

<b>Zeitschrift:</b>	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
<b>Herausgeber:</b>	Bundesamt für Gesundheit
<b>Band:</b>	20 (1929)
<b>Heft:</b>	4-5
<b>Rubrik:</b>	Bericht über die 41. Jahresversammlung des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker am 7. und 8. Juni 1929 in Genf

#### **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:** 09.01.2026

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

**Bericht über die 41. Jahresversammlung des Schweizerischen Vereins  
analytischer Chemiker**

am 7. und 8. Juni 1929 in Genf.

Teilnehmerliste.

*a) Gäste:*

Herr Staatsrat H. Jaquet, Genf	Herr Dr. Ch. Schweizer, Bern
» Prof. A. Pictet, Genf	» A. Merckens, Genf,
» Dr. Petri, Koblenz	

*b) Mitglieder:*

Herr E. Arbenz, Bern	Herr E. Müller, Schaffhausen
» Ch. Arragon, Lausanne	» W. Müller, Basel
» A. Bakke, Vevey	» G. Nussberger, Chur
» P. Balavoine, Genf	» L. Panchaud, Genf
» H. Becker, Glarus	» U. Pfenninger, Oerlikon
» L. Benvegnin, Lausanne	» E. Philippe, Frauenfeld
» W. Bissegger, Solothurn	» J. Pritzker, Basel
» P. Bohny, Basel	» H. Rehsteiner, St. Gallen
» G. Bonifazi, Lausanne	» E. Ritter, Bern-Liebefeld
» M. Bornand, Lausanne	» Schranz (Laiteries réunies), Genf
» R. Burri, Bern-Liebefeld	» O. Schuppli, Zürich
» J. Chautems, Genf	» R. Séchaud, Montreux
» L. Deshusses, Genf	» K. Siegfried, Zofingen
» C. Dusserre, Lausanne	» Ph. Sjöstedt, Serrières
» E. Elser, Bern-Liebefeld	» A. Stettbacher, Oerlikon
» A. Eyéquoz, Freiburg	» J. Terrier, Genf
» Th. v. Fellenberg, Bern	» J. Thomann, Bern
» A. Ferrero, Konolf.-Stalden	» L. Tschumi, Lausanne
» L. Geret, Rorschach	» Ch. Valencien, Genf
» Ch. Godet, Auvernier	» E. Vautier, Lausanne
» P. Haller, Bern	» A. Verda, Lugano
» E. Helberg, Zürich	» E. Waser, Zürich
» E. Holzmann, Winterthur	» F. v. Weber, Bern
» J. Hux, Zug	» U. Weidmann, Bern-Liebefeld
» J. Jeanprêtre, Neuenburg	» J. Werder, Bern
» H. Kreis, Basel	» K. Wiss, Aarau
» J. Langel, Neuenburg	» F. de Wytténbach, La Tour de Peilz
» L. Meyer, Luzern	» B. Zurbriggen, Sitten.
» H. Mohler, Liestal	

## 1. Sitzung

Freitag, den 7. Juni 1929, 15<sup>1/4</sup> Uhr, im Hörsaal  
des Hygiene-Institutes

Anwesend: 61 Mitglieder und Gäste.

Der Vereinspräsident, Kantonschemiker *Arragon*, begrüßt die Anwesenden, insbesondere Herrn Staatsrat Jaquet, den Vertreter der Genfer-Regierung, und Herrn Prof. Amé Pictet, und erstattet folgenden **Jahresbericht:**

*Messieurs et honorés Collègues,*

Se conformant à la décision prise par la dernière Assemblée de St-Gall, nous vous avons cette fois-ci appelés à siéger dans cette souriante Cité de Genève, en confiant à notre collègue, M. le Dr. *Valencien*, le soin d'organiser cette importante manifestation.

Nous lui présentons, ainsi qu'à Messieurs ses collaborateurs, nos remerciements les plus sincères.

C'est au nom de nos collègues genevois et au nom de votre Comité que je vous souhaite à tous la plus chaleureuse bienvenue, espérant que les quelques heures que nous allons passer ensemble vous laisseront le meilleur souvenir.

Le procès-verbal de la dernière assemblée n'a donné lieu qu'à une seule demande de rectification concernant la composition du Conseil de la Chimie suisse. La vice-présidence a en effet passé à M. le Prof. *Bosshard* et non à M. *Engi*, comme nous l'avions annoncé par erreur.

En prenant bonne note de cette observation, je déclare le procès-verbal adopté en félicitant notre secrétaire, M. le Dr. *W. Müller*, pour la manière distinguée dont il s'est acquitté de sa tâche.

La fatalité veut, Messieurs, qu'aucune de nos assemblées ne se passe sans que le président ait à rappeler le départ de l'un ou l'autre de nos membres.

C'est tout d'abord M. *Paul Tonduz*, Chef de la division de Chimie de la Station fédérale d'essais viticoles, qui le 22 juin 1928 est emporté à la suite d'une opération.

*Tonduz* est né et a été élevé à Chexbres; il fit sa maturité au Gymnase scientifique de Lausanne, puis suivit les cours de la Faculté des sciences de l'Université de cette ville.

Après avoir obtenu son diplôme de chimiste analyste, il entre à la Station viticole vaudoise, en qualité d'assistant de M. le Dr. *Porchet*, notre membre d'honneur et Conseiller d'Etat actuel, qui la dirigeait à cette époque déjà lointaine.

Lors du transfert de cet Etablissement à la Confédération, *Paul Tonduz* est nommé Chef de la division de Chimie, poste qu'il occupa jusqu'à son décès.

A côté de ses travaux sur la statistique des vins vaudois et les anomalies chimiques des vins de nos régions, ses fonctions l'appellent à donner de nombreuses conférences dans le vignoble et aux diverses corporations que les questions touchant la vinification et le traitement des vins peuvent intéresser.

Il donne en outre des cours à l'Ecole d'agriculture de Marcellin s. Morges.

Doué d'un réel talent de vulgarisateur, *Tonduz* a rendu à son pays de signalés services, et la presse unanime lui a rendu un hommage mérité.

Nous perdons en lui un excellent collègue et regrettons la disparition dans nos assemblées de ce membre actif et jovial. Une délégation de notre société lui rendit les derniers honneurs.

\* \* \*

Le 8 mars 1929, *Balthasar Schmitz-Graf* succombait à son tour après une longue et douloureuse maladie vaillamment supportée.

Né le 8 mai 1864 à Königshoven près de Cologne, *Schmitz* quitte de bonne heure la maison paternelle pour suivre les cours du Gymnase de Neuss, puis poursuit ses études dans le laboratoire si renommé de Fresenius, à Wiesbaden.

Il entre ensuite à l'Ecole polytechnique de Zurich où il ne tarde pas à devenir un des élèves préférés du Prof. *Lunge*.

Le 1<sup>er</sup> février 1888, il est appelé, en qualité d'assistant, à la Station de Chimie agricole, sous la direction du Prof. Dr. *Grete*, dont il devient le 1<sup>er</sup> assistant et le collaborateur le plus précieux.

Après la mort de *Grete*, les deux stations de chimie agricole et de contrôle des semences sont réunies et prennent le nom d'Etablissement fédéral d'essais agricoles. *Schmitz* passe Chef de la division de Chimie, poste qui lui revenait de droit en raison de son labeur acharné et de sa maîtrise en matière de science agricole.

Analyste habile, ce fut lui qui mit au point la méthode de *Grete* pour le dosage volumétrique de l'acide phosphorique par le molybdate d'ammonium et la colle, méthode qui ne tarda pas à être adoptée par un grand nombre d'établissements similaires de l'étranger.

Là ne se borne pas son activité scientifique; son esprit de recherches toujours ouvert l'amène à publier de nombreux travaux dans les périodiques scientifiques suisses et étrangers. Nous citons au hasard ses communiqués sur le dosage titrimétrique de la potasse, sur le dosage des alcaloïdes dans les céréales strychnisées, ainsi que ses essais sur l'action de sels déterminés comme engrais chimiques appliqués à diverses cultures, etc.

Foncièrement bon, serviable et causeur avisé, *Schmitz* ne tarde pas à se créer un cercle d'amis fidèles et dévoués, notamment parmi ses collègues de nos Etablissements de chimie agricole, qui appréciaient en lui son savoir et sa simplicité.

Je vous prie, Messieurs, de bien vouloir vous lever pour honorer la mémoire de nos deux collègues et amis décédés, MM. *Tonduz* et *Schmitz*.

\* \* \*

*Messieurs,*

Notre état nominatif a subi quelques modifications par l'admission de

MM. *Lutz*, à la Laiterie Blumenau à St-Gall,

*Wieser, E.*, au Laboratoire cantonal à St-Gall,

*Elser, E.*, Etablissement fédéral de l'Industrie laitière à Liebefeld,

Dr. *Truninger, Ernst*, Chef de la Station fédérale de Chimie agricole à Liebefeld,

*Terrier, Joseph*, au Laboratoire cantonal à Genève,

tous les cinq comme membres actifs, puis comme membres associés:

1<sup>o</sup> *Helvetia-Langenthal, A.-G.*,

2<sup>o</sup> *Schweiz. Konditorenverband, Zürich*,

3<sup>o</sup> *Verband schweiz. Margarine- und Kochfettfabrikanten, Bern*,

4<sup>o</sup> *Karl Kirchner, Bern*,

5<sup>o</sup> *Verband schweiz. Obsthandels- und Obstverwertungsfirmen, Zug*,

6<sup>o</sup> *Verband schweiz. Likör- und Spirituosenhändler, Bern*,

7<sup>o</sup> *Verein deutschschweizerischer Bienenfreunde, Bern*,

8<sup>o</sup> *Zentralverband schweiz. Milchproduzenten, Bern*,

9<sup>o</sup> *Verband schweiz. Papier- und Papierstoff-Fabrikanten, Zürich*,

10<sup>o</sup> *Verband schweiz. Spielwarendetaillisten, Basel*.

Nous avons en outre enregistré les démissions de MM. *R. Nievergelt*, *Oey-Diemtigen*, membre ordinaire, *F. Lanzano*, vinaigrerie, Soleure, et *Gattiker & Cie.*, Rapperswil, puis, en application des dispositions prévues par l'art. 7 de nos statuts, votre Comité a procédé à la radiation de M. le Dr. *Steinfels* à Lucerne, comme membre ordinaire, et de

*Jaques Spagnoli*, Produits alimentaires, Martigny et Centrale fribourgeoise du beurre, Fribourg.

A l'heure actuelle, la Société suisse des Chimistes analystes compte:

7 membres d'honneur

146 membres ordinaires

69 membres associés

soit au total 222 membres contre 211 en 1928.

Renouant les vieilles traditions, nous avons répondu affirmativement à une invitation formulée par le «Verein Deutscher Nahrungsmittelchemiker» d'assister à son assemblée annuelle à Coblenze, les 6, 7 et 8 mai 1929. M. le Dr. *von Weber* a bien voulu se charger de représenter la société, et nous l'en remercions.

Nous avions également reçu une invitation émanant de l'Association italienne de Chimie, au Congrès national de chimie pure et appliquée, qui a eu lieu à Florence du 26 mai au 1<sup>er</sup> juin 1929. Tout en remerciant chaleureusement nos collègues italiens de leur geste courtois, nous avons décliné leur invitation, attendu que le programme scientifique élaboré pour le Congrès ne pouvait guère nous intéresser en tant que chimistes analystes.

*Messieurs,*

Nous aurons au cours de cette séance le plaisir d'entendre l'exposé de M. *Evéquoz* sur l'activité de la Commission suisse du lait, ainsi que celui de M. le Dr. *Tschumi* sur le Conseil suisse de la chimie.

M. le Prof. Dr. *Kreis* a également bien voulu se charger de vous présenter un exposé sur l'état actuel des travaux de revision du Manuel suisse des denrées alimentaires, je n'insisterai donc pas, mais je m'en voudrais de ne pas profiter de l'occasion qui m'est offerte aujourd'hui, pour exprimer notre vive gratitude soit à M. le Prof. *Kreis*, expert désigné par le Comité d'entente avec le Service fédéral de l'Hygiène publique, soit aux membres des 14 commissions qui ont assumé la lourde responsabilité de cette revision.

Les magnifiques émoluments que vous touchez comme indemnités pour vos séances et le privilège qu'on vous a concédé de voyager en 3<sup>me</sup> classe, Messieurs les membres des commissions, n'étaient certes pas de nature à vous encourager beaucoup à accepter vos fonctions, mais si le geste de maman *Helvétia* manque d'élégance, le vôtre mérite d'être relevé comme un témoignage de pur dévouement. La Société suisse des chimistes analystes vous remercie encore et le pays peut vous être reconnaissant de ce que vous avez bien voulu mettre une fois de plus votre savoir et vos forces à son service.

J'ai enfin l'honneur de vous annoncer qu'il y a quelques mois déjà M. le Dr. *Werder* a déposé sur notre bureau son travail sur la recherche du cidre dans les vins par le procédé à la sorbite.

Je m'abstiendrai de tous commentaires touchant cette question pour l'excellente raison que nous aurons le privilège d'entendre l'auteur lui-même nous exposer sa grande découverte, dans la séance de demain.

Je termine, Messieurs, en déclarant ouverte la 41<sup>me</sup> séance de la Société suisse des Chimistes analystes.

Nachdem die Versammlung dem Jahresbericht Beifall gezollt hat, wählt sie die Herren *Balavoine* und *Pfenninger* zu Rechnungsrevisoren, die sofort an die Prüfung der Rechnung gehen.

Der Präsident verliest mehrere Schreiben von Mitgliedern und befreundeten Vereinen, die an der Teilnahme verhindert sind.

### Revision von § 9 der Statuten.

«Die Wahl des Vorstandes und des Präsidenten erfolgt durch die Jahresversammlung in geheimer Abstimmung für eine Amts dauer von 3 Jahren. Nach Ablauf dieser Frist scheiden 2 Vorstandsmitglieder aus, während die übrigen wieder wählbar sind.»

Der Moment zur teilweisen Erneuerung des Vorstandes wäre jetzt da. Auf Antrag *Werder's*, der das obligatorische Ausscheiden zweier Vorstandsmitglieder für unzweckmässig und im jetzigen Zeitpunkt, wo der Verein mit der Revision des Lebensmittelbuches beschäftigt ist, für besonders unglücklich hält, wird **einstimmig** die Streichung von Satz 2 dieses § beschlossen.

*A. Evéquoz*-Freiburg gibt nun den Bericht der «Schweiz. Milchkommission» ab, den *R. Burri*-Liebefeld noch ergänzt.

### Commission suisse du lait.

Durant le dernier exercice, la Commission suisse du lait a continué tranquillement sa marche en avant vers le but qu'elle s'est proposé dès sa fondation, c'est à dire, chercher les voies et moyens propres à relever notre industrie laitière ébranlée par la grande crise d'après guerre, et dont à l'heure actuelle, elle sent encore tout le poids.

Une des questions qui a le plus préoccupé le comité de la Commission suisse du lait, a été celle de la propagande-réclame.

A cet effet, un programme de grande envergure a été établi, qui, s'il peut être réalisé, produira certainement de bons effets.

Le film, la projection de diapositifs, les conférences, la réclame dans les journaux, les brochures pour le public en général et les écoles en particulier, les timbres réclames, la participation aux expositions, les concours primés, tout a été envisagé. Cette propagande réclame doit atteindre et le producteur et le consommateur; le premier pour l'amener à la production d'un lait sain et propre, le second pour lui faire mieux connaître la valeur de cet aliment par excellence. Pour mener à bien cette propagande qui doit être bien ordonnée, bien conduite et soutenue, il faut à la Commission suisse du lait, des ressources qu'elle n'a pas. C'est pourquoi son Comité s'est tourné vers les pouvoirs publics, leur demandant l'octroi d'une subvention annuelle importante, suffisante pour mener à bien l'œuvre entreprise modestement au début. Nous avons tout lieu de croire que la requête adressée à qui de droit, trouvera bon accueil.

La question de la désignation des fromages dans le sens des propositions adoptées aux Congrès de Berne et de Paris, n'est pas encore résolue et tout dernièrement une conférence s'est tenue à Rome dans

le but d'arriver une bonne fois à une entente. Les délégués suisses, entre autres le Prof. *Burri*, auront sûrement défendre les intérêts à eux confiés.

La 1<sup>re</sup> édition du manuel du vacher étant à peu près épuisée, le comité a décidé d'en faire paraître une seconde avec amélioration de certains clichés. Il a également pris la décision de faire traduire en français l'ouvrage «L'étable adaptée aux conditions de la Suisse» et de le faire imprimer en un nombre considérable d'exemplaires de manière à pouvoir le répandre abondamment et à un prix modique.

La commission spéciale de l'Union internationale des laiteries dont le secrétaire est le Prof. *Burri*, s'est réunie à Berne les 10 et 11 mai dernier sous la Présidence du Dr. *Posthuma*, ancien Ministre de Hollande. L'ordre du jour portait: La standarisation du lait condensé, poudre de lait etc. et unification des méthodes d'analyse. Le Comité de la Commission suisse du lait a pris part aux séances délibératives à côté des représentants de l'Industrie du lait condensé et des délégués de la Hollande, Allemagne, France, Grande-Bretagne, Hongrie, Italie, Belgique. Le rapporteur, membre de la commission hollandaise, proposait de standardiser le lait condensé à 8—9 % de matière grasse et 28—31 % de résidu sec, au minimum. Notre pays avec ses produits de choix, supérieurs en qualité à ceux des pays étrangers, n'a aucun intérêt à l'adoption d'une telle mesure. Toutefois la proposition a été faite, si la standarisation devait avoir lieu, de l'établir à 10 % pour la matière grasse et 33 % pour la matière sèche, au minimum.

Ces chiffres considérés comme trop élevés par nombre de représentants des pays étrangers, Hollandais, Belges, Anglais, Allemands, ont été ramenés à 9 % de matière grasse et 31 % de matière sèche, au minimum, avec liberté pour chacun de les éléver à 10 et 33 %. En somme c'était revenir à la proposition suisse. Pour l'unification des méthodes analytiques, il n'a été question que du dosage de la matière grasse, et la méthode Ratzlaff-Bondzynski-Beckendorf a été préconisée comme étant la plus appropriée. Au surplus, aucune décision ferme n'a été prise, pas plus à l'égard de la standarisation qu'à l'égard de l'unification des méthodes analytiques et tout reviendra sur le tapis d'ici quelques temps.

Un changement est survenu dans la composition de la sous-commission pour le contrôle officiel du lait et de ses produits. Le Dr. *von Weber*, chimiste cantonal à Berne, prend la présidence laissée vacante par suite de la démission irrévocable présentée par le Prof. *Kreis*, chimiste cantonal à Bâle.

Hierauf erstattet der Vereinskassier, *L. Tschumi*-Lausanne, den **Kassabericht**.

Auf Antrag der beiden Revisoren wird dem Kassier und sodann dem Gesamtvorstand Décharge erteilt.

Der **Jahresbeitrag** bleibt gleich wie bisher (Einzelmitglieder Fr. 6.—, Firmen Fr. 20.—).

*L. Tschumi-Lausanne* referiert nun über die Tätigkeit des

**Conseil de la chimie suisse**

im abgelaufenen Jahre.

*Séance du 26 mai 1928, à Berne.*

Le Conseil était complet sauf le Prof. Böniger, empêché pour raisons de santé; les deux nouveaux délégués de la Société suisse des chimistes analystes, nommés en remplacement de MM. Evéquoz, démissionnaire et Baragiola, décédé, sont accueillis par des souhaits de bienvenue adressés par M. le président Pictet; M. le Prof. Böniger demande à être remplacé à la vice-présidence et M. le Prof. Bosshard accepte ce poste; M. Tschumi fonctionnera comme secrétaire.

Le Conseil a reçu trois invitations pour l'année 1928: du 16 au 18 juillet à La Haye, au 25<sup>e</sup> anniversaire de la fondation de la société de chimie néerlandaise; du 18 au 24 juillet à La Haye à la deuxième conférence internationale de la chimie pure et appliquée et enfin du 24 au 26 juillet au congrès de chimie industrielle à Strasbourg.

M. le président se déclare disposé à représenter le Conseil à La Haye et demande un délégué pour Strasbourg. M. Bosshard s'entendra pour le choix avec ses collègues de la société suisse pour l'industrie chimique. M. le président expose ensuite la situation de la Suisse vis à vis d'une réception éventuelle de l'Union internationale de la chimie; il y a des politesses à rendre étant donné la cordialité des réceptions dont nous avons toujours joui. Mais une somme de 40 à 50 000 fr. est nécessaire pour l'organisation d'une telle réception. La Belgique s'étant mise sur les rangs pour organiser le Congrès en 1930, nous pouvons en Suisse sursoir à toute décision. M. Bosshard donne au sujet de la garantie financière de l'entreprise de précieux renseignements.

M. le Prof. Fichter remet au bureau un exemplaire de la plaquette publiée à l'occasion du jubilé de M. le Prof. Pictet, célébré à Genève le 26 novembre 1927.

*Séance du 13 avril 1929.*

Le Conseil est au complet et la séance est ouverte par M. le président Pictet; les procès-verbaux sont lus et adoptés. M. Pictet présente ensuite un rapport très complet sur l'activité du Conseil durant l'année 1928 et tout spécialement sur les deux réunions de La Haye auxquelles il prit part comme délégué; la première pour fêter le 25<sup>e</sup> anniversaire de la société de chimie néerlandaise, séance qui fut

plutôt historique que scientifique; la seconde au 9<sup>e</sup> Congrès de la chimie pure et appliquée dont le but était avant tout administratif et visait à la révision des statuts.

Comme décisions importantes intervenues dans ce congrès, signalons les conférences qui ne se tiendront à l'avenir que tous les deux ans; Liège étant désigné pour la réunion de 1930, l'Espagne se réservant celle de 1932, le tour de la Suisse ne se présenterait donc qu'en 1934. Le nombre des commissions a été diminué par la réunion des différents groupes et le bureau de l'union se composera du président et de 8 vice-présidents.

L'envoi de délégués à ces congrès devient toujours plus difficile vu les faibles allocations qui leur sont attribuées pour leurs déplacements; le bureau de l'union s'occupe de cette question et peut-être verrons-nous un jour l'union elle-même prendre à sa charge les frais des délégués; mais ne nous berçons pas de trop d'illusions comme le fait très judicieusement remarquer le président.

Pour 1929 le conseil a reçu une invitation au 22<sup>e</sup> congrès des chimistes polonais à Poznan, du 2 au 4 juillet; pour cette année-ci notre participation se bornera à l'envoi de remerciements et d'une dépêche.

Une demande de fonds avec invitation à participer à la commémoration du centenaire de Schützenberger nous a été adressée; les fêtes auront lieu à Paris à fin 1929 et les fonds récoltés serviront à création de bourses destinées aux recherches scientifiques et industrielles à des prix académiques. Mais fait très justement remarquer M. Bosshard, le conseil ne dispose pas de fonds et ces demandes seront à adresser aux diverses sociétés faisant partie du groupement qui répondront individuellement à ces demandes.

M. le président Pictet qui pour des raisons de santé ne peut continuer à assumer la tâche de la présidence, demande à être relevé de ses fonctions. Après une longue discussion et de multiples tentatives de persuasion, M. Pictet maintient sa décision; ses collègues du Conseil, au nom de leurs sociétés respectives tiennent à le remercier pour la façon distinguée dont il a rempli ses fonctions durant de si longues années et pour tout le dévouement qu'il a apporté à notre cause en acceptant une délégation aux divers et nombreux congrès internationaux.

Malgré tous les efforts tentés auprès des différents membres du Conseil qui tous refusent la présidence pour divers motifs, le remplaçant de M. Pictet n'a pu être désigné. C'est dans cette atmosphère d'incertitude que M. le président sortant de charge lève cette séance.

#### Neuwahl des Vorstandes.

Auf Vorschlag von *Evéquoz* wird der Vorstand in globo durch Aklamation für eine weitere Amts dauer von 3 Jahren wiedergewählt.

Da die Revisionsarbeiten in vollem Gange sind, aber noch nichts Abschliessendes vorliegt, kann *H. Kreis*-Basel über den **Stand der Revision des Lebensmittelbuches** keinen Bericht abgeben. Er erwähnt nur, dass der «Verband der Kantons- und Stadtchemiker der Schweiz» sich den einzelnen Kommissionen zur Prüfung und Begutachtung von Revisionsvorschlägen zur Verfügung stellt.

In Anbetracht seiner vielfachen Verdienste als Kantonschemiker und Laboratoriumsvorstand des Eidg. Gesundheitsamtes und insbesondere wegen seines epochalen Verfahrens zum Nachweis von Obstwein in Traubenwein, schlägt der Vorstand der Versammlung vor, Dr. Werder zum **Ehrenmitglied** des Vereins zu ernennen. Auf seine einstimmige Wahl hin überreicht der Präsident dem Geehrten die Urkunde, die derselbe mit warmen Worten dankt.

Hierauf demonstriert *H. Kreis*-Basel einen mit elektrischer Beleuchtung versehenen «Block Thiele» zur Schmelzpunktsbestimmung.

Für die nächste Jahresversammlung liegen 2 Einladungen vor: nach Lugano und nach Meiringen. Der Präsident glaubt in Aller Namen zu sprechen, wenn er **Lugano** als **Ort der nächsten Tagung** vorschlägt. Dieser Antrag wird einstimmig zum Beschluss erhoben.

Nach  $\frac{1}{2}$ stündiger Pause hält *L. Déschusses*-Genève seinen Vortrag:

#### **Contribution à l'étude des sels et complexes de la guanylurée en vue de son dosage.**

La diciandiamidine ou guanylurée acquiert chaque jour plus d'importance. La recherche et le contrôle de cette substance est aussi nécessaire aujourd'hui dans les engrais dérivés de la cianamide que dans certains produits industriels. Or, le dosage de la guanylurée par la précipitation de son complexe de nickel comporte quelques difficultés et plusieurs restrictions. La recherche de nouvelles méthodes de dosage est donc du plus grand intérêt. La réaction de Grossmann et Schück est connue depuis 1906 et son adaptation au dosage de la diciandiamidine date de 1919. Depuis lors, aucune méthode nouvelle n'a été proposée.

Grossmann a étudié la réaction des sels de nickel sur la diciandiamidine<sup>1)</sup> et établi sa méthode de dosage du nickel. Cette réaction a donné lieu à quelques travaux intéressants, notamment à ceux de *Lidholm*<sup>2)</sup>, *Berthoud*<sup>3)</sup>, *Popp*<sup>4)</sup> et *Garby*<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Grossmann et Schück, Ber., t. **39**, p. 3356 (1906). Zeit. Anal. Chem., t. **47**, p. 170 (1908).

<sup>2)</sup> Lidholm, Ber., t. **46**, p. 156 (1913).

<sup>3)</sup> Berkhoud Zentralblatt Agriculturchem., t. **44**, p. 151 (1915).

<sup>4)</sup> Popp, Mitteil. Deutsch. Landw. Gesellschaft, t. **32**, p. 776 (1917).

<sup>5)</sup> Garby, Ind. eng. Chem., t. **17**, p. 266 (1925).

Plus récemment, *Grammont*<sup>6)</sup>, *Cochet*<sup>7)</sup>, *Auguet*<sup>8)</sup> et *Pien*<sup>9)</sup> ont étudié et mis au point le dosage de la guanylurée par la voie du complexe de nickel.

Enfin, *Fluch*<sup>10)</sup> adapte cette même technique au dosage acidimétrique du nickel.

Malgré ces recherches, les difficultés inhérentes au dosage de la guanylurée par son complexe subsistent, des restrictions au dosage sont signalées et des divergences d'opinion se manifestent.

Les sels et complexes de la guanylurée connus à ce jour sont les suivants:

Chlorhydrate,

Sulfate,

Acétate,

Picrate (*Bamberger*<sup>11)</sup> 1893, *Söll* et *Stutzer*<sup>12)</sup> 1909, *Ostrogowitch*<sup>13)</sup> 1909),

Chloraurate et bromaurate (*Ostrogowitch*<sup>14)</sup> 1909),

Phosphotungstate (*Suida*<sup>15)</sup> 1910),

Complexes: de cuivre et de nickel (*Grossmann*<sup>16)</sup> 1906 et 1908) de palladium (*Thüringer*<sup>17)</sup> 1914).

Aucun autre composé que le complexe de nickel ne s'est révélé plus apte à servir au dosage de la guanylurée et n'a été proposé dans ce but. A noter que la guanylurée ne précipite pas par le *Xanthydrol*<sup>18)</sup>.

Nous avons été conduits à préparer de nouveaux sels de la guanylurée, dans l'espoir d'en trouver un convenable au dosage pondéral de la base.

Nous avons préparé:

Le picrate,

le styphnate,

le picrolonate,

le Phosphomolybdate,

le phosphotungstate,

<sup>6)</sup> Grammont, Bull. Soc. Chim. Fr., t. **33**, p. 123 (1923).

<sup>7)</sup> Cochet, Annales des Falsif., p. 396 (1925).

<sup>8)</sup> Auguet, Ann. Science agron. Fr., n° **6**, p. 501 (1925).

<sup>9)</sup> Pien, Thèse Caen, 1928 (étude chimique et agronomique sur la cianamide calcique).

<sup>10)</sup> Fluch, Zeit. Anal. Chem., t. **69**, p. 232 (1926).

<sup>11)</sup> Bamberger et Seeberger, Ber., t. **26**, p. 1584 (1893).

<sup>12)</sup> Söll et Stutzer, Ber., t. **42**, p. 4532 (1909).

<sup>13)</sup> Ostrogowitch, Gazzetta, t. **39** (a), p. 540 (1909).

<sup>14)</sup> Ostrogowitch, Loc. cit.

<sup>15)</sup> Suida, Zeit. Physiol. Chem., t. **68**, p. 381 (1910).

<sup>16)</sup> Grossmann, Loc. cit.

<sup>17)</sup> Thüringer, Thèse Genève, 1914.

<sup>18)</sup> Frenkel, Ann. Chim. Anal. (2) t. **2**, p. 234 (1920).

le silicotungstate,  
des arsénitungstates,  
le sel de la guanylurée et de l'acide 6 Cl 5 nitro m. Toluène-sulfonique.

*Description sommaire des sels préparés.*

*Picrate.* Ce sel est formé par la réaction molécule pour molécule des deux composés.

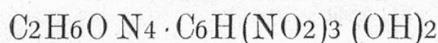


Le point de fusion indiqué par Bamberger et Seeberger est 253°—254°; Söll et Stutzer le situent à 265° environ. Ostrogowitch a observé que le point de fusion ne peut être repéré si l'on chauffe progressivement le tube et que le produit fond en un liquide rouge orangé si l'on jette le tube capillaire dans un bain porté à 280°.

Notre picrate a été cristallisé plusieurs fois dans l'eau bouillante. Nous avons vérifié que le sel chauffé progressivement se décompose en noircissant. Nous avons fixé le point de fusion par tâtonnement en jetant le tube dans un bain porté à des températures déterminées, oscillant autour du point de fusion exact.

Le point de fusion non corrigé est situé à 260°.

*Styphnate.* Sel jaune clair qui cristallisé lentement de sa solution aqueuse bouillante se présente en longues aiguilles brillantes. Là encore, la réaction a lieu molécule pour molécule:



Point de fusion: 224°. Le corps fond en un liquide rouge dégageant des gaz.

Le dosage de l'azote a été effectué par combustion:

	Dosage théorique	Trouvé	
		I	II
Azote . . . . .	28,23 %	28,37 %	27,82 %

*Picrolonate.* Sel jaune clair, cristallisé en fines aiguilles. Il est constitué comme précédemment d'une molécule de guanylurée pour une molécule d'acide picrolonique.

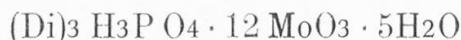
Le point de fusion ne peut être fixé par un chauffage progressif et il faut avoir recours à l'artifice précédemment indiqué.

Le picrolonate fond à 253° en un liquide noir qui se décompose. L'azote a été dosé par combustion.

	Dosage théorique	Trouvé	
		I	II
Azote . . . . .	30,60 %	30,67 %	30,34 %

*Phosphomolybdate.* La préparation du sel a lieu de la façon suivante, à l'aide de l'acide phosphomolybdique de Kahlbaum: On porte à

l'ébullition une solution de guanylurée. On laisse couler lentement une solution d'acide phosphomolybdique en léger excès. Par refroidissement lent il se précipite des tables jaunes d'autant plus volumineuses que le refroidissement est plus lent. Après recristallisation dans l'eau bouillante et séchage à l'air, le corps répond à la formule suivante:



(Nous simplifions les formules en remplaçant la formule de la diciandiamidine par la notation Di.)

Les analyses ont été conduites de la façon ci-dessous indiquée:  
Eau: Chauffage du produit à 105° jusqu'à poids constant.

Azote: Selon Kjeldhal.

Anhydride phosphomolybdique: Calcination du sel au rouge sombre jusqu'à poids constant.

Anhydride phosphorique: Désagrégation du produit par fusion au carbonate de soude selon la technique de *Mellet*<sup>19)</sup>. Précipitation de l'acide phosphorique par la mixture magnésienne en présence d'un fort excès de chlorure d'ammonium. Dissolution du précipité dans de l'acide chlorhydrique, reprécipitation après neutralisation avec l'ammoniaque. Calcination du précipité et pesée sous forme de pyrophosphate de magnésie.

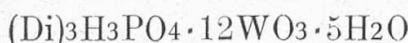
Les chiffres analytiques sont les suivants:

	Calculé selon la formule (Di) <sub>3</sub> · H <sub>3</sub> P O <sub>4</sub> · 12 MoO <sub>3</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	Chiffres obtenus sur le produit		
		amorphe	microcristallin	en grosses tables
Azote . . . . .	7,56 %	7,69 %	7,78 %	7,73 %
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	3,19 »	3,30 »	3,29 »	3,43 »
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · MoO <sub>3</sub> . . . .	80,96 »	79,93 »	80,53 »	80,73 »
Eau . . . . .	4,05 »	—	4,10 »	4,15 »

La formule ainsi établie est analogue à celle du phosphomolybdate de guanidine telle qu'elle a été proposée par *Rosenheim*<sup>20)</sup>:



*Phosphotungstate*. Sa préparation est analogue à la précédente, à cela près que l'acide phosphomolybdique est remplacé par l'acide phosphotungstique. 5 g de sulfate de guanylurée pure permettent d'obtenir 32 g de phosphotungstate amorphe. Le sel est recristallisé dans l'eau chaude et l'on obtient des tables blanches dont la formule calculée est analogue à celle du phosphomolybdate:



<sup>19)</sup> *Mellet*, *Helv. Chim. Acta*, t. 6, p. 656 (1923).

<sup>20)</sup> *Rosenheim*, *Zeit. anorg. Chem.*, t. 70, p. 73 (1911).

Elle correspond donc à la formule générale des phosphotungstates des acides aminés telle que *Drummond*<sup>21)</sup> l'a exprimée:



La technique de l'analyse étant analogue à celle qui a été précédemment décrite, nous relevons les chiffres analytiques suivants, relatifs à la substance séchée à 100%.

	Calculé selon la formule (Di) <sub>3</sub> · H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> · 12WO <sub>3</sub>	Trouvé		
		I	II	III
Azote . . . . .	5,27 %	5,24 %	5,20 %	5,31 %
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	2,23 »	2,31 »	—	2,49 »
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · 24 WO <sub>3</sub> . . . . .	89,55 »	89,56 »	89,79 »	89,39 »

La substance séchée à l'air perd respectivement 2,89 % (I), 3,17 % (II) et 3,13 % (III) d'eau. Le dosage théorique de l'eau est 2,74 %.

Suida n'a pas étudié le sel qu'il a signalé. Il indique que la dicyandimidine est complètement précipitée par l'acide phosphotungstique.

Les *essais de précipitation* que nous avons effectués confirment cette indication. Les réactifs sont les suivants:

Solution de sulfate de guanylurée pure, 2 g dans 250 cm<sup>3</sup>.

Solution d'acide phosphotungstique à 10 %.

A 15 cm<sup>3</sup> de la solution de guanylurée on ajoute à chaud 20 cm<sup>3</sup> de la solution d'acide. Après refroidissement, on filtre et calcine.

L'azote de la dicyandiamidine présent dans la solution est calculé à partir du poids de l'anhydride phosphotungstique. Le titre de la solution de guanylurée a été vérifié par le dosage de l'azote ainsi que par précipitation sous la forme du complexe de nickel.

Azote présent (Kjeldhal) . . . . . 0,0409 g

Azote trouvé (complexe de nickel) . 0,0403 g

Azote trouvé (Phosphotungstate) . 0,0398 g

Dès que la solution est plus diluée, la précipitation est moins complète, le précipité étant assez soluble dans l'eau. Les résultats sont alors beaucoup moins favorables. En effectuant la précipitation du phosphotungstate dans un volume d'eau double, on ne récupère que 0,0381 g d'azote.

*Silicotungstate.* On dissout 10 g d'acide silicotungstique dans 10 cm<sup>3</sup> d'eau. On fait une solution de 5 g de sulfate de guanylurée dans 70 cm<sup>3</sup> d'eau. On verse à froid un léger excès de la solution d'acide dans la solution de guanylurée. On filtre. En ajoutant le poids du sel obtenu par concentration des eaux-mères à la masse principale, on obtient 15,6 g de silicotungstate. On recristallise dans 30 cm<sup>3</sup> d'eau.

<sup>21)</sup> Drummond, Biochem. Journ., t. 12, p. 5 (1918).

Le sel est blanc, cristallisé en tables brillantes. Il est très soluble dans l'eau. Séché à l'air, il répond à la formule suivante:



Il perd 3 molécules d'eau à 100°.

Cette formule est conforme à celle des silicotungstates de morphine, de codéine, de thébaine, d'atropine et de cocaine telles qu'elles ont été établies par Bertrand puis par *Heiduschka et Wolf*<sup>22)</sup>. Elle correspond au silicotungstate de pyridine analysé par Bertrand.

Les chiffres analytiques obtenus avec la substance séchée à l'air sont les suivants:

	Calculé selon la formule (Di) <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O · SiO <sub>2</sub> · 12WO <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O	Trouvé		Sel recristallisé II
		Sel non recristallisé I	Sel recristallisé II	
Azote . . . . .	6,70 %	6,64 %	6,81 %	6,9 %
SiO <sub>2</sub> · 12WO <sub>3</sub> . . . . .	85,10 »	84,19 »	84,82 »	84,7 »
Eau . . . . .	1,62 »	1,60 »	1,54 »	—

*Arsénotungstates.* La préparation du réactif, soit de l'acide arsénотungstique a été faite par deux procédés, selon *Frémery*<sup>23)</sup> et selon *Kehrmann*<sup>24)</sup>. Dans le premier cas, on n'obtient probablement pas un acide défini. Dans le second, on prépare d'abord le sel d'ammoniaque de l'acide duodéci-arsénotungstique. Ces préparations sont délicates et le lecteur désireux de les connaître dans leurs détails trouvera toutes les indications nécessaires dans les deux mémoires signalés.

L'analyse des sels a été conduite de la façon suivante:

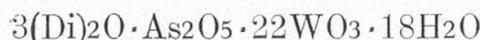
Eau: Dessication à 105° du produit séché à l'air.

Azote: Désagrégation et dosage selon Kjeldhal.

As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: Dissolution du produit dans de la soude, addition d'un très fort excès de chlorure d'ammonium et double précipitation avec la mixture magnésienne.

WO<sub>3</sub>: Calcination au rouge sombre jusqu'à poids constant, dissolution du résidu dans de la soude caustique et double précipitation par la mixture magnésienne en présence de chlorure d'ammonium. On obtient As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> que l'on défalque de WO<sub>3</sub> trouvé. On peut aussi simplifier le dosage en calcinant le produit et en volatilisant l'arsenic par calcination en présence de quelques gouttes d'ammoniaque. En répétant cette opération deux ou trois fois, les traces d'arsenic qui demeurent dans WO<sub>3</sub> sont minimes.

Nous avons obtenu divers arsénotungstates, notamment le suivant:



<sup>22)</sup> Heiduschka et Wolf, Schweiz. Apoth. Zeit., t. 58, p. 213 (1920).

<sup>23)</sup> Frémery, Bull. Soc. Chim. Fr., t. 42, p. 457 (1884).

<sup>24)</sup> Kehrmann, Gesammelte Abhandlungen, Bd. 1, p. 71.

L'analyse faite sur un produit non recristallisé, obtenu au cours d'une précipitation quantitative de la guanylurée, donne les chiffres suivants:

	Calculé selon la formule 3(Di)₂O · As₂O₅ · 22WO₃ · 18H₂O	Trouvé
Azote . . . . .	5,35 %	5,51 %
As₂O₅ . . . . .	3,66 »	3,71 »
WO₃ . . . . .	80,66 »	82,67 »
Eau . . . . .	5,16 »	5,46 »

L'analyse des arsénitungstates présente des difficultés dont témoignent certains résultats. Nous reviendrons ailleurs sur la question.

*Essais de dosage de la guanylurée par l'acide arsénitungstique.* Le titre de la solution de sulfate de guanylurée a été établi simultanément par trois procédés: (I) Dosage de l'azote et calcul subséquent de la guanylurée; (II) Dosage de l'acide sulfurique; (III) précipitation de la guanylurée sous forme de son complexe de nickel et calcul de l'azote de la guanylurée par le facteur 0,4297 (Auguet loc. cit.).

Une portion aliquote de cette solution est additionnée d'une goutte ou deux d'acide sulfurique puis d'un léger excès de la solution d'acide arsénitungstique. L'azote de la guanylurée est calculé sur la base du dosage de l'azote dans l'arsénitungstate.

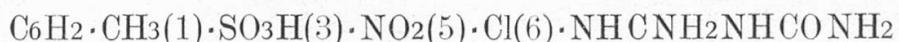
Simultanément, une précipitation de la guanylurée sous forme de son complexe de nickel était effectuée.

	Guanylurée présente	Guanylurée trouvée
I. . . . .	0,1372 g	0,087 g
II. . . . .	0,1372 g	0,092 g
III. . . . .	0,2744 g	0,201 g
IV. . . . .	0,2744 g	0,220 g

La précipitation est donc moins complète que dans le cas du phosphotungstate. La solubilité de l'arsénitungstate est voisine de 0,3 g dans 100 cm<sup>3</sup>.

*Sel de l'acide 6. Cl. 5 nitro. m. Toluène sulfonique et de la guanylurée.* Davis a montré que le sel de soude de cet acide (sel que nous désignerons désormais sous le nom de «sel de Davis») permet de doser la potasse dans de bonnes conditions<sup>25)</sup>. Nous avions préparé ce sel selon les indications de Davis pour une étude du dosage de la potasse et nous avions constaté qu'il précipite parfaitement bien la guanylurée, molécule pour molécule.

Le corps obtenu peut être formulé de la façon suivante:



<sup>25)</sup> Davis, J. Chem. Soc., t. 121, p. 787 (1922). — Id., t. 123—124, p. 2976 (1923).

Son analyse conduit aux chiffres suivants:

	Dosage théorique	Trouvé
N. . . . .	19,82 %	19,97 %, 19,89 %
S. . . . .	9,06 »	9,18 »
Cl. . . . .	10,04 »	9,66 »

Nous avons fait de très nombreuses précipitations de la guanylurée mais là encore la solubilité du précipité, voisine de 0,34 g dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau à 15°, ne permet pas d'obtenir des résultats parfaitement exacts, sans correction.

*Conclusions.* Les nombreux sels que nous avons préparés et décrits dans cette publication préliminaire ne permettent pas un dosage pondéral précis de la guanylurée sans correction de solubilité. La méthode de Dafert et Miclitz, bien que sujette à des causes d'erreur fréquentes, n'en n'est pas moins aujourd'hui la seule méthode utilisable dans les Laboratoires de contrôle.

Ein zweiter Vortrag desselben Autors folgt später.

Als letzter Referent des ersten Sitzungstages spricht *R. Burri-Liebefeld* über:

### **Das Ausstrichverfahren als Ersatz des Plattenverfahrens.**

Das Koch'sche Plattenverfahren, in seiner abgeänderten Form unter Benützung der sogenannten Petrischalen, ist seit Jahrzehnten die allgemein angewendete Methode bei qualitativen und quantitativen bakteriologischen Untersuchungen. Es löst die Aufgabe der Keimtrennung und der getrennten Entwicklung der Keime zuzählbaren und der weitem Untersuchung leicht zugänglichen Kolonien in hervorragender Weise. Dass mit seiner Einführung eine Reihe glänzender Entdeckungen auf dem Gebiete der medizinischen Bakteriologie aufs engste verknüpft sind, kennzeichnet seine Bedeutung. Als Mängel des Verfahrens wären zu nennen: 1. der Umstand, dass die Keime beim Erstarren des Nährboden-Keimgemisches in verschiedener Höhe der Schicht und zum Teil an der Oberfläche fixiert werden, so dass eine und dieselbe Keimart verschiedene Kolonienbilder liefert; 2. die leichte Möglichkeit der Verunreinigung der Kulturen mit Luftkeimen; 3. das rasche Austrocknen und damit in Verbindung das frühzeitige Absterben der Kulturen; 4. der beträchtliche Aufwand an Glaswaren, Heizmaterial und Arbeitszeit, den die Durchführung erfordert.

Den erstgenannten Mangel hat man längst erkannt und überwunden, indem man das keimhaltige Material nicht mit dem Nährboden mischt, sondern auf der Oberfläche des *erstarrten* Nährbodens ausbreitet. Man hat diese Kulturen als *Oberflächenplatten* bezeichnet. Das Aufbringen des keimhaltigen Materials kann auf verschiedene Weise geschehen: mittels eines Zerstäubers, durch Aufgiessen, Aufpinseln oder Aus-

streichen. Jedenfalls bietet diese Art der Beimpfung des Nährbodens gegenüber der gewöhnlichen Gusskultur bedeutende Vorteile und ist im besondern als Ausstrichplatte bei medizinischen und technischen Mikrobiologen vielfach in Gebrauch. Natürlich eignet sich dieses Verfahren zunächst nicht für quantitative Zwecke.

Ausgehend von der Beobachtung, dass eine Platinöse bei gleichmässiger Handhabung immer ein sehr gleichmässiges Quantum einer bestimmten Flüssigkeit aufnimmt, habe ich für die Bestimmung des Keimgehaltes bei Milch ein Verfahren ausgearbeitet und beschrieben<sup>1)</sup>, das ich als *quantitative Ausstrichkultur* bezeichnete. Es ist gekennzeichnet durch Verwendung einer kalibrierten Platinöse (1 mg Milch fassend), deren Inhalt auf die Oberfläche des im Reagensglas schräg erstarrten Nährbodens ausgestrichen wird. Zweckmässig bedient man sich eines passenden Agarnährbodens, der zu 10 cm<sup>3</sup> in Reagensgläser von 160/18 mm abgefüllt ist. Vor der Verwendung muss er soweit getrocknet sein, dass im Wärmeraum kein sogenanntes Kondenswasser abgegeben wird. Verteilt man das mit der Oese aufgenommene mg Milch durch rasch ausgeführte Schlangenlinien auf einen möglichst grossen Teil der Schrägaragarfläche, so erhält man auf einfachste Weise und in kürzester Zeit sehr hübsche Kulturen, welche dasselbe bieten wie die üblichen Plattenkulturen, d. h. die Keimzahl der fraglichen Milchprobe und bei weiterer Verarbeitung auch die vorhandenen Keimarten zu bestimmen erlauben. Wie leicht ersichtlich, beruht die Leistungsfähigkeit des Verfahrens auf der Verbindung der Vorteile der Oberflächenkultur mit den Vorteilen der Reagensglaskultur. Für Keimzahlen von 1000 bis 100000, die für gewöhnlich in Frage kommen, erhält man das Ergebnis direkt durch Multiplikation der festgestellten Kolonienzahl mit 1000, während für höhere Keimzahlen, sofern diese möglichst genau und nicht bloss durch Schätzung erfasst werden sollen, Milchverdünnungen wie beim gewöhnlichen Plattenverfahren hergestellt werden müssen. In diesem Fall ist das Fassungsvermögen der Oese wegen der abweichenden Oberflächenspannung ein geringeres, so dass die mit den z. B. 100-fachen Milchverdünnungen erhaltenen Ergebnisse mit 1,4 multipliziert werden müssen. Im allgemeinen wird man unter Verwendung des Ausstrichverfahrens bei Milch ohne Verdünnungen auskommen und für diesen Fall stellt sich ein Vergleich des Plattenverfahrens mit dem quantitativen Ausstrich im Reagensglas für den letztern besonders günstig.

Unter besonderer Berücksichtigung der Milchkontrolle lassen sich zu Gunsten des neuen Verfahrens folgende Vorteile anführen:

1. Ausserordentliche Einfachheit, die es jedem Laien ermöglicht, hinreichend genaue Keimzahlbestimmungen auszuführen.

<sup>1)</sup> The quantitative smear-culture: a simple means for the bacteriological examination of milk. Worlds Dairy Congress 1928, Report p. 690.

2. Die erhaltenen Keimzahlen sind im allgemeinen eher höher als die nach dem gewöhnlichen Plattenverfahren erhaltenen, was sich aus den optimalen Entwicklungsbedingungen erklärt, welche die Oberfläche des Schrägagars im Gegensatz zur Nährbodenschicht der Plattenkultur der grossen Mehrzahl der Bakterien bietet. Sogar fakultativ anaerobe Bakterien mit vorwiegend anaerobem Charakter wie die «Laktobazillen» bleiben nicht aus.

3. Grosse Material- und Zeitersparnis, indem die Vorrichtung für das Schmelzen des Nährbodens sowie die Petrischalen in Wegfall kommen und die Herstellung, abgesehen von der für allfällige Verdünnungen notwendigen Arbeit, in weniger als einer Minute erledigt ist.

4. Ausschaltung der Luftinfektionen und infolgedessen grössere Zuverlässigkeit der Zählungsergebnisse, im besondern bei geringer Zahl der entwickelten Kolonien.

5. Stark verminderte Gefahr der Eintrocknung, somit Aufbewahrungsmöglichkeit wie bei einer gewöhnlichen Strichkultur. Eignung für spätere qualitative Verarbeitung und als Belegstück in Beanstandungsfällen.

6. Die nur aus Oberflächenkolonien bestehenden Kulturen lassen einzelne Bakterienarten oder Gruppen in charakteristischer Weise hervortreten und bieten bei einiger Uebung nicht nur in quantitativer, sondern auch in qualitativer Beziehung einen Ueberblick über die Keimverhältnisse.

7. Das Verfahren kann zufolge seiner überaus grossen Einfachheit in einem beliebigen Abschnitt eines Milchversorgungssystems oder eines milchwirtschaftlichen Betriebes zur Anwendung gelangen und die angelegten Kulturen lassen sich ohne besondere Vorsichtsmassnahmen aufs leichteste nach dem Laboratorium transportieren.

Selbstverständlich beschränkt sich die Anwendung des quantitativen Ausstrichs nicht auf die Milchuntersuchung, sondern sie ist sozusagen in allen Fällen möglich, wo man sich bisher des Plattenverfahrens bediente. Eine Grenze scheint gesteckt bei der Untersuchung sehr keimärmer Objekte, bei denen die Aussaat von 1 mg ein negatives Ergebnis liefern müsste. Bei aseptisch gewonnener Milch bin ich mit Vorteil in der Weise vorgegangen, dass ich 5 Oesen voll auf ein und dasselbe Agargläschen brachte, so dass die Summe der gezählten Kolonien mit 200 multipliziert werden musste, um die Keimzahl pro 1 g zu erhalten. Durch Erhöhung der Zahl der Gläschchen für ein bestimmtes Untersuchungsobjekt kann natürlich der Vermehrungsfaktor beliebig heruntergedrückt werden. Auf diese Weise wird man ein zuverlässigeres Ergebnis erhalten als mit dem Plattenverfahren, bei welchem natürlich die Luftverunreinigungen eine umso schwerwiegender Rolle spielen, je geringer der Keimgehalt des Untersuchungsobjektes ist.

Schliesslich sei darauf hingewiesen, dass die Ausstrichkultur auf Schräggagar auch da, wo Keimzahlbestimmungen nicht in Frage kommen, vorzügliche Dienste leistet, z. B. bei der vorläufigen Orientierung über die Natur eines Keimgemisches, bei Prüfung von Kulturen auf ihre Reinheit etc. Die Verteilung des keimhaltigen Materials, möge dieses flüssig oder fest sein, erfolgt in diesem Fall mittels einer gewöhnlichen Platin-adel, wobei etwa 3 Gläschen zu verwenden sind, um wenigstens in einem derselben die richtige Verteilung der Keime zu erhalten.

Am gut besuchten Bankett im Hôtel de l'Arquebuse et de la Navigation bewillkommnet Staatsrat *Jaquet* die Chemiker von Nah und Fern herzlich auf Genfer Boden. Dr. *Petri-Koblenz* überbringt die Grüsse des «Vereins deutscher Nahrungsmittelchemiker», und Vereinspräsident *Arragon* dankt seinen Vorrednern mit Humor. Nach dem Essen sorgt ein ausgezeichneter Tafelmajor in Verbindung mit musikalischen Kräften für Betrieb, sodass die Stunden nur allzu rasch dahineilen.

## 2. Sitzung

Samstag, den 8. Juni 1929, 8<sup>3/4</sup> Uhr, im Hörsaal  
des Hygiene-Institutes.

Anwesend: 51 Mitglieder und Gäste.

Zu Beginn der Sitzung meldet der Vereinspräsident 3 neue Mitglieder an und erteilt das Wort *J. Werder-Bern* zu seinem Vortrag über:

### Das Sorbitverfahren zum Nachweis von Obstwein in Wein.

Eine Nachweismethode von Obstwein in Wein kann Anspruch auf Brauchbarkeit nur dann machen, wenn sie auf dem Nachweis einer Substanz beruht, die nur im Obstwein, nicht aber auch in Wein sich findet, und zwar in Mengen, die auch in mässigen Verschnitten von Obstwein mit Wein noch nachweisbar sind. Für die allgemeine Einführung einer solchen Nachweismethode muss ferner Bedingung sein, dass sie praktisch leicht auszuführen ist, keine umständlichen Operationen und keine kostspieligen Apparate erfordert und nicht zuviel Zeit in Anspruch nimmt. Im ferner muss die für den Obstwein charakteristische Substanz chemisch genau definiert werden können, damit Irrtümer und Verwechslungen ausgeschlossen sind.

Nach den bis jetzt vorliegenden zahlreichen Urteilen genügt die von mir vorgeschlagene Methode diesen Anforderungen. Sie beruht auf der Ueberlegung einerseits, dass sich zwischen dem aus dem spezifischen Gewichte abgeleiteten Extraktgehalt und der Summe der bestimmbaren Extraktbestandteile des Obstweines Differenzen ergaben, die nach Untersuchungen von Baragiola und von v. Fellenberg bis zu 13,08 g im L be-

tragen haben, woraus hervorgeht, dass sich im Obstwein Substanzen finden müssen, die sich bisher dem Nachweis und der Bestimmung entzogen, anderseits, dass diese unbestimmbaren Bestandteile ganz oder zum Teil aus Sorbit bestehen könnten, einem sechswertigen Alkohol, dessen Vorkommen in den Früchten der Rosaceen, zu denen auch das Kernobst gehört, zwar bekannt war, aber bisher bei der Aufstellung der Bilanz der Extraktstoffe nicht berücksichtigt worden ist. Dass der Sorbit auch im Traubenweine vorkomme, war zum vornehmesten wenig wahrscheinlich. Denn bestimmt man die einzelnen Extraktbestandteile des Weines, wie dies von Baragiola und von v. Fellenberg an zahlreichen Proben verschiedenster Herkunft und Behandlungsweise geschehen ist, so kommt man durch Addition der gefundenen Zahlen stets auf nahezu 100 %. Im Mittel ergaben sich Abweichungen von —0,29 %, die wohl eher auf die unvermeidlichen Analysenfehler, als auf einen nicht bestimmbaren Bestandteil des Traubenweines zurückzuführen sind.

Diese Ueberlegungen erwiesen sich als richtig. Sorbit bildet in der Tat einen regelmässigen, charakteristischen Bestandteil des Obstweines, wie sich aus der Untersuchung zahlreicher Obstweinproben ergab. Anderseits konnte Sorbit in notorisch echten Traubenweinen, von denen bisher schon eine sehr grosse Zahl (über 1200) untersucht worden ist, nicht nachgewiesen werden. Der Umstand, dass Sorbit durch Hefe nicht vergärbar ist, ermöglicht den Nachweis auch in vergorenen Getränken selbst dann, wenn Obstsaft und Traubenmost zusammen vergären gelassen werden.

Was den Nachweis des Sorbits anbetrifft, gründet er sich auf dessen Eigenschaft, dass er mit Benzaldehyd in Gegenwart von mässig konzentrierter Schwefelsäure (1:1) sich zu Dibenzalsorbit kondensieren lässt, eine Verbindung, die sich im Gegensatz zu dem in Wasser ausserordentlich leicht löslichen Sorbit als in Wasser sehr schwer löslich erweist und deshalb beim Verdünnen des Reaktionsproduktes mit Wasser als flockiger, amorpher Niederschlag zurückbleibt, während das in gleicher Weise erhaltene Reaktionsprodukt von sorbitfreien Getränken sich in Wasser meist völlig klar auflöst oder nur geringe, sandige Trübungen hinterlässt. Hie und da beobachtet man das Entstehen eines krystallinischen Niederschlages, der aus Gips besteht, oder bei Mannithaltigen Weinen krystallisierte Niederschläge von Benzalmannit.

Die praktische Ausführung des Nachweises von Sorbit gestaltet sich wie folgt: 110 cm<sup>3</sup> des zu untersuchenden, möglichst vollständig vergorenen Getränkes werden mit 5—7 g reinster Tierkohle (Merck) geschüttelt, bis zum Sieden erwärmt und dann durch ein passendes Faltenfilter in einen ca. 300 cm<sup>3</sup> fassenden Fraktionskolben aus Jenaerglas filtriert. Zur Vermeidung des Siedeverzuges wird der Kolben mit einer Glaskapillare, die durch einen durchbohrten Kautschukpropfen

geht und mit einem regulierbaren Quetschhahn versehen ist, verschlossen. Dann wird unter verminderter Druck auf dem Wasserbade destilliert, bis ein dicker Sirup zurückbleibt. Bei sähreren Neuweinen scheidet sich gegen Schluss der Destillation Weinstein aus, der leicht an die Kolbenwände spritzt, weshalb ein Umschwenken des Kolbens von Hand angezeigt ist. Nach dem Erkalten des Rückstandes werden 4 Tropfen Benzaldehyd und 1 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure (1:1) zugegeben und das Ganze tüchtig geschüttelt, damit auch die an der Kolbenwandung befindlichen Extraktteile mit den Reagentien in gründliche Berührung kommen. Nach wiederholtem Schütteln und Umschwenken des Kolbeninhaltes stellt man ihn über Nacht an einen kühlen Ort, noch besser in den Eisschrank. Man wird nun beobachten, dass der Kolbeninhalt nach dem Stehen über Nacht bei Gegenwart von Verschnitten mit mindestens 10 % Obstwein meist zu einem Kuchen erstarrt ist, während geringere Verschnitte oder reine Traubenweine ein flüssig gebliebenes Reaktionsprodukt zeigen. Nun setzt man zu dem Kolbeninhalt allmählig und unter tüchtigem Umschwenken 100 cm<sup>3</sup> destilliertes Wasser zu, wobei sich allfällig entstandener Dibenzalsorbit in Form von weissen Flocken ausscheidet oder an den Kolbenwandungen sitzen bleibt. Bei Verschnitten mit mindestens 10 % Obstwein können kaum Zweifel darüber bestehen, dass der zurückbleibende Niederschlag aus Dibenzalsorbit besteht. Auf alle Fälle aber ist die Identifizierung des entstandenen Niederschlages *unerlässlich*. Sind die zurückgebliebenen Niederschlagsmengen so gering, dass Zweifel darüber entstehen könnten, ob es sich wirklich um Ausscheidungen von Dibenzalsorbit handelt, so empfiehlt sich zunächst eine mikroskopische Besichtigung des Niederschlages, wobei z. B. Gips ohne weiteres an der Krystallform erkannt werden kann und auch die entsprechende Benzaldehydverbindung des Mannits leicht zu erkennen ist. Ist der Niederschlag nicht krystallinisch, sind aber dessen Mengen für die nun eben anzugebende, weitere Verarbeitung zu gering, d. h. werden nicht wenigstens 25 mg des gewaschenen und getrockneten Niederschlages erhalten, so verarbeitet man weitere 110 cm<sup>3</sup> desselben Getränktes in der beschriebenen Weise und vereinigt die gewonnenen Niederschläge.

Mindestens 25 mg des für Dibenzalsorbit zu haltenden Niederschlages werden nun nach dem von Tutin vorgeschlagenen, von meinem Mitarbeiter Dr. Zäch weiter ausgebauten Verfahren mit 2 cm<sup>3</sup> Normalschwefelsäure in einem Erlenmeyerkölbchen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler so lange erwärmt, bis keine Flocken von unverändertem Niederschlag mehr vorhanden sind. Hiebei wird der Dibenzalsorbit in Benzaldehyd und Sorbit gespalten. Die noch heisse Flüssigkeit wird mit einer entsprechend konzentrierten Barytlauge unter Zusatz von 1 Tropfen Phenolphthalein genau neutralisiert, auf dem Wasserbade einige Zeit stehen gelassen und dann in ein ca. 75 cm<sup>3</sup> fassendes Fraktionskölbchen fil-

triert, unter leichtem Nachwaschen des Niederschlages von Bariumsulfat. Dann setzt man den Fraktionskolben an die Saugpumpe und destilliert unter verminderter Druck ab, bis der Rückstand trocken erscheint. Zu diesem Rückstand setzt man je nach der Menge des zur Verarbeitung gelangten Dibenzalsorbits 0,2—0,5 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid (je 0,1 cm<sup>3</sup> Anhydrid pro 10 mg Dibenzalsorbit) und 1 Tropfen Pyridin, setzt den Kolben während 1 Stunde auf das siedende Wasserbad und verdünnt nachher mit 2—5 cm<sup>3</sup> heißem Wasser (1 cm<sup>3</sup> Wasser pro 10 mg Dibenzalsorbit). Das so verdünnte Reaktionsprodukt giesst man sofort in ein Bechergläschen aus und lässt stehen. Ist der Zusatz von Essigsäureanhydrid und von Wasser richtig gewählt worden und handelt es sich bei dem verarbeiteten Niederschlag wirklich um Dibenzalsorbit, so scheiden sich nach einiger Zeit sehr gut charakterisierte Krystalle von Hexaacetylsorbit ab, die meist ohne weiteres Umkristallisieren den richtigen Schmelzpunkt von 98/99° aufweisen.

Damit ist die Gegenwart von Sorbit im betreffenden Getränke und ein Verschnitt mit Obstwein sicher erwiesen. Dagegen lässt sich der Prozentsatz des Verschnittes nicht mit Sicherheit bestimmen. Das hängt damit zusammen, dass erstens die Obstweine je nach der zu ihrer Herstellung verwendeten Obstsorte und Jahrgang, Lage etc. verschiedene Mengen von Sorbit aufweisen und dass die Abscheidung des Sorbits auf dem Wege über den Dibenzalsorbit stets mit Verlusten verbunden ist. Wie erwähnt, ist es aber sicher immer möglich, Verschnitte bis zu 10 % und darüber nachzuweisen und in den meisten Fällen noch solche bis zu 5 %.

Das Verfahren, das in den «Mitteilungen des Eidg. Gesundheitsamtes» (1929, Heft 1) publiziert wurde und wesentliche Abänderungen nicht erfahren hat, ist von mehreren amtlichen Nahrungsmitteluntersuchungsanstalten, sowie von Weinbauversuchsstationen nachgeprüft worden. Die Nachprüfung bezog sich einerseits auf die Feststellung, ob sich Sorbit auch in Traubenweinen finde, anderseits darauf, ob Obstweine verschiedener Herkunft je nach Obstsorte, Jahrgang, Bereitungsart etc. durchwegs Sorbit enthalten, im fernern, ob und eventuell welche Bestandteile von Wein und Obstwein einen störenden Einfluss auf den Sorbitnachweis auszuüben vermögen, ob der Nachweis auch in kranken Weinen und Obstweinen möglich sei, welche Bedeutung im besonderen der Gegenwart von Mannit zugemessen werden müsse und ob der Nachweis, dass es sich im konkreten Falle um Sorbit handle, nicht auf anderem, als dem von mir vorgeschlagenen Wege über die Acetylverbindung besser und sicherer zu führen wäre. An der Anstalt in Weihenstephan sind auch Versuche vorgenommen worden, die Abscheidung des Sorbits anstatt durch Benzaldehyd mit Formaldehyd zu bewirken. Im weitern ist die Frage aufgeworfen worden, ob sich der Sorbit nicht durch irgendwelche Mittel

aus dem Obstwein oder aus Verschnitten mit solchem entfernen liesse und ob nicht die Einwirkung von gewissen Bakterien den Sorbit zum Verschwinden bringen könnte. Es wurde auch die Befürchtung ausgesprochen, dass durch eine gleichzeitige Vergärung von Verschnitten von Traubenwein mit Obstwein die Reaktion durch irgendwelche, störende Einflüsse bei der Gärung an Sicherheit verlieren könnte.

Wenn, was ich bis jetzt anzunehmen keinen hinreichenden Grund habe, Ueberraschungen in der einen oder anderen Richtung zu erwarten wären, so würden sie sich aller Voraussicht nach nur so auswirken können, dass in gewissen Fällen der Nachweis von mässigen Verschnitten versagen, aber nicht, dass ein Getränk als eines Verschnittes mit Obstwein verdächtigt werden kann, das einen solchen Zusatz nicht erfahren hat. Dies immerhin unter der von mir stets betonten Voraussetzung, dass man sich nicht einfach damit begnügt, das Zurückbleiben eines Niederschlages beim Verdünnen des Reaktionsproduktes mit Wasser festzustellen, sondern dass man den Niederschlag näher prüft. Kreis-Basel empfiehlt vorerst eine mikroskopische Besichtigung des Niederschlages, bei der z. B. die Gegenwart von Gips und von Benzalmannit schon durch die Krystallform erkannt werden kann. Von der Heide reinigt den Dibenzalsorbit durch Lösen und Wiederausscheiden in Benzol, wobei er ein Produkt mit einem Smp. von  $162^0$  (unkorrigiert) erhielt, während die entsprechende Benzalverbindung des Mannits bei  $213-217^0$  (unkorrigiert) schmilzt. Wir haben bei unseren Versuchen stets die Ueberführung in die Hexaacetylverbindung als Mittel zur Identifizierung vorgezogen und damit recht gute Erfahrungen gemacht. Die Acetylverbindungen des Sorbits und des Mannits unterscheiden sich nicht bloss durch die Krystallform, sondern auch durch den Smp. (98/99 gegen  $119/120^0$  bei Mannit). Auf alle Fälle ist die eine oder andere Art der Identifizierung unerlässlich. Denn es hat sich gezeigt, dass zwar bei Weinen schweizerischer und deutscher, einwandfreier Herkunft nur in ganz seltenen Fällen ein Niederschlag zurückblieb, dass dagegen gewisse Auslandweine Trübungen oder Niederschläge hinterliessen, bei denen man ohne nähere Prüfung im Zweifel sein könnte, ob es sich um Benzalsorbit oder um andere Substanzen, wie oben erwähnt z. B. um Gips oder um Benzalmannit handle.

Die Nachprüfung meines Verfahrens hat insbesondere durch Mitglieder des deutschen Reichsausschusses für Weinforschung und durch verschiedene meiner schweizerischen Kollegen stattgefunden. Im fernern hat mir der schweizerische Weinhändlerverband eine Serie von 20 Proben Naturweinen und Verschnitten mit Obstwein, die unter notarieller Aufsicht zusammengestellt wurde, zur Prüfung unterbreitet, und von der chemischen Abteilung der Weinbauversuchsanstalt in Wädenswil bin ich durch Uebermittlung von 6 Mustern ebenfalls auf die Probe gestellt worden. Von den letztern ist mir einzig ein Verschnitt mit 5% eines

offenbar wenig Sorbit enthaltenden Obstweines entgangen, der bei näherer Prüfung wahrscheinlich auch noch hätte erkannt werden können. Jedenfalls sind Verschnitte mit 10 % Obstwein, in der Mehrzahl der Fälle auch noch solche von unter 10 % mit Sicherheit zu erkennen.

In den zahlreichen, bisher untersuchten Traubenweinen ist bis jetzt Sorbit nirgends nachgewiesen worden. Bis jetzt hat sich auch kein Obstwein gefunden, der keinen Sorbit enthielt. Dagegen muss angenommen werden, dass der Gehalt der Obstweine an Sorbit je nach Sorte ein verschiedener sein wird. Sind die bei Aufstellung der Bilanz der Extraktstoffe von Obstwein festgestellten Differenzen nur auf den Gehalt an dem bis jetzt nicht beachteten Sorbit zurückzuführen, so müssen sich Gehalte an Sorbit ergeben, die nach Baragiola zwischen 2,5—9,3, nach von Fellenberg 2,84—13,08 g im Liter betragen. So ist es verständlich, dass ein Verschnitt mit 10 % eines nur das Minimum an Sorbit enthaltenden Obstweines eine schwächere Ausscheidung von Dibenzal-Sorbit ergeben wird, als z. B. ein 5%iger Verschnitt mit einem das Maximum an Sorbit aufweisenden Obstweine. Schon aus diesem Grunde kann das Verfahren kein quantitatives sein, abgesehen davon, dass die Abscheidung des Sorbits auf dem Wege über die Benzaldehydverbindung stets mit Verlusten verbunden ist, wie schon Fischer festgestellt hat, und die nicht bloss auf eine mangelhafte Mischungsmöglichkeit des Destillationsrückstandes mit den Reagentien zurückzuführen sind.

Störend wirkt ein zu hoher Gehalt an unvergorenem Zucker. Deshalb die Vorschrift, dass die zur Prüfung gelangenden Getränke möglichst vergoren sein sollten. Benz-Heilbronn findet einen Gehalt selbst nur von 3,3 g im Liter schon als störend. Dagegen ist bis jetzt von keiner Seite irgend ein anderer, *normaler* Weinbestandteil als von störendem Einfluss auf die Reaktion befunden worden.

Einer besonderen Erwähnung bedarf das bereits angedeutete, zeitweilige Vorkommen von Mannit, der wie der Sorbit zu den sechswertigen Alkoholen gehört und sich bekanntlich aus dem im Wein vorhandenen Zucker bei der Mannit-Milchsäuregärung bilden kann. Die Mannitgärung ist eine namentlich in südlichen Ländern ziemlich verbreitete Krankheit der Traubenmoste. Ist der Most einmal vergoren, so kann, da nicht mehr genügende Mengen von Zucker vorhanden sind, eine Mannitgärung nicht mehr eintreten. Unsere meist sähreren Traubensaftes bleiben bei der hohen Säureempfindlichkeit des Mannitbakteriums von der Mannitgärung, die man auch als den Milchsäurestich bezeichnet, in der Regel verschont. Dagegen ist sie bei gewissen säurearmen Obstsaften eine ziemlich häufige Erscheinung, der auch ein hoher Gehalt an Gerbstoff nicht entgegenwirkt. Unter dem Einfluss des *Bact. mannitopoeum*, das zu den sogenannten fakultativen Anaerobiern gehört und deshalb auch bei Luftabschluss gedeiht, werden Trauben- und Fruchtzucker in Milchsäure,

Essigsäure und Kohlensäure zerlegt, der Fruchtzucker ausserdem in Mannit. Es liegt im eigenen Interesse der Hersteller von Obstwein, alle Mittel anzuwenden, um der Mannitgärung vorzubeugen. Denn solche Säfte sind schon ihres Gehaltes an Milchsäure und Essigsäure wegen als *verdorben* zu bezeichnen. Immerhin ist auf einen möglichen Gehalt von Wein und Obstwein an Mannit bei der Prüfung auf einen Obstweinzusatz nach dem Sorbitverfahren Rücksicht zu nehmen und zwar so, dass bei dem Zurückbleiben eines Niederschlages das betreffende Getränk auf Mannit geprüft wird, was bei der geringeren Löslichkeit des Mannits und der charakteristischen Krystallform des Benzalmannits einfach ist. Es sei auch auf die in unserem Lebensmittelbuch angegebene Vorprüfung auf Mannit verwiesen. Schon vorhin ist auch auf die Verschiedenheiten der Benzal- und der Acetylverbindung des Mannits, verglichen mit dem Sorbit, hingewiesen worden. Scheidet man den Mannit durch Krystallisation oder auf dem Wege über die Paraldehydverbindung zum grössten Teile ab, so wird der Nachweis von Sorbit immer noch möglich sein, wie sich aus den Arbeiten von Emil Fischer über die Reduktion des Fruchtzuckers (Ber. der deutschen. chem. Gesellsch., 23, 3684, 1890) ergibt. Nähere Mitteilungen hierüber werden folgen. Insbesondere soll noch versucht werden, die Trennung des Mannits von Sorbit durch geeignete Bakterien zu bewirken, die wohl den Mannit, nicht aber den Sorbit in die entsprechende Zuckerart umzuwandeln vermögen.

Störende Einflüsse durch andere Krankheiten des Weines und des Obstweines sind bisher nicht beobachtet worden. Eine der häufigsten Krankheiten unserer Weine, nämlich das Braunwerden oder Bitterwerden, vermag die Reaktion nicht im geringsten zu beeinflussen, während Kalberer solche störende Einflüsse bei seiner Art des Nachweises von Obstwein in Wein feststellen musste. Auch kahmig gewordene Weine, die mit Obstwein verschnitten wurden, haben die Reaktion immer noch gegeben. Auch vorgesetzter Essigstich beeinträchtigte nach den bisher vorliegenden Beobachtungen die Sicherheit der Reaktion nicht. Nach Mitteilungen von Philippe-Frauenfeld im Jahresberichte des thurgauischen Laboratoriums für 1928 liess sich die Reaktion sogar zum Nachweis von Obstweinessig in Weinessig verwenden. Wie hier ebenfalls angestellte Versuche ergaben, stellt dies in der Tat eine weitere wertvolle Anwendungsmöglichkeit des Sorbitverfahrens dar. Dass der Sorbit durch Hefe nicht vergärbar ist, ist eine längst bekannte Tatsache. Völlig unangreifbar ist er aber doch nicht. Schon 1896 stellte Bertrand fest, dass auf dem (gegebenenfalls verdünnten) und sich selbst überlassenen Vogelbeersaft, nachdem er die Alkoholgärung durchgemacht hatte, sich zunächst Mycoderma und hierauf Schimmelpilze ansiedelten, weiterhin aber durch Essigfliegen (*Drosophila funebris* und *Dros. fenestrarum*) ein Essigbakterium eingeschleppt wird, das man als Sorbosebakterium bezeichnet.

Dieses vermag den Sorbit, der bisher allen sich im betreffenden Safte abspielenden Vorgängen Widerstand zu leisten befähigt war, zu Sorbose ( $C_6H_{12}O_6$ ) zu oxydieren, einer der Fruktose isomeren Keto hexose, die auch unter dem Namen Sorbin (Sorbinose) bekannt ist. Eine ähnliche Wirkung soll auch das *Acetobacter melanogenum* ausüben, im weiteren auch das Seifert'sche *Bact. xylinum*, das vielleicht mit dem Sorbosebakterium identisch ist. Die Versuche des Nachweises von Sorbit in Obstweinessig versprechen gerade mit Rücksicht auf diese Bakterienwirkung ein gewisses Interesse. In diesem Zusammenhange ist noch auf einen dem Sorbit isomeren Alkohol aufmerksam zu machen, der von Vincent und Meunier als ein regelmässiger Begleiter des Sorbits im Saft der Früchte vieler Rosaceen, insbesondere auch der Vogelbeeren, entdeckt und zunächst für einen Oktit gehalten worden ist. Erst Bertrand erkannte ihn als Hexit, legte ihm als vermeintlich neu den Namen Sorbierit bei, stellte dann aber später fest, dass es sich nicht um einen neuen Alkohol, sondern um den bereits bekannten d-Idit handelte. Dieser Begleiter des Sorbits, der allerdings nur in geringen Mengen neben Sorbit erscheint, verdient ein besonderes Interesse deswegen, weil er im Gegensatz zu Sorbit durch das Sorbosebakterium nicht angegriffen wird. Er ist nicht krystallisierbar, liefert aber mit Benzaldehyd den gut krystallisierenden Tribenzalidit, der nach Literaturangaben zwischen 224 und  $228^0$  schmelzen soll. Die Trennung des Idits vom Sorbit ist von Bertrand genau beschrieben worden und gründet sich eben auf seine Nichtangreifbarkeit durch das Sorbosebakterium. Versuche, den Idit zu isolieren und mit dessen Hülfe das Sorbitverfahren noch zu verschärfen bzw. es auch für diejenigen höchst wahrscheinlich ja nur sehr seltenen Fälle anwendbar zu machen, in denen der Sorbit durch irgendwelche Umstände in Sorbose übergegangen ist, sollen demnächst angestellt werden.

Rundweg zu verneinen ist meines Erachtens die Frage, ob der Sorbit durch irgendwelche Mittel aus dem Obstwein oder aus Verschnitten von Obstwein mit Traubenwein sich entfernen und so das Sorbitverfahren sich unwirksam machen lassen könnte. Die direkte Abscheidung des Sorbits gelingt ja selbst auf dem jetzt als am sichersten und einfachsten zu betrachtenden Wege über die Benzaldehydverbindung nicht quantitativ. Es liegt auf der Hand, dass auf diesem Wege die betrügerische Absicht, den Sorbit zum Zwecke der Unwirksammachung des Verfahrens zu entfernen, nicht zu erreichen wäre. Die Entfernung des Sorbits durch Ueberführung in die Sorbose durch Oxydation oder durch Einwirkung von Bakterien erscheint ebenso aussichtslos, angesichts der tiefgreifenden Veränderungen, die das betreffende Getränk durch Anwendung solcher Verfahren erleiden müsste.

Bei der Unvergärbarkeit durch Hefe steht auch nicht zu befürchten, dass beim gleichzeitigen Vergärenlassen von Obstsaft und Trauben-

saft der Sorbit ganz oder auch nur teilweise angegriffen und so sich dem Nachweis entziehen würde. Aus der Pfalz wurde die Vermutung laut, dass der zum Zuckern des Weines verwendete Kolonialzucker Sorbit enthalte oder dass das Zuckern des Weines durch die Gärung des Kolonialzuckers Sorbit in die betreffenden Getränke hineinbringe. Auch diese Vermutung ist natürlich unhaltbar. Denn im Kolonialzucker ist Sorbit nicht präformiert enthalten und im weiteren ist nicht einzusehen, warum der nach Spaltung des Rohrzuckers durch Enzyme entstehende Invertzucker sich bei der Gärung anders verhalten sollte als das im Wein von Natur aus enthaltene Gemisch von Trauben- und Fruchtzucker. Röhling-Kreuznach (private Mitteilung) bestätigt mir denn auch, dass mit Kolonial- (Rohr-)Zucker versetzte Traubenweine keine Reaktion auf Sorbit gegeben hätten.

Die ebenfalls aufgeworfene Frage, ob Direktträgerweine eine positive Reaktion auf Sorbit ergeben könnten, ist nach meinen Versuchsergebnissen zu verneinen. Ich habe 21 Muster solcher Weine verschiedenster Herkunft nach dem Sorbitverfahren geprüft, aber bei keinem einzigen eine Sorbitreaktion erhalten.

Es sind seither auch einige Abänderungen meiner Arbeitsmethode vorgeschlagen worden, deren Zweckmässigkeit zu überprüfen ich leider noch keine Gelegenheit hatte. So ist am Institut für landwirtschaftliche Technologie der Hochschule in Weihenstephan, wie eingangs erwähnt, durch Bleyer und Diemair die Abscheidung des Sorbits in Form der Formaldehyd- statt der Benzaldehydverbindung versucht worden. Ich kenne das bis jetzt noch nicht publizierte Verfahren nicht in seinen Einzelheiten und weiss gegenwärtig nur soviel, dass zur Reinigung der Formaldehydverbindung eine 4—5malige Umkristallisation erforderlich ist, eine Erschwerung, die nur dann in den Kauf genommen werden könnte, wenn mit diesem Verfahren eine quantitative Abscheidung des Sorbits möglich wäre, worüber mir Erfahrungen zur Zeit noch fehlen. Eine quantitative Bestimmung der Grösse des Verschnittes wäre aber auch dann nicht immer möglich, da, wie erwähnt, der Gehalt der Obstweine an Sorbit je nach Obstsorte und Jahrgang wechseln kann.

Der von C. von der Heide und K. Hemrig vorgeschlagenen Identifizierung des Dibenzalsorbits durch Umkristallisieren und durch Bestimmung von dessen Schmelzpunkt<sup>1)</sup> ziehe ich diejenige durch Herstellung der Acetylverbindung vor, stimme ihnen aber darin durchaus zu, dass die Bestätigung des Vorliegens der Sorbitverbindung in einer der beiden vorgeschlagenen Arten absolut unerlässlich ist.

Im übrigen dürften die zahlreichen und von den verschiedensten Seiten vorgenommenen Nachprüfungen meines Verfahrens wohl den Be-

<sup>1)</sup> Ztschr. f. anal. Chemie, 77, Heft 11 u. 12, 441.

weis seiner Brauchbarkeit ergeben haben. Es liegt mir noch ob, den Herren Dr. v. Fellenberg und Dr. Zäch für ihre Mitarbeit und den Herren Kollegen, die sich der Mühe der Nachprüfung meines Verfahrens unterzogen haben, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Nach der von den Herren *v. Fellenberg, Petri, Philippe* und *Geret* benützten Diskussion überreicht Präsident *Arragon* Dr. *Werder* als Zeichen der Anerkennung die neugeschaffene **goldene Medaille des Vereins**, ein Meisterwerk von *Huguenin* in *Le Locle*. *Werder* verdankt diese Ehrengabe sichtlich gerührt.

*E. Elser-Liebefeld* behandelt nun das Thema:

### Der heutige Stand der Honigforschung und seine Bedeutung für den Lebensmittelchemiker.

Ganz allgemein gesprochen verhält sich heute noch der Nahrungsmittelchemiker zur Honigforschung wie zwei gleichnamig geladene Pole. Sie stoßen sich gegenseitig ab. Mit andern Worten: Die Honiguntersuchung steht heute noch auf einer Basis, die für den Chemiker vollkommen unbefriedigt ist. Es fehlen klare und bestimmte Resultate, sowie einfache Untersuchungsmethoden, wie wir sie in der analytischen Chemie verlangen müssen.

Aus diesem Grunde schien es mir wertvoll, die gesamte Honigforschung neu zu bearbeiten und tatsächlich gelingt es heute mit Hilfe geeigneter und relativ einfacher Methoden eindeutige Resultate über irgend einen Honig zu erhalten. In der Honiguntersuchung müssen wir meines Erachtens unbedingt dazukommen, auf Grund analytischer Daten einen Honig zu beurteilen. Die heute allgemein übliche Degustationsprobe durch einen erfahrenen Bienenzüchter ist unkontrollierbar und daher unzulässig. Zehn verschiedene Degustatoren liefern Ihnen zehn verschiedene Resultate. Nur die analytischen Resultate sind stichhaltig, da wir sie jeder Zeit nachprüfen können.

Formulieren wir einmal klar die Aufgabe des Lebensmittelchemikers in Bezug auf den Honig. Sie besteht sicher nicht darin, dass wir uns abmühen, Honigtypen aufzufinden, wie beispielsweise Wald-, Wiesen-, oder Akazienhonig. Es sind dies bezüglich in Deutschland grosse Arbeiten erschienen. Auch die Farben eines Honigs festzustellen ist sicher nicht unsere Sache, wie es beispielsweise die Amerikaner versuchen. Nein, unsere Aufgabe wird sein, den gefälschten Honig, sei er nun direkt Kunsthonig oder nur verschnitten, den Zuckerfütterungshonig, den verdorbenen und schlechten Auslandshonig und ferner den mit Auslandshonig versetzten Inlandshonig nachzuweisen. Auch erhitzter Honig und abnormale Honige sind hier noch zu erwähnen.

Nun muss aber gesagt werden, dass die heute üblichen und empfohlenen Methoden nicht im Stande sind, alle diese oft sehr heiklen Probleme eindeutig zu entscheiden. Man trifft hier auf die grössten Unsicherheiten. Sie selbst haben in den Jahren 1909 und 1910 vielleicht an den grossen Honiguntersuchungen teilgenommen. Was sagt Ihnen beispielsweise die Polarisation dieser Honige? Die Polarisation ist nur dann zu empfehlen, wenn es sich um die Bestimmung oder Charakterisierung eines einzelnen Zuckers handelt. Im Honig aber liegen die verschiedensten Kohlehydrate vor, die in ziemlich grossen Grenzen schwanken können, die teils nach rechts, teils nach links drehen, so dass es mir ganz unmöglich erscheint, dass eine solche Untersuchungsmethodik verwertbare Resultate liefern kann. Auf andere, ältere Verfahren will ich der Kürze halber nicht eintreten, sondern Ihnen zeigen, was für Methoden sich in der Honiguntersuchung als wertvoll erwiesen haben.

#### *Degustation.*

Die Degustation, als einfache Vorprüfung, ist unentbehrlich. Sie darf aber nicht den Charakter einer Untersuchungsmethode in dem Sinne tragen, dass Honige *nur* auf diese Art geprüft werden. Besonders bei Auslandhonigen kann sie gute Dienste leisten. Auf keinen Fall aber dürfen wir nur auf Grund der Degustation ein Urteil fällen.

#### *Wasserbestimmung.*

Die Wasserbestimmung muss unbedingt nach der genauesten Methode ausgeführt werden, da sehr oft Grenzfälle zu begutachten sind. Ich kann Ihnen daher nur die gewichtsanalytische Bestimmung empfehlen bei der der Honig im Vakuum bei 70° C. 5 Stunden getrocknet wird.

#### *Zuckerbestimmungen.*

Als sehr geeignet haben sich die Zuckerbestimmungsmethoden nach v. Fellenberg für den Honig erwiesen. Wenn wir damit auch nur relative Zahlen erhalten, gelingt es uns doch den Invertzucker, den Rohrzucker und das Dextrin in einem Zeitraume von ca. 1 Stunde zu bestimmen. Wir sind mit diesen Methoden in der Lage, sozusagen das Skelett des Honigs frei zu legen. Wir erfassen damit Zusätze von Invertzucker, Rohrzucker oder Stärkedextrine. Was besonders wertvoll an der Fellenberg'schen Methode ist und was mit keiner andern praktisch möglich war, ist die Bestimmung des Dextrins. Das folgende Beispiel wird Ihnen dies klar vor Augen führen:

Normaler Honig enthält:

Invertzucker	60—70 %
Rohrzucker	ca. 3 %
Dextrin	ca. 8 %

Mit Hilfe dieser Zuckerbestimmungsmethode konnte folgender Kunsthonig ermittelt werden:

Invertzucker	27 %
Rohrzucker	21 %
Dextrin	25 %

Natürlich kommen wir nicht immer mit diesen 3 Zahlen aus, wie wir noch weiter sehen werden. Aber wir haben hier 3 fundamentale Daten vor uns, die uns einen sehr schönen Einblick in den Aufbau des Honigs geben und die jeder Zeit nachprüfbar sind.

#### *Eiweissbestimmung.*

Auslandhonig wie Zuckerfütterungshonig besitzen in den allermeisten Fällen sehr wenig Eiweiss, meist nur ca. 0,1%. Trotzdem möchte ich Ihnen die Eiweissbestimmung nicht zum Nachweis von Verfälschungen empfehlen, da die erhaltenen Zahlen meistens nicht zu verwerten sind. Die Eiweissbestimmung trägt meiner Ansicht nach eher wissenschaftlichen Charakter.

#### *Fermente.*

Wichtiger ist der Nachweis der Fermente, um erhitzten Honig nachzuweisen. Die in der Praxis angewendeten Bestimmungsmethoden sind aber vielfach noch zu kompliziert. Die Diastase wird beispielsweise noch bei 41° C. bestimmt, was wieder einen speziellen Thermostaten erfordert. Die Invertase wie die Diastase lassen sich aber sehr gut schon bei 38° C., also im gewöhnlichen Brutschrank ermitteln.

Zur Beurteilung eines Honigs sind unbedingt beide Fermente festzustellen. Wir kennen echte Honige mit kleiner Diastase- und grosser Invertasewirkung und umgekehrt. Als Beispiel kann folgender Honig angeführt werden:

1 g normaler Honig invertiert in 5 Stunden 350 bis 900 mg Rohrzucker und die Diastase entfärbt bis zur 4—5 Verdünnung. (Bestimmungsmethoden im Landwirtschaftlichen Jahrbuch der Schweiz, 1929, Heft 4.) Bei einem echten Tessiner Akazienhonig war aber die Diastase so schwach, dass die erste Verdünnung nur bis rot abgebaut wurde. Dafür invertierte mir 1 g dieses Honigs in 5 Stunden 1268 mg Rohrzucker. Die Fermente sind auch hier vollkommen von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig.

#### *Mineralstoffe.*

Die Veraschung des Honigs in der Platinschale besitzt grosse Nachteile. Das sehr starke Schäumen des Honigs beim Erwärmen bedingt einen grossen Zeitverlust. Dann erhalten wir eine graphitähnliche Kohle, die auch mit der heisesten Flamme kaum weiss zu glühen ist. Dadurch entstehen in den kostbaren Platinschalen sehr schnell Risse und Sprünge.

Bei diesen hohen Temperaturen, die angewendet werden müssen, verflüchtigt sich auch beispielsweise der Phosphor. Er oxydert sich.

Mit diesen Hinweisen auf die alte Methodik der Mineralstoffbestimmung möchte ich hervorheben, dass die Veraschung des Honigs in dieser Form für den Lebensmittelchemiker wenig geeignet ist, ganz besonders, wenn wir noch die geringe Menge der Aschenbestandteile in Betracht ziehen.

Ich versuchte nun auf einem andern Wege diese Schwierigkeiten zu überwinden im Hinblick auf die spezielle Wichtigkeit der Aschenanalyse für die Honiguntersuchung. Das spekulative Zuckerfüttern, um Honig zu erhalten, konnte chemisch bis heute nicht festgehalten werden. Füttern wir nämlich im Herbst die Bienenvölker mit Zucker, erhalten wir dank den Fermenten, die die Biene dem Futter zusetzt, im Frühling einen absolut normalen Honig, was die Zucker, die Eiweißstoffe und Fermente anbelangt. Als Beispiel kann ich Ihnen folgenden Zuckerfütterungshonig anführen:

Wasser	14,98 %
Invertzucker	69,00 %
Rohrzucker	5,82 %
Dextrin	8,19 %
Eiweiss	0,55 %

1 g Honig invertiert in 5 Stunden 365 mg Rohrzucker.

Die Diastase baute bis zur 4. Verdünnung vollkommen ab.

Wie verhalten sich nun die Mineralstoffe? In Schweizerhonigen fand ich ca. 60—120 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Dieser Zuckerfütterungshonig wies aber nur 13 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf. Es ergeben sich somit sehr grosse Differenzen.

Kurz möchte ich noch auf die Ausführung meiner Mineralstoffbestimmung im Honig zu sprechen kommen. Wenn Sie in einem Kjeldahlkolben zu ca. 8—10 g Honig in Lösung Wasserstoffsperoxyd geben und langsam 10 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zufließen lassen, erhalten Sie, wenn die Lösung auf mittelgrosser Flamme erwärmt wird, in 2—2<sup>1/2</sup> Stunden eine vollkommen klare Lösung. (Die genaue Beschreibung der Methode findet sich im Landwirtschaftlichen Jahrbuch der Schweiz, 1929, Heft 4.) Sind Sie noch in der Lage die Phosphorsäure nephelometrisch zu bestimmen, beansprucht auch dies nicht mehr wie eine Viertelstunde Zeit. Mit diesem geringen Zeitaufwand sollte es meines Erachtens auch dem Lebensmittelchemiker möglich sein, sich näher mit der Mineralstoffbestimmung des Honigs zu befassen, ganz besonders im Hinblick auf die Wichtigkeit dieser Untersuchung für dieses Produkt.

Um Ihnen weiter zu beweisen, dass diese Methoden ausgezeichnete Resultate liefern, kann ich Ihnen noch einige Beispiele aus meiner Praxis anführen:

1. Ein Imker hatte über den Winter 29 Völker verloren. Er sandte uns Honig und Bienen ein, mit der höflichen Bitte, ihm die Ursachen dieses geheimnisvollen Massensterbens mitzuteilen. Die Bienen waren gesund und das Aussehen des Winterfutters war normal. Auf der Zunge aber erkannte man sofort den salzig bitteren Geschmack. Meine Methoden lieferten auch tatsächlich ganz abnormale Werte: Die Leitfähigkeit war doppelt so gross wie bei einem normalen Honig. Der Chlorgehalt war das 5—6fache. 100 g Honig ergaben 124 mg Cl. Ferner konnte in 100 g dieses Zuckerfütterungshonig 109 mg  $H_2SO_4$  festgestellt werden. Es ist dies ungefähr das 30fache eines normalen Honigs. Allem Anschein nach handelte es sich um einen Vergiftungsfall und tatsächlich hatte der Imker im vorhergehenden Herbst auf Koch- und Glaubersalz seine Völker eingewintert.

Auch die Fermente waren ganz abnormal. 1 g Honig invertierte in 5 Stunden nur 40 mg Rohrzucker. Die Diastase war sehr schwach.

2. Ein weiterer, interessanter Fall ist folgender: Ueber den Winter verlor ein Imker von 60 Völkern 35. Nachdem es sich herausgestellt hatte, dass die Bienen keiner Seuche zum Opfer gefallen waren, wurde eine Honigprobe der betreffenden Völker untersucht. Sie ergab folgende Resultate:

Invertzucker	59,3 %
Rohrzucker	10,2 %
Dextrin	8,0 %
Eiweiss	0,43 %
Schwefelsäure	keine Spur
Stärkedextrine	nicht vorhanden
Chlor in 100 g Honig	51,1 mg

Die Degustationsprobe ergab keine Anhaltspunkte für ein abnormales Futter. Eiweiss und Kohlehydrate sind ebenfalls normal. Nur der Chlorgehalt ist viel zu hoch und beträgt das 5—10fache eines normalen Honigs. Tatsächlich hatte der Imker auf 100 kg Zucker 1 kg Kochsalz gefüttert.

Mit diesen zwei Beispielen wollte ich Ihnen zeigen, dass wir uns bei der Honiguntersuchung nicht auf ein bestimmtes Schema einlassen können. Viel mehr muss an Hand gut fundamentierter Methoden fast jeder Honig individuell behandelt werden. Ich weiss, es ist dies für einen nach allen Richtungen beschäftigten Lebensmittelchemiker sehr viel verlangt. Aber nur auf diesem Wege können wir eine rationelle Durchführung der Honiguntersuchung erwarten.

#### *Auslandhonig.*

Dies trifft nun noch in weit grösserem Masse für die Erkennung des Auslandshonig zu. Hier besitzen wir überhaupt keine Methode auf

die wir uns unbedingt verlassen können. Es wird auch in absehbarer Zeit kaum möglich sein, bessere Verfahren auszuarbeiten, denn beispielsweise die amerikanische Biene arbeitet genau gleich wie die europäische. Im Folgenden handelt es sich darum, um Arbeitsmethoden die vielleicht nur zu 80 bis 90 % zutreffen und die nur in Kombination verwendet werden dürfen.

Unter diesen Voraussetzungen ist vor allem die Pollenanalyse zu erwähnen, wie sie von Fehlmann ausgearbeitet und von Prof. Armbruster in Berlin ergänzt wurde. Sie verlangt aber wie keine zweite Methode Spezialisten. Oder wer ist sonst im Stande, die Strukturen von Pollen auseinanderzuhalten, wie sie die europäische Flora hervorbringt? Dazu müssen auch die Formen der amerikanischen, australischen etc. Pollenarten bekannt sein. Dann gibt es Pflanzenfamilien, die zum wechseln ähnliche Pollen besitzen. Steht in einem Park ein exotischer Baum, müsste der Honig einer in der Nähe liegenden Imkerei unbedingt als Auslandshonig bezeichnet werden. Dann kann noch der Fall eintreten, dass im Auslande zur selben Zeit dieselbe Trachtpflanze blüht. Sie sehen aus diesen kurzen Angaben, dass die Pollenanalyse mit grossem Vorbehalt ausgewertet werden muss.

Angesichts dieser Schwierigkeiten vermittelst der Pollenanalyse den Auslandshonig festzustellen, darf ich hier kurz noch einige Gedanken ausführen, die mir in dieser Richtung aussichtsreich erscheinen. Es handelt sich dabei nicht um abgeschlossene Versuche, aber um Methoden, die bedeutend einfacher in der Ausführung sind und etwa mit derselben Genauigkeit wie die Pollenanalyse arbeiten. Es handelt sich vorerst um eine bakteriologische Untersuchung, in dem Sinne, dass mit einer sterilen Platinneedel ein Ausstrich mit dem betreffenden Honig auf Traubenzuckerschrägagar ausgeführt wird. So erhielt ich bei 50 Schweizerhonigen aus allen Kantonen 5 mit Wachstum, während ich bei 20 Auslandshonigen immer Bakterien nachweisen konnte. Das Eidg. Gesundheitsamt hat durch Dr. Schweizer diese Methode nachgeprüft und ist zu demselben Resultate gelangt. Der unreinlich gewonnene Auslandshonig, der noch Monate lang mit dem Schmutz zusammen in Fässern aufbewahrt wird, muss uns durch die bakteriologische Untersuchung in die Hände fallen. Aber auch der unrein gewonnene Inlandshonig kann so noch gefasst werden. Ich glaube nicht, dass wir heute eine Methode besitzen, die uns, nachdem der Honig gereinigt ist, noch Aufschluss geben kann, wie der Honig gewonnen wurde.

Noch eine weitere einfache Annäherungsmethode kann hier erwähnt werden. Versuche haben gezeigt, dass das  $\text{BaCl}_2$  im Stande ist, in einer Stärkelösung eine Fällung hervorzurufen, die aus einer Octaamylose besteht. Fügt man zu einer Honiglösung Natronlauge, so bleibt die Lösung klar und erst auf Zusatz von  $\text{BaCl}_2$  erhält man einen braunen

Niederschlag. Allerdings sind die Verhältnisse im Honig nicht so einfach wie bei der Stärke, denn es sind Säuren und andere Stoffe vorhanden, die mitgefällt werden. Aber eines ist bei dieser Methode interessant, dass nur Schweizerhonige mit ganz wenigen Ausnahmen diese starke Fällung ergeben. Ich habe auf diese Weise ca. 120 In- und Auslandhonige geprüft. So ergaben in dieser Beziehung beispielsweise grosse Unterschiede Tessiner- und Mailänderhonig, oder dann wieder Schweizer- und Tirolerhonige. Australische, kalifornische, südamerikanische Honige etc. gaben immer negative Resultate. Nur die deutschen Honige sind noch nicht einbezogen. Aber sie bilden auch keine grosse Gefahr. Denn alle aus Deutschland importierten Honige sind überseeische und als solche leicht zu erkennen.

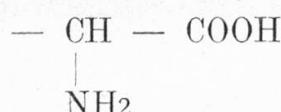
Damit hoffte ich Ihnen nicht nur einen Einblick in den heutigen Stand der Honigforschung resp. Untersuchung gegeben zu haben, sondern auch in die Schwierigkeiten, die im Laufe der Untersuchung dieses Produktes entstehen können.

Während der nun folgenden Pause offeriert der Genfer Kantonschemiker in seinem Laboratorium eine Erfrischung, die bei der herrschenen Schwüle doppelt willkommen ist.

Hierauf spricht *E. Waser*-Zürich über:

### **Eine spezifische Reaktion auf Aminosäuren.**

Im folgenden möchte ich in Kürze über eine Reaktion berichten, die nicht nur für die organische, sondern vor allem für die physiologische Chemie eine besondere Bedeutung gewinnt, da sie in geradezu erstaunlicher Weise spezifisch für  $\alpha$  — Aminosäuren ist. Bekanntlich besitzen die bisher bekannten, tiefsten Abbau-Produkte der Proteine mit zwei Ausnahmen (Prolin und Oxyprolin) in ihrem Molekül die Gruppierung



als integrierenden Bestandteil. Da die von uns aufgefunden Reaktion sowohl bei den einfachsten aliphatischen, wie auch bei den kompliziertesten aromatischen und heterocyclischen Aminosäuren ziemlich gleichmässig eintritt, so ist die eben erwähnte Gruppierung für den positiven Ausfall der Reaktion verantwortlich zu machen.

Die Reaktion wurde schon vor längerer Zeit aufgefunden<sup>1)</sup> und sie ist seither von meinem früheren Mitarbeiter H. Sommer und von mir weiter ausgebaut, vereinfacht und verschärft worden. Die ursprüngliche Ausführungsform der Reaktion ist sehr einfach; sie eignet sich haupt-

<sup>1)</sup> *E. Waser und E. Brauchli, Helvetica chimica acta, Bd. 7, S. 757 (1924).*

sächlich zum direkten Nachweis von Aminosäuren der angegebenen Konstitution, die in mehr oder weniger entfärbter, wässriger Lösung vorliegen. Selbstverständlich ist sie auch zur Untersuchung von festen Proben geeignet.

I. Man setzt zu wenigen Kubikzentimetern der zu untersuchenden Lösung oder zu einigen Milligramm der festen Substanz etwa 3—4 cm<sup>3</sup> einer verdünnten (ca. 10-prozentigen) Sodalösung und erhitzt im Reagensglas zum Kochen. Wenn die Flüssigkeit lebhaft siedet, gibt man eine kleine Prise von pulverisiertem oder einige Körnchen von kristallisiertem p-Nitrobenzoylchlorid<sup>2)</sup> hinzu. Die Anwesenheit von Aminosäuren der angegebenen Konstitution macht sich durch das meist sofortige oder doch sehr rasche Auftreten einer eigenartigen, dunkel-weinroten- bis violett-blauen Färbung bemerkbar. Diese Färbung verschwindet meist sehr rasch wieder. Man kann sie etwas länger halten, wenn man die kochende Lösung sofort nach dem Auftreten der Färbung stark abkühlt.

II.  $1\frac{1}{2}$ —1 cm<sup>3</sup> der zu prüfenden Lösung wird mit ungefähr der gleichen Menge Pyridin und mit einigen Körnchen p-Nitrobenzoylchlorid versetzt und hierauf zum Siedepunkt erhitzt. Dann gibt man unter Umschütteln tropfenweise verdünnte Sodalösung zu, worauf bei Anwesenheit von Aminosäuren dieselbe Färbung, wie oben beschrieben, auftritt.

Ist sehr viel Aminosäure vorhanden, so tritt die Reaktion schon in der Kälte ohne Soda-Zusatz auf; kommt die Färbung erst nach dem Zusatz von Soda, so liegt die Aminosäure in grosser Verdünnung vor. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist sehr gross und man kann z. B. Tyrosin noch in einer Verdünnung von 1:100000 nachweisen.

III. Besonders schön ist auch die folgende Ausführungsform der Reaktion. Das zu untersuchende Material muss allerdings in festem Zustand vorliegen, was ja auch bei Lösungen durch Eindampfen leicht zu erreichen ist. Einige Stäubchen der zu untersuchenden Substanz werden in einem kleinen Reagensglas mit einigen Kriställchen von p-Nitrobenzoylchlorid vermengt und durch Annäherung an eine kleine Sparflamme vorsichtig zusammengeschmolzen, bis eine schwach bräunliche Farbe auftritt. Man lässt die Schmelze abkühlen, löst sie in 1 cm<sup>3</sup> Pyridin in der Kälte auf und setzt nun langsam und tropfenweise Wasser hinzu. Die gelbe Farbe der Pyridinlösung geht dann in deutlichen Stufen über ein schönes Grün zu einem tiefen Blau und auf weiteren Wasserzusatz über violett in ein reines Rot über. Da die eigentliche Reaktion in dieser Ausführungsform in der Kälte erfolgt, sind die Färbungen ziemlich beständig und bleiben bei Unterbruch der Wasserzufuhr längere Zeit bestehen. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist ähnlich wie bei II.

<sup>2)</sup> Erhältlich in der chemischen Fabrik Siegfried & Co. in Zofingen.

IV. Die drei geschilderten Modifikationen dieser Reaktion können noch wesentlich empfindlicher ausgestaltet werden, wenn man an Stelle des p-Nitrobenzoylchlorids das 3,5-Dinitrobenzoylchlorid<sup>3)</sup> in gleicher Menge verwendet. Der positive Ausfall der Reaktion kündigt sich in diesem Falle durch ein mehr oder weniger stark nach Rot nuanciertes Braun an, das besonders nach Ausführungsform III sehr lange bestehen bleibt.

Es sei schliesslich nochmals hervorgehoben, dass die Reaktion nach unseren bisherigen, schon recht ausgedehnten Erfahrungen streng spezifisch auf alle  $\alpha$ -Aminosäuren ist und dass sie sich in dieser Beziehung besonders vor der sogenannten Ninhydrin-Reaktion auszeichnet. Sobald nur die geringste Änderung an der  $\alpha$ -Amino-Carbonsäure-Gruppierung vorgenommen wird, verläuft unsere Reaktion durchaus negativ<sup>4)</sup>. Wir hoffen mit dem Auffinden dieser Reaktion, die als empfindliches Instrument zur Erforschung aller möglichen Stoffwechselvorgänge benutzt werden kann, namentlich den Bio-Chemikern eine erwünschte Hilfe zu bringen.

Als letztes Referat folgt der Vortrag von *Ph. Sjöstedt-Serrières*:

#### **Le problème du dosage des sucres dans les chocolats et chocolats au lait.**

La 2<sup>me</sup> édition du Manuel recommandait tout d'abord la méthode de Welmans, modifiée par Steinmann pour tous les chocolats, c. a. d. pour la détermination du saccharose, du lactose et même pour ceux contenant du miel; puis dans le paragraphe suivant, on indiquait un dosage séparé de la graisse et du sucre (saccharose), ce dernier, par extraction à chaud par l'alcool à 40, inversion, Fehling et calcul en saccharose.

Telle était la situation, lorsque nous avons été appelé pour la 1<sup>re</sup> fois à nous occuper activement de cette question. Nous avons tout d'abord constaté que la méthode de Welmans-Steinmann n'était pas pratique et en outre, chose plus grave, donnait des résultats erronés. Celle par extraction à chaud par l'alcool à 40 était déjà plus rapide et plus commode, plus exacte aussi, mais ne donnait pas encore satisfaction. L'idéal eut été de procéder par polarisation directe, mais nous heurtions toujours à la question de l'insoluble. En effet, nous avons non seulement l'insoluble proprement dit, c. a. d. la portion du chocolat qui est insoluble dans l'eau, mais encore nous devions tenir compte du volume de l'insoluble produit par la défécation à l'acétate basique de plomb. Je n'insiste pas sur tous les essais faits en prenant 10 g de substance, qu'on dilue à 105 ou 110 c. c. espérant ainsi compenser l'erreur produite

<sup>3)</sup> Erhältlich in der chemischen Fabrik Siegfried & Co. in Zofingen.

<sup>4)</sup> Genauere Angaben über die von uns bisher geprüften Substanzen, sowie über den Chemismus der Reaktion werden wir demnächst veröffentlichen.

par les insolubles. Voyant que nous n'arrivions à rien de tout à fait exact, nous avons mis sur pieds une méthode qui semblait purement empirique, en préparant des mélanges à 50—60 et 70 % de sucre et 50—40 et 30 % de pâte de cacao, très exactement pesés, en en faisant l'analyse par polarisation au tube de 220 mm après défécation et dilution de 10 g de substance à 100 c. c. Nous obtenons ainsi la méthode indiquée sous c) «par polarisation» dans la 3<sup>me</sup> édition du Manuel. Outre cela, nous avons modifié la méthode par extraction à chaud par l'alcool à 40, en dissolvant à chaud le sucre dans un peu d'eau et en ajoutant une quantité mesurée d'alcool à 95 pour former un alcool à 85 qui maintient encore tout le sucre en dissolution, précipite une bonne partie de l'insoluble et surtout donne un précipité facilement filtrable.

Or il s'est trouvé que la 1<sup>re</sup> méthode (par polarisation), loin d'être empirique, est parfaitement logique: nous savons que dans un chocolat, tout le sucre est soluble, qu'une quantité remarquablement constante du dégraissé (soit le 20 %) l'est aussi, nous pouvons déterminer la densité de l'insoluble plombique, nous avons tous les éléments nécessaires pour vérifier les résultats observés, cela nous a amené à modifier certains chiffres, mais toujours d'une quantité très faible.

Avons-nous enfin en mains une méthode rapide, pratique et surtout exacte? Rapide, oui; pratique, oui; exacte, oui si ... nous avions toujours à faire uniquement à des mélanges de pâte de cacao à 55% de beurre et de sucre, mais ce qui est venu bouleverser tous nos espoirs, c'est que non seulement la teneur en beurre de la pâte de cacao varie de 52 à 58%, mais encore qu'une plus ou moins grande partie de ce beurre peut avoir été enlevé par pressurage, jusqu'à ne plus donner qu'un chocolat en poudre, ou même un cacao sucré, mais encore inversément (je reprends ici les chocolats-types que j'avais préparé pour notre collègue Mr. W. Müller) nous pouvons avoir:

B pâte de cacao 50 sucre 50 ou  
D pâte de cacao 40 beurre 10 sucre 50.

Il est bien évident que la quantité de graisse variant, la proportion d'insoluble variera également, nous aurons donc un %age de sucre apparent variable, malgré que les deux chocolats contiennent tous deux également 50 % de sucre.

Ce même raisonnement s'applique également à la méthode par le Fehling, que ce soit celle indiquée sous a) «dosage gravimétrique» dite «méthode Jeanprêtre», soit même à celle de von Fellenberg, dont il va être question dans un moment. Si cette dernière donne apparemment des résultats plus exacts que les deux autres (voir travail de W. Müller), cela tient uniquement à ce que les 10 g de chocolat étant dilués à 500 c. c. et non pas à 100 c. c. seulement, la question de l'insoluble y joue un moindre rôle.

La seule méthode logiquement exacte, sera celle qui éliminera l'insoluble, en utilisant un précipité filtrable, lavable, concentration de la solution, complétant à 100 c. c. et polarisation dans le tube de 200 mm sans nouvelle défécation; la méthode n'est guère rapide, mais c'est la seule qui puisse être exacte.

Si nous passons maintenant à la détermination de deux sucres, comme dans le cas du chocolat au lait, nous nous trouvons devant l'état de faits suivants; nous avions remis en 1915 à M. de Fellenberg un chocolat au lait, type qui contenait 7,44 % de lactose et 45 % de saccharose; ce chocolat avait la composition suivante (que nous avions laissée ignorer à M. de Fellenberg):

pâte de cacao	20
sucre	45
beurre de cacao	15
lait sec	20
	100

Notre Collègue a analysé ce produit, a trouvé, dit-il, 8,12 % de lactose et 46,04 % de saccharose, mais il y a une erreur dans les calculs, les chiffres exacts sont: 8,52 % de lactose et 46,45 % de saccharose. Pour arriver aux chiffres de 7,44 et 45,0 %, M. de Fellenberg introduit toute une série de corrections, qui, même si elles étaient logiques (ce que nous contestons du reste), ne s'appliquent qu'au cas type qui nous occupe et non pas à toutes les compositions de chocolats au lait. Nous ne pouvons donc admettre comme méthode officielle une méthode qui contient de telles erreurs et qui s'est bornée à n'étudier qu'un seul cas. En outre, au moment où nous allons fixer une teneur minimum du lait en beurre, nous demandons que ces questions soient revues et mises exactement au point. Notre Manuel ne dit rien sur la détermination du %age du lait en beurre dans un cas semblable; quant au calcul de la teneur en lait sec, M. de Fellenberg dit: «Der Gehalt der Schokolade an Trockenmilch berechnet sich, wie bereits oben ausgeführt, durch Multiplikation des Milchzuckers mit dem Faktor 2,57. In unserm Falle ergibt sich somit ein Gehalt von  $6,94 \times 2,57 = 17,8\%$  Trockenmilch. Nach Sjöstedts Angaben müssten da sein  $7,44 \times 2,57 = 19,1\%$  Trockenmilch. Vermutlich sind 20 % einer ungefähr 5 % Wasser enthaltenden Trockenmilch verwendet worden». Ceci est exacte comme résultat final, mais seulement pour la composition indiquée plus haut. Ceux de nos Collègues qui ont étudié la question de près, savent à quels résultats erronés on arrive lorsque la composition est différente, en multipliant la teneur en lactose par le facteur 2,57.

An der Diskussion beteiligen sich die Herren *Balavoine, von Fellenberg und Verda.*

Am Mittagessen im Café Lyrique dankt der Vizepräsident des Vereins *Rehsteiner* dem Genfer Kantonschemiker *Valencien* wärmstens für die ausgezeichnete Organisation und Durchführung der Tagung.

Dieselbe ist aber noch nicht zu Ende. Nein, der Clou kommt erst noch. Ein prächtiges Auto entführt die Teilnehmer aufs Land hinaus. Auf hohen Brücken werden Arve und Rhône überschritten, bis man in Satigny, einem Winzerdorf, Halt macht. Dort empfängt der Gemeinderat in corpore die Chemiker und bewirkt sie festlich, unterstützt von 4 reizenden Grazien. In Rede und Gegenrede wird der herrliche Tropfen, der dort wächst, gefeiert.

Wohlbehalten langt man wieder in Genf an und verlässt nun endgültig die schöne Stadt im Gefühl, 2 genussreiche Tage daselbst verlebt zu haben.

Der Sekretär: Dr. *W. Müller*.

## Bibliographie.

### Körner- und Hülsenfrüchte; Mahlprodukte und Stärkemehle. — Céréales et légumineuses; Produits de leur mouture et amidons.

*Der Kleber.* Bailey. — Z. ges. Mühlenw., 6, 49 (1929).

Da wir keine chemischen oder physikalisch-chemischen Unterschiede unter den Proteinen des Klebers verschiedener Mehle finden können, so müssen wir nach Wood im umgebenden Medium den Faktor oder die besondere Beschaffenheit suchen, welche auf die physikalischen Eigenschaften des Klebers bestimmt wirkt. Verfasser glaubt, dass uns in diesem Sinne namentlich die Arbeiten von Working über die Einwirkung von Phosphatiden auf den Kleber im Teig und von Johnson über den Einfluss einer Aetherextraktion des Mehles auf dessen Backfähigkeit einen Fingerzeig geben können. Es scheint ihm nicht ausgeschlossen, dass die Eigenschaften des Klebers im Teige bedingt werden durch die Menge und den Charakter der Fette und Lipoide, welche sich als Häutchen oder Membrane an der Oberfläche der zusammenhängenden, hydratisierten Kleber-Aggregate zu verteilen suchen.

*Kleber.* Kent-Jones. — Z. ges. Mühlenw., 6, 50 (1929).

Zweifellos kann eine sorgfältig vorgenommene und standardisierte Kleberprobe dem Untersucher ein gutes Bild über den Proteingehalt des Mehles und vor allem über die Proteinqualität geben. Jessen-Hansen (C. R. Lab. Carlsberg, 10, 170, 1911) und Lüers (Koll. Ztschr., 25, 177; 1919) haben aber die Kleberprobe verworfen, weil verschiedene Aus-