgesättigten Lösung von Phloroglucin in Salzsäure (spez. Gewicht 1,06 = ca. 12 % HCl, mit überschüssigem reinem Phloroglucin) zugesetzt. Nach jedem Zusatz wird durch 2 bis 3 maliges Umwenden gemischt und nach einige Stunden langem Stehen beobachtet,

¹⁾ l. c.

²⁾ Sehr gehaltreiche Weine muss man auf das zwei- bis dreifache verdünnen, während leichtere weisse oder Roséweine eventuell unverdünnt mit Salzsäure destilliert werden.

ob die Violettfärbung eingetreten ist. Dies wird meistens in 4 bis 5 Stunden der Fall sein, kann aber auch erst nach etwa 8—9 Stunden eintreten. Die Violettfärbung verschwindet gewöhnlich nach einigen Stunden, in einzelnen Fällen bleibt sie tagelang bestehen.

Es bedarf kaum der Erwähnung, dass bei einmaliger Destillation mit Salzsäure die Pentosen nicht vollständig, sondern nur zum grössten Teile in Furfurol übergeführt und abdestilliert sein werden.

Weine mit mehr als 4 g Zuckergehalt pro Liter müssen nach dem Verdünnen mit Wasser (1:1) durch frische Hefe bei 18—20° C zur Vergärung gebracht werden.

Die Reaktion wurde bis jetzt im ganzen mit 220 Weinen durchgeführt, worunter sich 74 Proben Kunstweine (vorwiegend Trockenbeerweine und Tresterweine befanden. Bei Naturweinen wurde die Violettfärbung ohne Ausnahme erhalten. Am wenigsten deutlich tritt sie ein bei leichteren spanischen Weissweinen und bei französischen und spanischen Roséweinen.

Die bis jetzt geprüften Trockenbeerweine des Handels und auch solche, die wir selber hergestellt hatten, und die teilweise sehr gehaltreich waren, gaben nach dem beschriebenen Verfahren gar keine oder doch keine ausgesprochene Violettfärbung. Auch bei Tresterweinen kamen wir zu dem gleichen Ergebnis. Trockenbeerweine und Tresterweine, die mit 20% eines gehaltreichen Rotweines verschnitten worden waren, gaben die Reaktion entweder gar nicht oder doch meistens auffallend schwach. Ein italienischer Rotwein, der als Verschnitt mit Tresterwein beanstandet worden war, gab ebenfalls keine Violettfärbung. Gallisierte Weine dagegen verhielten sich bei dieser Reaktion wie Naturweine.

Eine Anzahl von Versuchen wurde nun noch durch das Bestreben veranlasst, die Substanz, welcher die beschriebene Reaktion zukommt, genauer festzustellen. Das erwähnte spektroskopische Verhalten des violetten Farbstoffs lässt die Annahme gerechtfertigt erscheinen, dass es sich um Pentose handle. Das spektroskopische Verhalten ist übrigens nach einer jüngst publizierten Arbeit von *Pinoff* und *Gude*¹⁾ sogar zu einer quantitativen Bestimmungsmethode der Pentosen neben anderen Zuckerarten benutzt worden, nachdem diese Autoren auch noch Absorptionslinien im Rot und im Blau des Spektrums konstatiert hatten.

Ein Versuch mit reinem Furfurol (Lösungen von 1—2‰), das doch bei der Salzsäuredestillation aus Pentosen entstehen müsste, gab aber nach dem beschriebenen Verfahren keine violette, sondern eine intensiv grüne Färbung. Mit Arabinose und Xylose ferner erhielt ich eine blaue und mit Rhamnose (Isodulcit) eine bräunlich gelbe Färbung. Auch mit den einzelnen Weinbestandteilen, den Zuckerarten, organischen Säuren und Esterarten, Glycerin oder Tannin war die violette Reaktion nicht erhältlich. Ein frisch nach dem von *von der Heide* und *Baragiola*²⁾ verwendeten Rezepte hergestellter Kunstwein

¹⁾ Chem. Ztg. 1913, 621.

²⁾ Beiträge zur Chemie des Weines. Landw. Jahrb. 1910, 1076.

ergab die Reaktion ebenfalls keineswegs, trotzdem er Arabinose enthielt. Auffallenderweise aber wurde in dem Salzsäuredestillate aus einem von Dr. Baragiola selber vor etwas über zwei Jahren nach dem gleichen Rezepte und unter Verwendung der uns zur Verfügung stehenden Arabinose hergestellten und uns freundlichst überlassenen Kunstweine deutlich erhalten. Ebenso verhielt sich ein von uns selber vor längerer Zeit in gleicher Weise fabrizierter Kunstwein.

Man könnte daher zu der Annahme veranlasst werden, dass die Substanz, welche die Violettfärbung nach dem vorgeführten Verfahren verursacht, sei es nun eine Pentose oder ein anderer Weinbestandteil, erst nach und nach durch irgend eine Umlagerung gebildet wird.

Als Beispiel sei hier erwähnt, dass kürzlich *W. A. Eckenstein* und *J. J. Blanksma*¹⁾ die Umsetzung von l-Arabinose in l-Ribose beschrieben haben. Dabei handelte es sich allerdings um alkalische Lösungen, da die genannte Umsetzung durch Erwärmen mit N-Natronlauge bewirkt worden war. Beim Wein bedarf die Frage noch weiterer Prüfung.

Die Diskussion wird nicht benützt.

Dr. Ackermann referiert hierauf über **den Wert der neuern Methoden zur Herstellung des Milchserums.**

Nach Erwähnung der Asaprol- und Kupfersulfatmethoden spricht der Referent über seine Erfahrungen, die er bei Anwendung der *Pfyl-Turnau*-schen Methoden gemacht hat.²⁾ Nach dieser Methode wird Milch zuerst mit Tetrachlorkohlenstoff geschüttelt, dann wird Essigsäure zugesetzt, von neuem geschüttelt und nachher filtriert oder zentrifugiert. Es werden zwei Seren hergestellt: Tetraserum I mit frischer Milch ist das eiweisshaltige Serum; Tetraserum II wird wie I hergestellt, nur wird die Milch vorher während 30 Minuten im siedenden Wasserbade erhitzt und dann abgekühlt, worauf nach der weitem Behandlung ein eiweissfreies Serum erhalten wird.

Die Verfasser machen in der sehr umfangreichen Arbeit Vorschläge zu zahlreichen Verwendungsmöglichkeiten der Seren und hoffen, dass damit eine ganze Reihe von Untersuchungen und Bestimmungen ausgeführt werden könne, die für die Milchuntersuchung von Wert sind.

Der Vortragende will sich heute nur über die Verwendbarkeit der Methode für den Nachweis des Wasserzusatzes zu Milch äussern.

Das Tetraserum I besitzt nicht die Konstanz des Tetra II oder des Chlorcalciumserums und eignet sich deshalb nicht gut für den genannten Zweck. Gelangt ferner Milch zur Untersuchung, die ganz oder teilweise gekocht worden war, so ergibt Serum I eine zu tiefe Refraktionszahl, und bei Vergleichung derselben mit derjenigen der Stallprobe wird ein Wasserzusatz vorgetäuscht. Es ist dieser Nachteil um so schwerwiegender, als in neuester Zeit bei der Milchversorgung grosser Städte die von weither trans-

¹⁾ Chem. C. Bl. 1910, 1, 1501.

²⁾ Siehe Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1912, 40, 245—304.

portierte Milch vielfach pasteurisiert wird; auch kommt jetzt häufig Milch von maul- und klauenseuchekranken Tieren in gekochtem Zustande in den Handel. Für den Nachweis des Wasserzusatzes ist Tetraserum I unbrauchbar. Tetraserum II gibt Refraktionszahlen, die etwas höher liegen, als diejenigen des CaCl_2 -Serums, die aber doch damit vergleichbar sind.

Gegen die Anwendung der neuen Methode spricht der Umstand, dass zur Herstellung des Serums doppelt so viel Zeit nötig ist, als zur Herstellung des CaCl_2 -Serums, wobei die Erfahrung erst noch ergeben hat, dass in vielen Fällen die vorgeschriebene Zeitdauer des Zentrifugierens noch bedeutend verlängert werden muss, wenn man ein klares Serum erhalten will.

Für Massenuntersuchungen ist an ein Filtrieren nicht zu denken und langes Zentrifugieren einer grossen Anzahl Proben bei Innehaltung der erforderlichen Geschwindigkeit bietet nicht geringe technische Schwierigkeiten und ist mit beträchtlichen Kosten verbunden. Auch *Kappeller*¹⁾ hält dafür, dass bei Massenuntersuchungen für den Nachweis des Wasserzusatzes die CaCl_2 -Methode der Anwendung der neuen Tetraserum-Methode entschieden vorzuziehen ist. Im gleichen Sinne haben sich verschiedene andere Fachleute ausgesprochen und es ist nur zu wünschen, dass alle Kollegen die neuen Vorschläge vorurteilslos nachprüfen; nach der Ueberzeugung des Referenten wird das Ergebnis kaum zweifelhaft ausfallen.

Der Vortragende hebt ausdrücklich hervor, dass heute eine grosse Zahl von Laboratorien die Mittelzahlen der Refraktion des CaCl_2 -Serums für die Milchproduktion ihrer Gegend statistisch festgestellt haben; so würde ein wertvolles Ergebnis jahrelanger Arbeit verloren sein, wenn jetzt nach der neuen Methode gearbeitet werden müsste. Auch die wichtigen und umfangreichen Arbeiten von *Mai* und *Rothenfusser*, *Mezger*, *Alpers* u. a. m. würden für die Laboratoriumspraxis wertlos.

Aus all diesen Gründen ist die Einführung der Tetraseren von *Pfyl* für den Nachweis des Wasserzusatzes zur Milch nicht zu empfehlen; die CaCl_2 -Methode ist für die Praxis bedeutend vorteilhafter. Eine eingehende Arbeit wird vom Vortragenden im speziellen Fachblatte veröffentlicht werden.

Gerber geht mit dem Referenten einig und weist darauf hin, dass neben der Zeitersparnis füglich auch die Ersparnis an Geld ins Gewicht falle; die Chlorcalciummethode ist nach beiden Richtungen vorteilhafter. *Schmid* hat mit Tetraseren Versuche gemacht, da er glaubte, für die Erkennung von Krankheiten Anhaltspunkte gefunden zu haben; die zu umständliche Methode ist aber fallen gelassen worden. Votant ist der Ansicht, dass es wenig förderlich sei, immer wieder neue Verfahren zu veröffentlichen, statt gute, erprobte Methoden allgemein zu benutzen.

Nach *Ackermann* stehen allein im Genfer Laboratorium 20,000 Resultate zur Verfügung. Es wäre schade um alles Zahlenmaterial und alle darauf fussenden wertvollen Erfahrungen, wenn immer wieder neue, aber

¹⁾ Zeitschr. U. N. G. 1913, 25, 285.

nicht vorteilhafte Methoden ein bewährtes Verfahren verdrängen wollen. Der Wert, den empirische Methoden haben können, wird durch den Hinweis auf die Methode der Reicherts-Meissl'schen Zahl ins Licht gestellt.

Es folgen verschiedene **Mitteilungen und Demonstrationen aus der Laboratoriumspraxis.**

1. **Ueber Thee-Untersuchungen.** Von Dr. *Besson*. Die meisten der hier anwesenden Herren Kollegen werden sich erinnern, dass ich anlässlich unserer Jahresversammlung in Genf im Jahre 1911 über Thee-Untersuchungen berichtet habe. Es standen mir damals 90 typische Theemuster der verschiedensten Provenienzen zur Verfügung, ein Material, wie ich es schöner mir kaum hätte beschaffen können.

Meine damaligen Untersuchungen hatten den Zweck, den Beweis zu erbringen, dass der Stengelgehalt der Thees für deren Qualität nicht massgebend ist. Ich möchte heute nochmals darauf hinweisen, dass diejenigen Bestandteile des Thees, welche nicht zum Blatt gehören, die Bezeichnung «Stengel», aber nicht die Bezeichnung «Stiele» verdienen.²⁾

Wenn ich vor wenigen Wochen meine früheren Untersuchungen wieder aufgenommen, bezw. fortgesetzt habe, so ist dies auf zwei Umstände zurückzuführen. Erstens interessierte es mich lebhaft zu erfahren, in welchem Masse sich die chemische Zusammensetzung der vor zwei Jahren untersuchten Thees geändert haben konnte. Auf die Besprechung dieses Punktes will ich heute nur kurz eintreten, da ich mir vorbehalte, meine diesbezüglichen Untersuchungen auf sämtliche Thees auszudehnen, welche mir zur Verfügung stehen, während ich seinerzeit die Bestimmung von z. B. wasserlöslicher Asche, Alkalinität derselben und Coffeingehalt nur bei ca. 30 von den 90 Thees gemacht habe. In den letzten Wochen wiederholte ich nur die in diesen 30 Thees vor zwei Jahren gemachten Bestimmungen des Gehaltes an Feuchtigkeit, Gesamtasche, wasserlöslicher Asche und Alkalinität dieser letzteren. Die Bestimmung des Coffeingehaltes werde ich noch nachholen. Ausserdem beabsichtige ich die Untersuchung sämtlicher 90 Thees in ausgedehntester Masse zu vervollständigen.

Für heute seien folgende Tatsachen erwähnt:

Wassergehalt. Der Wassergehalt hat, abgesehen von ganz wenigen Ausnahmen, bei denjenigen Thees, welche 1911 über 6% Trockenverlust aufwiesen, durchwegs abgenommen, im Maximum um 1,31%. Bei Thees mit weniger als 6% Wasser hat er hingegen zum Teil sehr beträchtlich (bis zu 2,42%) zugenommen. Der Thee, bei welchem dies der Fall ist, wies seinerzeit nur einen Wassergehalt von 4,00% auf, ein anderer Thee mit 4,25% Trockenverlust im Jahre 1911 besitzt jetzt einen solchen von 6,18%. Der Feuchtigkeitsgehalt der Thees schwankte im Jahre 1911 zwischen 4,00 und 8,99%, im Jahre 1913 nur noch zwischen 5,09 und 7,68%. Die zwischen Minimum und Maximum bestehende Differenz war also von 4,99

²⁾ Vgl. *Böttger*, Nahrungsmittelchemie, 4. Aufl., S. 1049.

auf 2,59 zurückgegangen. Es sei hier ausdrücklich erwähnt, dass die Thees in ihren Originalblechbüchsen, das heisst so, wie ich dieselben seinerzeit erhalten hatte, im Bureau des Laboratoriums, also an einem Orte mit normalem Feuchtigkeitsgehalt, in einem Schrank aufbewahrt worden sind.

Der *Aschengehalt* hat, mit einer einzigen Ausnahme, durchwegs zugenommen und zwar um Beträge bis zu 0,45 %. In dem *einen* Fall, in welchem eine Abnahme konstatiert wurde, betrug dieselbe nur 0,07 %. Es sei hier auf eine eventuelle Fehlerquelle aufmerksam gemacht, welche bei der Feststellung der wasserlöslichen Asche in vermehrter Masse zur Geltung kommen muss wie bei der Bestimmung der Gesamtasche. Es ist dies auf den Umstand zurückzuführen, auf den ich übrigens auch schon vor zwei Jahren hingewiesen habe, dass nicht selten im Thee kleinere Steinchen sich vorfinden, welche das Resultat beeinträchtigen können. Es sind daher bei der Bestimmung der Asche diese Steinchen unbedingt zu entfernen, bezw. deren Gehalt durch nachträgliche Feststellung der in Salzsäure unlöslichen Asche zu bestimmen.

Wasserlösliche Asche. Das Verhältnis der wasserlöslichen zur Gesamtasche hat abgenommen, während die Alkalinität der Asche fast durchwegs eine zum Teil sehr beträchtliche Zunahme (zum Beispiel von 30,4 auf 42,4) erfahren hat. In 4 Fällen ist allerdings eine kleine Abnahme der Alkalinität zu verzeichnen und zwar um 0,1, 0,4, 1,9, und 3,3 Einheiten. Die Abnahme um 3,3 erfolgte bei dem Thee No. 58, bei demselben, welcher eine Wasserzunahme von 2,42 % aufzuweisen hat. Die erhaltenen Resultate werden ebenfalls, zusammen mit den noch nachzuholenden Untersuchungen, in einiger Zeit in extenso publiziert werden. Meine Untersuchungen beabsichtige ich auch noch auf die Bestimmung des Mangangehaltes sämtlicher 90 Thees auszudehnen.

Der zweite Grund, welcher mich veranlasst hat, der Theeuntersuchung vermehrtes Interesse zu schenken, ist auf folgenden Umstand zurückzuführen. Vor einer Reihe von Monaten wurde mir von einem meiner Kollegen ein Theemuster übermittelt mit der Bitte, mein Urteil dahin abzugeben, ob der eingesandte Thee als unverfälscht zu bezeichnen sei, oder ob derselbe ein aus bereits gebrauchten Blättern zusammengestelltes Produkt vorstelle. Die Blätter waren zum Teil schlecht gerollt. Der Aufguss war, wie der mich um Rat fragende Kollege auch ausdrücklich betonte, sehr fade und rechtfertigte, wie ich zugeben muss, die Annahme, dass es sich vielleicht um extrahierte Blätter handeln könne. Die chemische Analyse ergab diesbezüglich in dessen bessere Anhaltspunkte. Erwähnt seien aus meinen damals erhaltenen Untersuchungsergebnissen folgende Daten, welche ich einerseits in dem mir eingesandten Muster direkt erhielt, andererseits nachdem ich den zu begutachtenden Thee in der von mir seinerzeit vorgeschriebenen Art und Weise aufgegossen hatte: ¹⁾

¹⁾ Vgl. Chem. Ztg. 1911, S. 831.

Nicht aufgegossener Thee:	Aufgegossener Thee:
Gesamtasche 5,03 %	2,91 %
Unlösliche Asche 2,58 %	2,21 %
Wasserlösliche Asche . . . 2,45 %	0,70 %
= 48,7 % der Gesamtasche	= 24,0 % der Gesamtasche
Alkalinität der wasserlöslichen Asche 27,1 %	8,6 %

Aus diesen Untersuchungsergebnissen schloss ich, dass es sich um bereits verwendeten Thee nicht handeln könne. Vor allem bestärkte mich darin die Verschiedenheit des Alkalitätsgrades. Meine damaligen Beobachtungen habe ich nun an einem grösseren Untersuchungsmaterial wiederholt und bis heute auf 30 der 90 Thees ausgedehnt. Ich werde indessen auch noch die restierenden 60 Theesorten auf dieselbe Weise prüfen, um dann definitiv angeben zu können, welche Grenzzahlen für normalen Thee festzulegen sein würden. Von den bisher erhaltenen Resultaten erwähne ich folgendes: Durch den in von mir vorgeschriebener Weise ausgeführten Aufguss werden, wie dies ja keiner besonderen Erklärung bedarf, sondern als ganz selbstverständlich bezeichnet werden muss, Mineralstoffe gelöst, indessen war es interessant, festzustellen, in welchen Quantitäten diese Stoffe durch die stattgehabte Behandlung entfernt werden und haben die Untersuchungen ergeben, dass bis zu 65 % Mineralstoffe in Lösung gehen. So sank in einem Thee der Aschengehalt von 5,21 % auf 2,08 %. Im allgemeinen schwankt der Verlust an Mineralstoffen zwischen 40 und 50 %. Dass durch das Aufgiessen auch der Gehalt an wasserlöslicher Asche verändert wird, ist ganz selbstverständlich. Während fast durchwegs die wasserlösliche Asche im Verhältnis zur Gesamtasche über 50 % und bis zu 69,2 % betrug (bei zwei Schwarzthees wurden unter 50 % gefunden; die grünen Thees sollen diesmal in die vergleichenden Untersuchungen nicht einbezogen werden), sank dieses Verhältnis in den behandelten Thees auf 26,5 bis 42,7.

Wasserlösliche Alkalinität: Was die wasserlösliche Alkalinität der untersuchten Thees anbetrifft, so betrug dieselbe im normalen Thee zwischen 25,2 und 42,4 im extrahierten Thee zwischen 7,6 und 12,8 %. Es bestehen also hier die grössten Differenzen und dürfte es auf Grund dieser Resultate möglich sein, nützliche Anhaltspunkte bei der Prüfung auf extrahierte Theeblätter zu erhalten. Aus dem gesammelten Analysenmaterial ergibt sich, dass ein normaler Schwarzthee nicht unter 4,5 % Mineralstoffe enthält, während bei den extrahierten Thees im Maximum 3,46 % gefunden werden. Daraus wäre also abzuleiten, dass ein Thee unter 4,5 % Gesamtasche eine abnormale Zusammensetzung aufweist. Aus der wasserlöslichen Asche würde sich die Schlussfolgerung ergeben, dass Thees, deren wasserlösliche Asche weniger als 45 % der Gesamtasche beträgt, ebenfalls keine einwandfreie Ware vorstellen. Die wasserlösliche Alkalinität dürfte aber hier den besten Aufschluss geben, beträgt das Minimum der normalen Ware ja 25,2, während das Maximum der nur drei Minuten lang mit heissem Wasser in Berührung

gewesenen Ware 12,8 ist, also gerade die Hälfte des für die normale Ware gefundenen niedrigsten Alkalitätsgrades. Bildet man zum Beispiel die Summe von % wasserlöslicher Asche + Alkalitätsgrad, so erhält man für normale Ware den Maximalwert von 109,3, für extrahierte Ware 55,1, im Minimum für normale Ware 82,3, für extrahierte Ware 40,4. Es kann also auch unter Zuhilfenahme dieser Summenzahl eine unterste Grenze für normale Thees festgelegt werden. Bezüglich der Grenzzahlen, welche festzulegen sind, möchte ich mich heute noch nicht definitiv aussprechen, sondern noch das Ergebnis der weiteren Untersuchungen abwarten.

2. Die Reaktion nach Fiehe. Von Dr. Besson. Von allen bis jetzt zur Prüfung des Honigs empfohlenen Farbenreaktionen ist zweifellos die *Fiehe'sche* Oxymethylfurfurol-Reaktion bei einfacher Ausführung die zuverlässigste. Die *Ley'sche* Reaktion hat ihre Bedeutung durch die Feststellungen *Köbners* entschieden eingebüsst. Die *Jägerschmidt'sche* Methode bedeutet nichts anderes als eine Bestätigung der *Fiehe'schen* Reaktion in größerem Masstabe, das heisst, nach *Fiehe* wird man auch in solchen Fällen noch eine einwandfreie, positive Reaktion erhalten können, in welchen nach *Jägerschmidt* eine solche nicht mehr eintritt. Mit dem Wesen der *Fiehe'schen* Reaktion muss man sich allerdings erst genügend vertraut machen. Es herrscht über deren Brauchbarkeit indessen kein Zweifel. Das einzige, was nicht gerade angenehm ist und in einem stark in Anspruch genommenen Laboratorium lästig empfunden wird, ist der Umstand, dass das Reagens — die Resorcin-Salzsäure — sehr unbeständig ist. Ich gehe hier allem Anscheine nach auch einig mit den Mitgliedern der Kommission, welcher die Revision des Kapitels Honig unseres Lebensmittelbuches übertragen worden ist. In den Revisionsanträgen findet sich nämlich bei der Beschreibung der Prüfung nach *Fiehe* folgende Vorschrift: «Zu dem Rückstand gibt man tropfenweise eine frisch bereitete Lösung von 0,1 g Resorcin in 10 cm³ Salzsäure 1,19». Daraus geht also hervor, dass auch von anderer Seite die Unbeständigkeit der Resorcinsalzsäure empfunden wird.

In dem mir unterstellten Laboratorium gibt es Perioden, in welchen tagtäglich Honigprüfungen vorgenommen werden müssen. So oft ich nun die Resorcinsalzsäure-Lösung, die 1—2 Tage zuvor frisch hergestellt worden war, zur Hand nahm, musste ich konstatieren, dass dieselbe bereits eine mehr oder weniger intensive Rotfärbung angenommen hatte. Wenn auch das Reagens in den meisten Fällen trotzdem noch verwendbar gewesen wäre, so darf es ein gewissenhafter Analytiker doch nicht riskieren, eine nicht mehr normale Zusammensetzung aufweisende Lösung zu derartig empfindlichen Reaktionen zu verwenden. Ich suchte daher nach einem passenden Ausweg, welcher gestatten sollte, das Reagens jederzeit einwandfrei gebrauchsfertig zur Hand zu haben und war der zu diesem Zwecke einzuschlagende Weg wirklich gewiesen. Er ist sogar so einfach, dass ich mich wohl nicht täusche, wenn ich vermute, dass bereits einige unter Ihnen in derselben Weise verfahren, wie ich. Wenn ich den Honig mit Aether

verreibe, so setze ich demselben einfach einige Tropfen einer ätherischen Resorcinlösung zu; dieser Zusatz kann natürlich auch erfolgen, nachdem der Aether bereits vom Honig abgegossen worden ist. Nach Verdunsten des Aethers füge ich nun einige Tropfen konzentrierter Salzsäure bei. Ich habe die Intensität der Färbung, welche ich einerseits mit ätherischer Resorcinlösung, andererseits mit frisch hergestellter salzsaurer Lösung erhalten habe, miteinander verglichen, erstens an einem sonst normalen Honig, den ich aber unter Druck während einer Stunde auf ca. 130° C erhitzt hatte, zweitens an Mischungen von normalem Honig mit 5 und 10 % des eben erwähnten erhitzten Honigs. Die vergleichenden Versuche haben ergeben, dass eine merkliche Differenz in der Farbenintensität nicht zu beobachten ist, sodass der Verwendung einer ätherischen Resorcinlösung wohl nichts im Wege stehen dürfte.

3. Zur Untersuchung von Bodenwichse. Von Dr. Besson. In erster Linie galt es, ein geeignetes Verfahren zur möglichst quantitativen Trennung von Lösungsmitteln und festen Bestandteilen zu ermitteln. Die fraktionnierte Destillation ist hierzu nicht geeignet, da bei derselben je nach der Höhe, auf welche man die Temperatur treibt, entweder nicht alles Lösungsmittel erhalten wird, oder aber, wenn die Temperatur sehr hoch, das heisst z. B. auf 300° C. gesteigert wird, zwar das Lösungsmittel nahezu quantitativ übergeht, indessen sowohl im Lösungsmittel selbst, als auch im Rückstand infolge des hohen Erhitzens Zersetzungsprodukte sich vorfinden, welche bei der weiteren Untersuchung hinderlich sind. Es musste daher von der Verwendung der fraktionnierten Destillation Abstand genommen werden, und wurde an deren Stelle die Wasserdampfdestillation als das geeignetste Verfahren eingeführt. Allerdings kann auch mit der Wasserdampfdestillation das Lösungsmittel nicht immer vollständig in der Form wieder gewonnen werden, in welcher es bei der Herstellung der Bodenwichse Verwendung fand. Es bleiben nämlich bei der Destillation mit Wasserdampf aus dem Terpentinöl geringe Mengen nicht flüchtiger Bestandteile zurück, welche zwischen 1 und 2 % betragen. Der grosse Vorteil der Wasserdampfdestillation ist indessen darin zu suchen, dass die zurückbleibenden festen Bestandteile, abgesehen von dem geringen Gehalt der aus dem Terpentinöl stammenden Stoffe, in vollständig unveränderter Form sich vorfinden. Das Destillat enthält ebenfalls keine Zersetzungsprodukte.

Bekanntlich ist ja Terpentinöl das geeignetste und beliebteste, aber auch das teuerste Lösungsmittel und wird dasselbe daher häufig durch minderwertige Produkte entweder teilweise oder sogar vollständig ersetzt. Es sind auch eine ganze Reihe von Terpentinölersätzen im Handel, auf welche in einer demnächst zu erfolgenden Publikation näher eingetreten werden soll. Auch wird dann besonders auf die Untersuchung von Gemischen von Terpentinöl mit solchen Ersatzprodukten Rücksicht genommen werden.

4. Beitrag zur Beurteilung des Petroleums. Von Dr. Besson. Das Petroleum gehört ebenfalls zu denjenigen Gebrauchsgegenständen, welche

in unserem Laboratorium ziemlich häufig zu begutachten sind. Sie werden wohl alle zugeben müssen, dass der Abschnitt Petroleum in unserem Lebensmittelbuch recht stiefmütterlich behandelt worden ist. Leider sind aber die wenigen dort gemachten Angaben, abgesehen vom Flammpunkt, durchaus nicht einwandfrei, wie weiter unten kurz bewiesen werden soll. Um diesem empfindlichen Mangel an zuverlässigen Anhaltspunkten bei der Beurteilung eines Petroleums abzuhelpen, beschloss mein Assistent, Herr *Jungkunz*, im vollen Einverständnis mit mir, sich mit der Analyse dieses Produktes intensiv zu beschäftigen und sind seine vor ca. 2 Jahren begonnenen Untersuchungen so weit gediehen, dass deren Bekanntgabe nun nichts mehr im Wege steht. Da seine Arbeit bereits unter der Presse ist und binnen kurzem in der Chemikerzeitung erscheinen wird, so will ich hier nur kurz auf einige der interessantesten Ergebnisse aufmerksam machen. Ich möchte aber zuvor, dem Wunsche meines Assistenten entsprechend, nicht verfehlen, darauf aufmerksam zu machen, dass diese Arbeit als eine erste Mitteilung zu betrachten ist und die Versuche fortgesetzt werden.

Als Analysenmaterial dienten einerseits europäische Oele der verschiedensten Provenienzen, anderseits amerikanische Oele. Die spez. Gewichte der amerikanischen und europäischen Petroleumsorten schwankten nur in sehr engen Grenzen. Es ist der Bestimmung des spez. Gewichtes auch keine grosse Bedeutung beizumessen. Jedenfalls darf aber auf Grund desselben allein nicht darauf geschlossen werden, dass ein Oel amerikanischer, bzw. europäischer Provenienz sei. Ueber die Wichtigkeit und Unentbehrlichkeit der Flammpunktbestimmung ist kein Wort zu verlieren. Wie stark der Flammpunkt eines Oeles durch geringe Mengen Alkohol herabgedrückt wird, geht aus Versuchen hervor, welche wir angestellt haben, um den abnormal niedrigen Flammpunkt eines beanstandeten Sicherheitsöles zu erklären. Setzt man einem Sicherheitsöl mit dem Flammpunkt 41° nur 2 Vol. % Alkohol zu, so sinkt durch diese 2 Vol. % Alkohol der Flammpunkt auf unter 20° , mit 1 Vol. % Alkohol beträgt derselbe 34° .

Die im Lebensmittelbuch vorhandenen Angaben betr. die fraktionierte Destillation lassen viel zu wünschen übrig. Würde man tatsächlich als zulässiges Maximum an bis 150° C. übergehenden Bestandteilen die vorgeschriebenen 15 % gelten lassen, so wären von 30 untersuchten Oelen 28, also über 93 % zu beanstanden gewesen. Es ist direkt überflüssig, für die erste Fraktion einen Grenzwert anzusetzen. Der Flammpunkt, sowie die Anforderung, dass nicht mehr wie 10 % Schweröle zugegen sein dürfen, sorgen schon dafür, dass ein Petroleum die für Leuchtzwecke geeignete Zusammensetzung aufweist ¹⁾. Mein Assistent empfiehlt eher, der Feststellung des Siedebeginns vermehrte Aufmerksamkeit zu schenken, welcher nicht unter 110° C. liegen soll und bei normalen Oelen auch tatsächlich nicht darunter liegt. Die Kern-

¹⁾ Mehr wie 10 % Schweröle wurden bei 8 Proben von 30 gefunden. Die betreffenden Oele rechtfertigten tatsächlich eine Beanstandung, indem sie schlecht brannten und mehr oder weniger stark russten.

fraktion betrug im Minimum 65 % für gewöhnliche Oele, 90 % für Sicherheitsöle, für erstere also nicht 80 % wie das Lebensmittelbuch vorschreibt. Dieser Prozentsatz wurde übrigens nur in einem einzigen Falle von 30 erreicht. Es soll daher sowohl die Bestimmung der 1. Fraktion als auch die der Kernfraktion fallen gelassen und einfach eine einzige Fraktion bis 300° C. ausgeführt werden. Der Gehalt an Schwerölen soll in Gewichtsprozenten ausgedrückt werden unter Wiegen des Engler-Kolbens vor und nach der Destillation.

Die Schwefelsäureprobe gab nur ausnahmsweise ein nicht ganz einwandsfreies Resultat. Auf Grund von Brennversuchen wurde festgestellt, dass die Theorie der Ansammlung von Schwerölen bei fortwährendem Nachfüllen der Lampe in das Märchenreich gehört.

Die Arragon'sche Reaktion ist nach unseren Erfahrungen durchaus zuverlässig. In wenigen Fällen nur gab das ursprüngliche Oel keine ganz reinen Farbentöne. Die Reaktion war aber einwandsfrei, wenn man nach dem Vorschlag von Herrn Prof. Dr. *Kreis* an Stelle des ursprünglichen Oeles die bis 300° übergehende Fraktion verwendete. Es kann vorkommen, dass eine Schütteldauer von 30 Sekunden nicht immer ausreicht. Man macht dann die Reaktion zwei Mal und zwar, indem man das erste Mal während 15 Sekunden und das zweite Mal während mindestens 60 Sekunden schüttelt. Bei älteren Oelen fallen die Färbungen etwas dunkler aus, anstatt violett erhält man bläulichschwarz, anstatt gelb, dunkelgelb bis braun.

Das Aussehen der Grenzlinie, die Jodzahl und ev. die Refraktionszahl sind neben der Arragon'schen Reaktion als die besten Anhaltspunkte zur Feststellung der Provenienz eines Petroleums zu bezeichnen. Die Bestimmung der Refraktionszahl hat unter gewissen Vorsichtsmassregeln zu erfolgen, zu denen als wichtigste ein möglichst rasches Einbringen des zu prüfenden Oeles in das Refraktometer zu zählen ist. Amerikanische Oele zeigen schmale, dunkle Linie, europäische (ausser dem russischen) 2 bis 3 mm breite hellblaue bis blaue Grenzlinie.

Refraktionszahl.	amerik.	europ.
Gewöhnliche Oele	31,4 — 35,0	37,3 — 49,1
je 2 Sicherheitsöle	25,9 u. 28,8	32,8 u. 39,0

Die *Jodzahl* wurde nach *Hübl* bestimmt bei genau 6-stündigem Stehenlassen.

	amerik.	europ.
Gewöhnliche Oele	11,13 — 13,54	0,64 — 2,90
je 2 Sicherheitsöle	ca. 5	0,9 u. 2,7

Der Versuch, die erwähnten Konstanten auch in den einzelnen Fraktionen zu bestimmen, fiel nicht befriedigend aus, indem durch die erschöpfte, fraktionnierte Destillation keine gleichartigen Fraktionen erhalten werden und also der einfachsten Anforderung, die man an ein Analysenverfahren stellen muss, nicht genügt werden konnte. Mein Assistent half sich hier in der Art, dass er die fraktionnierte Destillation durch die Wasserdampf-

destillation ersetzte und zwar mit sehr gutem Erfolg. Als Destillationskolben diente der von Herrn Prof. *Kreis* für Wurstuntersuchungen empfohlene Kjeldahlkolben. Es ist bei der Ausführung der Destillation darauf zu achten, dass das Wasserniveau im Destillierkolben immer nahezu dasselbe bleibt. Zu 50 cm³ Petroleum werden 50 cm³ Wasser gegeben und nun mit Wasserdampf destilliert, bis im ganzen, also incl. überdestillierten Petroleumbestandteilen, 250 cm³ übergegangen sind. Ca. 50% der angewandten Petroleummenge werden so im Destillat wieder gefunden. In diesen übergegangenen Petroleumbestandteilen wurde das spez. Gewicht, die Refraktionszahl, die Jodzahl und das Verhalten bei der Arragon'schen Reaktion festgestellt. Doppelbestimmungen gaben jetzt befriedigende Uebereinstimmung.

Bezüglich des äusserst interessanten Analysenmaterials sei auf die Originalarbeit verwiesen. Hier will ich nur erwähnen, dass spez. Gewicht und Refraktionszahl abnahmen, die Jodzahl hingegen bei amerikanischen Oelen eine teilweise Zunahme erfuhr, bei europäischen hingegen eine Abnahme. Die Arragon'sche Reaktion gibt mit den Wasserdampfdestillaten bei amerikanischen Oelen anstatt einer violetten eine weisse Färbung, d. h. die Petroleumschicht bleibt farblos, die Säureschicht ist normal gelb. Bei europäischen Oelen ist die Färbung des Destillates dieselbe, wie diejenige des ursprünglichen Oeles. Mit einer einzigen Ausnahme wurden in allen Fällen typische Reaktionen erhalten. Auch die Destillationsrückstände gaben meist dieselbe typische Färbung wie das ursprüngliche Oel.

Es sollen bei Feststellung der Provenienz also bestimmt werden:

1. Der Flammpunkt bei 360 mm Druck,
2. Die Arragon'sche Reaktion
 - a) im ursprünglichen Petroleum
 - b) im Wasserdampfdestillat
 - c) im Destillationsrückstand,
3. Das Verhalten der Grenzlinie vor und nach der Destillation,
4. Die Refraktionszahl bei 17° C. im Destillat,
5. Die Jodzahl im Destillat.

Auf Grund der so ermittelten Werte lassen sich amerikanische und europäische Oele von einander mit ziemlicher Sicherheit unterscheiden. Die Differenzierung der verschiedenen europäischen Leuchtöle ist allerdings mit grösseren Schwierigkeiten verbunden und muss man hier auch die Grenzlinie und event. den Ausfall der Arragon'schen Reaktion vor und nach der Destillation in Berücksichtigung ziehen. In einer nächsten Veröffentlichung beabsichtigt Herr *Jungkunz* über die Untersuchung von Gemischen der verschiedensten Provenienzen zu berichten.

5. Ueber ein vereinfachtes Pyknometer. Von Dr. *Besson*. Vor ca. drei Jahren beschrieb ich in der Chemiker-Zeitung ein von mir modifiziertes Pyknometer, dessen Konstruktion den meisten der anwesenden Herren Kollegen ja bekannt sein dürfte.

Anlässlich einer unserer letzten Jahresversammlungen teilte mir ein Kollege mit, dass er mit meinem vereinfachten Pyknometer keine konstanten Resultate erhalten habe. Ich konnte auf Grund der von mir angestellten Untersuchungen den Beweis erbringen, dass der gegen dieses Pyknometer erhobene Vorwurf nur dann zutreffend sein könnte, wenn dasselbe einen Konstruktionsfehler aufweisen würde. Nachdem ich im Verlauf der letzten drei Jahre verschiedene Ausführungen meines Pyknometers ausprobieren konnte, wurde ich auf einige solcher Fehlerquellen aufmerksam. Zu Ihrer leichteren Orientierung habe ich eine Reihe Pyknometer mitgebracht, von denen alle, bis auf eins, mehr oder weniger ins Gewicht fallende Konstruktionsfehler aufweisen. Sie werden auf den verschiedenen Modellen, welche ich nun zirkulieren lasse, die entsprechenden Mängel verzeichnet finden. Bei Pyknometer Nr. 1, welches das zuerst in meinen Besitz gelangte Exemplar und noch etwas grob gearbeitet ist, muss das Thermometer als «zu tief eingeschliffen» bezeichnet werden. Während die Trocknung der seitlichen Ausbuchtung sonst in denkbar einfachster Weise mit Hilfe von Fliesspapier vor sich geht, muss bei diesem Modell auch eine eventuell noch oberhalb des Thermometereinschliffes befindliche Flüssigkeitsmenge quantitativ entfernt werden. Bei den beiden anderen Pyknometern ist ein und derselbe Fehler zu konstatieren, welcher darin besteht, dass die Rinne im Thermometerschliff oberhalb des Loches im Pyknometerhalse endigt, wodurch die Gefahr der Ansammlung von Luftblasen oberhalb des Loches zu befürchten ist. Als einwandfrei muss hingegen Modell 4 bezeichnet werden, und mache ich ganz besonders auf die elegante Ausführung dieses Modelles aufmerksam.

Ich möchte nicht unterlassen, zu betonen, dass sowohl ich, als auch mein Assistent mit meinem vereinfachten Pyknometer sehr gerne arbeiten. Es gehört allerdings, besonders im Anfang, einige Uebung dazu, um die nötigen Manipulationen rasch auszuführen. Wenn man sich darin aber einige Fertigkeit angeeignet hat, so ist das Arbeiten mit demselben nach unseren Erfahrungen ein durchaus angenehmes.

In der Diskussion wird von *Kreis* die Notwendigkeit betont, für die Untersuchung von Bodenölen, Bodenwichse und ähnlicher Produkte Methoden auszuarbeiten und Normen für die Beurteilung aufzustellen. Die Preise dieser Produkte sind derart verschieden, dass bei richtiger Wertierung für die öffentlichen Verwaltungen, die diese Produkte untersuchen lassen, wesentliche Ersparnisse sich ergeben werden.

Diese Anregung wird vom Vorstande entgegengenommen.

Auch bezüglich Petroleum wird nach weiterer Diskussion, an der sich die Herren *Schaffer*, *Bertschinger* und *Besson* beteiligen, erkannt, dass für kommende Revisionsarbeiten nicht nur die Feuergefährlichkeit gemäss Anforderung der eidg. Lebensmittel-Verordnung in Betracht fallen soll, sondern dass es zu den Aufgaben unseres Vereines gehört, über technische Artikel

überhaupt allgemeine Vereinbarungen aufzustellen und hiefür Untersuchungsmethoden auszuarbeiten.

*Eréquo*z, en quelques mots, donne connaissance d'une constatation faite dans le courant de l'année dernière et concernant la conservation des œufs.

Parmi les agents conservateurs pour œufs, le verre liquide est certainement un des plus employés par les ménagères. Les œufs étant frais au moment de la mise en conserve, les résultats obtenus sont toujours très satisfaisants, à moins que le verre liquide ne soit de composition défectueuse et contienne, par exemple, un excès de soude caustique. Voir Z. U. W. M. 15. I. 1913.

Dans ce dernier cas l'œuf devient comme gélatinisé et prend une teinte jaune. C'est bien ainsi que sont les deux échantillons qui nous sont présentés.

Dr. *Schumacher*. Bei Bestimmung des *Säuregrades der Presshefe* nach dem Lebensmittelbuch ist es absolut notwendig, dass man sich einige, was als Endtitration zu betrachten ist: die beginnende Rötung, oder z. B. eine 2 Minuten bleibende Rötung, da letztere sich rasch verändert, resp. wieder verschwindet. Hier dürfte die Quelle der divergierenden Angaben liegen. Titration auf bleibende Rötung würde abnorm hohe Zahlen geben. Es rechtfertigt sich auch nicht, für den Säuregrad die Minimalgrenze auf 5 zu setzen; auch bei 7° und 10° ist laut Serienuntersuchungen, die noch weiter ausgedehnt werden, die Gährkraft noch total normal.

Es folgt Vortrag von Dr. *Verda*:

Contributions à l'étude des falsifications du safran.

Le contrôle du safran et spécialement du safran en poudre a dans le Canton du Tessin une importance exceptionnelle, la forte consommation de ce produit dans notre pays et l'énorme différence du prix de cette drogue avec celui de ses succédanés donnent à la fraude la possibilité de vivre en renouvelant très fréquemment ses méthodes.

Les méthodes officielles d'analyse chimique du safran comme du reste la plupart des méthodes décrites dans la littérature ont pour but de découvrir spécialement les additions de matières colorantes étrangères et celles des matières minérales. Les études du Dr *Vinassa* (Arch. der Ph. 1892, Ueber Safran und sogenannte Safransurrogate) tendent surtout à ce but et le parti que cet auteur a tiré des méthodes d'analyse capillaire d'après *Goppelsroeder* se base surtout sur le fait que comme les substances étrangères diminuent le pouvoir colorant du safran, les fraudeurs doivent le plus souvent avoir recours à l'addition de matières colorantes étrangères. Il en est de même d'autres recherches faites par *Alessi* (Chem. Zeit. Repertorium 1894 N° 132) et par d'autres auteurs.

L'addition au safran de matières grasses, de glycérine est aussi assez rare et elle ne peut avoir de l'importance que pour le safran entier et non pour le safran en poudre tel qu'il est vendu chez nous. D'autres additions faciles à reconnaître telles que celle de farine, de sulfate de barium, de

carbonate et de nitrate de soude signalées dans la littérature sont aujourd'hui des raretés et elles pourraient difficilement échapper au contrôle officiel.

Les fraudes les plus difficiles à reconnaître et qui d'après notre expérience sont d'un usage assez fréquent sont celles qui consistent dans l'addition de substances végétales ayant des caractères microscopiques très semblables à ceux du safran, tels le *carthamus tinctorius*, la *calendula officinalis*, les stygmates de maïs, etc. Pour reconnaître ces additions dans le safran en poudre il faut avoir recours à des examens microscopiques très minutieux et très longs et si la pulvérisation des mélanges est faite avec les précautions nécessaires il est souvent assez difficile de reconnaître ces fraudes.

C'est pour chercher de rendre ces recherches moins difficiles que nous avons il y a quelque temps initié une série d'essais dont nous donnons ici quelques résultats en les soumettant à la bienveillance de nos confrères.

La méthode à laquelle nous nous sommes arrêtés permet de reconnaître assez facilement un certain nombre de falsifications du safran par addition de substances végétales, par voie chimique à l'aide d'une simple réaction si la matière étrangère a été ajoutée en proportions assez fortes et par voie microchimique si la falsification est déjà plus raffinée et si l'addition de la substance végétale étrangère ne dépasse pas les proportions de 5 à 10 %.

La matière colorante dont toutes les parties de la fleur du safran qui sont mises en commerce sous ce nom, sont plus ou moins fortement imbibées est la Crocine, un glucosyde qui a été découvert par *Henry* et *Quadrat* et soumis à des études approfondies par *Rochleder* et *Mayer* et par *Kayser*. C'est ce dernier auteur qui lui donna ce nom, d'autres l'avaient appelé *Polycroit*. (Voir à ce sujet *Ber. der deutsch. chem. Ges.* 17, pag. 2228. *Journ. f. prakt. Chem.* 56, page 68. *Journ. Pharm. de Paris* (2) 7, pag. 400, etc.)

Une des propriétés les plus importantes au point de vue pratique de ce glucosyde est celle de donner avec l'acide sulfurique concentré une coloration bleue intense, pourtant très passagère. Cette coloration après quelques instants laisse la place à une coloration qui peut aller du rouge-brun au rouge-violet. Elle disparaît après 12—24 heures, si on laisse le mélange safran-acide sulfurique à l'air dans un récipient ouvert de manière que l'acide sulfurique puisse absorber de l'humidité. On obtient une coloration semblable avec l'acide nitrique concentré.

Cette réaction rend de bons services dans l'examen chimique et microchimique du safran, on peut ainsi par un essai préliminaire établir si le safran est pur ou s'il est mélangé avec des matières colorantes artificielles ou avec de fortes proportions de substances étrangères qui ne réagissent pas de la même façon avec l'acide sulfurique. Les matières colorantes artificielles donnent en général des colorations rouges ou violettes très foncées, le saflor, les fleurs de souci, les bois rouges, santal, Pernambouc, campêche qui servent à substituer le safran ne donnent que des colorations brunes.

Cette réaction n'est pourtant pas d'un emploi commode. D'abord le temps de durée de la coloration bleue ne dépasse pas quelques minutes même avec

les safrans rouges de la meilleure qualité, il faut donc si l'on veut faire un examen micro-chimique se hâter si l'on ne veut pas voir la coloration disparaître avant que la fraude éventuelle ait pu être découverte. La coloration bleue elle-même est du reste très forte et elle empêche de distinguer les éléments cellulaires qui ne se colorent pas avec l'acide. L'action de l'acide sulfurique est aussi très violente et elle détruit rapidement les éléments cellulaires.

Nous avons tout d'abord établi quelques essais dans le but de voir s'il n'y avait pas possibilité d'employer un acide sulfurique moins concentré et nous avons trouvé que si l'on dilue l'acide sulfurique au delà de 60 %, la réaction ne se fait plus. Il en est de même avec les autres acides minéraux qui réagissent avec la crocine. Si l'on emploie de l'acide sulfurique concentré et l'on dilue de suite, la coloration bleue disparaît de suite exactement comme celle du sulfate de difénylamine avec les nitrates.

Une autre tentative a été faite dans le sens d'examiner la coloration que l'acide sulfurique prend si on le laisse à l'air dans une capsule de porcelaine pendant 24—48 heures. Avec le safran pur la décoloration est presque complète et l'on a après ce temps une légère nuance verdâtre, avec les mélanges de safran et des fleurs de souci ou des bois rouges en fortes proportions la coloration brune résiste plus longtemps. Cette méthode ne donne pourtant pas de résultats avantageux dans la pratique car on est rarement en présence de mélanges où l'adultération soit aussi forte. Si au lieu d'opérer dans une capsule on fait l'addition de l'acide sulfurique dans une éprouvette le mélange conserve pendant très longtemps la coloration brun foncé et le safran se dissout presque complètement dans l'acide.

La coloration bleue de l'acide sulfurique avec le safran peut par contre être rendue durable et fixée pour ainsi dire si l'on ajoute à l'acide sulfurique environ 40 % en volume d'une solution 5—10 % de phosphomolybdate de soude. La coloration bleue que l'on obtient dans ce cas avec le safran est certainement moins intense, mais elle reste inaltérable pendant plusieurs jours. Avec les bois rouges de santal, de campêche, etc., on obtient des colorations rouges-violettes ou violettes qui permettent de reconnaître des mélanges un peu grossiers de ces substances avec le safran. Avec les fleurs de souci, avec les stygmates de maïs, avec le poivre d'Espagne on obtient des colorations vert-sale et avec la curcuma une coloration rouge-violette. Le safflor ne réagit pas avec ce mélange. Toutes ces colorations sont assez peu altérables, après quelques temps (environ une heure) elles prennent pourtant des nuances qui ont la tendance à se rapprocher du bleu. On obtient après ce temps une coloration assez voisine à celle du safran avec le poivre d'Espagne.

Si l'on veut donc examiner cette préparation microchimique au microscope, il faut donc le faire aussi vite que possible. Nous verrons plus tard le parti que l'on pourra tirer en pratique de ces constatations.

L'acide phosphomolybdique agit en tout cas sur la matière colorante du safran à lui seul en donnant lieu à la formation d'une coloration verte

qui est assez caractéristique et qui nous a semblé digne d'intérêt pour la découverte des fraudes du safran.

Dans des études précédentes sur l'acide phosphomolybdique¹⁾ nous avons vu que ce produit réagit avec les amines réductrices en se décomposant plus ou moins complètement pour former de l'oxyde bleu de molybdène. Une réaction semblable peut aussi être obtenue avec quelques glucosydes, l'action réductrice est probablement dans ces cas due au glucose qui est mis en liberté par action d'un acide minéral, la coloration que l'on obtient a pourtant une nuance verte et la réduction est ou semble être beaucoup moins avancée qu'avec les dérivés amoniacaux.

La Crocine étant un composé à caractère glucosydique que l'on peut décomposer par l'action d'un acide minéral dilué en Crocétine et glucose ou sucre de safran, il était tout naturel de songer à la possibilité d'une réaction du safran avec l'acide phosphomolybdique en solution.

En effet si l'on ajoute au safran en poudre une solution de phosphomolybdate de soude acidifiée par un acide minéral, on obtient de suite une coloration vert-foncé très caractéristique qui s'accroît après quelque temps jusqu'à donner le maximum d'intensité après quelques heures. Si on laisse ce mélange pendant un jour à l'air dans une capsule, la coloration tend à disparaître et le phosphomolybdate se réoxyde de nouveau.

Si l'on compare maintenant la coloration ou plutôt la réaction que l'on obtient avec quelques-unes des substances végétales les plus utilisées par les falsificateurs du safran on voit de suite que cette réaction peut rendre de réels services dans la découverte de la fraude.

En effet la solution phosphomolybdique ne réagit aucunement avec le safflor ni avec le bois de santal, elle donne une coloration violette avec le bois de campêche et avec le bois de Pernambouc ainsi qu'avec la Brasiline ou l'Héματοxyline. Elle ne réagit pas ou très peu avec la poudre de viande dont l'emploi dans l'adultération du safran a été déjà signalé, elle réagit aussi très lentement avec les fleurs de souci, les stygmates de maïs, la curcuma et le poivre d'Espagne. Seulement après quelque temps, une demi-heure à une heure, on obtient avec ces dernières substances une légère nuance vert-sale. Il est aussi à remarquer que cette solution réagit très fortement avec la plupart des matières colorantes artificielles qui auraient pu être utilisées pour donner de la couleur à ces mélanges. On obtient en effet avec les colorants dérivés de la houille des nuances rouges ou rouge-violet très remarquables, presque comme avec l'acide sulfurique concentré.

Il est donc possible de reconnaître dans des mélanges un peu grossiers ou dans les substitutions simples de ces drogues au safran la fraude la plus commune de ce produit. A l'aide d'une bonne loupe, si l'on écrase ces mélanges entre deux porte-objets après avoir ajouté quelques gouttes de solution

¹⁾ Voir Chem. Zeitung 1903.

phosphomolybdique, on pourra découvrir mêmes des proportions d'environ 20 % de ces drogues dans le safran.

Naturellement c'est surtout avec les bois rouges ou les colorants artificiels que la fraude est plus facile à reconnaître, mais les additions de saflor échapperont aussi très difficilement à cet examen.

Les réactions microchimiques que l'on peut obtenir avec la solution phosphomolybdique sont aussi très remarquables. Il faut tout d'abord noter que cette solution est très appropriée pour monter des préparations microscopiques. Il se produit probablement par l'action de l'acide dilué une légère désaggrégation des éléments cellulaires qui permet d'obtenir des préparations microscopiques assez nettes avec mise en évidence de quelques détails tels que les grains de pollen qui sont en général assez difficiles à retrouver dans les préparations ordinaires à l'eau ou à l'huile de vaseline.

La technique de ces réactions chimiques ou microchimiques est des plus simples. La solution phosphomolybdique s'obtient par simple solution dans l'eau distillée de phosphomolybdate de soude 10 à 20 % et addition de 5 à 10 % d'un acide minéral. Pour la réaction chimique simple il suffit de prendre environ 0,1 gr. de safran et quelques gouttes de réactif dans une petite capsule en porcelaine ou sur un verre de montre ou sur un porte-objet en mélangeant soigneusement pendant quelques minutes avec une baguette en verre.

Pour les réactions microchimiques il faut avoir soin de pulvériser très minutieusement la substance, on l'étale sur un porte-objet, on ajoute une goutte de réactif, on laisse agir pendant une ou deux minutes et l'on couvre la préparation avec un verlet. On obtient, il est vrai, quelques fois des nuances un peu différentes des éléments cellulaires du safran qui vont du vert-jaune au vert-foncé suivant la qualité du produit et suivant quelques légers détails d'opération que nous n'avons pas encore pu fixer d'une manière définitive, mais en général les résultats obtenus sont très satisfaisants. C'est surtout avec les fleurs de souci ou avec le maïs que l'on peut se trouver en présence de cas douteux, mais avec les bois divers ou avec le saflor les différences de couleurs sont très marquées. Avec la curcuma et le poivre d'Espagne les nuances du safran et celles de la substance qui a servi à la fraude sont quelquefois assez semblables, mais la structure microscopique ou la réaction chimique de ces produits permettront de reconnaître facilement la fraude par d'autres moyens, par la présence des grains d'amidon ou par la réaction de la curcumine avec l'ammoniaque ou avec l'acide borique.

Les desseins que nous avons apporté ont été faits avec des mélanges de safran très pur et de nuance rouge très vif (safran d'orange et avec du safran d'Aquila) et des proportions de 5 à 20 % de bois de santal, de saflor et de fleurs de souci, à l'aide du Zeichenokular de Zeiss par *M. Vicari*, Inspecteur cantonal des Denrées alimentaires, attaché au Laboratoire cantonal du Tessin.

Au point de vue pratique on doit encore noter que, d'après nos essais, une solution très fraîche de phosphomolybdate ne paraît pas donner des résultats aussi bons qu'une vieille solution datant de quelques mois. L'état de dissociation de l'acide phosphomolybdique entre probablement en cause, du reste cette solution se trouble légèrement après quelque temps.

Une cause d'erreur dans cet examen microchimique réside dans la possibilité que quelques traces de safran pur n'aient pas été suffisamment écrasés et mis en contact avec l'acide phosphomolybdique et apparaissent encore rouges ou brunes à l'examen microscopique, la pulvérisation du produit en examen doit donc être très soignée. Nous avons aussi essayé de traiter par l'éther le safran pour enlever la substance huileuse et faciliter le contact avec le réactif, mais dans ce cas s'il y avait un mélange avec des fleurs de souci qui contiennent une huile essentielle, on faciliterait aussi la réaction de l'acide phosphomolybdique avec cette substance.

On doit aussi noter que si l'on chauffe au bain-marie le mélange de la poudre à examiner avec la solution phosphomolybdique, la coloration verte du safran s'accroît très sensiblement, mais la nuance vert-jaunâtre des fleurs de souci ou du maïs s'accroît aussi et la différence entre les deux espèces d'éléments cellulaires n'en devient pas plus visible. On notera en passant que si l'acide employé pour acidifier le phosphomolybdate était l'acide nitrique à 10 %, la coloration verte du safran disparaît par le chauffage à bain-marie. Si la proportion de l'acide nitrique ajouté ne dépasse pas 5 % la coloration verte du mélange résiste au chauffage pendant un temps beaucoup plus long.

Une autre cause d'erreur réside dans le fait que si on laisse agir un peu trop longtemps la solution phosphomolybdique sur le mélange à examiner, dans le cas où l'on ait dans la poudre des petites quantités de fleurs de souci ou de stygmates de maïs ou de la curcuma ou du poivre d'Espagne, les éléments cellulaires de ces substances prennent aussi des colorations vertes. On doit donc examiner les préparations après quelques minutes, mais pas au delà d'un quart d'heure ou d'une demi-heure.

En tout cas, les préparations faites avec la solution phosphomolybdique permettent de voir très bien tous les détails de la structure microscopique du safran et des drogues employées habituellement à le falsifier.

Dans les cas douteux on pourra encore avoir recours à l'examen microchimique en faisant la préparation avec le mélange acide sulfurique-phosphomolybdate de soude, comme nous avons vu ci-dessus. Les éléments du safran sont dans cette réaction colorés en bleu, tandis que les éléments de la calendula restent incolores ou légèrement grisâtres ou vert-jaunâtres. Il en est de même des éléments du maïs, quant à ceux du safflor ils apparaissent sous le microscope colorés en rouge ou en brun.

Nous pouvons donc conclure que l'emploi du réactif phosphomolybdique ou sulfo-phosphomolybdique (en appelant ainsi le mélange acide sulfurique

concentré-phosphomolybdate de soude) facilite sensiblement la recherche des falsifications habituelles et même des falsifications les plus raffinées du safran.

La facilité avec laquelle ces réactions peuvent être employées par voie chimique simple permet leur emploi dans la pratique des inspecteurs des denrées alimentaires et même des experts locaux et elles présentent des avantages réels sur l'emploi de l'acide sulfurique concentré dont on ne saurait méconnaître le danger pour la pratique ambulante.

Dans la lutte contre la fraude ces réactifs nous ont déjà rendu de bons services.

Dr. *Werder* verbreitet sich zunächst allgemein über **Auswüchse in der Seifenindustrie** und macht dann speziell auf eine sogenannte Seifenkomposition aufmerksam, die unter der Bezeichnung *Alkaseife* in den Handel gebracht wird. Nach dem beigelegten Prospekt sollen dieser Seife Wirkungen zukommen, die man selbst von einer guten vollwertigen Seife niemals erwarten wird. So wird behauptet, dass nach Anwendung dieser Seife der Schmutz aus den damit behandelten Objekten nur so «herausfliege». Aeusserlich präsentiert sich die Seife wie eine gewöhnliche Kernseife. Schon bei leichtem Drücken mit dem Finger fliesst aber reichlich Wasser aus. Der Wassergehalt beträgt denn auch, in verschiedenen Stücken bestimmt, zwischen 70 und 75 %, der Gehalt an Gesamtfett nur ca. 15 %. Als Füllmittel enthält sie Kochsalz im Betrage von 10–15 %. Referent hält es für angezeigt, dass das Publikum über den wahren Wert dieser und anderer minderwertiger, leider zahlreich auftauchenden Seifenpräparate aufgeklärt werde.

Im weitem weist *Werder* eine **Torsionswage** vor, wie sie zum Beispiel in der Glühfadenindustrie zu eben so raschem wie genauem Abwägen der Fäden verwendet werden. Mit einem Gewichtsbereich bis zu einem Gramm, wobei ein Intervall fünf Milligrammen entspricht, lässt sich die Wage sehr zweckmässig auch für das analytische Laboratorium zum Abwägen von kleinern Substanzen der verschiedensten Art verwenden und hat sich als ausserordentlich praktisch erwiesen.

Eine dritte Mitteilung *Werders* betrifft eine **Abänderung am Soxhlet-schen Extraktionsapparat**, die im kant. Laboratorium in St. Gallen schon vor ca. 20 Jahren eingeführt, seither aber nicht publiziert worden ist. Sie bestand in der Einsetzung eines Hahnes im Heberrohr und ermöglichte es, die Extraktionsflüssigkeit aus dem Destillationskolben durch Schliessen des Hahnes vollständig in eine untergehaltene Flasche fliessen zu lassen, ohne dass man den Aufsatz vom Kühler trennen muss. Seither sind ähnliche Abänderungen, unter anderem von Dr. Schmid in Bern, publiziert und gesetzlich geschützt worden. Eine Vergleichung der beiden Systeme zeigt, dass der von Schmid durch Einsetzen eines Dreiweghahns am Rohr unter dem Extraktionsaufsatz verfolgte Zweck sich mit der vom Referenten erwähnten, einfacheren und auch noch nachträglich an jedem Soxhletapparat leicht anzubringenden Abänderung ebensogut erreichen lässt.

Baragiola hält Extraktionsapparate mit Hahnen für fehlerhaft. Empfehlenswert ist dagegen die Konstruktion nach von der Heyde, die ohne Hahn arbeitet und dadurch, dass die Röhren innen angebracht sind, sich sehr gut handhaben lässt.

Ambühl dagegen hat mit der von Werder empfohlenen Konstruktion in langjähriger Praxis, speziell bei der Fettbestimmung in Geweben, sehr gute Erfahrungen gemacht.

II. Sitzung im Grossratssaale

Samstag den 31. Mai. Beginn: 8 $\frac{1}{2}$ Uhr.

Zur Erledigung gelangen zuerst verschiedene **Vereinsgeschäfte**:

Nach Verlesung des Kassaberichtes wird auf Antrag der Rechnungsrevisoren die *Jahresrechnung* genehmigt und dem Rechnungssteller bestens verdankt.

Der *Jahresbeitrag* wird auf Fr. 4.—, wie bisher, festgesetzt.

Vom Zentralkomitee der Schweiz. Landesausstellung 1914 ist die Einladung erfolgt, die *nächstjährige Versammlung in Bern* abzuhalten. Auf Antrag des Vorstandes wird in diesem Sinne beschlossen; die Versammlung wird im Mai stattfinden; der Vorstand erhält jedoch Vollmacht, den Termin zu ändern, falls der Stand der Ausstellungsarbeiten oder andere Gründe eine Verschiebung rechtfertigen.

Vorstandswahlen. Herr Dr. *Bertschinger* erklärt nach 14-jähriger Amtstätigkeit den Rücktritt von der Stelle des Präsidenten.

Die Neuwahlen ergaben folgende Zusammensetzung des Vorstandes, gemäss der inzwischen erfolgten Konstituierung: *Eréquoz*, Präsident; *Werder*, Vizepräsident; *Jeanprêtre*, Kassier; *Becker*, Aktuar; *Liechi*, Beisitzer.

Der neugewählte Präsident dankt für das ihm bewiesene Zutrauen und freut sich der nationalen Gesinnung, die damit bewiesen wird, dass seit der Vereinsgründung zum ersten Male nun ein Welschschweizer zur Leitung der Geschäfte berufen wird. Unter allgemeiner Zustimmung schlägt der neue Präsident den abtretenden Präsidenten zum *Ehrenmitgliede* vor, womit eine langjährige, unermüdliche und erfolgreiche Tätigkeit im wohlverstandenen Interesse des Vereins ihre volle Anerkennung finden soll.

Dr. *Duboux* spricht hierauf über:

Nouvelles applications de la volumétrie physico-chimique à l'analyse des vins.

Il y a deux ans, à l'assemblée générale tenue à Genève, j'ai eu l'occasion d'exposer les premiers résultats de recherches poursuivies en collaboration avec M. *P. Dutoit*, en vue de doser les constituants du vin par la méthode des conductibilités électriques. Les éléments qu'on pouvait alors titrer par cette méthode étaient les suivants: sulfates, chlorures, phosphates, chaux, cendres, acidité forte, acidité faible, acidité totale, alcalinité totale et alcalinité organique.

Depuis cette époque nous avons également mis au point la détermination de l'acide tartrique et celle de l'ammoniaque. Tous ces dosages par volumétrie physico-chimique ont d'ailleurs été publiés dans divers périodiques, et le lecteur qui désire se familiariser avec la méthode les trouvera minutieusement décrits dans un petit traité paru en 1912.¹⁾

Au cours de ces deux dernières années nous avons repris l'étude du dosage physico-chimique de deux éléments: sulfates et acide tartrique, car les publications consacrées à ce sujet ont fait l'objet de critiques qui ont nécessité des recherches de contrôle. Enfin nous avons étudié le dosage de la potasse, celui de la magnésie, et une méthode générale de séparation des acides tartrique, malique et succinique dans les vins.

Le but de cette note est précisément de résumer aussi brièvement que possible les résultats de ces dernières recherches.

Sulfates. Le dosage des sulfates s'effectue, comme on le sait, en titrant le vin par la baryte $\frac{N}{4}$. Ce procédé — préconisé par nous en 1908 déjà — a été soumis à des vérifications expérimentales dans le laboratoire de Lausanne, dans le laboratoire central de Berne et dans le laboratoire de la station oenologique de Villafranca del Panadès.²⁾ Il est résulté de ces analyses comparatives que les résultats fournis par les courbes de précipitation à la baryte sont exacts et correspondent à la quantité de sulfates contenus dans le vin à quelques centigrammes par litre près.

Par contre, MM. *Bruno et Turquand d'Auzay*,³⁾ qui ont répété les mêmes analyses de contrôle, sont arrivés à des conclusions différentes. Ils ont contesté la valeur pratique du dosage des sulfates du vin par conductibilités. D'après ces auteurs, le dosage physico-chimique conduirait à des écarts qui, 80 fois sur 100, sont supérieurs à 0,02 g de K_2SO_4 par litre! Il semble pourtant que des écarts aussi faibles parlent en faveur de la méthode, étant donné surtout que la gravimétrie ne permet pas d'obtenir une précision plus grande.

Néanmoins ces critiques — qui sont en contradiction formelle avec nos expériences — nous ont engagé à entreprendre une étude plus approfondie sur ce point particulier. Mentionnons d'abord que la technique du dosage des sulfates par la courbe de précipitation à la baryte $\frac{N}{4}$ est susceptible de deux causes d'erreurs.

La première peut provenir des impuretés contenues dans la baryte. Le titre de cette solution est en effet déterminé par acidimétrie, ce qui donne la normalité en alcali de la solution et non pas la normalité en Ba qui seule importe pour le dosage des sulfates. Les deux normalités ne coïncident que si la baryte est chimiquement pure, autrement le titre en Ba est inférieur au titre en alcalinité et les résultats obtenus sont trop forts.

¹⁾ *Dutoit et Duboux*, «L'analyse des vins par volumétrie physico-chimique». Rouge & C^{ie}, éditeurs, Lausanne.

²⁾ Nous nous faisons un plaisir de remercier ici M. *Mestre*, Directeur de la Station, des renseignements qu'il a bien voulu nous communiquer.

³⁾ *C. R.*, 154, 984 (1912); *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 13, 24 (1913).

On obvierez facilement à cet inconvénient, soit en utilisant une baryte pure, soit en fixant préalablement son titre en Ba.

Une deuxième cause d'erreur du dosage des sulfates par volumétrie physico-chimique se rencontre lorsqu'on analyse les vins très riches en acides et pauvres en sulfates. La disparition des ions H, due à l'addition de baryte, provoque alors une incurvation de la courbe de précipitation, ce qui nuit à la sensibilité du dosage. Pour doser les sulfates avec précision dans ces vins acides, il est indispensable de déterminer la courbe à la baryte avec un nombre suffisant de points représentatifs et d'attendre, après chaque addition de réactif, que la conductibilité soit constante. Si l'on ne prenait pas cette précaution, l'inflexion serait choisie trop à droite (B au lieu de B', fig. 1) ou trop à gauche, et les erreurs pourraient atteindre 0,03 à 0,05 g de K_2SO_4 par litre.

Si l'on précipite les sulfates du vin par un sel neutre de baryum ($BaCl_2$, $BaBr_2$, $Ba(NO_3)_2$, etc.) l'acidité du vin n'est pas changée et les courbes de précipitation sont formées de deux droites parfaites (DE et EF, fig. 1). Le point d'inflexion E est alors déterminé avec rigueur; le dosage des sulfates est exact non pas à quelques centigrammes mais à quelques milligrammes de K_2SO_4 par litre près. Des recherches entreprise au laboratoire de

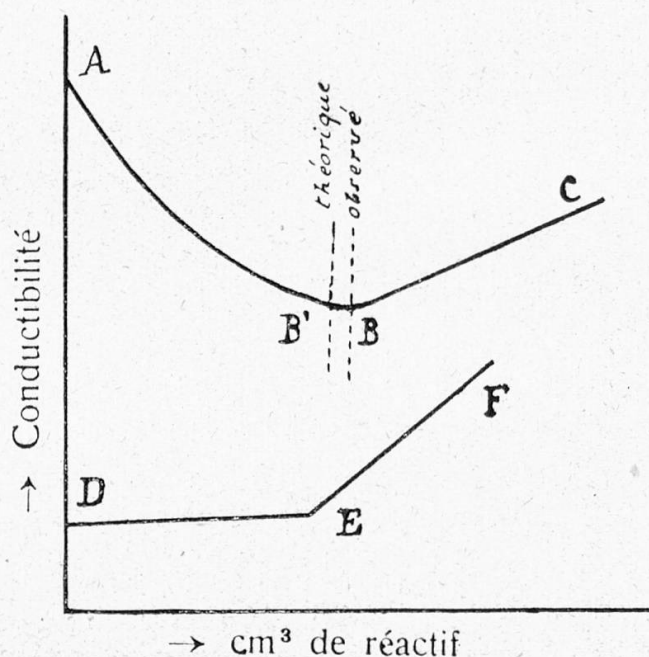


Fig. 1.

Lausanne¹⁾ ont montré que les erreurs du dosage des sulfates par le chlorure de baryum sont inférieures à $\frac{1}{2000}$ (appareil de précision), c'est-à-dire que ce dosage par volumétrie physico-chimique est suffisamment précis pour qu'il puisse servir à la détermination des poids atomiques.

En résumé, le dosage des sulfates par les courbes de précipitation à la baryte $\frac{N}{4}$ peut fournir des résultats exacts à 0,01—0,02 g de K_2SO_4 par litre près, pour tous les vins peu ou moyennement acides. L'erreur peut atteindre 0,03—0,05 g pour des vins fortement acides et pauvres en sulfates.

Si cette précision ne suffisait pas, on utiliserait le réactif $BaCl_2$ qui permet de déterminer les sulfates à quelques milligrammes par litre près, et cela dans tous les cas.

Acide tartrique. Le procédé pour doser cet élément, décrit dans notre traité d'« Analyse des vins par volumétrie physico-chimique », consiste à

¹⁾ Guérini, Thèse, Lausanne 1912.

titrer par la baryte $\frac{N}{4}$ le vin additionné d'alcool et d'acide acétique. Ce procédé, qui conduit généralement à de bons résultats, présente quelquefois les deux inconvénients suivants: 1° la position du point d'inflexion n'est pas toujours fixée avec rigueur (courbure dans le voisinage de l'inflexion), 2° les vins riches en acide malique conduisent à des valeurs trop élevées par suite d'une précipitation d'un peu de malate de baryum. Pour remédier à ces imperfections nous avons établi qu'il fallait modifier le mode d'opérateur suivant la nature du vin soumis à l'analyse, la teneur du vin en acide malique étant la variable susceptible de fausser le dosage de l'acide tartrique.

a) Vins peu acides (moins de 85 cm³ N par litre d'acidité forte). La titration — dont on trouvera le détail dans une publication actuellement sous presse et consacrée à ces nouveaux dosages par volumétrie physico-chimique — se fait par l'acétate de Ba 0,5 à 1,0 N, dans un milieu

contenant 85 % d'alcool et 5 % d'acide acétique. Le point d'inflexion B de la courbe ABC (fig. 2) est déterminé très exactement par la rencontre de deux droites.

b) Vins acides (acidité forte comprise entre 85 et 125 cm³ N par litre). On peut supposer que pour ces vins la proportion d'acide malique sera telle que le produit de solubilité du malate de baryum, dans un milieu analogue au précédent, sera dépassé. Dans ce

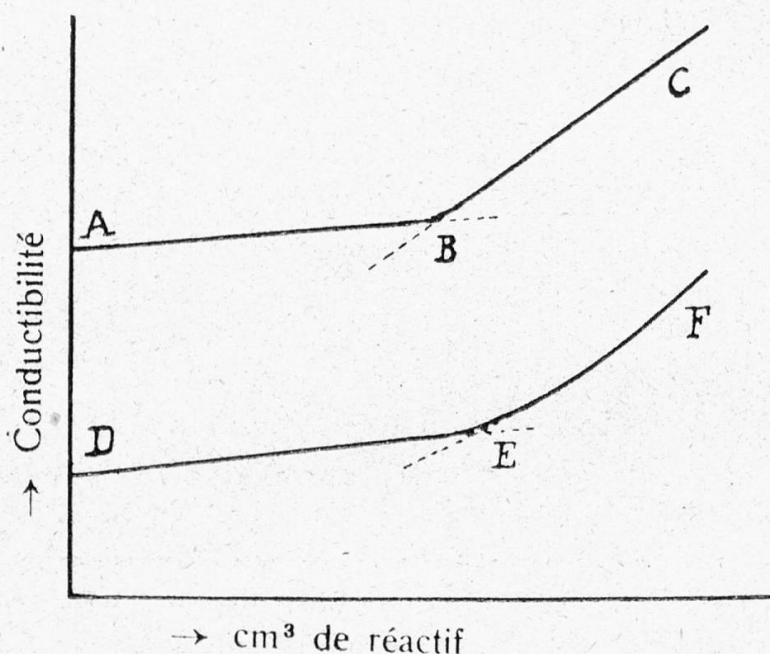


Fig. 2.

cas, on diluera le vin soumis à l'analyse et on ajoutera une quantité connue d'acide tartrique qui sera décomptée ensuite du résultat final. Pour tout le reste — milieu dans lequel se fait la précipitation, réactif, etc. — les conditions ne sont pas changées.

c) Vins très acides (acidité forte supérieure à 125 cm³ N par litre). On pourrait procéder de la même façon en diluant le vin davantage et en ajoutant plus d'acide tartrique. Mais les résultats proviennent alors d'une différence de deux grandeurs voisines et, de ce fait, manquent de précision. Il est plus avantageux, dans le cas tout à fait exceptionnel de vins aussi acides, de titrer par la baryte $\frac{N}{4}$ en milieu renfermant 66 % d'alcool et 7 % d'acide acétique (courbe DEF, fig. 2).

Les considérations théoriques qui ont conduit à établir des modes opératoires différents, suivant l'acidité des vins soumis à l'analyse, sont basées

sur le produit de solubilité des tartrate et malate de baryum en différents milieux.

Les dosages suivant *a)* et *b)* ne sont exacts que si le rapport acide tartrique acide malique est supérieur à 2, ce que l'on réalise le cas échéant par l'addition d'acide tartrique. Les dosages suivant *c)* sont exacts même si le rapport tartrique malique est plus petit que 1, mais la courbe de précipitation est moins nette. C'est pour cela que nous réservons ces derniers dosages aux vins très acides où l'on peut supposer la présence d'une grande quantité d'acide malique.

Le dosage de l'acide tartrique par volumétrie physico-chimique est donc possible pour tous les vins, à condition de modifier le mode opératoire suivant les cas. La précision moyenne du dosage, qui résulte d'une trentaine d'analyses comparatives, est de 0,05—0,15 g par litre pour les vins peu ou moyennement acides et de 0,2 g par litre pour les vins très riches en acide malique.

Potasse. Le dosage physico-chimique de la potasse dans le vin peut également être effectué sans difficulté. La technique que nous avons étudiée tout récemment consiste à traiter les cendres de 20 cm³ de vin par un peu d'acide chlorhydrique, à chasser l'excès d'acide et à dissoudre le résidu dans quelques cm³ d'eau. La solution obtenue est additionnée de 0,6 cm³ de chlorure de calcium normal — ce qui a pour effet de précipiter les sulfates et les phosphates — et de 100 cm³ d'alcool, on la titre ensuite par le réactif PtCl₄. La courbe de précipitation du K₂PtCl₆ est d'une netteté parfaite (fig. 3) et permet de déterminer très exactement la quantité de potasse contenue dans le vin. Précision du dosage: 0,02 g K₂O par litre.

Magnésie. Ce dosage se fait avec celui de la chaux sur le même échantillon de vin.

Dans une publication, datant de 1909, j'ai montré qu'on dosait exactement la chaux dans le vin en ajoutant à ce liquide quelques cm³ d'acide sulfurique et deux volumes d'alcool. Le précipité de CaSO₄, filtré, est redissout dans l'eau. On titre par l'oxalate de potassium N (courbe ABC, fig. 4). Les analyses nouvelles effectuées par ce mode opératoire ont confirmé nos premiers résultats: les erreurs d'expérience sont inférieures à celles qui faussent le dosage gravimétrique.

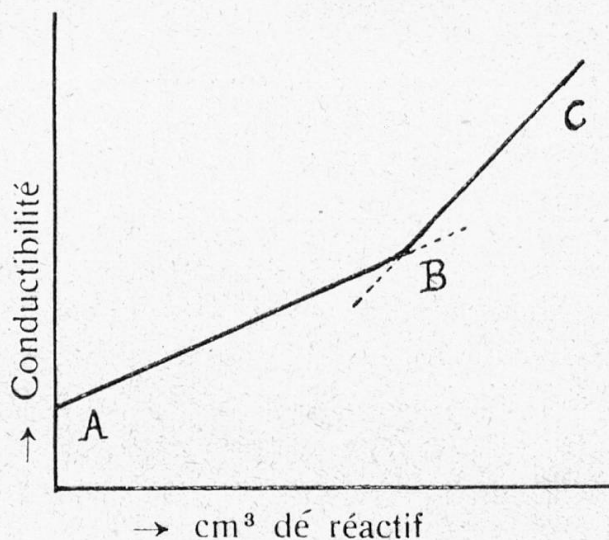


Fig. 3.

On peut déterminer la magnésie dans le filtratum de l'opération précédente. Pour cela on ajoute un peu de soude et du nitrate de plomb qui précipite l'excès de sulfates, la totalité des phosphates et une partie des tartrates, on filtre, ajoute à la solution quelques cm^3 d'acide sulfurique pour éliminer l'excès de plomb. Le liquide, filtré, est évaporé à sec. On calcine, reprend par l'eau et titre avec le réactif $\text{H}_3\text{PO}_4 \frac{N}{2}$ environ, en présence d'un peu d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium. La courbe de précipitation DEF de $\text{Mg NH}_4\text{PO}_4$

est très nette; l'inflexion est donnée par la rencontre de deux droites.

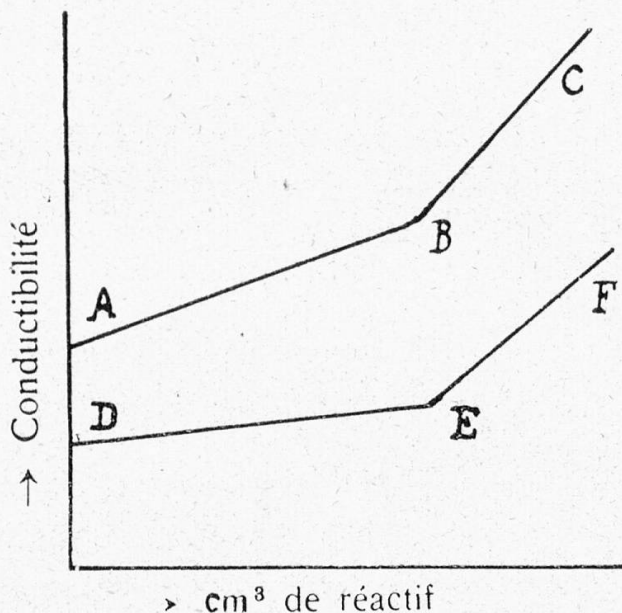


Fig. 4.

Ce dosage de la magnésie est un peu plus long que les autres dosages par volumétrie physico-chimique, parce que la titration ne s'effectue pas directement sur le vin mais qu'elle nécessite un traitement préalable. De nombreuses analyses de contrôle ont montré que la précision du dosage est de 0,01 g de Mg O par litre, ce qui, en pratique, est suffisant.

Séparation et dosage des acides tartrique, malique et succinique. Si le dosage de l'acide tartrique du vin est relativement facile à effectuer, il n'en est pas de même du dosage des acides malique et succinique. Les méthodes dont on dispose pour déterminer ces deux éléments sont excessivement longues et délicates, aussi ne sont-elles pas d'un emploi courant.

Depuis plusieurs années nous avons entrepris des recherches en vue de titrer les acides fixes du vin par volumétrie physico-chimique. Il est résulté de cette étude que la méthode des conductibilités permet, dans la plupart des cas, de remplacer avantageusement les procédés actuels de dosage des acides tartrique, malique et succinique.

Avant de décrire la technique que nous avons adoptée il n'est peut-être pas inutile de rappeler ici quelques généralités.¹⁾

Le dosage de l'un ou l'autre de ces acides, lorsqu'il se trouve seul en solution, n'offre pas de difficulté. Toute une série de sels métalliques donnent avec ces substances des combinaisons insolubles. Les sels de plomb, d'argent, de baryum, de lanthane, etc., précipitent les tartrates, malates et succinates de leurs solutions aqueuses ou alcoolisées, et les courbes de précipitation présentent toujours un point d'inflexion très net correspondant à la fin de la réaction.

¹⁾ Une publication beaucoup plus détaillée, théorique et pratique, paraîtra prochainement dans le *Bulletin de la Société chimique de France*.

Dans une solution contenant à la fois du tartrate, du malate et du succinate de sodium, on pourra facilement déterminer la concentration moléculaire de la somme tartrique + malique + succinique en titrant la solution par l'un ou l'autre des réactifs précédents. L'expérience a montré que le réactif le plus convenable est $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ qui conduit toujours à des courbes d'une netteté parfaite.

Par contre, le dosage de chacun des acides, pris isolément, dans la solution du mélange, est une opération beaucoup plus compliquée. On ne connaît pas de réactifs qui soient spécifiques de l'un ou l'autre de ces acides, qui précipite, par exemple, l'acide tartrique seul à l'exclusion des acides malique et succinique. Quels que soient le réactif choisi et les conditions dans lesquelles s'effectue la réaction, il y a toujours précipitation simultanée des tartrate et malate, ou encore des malate et succinate. Les nombreux essais que nous avons faits montrent qu'il n'y a pas de réactif qui précipite seulement un des sels à l'exclusion des deux autres.

Il semble donc à première vue que la séparation des acides tartrique, malique et succinique soit rendue impossible. Toutefois, nous avons pu résoudre ce problème en nous basant sur les observations suivantes. Les solubilités des tartrates, malates et succinates, tout en étant du même ordre de grandeur, sont loin d'être identiques: les tartrates sont toujours moins solubles que les malates, et ceux-ci sont à leur tour moins solubles que les succinates. D'autre part on peut exagérer considérablement les différences de solubilité entre les tartrates, malates et succinates en ajoutant à la solution de l'alcool et de l'acide acétique.

Le problème consistait à rechercher les réactifs et les milieux les plus favorables à l'exagération des différences de solubilité entre les trois sels organiques. Après de multiples expériences, nous avons constaté que les sels de baryum sont les meilleurs réactifs pour séparer les tartrates d'avec les malates et succinates, tandis que les sels de lanthane conviennent particulièrement bien pour séparer les succinates d'avec les malates et tartrates.

Le dosage physico-chimique des acides tartrique, malique et succinique dans une solution où ces acides existent

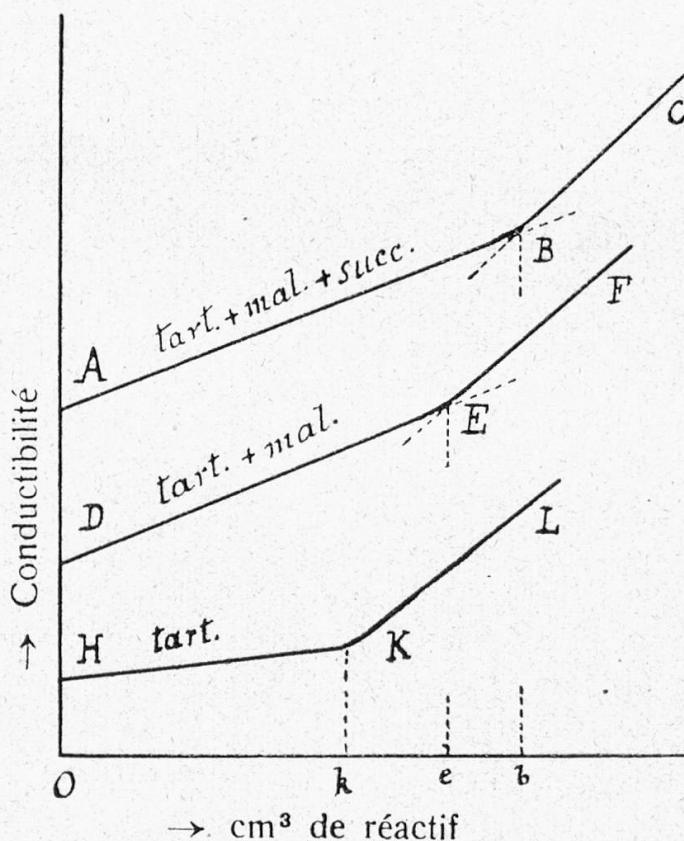


Fig. 5.

à l'état de sels, en l'absence de substances étrangères, peut s'effectuer de la façon suivante :

a) Une première portion aliquote, alcoolisée, est titrée par le réactif $\text{La}(\text{NO}_3)_3, \frac{N}{2}$, ce qui donne la concentration moléculaire de la somme tartrique + malique + succinique (abscisse Ob, fig. 5).

b) Une deuxième portion aliquote est additionnée d'alcool et d'acide acétique puis titrée par le réactif $\text{La}(\text{NO}_3)_3, \frac{N}{2}$. L'abscisse Oe permet de déterminer la concentration moléculaire de la somme tartrique + malique.

c) Une troisième partie aliquote, alcoolisée et acidifiée par l'acide acétique, est titrée par le réactif $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, ce qui donne la concentration moléculaire de l'acide tartrique (abscisse Ok).

$$\begin{aligned}\text{On a donc: Acide tartrique} &= \text{Ok} \\ \text{» malique} &= \text{Oe} - \text{Ok} \\ \text{» succinique} &= \text{Ob} - \text{Oe}\end{aligned}$$

Les quantités d'alcool et d'acide acétique qu'il faut ajouter aux solutions à titrer dépendent de la proportion des acides organiques. Le but que nous poursuivions étant l'application de la méthode à l'analyse du vin — milieu dans lequel la teneur en acides tartrique, malique et succinique est toujours comprise entre certaines limites — nous avons adopté un mode opératoire approprié. Mais il va bien sans dire qu'on ne pourrait pas appliquer exactement la même technique à l'analyse d'autres milieux où la proportion des acides organiques serait très différente de ce qu'elle est dans les vins. Il faudrait dans ce cas modifier le mode opératoire, en changeant par exemple la teneur en alcool ou celle en acide acétique.

Application à l'analyse du vin. Lorsqu'on veut doser les acides tartrique, malique et succinique dans le vin, par volumétrie physico-chimique, on est arrêté par une première difficulté. Le vin contient une série de substances qui précipitent, soit avec les sels de baryum, soit avec les sels de lanthane. Les sulfates, les phosphates et les tannins — pour ne citer que les éléments les plus importants — donnent avec ces réactifs des combinaisons insolubles. Pour obvier à cet inconvénient, on commence par séparer en bloc les acides tartrique, malique et succinique de la façon suivante :

On ajoute au vin, préalablement débarrassé de son acide carbonique, la quantité de baryte (ou d'un sel de baryum) exactement nécessaire à la précipitation des sulfates, un peu de nitrate d'uranyle pour précipiter les phosphates. On neutralise avec de la soude, on ajoute du nitrate d'argent et un excès d'alcool. Le précipité de tartrate, malate et succinate d'argent est filtré, puis redissout dans une solution alcoolisée de bromure de sodium. Lorsque le déplacement

sels organiques d'argent + $\text{NaBr} \rightarrow$ sels organiques de sodium + AgBr est terminé, on filtre la solution contenant la totalité des acides tartrique, malique et succinique à l'état de sels de sodium. Cette solution est alors

utilisée pour la séparation et le dosage des acides organiques dont nous avons parlé plus haut.

La méthode des conductibilités conduit à des résultats très satisfaisants pour les vins qui contiennent moins de 3,5 g d'acide malique par litre, et c'est l'immense majorité des cas. La précision des dosages est la suivante: acide tartrique 0,05—0,15 g ‰, acides malique et succinique 0,1—0,2 g ‰.

Les résultats sont, en revanche, moins exacts lorsque les vins renferment une quantité anormalement forte d'acide malique (vins de l'année 1912). Le dosage de l'acide tartrique par l'acétate de baryum est faussé et il y a intérêt, dans ces cas défavorables, à doser cet élément par la méthode classique du bitartrate et à retrancher la valeur obtenue de la somme tartrique + malique déterminée par conductibilité. On obtient ainsi l'acide malique avec plus de précision.

In Beantwortung bezüglichlicher Anfragen von *Baragiola* ergänzt der Vortragende seine Mitteilungen dahin, dass die Gegenwart von Milchsäure bei der Trennung der organischen Säuren keine Nachteile bedinge und dass die Versuche an etwa 50 künstlichen Weinen und etwa 30 Naturweinen vorgenommen worden sind.

Es folgt der Vortrag von Prof. *Dutoit*:

Du rôle de la volumétrie physico-chimique dans l'appréciation des vins.

Prof. Dutoit expose d'abord l'ensemble des dosages d'éléments du vin, effectués à ce jour par la méthode des conductibilités électriques (volumétrie physico-chimique), au cours des recherches entreprises depuis 6 ans, en collaboration avec M. le Dr *Duboux*.

Le tableau suivant, qui résume cet exposé, comprend 1° les éléments dosés, 2° la précision moyenne des dosages, 3° la durée moyenne de la titration volumétrique, 4° la durée moyenne des opérations précédant la titration.

Dosages directs	Précision du dosage	Durée du dosage	
		Titration	Opération acc.
Cendres	0,07 g par litre	5 minutes	0
Sulfates	0,005 »	10 »	0
Chlorures	0,005 »	10 »	0
Phosphates minéraux .	0,025 »	40 »	0
Chaux	0,01 »	15 »	2 heures
Magnésie	0,01 »	20 »	2 »
Potasse	0,02 »	15 »	1/2 heure
Acide tartrique total .	0,1 »	20 »	0
Ac. tartrique et malique	0,1 »	20 »	} 2 heures
Ac. malique, tartrique et succinique . . .	0,1 »	20 »	
Acidité totale . . .	} 2 à 3 ‰	} 10 à 20 minutes	0
Acidité forte . . .			0
Alcalinité totale . .			0
Ammoniaque			1 heure

Les dosages par différence, ou par calcul, que l'on peut effectuer à partir des titrations précédentes, sont: Acidité faible (Acidité totale — Acidité forte), Acidité faible organique (Acidité faible — acides et bases inorganiques faibles), Alcalinité organique (Alcalinité totale — NH_3 — Alcalinité fixe), acide malique, acide succinique, concentration des ions H.

Parmi ces dosages, ceux des cendres, chlorures, phosphates, chaux, acidités forte et faible, ont été exposés en détail dans le volume « Analyse des vins par volumétrie physico-chimique ». Le dosage des sulfates, de la magnésie, de la potasse et des acides malique, tartrique et succinique a fait l'objet de la communication précédente de M. *Duboux*; il va être publié in-extenso dans un des prochains N^{os} du « Bulletin de la Société Chimique ». Quant aux dosages de l'alcalinité totale et de la concentration des ions H, ils sont encore partiellement inédits.

Les conclusions de M. *Dutoit*, en ce qui concerne la précision et la durée de ces différents dosages, sont: 1° Pour tous les dosages qui peuvent être effectués aussi bien par les méthodes gravimétriques ou volumétriques usuelles que par volumétrie physico-chimique (Ca, Mg, K, Cl, SO_4 , etc.), cette dernière méthode offre le double avantage de la rapidité et d'une précision plus grande. 2° Pour les dosages qui n'ont été effectués jusqu'à présent que par la volumétrie physico-chimique (acidité faible, alcalinité totale, etc.), il est peu probable que les méthodes ordinaires puissent remplacer celle de la conductibilité.

Dans la 2^{me} partie de son exposé, M. *Dutoit* examine quels avantages la recherche de la fraude peut retirer de l'emploi généralisé des nouvelles méthodes. Il mentionne: 1° Le fait que le chimiste pourra, dans le même laps de temps, déterminer quantitativement un plus grand nombre d'éléments du vin et par conséquent faire porter ses comparaisons statistiques sur un plus grand nombre de constituants. 2° Le fait que plusieurs des dosages nouveaux semblent plus caractéristiques que les dosages de corps inorganiques ou les dosages globaux. 3° Que certains dosages: acides malique et succinique par exemple, bien que réalisables par les méthodes usuelles, ne sont presque jamais effectués dans la pratique à cause de leur difficulté. Or l'expérience montre que la connaissance de ces éléments est particulièrement importante. Il résulte, d'un assez grand nombre d'analyses, effectuées par M. le Dr *Duboux*, que l'acide succinique est de tous les acides du vin celui qui existe dans la proportion la plus constante. 4° Le fait que les dosages physico-chimiques permettront peut-être d'établir de nouveaux rapports: soit entre les différents produits de la fermentation (alcool, glycérine, acide succinique), soit des rapports imprévus (acide malique et acide lactique). Parmi ceux-ci, M. *Dutoit* mentionne une relation entre la concentration C_K de la potasse, la concentration C_T de l'acide tartrique total et la concentration C_H des ions hydrogène, qui se déduit du produit de solubilité du tartrate acide de potassium et qui devrait être vérifiée pour les vins jeunes (saturés de tartre).

$$\text{Cette relation est } K = \frac{C_K (C_T + K_1)}{C_H + K_2 + K_3/C_H}$$

K_1 , K_2 , K_3 sont des constantes, déterminées une fois pour toutes, et K est une constante spécifique qui ne dépend que du degré alcoolique du vin. La détermination expérimentale de cette constante a été entreprise par M. *Reeb*, au laboratoire de Lausanne.

Comme on ne saurait être assez prudent dans la fixation de normes ou de rapports pour les vins, M. *Dutoit* ne communique pas de chiffres, ce qui serait prématuré; il exprime le vœu que la statistique tienne compte, à l'avenir, des éléments d'appréciation fournis par la volumétrie physico-chimique, afin que la valeur pratique des nouveaux dosages soit établie par un nombre suffisant d'observations.

In der Diskussion teilt *Schmid* mit, dass er schon seit längerer Zeit die Leitfähigkeitstiteration bei der Weinuntersuchung verwendet; wenn auch im allgemeinen ein geringerer Zeitaufwand als für die bisherigen analytischen Methoden notwendig ist, so hat *Votant* doch mehr Zeit gebraucht als die Urheber der Methode. *Schmid* wünscht, dass die Weinkommission über Einführung der von *Duboux* ausgearbeiteten Methoden in die Praxis der Untersuchungsanstalten beraten soll; wenn man sie mit Nutzen anwenden will, so sollte in einem Einführungskurs die nötige Erfahrung vermittelt werden.

Baragiola hat die Verfahren von *Dutoit* und *Duboux* von Anfang an berücksichtigt und verwendet. Er würde es begrüßen, wenn einige dieser Methoden auch bei der Erweiterung der Weinstatistik Beachtung fänden. Bei der Deutung der unter Titration mit Barytlauge erhaltenen Leitfähigkeitskurve glaubt er indessen, dass der Gehalt an Stickstoffsubstanz und besonders an Ammonium von *Dutoit* nicht genügend berücksichtigt werde. Dieselben Bedenken sind auch bezüglich der Aschenbestimmung nach *Dutoit* aus der absoluten Leitfähigkeit zu hegen. Zum neuen Vorschlage *Dutoit's*, aus der Zusammensetzung des Bodenkörpers Schlüsse auf den Gehalt des Weines an Kalium usw. zu ziehen, ist zu bemerken, dass wohl hier die gerade beim Weinstein besonders stark auftretenden Uebersättigungserscheinungen hinderlich sein werden. Ferner ist auf Schichtenbildung im Fasse Rücksicht zu nehmen. Im ganzen ist aber das Arbeiten nach den Verfahren von *Dutoit* und *Duboux* ein sehr erfreuliches und erfolgreiches.

Es folgt der Vortrag von Dr. von *Fellenberg*:

Die Praxis der Zuckerbestimmung nach *Allihn*.

Im folgenden sollen die einzelnen Phasen der gravimetrischen Zuckerbestimmung mit *Fehling'scher* Lösung kurz besprochen werden mit besonderer Rücksicht auf die Fehlerquellen, welche dabei in Betracht kommen,

so weit solche dem Vortragenden gegenwärtig sind und so weit sie sich in der kurzen, ihm zur Verfügung stehenden Zeit behandeln lassen.

Wenn die Lösung eines Cuprisalzes mit Natronlauge versetzt wird, entsteht ein Niederschlag von blauem Cuprihydroxyd. Befindet sich aber in der Lösung Weinsäure oder eine andere Oxysäure oder sonst eine hierzu geeignete Verbindung, wie etwa Glycerin, so fällt kein Cuprihydroxyd aus. Das Kupfer bleibt in Lösung unter Bildung eines tief blauen komplexen Salzes. Man nennt eine solche Lösung allgemein eine *Fehling'sche Lösung*. Das komplexe Salz hat die Fähigkeit, in der Hitze durch gewisse Zuckerarten zu rotem Cuprooxyd reduziert zu werden. Dabei verläuft die Reaktion nicht nach einem bestimmten Schema; denn die Menge des gebildeten Kupferoxyduls ist abhängig von manchen Nebenumständen, so von der Konzentration der Reagentien, von der Grösse des Ueberschusses der Fehling'schen Lösung, von der Schnelligkeit der Erhitzung und der Erhitzungsdauer, von der Grösse und Form der verwendeten Gefässe und schliesslich von der Zusammensetzung der Fehling'schen Lösung. Die heute gebräuchlichste Fehling'sche Lösung ist diejenige nach *Soxhlet*.

Bereits die Vorbereitung zur Zuckeranalyse kann Anlass zu Fehlern geben. Ich will hier nur kurz berühren, dass es für genaue Analysen notwendig ist, die Messgefässe nachzuprüfen, bezw. selbst zu kalibrieren. Die käuflichen Messgefässe weisen oft ziemlich grobe Fehler auf; auch wird in der Regel vom Verkäufer nicht angegeben, auf welche Ausflussart die Vollpipetten geeicht sind. Selbstverständlich ist das Einhalten der Normaltemperatur auch hier wie bei allen volumetrischen Arbeiten von Wichtigkeit.

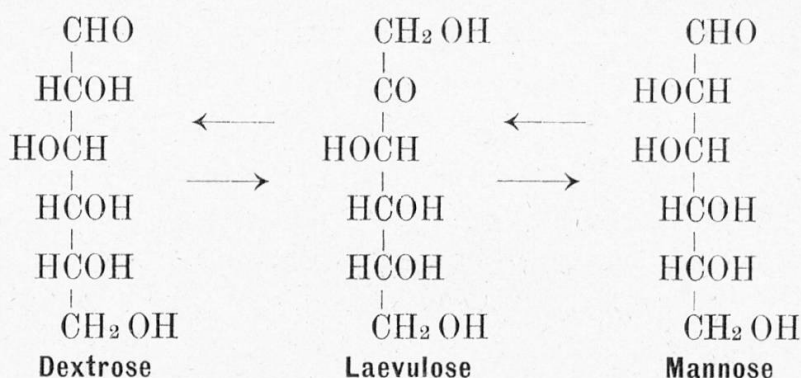
Wenn es sich darum handelt, in einem Nahrungsmittel den reduzierenden Zucker zu bestimmen, ist es meistens notwendig, auf irgend eine Weise störende Substanzen, wie Eiweiss, Gerbstoffe und anderes zu entfernen. Dazu sind oft Zusätze notwendig, welche die Reaktion der Lösung beeinflussen. Sehr gebräuchlich ist die Ausfällung der zu beseitigenden Stoffe durch Bleiessig nach vorhergehender genauer Neutralisation der Lösung.

Wie *Lobry de Bruyn* und *Abdera van Eckenstein*¹⁾ nachgewiesen haben und wie besonders von *A. Jolles*²⁾ weiter ausgeführt wurde, greifen Alkalien selbst in sehr verdünnter Lösung alle direkt reduzierenden Zuckerarten an; auch auf die Dextrine erstreckt sich diese Einwirkung. Mit steigender Hydroxyljonenkonzentration und erhöhter Temperatur nimmt die Schnelligkeit der Veränderung zu.

Das erste Stadium der Umwandlung besteht in einer durch Anlagerung von Wasser bewirkten gegenseitigen Umlagerung verwandter Zuckerarten in einander. So gehen Dextrose, Laevulose und Mannose gegenseitig teilweise in einander über nach dem Schema:

¹⁾ Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, 1895, 28, 3079.

²⁾ Zeitschr. U. N. G. 1910, 20, 631; Oest. Chem.-Ztg., 1912.



Ein eigentlicher Gleichgewichtszustand wird dabei aber nicht erreicht, da gleichzeitig noch eine Umsetzung in mehrere Säuren eintritt. Die Säurebildung wird durch Luftzutritt befördert; die entstehenden Säuren reduzieren Fehling'sche Lösung weniger, als die unveränderten Zucker. Dadurch wird die Gesamtreduktionsfähigkeit herabgesetzt.

Selbst eine schwache Base, wie Bleiessig, bewirkt nach längerer Einwirkung eine Verminderung des Reduktionswertes, wie folgende Versuche zeigen.

Je 0,15 g Dextrose wurden unter Zusatz von 2,5 cm³ Bleiessig in Wasser zu 50 cm³ gelöst und nach 4, bzw. 40 Stunden mit Fehling'scher Lösung in Reaktion gebracht. Ein direkt ausgeführter Versuch ergab 0,3205 g Cu₂O; nach 4-stündiger Einwirkung des Bleiessigs bei Luftzutritt wurden 0,3148 g erhalten, nach 40-stündiger Einwirkung bei Luftzutritt 0,3053 g, nach 40-stündiger Einwirkung im geschlossenen Gefäß mit nur 10 cm³ über der Flüssigkeit lagernder Luft 0,3093 g. Ueberall ist eine deutliche Abnahme festzustellen, weniger im geschlossenen als im offenen Gefäß. Da das Alkali, in unserem Falle der Bleiessig, allmählich neutralisiert wird, verringert sich seine Wirkungsfähigkeit mit der Zeit.

In viel stärkerem Masse als auf die Reduktionsfähigkeit wirkt das Alkali auf die Drehung der Polarisationssebene ein. Es ist deshalb unrichtig, bei polarimetrischen Zuckerbestimmungen Bleiessig zu verwenden, wie es in den neuen Anträgen für die Revision des Lebensmittelbuches nicht nur für Süsswein, sondern auch für Honig vorgeschlagen wird. Bereits im Jahre 1882 wiesen *H. Reichhardt* und *C. Bittmann*¹⁾ auf diesen Punkt hin.

Wie verhängnisvoll für die gravimetrische Zuckerbestimmung der Bleiessig werden kann, haben die soeben angeführten Versuche gezeigt. Die Sache wird auch nicht besser, sondern nur noch schlimmer, wenn das Blei etwa durch Soda ausgefällt wird, wie es früher bei der Zuckerbestimmung im Wein gebräuchlich war. Hierbei wird die schwache Base Bleiessig durch die starke Base Natriumhydroxyd ersetzt und dazu summiert sich noch der Einfluss des überschüssig zugesetzten Natriumcarbonates, welches ähnlich wie Natriumhydroxyd, wenn auch bedeutend schwächer, wirkt. Eine Ausfällung des Bleis durch primäres Alkaliphosphat weist diese Uebelstände zwar nicht auf, ist aber bekanntlich in der Regel überflüssig. Der einzig sichere Weg, um Störungen durch den Bleiessig zu verhüten, besteht

¹⁾ Ref. Zeitschr. analyt. Chemie, 1883, 22, 584.

darin, die Zuckerbestimmung unmittelbar nach der Fällung vorzunehmen. Manche Chemiker haben die Gewohnheit, nach dem Zusatz des Bleiessigs mit Filtrieren einige Stunden oder gar bis am nächsten Tage zu warten, damit sich der Niederschlag möglichst absetzt. Mit dieser Gewohnheit sollte gebrochen werden, besonders, da ein sofortiges Filtrieren sehr gut zu bewerkstelligen ist. Allerdings gehen die ersten Anteile leicht trüb durch das Filter. Wenn man sie aber ein zweites Mal durch dasselbe Filter giesst, erhält man in der Regel ein klares Filtrat.

Auf den soeben besprochenen Punkt möchte ich ein besonderes Gewicht legen, da mir scheint, dass gerade darin der Schlüssel zu manchen sonst schwer erklärbaren Differenzen verschiedener Laboratorien liegt.

Wie jede alkalische Reaktion ängstlich vermieden werden muss, so ist auch in allen den Fällen, wo Rohrzucker zugegen ist, jede saure Reaktion schädlich, weil dadurch leicht Invertierung eintreten kann. In gewissen Fällen, wie z. B. bei Honig, kann bereits die vorhandene Invertase störend wirken. So fand bei 30 echten Bienenhonigen durch Stehenlassen in 1% iger Lösung während 48 Stunden eine Invertzuckervermehrung von 0,27—6,64% statt.¹⁾ Bei Honig muss also, wenn die Lösung in der Kälte erfolgt, gleich darauf die Zuckerbestimmung vorgenommen werden. Nach den neuen Anträgen für die Revision des Lebensmittelbuches soll der Honig durch Aufkochen mit Wasser gelöst werden. Hierbei wird natürlich die Invertase zerstört. Man begeht dafür aber leicht einen andern kleinen Fehler, indem die Säure des Honigs beim Erhitzen etwas Rohrzucker invertiert. Bei einem Honig mit 0,16% Säure und 15% Rohrzucker wurden 0,4% Invertzucker mehr gefunden, als bei einem Parallelversuch, bei welchem die Säure durch Zusatz von Calciumcarbonat abgestumpft worden war. Nach dem Aufkochen war die Lösung in diesem Falle gleich in kaltes Wasser gestellt worden. Honige mit höheren Säuregehalten könnten, besonders wenn die Lösung nach dem Abkochen langsam abgekühlt wird, leicht Fehler geben, welche deutlich in Betracht fallen. Es ist deshalb richtiger, beim Auflösen des Honigs stets etwas Calciumcarbonat und zur besseren Filtration gleich noch etwas Kieselguhr zuzusetzen.

Bei Rohrzuckerbestimmungen wird die Inversion, die Spaltung der Biose in je 1 Molekül Dextrose und Laevulose, meistens mit Salzsäure bewirkt. Säuremenge und Inversionszeit müssen sich innert gewissen Grenzen halten. Bei zu schwacher Inversion bleibt etwas Rohrzucker unverändert, bei zu starker Inversion hingegen wird ein Teil der entstandenen Laevulose weiter verwandelt in Laevulinsäure und Oxymethylfurfurol und wahrscheinlich in noch andere Körper.

Am gebräuchlichsten ist eine Inversionszeit von 30 Minuten. Betreffend Säuremenge und Art des Erhitzens herrschen eine ziemliche Anzahl von Vorschriften. Unser Lebensmittelbuch schreibt für die einzelnen Nahrungs-

¹⁾ Diese Mitteilungen, 1911, 2, 369.

mittel verschiedene Mengen Salzsäure vor. Bald soll die Erhitzung auf, bald in dem Wasserbade vorgenommen werden. Die Inversionszeit beträgt überall 30 Minuten. Die folgende Tabelle zeigt Ihnen diese Vorschriften, wobei die Salzsäure in cm^3 n-HCl auf 100 cm^3 Zuckerlösung umgerechnet ist.

	cm^3 n-HCl auf 100 cm^3 Zuckerlösung	in oder auf dem Wasserbade
Kondensierte Milch	23,6	auf
» » neue Anträge	2	in
Rohrzucker	2,74	in
Wein, II. Auflage	ca. 3	auf
» III. »	» 12	auf
Süsswein	» 4	auf
» neue Anträge	6	in
Honig	1,2	in

*Soxhlet*¹⁾ empfiehlt, $2,5 \text{ cm}^3$ n-HCl zu verwenden und 30 Minuten im siedenden Wasserbade zu erhitzen.

Wie bereits früher nachgewiesen wurde²⁾, sind $23,6$ und 12 cm^3 zu viel; man kann dabei Fehlbeträge von $0,7$ bzw. $0,3\%$ des vorhandenen Zuckers erhalten. Für kondensierte Milch sind nach den neuen Anträgen für die Revision des Lebensmittelbuches nur noch 2 cm^3 vorgeschlagen. Die neue Vorschrift zur Rohrzuckerbestimmung in Wein sollte auch noch entsprechend geändert werden.

Auch 6 cm^3 n-Salzsäure, wie sie in den neuen Anträgen für Süsswein angegeben sind, verursachen einen allerdings nur geringen Fehler, während 2 cm^3 in allen Fällen richtige Resultate gibt.

Um überall einheitlich vorzugehen, möchte ich vorschlagen, sämtliche Inversionen durch halbstündiges Erhitzen in einem kochenden Wasserbade mit 2 cm^3 n-Salzsäure auf je 100 cm^3 Zuckerlösung vorzunehmen. Man erhitzt, am besten in einem Emailtopf mit doppeltem Boden, Wasser mit einem grossen Teklu- oder Dreibrenner zum wallenden Sieden, bringt das Kölbchen mit der angesäuerten Zuckerlösung hinein, sorgt dafür, dass das Wasser möglichst rasch wieder ins Sieden gelangt und erhält 30 Minuten bei Siedetemperatur. Darauf kühlt man die Lösung ab und verarbeitet sie weiter.

Bei der Inversion auf dem Wasserbade würde die angegebene Säuremenge nicht genügen. Diese Art des Erhitzens ist überhaupt zu verwerfen, weil verschieden konstruierte Wasserbäder verschieden wirken. Der Effekt hängt wesentlich von der Grösse der Flamme, von der Steighöhe der Dämpfe und von noch anderen Faktoren ab.

Bei der Honiganalyse könnte man gegen den Vorschlag der Inversion mit 2 cm^3 n-Salzsäure auf 100 cm^3 Flüssigkeit Bedenken äussern. Das Honigdextrin reduziert an und für sich etwas Fehling'sche Lösung; 100

¹⁾ Ref. Zeitschr. analyt. Chemie, 1881, 20, 427.

²⁾ Diese Mitteilungen, 1912, 3, 321.

Teile reduzieren ungefähr so stark, wie 9 Teile Invertzucker. Durch die Inversion mit $1,2 \text{ cm}^3$ n-HCl auf 100 Teile Flüssigkeit wird der Reduktionswert nahezu genau um 10 % vermehrt.¹⁾ Man könnte nun fürchten, durch Erhöhung der Säuremenge auf 2 cm^3 werde diese unerwünschte Reduktion nach der Inversion verstärkt. Das ist aber nicht der Fall. Ein Honig mit 12,5 % Dextrin²⁾ (aus der Differenz berechnet) wurde mit 15 % Rohrzucker versetzt und einerseits mit 1,2, andererseits mit 2 cm^3 n-HCl invertiert. Man erhielt beide Male genau denselben Reduktionswert. Aus diesen Versuchen, wie aus Versuchen mit Rohrzucker allein geht hervor, dass auch $1,2 \text{ cm}^3$ HCl die im Honig vorkommenden Rohrzuckermengen vollständig invertieren.³⁾ Es steht also auch bei Honig nichts dem Vorschlag einer einheitlichen Inversion mit 2 cm^3 HCl entgegen.

Für die Neutralisation nach der Inversion und das Ausfällen mit Bleiessig gilt das weiter oben über die Wirkung mit Alkalien Gesagte. Selbst sehr schwach alkalische Lösungen dürfen nicht aufbewahrt werden, wohl aber schwach saure. Man verfährt deshalb am besten so, dass man einige Zehntel cm^3 weniger n-Lauge zusetzt, als zur Neutralisation erforderlich wären. Eine solche Lösung gab am nächsten Tage noch praktisch dieselbe Kupferoxydulmenge, wie in frischem Zustande.

Wir kommen nun auf die Fehling'sche Lösung zu sprechen. Zu ihrer Bereitung ist besondere Aufmerksamkeit auf die Reinheit der Ausgangsmaterialien zu richten.⁴⁾ Für die Herstellung der Kupferlösung bewährte sich *Kahlbaums* Kupfersulfat I kristallisiert. Die Lösung muss aber vor Gebrauch 8—14 Tage hingestellt und von neuem filtriert werden, um sie von gewissen Verunreinigungen (basischem Ferrosulfat) zu befreien. Für die Seignettesalzlösung verwende man *Kahlbaums* weinsaures Kalium-Natrium D. A. B. 5 und mit Alkohol gereinigtes Natriumhydroxyd. Die beiden Reagentien werden zusammen in einem Becherglase mit heissem Wasser übergossen und durch Umrühren in Lösung gebracht. Die Lösung wird darauf in einen Messkolben übergeführt, auf Volumen und Normaltemperatur eingestellt und filtriert. Ist das Filtrat nicht ganz klar, so erfolgt nach einigen Tagen, wenn sich etwa Flöckchen ausgeschieden haben, eine neue Filtration.

Es wurden im Laufe der Zeit verschiedene Modifikationen der Fehling'schen Lösung vorgeschlagen, welche sich hauptsächlich durch ihren Alkaligehalt unterscheiden. Die Zusammensetzung einiger der wichtigsten Lösungen

¹⁾ Vergl. diese Mitteilungen, 1911, 2, 167.

²⁾ Der Honig stammt von der Honigstatistik 1910 und hatte seinerzeit 8,9 % Rohrzucker enthalten. Unter Berücksichtigung der natürlichen Inversion durch die Honiginvertase mag er nach dem Versetzen mit 15 % Rohrzucker ca. 20 % davon enthalten haben.

³⁾ Vor einiger Zeit (diese Mitteilungen 1911, 2, 173) gab ich im scheinbaren Gegensatz hierzu an, dass die vorgeschriebene Säuremenge zur Inversion nicht genüge, wenn grössere Mengen Rohrzucker zugegen seien. Diese Versuche waren aber nicht in, sondern auf dem Wasserbade vorgenommen worden, daher das mangelhafte Resultat.

⁴⁾ Vergl. diese Mitteilungen, 1912, 3, 318.

sei hier wiedergegeben. Zugleich führe ich auch eine neue Lösung an, welche gewisse Vorteile hat.

Im Liter der gebrauchsfertigen Lösungen sind vorhanden:

Lösung von	$\text{CuSO}_4 + 5 \text{ aq.}$	Kalium- tartrat	Seignette- salz	NaOH	KOH	Na_2CO_3
Fehling	34,639	138,6 ¹⁾	—	54,6—63,8	—	—
Modifizierte Lösung nach Fehling . .	34,639	—	173	60,8	—	—
Soxhlet	34,639	—	173	50	—	—
Allihn	34,6	—	173	—	125 ²⁾	—
Kjeldahl	34,639	—	173	65	—	—
von Fellenberg . .	35	—	175	12,5	—	25

Das ursprünglich von *Fehling* verwendete Kaliumtartrat ist später durch die entsprechende Menge Seignettesalz ersetzt worden, da sich diese letztere Verbindung besser in reinem Zustande erhalten lässt. Die von den verschiedenen Autoren aufgestellten Tabellen haben immer nur für die verwendete Lösung und die genau festgesetzten Arbeitsbedingungen Geltung. Die erste genaue derartige Tabelle ist diejenige von *Allihn* für die Bestimmung des Traubenzuckers. Hernach stellte *Soxhlet* eine Tabelle für Milchezucker auf unter Verwendung seiner ursprünglich für die titrimetrische Analyse hergestellten Lösung. Diese Lösung wurde später von *Meissl* zur Invertzuckerbestimmung und von *Wein* zur Maltosebestimmung herangezogen und ist noch heute allgemein gebräuchlich. Immerhin findet sich in der Vorschrift von einem gewissen Zeitpunkte an eine kleine Aenderung; die Zahl 50 g für das Natriumhydroxyd wurde in 51,6 umgewandelt, damit es 40 g Natriumoxyd entspräche, eine ganz zwecklose Modifikation.

Von vorneherein könnte es als ganz belanglos erscheinen, welche Zusammensetzung eine verwendete Lösung hat, insofern nur die dazu gehörige Tabelle stimmt. In gewissen Fällen ist dies aber doch nicht ganz gleichgültig, wenn nämlich Rohrzucker zugegen ist. Man glaubte früher, Rohrzucker reduziere Fehling'sche Lösung nicht. Es wurde dann besonders von *Bruhns*³⁾ nachgewiesen, dass doch eine gewisse, nicht unbeträchtliche Reduktion eintritt, besonders bei längerem Erhitzen. Es ist deshalb prinzipiell unrichtig, bei rohrzuckerhaltigen Lösungen Methoden anzuwenden, welche ein langes Erhitzen erfordern, wie z. B. die *Kjeldahl*'sche Methode, wonach die Reduktion für alle Zuckerarten während 20 Minuten im siedenden Wasserbade vorgenommen wird. Zudem macht sich die Reduktion des Rohrzuckers um so mehr geltend, je stärker alkalisch die Lösung ist. *Bruhns* wirft *Kjeldahl* deshalb auch die starke Alkalität seiner Lösung vor und hält seine Methode für unbrauchbar in Gegenwart von Rohrzucker. Soll der Einfluss

¹⁾ Entsprechend 172,8 g Seignettesalz.

²⁾ Entsprechend 89,3 g NaOH.

³⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie 1899, 38, 73.

des Rohrzuckers möglichst verringert werden, so muss man nach *Bruhns* die Alkalität der Lösung möglichst herabsetzen.

Ich versuchte eine Lösung auszuarbeiten, welche dieser Forderung von *Bruhns* so weit es angeht entspricht. Die Verminderung der Alkalität kann auch dadurch erreicht werden, dass man einen Teil des Natriumhydroxyds durch Soda ersetzt. Ohne auf diese Versuche näher einzutreten, sei bemerkt, dass durch die oben angegebene Lösung mit 12,5 g Natriumhydroxyd und 25 g wasserfreiem Natriumcarbonat nahezu die zulässige untere Grenze des Alkaligehaltes erreicht ist.

Diese Lösung wirkt nun nahezu gar nicht mehr auf Rohrzucker ein. Je 5 gr Rohrzucker wurden in 50 cm³ Wasser gelöst, mit 50 cm³ Fehling'scher Lösung versetzt, aufgeköcht und 5 Minuten im Sieden erhalten. Es wurden folgende Kupferoxydumengen gefunden:

Lösung nach Allihn . . .	0,1274 g Cu ₂ O
» » Soxhlet . . .	0,0728 » »
» » von Fellenberg	0,0061 » »

In diesen Zahlen ist noch eine gewisse geringe Selbstreduktion der Lösungen inbegriffen. Bei der neuen Lösung beträgt die Reduktion nur ca. 1 mg auf 1 g Zucker bei 5 Minuten langem Kochen und entsprechend weniger bei einer Kochdauer von nur 2 Minuten, also eine in den meisten Fällen verschwindende Grösse.

Unsere Zahlen zeigen uns, dass bei dem bisher üblichen Verfahren mit der Soxhlet'schen Lösung bei Gegenwart von Rohrzucker stets ein gewisser Fehler unterläuft. Da, wo das Verhältnis des Rohrzuckers zum reduzierenden Zucker einigermassen konstant ist, lässt sich eine Korrektur anbringen. Eine solche wurde z. B. nach den Anträgen zur Revision des Lebensmittelbuches für die Zuckerbestimmung in kondensierter Milch vorgenommen. Wo aber dies Verhältnis stets wechselt, wie etwa bei Honig, ist eine Korrektur nicht so leicht möglich. Es wäre deshalb vorteilhaft, eine Modifikation der Fehling'schen Lösung in der angedeuteten Richtung vorzunehmen und dafür Tabellen auszuarbeiten.

Eine andere Fehlerquelle, diejenige, welche die Reduktion des Dextrins gelegentlich verursacht, kann man allerdings auch auf diese Weise nicht ausschalten. Je 1,25 g käufliches, weisses Dextrin wurden mit 50 cm³ Wasser und 50 cm³ Fehling'scher Lösung aufgeköcht und 5 Minuten im Sieden erhalten. Man erhielt folgende Kupferoxydumengen:

Lösung nach Allihn . . .	0,1181 g Cu ₂ O
» » Soxhlet . . .	0,1137 » »
» » von Fellenberg	0,1300 » »

Durch Dextrin wird also die neue Lösung scheinbar sogar noch etwas mehr reduziert, wie die gebräuchlichen Lösungen. Die neue Lösung scheidet aber überhaupt mit allen Zuckerarten etwas grössere Kupferoxydumengen ab. So gab z. B. eine Traubenzuckerlösung unter gleichen Bedingungen mit

Soxhlet'scher Lösung 0,3233 g und mit der neuen Lösung 0,3436 g Kupferoxydul, also ungefähr 3,2 % mehr. Diese höhern Werte lassen sich leicht erklären nach der weiter oben mitgeteilten Einwirkung der Alkalien auf die Zuckerarten. Vor und gleichzeitig mit der Reduktion der Cuprerverbindung wirkt das Alkali auf den Zucker ein, erstens unter Umlagerung in andere Zuckerarten, zweitens unter Bildung von Säuren, welche weniger stark reduzieren, als die Zucker selber. Je höher die Alkalimenge ist, desto schneller finden diese Umwandlungen statt, desto mehr Zucker wird also der Reduktion entzogen und desto geringer muss auch die Kupferoxydulmenge ausfallen. Dieser Punkt erklärt uns auch einigermassen, weshalb dieselbe Zuckermenge bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen und verschieden grossem Ueberschuss an Fehling'scher Lösung verschieden stark reduziert. Da die erwähnte Säurebildung neben der Zeit und der Temperatur wohl nur von der Hydroxyljonenkonzentration abhängig ist, so muss mit jeder Aenderung dieser Grösse eine Aenderung in der Bildung jener Säuren und daher auch der abgeschiedenen Kupferoxydulmenge eintreten.

Ueber die Art der Erhitzung der Fehling'schen Lösung mit Zuckerlösung herrscht keine Einheitlichkeit. Es sind verschiedene Gefässe gebräuchlich, die entweder offen oder bedeckt benützt werden, nämlich Porzellanschalen, Bechergläser und Erlenmeyerkolben; bald wird die Zuckerlösung zu der siedenden Fehling'schen Lösung gegeben, bald werden die beiden Lösungen kalt gemischt und zusammen erhitzt.

Unser Lebensmittelbuch schreibt im Kapitel Zucker bei der Invertzuckerbestimmung die Benutzung einer Porzellanschale vor; sonst fand ich darin an keiner Stelle Angaben über das zu verwendende Gefäss. Bei der Invertzuckerbestimmung, sowie bei der Maltose- und Milchezuckerbestimmung wird gefordert, dass die Zuckerlösung mit der Fehling'schen Lösung zusammen erhitzt werde; bei der Dextrosebestimmung hingegen, sowie bei der Bestimmung der reduzierenden Bestandteile des Weines (neue Auflage) soll die Zuckerlösung zu der siedenden Fehling'schen Lösung gegeben werden.

Die Reduktion beginnt bei den verschiedenen Zuckerarten bei ungefähr 50—60°. Das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt aber erst bei Kochtemperatur. Wenn die Lösungen kalt gemischt werden, so dauert das Anwärmen längere Zeit, als wenn die Zuckerlösung zu der siedenden Fehling'schen Lösung gegeben wird. Die Flüssigkeit befindet sich somit während längerer Zeit bei Temperaturen, bei welchen noch keine Reduktion erfolgt, bei welchen aber doch schon die vorhin erwähnte Alkaliwirkung sich geltend macht und das Endresultat herabsetzt.

Eine zweite Nebenwirkung besteht in der Luftoxydation. Durch den Zutritt der Luft wird ein Teil des Kupferoxyduls wieder in Kupferoxyd umgewandelt und dieses löst sich bei seiner Entstehung sofort wieder zum ursprünglichen complexen Salz und geht somit für die Bestimmung verloren.

Je länger das Anwärmen dauert, in umso grösserm Umfang tritt diese Oxydation auf; vom Beginn des Siedens an ist sie so gut wie ausgeschaltet, da die sich entwickelnden Wasserdämpfe den Luftzutritt verhindern.

Die Luftoxydation hängt wesentlich von der Grösse der Flüssigkeitsoberfläche ab, wie *Kjeldahl* nachgewiesen hat. Wir erhielten beispielsweise bei 5 Minuten langem Erhitzen einer Traubenzuckerlösung mit der *Soxhlet*'schen Lösung folgende Zahlen für Gefässe von verschiedenen Dimensionen.

Gefäss	Inhalt	Oberfläche der Flüssigkeit	Cu ₂ O	Differenz in mg
1. Becherglas	200 cm ³	20 cm ²	0,3233 g	} 2,8 } 4,8
2. »	400 »	38 »	0,3205 g	
3. Porzellanschale	300 »	63 »	0,3185 g	

Um die Anwärmezeit nicht unnötig zu verlängern, soll das Erhitzen stets mit grosser Flamme vorgenommen werden.

Die höchsten Kupferoxydulmengen erhält man, indem man die Zuckerlösung zu der siedenden Fehling'schen Lösung gibt, indem man ein Gefäss mit möglichst kleiner Oberfläche wählt und mit möglichst grosser Flamme erhitzt. Man könnte sogar noch weiter gehen und die Anwärmezeit auf 0 herabsetzen, indem man die beiden Lösungen in gesonderten Gefässen zum Kochen erhitzt und die siedende Fehling'sche Lösung zu der siedenden Zuckerlösung giessen würde. Dadurch wären die soeben genannten Fehler vermieden, die Gesamterhitzungsdauer, d. h. die Zeit von der Mischung der beiden Lösungen an bis zur Filtration wäre stark herabgesetzt und damit müssten sich auch die Fehler, welche durch Rohrzucker und gelegentlich durch Dextrin verursacht werden, vermindern. Man wäre vor allem auch unabhängig von der Grösse der Flamme.

Nach eigener Erfahrung möchte ich Ihnen vorläufig folgende Arbeitsweisen für Invertzucker, Traubenzucker und Milchzucker empfehlen, nach welchen genaue Resultate erzielt werden.

Zur Invertzuckerbestimmung werden 50 cm³ Fehling'scher Lösung (nach *Soxhlet*) und 25 cm³ Wasser in einer Porzellanschale mit Stielhülse von 300 cm³ Inhalt (Höhe 5 cm, oberer Durchmesser 11 cm), welche mit einer Glasplatte bedeckt wird, mit der vollen Flamme eines Bunsenbrenners zum Sieden erhitzt und mit 25 cm³ Zuckerlösung versetzt. Man bedeckt die Schale wieder, erhitzt nochmals zum Kochen und erhält noch 2 Minuten auf Siedetemperatur.

Traubenzucker gibt nach folgender Vorschrift genaue Zahlen:

60 cm³ Fehling'sche Lösung (nach *Allihn*) werden mit 60 cm³ Wasser wie oben zum Sieden erhitzt, mit 25 cm³ Zuckerlösung versetzt und genau wie oben weiter verarbeitet. Beim Erhitzen im Becherglase nach der Vorschrift des Lebensmittelbuches (Seite 109) erhält man etwas zu hohe Werte (in unserm Falle um 0,6%), nach der ursprünglichen Vorschrift von *Allihn*¹⁾

¹⁾ Ref.: Zeitschr. anal. Chemie, 1883, 22, 451.

wurde etwas zu wenig erhalten (um 0,7 %). Nach *Allihn* arbeitet man mit unverdünnter Kupferlösung; man kocht zum Schluss nicht 2 Minuten lang, sondern erhitzt nur zum Sieden.

Bei Milchzucker erhält man richtige Resultate, indem man 100 cm³ Zuckerlösung mit 50 cm³ Fehling'scher Lösung (nach *Soxhlet*) in der bedeckten Porzellanschale zum Sieden erhitzt und 6 Minuten im Sieden erhält.

Mit Maltose wurden einige Versuche gemacht in gleicher Weise wie bei Invertzucker, jedoch unter Verlängerung der Kochdauer auf 4 Minuten. Die Resultate fielen indessen zu tief aus. Es mag vorläufig dahingestellt bleiben ob die verwendete Maltose unrein war, oder ob die Arbeitsweise hier etwas abgeändert werden müsste.

Die Porzellanschalen mit Stielhülsen haben bedeutende Vorteile vor den Glasgefässen. Erstens stossen die Lösungen darin so gut wie gar nie, zweitens kann man den Beginn des Siedens recht genau feststellen durch den beim Ausguss heraustretenden Dampf, drittens lassen sich beim Auswaschen noch die geringsten Spuren von Kupferoxydul von Auge wahrnehmen und zudem erhält man in diesen Gefässen trotz ihrer grossen Oberfläche richtige Zahlen. In Bechergläsern müssen die Werte somit eher etwas zu hoch ausfallen.

Ueber den Einfluss der Erhitzungszeit wurden folgende Versuche mit Invertzucker gemacht. Man fand für verschiedene Kochdauern folgende Werte.

	Cu ₂ O	%
1 Minute Kochdauer	0,1382	98,6
2 » »	0,1401	100
3 » »	0,1446	103,3

Diese Zahlen zeigen, dass auf eine genaue Einhaltung der vorgeschriebenen Kochdauer geachtet werden muss.

Das Filtrieren des Kupferoxyduls erfolgt ziemlich allgemein durch die bekannten *Allihn*'schen Asbestfilterröhrchen. Man verwende zur Füllung langfaserigen Asbest, welchen man mit 10%iger Natronlauge, darauf mit 20%igen Salpetersäure, schliesslich noch mit 2,5%iger Natronlauge erhitzt und in Wasser aufschwemmt. Zu unterst in das Röhrchen kommt ein Pfropfen Glaswolle, darauf giesst man unter leichtem Absaugen die Aufschwemmung von grobfaserigem und zum Schluss eine solche von feinfaserigem Asbest. Die Höhe der Asbestschicht beträgt am besten etwa 1 cm. Man wäscht mit viel Wasser aus, indem man nun stärker saugt, jedoch nicht so stark, dass die Schicht allzu kompakt wird. Mit dem Auswaschen wird fortgefahren, bis sich in 200 cm³ Filtrat keine Trübung mehr wahrnehmen lässt. Dann wäscht man das Röhrchen mit einer Füllung Alkohol und einer Füllung Aether nach, trocknet es während 25 Minuten im Wasserdampftröckenschrank und bringt es zur Wägung.

Asbestfilter werden von einigen Autoren, so von *Bruhns*, verworfen, da sie bei jeder Bestimmung etwas an Gewicht abnehmen, nach *Kjeldahl* um ca. 0,8 mg. Die folgende Tabelle zeigt Ihnen einige Versuche, welche ich mit ein und demselben bereits längere Zeit gebrauchten und frisch mit Salpetersäure ausgewaschenen Asbeströhrchen machte.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Ausgewaschen mit	H ₂ O	NaOH	HNO ₃	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH
Gewichtsverlust in mg	0,7	1,4	0,6	1,2	0	(1,4)	0,2

Das Röhrchen wurde zuerst mit 200 cm³ siedendem Wasser gewaschen, dann mit 100 cm³ 2,5 %iger Natronlauge, deren Alkaligehalt der Fehling'schen Lösung nach Soxhlet nach der Verdünnung mit der Zuckerlösung entspricht. Man wusch mit 100 cm³ heissem Wasser nach. Nun folgte eine Waschung mit konzentrierter Salpetersäure, indem man das Röhrchen mit der Säure füllte und nach dem Absaugen mit 100 cm³ heissem Wasser nachwusch. Darauf folgten noch 4 Waschungen mit Natronlauge wie angegeben.

Aus den Resultaten der Tabelle glaube ich folgendes schliessen zu können:

Asbest besteht aus Calcium-Magnesiumsilicat von der Zusammensetzung CaMg₃Si₄O₁₂. Er ist an und für sich nicht löslich in der 2,5 %igen Natronlauge, bezw. in Fehling'scher Lösung. Durch das Auswaschen des Röhrchens mit Salpetersäure wird aber jedesmal etwas Asbest aufgeschlossen; eine geringe Menge Erdalkalien gehen in Lösung und die äquivalente Menge Kieselsäure wird in amorpher, alkalilöslicher Form ausgeschieden. Bei der nächsten Zuckerbestimmung, in unserm Falle bei der nächsten Waschung mit Natronlauge, wird nun die ausgeschiedene Kieselsäure als Natriumsilicat herausgewaschen. Wiederholt man die Waschung mit Natronlauge, so tritt kein weiterer Gewichtsverlust ein, wie Sie in der Tabelle bei Nr. 5 und 7 sehen. Nr. 6 (eingeklammert) gab allerdings einen Verlust, welcher aber wohl durch ein mechanisches Ausschwemmen eines Fäserchens zu erklären ist.

Diese Versuche zeigen uns, dass es unvorteilhaft ist, das Röhrchen nach jedesmaligem Gebrauch mit Salpetersäure zu reinigen.

Bei geringen Oxydulmengen filtriert man ruhig einige Bestimmungen über einander; hat sich das Oxydul angereichert, so schüttet man es aus und verwendet das Röhrchen gleich wieder. Erst wenn das Filtrieren verzögert wird, schreitet man zur Reinigung mit Salpetersäure und wäscht darauf gleich mit 100 cm³ 2,5 %iger Natronlauge oder, was auf dasselbe herauskommt, mit 25 cm³ auf das 4fache verdünnter alkalischer Seignettesalzlösung nach.

Uebereinstimmend mit den soeben mitgeteilten Versuchen konnte ich oft feststellen, dass wenn zwei Zuckerbestimmungen mit derselben Lösung nach einander ausgeführt wurden, die eine in einem ungereinigten, die andere in einem frisch mit Salpetersäure gewaschenen Röhrchen, dass dann die letztere ein etwas niedrigeres Resultat ergab.

Kehren wir zu unserer Zuckerbestimmung zurück. Nach dem Erhitzen mit Fehling'scher Lösung lässt man das Kupferoxydul einige Sekunden absitzen und filtriert die überstehende Lösung sogleich. Die Filtration soll ziemlich rasch vor sich gehen, damit die Oxydation durch die Luft möglichst vermieden wird. Man spült nun das Kupferoxydul mit warmem Wasser nach und wäscht es gründlich aus, zuerst mit warmem Wasser, darauf mit Alkohol und schliesslich mit Aether. Nun trocknet man wieder 25 Minuten im Dampftrockenschrank und wägt. Die Zeit von 25 Minuten genügt vollständig; aber auch ein längeres Trocknen von beispielsweise 3 Stunden schadet nichts. Man erhält in beiden Fällen genau dieselben Zahlen.

Es ist nicht nötig, das Röhrchen nach jeder Bestimmung zu reinigen.

Die Reduktion des Kupferoxyduls habe ich selbst nie vorgenommen. Nachdem durch *Ambühl*¹⁾ u. a. nachgewiesen wurde, dass man durch Wägen des Oxyduls und Umrechnen in Kupfer auch richtige Werte erhält, hat sich diese Vereinfachung immer mehr eingeführt. Es wäre wünschenswert, in unser Lebensmittelbuch Tabellen aufzunehmen, welche die Berechnung des Zuckers nicht nur aus dem Kupfer, sondern auch direkt aus dem Oxydul gestatten, wie z. B. die Tabelle von *Kehlhofer*²⁾ für Invertzucker.

Ein weiterer Uebelstand unserer Tabellen besteht darin, dass sie mit Ausnahme derjenigen für Traubenzucker nicht weit genug hinunterreichen. Man kann auf folgende einfache Weise auch für die andern Zuckerarten die niedrigsten Werte erhalten. Man stellt Kurven auf, in welchen die Kupferwerte der Tabelle als Ordinaten, die Zuckerwerte als Abscissen eingetragen werden und verlängert diese Kurven bis zum Nullpunkt. Dann lassen sich die gewünschten Werte direkt ablesen. Diese Zahlen dürften unbedenklich in das Lebensmittelbuch aufgenommen werden. Wenn es schon prinzipiell richtiger ist, Zuckermengen zur Analyse zu verwenden, welche etwa 0,2—0,3 g Kupferoxydul ausscheiden, so kommt man doch gelegentlich in den Fall, weit kleinere Mengen zur Wägung bringen zu müssen. Dies trifft speziell bei Wein öfters zu. Daraus ergibt sich denn das Bedürfnis nach einer Tabelle mit niedrigeren Zahlen.

Die einzelnen Punkte, auf welche es bei der gravimetrischen Zuckerbestimmung ankommt, lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

1. Man arbeite rasch. Die Vorbereitung der Zuckerlösung und das Erhitzen mit Fehling'scher Lösung soll möglichst in einem Zuge vorgenommen werden.

2. Man vermeide möglichst jede länger andauernde alkalische Reaktion der Zuckerlösung, ebenso bei Gegenwart von Rohrzucker jede saure Reaktion.

3. Die Inversion erfolgt vorteilhaft durch Erhitzen mit 2 cm³ n-Salzsäure auf 100 cm³ Flüssigkeit im siedenden Wasserbade.

¹⁾ Chem. Zeitg. 1897, 21, 137.

²⁾ Zeitschr. analyt. Chemie 1906, 45, 88.

4. Beim Erhitzen des reduzierenden Zuckers mit der Fehling'schen Lösung erhöht die Gegenwart von Rohrzucker das Resultat. Rasches Anwärmen, Verkleinerung der Flüssigkeitsoberfläche, Verlängerung der Kochdauer, Verminderung der Alkalität der Lösung wirken im gleichen Sinne. Umgekehrt wird die Menge des Kupferoxyduls verkleinert durch die entgegengesetzten Einflüsse.

5. Die Reaktion wird am besten in bedeckten Porzellanschalen mit Stielhülse vorgenommen. Dadurch wird das Stossen der Flüssigkeit vermieden.

6. Die Asbestfiltrerröhrchen brauchen nicht nach jeder Bestimmung mit Salpetersäure gereinigt zu werden, falls man das Kupferoxydul direkt wägt. Erfolgt aber eine Reinigung, so wäscht man das Röhrchen mit heissem Wasser, darauf mit 25 cm³ auf das vierfache verdünnter heisser alkalischer Seignettesalzlösung, wieder mit heissem Wasser und wie gewohnt mit Alkohol und Aether nach.

7. Es wird die Anregung gemacht, Tabellen ins schweizerische Lebensmittelbuch aufzunehmen, welche mit kleineren Zuckermengen beginnen und nach welchen der Zucker direkt aus dem Kupferoxydul abgelesen werden kann.

8. Um den Einfluss des Rohrzuckers auszuschalten, wird die Verwendung einer neuen Fehling'schen Lösung mit möglichst wenig Alkali vorgeschlagen. Um sie brauchbar zu machen, müssen jedoch vorerst neue Tabellen aufgestellt werden.

Kreis betont, wie verdienstlich das Vorgehen des Referenten ist; denn es ist höchste Zeit, dass für die Zuckerbestimmung ein einheitliches Verfahren mit allen Details festgesetzt wird.

Baragiola hebt hervor, dass es wünschenswert wäre, man möchte einmal Untersuchungen darüber anstellen, unter welchen Versuchsbedingungen die Inversion des Rohrzuckers in den einzelnen Abschnitten des Lebensmittelbuches vorgenommen werden müsse, damit sie bei den verschiedenen Untersuchungsgegenständen möglichst unter ungefähr gleicher Wasserstoffionenkonzentration erfolge. Es ist anzunehmen, dass die Bestimmung des Rohrzuckers dann zu besseren Ergebnissen führen werde als bisher.

Die Reduktion mit Fehling'scher Lösung nimmt er seit Jahren nicht mehr in Bechergläsern, Porzellanschalen oder Porzellankasserollen vor, sondern er verwendet Färbebecher von Porzellan der Berliner Manufaktur und zwar solche von hoher Form mit Ausguss (Nr. 5, Inhalt 285 g). In solchen Bechern kann man stark sieden lassen, ohne dass ein Verspritzen zu befürchten wäre; bei der kleinen Oberfläche ist die Verdunstung gering; die letzten Spuren von Kupferoxydul lassen sich auf dem weissen Porzellan leicht erkennen; der Becher ist sehr handlich und sozusagen unzerbrechlich.

Schaffer beantragt, die Diskussion zu schliessen, da die Sache in der erweiterten Kommission für Revision des Lebensmittelbuches demnächst zur Sprache kommen wird.

Dr. O. *Allemann* spricht hierauf noch über:

Zur Bestimmung des Fettgehaltes im Käse.

In der Literatur begegnet man fortwährend Vorschlägen, die dazu dienen sollen, die Bestimmung des Fettes im Käse auf eine sicherere Basis zu stellen, als es bislang der Fall war.

Aus diesem Grunde ist es nicht verwunderlich, dass auch der milchwirtschaftliche Weltverband bzw. dessen Studienkommission dieser Frage besondere Aufmerksamkeit schenkt, und damit im Zusammenhang steht der Umstand, dass die Methodik der Käseuntersuchung überhaupt auf dem Programm des im nächsten Jahre in Bern stattfindenden internationalen Kongresses für Milchwirtschaft figuriert.

Abgesehen von der refraktometrischen Methode besitzen wir zur Fettbestimmung im Käse ausser den volumetrischen Methoden, bei welchen das auf geeignete Weise abgeschiedene Fett in graduierten Röhren gemessen wird, noch eine Reihe gravimetrischer Methoden, bei denen das Käsefett durch ein geeignetes Fettlösungsmittel aus der entsprechend vorbehandelten Käsемasse herausgelöst und nach Entfernen des Extraktionsmittels ermittelt wird.

Unter den volumetrischen dürfte namentlich die *Gerber'sche* Methode am bekanntesten sein, ferner die *Burster'sche*, die *Hammerschmidt'sche* und die von *Wendler* empfohlene Neusalmethode. Von den gravimetrischen Methoden sind die alte *Soxhlet'sche*, die *Schmid-Bondzynski'sche* und die von *Röse-Gottlieb* zu erwähnen.

Von letzteren Methoden haben namentlich die *Schmid-Bondzynski'sche* und die *Röse-Gottlieb'sche* zahlreiche Bearbeitungen und Abänderungen erfahren, die ein Beweis dafür sind, dass die Methoden den höchsten Grad der Vollkommenheit noch nicht erlangt haben. Die Modifizierungen befassen sich teilweise mit Abänderungen, die die Menge und Konzentration des Aufschlussmittels für die Eiweisstoffe betreffen, teilweise mit der Wahl des Fettlösungsmittels, namentlich aber mit apparativen Abänderungen.

Die *Schmid-Bondzynski'sche* Methode besteht bekanntlich darin, dass die abgewogene Käsемasse in einem geeigneten, mit Einteilungen versehenen Rohre mittelst 20 bis 25 % Salzsäure aufgelöst wird. Zu dem vorher abgekühlten Aufschliessungsprodukt gibt man nun ca. 25 cm³ Aether, verschliesst mit einem angefeuchteten Korke, schüttelt kräftig durch und zentrifugiert. Nachdem sich die fetthaltige Aetherschicht scharf abgetrennt hat, wird das Volumen derselben festgestellt und davon ein bestimmter Teil abgemessen und zur Bestimmung des Fettgehaltes verwendet. Zu dieser

Arbeitsweise schreibt *Windisch*: «*Bondzynski* nimmt an, dass nach dem Ausschütteln der salzsauren Lösung mit Aether sämtliches Fett vom Aether aufgenommen werde. Dieses ist nicht richtig, denn die saure wässerige Lösung hält eine nicht unbeträchtliche Menge Aether zurück, der seinerseits wieder eine nicht zu vernachlässigende Menge Fett in Lösung hält.» Diesen Fehler sucht *Ratzlaff* dadurch zu umgehen, dass er zum Ausziehen des Fettes ein Gemisch von Aether und niedrig siedendem Petroläther verwendet, und zwar kommt hierbei das doppelte Volumen an Extraktionsmittel zur Verwendung; bei Wiederholung des Ausschüttelns konnten auch die letzten Fettreste extrahiert werden. *Ratzlaff* glaubt durch die Verwendung von Petroläther Substanzen, die durch den Aether aufgenommen werden könnten, wieder zum Ausscheiden zu bringen. Von *Thomsen* wird dieser günstig wirkende Einfluss des Petroläthers zwar bestritten. Zur Ausführung der Bestimmung wird die abgewogene Käsemasse in einem besonderen Gefässe (Kölbchen oder dergl.) aufgeschlossen und nachher quantitativ mit Aether in das Messgefäss gespült, und nachdem das noch fehlende Volumen durch Aether bzw. Petroläther ergänzt worden ist, zwei bis vier Stunden auf die Seite gestellt. Man hebert nun einen möglichst grossen Teil des Aether-Petroläthervolumens ab und bestimmt darin in bekannter Weise das Fett. Leider hat es *Ratzlaff* unterlassen, diese Modifikation mit der Originalmethode zu vergleichen. Neuerdings gibt man zum Aether-Petroläther-Gemisch noch 5 cm³ Alkohol hinzu.

Bei der *Röse-Gottlieb*'schen Methode wird die Auflösung des Käses mittelst Ammoniak bewirkt und zwar kann nach *Weibull* solches von beliebiger Stärke verwendet werden. Als Extraktionsmittel dient ein Gemisch von Aether und niedrig siedendem Petroläther. Man verwendet davon im allgemeinen gleiche Teile, doch sollen sich auch andere Mengenverhältnisse ebensogut bewähren; um die Extraktion zu erleichtern, gibt man zu der aufgeschlossenen Käsemasse noch ca. 10 cm³ Alkohol hinzu. Sehr zahlreich sind bei diesem Verfahren die Abänderungen an der Apparatur. Bei uns ist wohl die von *Rieter* empfohlene «Knieröhre» am meisten im Gebrauche. Im übrigen unterscheidet sich dieses von dem besprochenen Säureverfahren nicht, und es dürfte auch hier ein einmaliges Ausschütteln nicht genügen, wenn die grösste Genauigkeit verlangt wird. Dagegen weichen die beiden Methoden in einem prinzipiellen Punkte von einander ab: Bei der Schmid-Bondzynski'schen Methode extrahiert man das Fett aus einem sauren Medium, infolgedessen werden ausser dem Fette unter anderem auch Fettsäuren, die der Fettspaltung und der Eiweissgärung entstammen, mitbestimmt. Man erhält deshalb ein scheinbares Mehr an Fett. Von diesem Nachteile ist die *Röse-Gottlieb*'sche Methode frei, weil die Ammonsalze der Fettsäuren der Extraktion entgehen. Sache des Analytikers wird es sein, je nach der Fragestellung, über die in Betracht fallende Methode zu entscheiden; dagegen kann die gleichzeitige Anwendung beider Methoden wichtige Aufschlüsse über den biochemischen Zustand der Fettmasse liefern.

Ueber die Erfahrungen, die mit der Ammoniakmethode gemacht worden sind, lauten die Urteile im allgemeinen nicht gerade günstig; im besondern wird von allen Untersuchern das langsame und mangelhafte Auflösen der Käsemasse erwähnt. Sowohl der Schmid-Bondzynski'schen Salzsäuremethode als auch der Röse-Gottlieb'schen Ammoniakmethode haften, trotz der Verbesserungen, die in Vorschlag gekommen sind, gewisse Mängel an, die die Resultate häufig ungünstig beeinflussen. Namentlich sind es unvollständige Extraktion des Fettes, ferner Fehler, die durch das Umfüllen der gelösten Käsemasse in das Messgefäss bedingt sind, dann Konzentrationsveränderungen infolge Verdunstens des Aethers beim Abpipettieren, etc.

Um diese Nachteile umgehen zu können, haben wir wieder auf die alte Soxhlet'sche Extraktionsmethode zurückgegriffen, weil bei dieser Methode die Entfettung auf automatischem Wege erfolgt und es keiner Ablesung und Abmessung bedarf. Auch von anderer Seite wurden schon

Abänderungen der Soxhlet'schen Methode versucht. *Kumagawa* und *Suto* schliessen die fett-haltige Substanz bei 40° durch zwei- bis fünf-stündiges Digerieren mit $\frac{1}{2}$ %iger Salzsäure und Pepsin auf; alsdann extrahieren sie das Aufschliessungsprodukt in einem Extraktions-apparat (ähnlich demjenigen von *Katz*). Von *Swaring* wurde der *Smetham*'sche Extraktions-apparat empfohlen. Auch hierbei muss die aufgeschlossene Käsemasse in den Extraktions-apparat gespült werden. Wir haben diese Methode versucht, aber keine günstigen Resultate damit erzielt; der Grund dafür ist wohl darin zu suchen, dass es selbst bei grossen Mengen Aether zum Ausspülen der Aufschliessungsgefässe schwierig war, sämtliches Fett in den Extraktionsapparat zu bringen.

Um dieses Umfüllen der aufgeschlossenen Käsemasse zu umgehen und namentlich um mit den vorhandenen Hilfsmitteln in den Laboratorien auszukommen, haben wir eine gläserne Einsatzhülle konstruiert von der Grösse der Soxhlet'schen Papierhülsen. Die Glashülse¹⁾ (Fig. 1) ist mit einem kurzen, weiten Halse versehen, der mehrere Bohrungen enthält, um das Ausfliessen des fettgesättigten Aethers zu erleichtern. In der Hülse befindet sich sodann ein trichterförmiger Einsatz (Fig. 2) mit bis auf den Boden reichender Röhre, wodurch die Zirkulation des Aethers erreicht wird. Die Wirkungsweise des Apparates ist

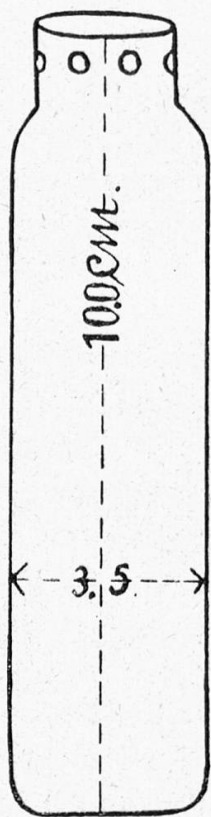


Fig. 1.

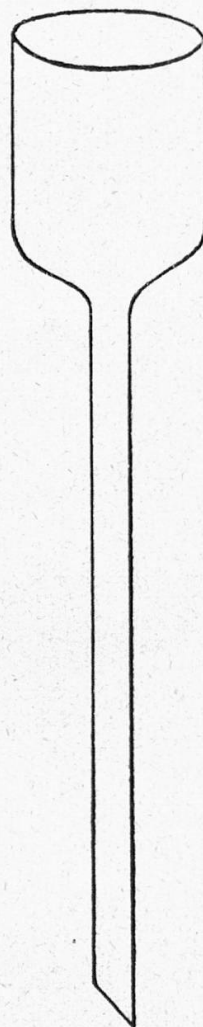


Fig. 2.

¹⁾ Die Firma Dr. N. Gerber, Zürich hat es übernommen, den Einsatz herzustellen.

eine sehr einfache; der im Kölbchen verdampfende Aether bezw. Aether-Petroläther kondensiert sich im Kühler und tropft in das Trichterrohr, durchstreicht dann blasenweise die aufgelöste Käsemasse, derselben das Fett entziehend, und fliesst, sobald die Hülse mit dem fetthaltigen Extraktionsmittel gefüllt ist, durch den Mantelraum und von da intermittierend in den Kolben zurück. Das Ganze wirkt also wie zwei in einander geschachtelte Extraktionsapparate. Die Arbeitsweise ist kurz folgende:

Der in die Hülse hineingewogene Käse (1,0 bis 5 g je nach der Käsesorte) wird mit 20 cm³ 20 bis 25 % Salzsäure im siedenden Wasserbade¹⁾ oder auf einer Asbestplatte erhitzt und in Lösung gebracht. Alsdann wird die Hülse abgekühlt, aussen gereinigt und in den «Soxhlet» versenkt; hiezu bedient man sich vorteilhaft eines Häckchens oder einer Zange. Nun setzt man auch den Trichtereinsatz in die Hülse und beschickt dann den Apparat mit so viel Extraktionsflüssigkeit, dass ein kontinuierlicher Wechsel erfolgen kann. Nachdem die Extraktion beendet ist, wird der Aether möglichst vollständig in den «Soxhlet» getrieben, wobei die von *Ambühl-Werder* oder *H. Schmid* empfohlene Form gute Dienste leistet. Prinzipiell stimmt diese Anordnung mit der von Schmid-Bondzynski überein, indem das Fett aus der salzsauren Lösung ausgezogen wird; sie verbindet das gute Prinzip dieser bekannten Methode mit der vorzüglichen Wirkungsweise der Soxhlet'schen.

Die Zeit, welche eine Fettbestimmung erfordert, ist natürlich abhängig von der Menge des Käses und von der Fettmenge. In der Regel dürfte ein 2 bis 2½-stündiges Extrahieren genügen, um sämtliches Fett auszuziehen, bei ca. 1,5 g angewandter Substanzmenge. Einige diesbezügliche Bestimmungen ergaben folgende Resultate:

Extraktionsdauer in Stunden		1	1½	2	2½	3
		%	%	%	%	%
Emmentalerkäse	a.	—	31,91	31,72	31,87	31,98
»	b.	29,12	29,49	29,89	30,02	30,01
»	c.	33,35	35,07	35,14	35,23	35,16
Tilsiterkäse		26,89	29,69	29,75	29,75	29,83

Die Methode stellt sich demnach, auch in bezug auf die Zeit, nicht ungünstiger, als die Röse-Gottlieb'sche oder die modifizierte Schmid-Bondzynski'sche Methode.

Um die modifizierte Extraktionsmethode selbst zu prüfen, haben wir eine grössere Anzahl von Fettbestimmungen mit Aether in demselben Käse ausgeführt; gleichzeitig wurden die Bestimmungen auch mit der Schmid-Bondzynski'schen Methode und derjenigen von Gerber-van Gulik vorgenommen. Von Dr. N. Pittard²⁾ wurden in unserem Laboratorium beispielsweise bei zwei untersuchten Käsen folgende Ergebnisse erhalten:

¹⁾ Bei Serienuntersuchungen empfiehlt sich die Verwendung eines Drahtkorbes mit passenden Unterabteilungen.

²⁾ N. Pittard wird demnächst an anderer Stelle weitere Analysen veröffentlichen, namentlich soll daselbst auch die Ratzlaff'sche Methode berücksichtigt werden.

	Modifizierte Extraktionsmethode	Schmid-Bond- zynski'sche Methode	Gerber - van Gulike'sche Methode
	%	%	%
Emmentalerkäse	32,78	32,06	33,5
»	32,84	32,46	33,2
»	32,68	31,84	33,6
»	32,74	31,98	33,4
»	32,60	32,36	33,1
»	32,66	32,26	33,5
»	32,71	32,04	33,0
»	32,89	32,46	33,2
»	32,77	32,31	33,2
»	32,80	32,47	33,0
<i>Durchschnitt</i>	32,75	32,22	33,3
Romadurkäse	9,77	9,21	10,0
»	9,61	8,93	10,2
»	9,68	8,97	10,4
<i>Durchschnitt</i>	9,69	9,04	10,2

Vergleicht man die mittelst der drei Methoden erhaltenen Werte miteinander, so zeigt sich, dass mit der modifizierten Extraktionsmethode höhere Zahlen erhalten worden sind als mit der Schmid-Bondzynski'schen Methode. Dieser Umstand weist bei letzterer auf eine ungenügende Extraktion des Fettes hin. Die von Gerber empfohlene Methode ergab in der Regel ohne Abzug etwas zu hohe Werte. Einer Diskussion dieser Methode will ich mich enthalten, weil sie keinen Anspruch erhebt, eine Präzisionsmethode zu sein.

Die Diskussion wird nicht benutzt.

Zum Schlusse referiert Dr. *Becker* über das **Fluoroscop** nach Prof. Schardt. Das Instrument ist in seiner einfachsten Form zusammengesetzt aus einer Röhre aus rein weissem, nicht fluorescierendem Glase, einseitig mit einem schwarzen Stopfen verschlossen und einer schwarzen Blechhülse, die mit einem 2—3 mm breiten Längsschlitz versehen ist. Zur Beobachtung wird die gefüllte Röhre so gehalten, dass direktes Sonnenlicht diametral zum Querschnitt des Zylinders einfällt. Auf diese Weise sind Spuren von Fluorescein (1 : 1000 000 000) durch die grüne Färbung des Lichtkegels deutlich nachweisbar. Etwas weniger scharf ist die Prüfung mit Acetylen- oder Bogenlicht. Dagegen wird die Beobachtung bedeutend verschärft, wenn sie im Dunkelmzimmer vorgenommen wird, wo das Sonnenlicht nur durch einen schmalen Spalt eintritt und das Auge abgeblendet wird. Auf diese Weise lassen sich Verdünnungen von 1 g in 20,000 m³, also 1 : 20,000 000 000, erkennen. Nötigenfalls kann auch ein grösseres Quantum Wasser auf ein

kleines Volumen verdampft und dann, nachdem ausgeschiedener Kalk abfiltriert und einige Tropfen Ammoniak zugesetzt worden sind, beobachtet werden.

Am Mittagessen im Hotel «Monopol» begrüsst der *Vereinspräsident* die anwesenden Vertreter der Behörden und befreundeten Vereine, Gäste und Mitglieder; er verdankt die Ehrengaben der luzernischen Behörden und spricht der Wahrung der gemeinsamen Vereinsinteressen das Wort, die neben Sektions- und Kommissionsarbeiten nicht zu kurz kommen sollen. Er skizziert die nächstliegenden Aufgaben des Vereins, wünscht vor allem eine rege Beteiligung für die Landesausstellung und hofft auf das einigende Band eines Vereinsorganes.

Herr *Dr. Schmid, Direktor des Schweiz. Gesundheitsamtes*, widmet als Ehrenmitglied und Namens der eidg. Behörden dem Verein volle Anerkennung für seine allgemein geschätzte und fruchtbare Tätigkeit. Bundesbehörden und Gesundheitsamt sind dankbar für die Initiative und wertvolle Mitarbeit bei Erlass der Lebensmittelgesetzgebung. Das Lebensmittelbuch, dieses wertvolle Werk, soll weiterhin durch den Verein bearbeitet werden, auch wenn dem Bund seither gewisse Kompetenzen zugefallen sind. Dem verdienten Vereinspräsidenten sei besonderer Dank für die den Bundesbehörden und dem Verein geleisteten vielfachen Dienste ausgesprochen.

Herr *Regierungsrat Nationalrat Walther* bezeugt Namens der kantonalen und der städtischen Behörde seine Sympathie für unsere Zwecke, für die wissenschaftliche Tätigkeit und die praktische Seite desselben, für unsere Arbeit, die dem öffentlichen Wohl und dem täglichen Leben gilt.

Die Herren *Prof. Dr. Neufeld-Würzburg* und *Prof. Dr. Riechelmann-Plauen* überbringen die Grüsse ihrer deutschen Gesellschaften und bekunden deren Sympathie und reges Interesse an den Arbeiten des Vereins; sie hoffen auf ein weiteres Fortbestehen des freundschaftlichen Verhältnisses zwischen den Gesellschaften.

Herr *Dr. Porchet* spricht im gleichen Sinne Namens der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, deren Präsidium am Erscheinen verhindert wurde.

Infolge Witterungsumschlag musste der Spaziergang auf den Dietschi-berg durch den Besuch des Kurkonzertes ersetzt werden; am Abend vereinigte man sich in der Bierhalle Muth unter einem vorzüglichen Tafelpräsidium zu einem gemütlichen Hock.

Dr. Ambühl gedachte der 25-jährigen Amtstätigkeit des zürcherischen Kantonschemikers, Herrn Dr. Laubi, des treuen und verdienten Vereinsmitgliedes und überreichte ihm mit den besten Glückwünschen das traditionelle Ehrengeschenk der Kollegen.

Nach Schluss der Sitzung vereinigten sich die Teilnehmer im «Wilden Mann», wo Dr. Ambühl, auf die arbeitsreiche Tagung zurückblickend, zukunftsfrohe Worte sprach, die alle Mitglieder zu festem Zusammenhalten und Weiterarbeiten im Interesse des Vereins begeisterten.

Wohl verdient war auch der Dank, der dem Organisator der Veranstaltung, Herrn Dr. Schumacher, allseitig gespendet worden ist.

Am Nachmittage wurde dem Bürgenstock ein Besuch abgestattet, der Abend führte die Teilnehmer in den Kursaal und ein kleines Häufchen «bestieg» am Sonntag Morgen auf dem bequemsten Wege den Pilatus, wo wider Erwarten ein heller Himmel das Wagnis lohnte.

Die Tage von Luzern werden allen in schönster Erinnerung bleiben.

Der Aktuar: Dr. Becker.

Anhang.

Séance de la section de chimie agricole,

du 29 mai 1913, à 4 heures, à l'auditoire de chimie de l'Ecole cantonale, à Lucerne.

La séance est présidée par M. Dr P. Liehti; sont présents 20 membres de la société. Les travaux suivants ont été présentés:

1. *R. Burri*, Bern: **Ueber die Beziehungen gewisser Schimmelpilze des Bodens zu den benzoesauren Salzen und anderen aromatischen Körpern der Gülle.** Die nach schweizerischer Wirtschaftsweise bereitete Gülle enthält, wie namentlich *Liehti* und *Mooser* gezeigt haben, bedeutende Mengen von Benzoaten, unter Umständen bis 10 g pro Liter. Beim Ausbringen der Gülle auf das Feld gelangen diese Verbindungen in die Erde und es erhebt sich die Frage nach ihrem weiteren Schicksal. Dass sie nicht sehr leicht von Mikroorganismen zersetzt werden, geht schon daraus hervor, dass auch alte Gülle immer beträchtliche Mengen davon enthält. Indessen liegen die Verhältnisse im Boden doch ganz anders als in der Gülle und es ist wahrscheinlich, dass im Boden eine energische Zersetzung der erwähnten und verwandten Stoffe vor sich geht.

Versuche, die darauf ausgingen, Beziehungen zwischen bestimmten Bodenbakterien und der Benzoatzersetzung aufzufinden, führten zu keinem positiven Ergebnis; hingegen konnten wir bei dieser Gelegenheit Beobachtungen machen, welche dafür sprachen, dass bei diesem Vorgang Schimmelpilze in erster Linie in Frage kommen. Bei den betreffenden Versuchen handelte es sich zunächst um Gemische von 5 g Erde mit 50 cm³ Leitungswasser, in welchem wechselnde Mengen von Kaliumbenzoat gelöst waren; nämlich 0,5 bis 2,5 %.

Während in solchen Gemischen das Bakterienleben sich wenig bemerkbar machte, traten nach einiger Zeit regelmässig mehr oder weniger üppige Schimmelvegetationen auf, die bei der benzoatfreien Kontrolle fehlten. Am kräftigsten entwickelten sie sich bei 1—2 % Benzoat. Wir standen dem-

nach vor der Tatsache, dass ein Gemisch von Erde und Wasser, das allein keine günstigen Entwicklungsbedingungen für Schimmelwachstum bietet, ein solches durch Zusatz von Benzoat in auffallender Weise hervorbringen kann. Im fernern ergab sich, dass bei Wiederholung der Versuche mit verschiedenen Erden immer derselbe Pilz zum Vorschein kam. Es handelte sich um eine *Penicillium*-Art, die uns bisher nicht begegnet war und die sich in Reinkultur durch eine eigentümliche braunviolette Färbung der Sporenmassen auszeichnet. Wir konnten bisher den Pilz nicht identifizieren und wollen ihn bis zur Erledigung dieser Frage als Benzoatpilz bezeichnen.

Wenn mit dieser Bezeichnung angedeutet sein soll, dass dieser Pilz zur Benzoatzersetzung in ganz bestimmter Beziehung steht, so wäre die besondere Art dieser Beziehung allerdings noch genauer zu erforschen. Aus diesbezüglichen Versuchen hat sich vorläufig ergeben, dass der Pilz nicht etwa bloss Benzoat, sondern ebenso gut eine Reihe anderer Kohlenstoffquellen verwerten kann und dass auch andere *Penicillium*arten, wie z. B. das gewöhnliche *Penicillium glaucum*, die Benzoeate in gleicher Weise als Nährstoff zu benützen imstande sind. Das Auffallende und gewissermassen Spezifische unseres Pilzes besteht darin, dass in Aufschwemmungen von Erde in Benzoatlösungen nur er sich entwickelt, während doch das gewöhnliche *Penicillium glaucum* in allen Kulturböden verbreitet ist.

In weiteren Versuchen sollten die Verhältnisse, wie sie im Boden vorliegen, noch besser nachgeahmt werden. Lufttrockene, gesiebte Erde wurde mit verschieden starken Kalibenzoatlösungen so angefeuchtet, dass Erdproben mit mittlerem Feuchtigkeitsgehalt resultierten; die verwendeten Benzoatlösungen hatten die Konzentrationen 0,5%; 1%; 2% und 4%.

Auch bei diesen Versuchen trat in den benzoathaltigen Erdproben nach und nach eine Verpilzung in Form eines oberflächlichen, graulichen, lockern Filzes auf, die bei den nur mit Wasser angefeuchteten Proben fehlte. Eine Sporenbildung konnte aber in diesen Fällen nie beobachtet werden. Die naheliegende Annahme, es handle sich bei den festen Benzoat-Erdgemischen um denselben Pilz, wie bei den flüssigen, blieb demnach noch zu beweisen. Von dem erwähnten Oberflächenmycel ausgehend, gelang es unschwer, Reinkulturen zu erzielen; doch lieferten diese niemals Sporen, welcher Umstand es uns unmöglich macht, etwas bestimmtes über die Art dieses Erdpilzes auszusagen. Bemerkenswert ist, dass dieser Pilz bei der erwähnten Versuchsanstellung immer erscheint, während er bei Weglassung des Benzoeates ausbleibt. Ersetzt man das Benzoat in der Erde durch Acetat oder durch Rohrzucker, so kommen andere, grün fruktifizierende Pilze zum Vorschein.

Wir haben die einfache Methodik, speziell diejenige der flüssigen Erdgemische, auch benutzt, um Phenol und Kresol angreifende Pilze aufzufinden. Die Gemische bestanden aus 50 cm³ Leitungswasser, 5 g Erde und wechselnden Mengen (0,01 bis 1%) Phenol oder Parakresol. Es dauerte hier mehrere Wochen, bis Pilzbildungen deutlich waren. Sie zeigten sich meist lokalisiert, bezw. in Verbindung mit Pflanzenresten, Wurzelfasern und dgl.,

in der wässerigen Erdaufschwemmung fehlten sie ganz; auch waren sie in den Proben mit den niedrigsten Zugaben weniger deutlich als bei den folgenden Konzentrationen. Etwas entsprechendes war auch beim Benzoatpilz zu beobachten gewesen. Reinzüchtung des Phenol- und Kresolpilzes ist bisher nicht gelungen.

Es bleibt noch ein Wort zu sagen über Beobachtungen, die wir bei Gelegenheit der Versuche mit flüssigen Erde-Benzoatgemischen über das Verhältnis von *Azotobacter* zu den Benzoaten anstellen konnten. Wie schon bemerkt, hatte die Zugabe von Benzoaten im allgemeinen keine auffallende Förderung des Bakterienlebens in den Erdaufschwemmungen zur Folge. Hingegen zeigte die mikroskopische Kontrolle der Kulturen zu unserer Ueberraschung, dass mit ziemlicher Regelmässigkeit bei den Benzoatkonzentrationen 0,5 bis 2% eine *Azotobacter*entwicklung auftrat, welche bei der Kontrolle ohne Benzoat, sowie bei 2,5% Benzoat fehlte. Allerdings blieb diese Entwicklung immer dürftig und war in keiner Weise zu vergleichen mit den mächtigen *Azotobacter*massen, wie sie z. B. in mannithaltigen Erdaufschwemmungen entstehen. Bemerkenswert und unseres Wissens neu ist jedenfalls die Tatsache, dass *Azotobacter* durch Benzoat zur Entwicklung angeregt werden kann. Ob dieser Tatsache eine praktische Bedeutung in dem Sinne zukommt, dass eine Begüllung des Bodens auch dadurch günstig wirkt, indem sie die Tätigkeit der N fixierenden Organismen anregt, möchten wir bezweifeln; denn einerseits ist bis jetzt nicht bekannt, dass reichlich begüllte Böden durch hohen *Azotobacter*gehalt ausgezeichnet sind und andererseits scheinen die N fixierenden Organismen im allgemeinen um so weniger gut zu gedeihen, je mehr leicht assimilierbare Stickstoffverbindungen im Nährboden enthalten sind. Der letztere Umstand trifft aber für einen begüllten Boden im ausgesprochenen Masse zu.

2. C. Dusserre et P. Chavan, Lausanne: **Recherches sur le dosage du phosphore dans les engrais et dans les fourrages.**

Dosage de l'acide phosphorique.

En dosant l'acide phosphorique dans les solutions contenant de l'acide sulfurique libre ou combiné, par la méthode *Pemberton*, telle qu'elle est décrite par l'auteur on obtient des résultats trop élevés provenant de l'action de l'acide sulfurique.

Le compte rendu du 2^e Congrès de chimie appliquée de Paris, en 1896, indique une modification de la méthode *Pemberton* due à M. de *Molinari*, directeur de laboratoire de l'Etat à Liège, modification qui permet de doser l'acide phosphorique dans les solutions renfermant de l'acide sulfurique.

Ce procédé, qui consiste à ajouter du citrate alcalin *Petermann* à la solution à précipiter, donne d'excellents résultats pour les analyses de superphosphate par exemple; mais il n'est pas toujours suffisamment exact pour les dosages en solution sulfurique, car nous trouvons parfois, dans certains cas, des résultats trop élevés (phosph. Thomas, poudre d'os).

Nous avons modifié la méthode de manière à pouvoir l'employer en solution sulfurique, tout en obtenant des chiffres d'analyse exacte. Cette modification consiste à ajouter du sulfate d'ammoniaque au lieu de nitrate, à la solution de nitro-molybdate habituellement employée; voici comment nous procédons:

Réactifs employés:

1° *Nitromolybdate et sulfate d'ammonium.* Dans un ballon jaugé de 1 litre, on dissout 25 g de sulfate d'ammoniaque dans 400 cm³ acide nitrique (densité = 1,2); on dissout à part 75 g molybdate d'ammoniaque dans 500 cm³ d'eau chaude; après refroidissement on verse cette solution en agitant dans le mélange de sulfate d'ammoniaque et acide nitrique, laisse refroidir et complète à 1 litre.

2° Acide nitrique: densité = 1,2.

3° Nitrate d'ammonium: solution saturée.

4° Potasse caustique: s'obtient en étendant, à 1 litre, 340 cm³ de solution normale; 1 cm³ correspond à 1 mg P₂O₅.

5° Acide sulfurique: il doit avoir le même titre que la potasse caustique.

Dosage.

On pipette 10 cm³ de solution (5 g à 500 cm³), correspondant à 0,1 g de substance, dans un becher de 150 cm³ environ; on neutralise par NH₃ jusqu'à formation du précipité, ajoute 5 cm³ HNO₃, 5 cm³ solution nitrate d'ammoniaque et 20 cm³ d'eau. On chauffe à 50—60° environ, retire du feu et précipite par 20 à 30 cm³ de solution molybdique (au moins 1 cm³ de solution pour 1 mg P₂O₅).

Après agitation et repos de 5 à 10 minutes, on filtre sur un filtre de 9 cm, lave à l'eau distillée froide, deux ou trois fois par décantation et ensuite sur le filtre jusqu'à réaction neutre (on emploie environ 150 à 200 cm³ d'eau). Le filtre est placé dans le becher qui a servi à la précipitation et on laisse couler doucement de la solution de potasse caustique, jusqu'à ce que le précipité soit complètement dissous. On délaie le filtre avec un peu d'eau, lave les parois du becher, ajoute quelques gouttes de phénolphtaléine et titre au moyen de l'acide sulfurique.

En retranchant le volume d'acide employé du volume de la potasse, la différence donne directement le % de P₂O₅, si l'on a opéré avec 0,1 g de substance.

Conclusions.

Les résultats d'analyse présentés et obtenus par M. F. Tharin devront être vérifiés par des dosages plus nombreux; ils montrent cependant que la méthode *Pemperton* modifiée permettrait d'effectuer le dosage exact de l'acide phosphorique dans un certain nombre de substances. Elle présente l'avantage d'être rapide, peu coûteuse (suppression des creusets de platine et de la calcination) et plus hygiénique, en évitant les filtrations ammoniacales.

Résultats d'analyses.

	Dissolvant	Méthode citro-magn.	Méthode Pemberton modifiée	Différence
		‰	‰	‰
Phosphate Na bibasique	eau	20,32	20,35	+ 0,03
Superphosphate	»	11,99	11,95	— 0,04
»	»	11,87	11,90	+ 0,03
» potassique	»	7,01	7,04	+ 0,03
» azoté potassique	»	9,24	9,27	+ 0,03
Phosphate Thomas	H ₂ SO ₄	17,67	17,75	+ 0,08
»	»	17,26	17,65	+ 0,39
Poudre d'os dégelatinés	»	29,12	29,27	+ 0,15
»	»	27,49	27,50	+ 0,01
»	»	26,92	26,75	— 0,17
»	»	27,51	27,35	— 0,16
»	»	27,31	27,20	— 0,11
Phosphate Gafsa	HNO ₃	28,71	29,20	+ 0,49
» »	H ₂ SO ₄	29,12	29,53	+ 0,41
» Jébessa	HNO ₃	28,43	28,90	+ 0,47
» précipité	citrate NH ₃	31,80	31,60	— 0,20
» »	H ₂ SO ₄	39,10	39,10	0
Terre d'Orbe N° 2	H ₂ SO ₄	0,128	0,133	+ 0,005
» » 5	HNO ₃	0,111	0,111	0
» » 7	»	0,119	0,115	— 0,004
» » 9	»	0,123	0,138	+ 0,015
» » 17	»	0,077	0,076	— 0,001
» » 19	»	0,153	0,114	+ 0,039

Combinaisons phosphorées du fourrage de prairies naturelles.

Dans une communication présentée lors de la réunion à Genève à 1911, M. C. Dusserre et L. Tschumy ont montré comment se répartissaient les combinaisons phosphorées dans le foin de prairies fumées ou non avec du superphosphate.

Le dosage du *phosphore* contenu dans le foin de la prairie d'expérience de Juriens (Vaud) avait donné les résultats suivants :

	Sans fumure		Superphosphate	
	‰ de P total	par hectare	‰ de P total	par hectare
P lécithique (sol. éther. alcool) . .	4,0 ‰	0,157 kg	4,4 ‰	0,400 kg
P minéral (sol. HCl 1 ‰) . .	55,8 ‰	2,169 »	58,3 ‰	5,284 »
P nucléique (insoluble) . .	40,2 ‰	1,558 »	37,3 ‰	3,368 »
P total	100,0 ‰	3,887 kg	100,0 ‰	9,052 kg

Le phosphore du fourrage se trouve donc surtout sous forme minérale (phosphates); la fumure phosphatée de la prairie, en augmentant la récolte et le ‰ du phosphore contenu, détermine un accroissement considérable des combinaisons phosphorées produites pour la même surface.

Pour vérifier ces conclusions, M. L. Tschumy a procédé aux mêmes dosages pour le fourrage de 1911; les résultats ont été de même ordre, la différence entre le foin des parcelles fumées ou non aux superphosphate est cependant moins grande, les poids de récolte ayant été peu différents.

Nous avons répété encore les analyses avec le fourrage de 1912, récolté sur la même prairie de Juriens (altitude 850 m) et sur une prairie du Solliat (vallée de Joux, altitude 1000 m); nous avons analysé le foin de la parcelle sans engrais, de celle fumée au superphosphate et de celle ayant reçu du superphosphate potassique. Les fumures ont augmenté notablement les récoltes et modifié la composition botanique et chimique du fourrage ainsi que le démontrent les résultats suivants, se rapportant à la première coupe de l'année 1912:

	Sans fumure	Superphosph.	Super. potass.
<i>Prairie de Juriens.</i>			
Fourrage sec par hectare	2495 kg	2775 kg	3689 kg
Protéine brute	8,0 %	8,5 %	9,6 %
» » récoltée à l'hectare .	199 kg	237 kg	355 kg
<i>Prairie du Solliat.</i>			
Fourrage sec par hectare	1490 kg	3057 kg	4000 kg
Protéine brute	12,0 %	13,6 %	12,9 %
» » récoltée à l'hectare .	179 kg	414 kg	516 kg

Le dosage du phosphore a été effectué en désagrégeant le fourrage par un mélange à parties égales d'acides sulfurique et nitrique concentrés (méthode Neumann) et précipitant l'acide phosphorique formé sous forme de phosphomolybdate d'ammoniaque, etc. Les résultats ont été les suivants:

	Juriens		Solliat	
	P en %	P à l'hectare	P en %	P à l'hectare
Sans fumure	0,108 %	2,695 kg	0,157 %	2,339 kg
Superphosphate	0,191 %	5,304 »	0,235 %	7,184 »
Superphosphate potassique .	0,199 %	7,341 »	0,223 %	8,920 »

Comme dans les précédentes années, la proportion du phosphore du fourrage et la quantité récoltée par hectare ont été considérablement augmentées par l'emploi des fumures.

Le dosage des différentes combinaisons phosphorées a été effectué de la façon suivante:

1. *Dosage du phosphore lécithique:*

a) extraction du fourrage pendant 1 heure par l'éther bouillant (opération répétée 5 fois), filtration et distillation de l'éther; traitement du résidu par les acides sulfurique et nitrique.

b) ensuite extraction par l'alcool absolu bouillant pendant 1 heure: le reste de l'opération comme ci-dessus.

2. Dosage du phosphore minéral:

Extraction à froid, par HCl 1%, du fourrage traité par l'éther et l'alcool; dosage de l'acide phosphorique dissous.

3. Dosage du phosphore nucléaire:

Le fourrage restant a été désagrégué par l'acide sulfo-nitrique, etc.

Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux suivants:

	Sans fumure			Superphosphate			Super. potassique		
	0/o de P total		P à l'Ha	0/o de P total		P à l'Ha	0/o de P total		P à l'Ha
Juriens.									
<i>P lécithique</i>									
extr. éthéré . . .	2,830/o			2,780/o			2,930/o		
» alcoolique . .	4,010/o	6,840/o	0,184 kg	2,390/o	5,170/o	0,274 kg	2,270/o	5,200/o	0,380 kg
<i>P minéral</i>	61,070/o	1,646	»	73,680/o	3,908	»	73,100/o	5,366	»
<i>P nucléaire</i>	32,090/o	0,865	»	21,150/o	1,122	»	21,700/o	1,594	»
<i>P total</i>	100 0/o	2,695 kg		100 0/o	5,304 kg		100 0/o	7,340 kg	
Solliat.									
<i>P lécithique</i>									
extr. éthéré . . .	2,070/o			2,770/o			4,970/o		
» alcoolique . .	4,700/o	6,770/o	0,158 kg	3,050/o	5,820/o	0,418 »	3,890/o	8,860/o	0,790 kg
<i>P minéral</i>	54,830/o	1,283	»	61,840/o	4,443	»	56,750/o	5,062	»
<i>P nucléaire</i>	38,400/o	0,898	»	32,340/o	2,323	»	34,390/o	3,068	»
<i>P total</i>	100 0/o	2,339 kg		100 0/o	7,184 kg		100 0/o	8,920 kg	

Les résultats de 1912 confirment ceux obtenus les années précédentes et nous permettent de formuler les conclusions suivantes:

1. La fumure phosphatée des prairies augmente la proportion dans le fourrage et le poids du phosphore récolté sur une surface égale.

2. La plus grande partie du phosphore contenu dans le foin de prairie se trouve sous forme minérale et de phytine.

3. La fumure phosphatée augmente surtout la proportion du phosphore contenu sous forme minérale (phytine).

4. En augmentant la récolte, cette fumure augmente aussi les quantités de lécithines, nucléoprotéines obtenues sur une même surface de prairie.

Dosage de l'acide phosphorique dans les matières organiques.

Au deuxième congrès de chimie appliquée à Paris, en Juillet 1896, M. Garola a rapporté sur les pertes de phosphore que subissent les matières organiques à la calcination, et proposé la méthode *Kjeldahl* pour la désagréguation de ces substances. Cette méthode consiste à détruire la matière organique par l'acide sulfurique concentré, additionné de mercure ou d'oxyde de cuivre, et à doser l'acide phosphorique dans la solution limpide.

En comparant les deux méthodes (calcination et désagrégation par voie humide) pour le dosage du phosphore dans le blé, *Garola* a trouvé une différence sensible en faveur de la seconde, comme le montre les chiffres ci-dessous :

	Calcination :	Désagrégation :
Blé square head suédois	0,411 %	0,687 %
» de Zélande	0,480 »	0,728 »
» rouge de Saint Laud	0,490 »	0,705 »
» blanc de Bergues	0,525 »	0,691 »
» Talavera de Belle-vue	0,451 »	0,728 »
» seigle	0,531 »	0,712 »
» rouge prolifique suédois	0,498 »	0,700 »

Les différences sont assez considérables, en moyenne 0,219 g, c'est-à-dire le 31 % de la quantité dosée; elles montrent que la volatilisation du phosphore, si elle est variable, n'en est pas moins réelle et qu'il y a lieu de s'en préoccuper.

La méthode de *Kjeldahl* présente cependant les deux inconvénients suivants :

1° La désagrégation est longue.

2° On ne peut travailler pratiquement qu'avec des petites quantités de substance; ce dernier point est un inconvénient lorsqu'on a affaire à des substances pauvres en phosphore comme les fourrages et surtout les pailles.

Le principe de la méthode est excellent et plusieurs chimistes l'ont adoptée en modifiant sa technique; c'est ainsi que *Neumann* traite ses substances organiques par un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique. Lorsque la désagrégation est terminée, il neutralise l'acide sulfurique par l'ammoniaque car il gêne la précipitation de l'acide phosphorique et acidifie à nouveau par l'acide azotique. L'acide phosphorique est précipité par le nitromolybdate d'ammoniaque.

Au laboratoire fédéral de Mont-Calme, nous avons adopté cette méthode, en la modifiant sur un point et nous l'appliquons pour le dosage du phosphore dans toutes les matières organiques solides ou liquides. Elle est surtout pratique pour le dosage du phosphore lécithique dans les extraits étherés et alcooliques des fourrages.

La technique de la méthode est la suivante: 5 ou 10 g de substance à analyser sont introduits dans un ballon *Kjeldahl* de 300 à 400 cm³ de capacité. On verse sur la substance, par petites portions et en inclinant le ballon, un mélange de 15 cm³ acide sulfurique et 15 cm³ acide nitrique. On fait bouillir jusqu'à disparition des vapeurs nitreuses et laisse refroidir quelques instants. On ajoute ensuite au liquide encore chaud quelques gouttes d'acide nitrique et fait bouillir comme la première fois. La réaction est très vive chaque fois, et au bout de peu de temps, en répétant l'opération, on obtient un liquide clair pouvant servir au dosage de l'acide phosphorique. Ce liquide est additionné d'une égale quantité d'eau et on fait bouillir pour chasser les vapeurs nitreuses.

La solution encore chaude est filtrée dans un becher de 300 cm³; la silice reste sur le filtre. Ensuite, au lieu de neutraliser l'acide sulfurique par l'ammoniaque, on précipite directement l'acide phosphorique par le sulfomolybdate d'ammoniaque, méthode qui, d'après nos recherches, donne des résultats aussi satisfaisants que le nitromolybdate d'ammoniaque.

Cette méthode présente des avantages sérieux sur les autres méthodes, en particulier sur le procédé par incinération:

1° La méthode est rapide; au bout de 2 heures on obtient le liquide limpide destiné au dosage de l'acide phosphorique.

2° La silice est éliminée rapidement, car elle reste comme résidu insoluble dans la solution sulfurique. Par l'incinération, au contraire, il est nécessaire de l'éliminer, après dissolution des cendres, par évaporation et séchage prolongé.

3° Enfin, les résultats obtenus sont plus exacts, car cette méthode réduit les pertes de phosphore à leur minimum. Nous avons obtenu des différences de même ordre que *Garola* quoique moins accentuées:

	Incinération:	Désagrégation par voie humide:
	P ₂ O ₅ ‰	P ₂ O ₅ ‰
Déchets de tannerie	0,243	0,291
Compost	0,164	0,236
Tourteau de sésame	2,938	2,916
Fourrage de prairie	0,441	0,456
Blé (grains)	0,844	0,904
Avoine »	1,072	1,119
Orge »	1,011	1,037
Seigle »	0,925	0,941
Arachide »	0,650	0,669
Soja »	2,063	2,133
Vesce velue »	1,031	1,068

Comme on le voit, les différences entre les résultats des deux méthodes ne sont pas très grandes, et nous devons ajouter que, pour certaines substances, nous n'avons pas obtenu de différences. Cependant cette méthode est plus exacte et surtout plus rapide. Nous recommandons son adoption chaque fois que l'on est appelé à doser l'acide phosphorique dans les matières organiques, surtout dans les graines de céréales et les substances pauvres en bases capables de fixer l'acide phosphorique.

3. *P. Liechti*, Bern: **Ueber die Wirkung des Schwefels auf das Pflanzenwachstum**. Schon im Jahre 1858 berichtet *Henri Marès* in seinem « Manuel pour le soufrage des vignes malades », dass der Schwefel neben seiner pilztötenden Wirkung auch eine günstige Einwirkung auf die gesamte Entwicklung der damit behandelten Pflanzen ausübe. Die von *Marès* gemachten Beobachtungen wurden auch von anderer Seite bestätigt. Mit der wissenschaftlichen Bearbeitung der Frage nach der Einwirkung des Schwefels

auf Boden und Pflanzen wurde aber erst in den letzten Jahren begonnen. Besonders haben sich französische Forscher wie *Boullanger*, *Demolon*, *De-grully*, *Müntz* und *Dugardin* und in Deutschland *Heinze* mit diesem Gegenstand beschäftigt. Nach den Versuchen der genannten Forscher scheint der Schwefel einerseits auf die Bakterien des Bodens, andererseits chemisch infolge seiner Umwandlung in Schwefelsäure zu wirken. Weitere umfangreiche Versuche sind nötig, um das Problem der Schwefelwirkung aufzuklären.

Referent hat im vergangenen Jahre orientierende Vegetationsversuche mit Hafer angestellt. Die pro Vegetationsgefäß (20/20 cm) verwendete Schwefelmenge betrug 0,3 g, entsprechend 0,005 % des eingefüllten Bodens. Der Schwefel wurde am Tage der Einsaat dem Boden sorgfältig beigemischt. Folgende Mittelерträge von 3 Parallelversuchen an Trockensubstanz (Körner und Stroh) wurden erhalten:

Düngung	Mittelерträge der Parallelversuche an Trockensubstanz					
	Ohne Schwefel			Mit Schwefel		
	Körner	Stroh	Körner und Stroh	Körner	Stroh	Körner und Stroh
	g	g	g	g	g	g
I. Ungedüngt .	2,6	5,7	8,3	3,0	6,8	9,8
II. P K . .	9,0	19,0	28,0	9,3	20,7	30,0
III. P N . .	32,4	45,9	78,3	39,9	65,9	105,8
IV. K N . .	4,4	7,7	12,1	5,0	11,3	16,3
V. P K N .	58,2	83,5	141,7	63,8	91,3	155,1

Hieraus folgt, dass bei den Düngungen III, IV und V eine günstige Wirkung des Schwefels eingetreten ist. Bei Ungedüngt und PK-Düngung ist eine solche nicht als sicher erwiesen zu betrachten. Die stärkste Ertragserhöhung durch Schwefel war bei der kalifreien Düngung III zu konstatieren. Ohne Schwefel wurden geerntet 78,3 g und mit Schwefel 105,8 g Körner und Stroh. Durch den Schwefel wurde somit ein Mehrertrag von 27,5 g Körner und Stroh erzielt. Diese Ertragserhöhung war namentlich durch eine Vermehrung des Strohs bedingt.

Die Versuche werden in erweitertem Umfange fortgesetzt.

4. *W. Müller*, Bern: **Ueber Erfahrungen bei der Anwendung des Mai-Rheinberger'schen Wasserbestimmungsverfahrens auf Käse**¹⁾. Für die Versuche rektifizierte ich gewöhnliches, über Chlorcalcium getrocknetes Brennpetrol und gebrauchte die Anteile, die von ca. 100 bis 200° übergingen.

Ich übergoss ca. 8 g des zerriebenen Käses mit 200 cm³ Petrol und trieb 100 cm³ über. Die Temperatur stieg dabei durchschnittlich bis auf 150°, ohne dass je eine Zersetzung des Käses eintrat. Das im Messgefäß über der wässrigen Schicht stehende Petroleum war gleich nach Beendigung der Destillation trübe und blieb es auch noch einige Stunden, bis es

¹⁾ *C. Mai* und *E. Rheinberger*, Zeitschr. U. N. G., 1912, 24, pp. 125 ff.

sich allmählich klärte. Diese Trübung rührte von im Petrol eingeschlossenem Wasser her, was daraus hervorging, dass mit zunehmender Klärung des Petrols die Wasserschicht wuchs. Erst nach ca. 5—6 Stunden war das Petrol klar, und dann nahm bei weiterem Stehen das Volumen des Wassers auch nur noch ganz unbedeutend zu. Nach ca. 16-stündigem Stehen blieb das Volumen des Wassers konstant.

Die Unterschiede der Analysenzahlen für Wasser, die nach verschiedenen langem Stehen gefunden wurden, erhellen aus Tabelle 1. Sie betragen bis 2 %.

Aus diesen Befunden geht hervor, dass ein halbstündiges Stehenlassen der Messröhre, wie es *Mai* und *Rheinberger* empfehlen, bei weitem nicht genügt zur völligen Trennung der wässrigen Schicht vom Petroleum. Man darf vielmehr das Wasservolumen erst ablesen, wenn es konstant geworden ist, was ca. 16 Stunden dauert. Dieselbe Beobachtung machte auch *Kreis*,¹⁾ der die direkte Wasserbestimmungsmethode bei Würsten angewendet hatte, sie für quantitative Analysen aber wieder aufgab, da er fand, die Entmischung des Wassers und des Xylols, welches er verwendet hatte, daure zu lange. Dagegen braucht er die Methode mit Erfolg bei Cellulose, Butter und Brot und bei Würsten dann, wenn es sich darum handelt, eine Verwässerung überhaupt festzustellen. Was den Käse anbetrifft, so ist, auch wenn man erst nach 16 Stunden abliest, der nach *Mai-Rheinberger* gefundene Wassergehalt zu klein im Vergleich zu dem nach der Trockenschrankmethode ermittelten, wie aus Tabelle 2 hervorgeht. Unter Trockenschrankmethode verstehe ich die Wasserbestimmungsart nach *Stutzer*²⁾, wobei 5—8 g fein zerriebener Käse mit geglühtem Quarzsand innig vermischt, im Vacuum über Schwefelsäure vorgetrocknet und dann im Soxleth'schen Trockenschrank bei 105—107° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden.

Mit Ausnahme von 4 Fällen, die durch Fettdruck hervorgehoben sind, fand ich nach *Mai* stets weniger Wasser als im Trockenschrank. Und während der gleiche Käse im Trockenschrank vorzüglich übereinstimmende Werte gibt, differieren die Resultate nach *Mai* bis zu 3 %. Dieses Manko glaube ich z. T. darauf zurückführen zu können, dass oft nicht alles Wasser überdestilliert, sondern sich am Kolbenhals, im Kühler und an den Wandungen der Messröhre festsetzt und trotz Nachspülen mit Petrol und Abwischen mit einer Federfahne nicht quantitativ mit dem übergetriebenen Wasser vereinigt werden kann.

In dieser Meinung wurde ich noch bestärkt durch die Resultate, die mir eine auf demselben Prinzip beruhende Wasserbestimmungsmethode lieferte, die von *Michel*³⁾ kürzlich beschrieben worden ist.

Michel verfährt in gleicher Weise wie *Mai*, nur verwendet er als Destillationsmittel ein Gemisch von 2 Teilen Xylol und 1 Teil Toluol.

¹⁾ *Kreis*, Chem. Zeitg. 1908, p. 1042.

²⁾ *Stutzer*, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1896, 35, p. 493.

³⁾ *Michel*, Chem. Zeitg. 1913, p. 353.

Tabelle 1.

Käsesorte	Nr.	Methode Mai-Rheinberger								Methode Michel							
		% Wasser in Stunden								% Wasser in Stunden							
		1/2	1	4	5	6	16	19	24	1/2	1	2	5	6	16	19	24
Emmentaler	1	23,24	23,96	25,16	25,28	25,40	25,63	25,63	25,63								
»		25,46	25,59	26,32	26,32	26,44	26,69	26,69	26,69								
»		26,02	26,39	27,13	27,26	27,26	27,50	27,50	27,50								
»		25,84		26,75	26,75	26,88	27,12	27,12	27,12								
Emmentaler	2	26,10	26,98	27,85	28,07	28,07	28,18	28,18	28,18	25,75	26,63	27,08	27,52	27,52	27,74	27,74	27,74
»		25,10	25,34				26,08	26,08	26,08	24,01	24,62	24,99			25,73	25,85	25,85
»		27,54	28,15				29,27	29,27	29,39	27,10	27,22				27,82	27,82	27,82
Emmentaler (Julikäse)	3	28,20	28,39				29,51	29,51	29,51								
» »		29,15	29,27				30,25	30,25	30,25								
» »		30,42	30,74	30,96	30,96	31,07	31,28	31,28	31,28								
» »		30,93		31,38	31,49	31,49	31,60	31,60	31,60								
» (v. 26. XII. 12)	4	31,63	32,29	33,39	33,51	33,51	33,84	33,84	33,84								
» (v. 5. I. 13)	5	35,00	36,33	37,21	37,21	37,21	37,43	37,43	37,43								
» (v. 12. I. 13)	6	34,60	35,35		36,22	36,35	36,72	36,72	36,72								
» (v. 28. I. 13)	7	34,53	35,62	36,60	36,71	36,71	36,92	36,92	36,92								
Büchsenkäse	1	37,04	37,64				38,60	38,60	38,60		40,13	40,31			40,69	40,69	40,69
Romadur	1	58,55	59,48	60,41	60,41	60,41	60,53	60,53	60,53	55,50			57,22	57,32	57,41	57,41	57,41
»		55,60	56,28				57,50	57,50	57,50	51,93	53,52	54,38			55,25	55,25	55,25
»		58,80	59,63				60,14	60,14	60,14	57,37	57,85				58,57	58,57	58,57
Quark	1	45,48	46,27	46,67			47,07	47,07	47,07	39,73					41,40	41,55	41,55
»		45,33	46,60				47,65	47,65	47,65	42,47					42,70	42,70	42,70
Quark	2	57,98	58,44	58,81			59,00	59,00	59,00	59,08	59,20	59,33			59,70	59,70	59,70

Tabelle 2.

Käsesorte	Nr.	Methode Mai-Rheinberger	Methode Michel	Trockenschrank- Methode
		% Wasser	% Wasser	% Wasser
Emmentaler	1	25,63		28,81
»		26,69		28,81
»		27,50		28,81
»		27,12		28,81
Emmentaler	2	28,18	27,74	29,44
»		28,18	27,74	29,45
»		29,39	27,82	28,82
»		26,08	25,85	28,82
Emmentaler (Julikäse) .	3	29,51		30,84
» » .		30,25		30,84
» » .		31,28		30,84
» » .		31,60		30,84
» (v. 26. XII. 12)	4	33,84		36,05
» (v. 5. I. 13) .	5	37,43		38,87
» (v. 12. I. 13) .	6	36,72		39,22
» (v. 28. I. 13) .	7	36,92		39,53
Büchsenkäse	1	38,60	40,69	41,17
Romadur	1	60,53	57,41	60,55
»		60,53	57,41	60,42
»		57,50	55,25	60,10
»		57,50	55,25	60,34
»		60,14	58,57	60,51
Quark	1	47,07	41,55	49,71
»		47,07	41,55	49,51
»		47,65	42,70	49,22
»		47,65	42,70	49,16
Quark	2	59,00	59,70	62,83
»		59,00	59,70	62,70

Wie die Tabellen zeigen, differieren die beim selben Käse ermittelten Werte bis zu 3 %, und auch der nach ca. 16-stündigem Stehen erhaltene Schlusswert liegt viel tiefer als der nach der Trockenschrankmethode gefundene (im Quark 8 %).

Die Destillation mit dem nicht viel höher als Wasser, nämlich bei ca. 110° C. siedenden Xylol-Toluolgemisch halte ich noch für ungeeigneter, als diejenige mit Petrol. Oft beobachtete ich nach beendeter Destillation, dass gar nicht alles Wasser übergetrieben worden war, sondern sich nun an den Wänden des erkaltenden Destillationskolbens in Tropfen absetzte. Es blieb auch stets Wasser im Kühlrohr und an der Wand des Messgefäßes haften und liess sich weder mit Xylol-Toluol abspülen noch mit Feder oder Glasstab quantitativ entfernen.

Michel empfiehlt seine Methode auch für Honig, Butter und Milch. Die Resultate, die mir Wasserbestimmungen in Milch nach diesem Verfahren lieferten, lagen durchweg ca. 2% tiefer, als die aus spez. Gewicht und Fett berechneten Werte.

Ebenso unbefriedigende Resultate erhielt ich, als ich nach *Mai* Wasserbestimmungen in Milch, kondensierter Milch und Milchpulver ausführen wollte. Kondensierte Milch und Milchpulver wurden bei der Destillationstemperatur von 150° ganz hart und schlossen in diesem Zustande Wasser ein, welches nicht entweichen konnte. Infolgedessen fand ich auch hier zu wenig Wasser.

Ich fasse meine Ausführungen in folgende Sätze zusammen: «Das nach der Methode *Mai-Rheinberger* durch Destillation des Untersuchungsobjektes mit Petrol ermittelte Wasservolumen darf bei der Anwendung des Verfahrens auf Käse nicht schon, wie diese Autoren sagen, 1/2 Stunde nach beendigter Destillation abgelesen werden, sondern erst nach ca. 16 Stunden. Aber auch dann sind die erhaltenen Wasserwerte zu klein im Vergleich mit den nach der Trockenschrankmethode gefundenen und stimmen auch unter einander nicht in wünschenswerter Weise überein. Das gleiche gilt für die Wasserbestimmungen nach *Michel*».

Den Gegensatz zwischen meinen Untersuchungen und denjenigen anderer Autoren, die nach *Mai* stets mehr Wasser gefunden haben als mit der Trockenschrankmethode, kann ich mir vorläufig noch nicht genügend erklären.

5. B. Schmitz, Zürich: **Nachtrag zur titrimetrischen Kalibestimmung.** Die Reduktion des mit 80 Vol.-%igem Alkohol (nicht 90 bis 95%) ausgewaschenen Kaliumplatinchlorids bei Gegenwart von fein verteiltem Platin und Alkohol kann ohne Rückflussrohr vorgenommen werden, wenn jeder Bestimmung genügend Kaliumsulfat (ca. 2 g) zugefügt wird. Das Kaliumsulfat setzt sich mit der sich bildenden Salzsäure nach folgender Gleichung um: $K_2SO_4 + HCl = KCl + KHSO_4$. Es entsteht saures schwefelsaures Kali, die Salzsäure wird an Kali zu Chlorkalium gebunden und kann nicht entweichen, weshalb das Erhitzen auf freier Flamme möglich wird. Das Kaliumbisulfat wird mit Natronlauge und Methylorange titriert wie eine freie Säure.

Beim Kochen ohne Rückflussrohr können Aldehyd und Alkohol entweichen und der Farbumschlag wird schärfer. Dagegen lassen sich infolge des Entweichens von Alkohol die letzten Spuren von Kaliumplatinchlorid schwerer reduzieren, jedoch wird dieser Nachteil aufgehoben, wenn mit dem Kaliumsulfat einige Tropfen des schwerer flüchtigen Glycerins zugegeben werden. Glycerin besitzt zudem den Vorteil, dass es bei schwacher Oxydation in Glycerose übergeht, welche auf den Farbumschlag nicht störend einwirkt.

Les diverses communications ont fait l'objet de discussions entre les sociétaires présents; la séance est levée à 6³/₄ h., après quelques paroles de remerciements du président, à l'adresse des rapporteurs et des membres de la Section.

C. DUSSERE, secrétaire.