

Zeitschrift:	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber:	Bundesamt für Gesundheit
Band:	25 (1934)
Heft:	4-5
Rubrik:	Bericht über die 46. Jahresversammlung des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker am 18. und 19. Mai 1934 in Basel

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: 23.02.2026

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

MITTEILUNGEN
AUS DEM GEBIETE DER
LEBENSMITTELUNTERRICHTUNG UND HYGIENE
VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN
TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE
ET D'HYGIÈNE
PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE A BERNE

ABONNEMENT:

Schweiz Fr. 10.—; für Mitglieder des Schweiz. Vereins analytischer Chemiker Fr. 5.— per Jahrgang.
Suisse fr. 10.—; pour les membres de la Société suisse des Chimistes analystes fr. 5.— par année.
Preis einzelner Hefte Fr. 1.80. — Prix des fascicules fr. 1.80.

BAND XXV

1934

HEFT 4/5

**Bericht über die 46. Jahresversammlung des Schweizerischen Vereins
analytischer Chemiker**

am 18. und 19. Mai 1934 in Basel.

Teilnehmerliste.

a) *Gäste:*

- | | |
|------------------------------------|---|
| Herr Reg.-Rat Dr. F. Aemmer, Basel | Herr Vizedir. Dr. E. Bodmer, Basel |
| » Prof. Dr. H. Hunziker, Basel | » Oberreg.-Rat Dr. Schmiedel, Stuttgart |
| » » » S. Edlbacher, Basel | » Dr. F. von Grünigen, Bern |
| » » » H. Rupe, Basel | » K. von Meyenburg, Basel |
| » » » A. Stoll, Basel | » Dr. H. Pallmann, Zürich |
| » Direktor Dr. G. Engi, Basel | » » Ad. Renold, Zürich |
| » » » H. Koechlin, Basel | » » R. Flatt, Mülhausen |
| » » » H. Kubli, Basel | » Dr. med. Jung, Basel |

b) *Mitglieder:*

- | | |
|----------------------------------|--------------------------------|
| Herr F. Adam, Luzern | Herr H. Burckhardt, Basel |
| » O. Allemann, Basel | » A. Burdel, Freiburg |
| » Ch. Arragon, Lausanne | » A. Collin, Basel |
| » G. Baatard (Sandoz), Basel | » P. Demont, Grangeneuve |
| » A. Binkert (Sandoz), Basel | » W. Eppenberger (Ciba), Basel |
| » W. Bissegger, Solothurn | » A. Evéquoz, Freiburg |
| » W. Bladergroen (Sandoz), Basel | » Th. v. Fellenberg, Bern |
| » P. Bohny, Basel | » A. Ferrero, Genf |
| » G. Bonifazi, Lausanne | » F. Fichter, Basel |
| » J. Bürgi, Brunnen | » L. Geret, Rorschach |
| » E. Burckhardt (Sandoz), Basel | » E. Gerhard, Liestal |

- | | |
|--|--|
| Herr F. Gisiger, Basel | Herr E. Rothlin (Sandoz), Basel |
| » Ch. Godet, Auvernier | » J. Ruffy, Bern |
| » A. Grün, Basel | » P. Ruggli, Basel |
| » H. Hagenbach (J. R. Geigy A.-G.), Basel | » A. Saint-Goar (Durand & Huguenin A.-G.), Basel |
| » P. Haller, Bern | » M. Sandoz (Ciba), Basel |
| » A. Hegar (Sandoz), Basel | » W. R. Schalch (Sandoz), Basel |
| » E. Helberg, Zürich | » P. Scheidegger (Ciba), Basel |
| » A. Helfenstein (Sandoz), Basel | » H. Schellenberg, Steinebrunn |
| » O. Högl, Chur | » E. Schenker (Lonza A.-G.), Basel |
| » A. Hofmann (Sandoz), Basel | » E. Schlager (Sandoz), Basel |
| » E. Holzmann, Winterthur | » J. R. Schlör (Brauerei Schlör), Menziken |
| » H. Hostettler, Liebefeld-Bern | » A. Schmal, Zürich |
| » J. Hux, Zug | » R. Senglet, Zofingen |
| » E. Iselin, Basel | » K. Siegfried, Zofingen |
| » J. Jeanprêtre, Neuenburg | » Ph. Sjöstedt, Serrières |
| » R. Jungkunz, Basel | » A. Stettbacher, Oerlikon-Zürich |
| » Fr. Kauffungen, Solothurn | » A. Striebel, Birsfelden |
| » W. Kreis (Sandoz), Basel | » J. Thomann, Bern |
| » Kutter, Zürich | » E. Truninger, Liebefeld-Bern |
| » E. Läuger (J. R. Geigy A.-G.), Basel | » L. Tschumi, Lausanne |
| » H. Lempen (Berner Alpenmilch A.-G.), Stalden i./E. | » C. Valencien, Genf |
| » Th. Lichtenhahn (Lonza A.-G.), Visp | » A. Verda, Lugano |
| » A. Loosli (Gerber & Co. A.-G.), Thun | » R. Viollier, Basel |
| » G. Meyer, Lenzburg | » H. Vogel, Glarus |
| » L. Meyer, Luzern | » H. Walder, Zürich |
| » R. Meyer (J. R. Geigy A.-G.), Basel | » O. Walker (Sandoz), Basel |
| » H. Mohler, Zürich | » E. Waser, Zürich |
| » A. de Morsier (Sandoz), Basel | » F. von Weber, Bern |
| » E. Müller, Schaffhausen | » U. Weidmann, Liebefeld-Bern |
| » R. Müller, Basel | » J. Werder, Bern |
| » W. Müller, Basel | » F. Werner, Oerlikon-Zürich |
| » Th. Nussbaumer (Alpina, Käse A.-G.), Burgdorf | » A. Widmer, Wädenswil |
| » M. Oberlin (Ciba), Basel | » G. Wiegner, Zürich |
| » U. Pfenninger, Oerlikon-Zürich | » E. Wieser, St. Gallen |
| » E. Philippe, Frauenfeld | » K. Wiss, Aarau |
| » J. Pritzker, Basel | » O. Wyss (Lonza A.-G.), Basel |
| » H. Rehsteiner, St. Gallen | » F. de Wyttenbach, La Tour-de-Peilz |
| » E. Ritter, Liebefeld-Bern | » C. Zäch, Bern |
| » E. Rosenstiehl, Lausanne | » B. Zurbriggen, Sitten. |

1. Sitzung

Freitag, den 18. Mai 1934, 14 $\frac{1}{2}$ Uhr,
im «Bernoullianum».

Anwesend: 93 Mitglieder und Gäste.

Der Vereinspräsident, Kantonschemiker *H. Rehsteiner*, eröffnet die Versammlung und verliest folgenden **Jahresbericht**:

Verehrte Gäste! Werte Kollegen!

Mit besonderer Freude kann ich Sie, hochverehrte Gäste, liebe Kollegen, zur 46. Jahresversammlung begrüssen, dürfen wir doch nach 33-jährigem Unterbruch unsere Versammlung in Basel, der altberühmten Pflegerstätte von Wissenschaft und Kunst, der rührigen Handelsstadt, der «goldenene Pforte der Schweiz», dem Hauptsitze der schweizerischen chemischen Industrie, abhalten.

Eine wehmütige Erinnerung mischt sich in diese freudigen Gefühle, es ist der Schmerz und das Bedauern, dass es unserm unvergesslichen Kollegen Professor Kreis, dessen so erfolgreiche Lebensarbeit sich an dieser Stätte vollzog, nicht mehr vergönnt ist, in unserer Mitte zu weilen. Im Namen unseres Vereins haben wir heute einen Kranz auf seinem Grabe niedergelegt.

Die reich besetzte Traktandenliste macht es dem Sprechenden zur Pflicht, in möglichster Kürze über die Tätigkeit der Gesellschaft im vergangenen Jahre zu berichten.

Das Protokoll der Versammlung in Sitten ist Ihnen als Sonderabdruck aus den Mitteilungen des Eidg. Gesundheitsamtes zugestellt worden. Da dem Vorstand keine Einwände zugekommen sind, dürfen wir Ihre Billigung annehmen. Wir beantragen die Genehmigung des Protokolls durch die Jahresversammlung unter bester Verdankung an den Sekretär.

Mit Genugtuung dürfen wir das seltene Ereignis buchen, dass wir keine Verluste durch Tod von Mitgliedern erlitten haben.

Neu in den Verein aufgenommen wurden folgende 7 Herren:

Dr. Hans Burckhardt, Kantonales Laboratorium, Basel;

Dr. E. Gerhard, Lebensmittelinspektor des Kantons Baselland, Liestal;

Robert Jungkunz, Adjunkt am Laboratorium des Verbandes schweiz. Konsumvereine, Basel;

Dr. Claudio Mosca, Kantonales Laboratorium, Chur;

Dr. Rudolf Müller, Lebensmittelinspektor, Basel;

Dr. H. Schmid, Alpenquai 20, Zürich;

Dr. H. Walder, Kantonales Laboratorium, Zürich.

Ferner als Firmenmitglied:

Durand & Huguenin A.-G., Anilinfarbenfabrik, Basel.

Wir begrüssen die Neueingetretenen aufs Wärmste und laden sie ein, regen Anteil an unsren Bestrebungen zu nehmen.

Den Austritt nahmen:

das Firmenmitglied Chocolat Tobler A.-G., Bern;
 ferner wegen vorgerücktem Alter zwei langjährige treue Mitglieder,
 die Herren
 Professor Dr. H. Duperthuis, Lausanne und
 Th. Vogel, alt Apotheker, Zürich.

Der *heutige Mitgliederbestand* beziffert sich auf:

Ehrenmitglieder	10
Einzelmitglieder	139
Firmenmitglieder	65
Total	214

Die laufenden Geschäfte des Vorstandes wurden in zwei Sitzungen und auf dem Zirkulationswege besorgt.

Noch immer bildet die unserm Vereine übertragene Mitarbeit an der

Revision des Schweizerischen Lebensmittelbuches

seine Haupttätigkeit. Sie belastet einzelne Mitglieder in sehr erheblichem Masse. Da das Lebensmittelbuch nicht nur die Arbeitsmethoden, sondern auch Beurteilungsnormen aufzustellen hat, erwiesen sich auch im Berichtsjahre Verhandlungen mit den Interessenten als notwendig.

Ueber den Stand der Revisionsarbeiten unterbreitet uns der Sektionschef für Lebensmittelkontrolle im Schweizerischen Gesundheitsamt, Herr Professor Dr. Werder, bei dem alle Fäden zusammenlaufen, folgenden Bericht:

1. Kommission: Einleitung und allgemeiner Teil

liegen druckfertig vor.

2. Kommission: Abschnitte I und II. Milch und Milcherzeugnisse.

Fertig bearbeitet sind die Kapitel Milch, Vorzugsmilch und pasteurisierte Milch. Im Entwurf liegen vor, aber sind noch nicht bereinigt die Kapitel gegorene Milcharten, Käse, Nebenerzeugnisse der technischen Milchverarbeitung, wie Magermilch, Buttermilch, Molken und Schotte. Zu bearbeiten bleiben noch Rahm und Rahmeis, sowie Milchkonserven. Die Neubearbeitung dieser Kapitel hat sehr viel Arbeit erfordert, namentlich wegen der Neuaufnahme der Vorzugs- und der pasteurisierten Milch. Es steht zu hoffen, dass die Arbeiten dieser Kommission in 3 Sitzungen, jedenfalls vor Mitte dieses Jahres, abgeschlossen werden können.

3. Kommission: Abschnitte III, IV, V und VI. Butter, Margarine, andere feste Speisefette, Speiseöle.

Diese Abschnitte sind bereits gedruckt und seiner Zeit in den Mitteilungen publiziert worden, mussten aber noch einmal umgearbeitet und ergänzt werden. Sie können heute als fertig bearbeitet gelten. Der Abschnitt «Butter» ist von den Speisefetten weg und in den Abschnitt «Milcherzeugnisse» hinübergenommen worden.

4. Kommission: Abschnitte VII und VIII. Fleisch und Fleischwaren. Suppenpräparate, Suppen- und Speisewürzen und Würzepasten liegen druckfertig vor.

5. Kommission: Abschnitte IX, X, XI und XII. Körner- und Hülsenfrüchte, Mahlprodukte, Brot und anderes Gebäck, Presshefe und Teigwaren. Backpulver, Pudding- und Cremepulver, Kuchenmehle und Kuchenmassen. Eier und Eierkonserven. Obst und andere Früchte, Gemüse, Schwämme (essbare Pilze), Obst- und Gemüsekonserven.

Diese Abschnitte liegen im Entwurf vor, von dem aber einzelne Kapitel einer nochmaligen Lesung unterzogen und bezüglich einiger Untersuchungsmethoden überprüft werden müssen. Die Bereinigung des umfangreichen Entwurfs wird bis Mitte dieses Jahres möglich sein.

6. Kommission: Abschnitte XIII, XIV und XV. Honig und Kunsthonig. Zucker, künstliche Süsstoffe und Konditoreiwaren. Konfitüren, Gelees, Fruchtsäfte und Sirupe.

Die Arbeiten der mit der Revision dieser Abschnitte beauftragten Kommission, in der Herr Rieter durch Herrn Dr. Mohler als Vorsitzenden ersetzt worden ist, sind abgeschlossen. Neu aufgenommen wurden Pektine und Pektinpräparate, deren Herstellung nunmehr auch in der Schweiz aufgenommen worden ist. Eine Reglementierung in bezug auf die Anforderungen an solche Erzeugnisse erwies sich als unerlässlich. Zu den betreffenden Verhandlungen sind die Interessenten beigezogen worden.

7. Kommission: Abschnitte XVI, XVII und XVIII. Trinkwasser, Eis und Mineralwasser. Künstliche kohlensaure Wasser und Limonaden. Künstliche alkohol- und kohlensäurefreie Getränke.

Diese Abschnitte sind von der betreffenden Kommission fertig bearbeitet, bedürfen aber einer nochmaligen Durchsicht, was in 1—2 Sitzungen möglich sein sollte. Oeftere und lange Verhandlungen erforderten namentlich die an Mineralwasser zu stellenden Beurteilungsnormen und Bezeichnungsvorschriften. Die Limonaden sind aus diesem Zusammenhange herausgenommen und in einem besondern Abschnitt «Alkoholfreie Getränke» untergebracht worden, ebenso die bisher in einem besondern Kapitel der Verordnung behandelten künstlichen alkohol- und kohlensäurefreien Getränke und das alkoholfreie Bier, das bisher im Abschnitt Bier figurierte. Bis Mitte dieses Jahres dürften die Arbeiten der 7. Kommission ebenfalls zu Ende geführt werden können.

8. Kommission: Abschnitte XIX und XX. Kaffee, Kaffee-Ersatzmittel, Tee, Kakao, Schokolade. Gewürze und Kochsalz.

Diese Abschnitte liegen druckfertig vor.

9. Kommission: Abschnitte XXI und XXII. Wein, Süsswein, Schaumwein, Wermutwein und alkoholfreier Wein. Obstwein, Obstschaumwein, alkoholfreier Obstwein und Beerenobstwein.

Mit Ausnahme von Schaumwein, Wermutwein und Obstwein, sowie Beerenobstwein sind die Abschnitte XXI und XXII fertig behandelt. (Inzwischen hat eine weitere Sitzung dieser Kommission stattgefunden, die auch die noch fehlenden Kapitel dem Abschluss nahe brachte.) Viel Arbeit haben der Kommission die neu in das Lebensmittelbuch aufgenommenen Kellerbehandlungsmittel verursacht, mit deren Reglementierung zum Teil völliges Neuland betreten werden musste.

Der sogenannte «Alkoholfreie Wein» und der «Alkoholfreie Obstwein» sind aus diesen Abschnitten herausgenommen und da untergebracht worden, wo diese beiden Erzeugnisse ihrer Natur nach hingehören, nämlich zu den alkoholfreien Getränken und zwar unter der Bezeichnung «Unvergorener Traubensaft» bzw. «Unvergorener Kernobstsaft».

10. Kommission: Abschnitte XXIII und XXV. Bier, alkoholfreies Bier und Bierausschank. Essig, Essigersatz, Essigsprit und Essigessenz.

Die mit der Revision dieser Abschnitte beauftragte Kommission, die starke Personalveränderungen erfahren hat, legte schon vor längerer Zeit einen fertigen Entwurf vor. Der Abschnitt «Essig», bearbeitet durch Herrn Kantschemiker Dr. Müller, lehnte sich im allgemeinen an die bisher bestehenden bewährten Vorschriften an. Die Revision des Abschnittes «Bier» erfolgte unter der kundigen Leitung von Herrn Dr. Kutter, Vizedirektor der Versuchsanstalt des schweiz. Brauerverbandes. Die Arbeit der Kommission war damit beendet.

Eine vom Verband schweiz. Essigfabrikanten verlangte Änderung der Lebensmittelverordnung im Sinne der Aufnahme eines Verbotes der Abgabe von Essigessenz zu direkten Genusszwecken und ebenfalls an das Gesundheitsamt gerichtete Gegeneingaben der Essigessenzfabrikanten machten Verhandlungen mit den betreffenden Interessenten notwendig, die, weil es sich um Änderungen der Verordnung handelte, vom Gesundheitsamt geführt wurden, ebenso Verhandlungen mit Vertretern der Citronenessig-Industrie, an deren Erzeugnisse nun präzisere Anforderungen gestellt werden können als bisher.

11. Kommission: Abschnitt XXIV. Spirituosen (Rohspiritus, Branntwein, Liqueur und Bitter).

Dieser Abschnitt liegt infolge Verhinderung eines massgebenden Kommissionsmitgliedes noch etwas zurück, dürfte aber bis Mitte dieses Jahres ebenfalls fertig beraten sein. Die wesentlichste Neuerung an diesem Abschnitt wäre die Aufnahme genauer und einheitlicher Vorschriften für die Ausführung der Degustationsprobe, über die sich die Kommission aber, unter Zuzug von Fachleuten aus der Spirituosenbranche, noch einigen muss. Zu berücksichtigen werden ferner sein die Anforderungen, die die Alkoholver-

waltung an die ihr zur Abnahme angebotenen gebrannten Wasser stellt, und hinter welche das Lebensmittelbuch bezw. die Lebensmittelverordnung nicht zurückgehen darf.

12. Kommission: Abschnitte XXVI, XXVII und XXXIII. Farben für Lebensmittel. Konservierungsmittel für Lebensmittel. Mal- und Anstrichfarben.

Der Abschnitt «Farben für Lebensmittel», eine sehr schwierig zu bearbeitende Materie, ist unter Zuzug eines Spezialisten in Angriff genommen worden. Ein Entwurf für die anorganischen und die künstlichen Farbstoffe liegt vor.

Der Abschnitt «Konservierungsmittel», bei dessen Neufassung sich die Kommission auf die Arbeiten von Herrn Dr. von Fellenberg unter Mitwirkung von Herrn Dr. Krauze stützen konnte, liegt druckfertig vor, ebenso das Kapitel «Mal- und Anstrichfarben».

13. Kommission: Abschnitte XXVIII, XXIX, XXX und XXXI. Geschirre, Gefäße und Geräte für Lebensmittel. Umhüllungs- und Packmaterial für Lebensmittel. Garne, Gespinste und Gewebe zu Bekleidungsgegenständen, Kleidungsstücke und für solche Gegenstände dienende Farben.

Diese Abschnitte sind fertig bearbeitet und druckreif.

14. Kommission: Abschnitte XXXII, XXXIV und XXXV. Spielwaren. Diverse Gegenstände. Petroleum und Benzin.

An dem von der betreffenden Kommission in zweiter Lesung beratenen Entwurf sind nur noch einzelne, geringfügige Abänderungen und Ergänzungen anzubringen. Die Arbeit der Kommission kann als abgeschlossen gelten.

Hoffen wir, dass der Optimismus Professor Werders in Erfüllung gehe und wir Ihnen im nächsten Jahresbericht den Abschluss der Revisionsarbeiten melden können.

Sie haben in grosszügiger Weise durch Ihren Beschluss an der letzten Jahresversammlung Herrn Professor Nussberger in Sent den Auftrag erteilt, die Umrechnung von Analysen der schweizerischen Mineralquellen, soweit exakte Daten erhältlich sind, nach den internationalen Vereinbarungen vorzunehmen als Grundstock für ein schweizerisches Mineralquellenbuch. Herr Professor Nussberger hat die Arbeit nach Möglichkeit gefördert. Er berichtet darüber folgendes:

Die Einsammlung des vorhandenen Analysenmaterials war eine etwas umständliche Arbeit, weil die Resultate früherer Analysen im Original vielfach nicht mehr vorhanden waren, und dann erst nach umständlichem Briefwechsel zuverlässige Angaben, auf die sich die Neuberechnung stützen konnte, erhalten wurden. Bis jetzt sind die Analysenzahlen von 107 Mineralwassern in die einheitliche Darstellungsform, die den Vorschriften der Internationalen Gesellschaft für medizinische Hydrologie entspricht, umgerech-

net. Analysen einiger weiterer Quellen sind zur Zeit im Gang. Es wird möglich sein, die ganze Arbeit in kurzer Zeit zu Ende zu führen.

Für jede einzelne Mineralquelle sind die bestimmten Werte in eine Tabelle zusammengestellt. Die Zahlen für die Mineralbestandteile und Gase sind in 4 verschiedenen Konzentrationsangaben berechnet. Anschliessend daran folgen die physikalischen Werte (spez. Gewicht, Temperatur, Millimolsumme der Ionen und aller Bestandteile, Radioaktivität, elektrische Leitfähigkeit, osmotischer Druck, Wasserstoffionenkonzentration), soweit solche erhältlich waren. Aus all diesen Zahlen ist ohne weiteres der chemische und der physikalische Charakter eines Wassers und seine Zugehörigkeit zu einem oder mehreren der verschiedenen Mineralwassertypen ersichtlich.

Unter der umsichtigen Leitung von Herrn Professor Dr. Fichter-Basel entfaltet der Verband der Schweizerischen Chemischen Gesellschaften (Conseil de la Chimie Suisse) eine grösstenteils im Stillen vor sich gehende, aber umso verdienstvollere Tätigkeit zur Pflege der internationalen Beziehungen der Schweiz auf chemischem Gebiete. Der Bericht des Vorsitzenden an die Schweiz-Naturforschende Gesellschaft gibt hierüber näheren Aufschluss.

Professor Fichter beteiligte sich als Vortragender an den Arbeiten der neugegründeten Sommeruniversität in Santander (Spanien), die sich auch mit Vorbereitungen für den, wie Sie wissen, der politischen Verhältnisse wegen um zwei Jahre hinausgeschobenen IX. Internationalen Kongress für reine und angewandte Chemie in Madrid befasste. Dieser Kongress fand vom 5. bis 11. April statt an Stelle der früher in Aussicht genommenen Woche vom 10. bis 17. Juni 1934. Gleichzeitig tagte in Madrid die XI. Conférence de l'Union internationale de Chimie, die, wie Ihnen bekannt ist, für 1936 die Schweiz als Versammlungsort erkoren hat. Die vom Verband Schweizerischer Chemischer Gesellschaften für 1936 gewählten Sekretäre Tschumi-Lausanne und Waser-Zürich nahmen am Madrider-Kongress teil zu Informationszwecken und als Delegierte des Conseil de la Chimie Suisse und damit auch unseres Vereins. Dr. Tschumi besuchte ferner den vom 26. bis 31. März 1934 in Paris abgehaltenen III. Internationalen Technischen und Chemischen Kongress der Landwirtschaftlichen Industrien. Er wird als Sekretär des Conseil unter Traktandum 5 eingehenderen Bericht erstatten.

Leider war es nicht möglich, einen Delegierten an die Hauptversammlung des Vereins Deutscher Lebensmittelchemiker, die Ende letzter Woche in Würzburg stattfand, zu entsenden.

Zum Schlusse habe ich die angenehme Pflicht zu erfüllen, den herzlichsten Dank unserm Kollegen Violier, Herrn Professor Fichter und den andern Herren des Basler-Komitees für die grosse Arbeit der Vorbereitungen auszusprechen, sowie den Herren Professoren Edlbacher, Stoll und Rupe für die liebenswürdige Bereitwilligkeit, unsere Tagung durch ihre wissenschaftlichen Darbietungen zu bereichern.

Hiemit erkläre ich die 46. Jahresversammlung für eröffnet.

Hierauf gratuliert der Präsident Prof. Fichter-Basel zu den verschiedenen Ehrungen, die ihm in letzter Zeit zu Teil wurden, nämlich zur Ernennung zum korrespondierenden Mitglied der Akademie der Wissenschaften in Madrid und zum Ehrenmitglied der Société chimique de France, womit die Verleihung der Lavoisier-Medaille verknüpft ist.

Vereinskassier *L. Tschumi* erstattet den **Kassabericht** und erhält auf Antrag der beiden Rechnungsrevisoren *von Fellenberg* und *Meyer* unter bester Verdankung Décharge.

Für das neue Rechnungsjahr werden, da Th. von Fellenberg demissioniert, *L. Meyer* und *J. Ruffy* zu Revisoren gewählt.

A. Evéquoz berichtet hierauf über die Tätigkeit der Schweizerischen Milchkommission im abgelaufenen Jahre:

Commission suisse du lait.

La Commission suisse du lait avec laquelle notre société collabore depuis 12 ans, a travaillé durant le dernier exercice conformément au programme établi lors de sa création, avec but primordial, le redressement et l'amélioration de l'industrie laitière suisse fortement atteinte elle aussi, par la crise qui sévit dans le monde entier et, dont actuellement encore on ne peut envisager la fin.

Beaucoup d'efforts ont été consentis jusqu'à présent, de nombreux millions sont sortis des caisses de la Confédération, de celles des cantons et des grandes associations laitières, pour soutenir la grande industrie nationale et lui éviter la culbute. Hélas, il faut le reconnaître; non seulement il n'y a pas eu amélioration de la situation mais, bien au contraire, celle-ci s'est encore aggravée, par le fait de la rupture toujours plus accentuée entre la production et la consommation du lait et de ses produits. Pour ce qui nous concerne, en pourrait-il être autrement puisque, le nombre des vaches qui était de 800 000 en 1931 a passé à celui de 913 000 en 1933. En regard de cette augmentation du nombre des vaches fournissant une quantité plus forte de lait, l'exportation est en recul de 50% environ pour le lait et les produits qui en dérivent.

Surproduction et mévente, voilà les deux maux dont nous sommes affligés.

En présence de ces faits sans doute attristants, faut-il perdre courage et laisser aller les choses sans plus y vouer l'attention de jusqu'à présent? Non pas! Le découragement est mauvais conseiller et, au reste il n'est pas dans le tempérament du peuple suisse.

Au contraire, il faut tendre par tous les moyens à relever les énergies; il faut regarder le problème avec ses difficultés en face et chercher des voies nouvelles pour les résoudre par nos propres forces sans compter sur le voisin.

C'est dans ces sentiments que la Commission suisse du lait, soucieuse de remplir au mieux les tâches qu'elle s'est fixée, a continué son travail durant le dernier exercice.

Le Comité de la Commission a tenu 3 séances pour la liquidation des affaires courantes en rapport avec la question financière toujours à l'ordre du jour, la publication d'une nouvelle édition française de «l'Etable du bétail», les essais d'affouragement des vaches laitières avec la poudre de lait, le projet d'élaboration d'un règlement de livraison de lait uniforme pour toute la suisse, la position à prendre vis-à-vis de la nouvelle liste internationale des fromages, les relations avec la Fédération internationale de laiterie, le Congrès international de laiterie à Rome du 30 avril au 6 mai 1934, auquel prendra part un délégué.

Les Commissions spéciales, tout au moins certaines d'entr'elles, ont fait preuve d'activité et d'initiative louables. Telle que se présente la situation, c'est sans contredit la Commission de propagande et, surtout son bureau qui doit attirer notre attention. Sous la direction experte et habile du Dr. Flückiger, le bureau de propagande a fourni une somme de travail qui mérite d'être relevée ici.

Puisque les conditions internationales ne nous permettent plus d'exporter le trop plein de notre production laitière, nous devons chercher une compensation dans une consommation toujours plus grande à l'intérieur du pays. Ce but ne saurait être atteint sans une propagande bien menée, intensifiée et continue.

Consommons plus de lait, plus de fromage, plus de beurre et, nous arriverons à combler à peu près, le vide laissé par le déficit d'exportation.

L'effort accompli par le bureau de propagande a été le suivant: Propagande par le film, service de prêt de clichés diapositifs, semaines de propagande en faveur du fromage, distribution du lait dans les écoles, plages, places de fête, grandes manœuvres, service de presse, réclames, articles, affiches, rien n'a été négligé. D'heureux résultats ont été acquis, qui doivent nous engager à aller de l'avant. Déjà la besogne qui incombe au personnel actuel du bureau de propagande devient trop lourde et il va falloir songer à utiliser les services d'un propagandiste spécial pour la suisse romande.

La Commission spéciale pour l'amélioration du ravitaillement en lait de consommation s'est occupée de la mise au point du règlement uniforme pour les concours institués à cet effet, concours dont l'opportunité ne peut être mise en doute puisqu'ils ont pour effet d'encourager la production de lait de qualité. Le nombre des producteurs ayant pris aux concours, s'est élevé à 1315 répartis en 10 centrales laitières. Le mode de procéder est le suivant: Des échantillons de lait sont prélevés pour analyse au moins une fois par mois et appréciés selon une échelle de points allant de 5 comme maximum à 1 comme minimum. L'appréciation porte sur: l'étable et le service d'étable, l'entretien des animaux, les récipients à

lait, l'odeur et le goût du lait frais et cuit, les impuretés, les leucocytes, l'acidification du lait en 24 heures à la température de 18—20 degrés C., la teneur en matière grasse, la teneur en bactéries. Pour ce dernier facteur, la note maximum est atteinte jusqu'à 10000 bactéries par cm³, la note 1 pour plus de 200000 par cm³. Au moyen de ces concours qui demandent un plus grand développement, de bons résultats ont été acquis et il y a lieu d'en attendre de meilleurs encore. Lorsque le producteur aura compris l'influence de bon entretien de l'étable sur la qualité du lait, la relation étroite entre la propreté du lait et le nombre des bactéries dont dépend sa plus ou moins bonne conservation, un grand pas aura été fait tant au point de vue de l'hygiène qu'à celui de la technique.

La Commission spéciale pour le contrôle officiel du lait et de ses dérivés, ne s'est pas réunie durant le dernier exercice parce que non reconstituée depuis la démission comme président, du Dr. v. Weber. La tâche qui lui était dévolue sera reprise sous la présidence du Dr. Philippe et le concours actif du Dr. Wiss, nouveau membre de cette commission.

La Commission spéciale pour la technique laitière s'est occupée des procédés de détermination de la teneur en graisse de la crème, de l'emploi des fourrages ensillés et de son influence sur la qualité du beurre, de la température la plus favorable à la conservation du beurre, de la production des laits à coagulation lente.

D'après les recherches faites jusqu'à ce jour, il paraît résulter que l'emploi des fourrages ensillés est de nature à nuire à la bonne qualité du beurre.

La détermination de la matière grasse dans la crème a été mise au point par la station fédérale du Liebefeld. Des essais pratiqués dans cet établissement, il ressort que la méthode butyrométrique donne des résultats exacts à condition toutefois de prendre la précaution d'agiter fortement le mélange d'alcool amylique et de crème avant d'ajouter l'acide sulfurique.

Si la méthode butyrométrique donne de bons résultats lorsqu'il s'agit du dosage de la matière grasse dans la crème, il n'en est plus de même, toujours d'après le Liebefeld, lorsque l'on se trouve en présence du lait écrémé. Les résultats obtenus sont trop faibles avec de si petites quantités de graisse et, c'est à la méthode de Gottlieb-Röse qu'il faut avoir recours. Si chaque opérateur tient compte de ces remarques, les plaintes formulées à l'égard des différences dans les résultats d'analyse des différents laboratoires tomberont d'elles-mêmes.

La Commission spéciale des relations internationales a repris de vieilles questions déjà mises en discussion; je veux parler de la convention des fromages et de la création d'une organisation internationale de production et d'écoulement des produits laitiers.

La Convention des fromages qui, à un moment donné paraissait être mise au point, est à l'heure actuelle, lettre morte. La signature de cer-

tains gouvernements qui y avaient adhéré fait défaut, chaque pays reste donc sur ses positions. On peut dès lors se demander à quoi servent les conférences, les discussions, les accords entre délégués des différents pays, pour arriver à une telle solution.

Des démarches ont été entreprises tendant à l'élaboration d'une nouvelle convention. Qu'en sortira-t-il? Si c'est quelque chose de positif, ce ne sera en tout cas pas pour demain. La commission toujours en rapport avec le bureau permanent de la Fédération internationale de laiterie par l'intermédiaire du Dr. Burri, a pris connaissance des diverses résolutions adoptées lors de la 2^{me} séance tenue à Milan en 1933 et traitant du marquage du beurre, de l'unification des minimas de graisse pour les différentes sortes de fromages, des méthodes d'analyse des laits condensés, de la production du lait hygiénique.

La Commission internationale du lait condensé a terminé son travail. Les méthodes d'analyse sont unifiées et les conclusions qui en découlent établies. Il ne reste plus au bureau de la fédération de préparer une convention internationale sur la matière et à la faire signer ensuite par les pouvoirs publics. Comme on peut le constater par cet exposé, beaucoup de questions restent encore à l'ordre du jour et attendent leur solution définitive. Du train dont vont les choses au point de vue international, il passera encore beaucoup d'eau sous les ponts de la ville qui nous reçoit si aimablement, avant que tout soit à point et que satisfaction soit donnée à chacun.

Le budget pour le dernier exercice s'établit comme suit:

Recettes	frs. 85 191.24
Dépenses	» 89 938.—
dont frs. 79 787.— pour la propagande.	

La différence, passif, est donc de frs. 4746.76.

L. Tschumi referiert über die Verhandlungen des **Conseil de la Chimie suisse** (siehe **Helvetica Chimica Acta**, Volumen XVII Fasciculus Primus).

Auf Einladung von Kantonschemiker Vogel soll die nächste Jahresversammlung in Glarus stattfinden, was allgemeine Zustimmung findet.

Ernennung von Ehrenmitgliedern.

Der Vorstand beantragt, Herrn Professor Dr. *Robert Burri*-Bern in Anerkennung seiner Verdienste um die milchwirtschaftliche Bakteriologie und Herrn Professor Dr. *Georg Wiegner*-Zürich in Würdigung seiner Verdienste um die Förderung der Agrikulturchemie, beide für ihre langjährige Mitarbeit an den wissenschaftlichen Verhandlungen unserer Vereinigung, zu Ehrenmitgliedern zu ernennen. Diesem Antrag wird freudig zugestimmt.

Zum Schluss des geschäftlichen Teiles lässt der Präsident die prächtige von der «Ciba» anlässlich ihres 50-jährigen Jubiläums herausgegebene Festschrift zirkulieren.

Es folgen nun die wissenschaftlichen Mitteilungen. Als Erster genügt *R. Viollier-Basel* einer Ehrenpflicht, indem er einen *kurzen Rückblick auf die hauptsächlichsten Publikationen aus der Basler-Tätigkeit von Prof. Kreis* gibt:

Kurzer Rückblick auf die hauptsächlichsten Publikationen aus der Basler-Tätigkeit von Prof. Dr. Hans Kreis.

Nach einem vollen Drittelpjahrhundert hält heute unser Verein wieder einmal seine Jahresversammlung an der nordwestlichen Landesgrenze ab und für die Basler Mitglieder ist es eine Ehre und eine Freude, ihre Schweizer Kollegen an den Ufern des Rheins willkommen zu heissen. Dieses Ereignis kann aber nicht begangen werden ohne des Mannes zu gedenken, der am Anfang des Jahrhunderts die Teilnehmer an der ersten Basler Versammlung empfangen hatte und der heute sich gewiss mit uns über die blühende Entwicklung des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker freuen würde, hätte nicht ein grausames Geschick einem wohlverdienten, ruhigen und noch viel versprechenden Lebensabend ein so jähes Ende bereitet.

Es ist darum für seinen Nachfolger eine Ehrenpflicht, am Anfang dieser Tagung dem Andenken des vortrefflichen Kollegen und Meisters, des langjährigen Mitglieds und Ehrenmitglieds unseres Vereins, diese kurzen Be trachtungen zu widmen.

Vor zwei Jahren hat unser verehrter Präsident, an der Jahresversammlung in Chur, Leben und Verdienste von Prof. Dr. Hans Kreis in einer Denkrede geschildert, deren sich alle damals Anwesenden erinnern. Heute möchte ich versuchen, aus der Liste seiner wissenschaftlichen Publikationen, die als Anhang meines Nachrufes in den Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft 1932 veröffentlicht worden ist, diejenigen Arbeiten herauszugreifen, die seine Forscherlaufbahn in den vier Jahrzehnten seines Wirkens in Basel zu charakterisieren vermögen.

Wiederholt wurde schon früher hervorgehoben, dass Prof. Kreis als Autorität auf dem Gebiete der Fettchemie galt; und wie dieses spezielle Fach von ihm stets mit Vorliebe gepflegt wurde, bezeugt die Zahl seiner betreffenden Publikationen: ein ganzes Drittel der vorhin erwähnten Liste bezieht sich nämlich auf Fragen der Chemie der Fette.

Schon in den ersten Jahren seiner amtlichen Tätigkeit befasste sich der junge Basler Kantons-Chemiker hauptsächlich mit Problemen der Fettanalyse. Seine ersten Arbeiten unter dem Titel «Ueber Butteruntersuchungen» (1892/93 und 1898) behandelten die schon in Chur in Angriff genommene Frage der im Butterfett vorkommenden flüchtigen Säuren und führten ihn zu kritischen Studien über die Reichert-Meissl'sche Zahl. Er beobachtete die Schwankungen im Gehalt des Butterfettes an flüchtigen Säuren, warnte vor einer engen Interpretation der Resultate ihrer quantitativen Bestimmung, oder wie er selbst sagt «bekämpfte das Dogma der Konstanz der Reichert-Meissl'schen Zahl». Seiner Sorge, die Methode trotz-

dem immer zu verbessern, verdanken wir zwei Abhandlungen über Modifikationen derselben. Die letzte dieser Publikationen (aus dem Jahre 1911) lieferte die Grundlagen für die Vorschrift zur Bestimmung der Reichert-Meissl'schen Zahl unseres Lebensmittelbuches.

Die konstatierte Unzulänglichkeit der sogenannten Kennzahlen der Fettanalyse für eine rasche Entscheidung über die Reinheit eines Fettes oder eines Oels hat wahrscheinlich eine andere Richtung seiner Arbeiten in den Jahren 1899—1905 bestimmt. Seine Aufmerksamkeit galt dann den qualitativen Methoden der Fettuntersuchung und ganz besonders den sogenannten Farbenreaktionen. — Aus dieser Zeit stammen zwar auch verschiedene Arbeiten über den Nachweis von Cholesterin und Phytosterin in Fetten, über die Verseifungsgeschwindigkeit einiger Fette, über Jodzahlbestimmungen sowie eine Reihe von Abhandlungen über Fettsäureglyceride (diese letzten gemeinsam mit A. Hafner). Es sind aber die Publikationen «über neue Farbenreaktionen fetter Oele», die dem Namen Kreis eine dauernde Anerkennung gesichert haben.

Mit kritischem Sinne erkannte er die Nachteile, sowie die Vorzüge der Farbenreaktionen, verstand es aber, sie so zu bemeistern, dass sie in seinen Händen zu einem wesentlichen ja sogar unentbehrlichen Faktor für die Beurteilung der Fette wurden. Die vorzüglichen Dienste, welche diese rasche Prüfungsmethode besonders bei der Untersuchung der Oele, wie sie von der Lebensmittelkontrolle gefordert wird, leisten kann, veranlassten ihn, sämtliche damals bekannte Farbenreaktionen nachzuprüfen. Dabei begnügte er sich nicht mit der praktischen Ausführung der oft zufällig gefundenen und empirisch wiedergegebenen Versuchsanordnung, sondern nahm sich vor, die Reaktionen selbst wissenschaftlich zu ergründen und aufzuklären. Er war dazu besonders befähigt durch die umfassende Kenntnis der organischen Chemie, die er sich während seiner Studien- und Assistenzzeit bei seinem ausgezeichneten Lehrer Viktor Meyer, sowie seiner sechsjährigen Praxis in der Badischen Anilin- und Soda-fabrik, erworben hatte.

Die genaue Erforschung der theoretischen Grundlagen der bereits bekannten Reaktionen und die Erkenntnis wichtiger Zusammenhänge führten ihn zur Auffindung neuer Reaktionen und zu neuen Feststellungen. Einige der von ihm vorgeschlagenen neuen Methoden oder Modifikationen sind in einzelnen Handbüchern als Reaktionen nach Kreis angeführt. So wird in dem Laboratoriumsbuch von Beythien wiederholt unter der Bezeichnung «Kreis'sche Reaktion» auf Pflanzenöle, auf Olivenöl oder auf Aprikosenkernöl seine Modifikation der Bellier's Reaktion angegeben, in welcher er die Resorcin-Benzollösung durch eine ätherische Phloroglucinlösung ersetzt. — Für die IV. Auflage des Schweizerischen Lebensmittelbuches ist eine Reaktion auf Sesamöl nach Kreis aufgenommen worden, die auf einer 1903 veröffentlichten Abänderung einer im Jahre 1863 von Hauchecorne angegebenen Prüfungsvorschrift zum Nachweis von Verfälschungen des Olivenöles beruht und, wie später erkannt wurde, dem Sesamin zuzuschreiben ist.

Die Kreis-Reaktion par excellence ist aber die Verdorbenheitsreaktion, die er zum ersten Male im Jahre 1899 in einer vorläufigen Mitteilung mit dem Titel «Zur Kenntnis der Bishop'schen Sesamöl-Reaktion» (Chem. Zeitung, 23, 802) angegeben hat. In den darauffolgenden, schon erwähnten Abhandlungen «Ueber neue Farbenreaktionen fetter Oele» (Chem. Zeitung, 1902 und 1905) sowie in einem Aufsatz «Zur Kenntnis des Sesamöls» (ibid., 1903) wird das Wesen dieser Reaktion näher besprochen und es ist sukzessiv von einer Bishop-Kreis'schen und von einer Kreis'schen Reaktion die Rede, bis die definitive Methodik sich erkennen lässt, wie sie in der Vorschrift unseres Lebensmittelbuches niedergelegt ist. Es ist besonders interessant, die Reihe der Ueberlegungen und Versuche zu verfolgen, die zu den verschiedenen Varianten der Verdorbenheitsreaktion geführt haben. Prof. Kreis hat sie in einem Vortrag zusammengefasst, den er in einer Sitzung der Basler Naturforschenden Gesellschaft im März 1903 hielt und der in den Verhandlungen dieser Gesellschaft veröffentlicht worden ist.

Der Chemismus der Kreis-Reaktion ist vor einigen Jahren das Thema eines Vortrags unseres Kollegen Dr. Pritzker anlässlich einer Jahresversammlung des Vereins gewesen, so dass ich darüber nicht näher einzutreten brauche. Ich möchte nur auch an dieser Stelle erwähnen, dass schon in seinen ersten Publikationen Prof. Kreis den Standpunkt vertrat, dass die Substanz, welche sich beim Belichten der Fette bildet und die Reaktion der verdorbenen Fette verursacht, von aldehydarter Natur sein konnte, was durch die Arbeiten von Wilmer C. Powick vollauf bestätigt wurde.

Dass mit der Entdeckung der Verdorbenheitsreaktion eine äusserst wertvolle und fruchtbringende Arbeit geleistet worden ist, beweist die grosse Anzahl der Arbeiten, die sie veranlasst hat. Prof. Kreis verfolgte diese Publikationen mit grossem Interesse und es ist sehr zu bedauern, dass es ihm nicht vergönnt war, die sinnreichen Vervollkommenungen und die entscheidende Anerkennung zu erleben, die seine Reaktion in den schönen Arbeiten von Prof. Täufel letzthin erfahren hat.

Auch was die Erforschung des Sesamöls anbetrifft, konnten die Arbeiten von Prof. Kreis als Grundlage für spätere wissenschaftliche Fortschritte dienen. Von der Feststellung ausgehend, das sogenannte «rote Oel» des Sesamöles (der Träger der Baudoin'schen Furfurol-Reaktion), spielt bei der Bishop-Kreis'schen Reaktion die gleiche Rolle, wie die Phenole Resorcin und Phloroglucin bei der eigentlichen Kreis'schen Reaktion, sprach er die Vermutung aus, dass das «rote Oel» phenolartiger Natur sei. Diese Vermutung konnte er auch durch Versuche bestätigen und brachte für diesen noch nicht bekannten Bestandteil des Sesamöls den Namen «Sesamol» in Vorschlag. Vier Jahre später gelang es zwei italienischen Forschern, Malagnini und Armanni, das Sesamol zu isolieren und seine Formel anzugeben.

Dieser regen Farbenreaktionenperiode folgte nach einem kurzen Unterbruch in der Fettforschung die Zeit der Arbeiten über die fraktionierte Fäl-

lung. Schon im Jahre 1895 hatte er eine Methode zum Nachweis von Arachisöl ausgearbeitet, die als Modifikation des Renard'schen Verfahrens publiziert wurde und in einer Fällung der Fettsäuren durch Bleiacetat in alkoholischer Lösung, und nachfolgender Trennung der sogenannten Arachinsäure besteht. Die Methode ist in das Lebensmittelbuch aufgenommen worden.

Im Jahre 1912 entstand aus einer mit E. Roth ausgeführten Arbeit über gehärtete Arachisöle eine neue Arbeitsweise, bei welcher die Trennung der damals als Arachinsäure bezeichneten festen Fettsäuren durch einmalige, fraktionierte Fällung mit ungenügenden Mengen Bleiacetat erreicht wird. Diese Methode der fraktionierten Fällung von Fettsäuregemischen, die bis dahin in der analytischen Praxis des Lebensmittelchemikers keine beachtenswerte Anerkennung gefunden hatte, erwies sich als brauchbar für die Erkennung anderer Oele und wurde mit E. Roth zum Nachweis von Rüböl, ziemlich später (1927) mit O. Wolf zum Nachweis von Sojabohnenöl, ausgebildet.

Neben diesen bedeutenden Hauptleistungen auf dem Gebiete der Fettchemie hat sich Prof. Kreis in verschiedenen anderen Gebieten der Lebensmitteluntersuchung erfolgreich betätigt. Die Weinanalyse z. B. ist von ihm stark gefördert worden, nicht nur durch die Forschungsarbeiten, die er teilweise gemeinsam mit unserem grossen Weinchemiker, Prof. Baragiola, publizierte, sondern auch durch seinen anregenden Einfluss als Mitglied und Vorsitzender der Kommission für die schweizerische Weinstatistik. Er selbst hat wertvolle Beiträge zu dieser Statistik geliefert, die in den Protokollen der Jahresversammlung veröffentlicht wurden, in welchen er seine klaren und inhaltsreichen Referate hielt.

Von der Achtung seiner Fachgenossen dazu berufen, musste Prof. Kreis oft als Vorsitzender von verschiedenen anderen Spezialkommissionen über deren Arbeiten vor dem Verein berichten. Demnach sind unter seinen Publikationen zwei derartige Referate von besonderer Bedeutung erwähnt: das erste aus dem Jahre 1896, über die Verwendung von Farbstoffen bei der Herstellung von Nahrungs- und Genussmitteln und das zweite aus dem Jahre 1914 betreffend die Untersuchung von Bodenbehandlungspräparaten etc.

Ueber seine eigenen Arbeiten hat er auch in den Jahresversammlungen unseres Vereins Vorträge gehalten, die oft in extenso wiedergegeben wurden. Unter diesen Publikationen sind besonders zu erwähnen: «Beitrag zur Untersuchung der Trinkbranntweine» (1907), «Ueber Wurstuntersuchungen» (1908) und «Ueber Versuche zur Stärkebestimmung in Tafelsenf» (1910).

Die Vielseitigkeit seiner Produktion war durch den Beruf bestimmt, den er sich gewählt hatte. Als amtlicher Lebensmittelchemiker, der sich immer mehr mit der gesetzlich geregelten Kontrolle abgeben musste, verfügte er nicht über die nötige Zeit, um langwierige und umfassende Arbeiten allein durchzuführen. Dafür aber hatte er das Bedürfnis, in allen verschiedenen Gebieten seiner Betätigung genau und sicher orientiert zu sein. Kam

eine neue Methode heraus, die ihm für die Praxis geeignet erschien, so wollte er sie sofort ausprobieren. Dabei erkannte er mit scharfem Blick die eventuellen kleinen Mängel und die möglichen Verbesserungen und mit praktischem Sinne fand er bald die nötigen Abänderungen der Apparatur oder der Methode. So sind zahlreiche kürzere Publikationen entstanden, die den Zweck hatten, die Kollegen mit praktisch erprobten Neuerungen bekannt zu machen, deren Wert dadurch bestätigt wurde, dass sie in viele Laboratorien mit Erfolg eingeführt wurden und in zahlreichen Fällen in das Lebensmittelbuch Aufnahme fanden. Ich glaube auf die Aufzählung der einzelnen Arbeiten verzichten zu dürfen und erlaube mir auf die eingangs erwähnte Liste zu verweisen.

Eine Würdigung der Veröffentlichungen von Prof. Kreis wäre nicht vollständig, wenn sie seine Jahresberichte nicht berücksichtigte, die sich durch ihre klare und interessante Wiedergabe von originellen und wertvollen Feststellungen kennzeichnen. Diese Berichte, die regelmässig in den grossen ausländischen Fachzeitschriften rezensiert und exzipiert wurden, enthalten oft, in der bescheidenen Form der amtlichen Berichterstattung, Versuchsergebnisse, Beobachtungen und Ueberlegungen, aus welchen sich breitere und mehr Aufsehen erregende Aufsätze hätten herausarbeiten lassen können. Damit hat er uns nicht nur ein Bild seines verdienstvollen Wirkens gegeben, sondern auch seines schlichten Wesens, seiner gewissenhaften Berufsauffassung und seiner abgeklärten wissenschaftlichen Hingabe.

Nach einer Pause, in welcher Erfrischungen geboten werden, welche allgemeinen Zuspruch finden, hält *S. Edlbacher*-Basel einen tiefgründigen Vortrag über:

Die Chemie der Wachstumsvorgänge.

(Autoreferat.)

Die mannigfaltigen Aeusserungen des Wachstums werden auf ihre chemischen Begleiterscheinungen bezw. Ursachen zurückzuführen getrachtet. Es wird zunächst gezeigt, dass der Umbau der Zellkernsubstanz als unbedingt notwendiges Wachstums-Phänomen zu bezeichnen ist. Das Kerneiweiss und die Nucleinsäuren werden bei Wachstumsvorgängen im stärksten Masse beansprucht. Neben diesen ganz allgemeinen Zelleistungen ist der Wachstumsvorgang durch eine Reihe von Auslösungsmechanismen beeinflusst. Vitamine und Hormone sowie sogenannte Organisatoren d. h. Substanzen noch undefinierbarer Natur spielen dabei eine eminente Rolle. Durch die Untersuchungen der letzten Jahre konnte gezeigt werden, dass neben dem Vorgang der Zellteilung auch der Zellstreckung stattfindet. Diese besonders in den pflanzlichen Zellen beobachteten Vorgänge werden durch sogenannte Auxine ausgelöst, und es besteht insofern ein Unterschied zwischen tierischem und pflanzlichem Wachstum, indem die Auxine nur für die pflanzliche Zellstreckung in Betracht kommen. Es ist ferner zu unterscheiden zwischen normalem Wachstum und malignem Wachstum, wie es beim

Krebs etc. auftritt. Bei diesen malignen Vorgängen sind bestimmte chemische Umsetzungen gegeben, wie Glykolyse und Abbau der Zellkernsubstanz besonders gesteigert, und aus diesen Forschungen heraus ergeben sich Möglichkeiten, das Krebsproblem von einer neuen Seite aus zu behandeln.

Als letzter Redner spricht *H. Rupe*-Basel:

**Ueber die gravimetrische Bestimmung der Salpetersäure.
Die Analyse technischer Düngsalze mit α -Dinaphthomethylamin.**

Nach analytischen Versuchen von Fr. v. KONEK, Universität Budapest.

Zur gravimetrischen quantitativen Bestimmung der Salpetersäure bedient man sich zur Zeit fast ausschliesslich des *Nitrons* von *Busch*¹⁾, das in der analytischen Praxis weitgehend Eingang gefunden hat. Indessen ist das Nitron-Nitrat in Wasser nicht vollkommen unlöslich, so dass das Auswaschen des Niederschlages von Nitron-Nitrat mit nicht unerheblichen Verlusten verbunden ist. *Busch* empfiehlt deshalb in seiner Originalabhandlung die Fällung des Nitron-Salzes durch Eiskühlung zu vervollständigen und zum Auswaschen der Niederschläge höchstens 10—12 cm³ zu verwenden. *L. W. Winkler*²⁾ dagegen trachtet die Löslichkeitsverluste dadurch zu umgehen, dass er zum Auswaschen der Fällungen bei gewöhnlicher Temperatur Wasser anwendet, das mit Nitron-Nitrat gesättigt ist.

Vor elf Jahren fanden *Rupe* und *Becherer*³⁾, dass bei der katalytischen Hydrierung des α -Napthonitrils neben der primären auch die sekundäre Base das α -Dinaphthomethylamin entsteht, welches ein Nitrat liefert, das eine aussergewöhnliche Schwerlöslichkeit in Wasser besitzt.

Es ist bekannt, dass z. B. *Dibenzylamin* ein recht schwer lösliches Nitrat gibt⁴⁾. Es scheint überhaupt, dass symmetrisch gebaute sekundäre Amine häufig schwerlösliche salpetersaure Salze bilden. So zeigten z. B. *Rupe* und *Bernstein*⁵⁾, dass das *m-Bromdibenzylamin* sich durch ein schwerlösliches Nitrat auszeichnet, nach einer Privatmitteilung von *H. Rupe* und *Bohny* gibt auch das *Dicamphomethylamin* ein schwerlösliches Nitrat (noch unveröffentlichte Arbeit).

Bis jetzt ist das neue Reagenz, das α -Dinaphthomethylamin, wie es scheint, noch nicht in der analytischen Praxis benutzt worden, wenn gleich *Treadwell* in der letzten Auflage seines bekannten Lehrbuches von 1930 seine Anwendung empfiehlt.

Wir haben uns nun bei Analysen technischer Nitraten mit Erfolg des Dinaphthomethylamin bedient. Vorauszuschicken ist hier, dass mit dieser Base nicht in salzsaurer Lösung gearbeitet werden kann, weil auch ihr Chlorhydrat in Wasser sehr schwer löslich ist; dagegen sind die Salze mit Schwefelsäure und Phosphorsäure und ebenso mit Essigsäure leicht

¹⁾ Ber., **38**, 862, 4055 (1905).

²⁾ *L. W. Winkler*, Z. f. angew. Chem., **34**, 46 (1921).

³⁾ Helv., **6**, S. 675 u. 880 (1923).

⁴⁾ *Spica*, Ber., **9**, 82 (1876); *Gaz*, Chim. Ital., **19**, 428; *Limprecht*, Ann., **144**, 313; *Salkowski*, Ber., **24**, 2727.

⁵⁾ *Rupe* u. *Bernstein*, Helv., **13**, 457 (1930).

löslich. Zunächst wurde die Verwendbarkeit der Base mit reinem Kaliumnitrat geprüft. Es zeigte sich dabei, dass es vorteilhaft ist, in grosser Verdünnung zu arbeiten, so dass das Verfahren für die Halb- oder Ganzmikroanalyse benutzt werden kann. Das Reagenz wurde immer in einer 10%igen Lösung in 50%iger Essigsäure angewendet.

Wir prüften das Verfahren zunächst unter Verwendung von ganz reinem Kaliumnitrat.

In salzsaurer Lösung kann die Base nicht verwendet werden, da sie ein sehr schwerlösliches Chlorhydrat liefert, ferner gibt sie ein schwerlösliches Nitrosamin, deshalb kann man Nitration nicht neben Nitrition damit bestimmen.

0,0118 g KNO_3 in $100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O} + 1 \text{ cm}^3$ verdünnte $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ cm}^3$ Basen-Lösung. Die Lösung bleibt zunächst klar, beim Abkühlen scheiden sich schöne glänzende Kristalle aus. Man lässt über Nacht stehen, saugt über ein Schott-Filter ab und wäscht solange mit kaltem Wasser aus, bis im Filtrat weder mit HNO_3 noch mit BaCl_2 eine Trübung kann beobachtet werden; dazu sind $2-300 \text{ cm}^3$ Wasser nötig. Dann folgt Trocknen bei 120° während einer Stunde. Gef.: Nitrat = 0,0408 g entspricht 0,0114 g KNO_3 .

0,0071 g KNO_3 gaben 0,0250 g Dinophytomethylamin-Nitrat; dies entspricht 0,0070 g KNO_3 , oder auf Gesamtstickstoff umgerechnet = 13,69% Theorie 13,86% N.

Anwendung des Verfahrens auf Düngemittel, welche allen Stickstoff in Nitratform enthalten.

Je 10 g Kunstdünger wurden zum Liter Wasser gelöst; wenn die Lösung trüb war, wurde filtriert. 100 cm^3 des Filtrates verdünnte man zum Liter; diese Lösung enthält also je 1 g des Nitrates. Davon wurden 10, 20 oder 50 cm³ herauspipettiert (entsprach 10, 20, 50 mg Substanz), dann auf 100 cm^3 gebracht, dazu $1-2 \text{ cm}^3$ verdünnte H_2SO_4 . Nun wurde auf $80-90^\circ$ erwärmt und mit $2-5 \text{ cm}^3$ Basen-Lösung versetzt. Sogleich oder beim Abkühlen bildete sich ein kristalliner Niederschlag, der nach dem Stehen über Nacht abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet wurde.

I. Chilesalpeter: 10 mg gaben I 0,0404 g und II 0,0390 g Nitrat.

$$\begin{aligned} \text{N gef.: I} &= 15,69\%; \\ \text{II} &= 15,17\%; \\ \text{Mittel} &= 15,43\%; \\ \text{Kontrolle} &= 15,5\% \text{ }^6); \end{aligned}$$

II. Kalksalpeter: 20 mg gaben 0,0792 g Basen-Nitrat, gleich N = 15,40%. Kontrollstation fand 15,6%.

III. Salz von Pét, eine Mischung von Ammonsalpeter mit CaO, ungarisches Erzeugnis. 20 mg gaben 0,0400 g Basen-Nitrat, entspricht 15,56% N. Kontrollstation fand 15,6%.

⁶⁾ Kontrolle der agrikulturchemischen Abteilung der Ungar. chemischen Zentralversuchsanstalt in Budapest.

IV. Ammon-Nitrat Düngesalz (Ammonsalpeter): 50 mg gaben I) 0,2244 g, II) 0,2219 g Basen-Nitrat. Gef: N I) = 17,45%, II) 17,21%, dies als Nitratstickstoff. Gesamtstickstoff:

$$\begin{aligned} \text{I)} &= 34,90\% ; \\ \text{II)} &= 34,42\% ; \\ \text{Mittel} &= 34,66\% ; \\ \text{Kontrollstation fand } &34,3\% \text{ }^7). \end{aligned}$$

Ein Vorteil der Analysenmethode mit Dinophtomethylamin beruht auf der grossen Beständigkeit dieses Körpers. Aus den gesammelten Niederschlägen lässt sich die freie Base in ganz reinem Zustande leicht zurückgewinnen. Man hat sie nur mit verdünnter Natronlauge und Aether so lange zu schütteln, bis alles in Lösung gegangen ist. Der Aether wird abgehoben und abdestilliert, die Base bleibt in reiner Form zurück und kann wieder verwendet werden.

Am offiziellen Bankett im «Schützenhaus» begrüsst Vereinspräsident *Rehsteiner* die stattliche Versammlung und die zahlreichen Ehrengäste und weist in seiner Rede auf die Bedeutung Basels als altes Kulturzentrum mit der ältesten Universität der Schweiz und als Hochburg der chemischen Industrie hin. Namens der Basler Behörden richtet Herr Regierungsrat *Aemmer* anerkennende Worte an die «Analytiker», während Herr Prof. *Fichter* als Präsident des «Verbandes der schweiz. chem. Gesellschaften» äussert, er fühle sich im Schosse des «Vereins analytischer Chemiker» ganz besonders wohl. Zum ersten Mal seit Bestehen des Vereins sind Damen in grösserer Zahl erschienen. Dr. *Rehsteiner* toastiert auf sie und auf das ad hoc gebildete Damenkomitee, das sich ihrer in so trefflicher Weise angenommen hatte. Herr Direktor *Engi*, Präsident der «Schweiz. Gesellschaft für chem. Industrie» würdigt in seiner Rede Nutzen und Verdienst des Analytikers, der auch in der chemischen Industrie eine wichtige Aufgabe zu erfüllen hat.

Das Doppelquartett des Reveillechors der Basler Liedertafel singt nun einige prächtige Lieder und eine maskierte «Clique» mit Trommeln und Pfeiffen zeigt den Miteidgenossen, wie man in Basel das Kalbfell bearbeitet. Daran schliesst sich ein lustiger Schnitzelbank mit Szenen aus der Lebensmittelchemie. Für die musikalischen Genüsse dankt humorvoll Kantonschemiker *Arragon*. Prof. *Werder* vom Eidg. Gesundheitsamt verliest die Grüsse der am Erscheinen Verhinderten und berichtet über den Stand der Neubearbeitung des Lebensmittelbuches, die voraussichtlich noch in diesem Jahre zum Abschluss gelangt. Den Schluss des höchst animierten Banketts bildet ein von Studenten gespieltes «Stickli», in welchem Leiden und Freuden des Kantonschemikers verulkkt werden.

⁷⁾ Die Analyse eines Ammonnitrates deutschen Ursprungs mit dem Nitron von *Busch* ergab folgendes Resultat: 15,56% Nitratstickstoff resp. 33,12% Gesamtstickstoff, während die Begleitanalyse der Versuchsanstalt (nach *Dewarda*) 34,3% Gesamtstickstoff fand.

2. Sitzung

Samstag, den 19. Mai 1934, 8^{1/4} Uhr,
im «Bernoullianum».

Anwesend: 90 Mitglieder und Gäste.

Der Präsident eröffnet die Sitzung und erteilt *G. Wiegner-Zürich* das Wort zu seinem Vortrag:

Kolloidchemie und Bodenkunde.

(Autoreferat.)

1. In den zurückliegenden Jahren lagen die Hauptbedeutung und die sichtbarsten Erfolge der *Kolloidchemie* zweifellos in der begrifflichen Synthese von scheinbar heterogenen Beobachtungen, die auf den verschiedensten Gebieten angestellt waren. Diese Erfolge errang die Kolloidchemie dadurch, dass sie verallgemeinernd den Begriff der Dispersität oder des Zer teilungsgrades in den Vordergrund der Betrachtungen schob und dass sie die in Frage kommenden Umsetzungen und Eigenschaften als Oberflächen reaktionen und Oberflächeneigenschaften auffasste. Es lag ihr daran, vor allem die gemeinsamen Züge aus der scheinbaren Verschiedenheit der Beobachtungen herauszuschälen. Dieses Aufsuchen der gemeinsamen Grundlagen führte überraschend oft zu einer einfachen einheitlichen Fundamentierung von Beobachtungen, die vorher in keinem begrifflichen Zusammenhang zu stehen schienen. So entstand ein ziemlich geschlossener Aufbau einer Lehre von der Dispersität, die man Dispersoidlehre oder Kolloidlehre nannte.

2. Die moderne *Bodenkunde* konnte sich aus der Empirie einer eng begrenzten Spezialwissenschaft nur so herausarbeiten, dass auch sie gewisse allgemeine Forschungslinien aufstellte, die eine begriffliche Synthese zer splitterter lokaler Einzelbeobachtungen ermöglichte. Diese Forschungslinien waren in den letzten Jahrzehnten gegeben in der sogenannten Typenlehre durch die Einführung der Variablen «Klima» und in der allgemeinen Bodenkunde durch die Benutzung der Variablen «Dispersität». Man interpretierte die Entstehung, die Eigenschaften und die Umbildungen des Bodens auf Grund der Ergebnisse der Dispersoidlehre und versuchte auf diese Weise auch die ältere Typenlehre zu unterbauen. Neben den bekannten chemisch analytischen, physikalischen und mineralogisch-petrographischen Methoden zog man zunehmend die kolloidchemischen Arbeitsmethoden in den wissenschaftlichen Arbeitsgang hinein.

3. *Bodenkunde* und *Kolloidchemie* mussten sich nicht nur zeitlich zusammenfinden, weil ihr wissenschaftlicher Aufstieg etwa gleichzeitig erfolgte, sondern auch geistig, weil beide Wissenschaften eine in vielen Beziehungen ähnliche Problemstellung hatten, die zum gleichartigen Ideengehalt führte.

4. Die Entstehung des Bodens, die *Verwitterung*, ist ein Dispersitätsproblem. Die Bodenbildung ist eine Dispergierung. *H. Pallmann* lieferte einige grundsätzliche Betrachtungen zu diesem Problem, die näher begründet werden.

5. Wichtige Eigenschaften des Bodens (chemische Nährstoffversorgung, physikalische Veränderungen, Profilausbildungen etc.) hängen von den *Ionenumtauschreaktionen* an Dispersoiden ab, die ein besonders charakteristisches Bild von den wechselnden Beziehungen zwischen Kolloidchemie und Bodenkunde geben. Lange vor der Entwicklung der neueren Kolloidchemie haben ältere Bodenkundler (*Thomas Way, Sprengel, Schloesing* etc.) eine grosse Fülle von Beobachtungsmaterial geliefert, so dass sich die Lösung wichtiger allgemeiner Kolloidprobleme bereits in ihren Arbeiten findet.

6. Heute steht die Frage nach der *Struktur der umtauschenden Bodenkörper* im Mittelpunkte der Forschung. Damit wird ein spezifisch kolloidchemisches Forschungsgebiet von Seiten der Bodenkundler aufgeschlossen, das durch die neueren Ergebnisse der Krystallstrukturlehre nicht etwa erschüttert, sondern befestigt wird.

7. Auf Grund von Ionenumtauschreaktionen werden die *Strukturen der Zeolithen, Permutite und Tone* diskutiert. Ein Ionenumtausch kann auftreten:

- a) an heterokapillaren (anisokapillaren) desorientierten Umtauschkörpern;
- b) an heterokapillaren (anisokapillaren) orientierten Umtauschkörpern;
- c) an homokapillaren (isokapillaren) desorientierten Umtauschkörpern;
- d) an homokapillaren (isokapillaren) orientierten Umtauschkörpern.

Dabei kann der Umtausch intramizellar, extramizellar oder gemischt erfolgen. Es wird gezeigt, dass er an Zeolithen intramizellar, an vielen europäischen Tonen extramizellar und an Permutiten gemischt auftritt.

Als indirekte Untersuchungsmethoden wurden im Züricher Laboratorium benutzt: Der Umtausch von Ionen wechselnder Grösse (*Cernescu, Tokuoka*), die Einstellung der Dampfdrucke (*Szigeti*), die Elektrodialyse (*Oedelien*), die Einstellung der Ammoniakdampfdrucke (*Kawashima*) und die Neutralisationsphaenomene (*Pallmann, Stewart*). Alle Methoden führen zum gleichen Resultat:

Der Zeolith tauscht homokapillar orientiert intramizellar um.

Der Permutit tauscht heterokapillar desorientiert intra- und extramizellar um.

Die untersuchten europäischen Tone tauschen im wesentlichen extramizellar um.

8. Die Ionenumtauschreaktionen erreichen an Permutiten von beiden Seiten her nicht denselben Gleichgewichtspunkt, was vielleicht mit *Strukturverschiedenheiten* und *wechselnden Haftfestigkeiten* der Oberflächenionen zusammenhängt (*Renold*). Die Untersuchungen müssen auf Tone erweitert werden. Sollten sie sich auch da bestätigen, so hätte der Befund grosse Bedeutung für die Nährstoffversorgung und Lösungsgleichgewichte der Böden.

9. Die *gegenseitigen Beeinflussungen der Dispersoide* in Form von Koagulationen, Schutzwirkungen etc. führen als Nah- oder Fernreaktionen zu Auswirkungen, die für die Profilierung der Böden von Wichtigkeit sind. In Herkunft, Aufbau und Umtausch spielen vor allem der Humus und die

humusliefernde *Pflanzenvegetation* eine Rolle, worauf vor allem in jüngster Zeit *H. Pallmann* mit Nachdruck hinwies.

10. Die Wechselbeziehungen zwischen Bodenkunde und Kolloidchemie sind hier vorwiegend als begriffliche Synthese gegeben. Vom Standpunkte des Bodenkundlers verdient gerade die *synthetische Forschungsrichtung* der Kolloidchemie nachhaltige Förderung, wenn auch die analytische nicht unterschätzt werden soll. Für die angewandten Wissenschaften, wozu die Bodenkunde gehört, ist die Einordnung des unübersehbaren Einzelmaterials, das in der Bodenkunde wertvolle Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie enthält, in das fester gefügte Gebäude der Dispersoidlehre vor allem von phaenomenologischer Bedeutung.

In 1 $\frac{1}{2}$ stündiger Rede zeigt Wiegner, der ja Bahnbrecher auf diesem Gebiete ist, in wie enger Beziehung Kolloidchemie und Bodenkunde zueinander stehen. Er bespricht an Hand von Tabellen neueste Arbeits-Ergebnisse aus seinem Institut und weist als Meister den Jungen den Weg zu erspriesslicher Forschung.

Anschliessend spricht *H. Pallmann-Zürich*, ein Schüler Wiegners, über:

Ionenhydratation, Elektronenquotient und Ionenumtausch.

(Erscheint in einer andern Zeitschrift.)

Hierauf referiert *L. Geret-Rorschach* über das Thema:

Fleischextrakt in Fleischkonserven und deren Beurteilung.

Als Beispiel wähle ich das Corned Beef, d. h. in Büchsen gepacktes gepökeltes Rindfleisch.

Zur Sicherstellung einer Beurteilung ist zweierlei nötig:

1. Eine zuverlässige Methode zur Bestimmung des Fleischextraktes.
2. Die Konstanz des Fleischextraktgehaltes in normalem Durchschnittsfleisch.

Die zuverlässige Methode existiert. Jahrzehntelange Arbeit und unzählige Analysen haben dies festgestellt.

Fleisch wird durch eine Hackmaschine zerkleinert und sorgfältig durchgemischt. Dann wird es mit der gleichen Menge Wasser unter gleichmässigem Rühren im mit Kochsalz gesättigten Wasserbad in einer Stunde auf 97—98° gebracht und 20 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Die Suppe wird von den Fleischrückständen durch ein Tuch abgeseiht und diese Rückstände abgepresst und 5 mal in der gleichen Menge 50-grädigem destilliertem Wasser wie das erste Mal verrührt und nach je 10 Minuten Stehen wieder gut abgepresst. Die erhaltene gesammelte Suppe wird durch Kochen geklärt, filtriert, bis zur Extraktkonsistenz eingedampft und das Extrakt durch ein zweites Filter auf das ursprüngliche Gewicht des Fleisches gelöst. Es wird also z. B. von 250 Gramm Fleisch schliesslich eine Lösung von 250 cm³ erhalten, welche die im Fleisch gewesenen Extraktbestandteile enthält. Beim

Corned Beef setzt man zur besseren Klärung der Suppe vorteilhaft einige Tropfen Essigsäure zu, bis sich eine Emulsion von Fett und Leim trennt. Der in den Fleischrückständen verbleibende Rest an Fleischextrakt ist nur sehr gering; er beträgt kaum 1% des ursprünglichen Extraktgehaltes.

Die Menge des erhaltenen Fleischextraktes ist je nach der Fleischsorte, der Rasse, dem Alter der Tiere, der Extraktionstemperatur und Extraktionsdauer verschieden. Durch Leim und Abbauprodukte desselben, durch den Wassergehalt, oder durch eventuell zugesetztes Kochsalz kann die Ausbeute weiter variieren. Was aber unverändert bleibt, sind die sogenannten Fleischextraktivstoffe, worunter ich die in heissem Wasser ausziehbaren organischen und unorganischen Stoffe verstehe, inkl. einem bestimmten Anteil an Albumosen und Peptonen, wie sie die geschilderte Ausziehmethode mitliefert. Diese sind in konstantem Verhältnis zu den 3 Bestandteilen, welche für die Errechnung der wasserfreien Fleischextraktivstoffe benutzt werden, nämlich dem sogenannten *Gesamt-Kreatinin*, der *Phosphorsäure* und der *kochsalzfreien Asche*.

Die Schilderung der drei nötigen Bestimmungsmethoden steht am Schlusse dieser Abhandlung. Die Umrechnungs-Faktoren sind: Multiplikation der Zahl für Gesamt-Kreatinin, mit 12,2, der Zahl für P_2O_5 mit 11, der Zahl für kochsalzfreie Reinasche mit 4,4. Dann erhält man unter normalen Verhältnissen aus den drei Bestimmungen annähernd die Zahl 80, das heißt, die von mir *TE* (Trockenextrakt) genannte Zahl bei einem *Standard-extrakt* normaler Zusammensetzung und bei 20% Wassergehalt.

Im Durchschnittsfleisch wird 3,2% Trockenextrakt gefunden.

Diese so gefundene Zahl muss aber noch ihrerseits auf einen konstanten Wert bezogen werden, da der Fleischextraktgehalt im Normalfleisch am stärksten je nach Wassergehalt und Fettgehalt des Fleisches variiert. Es wird also gleichzeitig in einem Teil der durchgemischten Fleischprobe deren Wasser- und Fettgehalt bestimmt.

Dann erst kommen wir zum Ziel unserer Fleischextrakt- oder vielmehr *TE*-Bestimmung. Wir wissen nun, wieviel % *TE* in der fettfreien Trockensubstanz des Fleisches enthalten ist.

Dieser Gehalt beträgt rund 16%.

Zum besseren Verständnis gebe ich in nachfolgender Tabelle I die Analyse eines Durchschnittfleisches, bei welcher die soeben besprochenen Umrechnungen zur Anwendung gelangten. Die zwei danebenstehenden Analysen zeigen den Unterschied im Trockenextraktgehalt, bei zwei Fleischextrakten aus dem gleichen Fleisch, nur mit verschieden intensiver Extraktion erhalten. Aus den Analysen ist zu ersehen, dass Extrakt A 76,6% *TE* enthält, Extrakt B aber nur 53,65%. Die Erklärung für die Differenz liegt in der ebenfalls beigefügten Zahl für die Albumosen, deren höhere bei Extrakt B eine Folge der intensiveren Extraktion ist. Bei allen drei Analysen sind die drei massgebenden Zahlen für *TE* in guter Uebereinstimmung.

Tabelle I.

Durchschnittsfleisch	Zwei Fleischextrakte aus demselben Fleisch, aber bei verschiedener Temperatur erhalten	A	B
Wasser	72,06	Extrakt	3,728 5,276
Fett	5,92	Asche	0,944 0,946
Fettfreie Trockensubstanz . .	22,02	Kochsalz	0,140 0,139
Extrakt	3,314	Kochsalzfreie Asche . .	0,804 0,807
Asche	0,908	P ₂ O ₅	0,319 0,314
Kochsalz	0,093	Gesamt-Kreatinin . . .	0,300 0,297
Kochsalzfreie Asche	0,815	TE berechnet aus	
P ₂ O ₅	0,309	NaCl-freier Asche . . .	75,90 53,81
Gesamt-Kreatinin	0,306	P ₂ O ₅	75,24 52,25
TE berechnet aus		Gesamt-Kreatinin . . .	78,57 54,90
NaCl-freier Asche . . .	3,59	Ø	76,6 53,65
P ₂ O ₅	3,40	Albumosen	0,419 2,100
Gesamt-Kreatinin	3,73	Albumosen in % des Extraktes	11,24 39,80
Ø	3,57	Differenz zwischen Extrakt A u. B	1,548
TE in % der fettfr. Trockensubst.	16,2	Diff. zwischen Albumosen A u. B	1,681

Bei Corned Beef sind die aus Asche und P₂O₅ berechneten TE-Zahlen weniger sicher, da das Fleisch mit Salpeter, oder mit Nitrit und mit Seesalz gepökelt und zum Teil und auf verschiedene Weise extrahiert ist. Man nimmt hier besser nur die Zahl für Gesamt-Kreatinin als Grundlage.

Nun kommt die zweite Voraussetzung für eine Beurteilungs-Methode, nämlich die, dass die Zahl *konstant* ist.

Der Gehalt des Fleisches vom Rind an Fleischextraktiv-Stoffen variiert bei gleicher Extraktions-Methode und unter Berücksichtigung des Fett- und Wassergehaltes noch nach der Rasse, dem Alter der Tiere und dem Alter des ausgeschlachteten Fleisches: Bei hochgezüchteten, schnellwachsenden Tieren enthält das Fleisch weniger TE als bei halbwildem und wenig veredelten Tieren, bei alten Tieren mehr als bei jungen; und das gut ausgekühlte, gelagerte Fleisch gibt ebenfalls mehr Fleischextrakt als frisch ausgeschlachtetes, oder gar noch warmes Fleisch.

Der Rasse-Einfluss mag im Laufe von Jahrzehnten wirksam werden. Die genannten Altersunterschiede der Tiere und des Fleisches aber gleichen sich in den Riesenbetrieben, wie sie die überseeischen Schlächtereien darstellen, ziemlich aus. Alle werden sogar bedeutungslos, wenn man das wirkliche Manko im Corned Beef berechnet, also das Fleischextrakt, welches in dem üblichen überseeischen Corned Beef gegenüber dem Ausgangsfleisch fehlt. Dieses Manko beträgt nämlich 20 bis fast 70%, meist ca. 50%.

Anschliessend gebe ich noch einige Analysen von Corned Beef des Handels bekannt. Vor 20—25 Jahren habe ich ausgedehnte Analysen von Corned Beef aus Australien, Neuseeland, Süd- und Nordamerika gemacht, die alle die grossen vorher genannten Ausfälle an Fleischextrakt zeigten. Erst kürzlich habe ich neue Analysen gemacht, in der Weise, dass *ich*

die *Extraktion* vornahm und dann die Auszüge zur Analyse in das kantonale Laboratorium in Frauenfeld gab. Da dort ein Kolorimeter benutzt werden musste, von dessen Genauigkeit für die Kreatinin-Bestimmung man nicht überzeugt war, gab ich eine kleine Probe der Extraktlösung *nur* für die Kreatinin-Bestimmung noch ins kantonale Laboratorium in Zürich. Ich danke den beiden Herren Kantonschemikern auch an dieser Stelle für die Freundlichkeit, dass sie die erwähnten Analysen haben ausführen lassen.

Die Resultate der Gesamt-Kreatinin-Bestimmungen, aus denen ich den TE-Gehalt berechnete, stimmen aus beiden Laboratorien ganz gut überein.

Tabelle II.

Corned Beef	F	F ₂	A	R	B
Wassergehalt	58,24	54,40	59,03	66,70	40,81
Fett	10,92	13,44	11,84	8,69	17,10
Fettfreie Trockensubstanz	30,84	32,16	29,13	24,61	42,09
Extrakt	7,94	8,03	9,46	8,69	
Albumosen	3,64		5,38	4,80	
Albumosenfreies Extrakt	4,30		4,08	3,89	
Asche	3,067	3,40	3,396	2,328	
Kochsalz	2,729	2,85	3,266	1,546	
Kochsalzfreie Asche	0,338	0,55	0,130	0,782	
P ₂ O ₅	0,137	0,22	0,110	0,225	
Gesamt-Kreatinin	0,178	0,22	0,136	0,318	
TE berechnet aus					
kochsalzfreier Asche	1,489	2,42	0,574	3,440	
P ₂ O ₅	1,505	2,42	1,210	2,473	
Gesamt-Kreatin	2,167	2,68	1,659	3,880	
Ø	1,72	2,51	1,15	3,26	
Aus Ø berechnet					
TE in % der fettfreien Trockensubstanz . . .	5,60	7,80	4,92	13,25	
Aus Gesamt-Kreatinin berechnet					
TE in % der fettfreien Trockensubstanz . . .	7,03	8,33	5,69	15,76	14,6
= TE in % des ursprünglichen TE (16 %) . . .	43,9	48,8	35,6	98,3	91,5
TE berechnet aus Gesamt-Kreatinin (Zürich) . .	2,07		1,60	3,67	
» in % der fettfreien Trockensubstanz . . .	6,71		5,49	14,91	
» in % des ursprünglichen TE	42,0		34,3	93,2	

Die Zahl für kochsalzfreie Asche in Analyse A ist offenbar unrichtig;
sie wurde daher beim Durchschnitt nicht berücksichtigt.

Sie zeigen (s. Tabelle II), dass in zwei Corned Beef Proben südamerikanischer Herkunft, welche ich im Laden kaufte, noch 42—44% und 34—35% des ursprünglichen TE-Gehaltes vorhanden sind, während ein Corned Beef schweizerischer Herkunft, das ich ebenfalls im Laden kaufte, ca. 93—98% aufweist, also praktisch noch den ursprünglichen Gehalt an Fleischextrakt. Die bei F beigelegte Analyse F 2 ist das Ergebnis einer vor ca. 12 Jahren

ganz von mir ausgeführten Untersuchung, die 48% Trockenextraktrest ergab, also gegenüber den 42—44% der jetzigen Analyse eine beachtenswerte Konstanz.

Eine fünfte Reihe B zeigt noch den Trockenextraktrest in *Bündner-Dörrfleisch*, der wieder bis 91% ansteigt.

Man kann schliesslich behaupten, dass Corned Beef ein Produkt ist von bestimmter, seit Jahrzehnten feststehender Beschaffenheit, dessen Zusammensetzung mit der Zeit anerkannt und — wenn man so sagen darf — sanktioniert ist.

Ich glaube aber nicht, dass die massgebenden Stellen sich bis heute darüber klar waren, wieviel eigentlich von dem ursprünglichen Fleischsaft in dem Handels-Corned Beef fehlt, wieviel Fleischsaft dem Fleisch während der Verarbeitung zu Corned Beef mit den Wasch- und Pökelbrühen entzogen worden ist.

Dass man ein Corned Beef schmackhaft und schnittfest herstellen kann, welches den Fleischextraktgehalt praktisch noch unvermindert aufweist, zeigen meine Analysen von dem Schweizerprodukt R.

Analysen-Methoden für Fleischextrakt:

Wasser-Bestimmung. 1 g Substanz (25 cm³ Lösung) wird in einer mit 75 g Seesand beschickten Nickelschale von ca. 90 mm Durchmesser und 20 mm hohem Rand eingedampft und während der Dauer von 22 Stunden im Wasserbad (Zellentrockenschränk) getrocknet. Die Lösung ist während dem Eintrocknen mit einem mittarierten Glasstab vorsichtig zu verrühren, der mitsamt der Schale und Inhalt, mit einem Blechdeckel oder Uhrglas bedeckt, tariert war und schliesslich gewogen wird.

Asche-Bestimmung. Es werden 25 cm³ Lösung in einem Porzellantiegel oder in einer Platinschale eingedampft und langsam und vorsichtig verascht. Bei stark schwefelhaltigem Leuchtgas wird auf einer durchlochten Asbestplatte verascht, oder besser im elektrischen Ofen (6—8 Ampère). Es wird verbrannt, bis die Asche hellgrau ist, dann mit heissem Wasser in ein Becherglas gespült, mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert und im Wasserbad erhitzt, bis die feine Trübung sich zusammenballt. Das klare Filtrat dient zur Chlorbestimmung, die Kohle wird vom Filter (das glatt sein muss) in den Tiegel zurückgespült, bei 105° getrocknet und gewogen. Die hellgraue Asche plus Tiegel war schon vorher gewogen. Bei grösseren Mengen Kohle ist diese nochmals scharf zu glühen und die dabei gefundene Asche von der Kohle, darauf die Reinkohle von der Rohasche abzuziehen, um die Reinasche zu finden.

Der Chlorgehalt wird entweder gewichtsanalytisch, oder mit $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat und mit $\frac{1}{10}$ n-Rhodanlösung nach Volhard bestimmt.

Phosphorsäure-Bestimmung. 25 cm³ Lösung wird in einem neuen Kjeldahlkolben ($\frac{1}{2}$ Liter) mit 10 cm³ HNO₃ und 3 cm³ H₂SO₄ konzentriert erhitzt und abgeraucht, bis weisse Dämpfe von SO₃ auftreten. Die Salpetersäure wird so oft in Portionen von 5 cm³ erneuert, bis der schwefelsäurehaltige Rückstand weiss oder nur noch schwach gelblich ist. Dann wird mit 20 cm³ H₂O verdünnt, abgekühlt, in ein Becherglas gespült, mit 7 cm³ NH₃ Lösung versetzt und nach dem Erkalten mit 20 cm³ Magnesiamischung und $\frac{1}{4}$ Vol. 10%iger Ammoniak-Lösung gefällt. Der Niederschlag wird

nach gutem Absetzen filtriert, verascht und gewogen. Bei Fleischextrakt genügt diese Methode, bei Extrakten, die Pflanzenextrakt oder Phosphate anderen Ursprungs enthalten, muss die Fällung mit Molybdän zwischengeschaltet werden.

Kreatin und Kreatinin. Diese Bestimmung geschieht nach der etwas modifizierten Methode von Baur und Barschall (Arbeiten des Kais. Ges. Amtes, Berlin, Bd. 24). Als Vergleichs-Lösung im Kolorimeter dient eine Kalumbichromat-Lösung von $\frac{1}{2}$ -n-Stärke. Die Röhre mit dieser Vergleichslösung stellt man auf 8,1 mm ein. Ferner braucht man noch 10%ige Natronlauge und kaltgesättigte Pikrinsäurelösung und zwar von ersterer 8 cm³, von letzterer 20 cm³ zu jeder Bestimmung. Von der Extraktlösung nimmt man soviel, dass das Kolorimeter bei Farbengleichheit mit der Bichromatlösung auf 6—10 mm Höhe steht. Für die Gesamt-Kreatinin-Bestimmung (nach Verwandlung des Kreatins in Kreatinin) erhitzt man die Fleischextraktlösung mit 10 cm³ Normal-Salzsäure so, dass das ganze in zweistündigem Eindampfen auf dem Wasserbad bis fast zur Trockne gebracht wird. Der Rückstand wird in 25 cm³ Wasser gelöst, wenn nötig mit soviel Tropfen einer 1%igen Permanganatlösung langsam immer wieder versetzt, bis eine Färbung wie Weisswein bestehen bleibt. Die Lösung wird dann mit 20 cm³ Pikrinsäure und 10 cm³ Natronlauge versetzt, 5 Minuten unter teilweisem Umrühren stehen gelassen, in einen 500 cm³-Kolben gespült, bis zur Marke aufgefüllt, gut umgeschüttelt und die Gesamt-Kreatinin-Bestimmung im Kolorimeter sofort ausgeführt. Die Bestimmung ist mindestens einmal zu wiederholen, wenn man weiss, wieviel für die 6—10 mm Höhe an Fleischextraktlösung gebraucht wird.

Albumosen-Bestimmung. 25 cm³ Lösung werden nach Zusatz von 3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure mit 37 g Zinksulfat versetzt und das Gemisch nach möglichstem Lösen des Zinksulfats (das kalt unter Rühren gefördert wird), über Nacht stehen gelassen. Es darf nicht erwärmt werden, da der Niederschlag sonst klebrig wird. Nach 12-stündigem Stehen wird filtriert und das Filter durch 5-maliges Füllen mit gesättigter Lösung von Zinksulfat ausgewaschen. Das Filter samt Inhalt wird getrocknet und nach Kjeldahl verbrannt.

Nun folgt der interessante, von reichem Demonstrationsmaterial unterstützte Vortrag von *A. Stoll*-Basel:

Ueber die Isolierung empfindlicher Naturstoffe.

Die erfolgreichen Forschungen auf dem Gebiet der Hormone und der Vitamine haben das Interesse der Chemiker und Mediziner an Naturstoffen mehr denn je in Anspruch genommen. Die Bezeichnung «vitaminreich» ist ein Schlagwort der neueren, auch der populären Ernährungslehre geworden, und die Kenntnisse, die man der biochemischen und medizinischen Forschung auf dem Gebiet der inneren Sekretion verdankt, haben den Begriff «Hormon» in breite Schichten des Volkes hineingetragen.

Die Volksmedizin und die Naturheilkunde bevorzugen die alten, natürlichen Drogen, Kräutertee und dergleichen, so dass sich in manchen Ländern das Volksempfinden neuerdings immer mehr von den Präparaten der chemischen Synthese abwendet und zu Naturprodukten zurückkehrt.

Auch viele Vertreter der pharmazeutischen und medizinischen Wissenschaft sprechen galenischen Zubereitungen das Wort. Die natürlichen Stoffe sollen nicht nur im primären Zustand, sondern möglichst zusammen mit den Begleitstoffen, wie sie in der Natur vorkommen, verabreicht werden.

Die synthetische Chemie ist in dieser neuen Strömung zugunsten der Naturstoffe nicht untätig geblieben, aber sie sucht sich die Vorbilder für ihre Synthesen wieder viel mehr als früher unter den von der lebenden Zelle gebildeten Substanzen.

In allen Fällen hat der Synthese eines Naturstoffes die Isolierung und die eingehende analytische Bearbeitung der rein dargestellten Natursubstanz vorauszugehen. Schon die Gewinnung eines Naturstoffes in reinem Zustand, also die völlige Abtrennung von den Begleitstoffen ist eine mehr oder weniger komplizierte Analyse mit präparativem Ziel. Die Methoden sind also in groben Zügen die der analytischen Chemie.

Wenn die Anstrengungen zur Reindarstellung von Vitaminen und Hormonen in den letzten Jahren so schöne Erfolge aufzuweisen haben, so ist das natürlich in erster Linie der Arbeit ausgezeichneter Forscher und der fein ausgebildeten biochemischen Methodik zu verdanken, aber auch einer relativen Resistenz dieser Stoffe gegenüber manchen physikalischen und chemischen Einflüssen. Vitamin-D-reiche Präparate gewinnt man bekanntlich durch Verseifen von Lebertran mit starker Lauge. Das Vitamin D bleibt im unverseifbaren Anteil und behält weitgehend seine Wirksamkeit bei. Vitamin A und das Provitamin A, das Carotin, ertragen, wenigstens in Stickstoffatmosphäre, eine sehr kräftige Laugenbehandlung zur Beseitigung von Fetten, bzw. Chlorophyll und anderen Pflanzenestern. Die Sexualhormone lassen sich trotz ihrer grossen Molekel im Hochvakuum bei relativ hoher Temperatur unzersetzt destillieren, was ihre Reindarstellung ausserordentlich erleichtert hat.

Auch chemische Reinigungsoperationen sind bei der Darstellung der Hormone nichts Seltenes. Das Insulin, das als Polipeptid gegenüber proteolytischen Fermenten so empfindlich ist und deren Einwirkung man bei der Isolierung aus der Pankreasdrüse peinlichst vermeiden muss, erträgt Kochen mit 0,1-n. Salzsäure bis zu einer Stunde ohne an Wirksamkeit wesentlich einzubüßen. Auflösen und Fällen des Insulins durch Verschiebung des pH in wässrigen Medien bilden Hauptoperationen bei der Reinigung von Insulinpräparaten.

Dass man die Vitamine und manche Hormone erst in neuester Zeit rein darstellen konnte, verdanken sie nicht in erster Linie ihrer Empfindlichkeit, sondern dem Umstand, dass ihre Wirkung und daher ihre Existenz in der Natur erst spät erkannt wurden. «Vitamin» bedeutete zuerst viel mehr Wirkung als Stoff. Als es gelang, Testreaktionen für die Wirkung von Vitaminen und Hormonen auszuarbeiten, so folgte deren Reindarstellung in manchen Fällen relativ rasch.

Anders liegen die Verhältnisse bei den Fermenten. Manche Fermentreaktionen sind altbekannt und können auf einfachste Weise gemessen werden; man kann mit ihnen den Reinheitsgrad der Präparate leicht verfolgen. Ihre Reindarstellung scheiterte aber bisher mit einer einzigen Ausnahme, der Urease, an der grossen Empfindlichkeit, wie sie gerade hochaktiven Enzympräparaten eigen ist.

Die Naturstoffe, von denen ich aus eigener Erfahrung heraus sprechen werde, stehen in ihrer Labilität zwischen den bisher bekannt gewordenen Vitaminen und Hormonen einerseits und den Enzymen andererseits. Der ausserordentlichen Empfindlichkeit gegenüber chemischen, thermischen und Lichteinflüssen des *Chlorophylls* z. B. ist es zuzuschreiben, dass dieser Naturstoff, der im Gegensatz zu den lange verborgenen Vitaminen und Hormonen den Forschern immer vor Augen stand, so lange nicht rein dargestellt werden konnte.

An dem Beispiel des *Chlorophylls*, an dem Beispiel eines *hochmolekularen Alkaloids*, dem *Ergotamin* aus Mutterkorn und an einigen Beispielen von *herzwirksamen Glucosiden*, die wir in genuinem Zustand aus der Meerzwiebel bezw. aus Fingerhutarten isolieren konnten, soll gezeigt werden, welche Faktoren bei der Isolierung hoch empfindlicher Naturstoffe zu beachten waren, wollte man sie in natürlichem Zustand, wie sie die Zelle produziert und speichert, gewinnen.

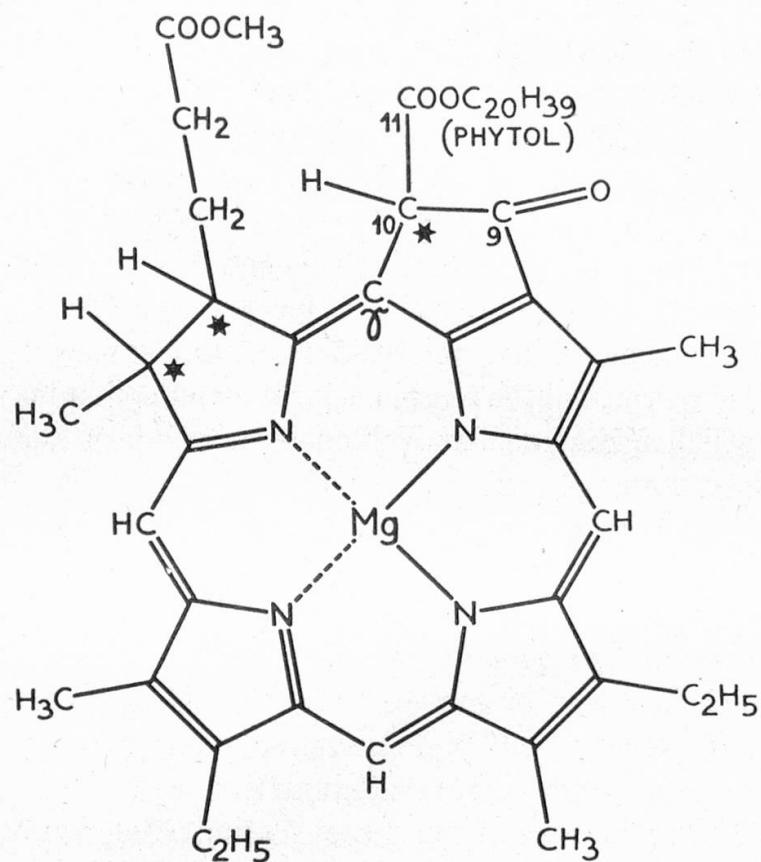
Bei allen drei Repräsentanten verschiedener Körperklassen ist das Problem der Reindarstellung bereits gelöst. Wir haben daher nicht nötig, den langen Weg, der schliesslich zur Isolierung führte, zu gehen, wir können vielmehr *rückschauend* aus den Eigenschaften, d. h. den jetzt bekannten *Empfindlichkeiten* der isolierten Substanzen ersehen, weshalb man den Weg gehen musste, der schliesslich zur Reindarstellung führte.

Was heisst eigentlich eine Substanz sei empfindlich? Doch nichts anderes, als sie enthalte eine oder mehrere sehr reaktionsfähige Gruppen. Für den fundamentalen Prozess der Assimilation, die das Chlorophyll in der Natur vermittelt, nämlich die in der Atmosphäre in äusserster Verdünnung vorhandene Kohlensäure unter Ausnutzung der absorbierten Lichtenergie in Kohlehydrat zu verwandeln, muss das Chlorophyll reaktionsfähige Gruppen enthalten.

Das Blattgrün besteht aus 2 Komponenten, dem in Lösung blaugrünen Chlorophyll a und dem gelbgrünen Chlorophyll b, wobei Chlorophyll a stark überwiegt; sie unterscheiden sich chemisch nur wenig voneinander.

Betrachten wir die Konstitutionsformel vom Chlorophyll a, die dem heutigen Stand der Chlorophyllforschung unseres Erachtens am besten Ausdruck verleiht, so fällt zunächst ein schön symmetrisches Ringsystem auf. 4 substituierte Pyrrolkerne sind durch Methinbrücken zu einem 16-gliedrigen Ring verbunden, in dessen Zentrum das Magnesium komplex gebunden ist. In den Seitenketten stehen zwei Carboxyle, die mit Methyl bezw. dem hochmolekularen Alkohol Phytol, $C_{20}H_{40}O$, verestert sind. Das Phytol, das

in seinem verzweigten Kohlenstoffgerüst den Carotinoiden und dem Vitamin A nahe steht, verleiht dem Chlorophyll seine wachsartige Beschaffen-

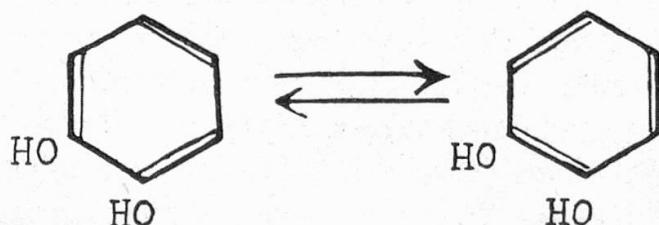


CHLOROPHYLL a

Fig. 1.

heit, die für seine Verteilung im Blatt wichtig ist. Der isozyklische Seitenring wird in der äussern Hälfte von einem substituierten Acetessigester, einer labilen Atomgruppierung gebildet.

Die durchgehende Konjugation der Doppelbindungen über den ganzen 16er Ring bedingt zusammen mit dem komplex gebundenen Magnesium die tiefgrüne Farbe mit dem schönen Bandenspektrum des Chlorophylls. Diese Doppelbindungen gehören natürlich nicht einem starren System an. Sie werden innerhalb des 16er Rings fliessen wie in einem aromatischen Kern, z. B. im Benzolkern. Hierin sind bekanntlich alle 6 Kohlenstoffbindungen gleichwertig, sonst müsste man in mehrfach substituierten Benzolderivaten mehrere Formen finden, im Brenzcatechin z. B. die beiden folgenden, die aber fortwährend ineinander übergehen:



Eine Doppelbindung steht im Chlorophyllmolekül ausserhalb der Konjugation, sie kann ohne wesentliche Veränderung von Farbe und Spektrum hydriert werden. Das Chlorophyll kann also unter Beibehaltung seiner Farbe Wasserstoff aufnehmen. Es kann auch spontan Wasserstoff abgeben, ohne seine Farbe deutlich zu ändern und so liegt der Gedanke nahe, dass im Assimilationsvorgang, der ja eine Reduktion der Kohlensäure ist, das Chlorophyll als Wasserstoffakzeptor- und Donator, d. h. als Wasserstoffüberträger funktioniert. Den Wasserstoff würde es durch die photochemische Zersetzung des an Chlorophyll nachweislich festgebundenen Wassers erhalten. Das dabei entstehende Wasserstoffsuperoxyd müsste durch die Katalase, die im Blatt reichlich vorkommt, in Sauerstoff und Wasser zerlegt werden, so dass der mit der verbrauchten Kohlensäure aequimolekular frei werdende Sauerstoff eigentlich nicht aus der Kohlensäure, sondern aus photochemisch zerlegtem Wasser stammen würde.

Der Wasserstoff würde unter dem Einfluss des Lichts unter intermediärer Bindung an das Chlorophyll von diesem auf die photochemisch gelockerte Kohlensäure übertragen, und diese würde zunächst zu Ameisensäure und dann zur Formaldehydstufe reduziert. — Die Anwesenheit von Katalase im Blatt lässt sich in einem einfachen Versuch zeigen; wenn man zerriebene Blattsubstanz mit verdünnter Wasserstoffsuperoxydlösung übergiesst, so setzt eine stürmische Sauerstoffentwicklung ein.

Man könnte fragen, was denn diese Assimilationshypothese mit dem Thema der Isolierung empfindlicher Naturstoffe zu tun habe? Wir werden aber gleich noch deutlicher sehen, dass die hohe Empfindlichkeit des Chlorophylls sich gerade aus seiner natürlichen Funktion bei der Kohlensäure-Assimilation ableitet. Das Magnesium ist im Chlorophyll so locker gebunden, dass es schon mit Kohlensäure zu reagieren vermag. Im Assimilationsvorgang wird primär die Kohlensäure durch die Bindung an das Magnesium Bestandteil des Chlorophyllmoleküls, also des Lichttransformators selbst.

Im Blatt ist das Chlorophyll vor der Zerstörung durch Säure weitgehend geschützt, ausserhalb der Zelle vermag unter Umständen schon Kohlensäure das Magnesium herauszuspalten, so empfindlich ist seine Bindung. Das Chlorophyll verändert beim Austritt des Magnesiums seine Farbe nach Braun. Die *Einwirkung von Säuren*, auch von noch so schwachen Pflanzensäuren muss bei der Isolierung von Chlorophyll vermieden werden. Es ist kein Zufall, dass die fundamentale Entdeckung des Magnesiums im Chlorophyll erst 1906 Willstätter gelang, der mit genialem Weitblick unter Fernhaltung von Säuren magnesiumhaltige Chlorophyllderivate zuerst isolierte.

Aber auch die Einwirkung von Alkali auf das Chlorophyll ist zu vermeiden. Anwesenheit von Alkali, ja sogar Stehen von Blattextrakten in Glasgefässen führt zum Verlust eines der empfindlichsten Merkmale des Chlorophylls, der sogenannten braunen Phase.

Beim Schütteln einer ätherischen Lösung von unversehrtem Chlorophyll mit methylalkoholischer Kalilauge entsteht vorübergehend eine braune

Farbe, die wir unter der Bezeichnung «braune Phase» kennen. Unter der Einwirkung von Luftsauerstoff bei Gegenwart von Alkali, auch schon von Gefässwänden aus Glas und unter andern chemischen Einflüssen wird das Chlorophyll sehr rasch so verändert, «allomerisiert», dass die Phasenprobe negativ ausfällt. Wahrscheinlich geht mit dem Verlust der Phase eine spontane Dehydrierung oder Anlagerung von Sauerstoff am isozyklischen Seitenring einher.

Der *Einfluss von Alkalien* und ähnlich wirkenden Reagentien ist daher bei der Isolierung des Chlorophylls zu vermeiden. Die Wirkung des Luftsauerstoffs musste ursprünglich durch rasches Arbeiten rein empirisch eingeschränkt werden. Seitdem wir wissen, dass das Chlorophyll zu spontaner Dehydrierung unter Verlust der braunen Phase neigt, kann es durch Zusatz von Reduktionsmitteln wie z. B. kleiner Mengen von Hydrosulfit geschützt werden.

Stärkere Einwirkung von Alkalien hat die Aufspaltung des substituierten Acetessigesters im isozyklischen Seitenring unter gleichzeitiger Verseifung der beiden Estergruppen und Bildung einer Tricarbonsäure zur Folge.

Das sogenannte kristallisierte Chlorophyll, die Kristalle von Borodin, wurde lange Zeit als eine besondere Form von natürlichem Chlorophyll betrachtet, bis es Willstätter und seinen Schülern gelang, zu zeigen, dass es ein Kunstprodukt darstellt, das unter der Einwirkung eines Enzyms, der *Chlorophyllase*, aus natürlichem Chlorophyll gebildet wird. Dieses in manchen Blättern reichlich vorkommende Enzym spaltet beim Stehen von Chlorophyllextrakten mit der Blattsubstanz das Phytol ab, in wässrigen Medien unter Bildung einer Monocarbonsäure, in Alkoholen unter Bildung der entsprechenden Alkylester. Im kristallisierten Chlorophyll ist das Phytol durch Aethylalkohol ersetzt.

Die Chlorophyllextraktion hat daher rasch zu erfolgen, sonst unterliegt das Blattgrün einer *enzymatischen Veränderung*. Abtöten der Chlorophyllase durch Hitze wäre nicht angängig, da auch Chlorophyll hitzeempfindlich ist; es wurde nicht ohne Grund von Willstätter als «gefärbtes Enzym» bezeichnet. Seine Funktion als organischer Katalysator im Assimilationsvorgang und seine Empfindlichkeit gegenüber chemischen und thermischen Einflüssen rechtfertigen diese Klassifizierung.

Innerhalb der durch die Empfindlichkeit des Chlorophylls gesteckten Grenzen war seine Reindarstellung gekennzeichnet durch die Auswahl einwandfrei grünen Ausgangsmaterials, rasche Extraktion mit indifferenten Lösungsmitteln, rein physikalische Entmischungsoperationen, d. h. die Verteilung zwischen wässrigen und mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmitteln zur Abtrennung von Begleitstoffen bis zu einem Reinheitsgrad, wo das Chlorophyll sich endlich anschickte, in Petroläther unlöslich zu werden und auszufallen. Das tritt erst ein, wenn es eine Reinheit von gegen 90% erreicht hat. Da natürliches Chlorophyll nicht kristallisiert, so musste es durch Umfällen zu Ende gereinigt werden. Man versteht heute

besser als früher, warum die Herstellung von unversehrten, vor allem von phasepositiven Präparaten zuerst nicht in jedem Versuch gelang. Und so war eigentlich das natürliche Chlorophyll durch die Untersuchung seiner chemischen und enzymatischen Spaltprodukte, die leichter rein zu gewinnen waren, weil sie kristallisierten, in sämtlichen Merkmalen, auch in der Bruttoformel, gekennzeichnet, als schliesslich die Reindarstellung von intaktem, natürlichem Chlorophyll gelang.

Durch Willstätter und seine Schüler war seit 1913 die präparative und analytische Grundlage geschaffen für eingehende Studien über die Funktion des Chlorophylls beim Assimilationsvorgang und für die Untersuchung der Feinstruktur des Blattgrüns, die vor allem Hans Fischer in München mit so viel Erfolg aufgenommen hat und an der sich seit einigen Jahren, allerdings in bescheidenerem Ausmass, auch unser Laboratorium beteiligt.

Ein sehr labiles Merkmal des Chlorophylls ist erst vor etwa Jahresfrist aufgefunden worden, seine *optische Aktivität*. Es ist nicht verwunderlich, dass ein so komplizierter Naturstoff, wie das Chlorophyll asymmetrische Kohlenstoffatome aufweist. Wir haben in der Formel von Chlorophyll a (Fig. 1) drei solche Möglichkeiten mit einem Stern bezeichnet. Doch hatte es im Hinblick auf die Dunkelfärbung des Chlorophylls bisher niemand unternommen, seine optische Drehung nachzuweisen. 0,05%ige Chlorophyllösungen sind so dunkel gefärbt, dass sie in einer 10 cm-Schicht nur im äussersten Rot bei $720 \text{ m } \mu$ etwas Licht durchlassen. Diese Lichtdurchlässigkeit benützten wir für die Messung der optischen Drehung des Chlorophylls und seiner Derivate, bei der wir monochromatisches Licht von $720 \text{ m } \mu$ einer sehr starken Lichtquelle verwendeten.

Alle frisch bereiteten Chlorophyll-Präparate sind optisch aktiv und zwar stark linksdrehend. Die Racemisierung tritt aber so rasch ein, dass unter Licht- und Luftausschluss aufbewahrte Chlorophyllösungen schon nach wenigen Tagen inaktiv geworden sind. Selbst in Substanz aufbewahrte kristallisierte Chlorophyllderivate waren in einigen Jahren inaktiv geworden. Wir kennen bisher noch kein Mittel, um diesen Verlust der optischen Aktivität zu vermeiden. Er hängt wahrscheinlich mit der grossen Beweglichkeit mancher Wasserstoffatome des Chlorophylls zusammen, auf welche schon bei der Besprechung der Funktion des Blattfarbstoffs im Assimilationsvorgang hingewiesen wurde.

Bei der Isolierung eines kompliziert gebauten, leicht zersetzbaren Alkaloids, des *Ergotamins* aus Mutterkorn, waren die Voraussetzungen ganz andere als beim Chlorophyll: An Kompliziertheit im Aufbau dürfte das Ergotamin dem Chlorophyll nicht nachstehen. Das Alkaloid besitzt die Bruttoformel $C_{33}H_{35}O_5N_5$ und weicht darin nur wenig von der Bruttoformel des Chlorophyllkerngerüsts ab, was nicht etwa sagen will, dass sich die beiden Naturstoffe konstitutionell nahestehen.

Die Problemstellung zur Isolierung der therapeutisch wirksamen Substanz aus dem Mutterkorn war viel weniger bestimmt, als bei der Reindarstellung

des Chlorophylls. Es war selbst unsicher, welcher Natur der wirksame Stoff im Mutterkorn sein würde. *Tanret* hatte zwar schon in den 70er Jahren ein Alkaloid, das kristallisierte *Ergotinin*, daraus isoliert und ihm Mutterkornwirkung zugeschrieben. 1906 haben zwei englische Forscher, *Barger* und *Carr*, das dem Ergotinin nahe verwandte, aber damals nur amorph erhaltene *Ergotoxin* rein dargestellt und davon kristallisierte Salze bereitet. Diese Alkaloide wurden aber in der Folgezeit von der Pharmazie und der Medizin als brauchbare Mutterkornsubstanzen abgelehnt. Die Mutterkornpräparate der Arzneibücher waren alkaloidfrei, man glaubte schliesslich, dass die Mutterkornwirkung, d. h. die Eigenschaft, auf die glatte Muskulatur vor allem der Gebärmutter kontrahierend und dadurch blutstillend zu wirken, vielmehr niedermolekularen Körpern zuzuschreiben sei, den sogenannten *biogenen Aminen*, die durch Decarboxylierung aus Aminosäuren: Tyramin aus Tyrosin, Histamin aus Histidin, hervorgegangen waren. Wie widersprechend die Angaben der ausgedehnten Mutterkornliteratur waren, zeigt eine Aeusserung von *Tschirch* in Bern, der in seiner Abhandlung «100 Jahre Mutterkornforschung» 1917 schrieb, dass «bisher jeder Autor etwas anderes fand als sein Vorgänger».

Als wir, veranlasst durch die *Tschirch'sche* literarische Uebersicht, die chemische Bearbeitung des Mutterkorns begannen, so hielten wir uns viel weniger an die bestehende chemische Literatur als an die lange praktische Erfahrung der *Pharmazie* und der *Medizin* mit natürlicher Droge. Danach stand fest, dass das Mutterkorn beim Aufbewahren, namentlich in feuchtem Zustand, leicht seine Wirksamkeit einbüsst. Ferner wusste man, dass die Wirkung frischer Mutterkornpräparate auf die Gebärmutter zwar langsam eintritt, jedoch sehr lange anhält, wie es für die Blutstillung erwünscht ist. Das deutete auf einen hochmolekularen Stoff hin, der langsam an den Ort der Wirksamkeit hin diffundiert und dort fest verankert bleibt. Die niedrig molekularen biogenen Amine wirken viel rascher, aber nur kurz und sind viel haltbarer als der Träger der Mutterkornwirkung. Unsere Arbeitshypothese ging also dahin, einen höher molekularen und leicht veränderlichen Stoff zu isolieren.

Trotz der ablehnenden Haltung der damaligen Literatur gegenüber den Alkaloiden, suchten wir nach einem solchen in der Annahme, dass die bisher aufgefundenen Alkaloide vielleicht nicht mit genügender Schonung isoliert worden waren. Man hatte in der Tat mit zum Teil recht groben Mitteln gearbeitet.

Das Problem, einen hoch aktiven Reinststoff, wie er im Ergotamin vorliegt, der die volle Mutterkornwirkung in qualitativer und quantitativer Hinsicht besitzt, zu isolieren und technisch zugänglich zu machen, ist seit 1918 gelöst. Das empfindliche Alkaloid ist bei seiner Isolierung so geschont worden, dass bei der therapeutischen Prüfung die Gefahr einer starken Ueberdosierung bestand, als wir uns an die übliche Dosierung galenischer Mutterkornpräparate der Arzneibücher hielten. Es wurde dort vielfach angegeben,

dass 1 g Extrakt als Einzeldosis 4 g Mutterkorn zu entsprechen habe. Aus 4 g Mutterkorndroge erhielten wir unter Verwendung bester Qualität bis zu 8 mg Ergotamin. Die klinische Erfahrung zeigte aber, dass $\frac{1}{2}$ mg Ergotamin als Einzeldosis injiziert für die Stillung einer atonischen Uterusblutung vollkommen ausreicht, manchmal schon die Hälfte. Mit anderen Worten, die Mutterkorndroge wurde durch die schonende Isolierung des Alkaloids viel besser ausgenützt und man war durch die Verwendung des Reinalkaloids von der grossen Veränderlichkeit und Unzuverlässigkeit der Droge und der galenischen Zubereitungen unabhängig geworden. Das reine Ergotamin ermöglichte durch seine genaue und zuverlässige Dosierung eine weitgehende, in vielen hundert Abhandlungen niedergelegte, experimentelle und klinische Untersuchung dieser eigenartigen Substanz, die schon vielen Menschen das Leben gerettet hat. Die alten Hauptindikationen des Mutterkorns, nämlich auf dem Gebiet der Geburtshilfe und der Gynäkologie, werden durch Ergotamin erfüllt. Andererseits hat es dazu beigetragen, die Funktionen des vegetativen Nervensystems in seinem rätselhaften Spiel zu erforschen. Ergotamin ist in ausgesprochener Weise imstande, den Tonus der sympathischen Nervenfasern zu dämpfen. Der Pharmakologe Straub in München schreibt am Schlusse seiner kürzlich (1934) erschienenen Abhandlung: «Das Mutterkorn im Wandel der Zeiten» wie folgt:

«Es ist noch nicht die Zeit, über Leistungen des Ergotamins auf dem Gebiete des kranken Sympathikus abschliessend zu urteilen. Wie gross aber die therapeutischen Möglichkeiten sind, hat sich jetzt schon daraus ergeben, dass es mit Erfolg verwendet wird bei der Basedowerkrankung, zur Senkung des Blutzuckers bei Diabetes, bei Ulcus ventriculi, bei Migräne, Melancholie, bei Glaukom, bei Urtikaria und Pruritus. Es ist selbstverständlich, dass für diese Therapie konsequenterweise nicht die Mutterkorndroge oder eine ihrer Zubereitungen zu verwenden ist, sondern einzig und allein das Reinalkaloid Ergotamin, in der Handelsform des Gynergens, das eigentlich seinen femininen Namen ablegen müsste.

Das Mutterkorn ist ein lehrreiches Beispiel vom Entstehen vieler Arzneimittel: Ein Volksinstinkt findet sie, eine Volksempirie richtet sie zu, die berufsmässige so «unpraktische» theoretische Wissenschaft säubert sie, analysiert sie, stellt sie auf rationelle Beine und weist ihnen damit den Weg in die therapeutische Weite, wo sie, von berufenen Aerzten geführt, marschieren.»

Diese Abschweifung vom eigentlichen Thema möge die Bedeutung zeigen, welche die schonende Isolierung eines empfindlichen Reinstoffes in praktisch therapeutischer Hinsicht haben kann. Wir wenden uns nun den chemischen Eigenschaften des Ergotamins zu.

Im Gegensatz zum Chlorophyll, dessen Konstitution weitgehend bekannt ist, bleibt die Struktur des Ergotamins noch völlig in Dunkel gehüllt. Die ausserordentliche Kostbarkeit des Materials, von dem man aus 1 kg Mutterkorn in der Regel nicht mehr als 1 g gewinnen kann, und die Unbeständig-

keit des Alkaloids sind Gründe, weshalb man über den chemischen Bau dieser komplizierten Molekel noch so wenig weiss. Das Alkaloid ist sehr schwach basisch, gibt aber bei vorsichtigem Arbeiten mit Mineral- und organischen Säuren schön kristallisierende Salze. Diese sowohl wie die freie Base kristallisieren stets mit mehreren Molekeln von Kristallösungsmitteln. Z. B. liefert die Base mit wasserhaltigem Aceton prachtvolle Säulen, die 2 Mol. Aceton und 2 Mol. Wasser als Kristallösungsmittel enthalten. Das Alkaloid hat auch saure Eigenschaften, es ist in verdünnter Lauge löslich, doch nicht ohne teilweise Zersetzung. Beim Erwärmen in Alkohol, namentlich bei Gegenwart von Säure, verwandelt sich das Alkaloid in ein Isomeres, das Ergotaminin, das ausserordentlich schwer löslich ist, keine Salze mehr bildet und nur noch einen kleinen Rest der ursprünglichen Wirksamkeit beibehalten hat.

Die schlimmsten Feinde des Ergotamins sind Licht und Luftsauerstoff. Ergotaminlösungen färben sich bei Gegenwart von Sauerstoff in relativ kurzer Zeit dunkelbraun. Das Licht verändert es auch in Abwesenheit von Sauerstoff in einen grünlichen Körper. Beim Erwärmen auf höhere Temperaturen verharzt das Ergotamin sehr rasch. Ergotaminlösungen dürfen daher nicht sterilisiert werden; sie werden für therapeutischen Gebrauch in der Kälte mit besonders ausgearbeiteten Verfahren steril und unter Luftabschluss abgefüllt.

Die an dem reinen Stoff beobachtete Empfindlichkeit gegen Säuren, Alkalien, Luftsauerstoff, Wärme und Licht erklären das rasche Verderben des Alkaloids schon in der Droge und in galenischen Zubereitungen und müssen bei der Herstellung des Reinalgalkoids berücksichtigt werden. Die oxydative Schädigung vermeidet man am besten durch rasches Arbeiten und wählt zum vornehmerein möglichst frische oder gut konservierte Ausgangsdroge.

Es ist klar, dass man bei der Herstellung eines Alkaloids sich seine basische Eigenschaft zunutze machen und Säuren und Laugen als Agentien nicht entbehren will. Um deren schädigende Einwirkung abzuschwächen oder zu vermeiden, beschritten wir einen neuartigen Weg. Wir verwendeten die natürliche Zellsubstanz, in der das Alkaloid vorkommt, als Puffersubstanz.

Es ist bekannt, dass natürliche Zellsubstanz infolge ihrer amphoteren Eigenschaft Säuren und Basen zu schlucken vermag, ohne die chemische Reaktion, das pH wesentlich zu ändern. Diese Eigenschaft ist schon für den geregelten Ablauf der Reaktionen in der lebenden Zelle von grösster Wichtigkeit. Wir können verhältnismässig grosse Mengen von Mineralsäuren einem feinen Pulver von natürlicher Zellsubstanz zusetzen, ohne dass freie Mineralsäure nachgewiesen werden könnte; sie wird zunächst einfach geschluckt unter relativ geringer Verschiebung der Wasserstoffionen-Konzentration.

Da man bei der Extraktion von hochmolekularen Naturstoffen vielfach mit organischen Lösungsmitteln arbeitet, so schien uns folgender Versuch von Interesse: Getrocknete und fein gepulverte Brennesselblätter wurden mit einer Mischung von 60% Benzol und 40% Alkohol möglichst vollständig

von Chlorophyll und anderen extrahierbaren Stoffen befreit. Dann suspendierten wir 10 g des vorextrahierten Blattpulvers in 30 cm³ desselben Alkohol-Benzolgemisches und setzten der durchgeschüttelten Suspension steigende Mengen von Schwefelsäure zu, 0,2, 0,4 g usw. Nach 2-stündigem Schütteln wurde abfiltriert und die Schwefelsäure in 10 cm³ des Lösungsmittels als Bariumsulfat bestimmt. Unsere Versuchsergebnisse sind in der Kurve (Fig. 2) dargestellt. Erst von dem Zusatz von 1,6 g H₂SO₄ auf 10 g extra-

ADSORPTION VON H₂SO₄ AN 10g EXTRAHIERTES
BLATTMEHL.

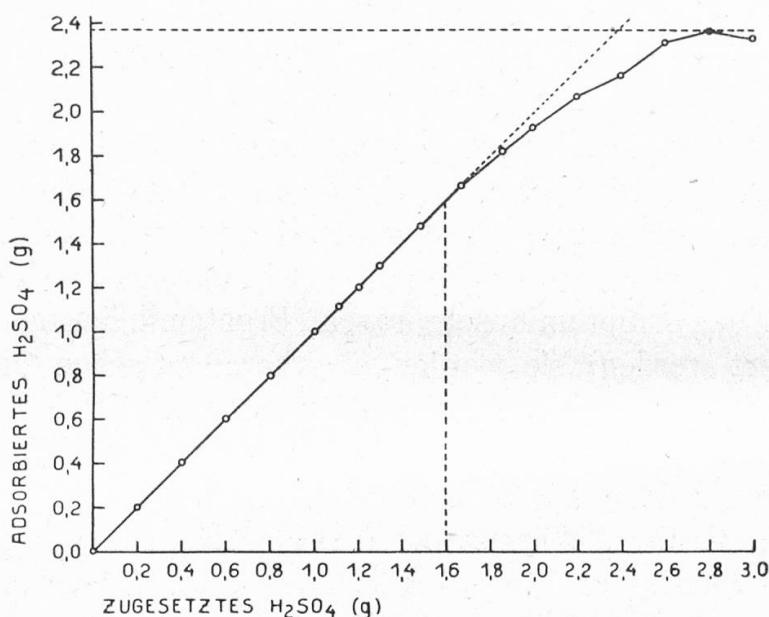


Fig. 2.

hiertes Brennesselblattmehl an ging freie Mineralsäure in das organische Lösungsmittel Benzol-Alkohol über, das ist bei 160 g H₂SO₄ auf 1 kg extrahierte Brennesselblattsubstanz. Die gerade Linie gibt die arithmetisch steigenden Zusätze der Schwefelsäure an, die ausgezogene Kurve gibt die Beiträge an, die das Blattmehl zurückgehalten hat, bis 160 g per kg alle Säure. Was über 230 g per kg zugesetzt wurde, erscheint voll im Lösungsmittel, die Absorptionskurve verläuft von da an horizontal.

Es gelingt also, innerhalb weiter Grenzen natürliche Zellsubstanz durch Zusatz eines sauren Agens sauer abzustimmen, ohne dass freie Säure auftreten müsste, die auf empfindliche Stoffe schädigend wirken könnte. Ein ähnliches Verhalten, etwas weniger ausgeprägt, zeigt Blattpulver gegenüber alkalischen Agentien.

Auf Grund der Kenntnis über die amphotere Natur der Zellsubstanz konnte der Empfindlichkeit von Ergotamin gegenüber Säuren und Alkalien bei der Isolierung aus dem Mutterkorn Rechnung getragen werden. Wir trennten die Begleitstoffe von dem Alkaloid ab, so lange es noch unter der Pufferung der Zellsubstanz stand. Fein zermahlenes Mutterkorn wurde zunächst mit einem sauren Agens, z. B. Aluminiumsulfatlösung innig vermischt.

Durch diese saure Abstimmung des Zellmaterials wurde das schwach basische Alkaloid energisch zurückgehalten und es gelang, die grosse Menge von extrahierbaren Begleitstoffen, die über 30% des Drogengewichtes ausmachen, fast quantitativ, z. B. mit Benzol oder Aether, zu extrahieren, ohne dass auch nur Spuren von dem Alkaloid entfernt wurden. Nach dieser erschöpfenden Vorextraktion wurde durch Zusatz eines basisch wirkenden Stoffes, z. B. Ammoniakgas, die Reaktion der Blattsubstanz alkalisch umgestimmt und das Alkaloid konnte nun, ohne dass freies Alkali es hätte schädigen können, mit derselben Art von Lösungsmittel, das zur Vorextraktion gedient hatte, in bereits hoher Reinheit extrahiert werden. Es scheidet sich beim Eindampfen des Extraktes bei niederer Temperatur kristallinisch daraus ab und liefert nach einmaligem Umkristallisieren aus wasserhaltigem Aceton die schönen charakteristischen Säulen von vollkommener Reinheit.

Dieser Weg zur Isolierung des Ergotamins wurde bei seiner Entdeckung gewählt und wird heute noch begangen bei der Herstellung in technischem Maßstab. Dass man von einer ergotaminhaltigen Droge ausgehen muss, um erfolgreich zu arbeiten, ist selbstverständlich, aber nicht immer leicht, da sehr viel Mutterkorn des Marktes entweder verdorben oder von Anfang an ergotaminarm ist.

Zum empfindlichen qualitativen Nachweis des Mutterkornalkaloids diente uns die von dem ehemaligen Kantonsapotheke in Zürich, Dr. Keller, aufgefundene Farbreaktion mit eisenchloridhaltigem Eisessig und Unterschichten mit konzentrierter Schwefelsäure. Die Alkaloide liefern dabei eine schön kornblumenblaue Zone an der Grenzschicht. Wir haben diese Reaktion etwas modifiziert und empfindlicher gemacht und können damit weniger als $\frac{1}{10}$ Milligramm noch sehr gut nachweisen. Durch Vergleichen mit Testsubstanz lässt sich diese Reaktion auch zur mengenmässigen Schätzung verwenden. Sie ist zwar für Ergotamin nicht charakteristisch, auch die andern Mutterkornalkaloide und auch vollständig zersetzte, verharzte Produkte geben sie in unverminderter Schönheit. Als Wegweiser bei der Isolierung des Ergotamins war diese Farbreaktion indessen brauchbar.

Das Ergotamin wird immer ein sehr kostbarer Stoff bleiben, da aber 1 g für 2—4000 wirksame Injektionen ausreicht, so kommt die Verwendung des Reinalkaloids am Krankenbett nicht höher zu stehen, als der Gebrauch galenischer Mutterkornpräparate, deren Wirkung oft genug unsicher ist.

Bei der Isolierung des Chlorophylls haben wir gesehen, dass man bei langsamer Extraktion Gefahr läuft, das Phytol aus dem Chlorophyll zu verlieren. Ein hydrolytisches Enzym, die Chlorophyllase, spaltet die Phytol-estergruppe auf. Diese Erfahrung war uns von grossem Nutzen, als wir die herzaktiven Glucoside der Meerzwiebel, der *Scilla maritima* und von Digitalisarten, sowohl der *Dig. purpurea*, wie der *Dig. lanata* bearbeiteten. Wir entdeckten zuerst beim *Scillaren A*, das die Hauptmenge der Meerzwiebel-glucoside ausmacht, dass wir ein zuckerärmeres und daher besser kristallisierbares Produkt erhielten, wenn wir die Extraktion langsam durchführ-

ten, d. h. das primäre Glucosid nach dem Abtöten der Zellen längere Zeit mit der Zellsubstanz in Berührung ließen.

SPALTUNGSGLEICHUNGEN VON SCILLAREN A.

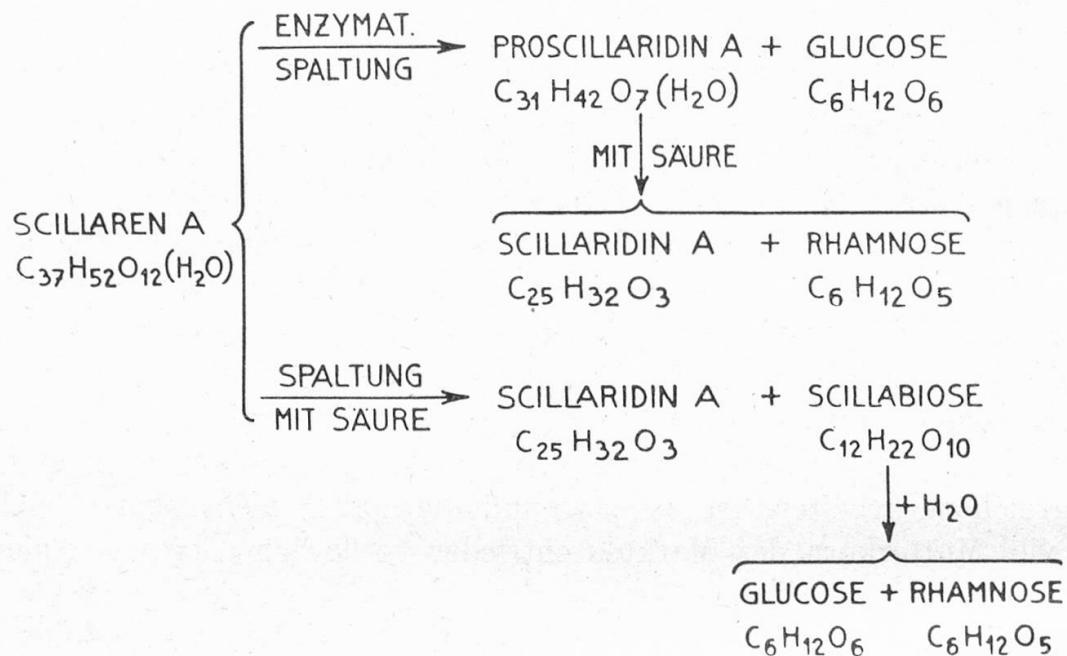


Tabelle I.

Wie die Tabelle I zeigt, wird das Scillaren A, das ursprünglich in der Meerzwiebel vorhandene oder genuine Glucosid, durch saure Hydrolyse in sein Aglucon, das Scillaridin A und eine Biose, die *Scillabiose* gespalten, die bei weiterer Säureeinwirkung in Rhamnose und Glucose zerfällt. Unter der Wirkung des glykolytischen Enzyms, der *Scillarenase*, deren Enzymnatur wir eingehend studiert haben, tritt die Spaltung gerade an der Stelle ein, die der sauren Hydrolyse am meisten Widerstand leistet, zwischen Glucose und Rhamnose, und die Rhamnose bleibt mit dem Aglucon verbunden; es entsteht das sogenannte *Proscillaridin*.

Meinem Mitarbeiter, Herrn Dr. Kreis, gelang es, nach einem besonderen Verfahren das Enzym unschädlich zu machen. Er fällte durch Zusatz von starken Elektrolyten, wie Ammonsulfat und dergleichen, die enzymhaltige Zellsubstanz aus und erleichterte damit zugleich die Extraktion der Glucoside mit organischen Lösungsmitteln. Dieses Ausschalten der Enzymwirkung durch Salzzusatz, der übrigens bei der Isolierung des Ergotamins einen Vorgänger hat, war bei der Meerzwiebel viel geeigneter als etwa die Zerstörung des Enzyms durch Hitze oder heisse Alkoholdämpfe, wie sie zur Konservierung gewisser Drogen von französischen Autoren vorgeschlagen wurde.

Die Uebertragung des enzymhindernden Extraktionsverfahrens auf die Herzglucoside der Digitalisarten führte zu neuartigen Ergebnissen. Die Tabelle II gibt einen Ueberblick über die bis jetzt bekannt gewordenen

Tabelle II.
Herzwirksame Glucoside.

(Nach Agluconen und Zuckerstufen geordnet.)

C ₄₉ H ₇₆ O ₁₉ + 5 H ₂ O =	C ₂₃ H ₃₄ O ₄ + Digitoxigenin	3 C ₆ H ₁₂ O ₄ + C ₆ H ₁₂ O ₆ + CH ₃ COOH Digitoxose Glucose Essigsäure
Digilanid A		
C ₄₇ H ₇₄ O ₁₈ + 4 H ₂ O =		
Desacetyl-Digilanid A (Purpureaglucosid A)		
C ₄₃ H ₆₆ O ₁₄ + 4 H ₂ O =	C ₂₃ H ₃₄ O ₅ + Gitoxigenin	3 C ₆ H ₁₂ O ₄ + C ₆ H ₁₂ O ₆ 3 C ₆ H ₁₂ O ₄ + CH ₃ COOH 3 C ₆ H ₁₂ O ₄
Acetyl-Digitoxin		
C ₄₁ H ₆₄ O ₁₃ + 3 H ₂ O =		
Digitoxin (1871)		
C ₄₉ H ₇₆ O ₂₀ + 5 H ₂ O =	C ₂₃ H ₃₄ O ₅ + Gitoxigenin	3 C ₆ H ₁₂ O ₄ + C ₆ H ₁₂ O ₆ + CH ₃ COOH 3 C ₆ H ₁₂ O ₄ + C ₆ H ₁₂ O ₆ 3 C ₆ H ₁₂ O ₄ + CH ₃ COOH 3 C ₆ H ₁₂ O ₄
Digilanid B		
C ₄₇ H ₇₄ O ₁₉ + 4 H ₂ O =		
Desacetyl-Digilanid B		
C ₄₃ H ₆₆ O ₁₅ + 4 H ₂ O =	C ₂₃ H ₃₀ O ₃ + Dianhydrodigitoxigenin	C ₇ H ₁₄ O ₅ + C ₆ H ₁₂ O ₆ Digitalose Glucose
Acetyl-Gitoxin		
C ₄₁ H ₆₄ O ₁₄ + 3 H ₂ O =		
Gitoxin (1925)		
C ₃₅ H ₅₆ O ₁₂ + 2 H ₂ O =	C ₂₃ H ₃₆ O ₆ + 2 C ₆ H ₁₂ O ₄ Gitalin Gitoxigenin- hydrat	3 C ₆ H ₁₂ O ₄ + C ₆ H ₁₂ O ₆ + CH ₃ COOH 3 C ₆ H ₁₂ O ₄ + C ₆ H ₁₂ O ₆ 3 C ₆ H ₁₂ O ₄ + CH ₃ COOH 3 C ₆ H ₁₂ O ₄
Digitalinum- verum		
Digitalinum- verum		
C ₄₉ H ₇₆ O ₂₀ + 5 H ₂ O =		
Digilanid C	C ₂₃ H ₃₄ O ₅ + Digoxigenin	3 C ₆ H ₁₂ O ₄ + C ₆ H ₁₂ O ₆ + CH ₃ COOH Digitoxose Glucose 3 C ₆ H ₁₂ O ₄ + C ₆ H ₁₂ O ₆ 3 C ₆ H ₁₂ O ₄ + CH ₃ COOH 3 C ₆ H ₁₂ O ₄
C ₄₇ H ₇₄ O ₁₉ + 4 H ₂ O =		
Desacetyl-Digilanid C		
C ₄₃ H ₆₆ O ₁₅ + 4 H ₂ O =		
Acetyl-Digoxin	C ₂₅ H ₃₂ O ₃ + Scillaridin A	C ₆ H ₁₂ O ₅ + C ₆ H ₁₂ O ₆ Rhamnose C ₆ H ₁₂ O ₅
C ₄₁ H ₆₄ O ₁₄ + 3 H ₂ O =		
Digoxin (1930)		
C ₃₇ H ₅₂ O ₁₂ (H ₂ O)+H ₂ O=		
Scillaren A	Proscillarin A	C ₆ H ₁₂ O ₅ + C ₆ H ₁₂ O ₆ Rhamnose C ₆ H ₁₂ O ₅
C ₃₁ H ₄₂ O ₇ (H ₂ O) =		
Proscillarin A		

Digitalisglucoside. Zum Vergleich haben wir noch die beiden wohl definierten Scillaglucoside am Schluss der Tabelle angefügt. Die aufrecht gedruckten Glucoside sind von anderer Seite zuerst hergestellt worden und zwar die 3 wichtigsten, das *Digitoxin* oder *Digitaline cristallisée* von dem französischen Apotheker *Nativelle* im Jahre 1871, *Gitoxin* von *Windaus* 1925 und das *Digoxin* von *Smith* 1930.

Die Digitalisglucoside bestehen stets aus einem sehr kompliziert zusammengesetzten Aglucon, z. B. Digitoxigenin, C₂₃H₃₄O₄ und mehreren Zucker-

resten. Die 3 Typen Digitoxin, Gitoxin und Digoxin bestehen aus den Agluconen und 3 Digitoxoserenen. Die Digitoxose ist eine Desoxymethylpentose. Digitoxin, Gitoxin und Digoxin haben bis vor kurzem als genuine Glucoside gegolten. Wir konnten indessen zeigen, dass sie sich durch *partiellen Abbau* von den ursprünglich in der Pflanze vorhandenen genuinen Glucosiden ableiten.

So ist es uns gelungen, aus der offizinellen *Dig. purpurea* ein Glucosid zu isolieren, das gegenüber Digitoxin einen Glucoseredest mehr enthält. Bei der *Dig. lanata* enthalten die *genuine* Glucoside außer einem Mehr von 1 Mol. Glucose noch eine Acetylgruppe. Wir konnten daraus 3 schön kristallisierte Repräsentanten mit den 3 Typen von Agluconen, Digitoxigenin, Gitoxigenin und Digoxigenin + je 3 Digitoxose, 1 Glucose und 1 Acetyl die *Digitalanide A, B und C* als bisher grösstmolekulare Digitalisglucoside isolieren. Durch ihre Gleichartigkeit im Digitoxose-Glucose-Acetyl-Anteil sind die geringen Unterschiede im Aufbau der Aglucone so verwischt, dass die 3 Digitalanide A, B und C genau gleich, d. h. isomorph kristallisieren und sie werden denn auch bei der Herstellung aus der Droge als isomorphe Kristallisation zusammen erhalten. Durch fraktionierte Kristallisation sind sie nicht zu trennen. Die Darstellung der einzelnen Komponenten gelang nur durch komplizierte Entmischungsverfahren zwischen verschiedenen Lösungsmitteln.

Von den Digitalaniden A, B und C leiten sich bis auf wenige Ausnahmen die anderen Digitalisglucoside ab. Lässt man beispielsweise auf Digitalanid A ein Enzym einwirken, z. B. das Enzym der *Dig. lanata*, die *Digitalanidase*, so wird 1 Mol. Glucose abgespalten und man gelangt zum Acetyl-digitoxin. Durch gelinde alkalische Verseifung wird das Acetyl beseitigt und wir erhalten glatt das altbekannte Digitoxin. Wechseln wir die Reihenfolge der Abbaureaktionen und spalten erst das Acetyl ab, so entsteht Desacetyl-digitalanid A, das identisch ist mit dem in der *Dig. purpurea* vorkommenden Purpureaglucosid A. Durch Abbau des Desacetyl-digitalanids, vorteilhaft mit *Digitalipurpidase*, dem Enzym aus *Dig. purpurea* gelangen wir ebenfalls zum Digitoxin. Die Tabelle III zeigt die beiden Wege des enzymatischen und des ge-

ABBAU DES DIGITALANIDS A ZUM DIGITOXIN.

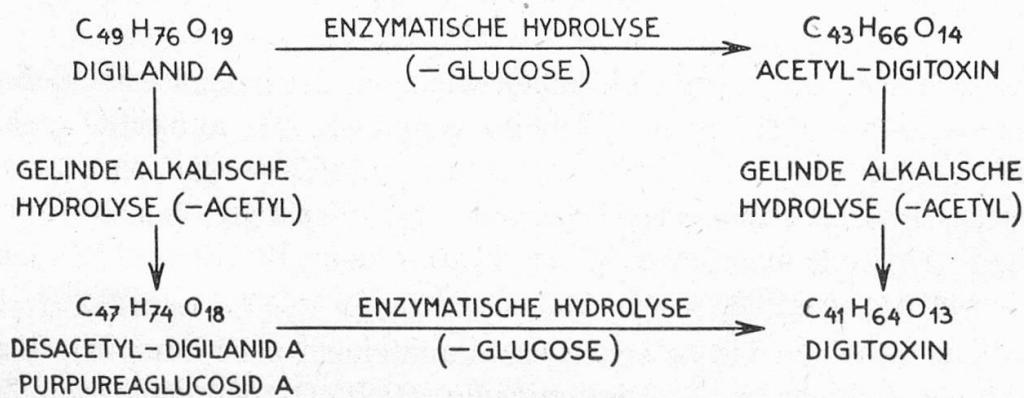


Tabelle III.

linde alkalischen Abbaus. In der Tabelle IV sind die beiden Abbaewege für alle 3 Glucoside, ausgehend von dem Digilanidgesamtpräparat A+B+C schematisch dargestellt.

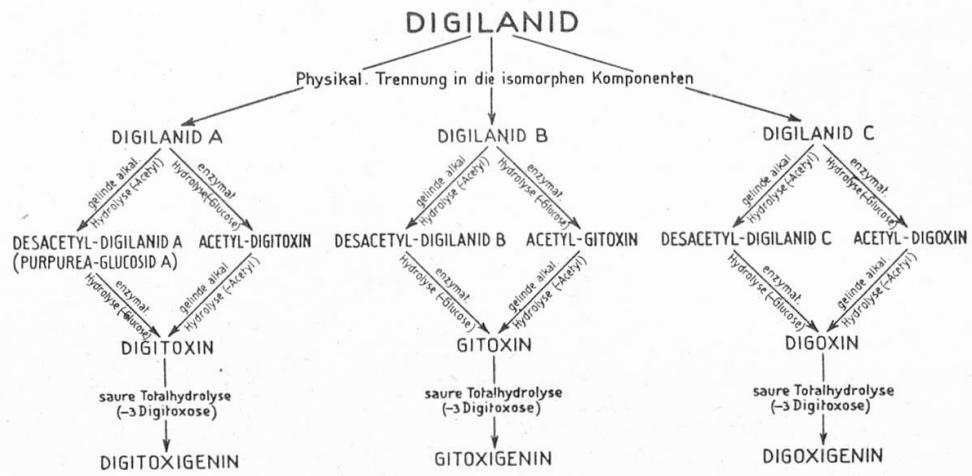


Tabelle IV.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass der enzymatische Abbau der Digilanide mit Digilanidase nicht zu einem einheitlichen Stoff, sondern zu je einem Paar von optischen Isomeren führt, die wir mit α und β bezeichneten, also *Acetyldigitoxin α und β* , *Acetyldigoxin α und β* usw.

Die seit längerer Zeit bekannten Glucoside Digitoxin, Gitoxin und Digoxin scheinen in frischer Digitalisdroge gar nicht vorzukommen. Wenn sie daraus isoliert wurden, so sind sie unter den Händen der früheren Autoren bei langsamer Extraktion durch enzymatischen und beim Aufarbeiten durch gelinden chemischen Abbau gebildet worden. So musste auch das erst 1930 isolierte Digoxin von Smith durch Abspaltung von Glucose und Acetyl aus primär vorhandenem Digilanid C entstanden sein.

Die Digitalisglucoside sind nämlich sehr empfindlich gegenüber hydrolytischen Einflüssen, nicht nur enzymatischen, sondern auch chemischen. Die Spaltungsgleichungen, die auf der Tabelle II für jedes einzelne Glucosid angegeben sind, zeigen die vollständige hydrolytische Auflösung der Glucosidmolekülen durch Säure. Die Acetylgruppe an den Digilaniden ist so empfindlich, dass sie nach kurzer Einwirkung von ganz verdünnter Lauge titriert werden kann. Das bedingt den völligen Ausschluss von Säuren und Alkalien bei der Isolierung der Glucoside in ihrem natürlichen Zustand.

Die mannigfachen Spaltungsmöglichkeiten der Digitalisglucoside bei der Extraktion und beim Aufarbeiten zeigen in eindringlichster Weise, wie wichtig eine schonende Methodik bei der Isolierung empfindlicher Naturstoffe unter Erhaltung ihrer primären Form ist. Wenn man die Vorschriften zur Bereitung mancher galenischer Digitalispräparate, auch solche der Arzneibücher, durchgeht, so kann man sich nach dem gesagten eine Vorstellung machen, wie komplizierte Gemische von genuinen, halb und ganz abgebauten Glucosiden dabei entstehen müssen. Beim Aufbewahren solcher Präparate geht die Zersetzung vielfach weiter. Die Aerzte wissen auch, dass z. B.

Digitalis-Infus sich rasch zersetzt und immer wieder frisch bereitet werden muss.

Die Isolierung der genuinen Glucoside, im besonderen der Digilanide A, B und C von bekannter und haltbarer Zusammensetzung hat daher nicht nur wissenschaftliches, sondern auch praktisch therapeutisches Interesse. Der Komplex, wie er in dem so schön kristallisierten Digilanidgesamtpräparat vorliegt, enthält die 3 Haupttypen der Digitoxin-, der Gitoxin- und der Digoxinreihe. Eine Synergie in der therapeutischen Wirkung war vorauszusetzen und sie hat sich in der Praxis auch bestätigt. Sei es infolge der Vollständigkeit des Digilanidgesamtpräparates oder der Unversehrtheit seiner grossen Moleküle, so scheint es, dass viele Herzleidende noch auf Digilanid günstig ansprechen, die mit anderen Digitalispräparaten erfolglos behandelt wurden und denen nur noch mit den nicht überall beliebten Strophanthin-Injektionen beizukommen war. Ein wichtiger Vorteil des Digilanids ist seine gute Verträglichkeit auch bei langer Verabreichung. Als Tagesdosis genügt gewöhnlich schon 1 mg.

So gesellte sich zu der Erweiterung und Vertiefung, welche die Erkenntnis von der Chemie der Digitalisglucoside in wissenschaftlicher Hinsicht durch die Digilanide und ihre Spaltprodukte erfahren hat, auch ein Fortschritt in der therapeutischen Anwendung der in der Medizin immer noch unentbehrlichen Digitalis-Körperklasse.

Es handelte sich in diesem Vortrag nicht darum, die Details unserer Verfahren zur Isolierung empfindlicher Naturstoffe anzugeben. Die kann man in Patentschriften und zahlreichen andern Publikationen nachlesen. Es lag mir vielmehr daran, die Punkte hervorzuheben, auf die es ankommt, um der Labilität empfindlicher Naturstoffe bei ihrer Reindarstellung Rechnung zu tragen.

Chlorophyll und die genuinen Herzglucoside mussten durch rasche Extraktion oder Elektrolytzusatz vor enzymatischer Spaltung geschützt werden. Beide Gruppen von Naturstoffen ertragen weder die Einwirkung von Säuren, noch von Basen und im Falle von Ergotamin, dem labilen Alkaloid, dessen basische Eigenschaft man zur Abtrennung von Begleitstoffen ausnützen wollte, sind die chemischen Agentien durch die amphotere Zellsubstanz gepuffert und unschädlich gemacht worden. Die Einwirkung von Luftsauerstoff wurde durch rasches Arbeiten oder Zusatz von Reduktionsmitteln auf ein Minimum herabgesetzt. Alle Abdampfoperationen mussten im Vakuum unterhalb 40° vor sich gehen; denn keiner der beschriebenen Stoffe verträgt in Lösung höhere Temperaturen. Ein möglichst frisches Ausgangsmaterial ist natürlich Voraussetzung.

Das Neue und Wesentliche an unseren Isolierungsverfahren besteht in der Verwendung von mehr oder weniger neuartigen Reinigungsoperationen, die unter peinlicher Beachtung der Labilität der gesuchten Substanzen sinngemäß angewandt wurden. So war es möglich, zu *unversehrten* Naturstoffen zu gelangen und sie in genuiner, allerdings empfindlicher, dafür aber hoch

aktiver Form der Wissenschaft und Technik zur Verfügung zu stellen. Für die exakte chemische, physiologische und klinische Untersuchung ist die Reindarstellung wirksamer Substanzen eine Grundbedingung.

Die kurze Pause nach diesem überaus fesselnden Vortrag benützt der Präsident, um Prof. Fichter und den übrigen Organisatoren der Basler Tagung wärmstens zu danken.

J. Pritzker-Basel huldigt dem *genius loci*, indem er über *Buttenmost*, diese Basler Spezialität, spricht und seine Ausführungen durch Kostproben ergänzt.

Ueber Buttenmost.

I. Wenn auch über spezielle Bodenerzeugnisse des Kantons Baselstadt nichts zu berichten ist, so hat doch die Stadt Basel eine Menge von Lebensmittel-Spezialitäten aufzuweisen, wie kaum eine andere Stadt der Schweiz, was mit der Lage Basels am Rhein und durch die vielen Verbindungen mit dem Ausland, die seit jeher bestanden, leicht erklärllich wird. Es seien hier nur Basler Leckerli, Hypocras und Buttenmost erwähnt. In diesen lokalen Spezialitäten spiegeln sich oft kulturgeschichtliche Werte wieder, denen eine gewisse Bedeutung nicht abzusprechen ist. Es hat deshalb für den Lebensmittelchemiker seinen besonderen Reiz, die lokalen Spezialitäten auf dem Gebiete der Nahrungs- und Genussmittel im Sinne der modernen Lebensmittelchemie zu beleuchten. In einer ausführlichen Studie, die im Jahre 1925 in der Schweiz. Apotheker Zeitung¹⁾ erschien, habe ich gemeinsam mit Jungkunz den Hypocras bearbeitet. Für heute möchte ich mir erlauben, Ihnen einiges über den Buttenmost vorzutragen. Es handelt sich hier um ein Produkt, welches in der Schweiz vereinzelt in der Stadt Basel und deren nächster Umgebung allgemein bekannt ist. Hingegen scheint es im benachbarten Elsass, sowie in Süddeutschland, insbesondere in Württemberg, ziemlich verbreitet zu sein, wo es unter den Bezeichnungen «Hägen, Hägenmark und Hagenbuttenmark» auf den Märkten angeboten wird. Die Vermutung liegt sehr nahe, dass eben aus diesen Gebieten das Produkt mit den zugewanderten Leuten eingewandert und sich eingebürgert hat.

Ueber Buttenmost ist im Schweizerischen Idiotikon²⁾ folgendes zu lesen: «... Man unterscheidet Chüttenen-, Butten-, Zwetschgen-Most. Bs.*). Lt. Spreng auch: gesottener Wein, gesottene Aepfel, Birnen usw. Besonders beliebt ist das Buttenmost (daher auch schlechtweg Most genannt), das Bauernweiber in die Stadt zum Verkaufe bringen.»

Während allgemein das Schweizerische Idiotikon über jedes Wort und jeden Ausdruck genaue Auskunft gibt, nicht nur darüber, wo das Wort gebraucht wird, sondern auch was sachlich darunter zu verstehen ist, er-

¹⁾ *J. Pritzker u. R. Jungkunz*. Ueber Hypocras. Schweiz. Apotheker-Zeitung, 1925, S. 273

²⁾ Schweiz. Idiotikon. Wörterbuch der schweizerischen Sprache. 1901. 4. Bd., S. 542.

*.) Bs. bedeutet: Baselstadt.

fährt man beim Buttenmost nur, dass es sich um einen baselstädtischen Ausdruck handelt.

II. Der Vertrieb spielt sich etwa folgendermassen ab: Im Spätherbst, ungefähr von anfangs Oktober an, also zur Zeit der Reife der Hagebutten, kann man in den Strassen der Stadt Basel Bauersfrauen beobachten, die aus der Gemeinde Hochwald (in Basel Hobel genannt), einem Dorfe in der Nähe von Dornach, herkommen und die den Buttenmost offen aus grossen ca. 30—40 kg fassenden Holzzubern zum Kauf anbieten. Der Strassenhandel dauert etwa bis Mitte Dezember. Vor 20 Jahren haben aber auch der Allgemeine Konsumverein beider Basel, sowie vereinzelte Privatgeschäfte den Verkauf in den Läden aufgenommen. In diesen dauert der Verkauf länger an und man kann Buttenmost dort vielleicht bis Ende März antreffen. Mit dem Eintreten der warmen Witterung hören Fabrikation und Vertrieb vollständig auf.

Die Herstellung des Buttenmostes wird in Hochwald als eine Art Heimindustrie betrieben. Die Arbeit geht entweder in der Küche oder in der Wohnstube vor sich. Das fertige Produkt, weil leicht zur Gärung neigend, muss kühl aufbewahrt werden. Zu diesem Zwecke wird der Zuber mit dem fertigen Buttenmost irgendwo an einem kühlen Ort hingestellt, so z. B. in den Hausgang, der zuweilen in den Stall führt usw. In den frühen Morgenstunden führt die Strassenbahnverwaltung der Linie Dornach-Basel Extra-Kurse durch, die die Bäuerinnen mit der Ware in die Stadt bringen.

III. Die Bereitung des Buttenmostes geht folgendermassen vor sich:

Die ganz reifen, gesunden Hagebutten, die vom Stiel befreit sein sollen, werden gewaschen. Hierauf legt man sie in einen Behälter und lässt einige Tage stehen. Nun werden die Früchte mit soviel Wasser übergossen, dass sie gut bedeckt sind. Man lässt so lange stehen bis die Früchte feucht und einigermassen weich geworden sind. Alsdann werden die zerquetschten Hagebutten im Hausbetrieb vorgekocht, damit sie ganz weich werden. Die so behandelten mit Wasser stark benetzten Früchte kommen auf ein feines Kupfer- oder Messingsieb und werden von Hand durchpassiert, und so die Masse zunächst von den Kernen befreit. Jetzt kommt das erhaltene Purée auf ein feines Haarsieb zum Zweitmaligen Durchpassieren, um von den Haaren befreit zu werden. Da bei dieser Arbeit die Haare leicht in die Haut der Hand eindringen und zu unangenehmen Hautentzündungen führen können, wird meistens mit einem Handschuh gearbeitet. Die auf dem Sieb zurückgebliebenen Haare werden beseitigt, während die Kerne nach dem Trocknen auf den Ofen oder an der Sonne als Hagebuttenkernente in den Handel kommen.

Der durch das Sieb durchgegangene, dünne rötliche Brei ist nun der in Basel so begehrte Buttenmost.

Ueber die Zusammensetzung des Buttenmostes, sowie daraus hergestellte Konfitüre orientieren nachstehende Untersuchungsergebnisse eines Durchschnittes handelsüblicher Ware:

	Buttenmost	Buttenmost-Konfitüre
Wasser	87,1 %	33,0 %
Trockensubstanz	12,9 %	67,0 %
Mineralstoffe	1,08 %	0,43 %
Alkalität	16,6	17,0
Reduzierende Bestandteile als Invertzucker berechnet do. als Saccharose	0,23 %	—
Säuregrad	24,0	13,0
Wasserunlösliche Stoffe	2,95 %	2,29 %
Wasserlösliches zuckerfreies Extrakt . . .	9,95 %	9,31 %
Gesamt-Säure als Äpfelsäure berechnet . .	1,6 %	0,9 %
Wasserunlösliches : wasserlösliches zucker- freies Extrakt	1 : 3,3	1 : 4,0

Der von mir untersuchte Buttenmost enthielt 87,1% Wasser. Mezger und Fuchs haben bei selbsthergestellten Hagebuttenmarkproben Wassergehalte von 73,5% bis 81,65%, bei Proben des Handels 82,0 bis 84,87% Wasser festgestellt. Vor Jahren hatte ich mehrmals bei Buttenmostproben in Basel 90% ermittelt. Solche Wassergehalte müssen natürlich als zu hoch bezeichnet werden. Eine Limitierung des Wassergehaltes auf 85% wäre sowohl im Interesse der Konsumenten als auch des reellen Handels nur zu begrüßen. Grenzzahlen für Mineralstoffe, Wasserunlösliches etc. lassen sich zur Zeit nicht aufstellen und sind auch nicht von Belang.

Als Fälschungsmittel sollen Pflaumenmark und Apfelmärk in Betracht kommen. Diese festzustellen wird nicht leicht sein. Pflaumenmark kommt bei uns kaum in Frage. Ein Zusatz von Apfelmärk dürfte sich vielleicht nach dem Sorbitverfahren von Werder ermitteln lassen. Wir behalten uns vor im Verlaufe des Herbstanfangs diesbezügliche Untersuchungen durchzuführen. Eine weitere Fälschungsmöglichkeit besteht in einem Zusatz von Pektin, wodurch bei Wahrung der Konsistenz des Buttenmostes sich grosse Wassermengen hineinarbeiten lassen. Pektinzusatz sollte untersagt sein.

IV. Buttenmost vom Standpunkte der Lebensmittelgesetzgebung aus betrachtet.

Unter Most versteht man allgemein den aus Früchten, Trauben, Äpfel, Birnen, Beeren usw. ausgepressten Saft. In der Ostschweiz versteht man unter Most Obstsaft mit wässrigem Auszug aus Obstresten. In beiden Fällen handelt es sich um Erzeugnisse, die frei von festen Fruchtbestandteilen sind. Weder in einem noch im anderen Sinne ist Buttenmost aufzufassen. Für die breiige Beschaffenheit desselben dürfte eher die Bezeichnung *Mus* zutreffen und in der Tat wird im Elsass das Produkt als Buttenmus (*confiture d'églantine*) bezeichnet. Allerdings versteht man normalerweise unter *Mus* ein aus dem Mark frischer Früchte, ohne jeden Zusatz gewonnenes breiges Produkt. Wird ein Zuckerzusatz vorgenommen, so handelt es sich um gesüßtes oder gezuckertes Mus, das als solches zu deklarieren ist und alsdann unter den Begriff Konfitüre fällt. Buttenmost oder Buttenmus wird aus dem Mark der Hagebutten unter gehörigem *Wasserzusatz* bereitet, und als solches ohne Zuckerzusatz in den Verkehr gebracht, ein Fall der weder in der Lebensmittelverordnung noch im Lebensmittelbuch vorgesehen

ist. Daraus folgt, dass zur Zeit nach dem Lebensmittelgesetz an Buttenmost keine bestimmten Gehaltsanforderungen gestellt werden können. Vor allem muss, wie bereits erwähnt der Wassergehalt limitiert werden. Ausserdem müsste eine Bestimmung aufgenommen werden, wonach fremde Zusätze (Apfelmärk, Pflaumenmark, Pektin) unzulässig wären.

V. Neueste Forschungen über Buttenmost respektiv Hagebutten.

Seit der Veröffentlichung von Mezger und Fuchs sind keine weiteren Publikationen über die chemische Zusammensetzung der Hagebutte und des Buttenmostes in der Literatur zu verzeichnen. Dagegen hat sich F. V. v. Hahn von der Kolloidbiologischen Station Hamburg-Eppendorf in seinen verdienstvollen und gründlichen Vitaminstudien auch mit Hagebutten beschäftigt³⁾, derzufolge wir in der (vorher gekochten) getrockneten Hagebutte ein ausgezeichnetes Antiscorbuticum haben, das in Mengen von 50 g pro Mensch und Tag bei völlig vitaminfreier Grunddiät genügen muss, den Skorbut zu verhindern, ein Ergebnis, das angesichts der Verpflegung von arktischen Expeditionen bemerkenswert erscheint.

Trotzdem die vorher getrockneten Hagebutten eine Stunde lang unter Ersatz des verdampften Wassers gekocht wurden, war der Gehalt an Vitamin C als sehr reich zu bezeichnen.

Neuerdings haben *Tillmans* und seine Mitarbeiter⁴⁾ anlässlich ihrer Forschungen über das Vitamin C sich auch mit den Hagebutten beschäftigt und hierbei in Uebereinstimmung mit v. Hahn in denselben einen aussergewöhnlich hohen Vitamingehalt festgestellt, ja sogar den höchsten Gehalt, der bis jetzt bekannt geworden ist. Es ist ihnen gelungen, aus Hagebutten einen kristallinen Körper zu isolieren, der in seinen physikalischen und chemischen Konstanten mit der zuerst aus der Nebennierenrinde von A. v. Szent Gyorgyi isolierten Ascorbinsäure identisch ist, von dem 0,5 mg pro Tag ausreichen, um ein Meerschweinchen vor Skorbut zu schützen.

Nach v. Hahn blieb selbst nach 2 Jahren der Vitamingehalt der Hagebutten unverändert erhalten, allerdings in den nicht vorgekochten Früchten. Aus diesem Grunde kommt er zum Schlusse, dass bei arktischen Expeditionen die Hagebutte und somit auch Buttenmost von besonderer Bedeutung sein werden.

Als letzter Referent hält *A. Widmer-Wädenswil* einen Vortrag mit Demonstrationen:

Ueber das Verfahren der Klärung von frischen Obst- und Traubensaften mittels des Filtrationsenzyms «Bayer neu» der I. G. Farbenindustrie Leverkusen a. Rhein und die Herstellung von Konzentraten aus derartig ausgeklärten Säften.

Zweck meiner Ausführungen ist es, Sie über ein neues Klärverfahren für frische Obst- und Traubensafte zu orientieren, das berufen ist, in speziellen Fällen an Stelle der bisher gebräuchlichen Klärmethoden oder in Verbin-

³⁾ Z. U. L. 1931. Bd. 61, S. 402.

⁴⁾ Z. U. L. 1933. Bd. 65, S. 145; 1932. Bd. 63, S. 1, 241, 276.

dung mit diesen mit Vorteil angewendet zu werden und das die Herstellung von Konzentraten gestattet, die dank ihrer besondern Eigenschaften ganz besonders geeignet sind, als Basis für Misch- und Süßgetränke zu dienen. Die Nachteile der bisherigen Klärmethoden lassen sich kurz wie folgt zusammenfassen: Gelegentliches völliges oder teilweises Versagen der Klärung, zu langsamer und unbefriedigender Absatz des Schönungsniederschlages (Gärgefahr), Anfall von zu grossen Schönungstrubmengen und damit verbundene Saftverluste, schlechte Filtrierfähigkeit der Säfte in der Vor- und EK-Filtration. Geringe Filtrationsleistung bei grossem Filtermaterialverbrauch, die Möglichkeit der Nachtrübung und Depotbildung bei EK-Filtration, Ausscheidungen und Schleierbildung bei Säften im Warmverfahren (Pasteurisation), mehr oder weniger weitgehende Schwächung der Eigenfarbe der Säfte, gelegentliche Alterierung derselben hinsichtlich Beschaffenheit und teilweise bezüglich der Zusammensetzung (Scheidsaft- oder Scheidsaft-Gelatineklärung).

Das neue Verfahren der enzymatischen Klärung (Enzymatisierungs- oder Fermentierverfahren) hilft über die genannten Schwierigkeiten der alten Verfahren hinweg; es beseitigt die Unzulänglichkeiten derselben für sich oder in Verbindung mit diesen. Es gestattet auf eine die Qualität und die natürlichen Werte der Getränke schonendere Art deren dauernde Klarstellung bei aussergewöhnlich gesteigertem Filtrationseffekt in der Vorklärung und Entkeimung durch EK-Filtration.

Da jedes der technischen Verfahren der Herstellung von Süßmost absolut klaren Saft zur Voraussetzung hat, ist das Klärgeschäft der Säfte von ausschlaggebender Bedeutung. Es ist denn auch ohne weiteres verständlich, wenn der gewerbliche Süßmoster die Forderung stellt, dass durch Erweiterung der Verordnungsvorschriften die Einführung des Enzymatisierungsverfahrens in die Kellertechnik ermöglicht werden sollte.

Durch Zulassung enzymatisch wirkender Stoffe bei der Kellerbehandlung von Wein, Art. 242 der Lebensmittelverordnung, könnte dieser berechtigten Forderung entsprochen werden und dem Filtrationsenzym «Bayer neu», mit dem wir in zweijähriger Erprobung in Laboratoriums- und auch in praktischen Klein- und Grossversuchen durchschlagende Erfolge erzielt haben¹⁾, als Schönungsmittel in die Kellerwirtschaft speziell zur Klärung von frischen Obst- und Traubensaften, in besondern Fällen auch von Obstweinen und Weinen Eingang verschafft werden. Das Filtrationsenzym «Bayer neu» stellt ein fast geruchloses, hellgraues Pulver dar, das ein aus Schimmelpilzen (*Aspergillusarten*) gezüchtetes Enzym auf gereinigter Weizenkleie als Träger enthält. Das wirksame Agens darin ist das spezifisch Pektinstoffe abbauende Enzym, nach Ehrlich Pektolase genannt. Bei der enzymatischen Behandlung (Enzymatisierung, Fermentierung) von Obst- und Traubensaft bei gewöhnlicher Temperatur oder der Optimaltemperatur 50° C., aber auch bei Kellertemperatur, selbst bei Tiefkühlung (5—7° C.) und darunter, findet bei Enzymmengen von 0,5—4 g je Liter und einer Einwirkungsdauer von

¹⁾ Schweiz. Zeitschrift für Obst- und Weinbau, 1933, Nr. 22 und Nr. 23.

2—12 Stunden eine vollständige Hydrolyse der Pektinstoffe statt, die sich in einer Ausflockung der Trübstoffe und in der völligen Klärung der Säfte auswirkt. Durch gleichzeitigen Abbau des gelösten Pektins wird die Filtrationsleistung zufolge Verminderung der Viskosität der Säfte ganz besonders begünstigt.

Durch die grundlegenden Arbeiten von *Alfred Mehlitz* und *Max Scheuer*²⁾ wissen wir, der Beweis wurde durch Stabilisierungsversuche mit definierter Pektin erbracht, dass selbst durch Anwesenheit geringster Pektinmengen in den Säften eine Stabilisierung der Trubbestandteile erfolgt, wodurch die Ausflockung und damit die Filtration ausserordentlich erschwert werden. Der Grad der trubstabilisierenden Kraft des Pektins ist direkt von der Pektinmenge abhängig.

Der Pektингehalt der Obst- und Traubensäfte variiert je nach Sorte und Reifegrad der Früchte. Bei den Obstsäften aus überreifen oder vollreifen, zu lange gelagerten Früchten ist dieser besonders gross. Stark pektinreiche Obst- und Traubensäfte sind daran erkennlich, dass bei ihnen auf Zusatz des 5-fachen Volumens von 95-Vol.%igem Alkohol gallertartige Ausflockungen auftreten. Bei derart beschaffenen Säften haben die gebräuchlichen Klärverfahren (Gelatine bzw. Tannin-Gelatineklärung) nur einen Teilerfolg zu verzeichnen, da das stabilisierend wirkende Pektin nicht oder nur teilweise am Klärvorgang beteiligt ist, also nicht oder nur unvollständig herausgeschafft wird.

In Kombination mit der Enzymatisierung führen diese Klärmethoden indessen meistens zum Ziel. Säfte aus unreifen oder nur mässig reifen oder von Natur aus sehr gerbstoffreichen Birnen sind der Enzymatisierung, weil pektinarm, nicht zugänglich. Bei Säften aus Früchten aller Reifestadien hat die Fermentierung dagegen einen teilweisen Erfolg aufzuweisen.

Im allgemeinen reichen zur Enzymatisierung von Traubensäften, von den Spätlesesäften abgesehen, geringere Mengen Enzym aus als bei Obstsäften oder gar bei Beerenobstsäften. Die Ermittlung der nötigen Enzymmenge erfolgt zweckmässig, wie die der Gelatine bei der Gelatineschönung, durch Vorproben. Diejenige Probe wird für die Fermentierung im grossen als massgebend betrachtet, die am deutlichsten ausgeflockt, d. h. sich am besten abgeklärt hat und die bei der anfänglich stets vorzunehmenden Probefiltration des Saftes durch ein rasch filtrierendes Filtrierpapier auch am raschesten filtriert.

Der zeitliche Verlauf des Abbaus der Pektinstoffe vollzieht sich bei der Optimaltemperatur 50° C. am raschesten, darüber nimmt die Wirkung bis zum völligen Versagen ca. 60° C. ab, darunter wird er ein langsamerer. Die Fähigkeit der Pektolase bei Entfaltung ihrer Wirkung an keine bestimmte Temperatur gebunden zu sein, macht das Enzymatisierungsverfahren für alle praktizierten Verfahren der Herstellung von Süßmost verwendbar. Schweflige Säuren, in Mengen, wie solche beim Ein- bzw. Stummbrand den

²⁾ *Alfred Mehlitz* und *Max Scheuer*: Biochem. Zeitschrift, Bd. 268, Heft 4—6: Ueber enzymatische Klärung von Traubensäften und Süßmosten I und II.

Säften einverleibt werden, beeinträchtigt die Fermentwirkung nicht; somit können derartige Erzeugnisse in gleicher Weise ausgeklärt werden.

Ein Angären der Säfte über die Zeit der Klärung ist zumal bei der Enzymatisierung bei Optimaltemperatur keinesfalls, bei angemessenem Einbrand desgleichen, auch bei gewöhnlicher Temperatur selbst, ohne einen solchen, weniger als bei den üblichen Verfahren zu gewärtigen, bei denen dies zufolge eines ungenügenden oder meist zu lange dauernden Absatzes des Schönungsniederschlages bei hoher Herbsttemperatur möglich ist.

Die Enzymatisierung führt in der Grosszahl der Fälle in wenigen Stunden zu einem meist fast blanken bis flackerhellen, farbenschönen Filtrat, das auch als Fertigprodukt des Warm- oder Kaltverfahrens später seine schöne Ausrüstung beibehält. Die EK-Schichten des EK-Filters werden rasch passiert, während sich bei durch Obstmischung oder durch Gelatine- oder Tannin-Gelatineschönung vorgeklärten Säften in der anschliessenden EK-Filtration fast unüberwindliche Schwierigkeiten einstellen können. So wird das Entkeimungsverfahren erst in Verbindung mit der Enzymatisierung wirtschaftlich. Es trägt der Umstand viel dazu bei, dass hier sehr geringe Trubmengen anfallen und die Trubbestandteile sich zudem in leicht filtrierbarer Form abscheiden. Die dadurch gesteigerte Filtrationsgeschwindigkeit hat einen stark verminderten Filtermaterial- und Entkeimungsschichtenverbrauch zur Folge. Die Ausnutzung des Saftes im Depot ist eine sehr weitgehende, was in obstarmen Jahren besonders gewürdigt zu werden verdient. Die günstige Wirkung der Enzymatisierung mögen wenige Beispiele später belegen, wobei die Filtratmengen in der gleichen Zeit vom unbehandelten und enzymatisierten Saft in Vergleich gesetzt sind. Die Gegenüberstellung von Saft der verschiedenen Klärverfahren ist deshalb nicht ohne weiteres möglich, weil diejenigen Säfte, die zufolge ihrer besondern ungünstigen Zusammensetzung für dieses Verfahren ausscheiden, indem sich bei der Enzymatisierung ein ungünstigeres Resultat herausstellen würde, als beim unbehandelten Saft; umgekehrt werden Säfte, die für die einfache oder kombinierte Schönung nicht passend zusammengesetzt sind, ungünstiger abschneiden wegen Steckenbleiben derselben.

Die Vorteile des Enzymatisierungsverfahrens für die Entkeimungsfiltration geht schon aus dem Unterschied in der Filtrationsgeschwindigkeit des enzymatisierten und des unbehandelten Saftes hervor, wie nachstehende Beispiele zeigen: Bei einem Apfelsaft aus gelagerten Frühäpfeln filtrierte der mit 3 g je Liter enzymatisierte Saft 3 mal, bei einem andern bei 20° C. mit 3 g Enzym je Liter kaltenzymatisiert 7 mal, bei Warmenzymatisierung 13 mal; bei einem Birnsaft aus teigen Birnen 2,5 g Enzym je Liter bei Warmenzymatisierung 2,6 mal; bei einem Elblingtraubensaft bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 g je Liter enzymatisiert 5,2 mal; warm enzymatisiert 6,4 mal; bei Burgunder Süssabdruck bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 g je Liter Enzym 2 mal, bei erhöhter Temperatur 4 mal und bei Tiefkühlung enzymatisiert 1,5 mal rascher als der zugehörige nicht fermentierte Saft.

Die Erhaltung, gelegentlich auch Erhöhung der Eigenfarbe der Säfte ist bei Birnsäften und Traubensäften, weniger bei Apfelsäften als ein weiterer Vorteil des neuen Klärverfahrens anzusehen. Eine nachteilige geruchliche oder geschmackliche Veränderung der Säfte durch das Filtrationsenzym «Bayer neu» war bei sachgemässer Anwendung desselben in keinem Fall konstatierbar. Es beweist das auch die einwandfreie Beschaffenheit des genannten Präparates. Die enzymatisierten Säfte sind verglichen mit den unbehandelten qualitativ höher zu bewerten. Dieser Unterschied bleibt auch bei den vergorenen Erzeugnissen bestehen, was von Wichtigkeit ist, da mit gelegentlichem unfreiwilligem Durchgären von Süßmosten gerechnet werden muss.

Die vergleichende Analyse von unbehandelten und fermentierten Säften ergibt in den Gehaltszahlen keine ausser der Fehlergrenze liegende Abweichungen. Eine teilweise Inversion des Rohrzuckers — der Gesamtzucker bleibt gleich — ist für die Begutachtung belanglos. Für die Herstellung von alkoholfreien Traubensäften wirkt sich die unsererseits erstmals beobachtete Eigenschaft des Enzyms, den roten Farbstoff aus den Beerenhäuten beim Zusammenbringen mit wenig Saft bei Optimaltemperatur, bei längerem Belassen bei gewöhnlicher Temperatur austreten zu lassen, sehr vorteilhaft aus. So wird es möglich, den fast keine Farbe aufweisenden Süßabdrucktraubensäften ohne Zugabe von gefärbtem Direktträger- oder Färbertraubensaft oder durch höheres Erhitzen eines Teiles der Maische oder Dämpfen eines Teiles des Traubengutes, dem Saft eine intensive schön rote, leuchtende Farbe zu geben.

Wird die Enzymatisierung mit der Gelatineklärung verbunden, d. h. geht sie ihr voraus, dann reicht eine geringere Menge Gelatine zur völligen Klarstellung des Saftes nachträglich aus; umgekehrt ist der Enzymverbrauch bei zuvor mit Gelatine vorbehandelten Säften geringer, das Verfahren also auch aus diesem Grunde wirtschaftlicher zu gestalten. Wenn bei den heutigen Enzympreisen das Fermentieren zwar etwas teurer als das Schönen mit Gelatine bezw. Tanningelatine ist, so wird dieser Mehrkostenaufwand durch bessere Qualität des Fertigproduktes mehr als ausgeglichen. Wenn man zudem die grossen praktischen Vorteile des neuzeitlichen Verfahrens berücksichtigt, dann muss dessen Anwendung als ein grosser Fortschritt der Kelterechnik bewertet werden. Da sich auch sonst kein stichhaltiger Grund gegen die Ablehnung der Enzymatisierung vorbringen lässt, erscheint die Forderung der gewerblichen Süßmoster nach der Zulassung von enzymatisch wirkenden Klärmitteln unbedingt gerechtfertigt.

Aber nicht nur für die Erzeugung hochqualifizierter Süßmoste verdient die Enzymatisierung weitgehende Beachtung; sie ist ganz besonders wertvoll zur Ausklärung von Obst-, Trauben- und Beerenobstsäften, die zur Fabrikation von Konzentraten, die als solche abgesetzt oder als Basis für Misch- und Süsgetränke zu dienen haben. Hier zeigt sich ganz eklatant deren grosse Ueberlegenheit über die nicht fermentierten Säfte. Die Tatsache, dass die Pektinstoffe der Säfte durch Gelatineschönung nur teilweise ausgeflockt werden, bewirkt, dass diese im Konzentrierprozess bei völliger

Klarheit vorzeitiges Gelieren ja Festwerden zeigen, bevor der Konzentrationsgrad erreicht ist, der die Haltbarkeit derselben durch Anreicherung des natürlichen Zuckers und der Säure gewährleistet. Gärung oder Schimmelbildung oder beide sind in diesem Fall auf Lager mit absoluter Sicherheit zu gewärtigen. Ein ganz anderes Verhalten lassen erschöpfend enzymatisierte Säfte erkennen. Die Einengung kann hier weiter als auf einen Sechstel getrieben werden, ohne dass nachteilige Konsistenzveränderungen (Festwerden, Gelieren) sich einstellen. Diese Produkte sind durch Leichtflüssigkeit, völlige Klarheit und dauernde Sterilität auf Lager charakterisiert. Nachträgliche Ausscheidungen von Zucker bei Obstsäften oder von Zucker und Weinstein bei Traubensaftkonzentration aus enzymatisiertem Ausgangsmaterial hervorgegangen, sind eine Seltenheit (passende Lagertemperatur vorausgesetzt). Eine weitere Vorzugseigenschaft ist deren leichte Mischbarkeit in jedem Verhältnis mit Wasser und deren Lösung ohne Schlierenbildung. Bei Konzentraten aus nicht durch Enzymatisieren vorbehandelten Säften erfolgt ein Mischen und Lösen nur schwer. Hier muss das Lösen mechanisch gefördert werden, während die erste Kategorie von Dicksäften beim Zugießen von Wasser eine sofortige glatte Lösung ohne weiteres Zutun ergeben. Die ersten im Handel auftauchenden Obstsaftkonzentrate hatten die zuerst erwähnten Mängel ebenfalls aufzuweisen. Die Entpektinierung, wie sie durch das Filtrationsenzym «Bayer neu» in den Säften sich vollzieht, macht deren Konzentrate ganz besonders für Misch- und Süßgetränke geeignet, indem in diesen Ausscheidungen, die durch das Zusammentreffen von Pektin und Pektinsäure mit Kalksalzen von Mineralwassern entstehen, ausbleiben. Für die Süßgetränkeindustrie, d. h. die Herstellung von verdünntem Obst- und Traubensaft und den sog. Süßgetränken liefert die Fermentierung durch das Enzym «Bayer neu» der I. G. Farbenindustrie Leverkusen a. Rhein erst eigentlich die Grundlage. Dieses Klärverfahren ermöglicht erst die fabrikmässige Erzeugung von gut ausgerüstenen nicht nachtrübenden oder Depot bildenden Erfrischungsgetränken.

Damit ist die reiche Traktandenliste erschöpft und der wissenschaftliche Teil der Tagung beendet.

Beim gemeinsamen Mittagessen auf der schönen Rheinterrasse des Café Spitz werden jedem Teilnehmer von der Schokoladefabrik Kaiser in Basel Proben ihrer Erzeugnisse überreicht. Nachher fahren die «Analytiker» in zwei Autocars nach Rheinfelden, wo sie unter kundiger Führung die musterhaft geleitete Brauerei «Feldschlösschen» besichtigen. Bei dem von der Direktion derselben gebotenen Imbiss wechseln Direktor *Roniger* und der Vereinspräsident Trinksprüche, und, als die Stunde des Abschieds naht, dankt Dr. *Rehsteiner* dem verdienstvollen Organisator der wohl gelungenen Tagung, Kantonschemiker Dr. *Viollier*, wärmstens für all seine Bemühungen. Während Zürcher und Ostschweizer in Rheinfelden den Zug besteigen, fahren die übrigen Teilnehmer per Auto nach Basel zurück, um von dort mit den Abendzügen zu ihren Penaten zurückzukehren.

Der Sekretär: Dr. *W. Müller*.