

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 2 (1911)

Heft: 5

Rubrik: Bericht über die Jahresversammlung des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker in Genf am 12. und 13. Mai 1911

Nutzungsbedingungen

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

Conditions d'utilisation

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

Terms of use

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

Download PDF: 02.02.2025

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

**Bericht über die Jahresversammlung
des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker in Genf
am 12. und 13. Mai 1911.**

Teilnehmerliste.

a. Gäste.

Herr Dr. Carrière, Bern.

- » Prof. Dr. Cristiani, Genève.
- » Imer-Schneider, Conseiller administratif de la Ville de Genève.
- » A. Lachenal, Conseiller aux Etats, Genève.
- » Prof. Dr. Neufeld, Würzburg, Vertreter der Freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker.
- » Prof. Dr. Pelet, Lausanne, Délégué de la Société suisse de Chimie.
- » Perréard, Président du Conseil d'Etat, Genève.
- » Pfenninger, Zürich.
- » J. Rochaix, Genève.
- » Dr. Schmid, Direktor des schweizer. Gesundheitsamtes, Bern.

b. Mitglieder.

Herr E. Ackermann, Genève.

- » G. Ambühl, St. Gallen.
- » Ch. Arragon, Lausanne.
- » Backe, Vevey.
- » P. Balavoine, Genève.
- » W. J. Baragiola, Wädenswil.
- » N. Béard, Genève.
- » H. Becker, Glarus.
- » A. Bertschinger, Zürich.
- » A. Besson, Basel.
- » G. Bonifazi, Lausanne.
- » R. Burri, Bern.
- » M. Duboux, Cully.
- » H. Duperthuis, Lausanne.
- » Ch. Dusserre, Lausanne.
- » A. Evéquo, Fribourg.
- » A. Grete, Zürich.
- » A. Grosswyler, Bern.
- » W. Habel, Genève.
- » J. Jeanprêtre, Neuchâtel.
- » O. Kaspar, Genève.
- » E. Keller, Zürich.
- » H. Kreis, Basel.

- Herr A. Laubi, Zürich.
» P. Liechti, Bern.
» H. Lozeron, Genève.
» J. Meister, Schaffhausen.
» W. Mooser, Bern.
» F. Müller, Basel.
» G. Nussberger, Chur.
» P. Paccaud, Lausanne.
» L. Panchaud, Genève.
» Pelet, Lausanne.
» F. Porchet, Lausanne.
» H. Rehsteiner, St. Gallen.
» G. Rey, Vevey.
» E. Rieter, Zürich.
» E. Ritter, Bern,
» H. Rufi, Bern.
» F. Schaffer, Bern.
» K. Schenk, Thun.
» E. Scheurer, Bern.
» A. Schmid, Frauenfeld.
» B. Schmitz, Zürich.
» F. Schott, Lausanne.
» A. Steinmann, Genève.
» J. Thomann, Bern.
» F. Toggenburg, Zürich.
» C. Valencien, Genève.
» A. Verda, Lugano.
» H. Vogel, Glarus.
» J. Walter, Solothurn.
» F. von Weber, Bern.
» J. Werder, Aarau.
» A. Widmer, Solothurn.
» B. Zurbriggen, Sion.

I. Sitzung in der Aula der Ecole de Commerce.

Vormittags 8 Uhr.

Der Vereinspräsident, Herr Dr. A. Bertschinger, eröffnet die Sitzung und erstattet **Bericht über das abgelaufene Vereinsjahr**, indem er im wesentlichen folgendes vorbringt:

Wenn wir einen kurzen Rückblick auf die Verhältnisse und Vorgänge im Verein seit dessen letzter Versammlung anfangs September 1910 in Glarus werfen, so konstatieren wir mit Vergnügen, dass wir weder durch

Tod noch durch Austritt Mitglieder verloren, dagegen durch Neuaufnahme 13 Mitglieder gewonnen haben. Es sind dies die Herren:

Gustav Bonifazi in Lausanne.
H. Cantoni in Genf.
J. Chautems in Genf.
Dr. E. Paul Häusler in Freiburg.
Dr. Jules Langel in Neuchâtel.
Dr. W. Mooser-Schiess in Bern.
Dr. Ohl in Frauenfeld.
Dr. Pritzker in Frauenfeld.
Dr. Ernst Ritter in Bern.
Dr. F. Schott in Lausanne.
Paul Vulliemin in Yverdon.
Karl Wiss in Frauenfeld.
Dr. N. Zachariades in Bielefeld.

Die Mitgliederzahl unseres Vereins beträgt nunmehr 173, wovon 93 in der deutschen, 64 in der französischen, 2 in der italienischen Schweiz und 14 im Auslande wohnhaft sind.

Von einer Reihe früherer und gegenwärtiger Mitglieder finden sich die Photographien in dem aufliegenden *Vereinsalbum*, das besonders Wert hat als Andenken an die hingeschiedenen Kollegen. Die Mitglieder werden ersucht, die noch fehlenden Bilder einzusenden.

Die *Vereinsbibliothek*, die im kantonalen Laboratorium in Zürich sich befindet, wird zur Zuwendung sowie zur Entnahme von Literatur empfohlen, speziell ersuchen wir um Einsendung der Jahresberichte der amtlichen Chemiker und der wissenschaftlichen Publikationen aller Vereinsmitglieder. — Als wertvolle Geschenke an unsere Bibliothek verdanken wir auch dieses Jahr wieder das so reichhaltige Organ der Freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker, die « *Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel* » und die italienische Fachzeitschrift « *Bollettino Chimico-farmaceutico* ».

Auch den ersten Jahrgang der vom schweizer. Gesundheitsamt herausgegebenen « *Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene* » haben wir der Bibliothek einverleibt. Wir empfehlen unseren Vereinsmitgliedern das Abonnement auf diese Zeitschrift, das ihnen infolge freundlichen Entgegenkommens des Gesundheitsamtes durch unsern Aktuar zum halben Preise vermittelt wird.

An *Druckschriften* hat unser Verein seit seiner letzten Versammlung veröffentlicht: das *schweizer. Weinlagenverzeichnis*, die *Weinstatistik pro 1909* und den *Bericht über die Vereinsversammlung in Glarus* nebst *Mitgliederverzeichnis*. Diese Drucksachen wurden den sämtlichen Vereinsmitgliedern, den uns befreundeten Vereinigungen, den Redaktionen von Fachzeitschriften und den Regierungen der uns subventionierenden Kantone zugestellt.

Von den laufenden *Arbeiten des Vereins* bzw. einzelner Mitglieder und der *Kommissionen* desselben beziehen sich die hauptsächlichsten auf die Revision des Lebensmittelbuches, auf die Weinstatistik, die Honigstatistik, die Vereinbarungen betreffend Seifen und die Beteiligung an der Internationalen Hygieneausstellung in Dresden. Die vier ersten dieser Gegenstände gehören zu den Traktanden der heutigen und morgigen Sitzungen, über den fünften sei hier kurz referiert:

In seiner letzten Versammlung hat der Verein auf Antrag des betreffenden Komitees und des Vorstandes beschlossen, auf die geplante Kollektivausstellung in Dresden, zu der damals nur zwei Anmeldungen von Vereinsmitgliedern eingegangen waren, zu verzichten und die Ausstellung des Vereins auf eine tabellarische Uebersicht von dessen Entwicklung und eine Sammlung der von ihm herausgegebenen Bücher und Broschüren zu beschränken. Diese Uebersicht wurde dann vom Sprechenden zusammengestellt und durch das schweiz. Gesundheitsamt in Tabellenform gebracht. Wie aus dem im Sitzungssaale angebrachten Abdruck ersichtlich ist, gibt sie seit dem ersten Vereinsjahr 1887 für jedes Jahr die Mitgliederzahl, den Versammlungsort und die wissenschaftlichen Arbeiten des Vereins — letztere fürwahr eine stattliche Reihe — an. Die Anzahl der ausgestellten Bücher und Drucksachen beläuft sich auf 15: ein Band umfasst unsere *Vereinbarungen* von 1887 bis 1897, ein weiterer die gedruckten *Protokolle* und Berichte über unsere *Jahresversammlungen* von 1897 bis 1910, ein dritter die schweizer. *Weinstatistik* von 1900 bis 1909; ferner enthält die Sammlung alle Ausgaben unseres Lebensmittelbuches, deutsch und französisch, das populäre Lebensmittelbuch, ebenfalls in beiden Sprachen, das Weinlagenverzeichnis, die Honigstatistik, das Literaturverzeichnis und den Gebührentarif.

Neben dieser Ausstellung unseres Vereins, die von tüchtiger Arbeit Zeugnis ablegt, haben das schweizer. Gesundheitsamt und sein Laboratorium, sowie 10 Vereinsmitglieder auf Lebensmittelkontrolle bezügliche Objekte ausgestellt und zwar Laboratoriumspläne und -bilder, statistische Tabellen, Drucksachen und Laboratoriumsapparate, so dass die Abteilung «Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel» in dem schweizer. Ausstellungspavillon in Dresden ziemlich gut vertreten ist. Der Besuch der Ausstellung ist sehr zu empfehlen; sie umfasst die gesamte öffentliche und private Gesundheitspflege und bringt den heutigen Stand der Hygiene in allen Einzelheiten zur Anschauung.

Für die unentgeltliche *Stellenvermittlung* liefen nach Mitteilung des Verwalters, Herrn Dr. Holzmann, fünf Anmeldungen von Bewerbern ein und es wurden durch dieselbe zwei Herren untergebracht.

Die freundlichen Beziehungen zu der *Schweiz. chemischen Gesellschaft*, zu der *Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker* und zu dem *Verband selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands* wurden durch Austausch der Versammlungsberichte und Einladung zu den Versammlungen fortgesetzt. Heute haben wir die Ehre, als Vertreter der Schweizer. che-

mischen Gesellschaft Herrn Prof. Pelet aus Lausanne und als solchen der Freien Vereinigung Herrn Prof. Dr. Neufeld aus Würzburg in unserer Mitte zu sehen.

Bezüglich der Arbeit unserer *Agrikulturchemischen Sektion* wird auf das Protokoll der Sitzung vom 11. Mai am Schlusse dieses Berichtes verwiesen.

Ueber die Tätigkeit unserer weiteren Sektion, des *Verbandes der Kantons- und Stadtchemiker der Schweiz* berichtet dessen Präsident, Herr Dr. *Ambühl* wie folgt:

«An die bisherigen 6 Verbandssitzungen reihen sich im Zeitraum dieses Berichtes weitere 2 Sitzungen an, welche abgehalten wurden:

7. am 22. Oktober 1910 in Auvornier bei Neuchâtel;

8. am 18. März 1911 in Zürich.

Der Verband beschäftigte sich in diesen Sitzungen fast ausschliesslich mit praktischen Fragen der Lebensmittelkontrolle auf Grund der neuen Bundesgesetzgebung.

Der Besuch ist andauernd ein recht erfreulich reger; nur bei dringender Verhinderung lassen sich die Herren Kollegen davon abhalten, an diesen Tagungen teilzunehmen, welche der freien Aussprache über alle vorkommenden Fragen der Laboratoriumsarbeit und der gesamten Kontroll-Praxis gewidmet sind.

Um den Kontakt des Verbandes mit dem Schweiz. Gesundheitsamt und dem Gesamtverein andauernd beizubehalten, nehmen die Herren Prof. Dr. Schaffer und Dr. A. Bertschinger auf unsere Einladung hin stets aktiven Anteil an unsern Sitzungen und Verhandlungen; neben Herrn Dr. W. Baragiola-Wädenswil hat in Zürich auch Herr Dr. Porchet-Lausanne unserer Einladung Folge geleistet, um gemeinsam mit den Kantonschemikern die von Herrn Baragiola aufgestellten Revisionsvorschläge zu den Art. 153 und 154 der Schw. L.-V. betreffend Ursprungsbezeichnung der Weine und Weinverschnitte zu beraten.

Die im Plenum des Verbandes stattgefundene einlässliche Beratung dieser praktisch ungemein wichtigen Fragen, bei der sich ein Widerstreit der Meinungen speziell zwischen den Vertretern der Westschweiz und der Ostschweiz geltend gemacht hat, führte zum Beschluss, es sei hierüber nochmals, aber in getrennten Lagern, hier Deutschschweiz, dort Welschschweiz, zu verhandeln. Diese Aussprache hat seitens der deutschschweizerischen Verbandsmitglieder am 8. April in Zürich stattgefunden; eine Einigung wurde aber auch hier nicht erzielt und es wird diese Angelegenheit den Verband bei Anlass der Jahresversammlung in Genf nochmals und wahrscheinlich noch öfters beschäftigen.

Die «chemische Expertenkommission», eine vom Verbands aufgestellte Delegation von 5 Mitgliedern, wurde vom Schweiz. Gesundheitsamte zu einer Konferenz in Bern auf den 11. September 1910 einberufen, zur Beratung der Vollzugsverordnung zum eidg. Absinth-Verbot-Gesetz, und zu einer

zweiten Besprechung auf den 5. Dezember 1910, bei welcher einige Artikel der L.-V., 33, 47, 111, 144 und 151 zur Beratung kamen. Diese Vereinbarungen werden den Verbandskollegen serienweise vom Schweiz. Gesundheitsamt zur Kenntnis gebracht und als Richtschnur bei der Beurteilung der betreffenden Waren empfohlen.

Auf eine Anregung im Schosse des Verbandes hin hat der Aktuar, Dr. Werder-Aarau, in verdienstlicher Weise einen Austausch sämtlicher kantonaler Vollziehungsverordnungen und aller andern Erlasse und Formulare für die Lebensmittelkontrolle unter den kantonalen und städtischen Laboratorien bewirkt, so dass im Bedarfsfall jedem Kollegen das Vergleichsmaterial zur Verfügung steht.

Im *Personalbestand des Verbandes* hat sich eine einzige Aenderung vollzogen. Der bisherige «Chimiste-Expert» des Kantons Tessin, Herr *Raoul Viollier*, Lehrer an der Handelsschule in Bellinzona, ist von seiner Amtsstelle zurückgetreten und hat damit den Austritt aus dem Verbands erklärt. Wir bewahren dem strebsamen, liebenswürdigen jungen Kollegen ein gutes Andenken und hoffen, ihm im Verein analytischer Chemiker weiterhin zu begegnen.

An die Stelle des *Kantonschemikers* vom Tessin wurde Herr Dr. *A. Verda*, bisher eidg. Grenz-Experte in Chiasso, gewählt, der unserem Verbands sofort beigetreten ist.

Wir schliessen diesen Bericht mit dem Wunsche, dass unserm Kollegen und Freunde, *Kantonschemiker Bieler in Zug*, dem einzigen Verbandsmitgliede, das seit längerer Zeit durch Krankheit verhindert ist, an unsern Sitzungen zu erscheinen, die frühere körperliche und geistige Gesundheit und damit Frohmuth und Lebensfreude wiederkehren mögen! »

Der *Vereinsvorstand* konstituierte sich nach der Neuwahl im September 1910, indem er Herrn Evéquoz als Vizepräsidenten, Herrn Jeanprêtre als Quästor, Herrn Becker als Aktuar und Herrn Liechti als Beisitzer bestellte. Er hielt seither 4 Sitzungen ab und behandelte ausserdem verschiedene Angelegenheiten auf dem Zirkulationsweg. An die Vereinsmitglieder erliess er zwei Kreisschreiben, deren erstes sich mit den Beschlüssen der letzten Vereinsversammlung befasste, während das zweite die Revision des Lebensmittelbuches behandelte. Jene Beschlüsse beziehen sich auf *Mitteilung literarischer Neuerscheinungen, Sammlung älterer Apparate und Utensilien* und *Revision unserer Vereinsstatuten*; in allen drei Richtungen fand die Aufforderung des Vorstandes zur Beteiligung keinen Anklang bei den Mitgliedern. Die Lebensmittelbuchrevision beschäftigte den Vorstand intensiv; er hat dieselbe jetzt, wie wir glauben und Ihnen später mitteilen werden, auf gute Wege geleitet. Die übrigen Geschäfte des Vorstandes habe ich zum Teil heute bereits gestreift, teils sind es die regelmässig wiederkehrenden, worunter die Aufstellung des Versammlungsprogrammes, diesmal unter Mit-hilfe des Herrn Dr. Ackermann, hervorzuheben ist. Postsendungen sind seit September 1910 vom Präsidium 369 ausgegangen.

Nach diesem summarischen Bericht über die inneren und äusseren Verhältnisse und Beziehungen unseres Vereins und die laufenden Arbeiten desselben, seinen Sektionen, Kommissionen und Vorstand — erklärt der Präsident die Versammlung als eröffnet.

Zum Protokoll der Jahresversammlung 1910 macht *Kreis* die Anregung, die Stellenvermittlung sei von Zeit zu Zeit durch Publikation bekannt zu machen (Insertion in der Wochenschrift für Chemie und Pharmacie und einigen Tageszeitungen). Um dem Uebelstande abzuhelfen, dass Kandidaten, welche inzwischen anderweitig eine Stelle erhalten haben, die Abmeldung von unserer Liste unterlassen, sollen nach Verlauf einer gewissen Zeit die Nominationen gestrichen werden. Diese Anregung wird vom Vorstand entgegengenommen, ebenso die weitere Anregung von *Kreis*, Dankesbezeugungen für Referate im Protokoll wegzulassen.

Im Uebrigen wird der Versammlungsbericht pro 1910 genehmigt.

Als Stimmzähler werden bezeichnet die Herren *Rehsteiner* und *Balavoine*, als Rechnungsrevisoren die Herren *Walter* und *Porchet*.

Es folgt der Vortrag von *Dr. Baragiola*:

Die Säure des Weines.

Die folgenden Ausführungen fassen einen bestimmten *Zweck* ins Auge; ich möchte sogar sagen, sie sind tendenziös, für welche Behauptung ich aber dann natürlich gleich eine Aufklärung schuldig bin.

Der Abschnitt « Wein » des schweizerischen Lebensmittelbuches ist in Umarbeitung begriffen und ich hoffe, die damit betraute Kommission werde in kurzer Zeit einen Entwurf vorlegen, durch den ein frischer Zug weht. Es ist mein Wunsch und derjenige auch mancher Kollegen, dass dabei auf die neueren Arbeiten über die Säure des Weines gebührende Rücksicht genommen werde. Nun fürchte ich aber, dass bei dem Recht der Einsprache, welches ein jedes Mitglied unseres Vereins diesen Neuerungen gegenüber haben wird, das Trägheitsmoment des einzelnen, oder — milder ausgedrückt — die Pietät gegenüber alteingebürgerten Auffassungen hindern könne, dass gewisse, etwas tiefergreifende Neuerungen eingeführt werden. Deshalb möchte ich versuchen, die in dieser Beziehung konservativer gesinnten Kollegen in den Geist der neueren Ideen auf dem Gebiete der Säure des Weines einzuführen. Wenn mein notgedrungen kurz und knapp gefasstes Referat in gleicher Form dann im Berichte über unsere Tagung gedruckt erscheint, werden Sie darin einige Literaturangaben finden, die es dem einzelnen ermöglichen, selber nachzuforschen, ob die modernen Auffassungen schon als genügend gefestigt gelten können.

Ich muss ein kurzes Stimmungsbild vorausschicken: *Friedrich Mohr*, den Sie alle als den Vater der Massanalyse kennen, schreibt im Jahre 1859 an *Justus von Liebig*¹⁾: « Es gibt Leute, deren grösste Befürchtung ist, dass

¹⁾ *G. W. A. Kahlbaum, O. Merckens und W. I. Baragiola, Justus von Liebig und Friedrich Mohr in ihren Briefen von 1834—1870, Leipzig 1904, S. 171 f.*

man das, was sie schreiben, leicht verstehe, und dass sie dadurch wie Menschen aus dieser Welt erscheinen. Ein sicheres Kennzeichen ist, dass sie auf der zweiten Seite ihrer Aufsätze mit Integralen anrücken, wo gar nichts damit ausgerichtet werden kann. Wenn ein anderer Mensch sagt, ich zünde mir eine Zigarre an, so sagt ein solcher Gelehrter ersten Ranges, ich nenne die Zigarre φ und mich ϱ . Insofern ich die Zigarre anzünde, bin ich eine Funktion von φ und das Licht, woran ich sie anzünde, ist der Exponent. Wir können deshalb diese Tatsache passend durch die Gleichung $\varrho = f\varphi^m$ ausdrücken. Was ist damit getan; nun raucht der Gelehrte seine stinkende Zigarre von badischem Bauerntabak.»

Ein zweites Stimmungsbild: Der badische Physiker *Wilhelm Eisenlohr* schreibt im Jahre 1866 an den Basler Chemieprofessor *Schönbein*¹⁾: «Ich lernte wieder einmal ein Stück Hokuspokus kennen, wie er manchmal mit der Mathematik getrieben wird. Die Herren meinen, wenn sie nur + und —, und x, cos, f, d usw. anbringen können, so sei schon ein grosser Teil der Leser voll Bewunderung.»

Und endlich ein drittes Stimmungsbild: *Justus von Liebig* sagt noch schärfer²⁾: «Es gibt keine Wissenschaft, in welcher sich mehr Geistesarmut, mehr Unfähigkeit zum Denken, ein grösserer Mangel an wahrer Einsicht und Verstand, mehr Kurzsichtigkeit und Schwäche unter dem Mantel des Wissens und der Gelehrsamkeit versteckt hält, als in der Mathematik.»

Dies wollte ich als ein Stimmungsbild voranstellen, denn es kennzeichnet den Standpunkt, den auch mancher Lebensmittelchemiker gegenüber den neueren Theorien über die Säure des Weines, die eben auf mathematischer Grundlage fussen, heute noch einnimmt. Es mag nun ein beruhigendes Gefühl sein, sich mit dieser Anschauungsweise in der Gesellschaft eines *Liebig*, eines *Mohr*, eines *Eisenlohr* zu wissen, aber die Aussagen dieser Grössen sind zu einer Zeit gefallen, die 50 Jahre weit zurückliegt, und passen eben auf die heutige Richtung der ganzen Chemie nicht mehr.

Nach diesem sehr indirekten Beweis dafür, dass unter Umständen etwas wenig an Mathematik zum Verständnis der Säure des Weines nötig ist, komme ich zur Sache.

Zunächst die Grundlage der neuen Anschauungen über den Zustand der Säure im Weine, die wir aber — was ausdrücklich vorweg gesagt sei — in dieser Form keineswegs in das Lebensmittelbuch aufgenommen zu wissen wünschen. Was wir an Säure schmecken, das sind — von einigen Absorptionserscheinungen abgesehen — die dissoziierten Wasserstoffionen. Der Säuregrad des Weines ist identisch mit der Konzentration der darin enthaltenen Wasserstoffionen.³⁾

¹⁾ *G. W. A. Kahlbaum*, Wilhelm Eisenlohr, Karlsruhe 1899, S. 7.

²⁾ *J. von Liebig*, Reden und Abhandlungen über das Studium der Naturwissenschaften und über das Studium der Chemie in Preussen, 1840, S. 17.

³⁾ *Th. Paul* und *A. Günther*, Untersuchungen über den Säuregrad des Weines auf Grund der neueren Theorien der Lösungen. Arbeiten aus dem kaiserlichen Gesundheitsamte, Bd. 23, Heft 1, Sonderabdruck S. 17.

Diese Wasserstoffionenkonzentration zu bestimmen ist jedermann möglich. Man braucht dazu an Einrichtungen einen Polarisationsapparat, ein genaues Thermometer, eventuell einen Thermostaten. Wir benötigen dann nichts anderes mehr als eine mathematische Formel, nämlich die allgemeine Gleichung für die momentane Reaktionsschwindigkeit eines gleichmässigen Inversionsprozesses: ¹⁾

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{a-x}$$

oder in praktischere Form gebracht: ²⁾

$$k = \frac{\log C_0 - \log C_t}{0,4343 \cdot t}$$

Diese Gleichung kann mit den algebraischen Kenntnissen eines Maturanden abgeleitet werden. Es soll dies indessen hier, lediglich zur Zeitersparnis, nicht geschehen, denn es handelt sich um eine längere Ableitung, für die auf die Literatur verwiesen sei. ²⁾ Bei einigen elementaren Kenntnissen der Differential- und Integralrechnung ergibt sich die Ableitung allerdings viel rascher. ¹⁾

Wenn wir also wissen wollten, wie stark der saure Geschmack in Zahlen ausgedrückt, bei einem Weine ist, so hätten wir diese Bestimmung auszuführen. Zwei Versuche können bequem neben einander in drei Stunden vorgenommen werden ³⁾; so viel Zeit verwenden wir ja auch auf manche andere Bestimmung. Aber vorläufig kommt diese Säuregradbestimmung nur für wissenschaftliche Zwecke in Betracht. ⁴⁾ Immerhin ist es doch ein beruhigendes Gefühl, dass ein jeder von uns gegebenenfalls diese Fundamentalbestimmung vornehmen könnte.

Wir sind nun aber gewohnt, nicht den mit dem sauren Geschmack des Weines identischen Säuregrad zu bestimmen, sondern wir bestimmen den sogenannten «Gehalt an gesamter oder freier Säure». Dabei ermitteln wir, wie uns allen mehr oder weniger bewusst ist, in Wirklichkeit durch Titration den Gehalt des Weines ⁵⁾

1. an Karboxylgruppen, die

- a) von freien, organischen Säuren,
- b) von sauren organischen Salzen,
- c) von sauren Estern stammen;

¹⁾ W. Nernst und A. Schönflies, Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften, 6. Aufl., 1910, Seite 117 und 125.

²⁾ Th. Paul und A. Günther, Untersuchungen über den Säuregrad des Weines auf Grund der neueren Theorien der Lösungen. Arbeiten aus dem kaiserlichen Gesundheitsamte, Bd. 23, Heft 1, Sonderabdruck S. 27 ff.

³⁾ Ebenda, S. 43 ff.

⁴⁾ C. von der Heide und W. I. Baragiola, Beiträge zur Chemie und Analyse des Weines. Landwirtschaftliche Jahrbücher, 1910, S. 1069.

⁵⁾ Ebenda, S. 1030 ff.

2. an sauren Wasserstoffatomen, die
 - d) der primären Phosphate,
 - e) der freien und der sogenannten gebundenen schwefligen Säure.

Wir müssen aber wohl bedenken, dass der so ermittelte Säuregehalt

1. nicht identisch noch parallellaufend ist mit dem Säuregrad, also der Wasserstoffionenkonzentration, d. h. die so titrierte Säure gibt kein richtiges Bild des sauren Geschmackes;
2. nicht die *gesamte* Säure darstellt, weil ja die gebundene Säure nicht mittitriert wird;
3. auch nicht die *freie* Säure darstellt, weil auch die in Form saurer Salze und Ester gebundene Säure mittitriert wird;
4. kein Mass gibt für die sogenannte gesamte freie *organische* Säure, weil auch die sauren *anorganischen* Phosphate und die schweflige Säure mittitriert werden. ¹⁾

Dieser Umstand eben, dass wir hier etwas titrieren, was eine Summe ganz verschiedenartiger saurer Verbindungen des Weines darstellt, veranlasste den Vorschlag von *C. von der Heide* und mir ²⁾, diesen Wert einfach und richtig nur *titrierbare* Säure zu nennen.

Den Gehalt an titrierbarer Säure drücken wir bisher als Gramme Weinsäure im Liter aus. Dass das falsch ist, ergibt sich ohne weiteres schon aus dem Gesagten und ist uns allen auch wohl bekannt. Ich möchte vorschlagen, dass wir in Zukunft auch hier einfach und richtig die titrierbare Säure in Kubikzentimetern Normallauge, oder was praktisch dasselbe ist, in Kubikzentimetern Normalsäure oder also am einfachsten in Kubikzentimetern Normallösung für 1 Liter ausdrücken. Nebenbei wäre aber die Berechnung als Gramme Weinsäure im Liter noch beizubehalten, da wir und die Praktiker bezüglich Beurteilung an den neuen Massstab noch nicht gewohnt sind.

Ganz ähnliches gilt für die flüchtige und für die nichtflüchtige Säure.

Nach dem neuen Vorschlag soll also das, was man bisher fälschlicherweise gesamte oder freie Säure des Weines nannte, einfach und richtig titrierbare Säure genannt werden. Wir sahen soeben, aus welchen ganz verschiedenen Elementen sich dieser Wert für die titrierbare Säure zusammensetzt. Es ist also schwer, einfach zu definieren, was wir eigentlich unter titrierbarer Säure verstehen; denn wenn wir etwa sagen, es sei die Summe derjenigen sauren Verbindungen, die sich durch Titration mit Lauge ermitteln lassen, so ist das einfach eine nichtssagende Umschreibung.

Die Definition bietet aber gar keine Schwierigkeiten mehr, wenn wir die neueren Theorien der Lösungen anwenden. Sie, m. H., müssen als analytische Chemiker ja alle die Hauptzüge dieser Ionenlehre, welche die Grundlage

¹⁾ *C. von der Heide* und *W. I. Baragiola*, a. a. O., S. 1030 ff.

²⁾ Ebenda, S. 1033.

der analytischen Chemie bildet, kennen.¹⁾ Nach der Ionenlehre sind die gelösten Elektrolyte mehr oder weniger in elektrisch geladene Atome oder Atomgruppen, die Ionen, dissoziiert. Im Falle des Weines sind also die Säuren, Salze usw. mehr oder weniger in Ionen gespalten, wobei die sauren Verbindungen das Wasserstoffion bilden. Nicht alle vorhandenen sauren Wasserstoffatome sind in Form von Wasserstoffionen vorhanden: im Gegenteil, eine Anzahl dieser sauren Wasserstoffatome ist undissoziiert. Die wirklich ionisierten Wasserstoffionen nennt man die aktuellen Ionen, diejenigen sauren Wasserstoffatome, die nicht dissoziiert sind, nennt man die potentiellen Ionen.²⁾

Und nun ist eine einfache Definition der titrierbaren Säure gegeben: Die titrierbare Säure gibt die Summe der aktuellen und potentiellen Wasserstoffionen an; der Säuregrad gibt die Menge der aktuellen Wasserstoffionen allein an, also

$$\begin{aligned} \text{Titrierbare Säure} &= \text{aktuelle Wasserstoffionen} + \text{potentielle} \\ &\quad \text{Wasserstoffionen;} \\ \text{Säuregrad} &= \text{aktuelle Wasserstoffionen.} \end{aligned}$$

Direkt vergleichen lassen sich die beiden Grössen nicht, denn die titrierbare Säure drücken wir in Kubikzentimetern Normallösung für 1 Liter, bzw. bisher in Grammen Weinsäure im Liter aus, während der Säuregrad eine bestimmte Anzahl Millimole Wasserstoffionen darstellt.

Aus der Anzahl Kubikzentimeter Normallösung für 1 Liter, welcher den Gehalt des Weines an titrierbarer Säure ausdrückt, lässt sich also nicht direkt auf seinen Säuregrad, seine Wasserstoffionenkonzentration, seinen sauren Geschmack schliessen. Warum? Weil die verschiedenen Säuren, deren Summe wir bei der Titration bestimmen, alle verschieden stark dissoziiert sind, verschieden stark sauer sind.

Diese verschiedene Dissoziation der einzelnen organischen Säuren des Weines ist durch mathematische Gesetze geregelt, die man kennen muss, wenn man das Wesen des sauren Geschmackes des Weines erfassen will. Ihren zahlenmässigen Ausdruck findet die verschiedene Dissoziation in den sogenannten Affinitätskonstanten der einzelnen Säuren.

Was lässt sich für die Praxis aus diesen verschiedenen Affinitätskonstanten folgern? Auch wieder auf Grund streng mathematischer Formeln ergibt sich das folgende praktisch Wichtige.

Wir können einen ordentlich sauren Wein mit einer ungefähr $\frac{n}{6}$ organischen Säurelösung vergleichen. Solche $\frac{n}{6}$ -Lösungen der verschiedenen organischen Säuren schmecken aber ganz verschieden stark sauer³⁾ und zwar ist, wenn wir den Säuregrad einer

¹⁾ Zur Einführung in die neuen Lehren eignet sich für den Weinchemiker am besten die mehrfach erwähnte Arbeit von *Th. Paul* und *A. Günther*.

²⁾ Siehe *W. Ostwald*, Grundlinien der anorganischen Chemie, 1900, S. 252.

³⁾ *Th. Paul* und *A. Günther*, a. a. O., S. 25.

$\frac{n}{6}$ -Essigsäurelösung	= 1 setzen, der Säuregrad von
$\frac{n}{6}$ -Bernsteinsäurelösung	= 1,89,
$\frac{n}{6}$ -Milchsäurelösung	= 2,72,
$\frac{n}{6}$ -Aepfelsäurelösung	= 4,54,
$\frac{n}{6}$ -Weinsäurelösung	= 6,98.

Trotzdem also alle diese Säurelösungen den gleichen Gehalt an titrierbarer Säure aufweisen, zeigen sie einen Säuregrad, der um den siebenfachen Betrag schwanken kann.

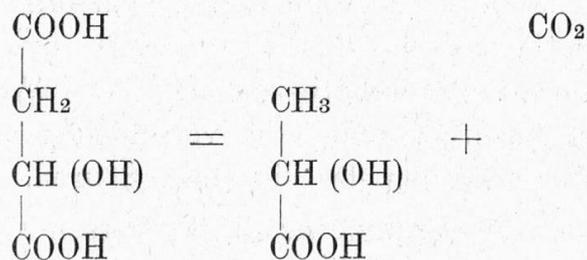
Was folgt daraus nun wieder für die praktische Untersuchung und Beurteilung des Weines? Es genügt zur Beurteilung des sauren Geschmacks eines Weines unter Umständen nicht, die titrierbare Säure zu bestimmen, sondern man muss in einigen Fällen auf die Mengen der einzelnen organischen Säuren Rücksicht nehmen.

Wir stellen nun die Frage: Auf welche Säuren, in welchen Fällen und in welcher Weise ist auf die einzelnen Säuren Rücksicht zu nehmen? ¹⁾

1. **Essigsäure.** ²⁾ Sie wird ohnehin schon immer approximativ oder quantitativ bestimmt; die Erscheinung des Stichigwerdens setzt ihrem Auftreten bekanntlich eine natürliche Grenze.

2. **Bernsteinsäure.** ³⁾ Sie scheint ein Stoffwechselprodukt der Hefe bei der Gärung zu sein. Auf 100 Gewichtsteile Alkohol entsteht ungefähr ein Gewichtsteil Bernsteinsäure. Als Fälschungszusatz findet sie nicht Verwendung, weil das Kilogramm 45—50 Fr. kostet. Auf sie braucht bei der praktischen Lebensmittelkontrolle keine Rücksicht genommen zu werden.

3. **Milchsäure.** Sie ist ein *normaler* Bestandteil aller fertigen Weine. Sie entsteht aus der Aepfelsäure durch Kohlensäureabspaltung infolge Bakterienwirkung, die durchaus nicht krankhaft zu sein braucht. ⁴⁾



Dieser Vorgang stellt den Säurerückgang, Säureabbau des Weines dar. Bei diesem Uebergang von Aepfelsäure in Milchsäure entsteht aus einer

¹⁾ Einen *kurzen* Ueberblick über die Veränderungen der Säuren bei der Gärung und Lagerung, wie er dem Lebensmittelchemiker zur Einführung in dieses Gebiet nützlich sein kann, findet sich in dem Büchlein von *K. Windisch*, Die chemischen Vorgänge beim Werden des Weines, 1906, S. 47, wo auch die wichtigsten Literaturangaben zu finden sind.

²⁾ Ebenda, S. 57, Bildung von flüchtigen Säuren.

³⁾ Ebenda, S. 47, Bildung von Bernsteinsäure bei der Gärung.

⁴⁾ Ebenda, S. 62, Die Ueberführung der Aepfelsäure in Milchsäure und der spontane Säurerückgang der Weine.

zweibasischen und stärker dissoziierten Säure eine einbasische und schwächer dissoziierte Säure, was also einerseits eine starke Abnahme des Säuregehaltes, andererseits noch eine stärkere des Säuregrades bedingt.¹⁾

Die Milchsäurebestimmung nach *W. Möslinger*²⁾ ist einfach, elegant und exakt. Man achte aber, dass dabei natürlich nicht nur die freie Milchsäure, sondern die gesamte Milchsäure bestimmt wird. Sie muss jedesmal dann vorgenommen werden, wenn ein Wein durch einen geringen Gehalt an gesamt oder an nichtflüchtiger Säure auffällt. Findet man in einem solchen Weine dann relativ viel Milchsäure, mehr als etwa 2 g im Liter, so ist anzunehmen, dass ein stärkerer natürlicher Säurerückgang stattfand. Für die richtige Beurteilung des Weines müssen wir dann den dem Mehrwert an Milchsäure entsprechenden Gehalt an Aepfelsäure zur titrierbaren Säure bzw. zur Alkoholsäurezahl hinzuzählen.

Gar vieles liesse sich über die Milchsäure im Weine sagen. Ich fasse ihre Bedeutung folgendermassen zusammen: Sie ist das wichtigste Merkmal zur Beurteilung der Säure eines Weines bezüglich Reellität und Gesundheitszustand.

Leider ist unter Umständen ein möglicher Fälschungszusatz dieser Säure, die nur 6—7 Fr. pro Kilogramm kostet, zu berücksichtigen.

4. Aepfelsäure. Sie ist ein normaler Bestandteil der Trauben und des Weines. Ihre Bestimmung ist vorläufig für die Lebensmittelkontrolle noch zu umständlich. Da 1 kg dieser Säure 80—90 Fr. kostet, kommt sie für die Verfälschung nicht in Betracht.

5. Weinsäure. Sie ist ein normaler Bestandteil der Trauben und des Weines. Die neueren Theorien der Lösungen lassen mathematisch ableiten, dass jeder Wein freie Weinsäure enthalten muss. Die bisherige Bestimmung der freien Weinsäure nach dem Lebensmittelbuch ist, wie ich schon in Glarus bemerkte, falsch, die Bestimmung des Weinstein ebenfalls. Es hat nur Sinn, den Gehalt an gesamt Weinsäure zu ermitteln; auf die Bestimmung der Bindungsarten nach analytischen Verfahren muss man verzichten, die hierzu einzig geeigneten physikalischen Verfahren sind für die Lebensmittelkontrolle viel zu umständlich.³⁾ Die gesamte Weinsäure wird man bei Verdacht eines stärkeren Zusatzes bestimmen oder aber allgemein dann, wenn der Wein saurer schmeckt, als nach seinem Gehalt an titrierbarer Säure zu erwarten wäre.

Zusammenfassend kann man sagen:

Die neueren *physikalischen* Forschungen auf dem Gebiete des Weines fordern,

¹⁾ Siehe *K. Windisch*, a. a. O., S. 80, Die Bedeutung der neueren Forschungen über den spontanen Säurerückgang für die Technik der Weinbereitung.

²⁾ *W. Möslinger*, Ueber die Säure des Weines und den Säurerückgang. *Zeitschr. Unters. Nahr. u. Gen.*, 1901, Bd. 4, S. 1120. Siehe zur Orientierung auch *K. Windisch*, a. a. O., Ueber die Bestimmung der Milchsäure im Wein.

³⁾ Siehe *C. von der Heide* und *W. I. Barugiola*, a. a. O., S. 1035.

1. dass wir uns wohl bewusst seien, es könne der titrimetrisch ermittelte Säuregehalt kein direktes Bild des sauren Geschmackes geben;
2. dass wir auf die bisher übliche Bestimmung der freien und der gebundenen Weinsäure verzichten und nur die gesamte Weinsäure ermitteln.

Die neueren *biologischen* Forschungen auf dem Gebiete des Weines fordern,

3. dass wir der Milchsäurebestimmung vermehrtes Interesse zuwenden.

Das ist, ohne auf das theoretisch Interessante irgendwie einzugehen, in kurzen Worten das, was, im Sinne der praktischen Lebensmittelkontrolle gesprochen, die neueren Arbeiten über die Säure des Weines uns an *praktisch allgemein Verwendbarem* bieten.

Diskussion: *Kreis* teilt mit, dass die mit der Revision des Kapitels Wein betraute Kommission den Anschauungen des Vortragenden in gewissen Beziehungen entgegenkomme; so sind die Bestimmungen des Weinsteines und der freien Weinsäure fallen gelassen, dafür ist die Bestimmung der gesamten Weinsäure aufgenommen worden; neben der Umrechnung in Weinsäure soll auch die Angabe in Kubikzentimetern Lauge gestattet sein. Dagegen wird die Bezeichnung «Titrierbare Säure» nicht akzeptiert, weil dieser Ausdruck der bisherigen Bezeichnung Gesamt-Säure gleichkommt.

Nach *Schmid* gibt die Methode der Milchsäurebestimmung von Möslinger bei geringem Zeitaufwand gute Resultate; die gefundenen Maxima gehen jedoch höher als 2 g im Liter, sie steigen bis 2,5 g.

Baragiola erwidert, dass die Angaben auf einer sehr grossen Anzahl von Milchsäurebestimmungen in Wein *und* Obstwein fussen; eine Grenzzahl aufzustellen ist jedoch nicht beabsichtigt; es empfiehlt sich vielleicht die Aufnahme des Milchsäuregehaltes in die Weinstatistik.

Auf eine Anfrage von *Porchet*, wie sich der Referent zur Frage eines Gehalts an Zitronensäure in Weinen, speziell in solchen fremder Provenienz, stelle, antwortet *Baragiola*, dass Möslinger, Devarda und von der Heide die Ansicht vertreten, dass in fertigen Weinen keine Zitronensäure vorkomme; nach Denigès dagegen sind Spuren von Zitronensäure zu den nie fehlenden Bestandteilen zu rechnen; nach seinem Verfahren lässt sich auf einen künstlichen Zusatz erst schliessen, wenn eine ausgesprochene Trübung oder gar eine Fällung entsteht, während eine geringe Trübung noch nicht zu einer Beanstandung ermächtigt. In süssen, stark eingebrannten Mosten und in den daraus entstehenden Weinen kann, wenn auch selten, Zitronensäure gefunden werden.

Kreis hat Spuren von Zitronensäure (0,1—0,5 ‰) in stark sauren italienischen Weinen nachgewiesen; bekannt ist jedoch, dass in Italien Geheimmittel für Kellerbehandlung mit einem Gehalt an Zitronensäure Verwendung finden.

Schaffer macht darauf aufmerksam, dass beim Verfahren nach Denigès Täuschungen leicht möglich sind, weil die Reaktion äussert empfindlich ist; bei geringen Trübungen dürfen Beanstandungen nicht ausgesprochen werden.

Porchet hat gefunden, dass die Weine von 1910 fast alle eine schwache Reaktion nach Denigès ergaben.

Müller empfiehlt, beim Verfahren nach Denigès immer mit Vergleichslösungen zu arbeiten. Wo ein Zitronensäure-Nachweis gelang, ergab sich in der Regel auch ein hoher Säuregehalt. In Italien wird die Zitronensäure speziell auch als Konservierungsmittel empfohlen.

Dr. J. Werder (Autorreferat) erstattet Bericht über Versuche, die unter seiner Leitung und auf Anregung von Prof. Dr. Kreis in Basel von *A. Landolt*, Assistent am aarg. Kantonslaboratorium, **zur Unterscheidung von natürlichen Fruchtsenzen und künstlichen Fruchtäthern** vorgenommen worden sind. Referent gibt zunächst einen Ueberblick über die einschlägigen gesetzlichen Bestimmungen des In- und Auslandes, von denen die meisten die Anwendung der künstlichen Fruchtäther zur Bereitung von Limonaden, Fruchtsäften und Sirupen verbieten oder doch wenigstens einschränken. Wie der Nachweis, ob eine natürliche Essenz oder ein künstlicher Fruchtäther vorliegt, in concreto geführt werden soll, darüber existiert nur eine sehr spärliche Literatur. Die im schweiz. Lebensmittelbuch angeführte Methode, die sich neben der Sinnesprüfung hauptsächlich auf den Nachweis von Amylalkohol stützt, erweist sich schon nach den Versuchen von *Kreis*¹⁾ als absolut unzulänglich. Eine weit bessere Differenzierung gestattet nach den vom Referenten angegebenen Versuchszahlen die Bestimmung des Gehaltes an Estern sowie an Estersäuren, ausgedrückt durch den Verbrauch an Kubikzentimetern Normallauge pro 100 cm³ der destillierten Essenz. Anhaltspunkte für die Beurteilung geben ferner das spezifische Gewicht der Essenzen sowie dasjenige des Destillates, letzteres erhalten dadurch, dass man von 50 cm³ Essenz ohne vorhergehende Verdünnung 40 cm³ abdestilliert. Zur Bestimmung der Esterzahl wurden 5 cm³ des Destillates nach Neutralisation eventuell vorhandener freier Säure mit $\frac{n}{2}$ -alkoholischer Lauge bei einem starken Ueberschuss an letzterer (40—50 cm³) eine halbe Stunde am Rückflusskühler erhitzt. Das mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure zurücktitrierte Reaktionsprodukt wird nach Ansäuern mit Schwefelsäure im Dampfstrom destilliert, bis 500 cm³ übergegangen sind und die flüchtigen Säuren titriert. Es schwankten

Proben	das spez. Gewicht der Essenz von	das spez. Gewicht des Destillates von	der Estergehalt in cm ³ n/1-Lauge auf 100 cm ³ Destillat von	die flüchtigen Säuren in cm ³ n/1-Lauge auf 100 cm ³ Destillat von
bei natürl. Himbeeressenzen	9 0,9548—1,0529	0,9209—0,9800	2,1—2,9	0,78—4,50
» künstl. Himbeeräthern	4 0,8392—0,9151	0,8245—0,8900	43,0—326,0	20,0—156,0
» natürl. Erdbeeressenz	1 1,1335	0,9625	1,40	1,70
» künstl. Erdbeeräthern	2 0,8922—0,8971	0,8276—0,8671	44,35—46,0	19,2—27,0
» natürl. Zitronenessenz	3 0,9302—0,9905	0,8810—0,9266	0,56—1,70	1,00—2,80
» künstl. Zitronenäther	1 0,8668	0,8436	5,0	2,50

¹⁾ Chem. Ztg. 1907.

An diese Bestimmungen kann zweckmässig diejenige der höheren Alkohole nach *Komarowsky*, bezw. nach *Kreis* und *Fellenberg* angeschlossen werden, von denen namentlich die letztere Methode empfehlenswert ist. ¹⁾ Es sind Versuche im Gange, nicht bloss die *Menge*, sondern auch die *Art* der in natürlichen und künstlichen Produkten enthaltenen höheren Alkohole nach *Fellenberg*, eventuell nach *Marquardt* ²⁾ zu bestimmen. Mitteilungen darüber werden vorbehalten. Für die Praxis kommt zunächst nur die *Menge* der höheren Alkohole in Frage und diese lässt sich nach dem Verfahren von *Fellenberg* leicht und bequem, ähnlich wie bei Spirituosen, bestimmen. Die Unterschiede zwischen natürlichen und künstlichen Produkten sind sehr auffällig.

Greifbare Unterschiede zwischen natürlichen und Kunstprodukten ergeben sich auch bezüglich der *Art* der an Alkohol gebundenen Säuren, deren Identifizierung vorteilhaft nach dem von *Duclaux* ³⁾ angegebenen Verfahren geschieht. Bei künstlichen Essenzen musste zu starker Unterfraktionierung geschritten werden. Referent bespricht diese Verfahren einlässlich an Hand von Tabellen und Kurven.

Nach diesen Methoden konnten die in einem künstlichen Erdbeeräther vorhandenen Estersäuren als aus Valerian-, Butter- und Essigsäure bestehend angesprochen werden, während in einer natürlichen Erdbeeressenz an flüchtigen Estersäuren nur Propion- und Essigsäure gefunden wurden. Ein künstlicher Ananasäther enthielt, an Alkohole gebunden, Valerian- und Butter-säure, eine natürliche Himbeeressenz Propion- und Essigsäure. Referent stellt baldige weitere Mitteilungen seitens des Herrn *A. Landolt* in Aussicht.

Die Diskussion wird nicht benutzt.

Prof. Kreis erstattet **Bericht über die Weinstatistik.**

Die Befürchtungen, welche im vorjährigen Bericht hinsichtlich der Weinstatistik des Jahrgangs 1910 ausgesprochen wurden, sind leider nur allzu vollständig in Erfüllung gegangen. Das Analysenmaterial ist so spärlich ausgefallen, wie es seit dem Bestehen der Statistik noch nie auch nur annähernd der Fall war.

Bis heute sind folgende Beiträge geliefert worden:

- I. 101 Mostuntersuchungen aus dem Kanton Zürich.
- II. 58 Weinanalysen aus den Kantonen Basel-Stadt und -Land, Bern, Freiburg, Glarus, Schaffhausen, St. Gallen und Zürich.

Wenn auch anzunehmen ist, dass nachträglich noch einiges Material eingehen werde, so bleibt die Ausbeute doch auf jeden Fall eine sehr dürftige und charakterisiert deutlich genug die missliche Lage der schweiz. Weinproduktion im Jahre 1910.

¹⁾ Mitteilungen des schweiz. Gesundheitsamtes, 1910, Band 1.

²⁾ Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, 1882, S. 1370, 1661.

³⁾ Traité de Microbiologie, Paris 1900, Bd. 3.

Die Weinkommission ist seit der letzten Vereinsversammlung nicht zusammengetreten; dagegen haben drei ihrer Mitglieder den ehrenden Auftrag erhalten, dem Verein Vorschläge zur Revision des Kapitels Wein im Lebensmittelbuch zu unterbreiten. Es gereicht dem Sprechenden zur Freude, mitteilen zu können, dass die Anträge der Revisionskommission bereits druckfertig vorliegen.

Das Weinlagenverzeichnis ist inzwischen auch im Druck erschienen und Ihnen allen zugestellt worden. Auf die im Vorwort ergangene Einladung an die Interessenten, allfällige Irrtümer oder Lücken bekannt zu geben, ist bei mir bis jetzt nur eine Berichtigung eingelaufen, die einen kleinen Rebberg von 0,6 Hektaren betrifft, der im Verzeichnis nicht erwähnt ist (Kaiserspan, Gelfingen, Luzern).

Ob wir in diesem Mangel an Reklamationen einen Beweis für die Vollständigkeit unserer Arbeit erblicken dürfen, oder etwa daraus schliessen müssen, dass das Verzeichnis nur einen beschränkten Leserkreis gefunden habe?

Ich schliesse meinen kurzen Bericht mit dem Antrag, es sei die Weinstatistik auch für das Jahr 1911 durchzuführen.

Die Versammlung beschliesst Fortsetzung der Weinstatistik pro 1911.

Es folgt hierauf **Bericht und Antrag betreffend die Honigstatistik** (Referent *Dr. Bertschinger*).

Das Jahr 1910 war kein gutes Jahr auch für die Honiggewinnung. Frühjahrsernte gab es wenig, Sommerernte gar keine. Der Kontrollchef des Vereins schweiz. Bienenfreunde, Herr Lehrer Frei in Binningen, hatte grosse Mühe, Proben zur Untersuchung für unsere Statistik beizuschaffen. Dank sehr erfreulicher Beteiligung unserer Lebensmitteluntersuchungsanstalten war von 20 Mitarbeitern die Uebernahme von 336 Honigproben zugesagt worden; es kamen aber nur 229 Proben zusammen. Die Untersuchungsergebnisse sind alle eingegangen; sie werden jetzt zusammengestellt und Ihnen im Laufe des Sommers gedruckt zugehen wie letztes Jahr. Dieselben sind aber auch diesmal insofern auffallend, als die Maxima und Minima der wesentlichsten Bestandteile sehr weit auseinander gehen und uns kaum Anhaltspunkte geben zur Unterscheidung von Natur- und Kunsthonig. Speziell der Gehalt an Rohrzucker, oder richtiger gesagt, an Mehrzucker nach der Inversion, ist bei Schweizerhonigen bisweilen ein sehr hoher, was damit zusammenhängt, dass vielfach Honigtau-honig vorkommt, der anderswo kaum bekannt ist, was aber — bei Unkenntnis der Verhältnisse — den betreffenden Honig als Produkt von Zuckerfütterung erscheinen lassen könnte. Dieses Vorkommen und der Umstand, dass der Zweck der Honigstatistik für die Imker, der hauptsächlich darin bestehe, die Zusammensetzung der Schweizerhonige festzustellen, bereits erreicht worden sei, haben den Vorstand des Vereins schweiz. Bienenfreunde veranlasst, unserm Verein in einer Zuschrift vom 22. April d. J. den Wunsch zu unterbreiten, die Durch-

führung der Honigstatistik zu sistieren, wenigstens auf einige Jahre, bis dieselbe auf die Grundlage anderweitiger als der analytischen Untersuchungsergebnisse gestellt werden könne.

Die Honigkommission unseres Vereins hat in ihrer Sitzung vom 6. d. M. von den Resultaten der Statistik pro 1910 und zugleich von dieser Kündigung Kenntnis genommen. Sie findet, dass aus den Untersuchungsergebnissen das teilweise abnorme Verhalten der schweizer. Naturhonige ersichtlich sei, dass der Chemiker aus der bisherigen Statistik viel gelernt habe und aus der Fortsetzung in der gleichen Art und Weise nicht mehr viel Neues erfahren würde. Die Statistik auf andere Grundlage (Farbenreaktion, Fermentwirkung, serologisches Verhalten) zu stellen, dazu wäre es jetzt noch nicht an der Zeit. Nichtsdestoweniger bedauert die Kommission die Sistierung der Statistik, stimmt derselben aber angesichts des bestimmten Wunsches des Vereins schweizer. Bienenfreunde zu. Der Vereinsvorstand ist der gleichen Ansicht und beantragt dem Verein die Sistierung der Honigstatistik für einige Jahre.

Die Versammlung pflichtet dem Antrag auf Sistierung der Honigstatistik bei.

Den Antrag des Vorstandes betreffend die **Revision des Lebensmittelbuches (Kapitel Wein und Milch)**, d. h. die Vorschläge betreffend Weiterberatung der Kommissionsanträge begründet *Dr. Bertschinger* wie folgt:

In seiner Jahresversammlung von 1909 in Sitten hat unser Verein auf Antrag seines Vorstandes beschlossen, eine Revision der Untersuchungsmethoden und Grenzzahlen des Lebensmittelbuches vorzunehmen und — nach Einholung der Zustimmung des schweiz. Gesundheitsamtes — Herrn Prof. Schaffer mit der Sammlung von Revisions-Vorschlägen und -Beiträgen, welche von den Vereins-Mitgliedern einzureichen seien, zu betrauen.

Dabei gingen wir von der Anschauung aus, dass der Verein zu dem Lebensmittelbuch, das in das Eigentum des Bundes übergegangen ist, im Verhältnis des Autors steht und dass demzufolge die wissenschaftliche Bearbeitung seines Inhaltes Aufgabe des Vereins bzw. seiner Mitglieder bleibt, während die Anordnung einer neuen Auflage oder eine Herausgabe von Supplementen Sache des schweiz. Gesundheitsamtes ist.

Trotz wiederholter Aufforderung an die Vereinsmitglieder gelangten nicht viele Revisionsvorschläge an die Sammelstelle. Nichtsdestoweniger beschloss der Vereinsvorstand in seiner Sitzung vom 25. November 1910, die Revision an die Hand zu nehmen, dieselbe aber vorerst nur auf die Kapitel Milch und Wein auszudehnen, weil bei diesen einerseits die Zahl der Eingaben eine etwas grössere ist und andererseits bedeutendere Schwierigkeiten sich bei der Begutachtung auf Grund der bisherigen Normen ergaben. Zur Bearbeitung dieser beiden Abschnitte wurde je eine Kommission von drei Mitgliedern ernannt, nämlich für Milch die Herren Schaffer, Ackermann und Burri und für Wein die Herren Kreis, Jeanprêtre und

Schmid. Für dieses Vorgehen hat der Vereinsvorstand die Genehmigung des Gesundheitsamtes nachgesucht und ist zugleich an diese Amtsstelle gelangt mit dem Gesuch, sie möchte uns die Auslagen für Kommissions-sitzungen zurückvergüten und die erforderlichen Druckarbeiten besorgen lassen.

Mit verdankenswertem Entgegenkommen hat das Gesundheitsamt diesem Gesuch entsprochen.

Es sollen die Revisions-Anträge der beiden Kommissionen im Druck den sämtlichen Vereinsmitgliedern zugestellt werden mit dem Ersuchen, sich dazu zu äussern, worauf deren Beratung erfolgen soll.

Der Vorstand beantragt, diese Beratung und Beschlussfassung Ihrer Sektion, dem Verbande der Kantons- und Stadtchemiker der Schweiz, unter Zuzug der weiteren Fachleute aus unserem Verein zu übertragen, wie bei der 2. Auflage des Lebensmittelbuches die Schlussberatungen auch nicht im Plenum des Vereins, sondern in einer grösseren Kommission vor sich gingen. Wenn es jedoch gewünscht wird, so kann im Herbst dieses Jahres eine ausserordentliche Vereinsversammlung ad hoc, d. h. zur Durchberatung der Anträge der beiden Kommissionen stattfinden.

Nach Antrag *Schmid* wird beschlossen, die definitive Beratung dieses Gegenstandes auf die 2. Sitzung zu verschieben, um den Mitgliedern Gelegenheit zu geben, die Anträge vorher zu besprechen.

Dr Marcel Duboux présente une communication sur le « dosage physico-chimique de quelques éléments du vin ». Les recherches résumées dans cette note ont été effectuées en collaboration avec M. le prof. *P. Dutoit*.

Les dosages par la méthode des conductibilités électriques sont toujours rapides et conduisent quelquefois à des résultats analytiques nouveaux. Ils s'obtiennent, comme on le sait, à partir de courbes dont l'allure est caractéristique et qui présentent un ou plusieurs points d'inflexion correspondant à une ou plusieurs réactions déterminées. La technique de ces dosages est très simple et identique dans la grande généralité des cas : on ajoute par petites portions à la solution à analyser un réactif en solution beaucoup plus concentrée, et on suit la réaction en déterminant la conductibilité électrique après chaque addition. Les résultats sont exprimés graphiquement : sur l'axe des abscisses on porte les cm^3 de réactif et sur l'axe des ordonnées les conductibilités observées. Suivant la nature de la réaction on obtient trois types de courbes : *courbes de neutralisation, courbes de précipitation, courbes de déplacement*.

Le cadre de ce journal ne nous permet pas de donner ici plus de détails, et le lecteur que la théorie de ces courbes intéresse trouvera ailleurs tous les renseignements désirables. ¹⁾

¹⁾ *P. Dutoit*, Bull. de la Soc. chim. de France, 4^e série, t. VII—VIII, n° 11; Journ. chim.-phys., t. VIII, 12.

Nous nous proposons, dans cette étude, de passer rapidement en revue les principales applications de la méthode des conductibilités à l'analyse des vins. ¹⁾

En principe, on peut, dans le vin, doser par cette méthode la plupart des électrolytes qui y sont contenus : il suffit pour cela de choisir des réactifs donnant lieu à des réactions définies. Ces dosages n'offrent aucune difficulté lorsqu'il s'agit d'individus chimiques bien différents (sulfates, chlorures, chaux, etc.), mais ils sont en revanche délicats lorsque les éléments à déterminer ont des propriétés chimiques très voisines et se comportent vis-à-vis des réactifs à peu près de la même façon. Tel est le cas du dosage et de la séparation des acides organiques qu'il est, jusqu'à présent, impossible d'effectuer par aucune méthode.

Les éléments du vin qu'on peut actuellement doser par les conductibilités électriques sont les suivants : les matières minérales, les phosphates minéraux, les sulfates, les chlorures, la chaux, l'acidité totale, l'acidité forte, l'acidité faible et l'alcalinité réelle.

La plupart de ces dosages sont déjà connus et nous ne ferons que de les rappeler très brièvement. D'autres, par contre, présentent un caractère entièrement nouveau et feront l'objet d'une discussion plus approfondie ; ce sont les déterminations de l'acidité faible et de l'alcalinité. Nous passerons volontairement sous silence tout détail concernant les modes opératoires des divers dosages dont quelques-uns, tout au moins, ont déjà été publiés.

Matières minérales. Le dosage de ces substances s'effectue simplement et rapidement à partir de la conductibilité électrique du vin et de son degré d'alcool. Nous avons montré ailleurs ²⁾ que la conductibilité de ce liquide dépend de la quantité de sels qu'il renferme et de sa viscosité. Mais la viscosité étant elle-même une fonction de l'alcool, on pourra, connaissant la teneur alcoolique d'un vin et sa conductibilité, calculer le poids des cendres par la formule suivante :

$$c = \frac{(x \cdot 10^5 + \beta) (A + 20)}{3340}$$

c = poids des matières minérales en grammes par litres ;

x = conductibilité spécifique (en ohm—cm réciproque), à 25° ;

A = degré alcoolique ;

β = coefficient de correction.

L'expérience a montré que l'erreur moyenne entre le poids des cendres calculées, comparé au poids des cendres dosées par gravimétrie, après lévigation et séparation des parties solubles et insolubles, est inférieure à 0,1 g

¹⁾ Nous avons l'intention de publier prochainement dans le « Bulletin de la Société chimique de France » un article de fond sur l'analyse physico-chimique du vin, où tous les points soulevés ici seront développés avec beaucoup plus de détails.

²⁾ Journ. suisse de Chim. et de Pharm., 1909, 402 ; Ann. Chim. analyt., 1910, 333.

par litre. Les écarts extrêmes atteignent rarement 0,22 g, ce qui, en pratique, est encore suffisant.

Phosphates minéraux. Nous étudions en ce moment une méthode de dosage des phosphates minéraux du vin par les conductibilités. On utilise à cet effet le réactif nitrate d'uranyle N, qu'on ajoute au vin préalablement additionné de 80 % de son volume d'alcool. La courbe de précipitation du phosphate d'uranyle présente un point d'inflexion indiquant la fin de la réaction.

Nous attachons une grande importance à un dosage rapide des phosphates minéraux, en raison de l'influence de ces éléments sur les déterminations des diverses acidités et de l'alcalinité, ainsi que nous le verrons plus loin. Les résultats obtenus jusqu'ici sont très encourageants et montrent qu'il est possible de doser les phosphates avec précision.

La titration des phosphates par les sels de plomb, de baryum, de lanthane, etc. ne fournit par contre pas de bons résultats.

Sulfates. On détermine très exactement les sulfates dans le vin par les conductibilités en les précipitant par un sel de baryum ou, dans certaines conditions, par un sel de plomb. Le réactif qui a jusqu'ici donné les meilleurs résultats est la baryte $\frac{N}{4}$. On sait que la chute de conductibilité au début de la courbe de neutralisation du vin par cet alcali est due à la précipitation des sulfates.

Il suffit de rappeler ici que l'abscisse du premier point d'inflexion B (fig. 2) est strictement proportionnelle à la quantité de sulfates. Le dosage physico-chimique de cet élément remplace avantageusement le dosage gravimétrique.

Chlorures. On effectue le dosage physico-chimique des chlorures au moyen du $AgNO^3N$ qu'on ajoute au vin par très petites quantités à la fois. On utilise pour cela une petite burette de 1 cm³, d'un type spécial¹⁾, permettant d'ajouter le réactif par fractions de quelques centièmes de cm³.

La courbe de précipitation (fig. 1) de AgCl dans le vin est d'une netteté absolue et peut être établie sans aucune difficulté expérimentale.²⁾ Le point d'inflexion B donne la quantité de chlorures avec un grande précision (à quelques milligrammes par litre près). L'avantage du dosage par conductibilités sur le dosage gravimétrique est ici encore certain : il y a gain de temps

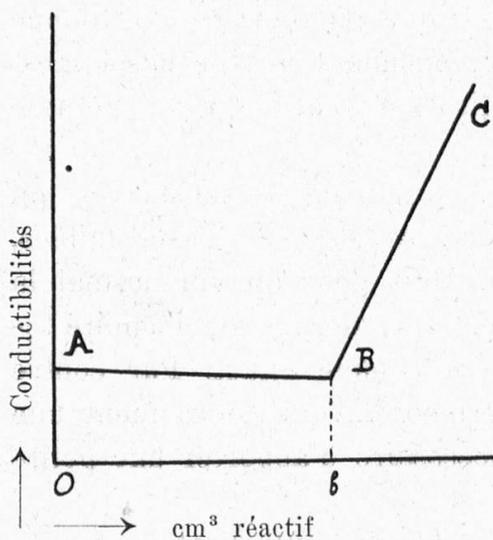


Fig. 1

¹⁾ Voir Journ. suisse de Chim. et Pharm., 1908, 46, 690—694.

²⁾ Les courbes de précipitation du phosphate d'uranyle et de l'oxalate de calcium sont du même type que la courbe du chlorure d'argent, mais avec un point d'inflexion — que nous ne reproduisons pas ici pour ne pas allonger — moins net.

et moins de causes d'erreurs. L'opération gravimétrique se faisant ordinairement sur les cendres, on sait qu'il est particulièrement délicat d'éviter toute perte de chlorures pendant la calcination de l'extrait.

Chaux. Le dosage de la chaux dans les vins s'effectue rarement en pratique ; la détermination gravimétrique est toujours longue et minutieuse, et elle exige aussi une quantité de vin que le chimiste a rarement à sa disposition. Ces inconvénients disparaissent lorsqu'on se sert de la méthode des conductibilités.

On peut doser la chaux par la courbe de précipitation de l'oxalate de calcium, en employant le reactif oxalate de potassium N¹). Mais, dans le cas particulier, l'opération ne peut pas être faite sur le vin directement, la présence des autres sels nuisant à la netteté de la courbe. Il est toutefois facile d'y remédier en procédant au préalable à une séparation de la chaux. On utilise à cet effet la propriété du sulfate de calcium d'être pratiquement insoluble dans une solution à 70 % d'alcool. Le vin est additionné d'un peu d'acide sulfurique et d'alcool ; le précipité de CaSO_4 — qui se forme au bout de 2 heures — est filtré, puis repris par l'eau, et c'est dans cette solution aqueuse qu'on fait le dosage de la chaux par les conductibilités. La courbe de précipitation de $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca}$ est suffisamment nette pour qu'on puisse déterminer la chaux avec une précision de 0,01 à 0,02 g par litre.

Acidité totale. Lorsqu'on détermine la courbe de neutralisation du vin par la NaOH ou la KOH $\frac{N}{4}$, on obtient un point d'inflexion N marqué (fig. 2) indiquant la fin de la saturation de *tous* les acides.

L'acidité du vin déterminée par les essais à la touche avec le tournesol comme indicateur est toujours beaucoup plus faible. Voici, par exemple, un vin dont l'acidité totale réelle (On), exprimée en cm^3 d'alcali N par litre, est de 140, alors que le dosage volumétrique au tournesol ne donne que 98. Il est à remarquer que l'acidité correspondant au tournesol n'est pas même indiquée par la courbe de neutralisation à la soude ou potasse caustique.

En dehors des corps à fonction acide, il y a d'autres substances qui peuvent influencer la courbe de neutralisation : ce sont les bases faibles, telle que l'ammoniaque, déplacées par l'alcali. Mais pour un vin normal la quantité de ces bases est toujours très petite, et le dosage de l'acidité totale à partir de la courbe peut être considéré comme exact. Par contre chez les vins malades ou incomplètement fermentés, qui contiennent une quantité anormale de NH_3 , il devient alors nécessaire d'apporter une petite correction.

L'abscisse du point d'inflexion N de la courbe de neutralisation par la KOH ou la NaOH a donc une signification chimique très précise : C'est la quantité d'alcali nécessaire 1° à la substitution de la totalité des H déplaçables, 2° au déplacement des bases faibles de leurs combinaisons.

¹) Voir Journ. suisse de Chim. et Pharm., 1910, 48, 592.

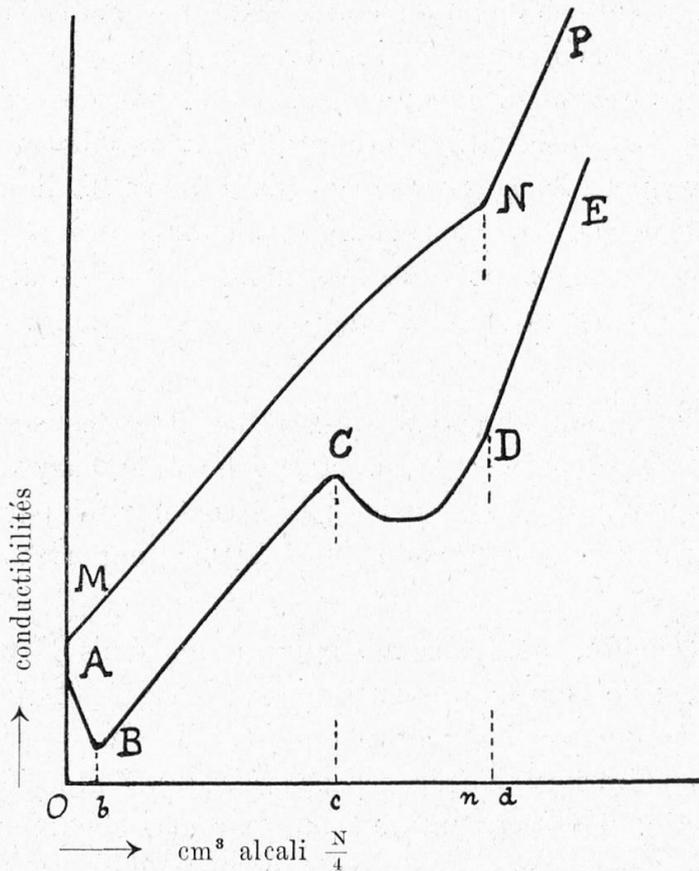


Fig. 2.

Il résulte de ce qui précède qu'il est inexact d'appeler *acidité totale* d'un vin, l'acidité dosable au tournesol ou tout autre indicateur, et qu'on doit réserver cette expression pour désigner l'ensemble des acides dosés par la méthode des conductibilités.

L'interprétation de la courbe de neutralisation par la baryte $\frac{N}{4}$ conduit à des résultats identiques. L'abscisse du dernier point d'inflexion D est toujours, quelque soit le vin soumis à l'examen, très sensiblement la même que celle du point N de la courbe à la potasse. Cela montre que l'acidité totale d'un vin — telle que nous l'avons définie — peut être déterminée indifféremment par l'une ou l'autre courbe.

Il est toutefois préférable d'utiliser la baryte pour ces déterminations. Cet alcali présente l'avantage de permettre la séparation de l'acidité totale AD en deux parties: *l'acidité forte* AC et *l'acidité faible* CD.

Acidité forte. Nous appelons ainsi l'ensemble des acides du vin qui sont neutralisés dans la partie ABC de la courbe de neutralisation par la baryte. Cette acidité forte comprend les acides tartrique, malique, succinique, lactique, acétique et homologues, libres ou combinés, et une partie de l'acide phosphorique. L'addition au vin de l'un ou l'autre de ces acides provoque un déplacement équivalent du point C vers la droite, sans que la partie CD de la courbe soit modifiée.

Il est établi que le point C indique le moment où la concentration des ions H est de 10^{-7} gr. par litre, c'est-à-dire où le liquide est neutre. D'autre

part le tournesol vire également à cette même concentration de 10^{-7} , et grâce à cette heureuse coïncidence, les deux méthodes chimique et physico-chimique de dosage de l'acidité forte du vin donnent des résultats strictement comparables. Les observations faites dans divers laboratoires ne laissent aucun doute à ce sujet. Nous avons cependant observé, dans quelques cas très rares, des discordances appréciables pouvant aller jusqu'à 8 %. Ces différences sont en elles-mêmes intéressantes, car elles font supposer la présence d'une quantité anormale de phosphates, de tannin ou d'acide carbonique.

Acidité faible. Nous appelons ainsi l'ensemble des acides du vin qui sont neutralisés dans la partie CD de la courbe à la baryte. Le dosage de cet élément est nouveau et ne peut pas être effectué par voie chimique usuelle, c'est pourquoi nous attachons une grande importance à la dernière portion de la courbe.

Dans de précédentes publications, nous avons émis l'hypothèse que le précipité qui se forme sous l'influence de la baryte était dû à la floculation des *matières tannantes*, substances qui, dans le vin, se trouvent à l'état colloïdal. Des considérations d'ordre théorique, que l'expérience a du reste confirmées en partie, nous avaient fait adopter cette manière de voir. C'est ainsi que la nature complexe du précipité pouvait être attribuée à son pouvoir absorbant, lequel à son tour expliquait la diminution de conductibilité après le point C.

Des recherches récentes ont montré que des composants du vin *autres que les matières tannantes* pouvaient modifier l'allure de la courbe dans sa dernière partie. Ce sont les acides phosphorique, sulfureux, carbonique, citrique (et, éventuellement, d'autres acides faibles inconnus). Lorsqu'on ajoute au vin l'un ou l'autre de ces acides, on provoque une augmentation simultanée de l'acidité forte et de l'acidité faible ¹⁾.

Le cas de l'acide phosphorique est particulièrement intéressant. Une première observation de MM. *Philippe* et *Duperthuis* ²⁾, constatant qu'une addition au vin de phosphate dipotassique accentuait le crochet CD de la courbe, nous a engagé à étudier plus à fond l'influence de l'acide phosphorique.

H_3PO_4 renferme un H très fort et deux autres très faibles. L'addition au vin de cet acide augmente l'acidité totale AD d'une quantité correspondant à la saturation des trois H substituables; un peu plus de $\frac{1}{3}$ de l'acide est neutralisé avant le point C et rentre dans l'acidité forte, tandis que les $\frac{2}{3}$ environ rentrent dans l'acidité faible. Il en ressort — et l'expérience le confirme — que si l'on ajoute du KH_2PO_4 on augmente l'acidité totale AD de la quantité équivalente aux deux H, cette augmentation

¹⁾ En effet, ces acides étant polybasiques, on doit les considérer comme des mélanges de deux acides monobasiques dont l'un serait fort et l'autre faible.

²⁾ Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène. 1910, 1, 128.

entrant pour la presque totalité dans l'acidité faible. L'addition de $K_2 HPO_4$ augmente l'acidité totale AD de la quantité équivalente à un H; l'acidité forte est très légèrement diminuée, tandis que l'acidité faible s'accroît d'un peu plus d'un H. Enfin lorsqu'on ajoute au vin du $K_3 PO_4$, fortement basique, on ne change pas l'acidité totale, mais on diminue notablement l'acidité forte et augmente d'autant l'acidité faible.

Il va sans dire que dans chaque cas la neutralisation de l'acide phosphorique ou des phosphates est accompagnée d'une précipitation de $Ba_3 (PO_4)_2$ ou de phosphates barytiques doubles, qui accentue la baisse de conductibilité, mais cette précipitation n'intervient pas dans les phénomènes de neutralisation qui nous occupent.

Ces expériences montrent que l'acide phosphorique — qui est toujours présent dans le vin, à l'état de $M H_2 PO_4$ probablement — fait partie par ses deux H de l'acidité faible. Le dosage de l'acide phosphorique minéral dans le vin est donc très important: il permet de déterminer la part de l'acidité faible due à cet élément.

L'acide citrique, qu'on rencontre exceptionnellement dans les vins, se comporte de la même manière que l'acide phosphorique: l'un des H est neutralisé avant le point C, les deux autres après.

L'influence de l'acide sulfureux sur la courbe est aussi certaine. La première moitié de l'acide est neutralisé de A en C et l'autre de C en D.

Quant à l'acide carbonique, on fera bien de le chasser, car il fausse tous les dosages d'acidité, et spécialement celui de l'acidité faible. La presque totalité de cet acide est neutralisée après le point C.

Enfin dans cette dernière partie CD de la courbe à la baryte on dose aussi les bases faibles déplacées de leurs combinaisons. Nous avons vu que cette influence était généralement négligeable, mais qu'elle peut devenir appréciable lorsqu'il s'agit de vins riches en NH_3 . Il est alors indispensable de faire le dosage de cet alcali, ce qui permettra de corriger l'acidité faible.

La conclusion à tirer de toutes ces observations et expériences est la suivante: *l'acidité faible du vin est constituée 1° par une série de substances à caractère acide peu prononcé qui sont les matières tannantes et qui en forment la plus grande partie, 2° par une part des acides phosphorique, citrique, sulfureux, 3° par les bases faibles (ammoniaque et autres) déplacées par la baryte.*¹⁾

Il convient d'ouvrir ici une petite parenthèse au sujet du choix de ce terme: *matières tannantes*. Nous appelons ainsi l'ensemble des substances organiques colloïdales ou à gros poids moléculaire, contenues dans le vin,

¹⁾ Il existe dans le vin, comme nous le montrerons plus loin, une quantité appréciable de bases organiques combinées aux acides. On ne peut dire à priori si ces bases sont ou ne sont pas déplacées de leurs combinaisons par la baryte. Au reste, il est possible qu'elles jouent le rôle de substances amphotères et qu'elles forment des combinaisons soit avec les acides soit avec les alcalis. Des recherches ultérieures nous renseigneront sur ce point.

qui ont deux propriétés communes, celles d'être précipitées par la baryte et d'avoir un caractère acide. Le terme de *tannins* pour désigner ces substances — dont le tannin naturel du vin fait partie — ne conviendrait pas, car il pourrait prêter à confusion. Un certain nombre de ces substances se différencient nettement du tannin en ce qu'elles ne sont pas oxydées à froid par le permanganate de potassium.

Alcalinité du vin. Un autre dosage entièrement nouveau qu'on peut faire par voie physico-chimique est celui de l'*alcalinité du vin*. Nous entendons par là la détermination de l'*ensemble des bases minérales et organiques combinées aux acides organiques du vin*. Cette opération n'est pas praticable par voie chimique. Si le dosage de la partie minérale de ces bases combinées est relativement facile, en revanche l'état actuel de l'analyse chimique ne permet pas d'effectuer, même approximativement, la détermination des bases organiques combinées qui se trouvent pourtant en notable proportion dans le vin.

Quelques auteurs ont proposé de calculer, à partir de l'alcalinité des cendres, la quantité de bases combinées aux acides organiques du vin. Or la détermination *directe* de l'alcalinité dans les cendres ne présente que peu d'intérêt: non seulement elle ne donne pas la totalité des bases combinées, mais les titrations sont encore faussées par la présence des phosphates dans les cendres. ¹⁾ K. Farnsteiner ²⁾ a montré qu'on pouvait éliminer cette cause d'erreurs en précipitant préalablement les phosphates à l'état de sel tertiaire $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. MM. von der Heide et W. I. Baragiola ³⁾ ont constaté qu'en opérant de cette manière on pouvait facilement calculer l'alcalinité *minérale* du vin: il suffit d'ajouter à la valeur trouvée deux termes correctifs, dont l'un tient compte du passage des phosphates de l'état de sels primaires (vin) à l'état de sels tertiaires (cendres), et dont l'autre tient compte de la perte d'ammoniaque pendant la calcination de l'extrait.

Mais il existe aussi dans le vin une assez forte quantité de bases organiques — pour la plupart inconnues — qui sont également brûlées ou volatilisées lors de la calcination et qui, par conséquent, échappent à l'analyse chimique. Il serait donc illusoire de vouloir déterminer la quantité totale de bases combinées aux acides organiques du vin à partir de l'alcalinité des cendres. Cela nous a engagé à rechercher une méthode de dosage

¹⁾ Il est admis que l'acide phosphorique se trouve dans le vin à l'état de sel primaire MH_2PO_4 , et que — vu la nature alcaline du milieu — il passe dans les cendres à l'état de sel tertiaire M_3PO_4 . Mais en titrant l'alcalinité en retour avec la phénolphtaléine, on sait que le virage de cet indicateur s'opère lorsque le phosphate se trouve à l'état de sel secondaire M_2HPO_4 . Il résulte finalement que, lorsqu'on titre l'alcalinité des cendres d'un vin, les phosphates, qui étaient primitivement à l'état de MH_2PO_4 , se neutralisent partiellement suivant le schéma $\text{MH}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{M}_2\text{HPO}_4$, cette saturation se faisant aux dépens de l'alcalinité combinée aux acides organiques. Les phosphates diminuent donc l'alcalinité des cendres dans une notable proportion.

²⁾ Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel, 1907, 13, 335.

³⁾ Landwirtschaftliche Jahrbücher 1910, 1047.

direct de l'alcalinité du vin, et nous croyons l'avoir trouvée en utilisant les courbes de déplacement.

Lorsqu'on ajoute à la solution d'un sel d'acide organique (tartre, par ex.) un acide fort (HNO_3 , par ex.), celui-ci déplace l'acide faible de sa combinaison pour former le sel de l'acide fort (nitrate de K), et il y a mise en liberté de l'acide organique: $\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_5\text{K} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{C}_4\text{O}_6\text{H}_6 + \text{KNO}_3$. En suivant la réaction par les conductibilités électriques on obtient une courbe de déplacement présentant un point d'inflexion lorsque la réaction est terminée. L'abscisse de ce point donne la quantité d'alcali combiné à l'acide organique.

De même, lorsqu'on ajoute au vin un acide fort, celui-ci déplace tous les acides organiques de leurs combinaisons. La courbe de déplacement a toujours la même allure, quel que soit l'acide fort utilisé (ABC, fig. 3). L'acide fort qui nous a donné les meilleurs résultats est l'acide chlorhydrique N.

Les courbes de déplacement par l'acide chlorhydrique ne sont pas très nettes et elles exigent de la part de l'opérateur un certain doigté qu'il acquiert du reste par l'expérience. Les déterminations sont plus précises lorsque, au préalable, on précipite les sulfates et les phosphates par des quantités mesurées de baryte et de nitrate d'uranyle, et qu'on ajoute au vin cinq à six fois son volume d'alcool. Le point d'inflexion est alors suffisamment marqué pour qu'on puisse doser, toutes corrections faites ¹⁾, l'ensemble des bases combinées aux acides organiques à quelques % près.

La détermination de l'alcalinité du vin peut être effectuée encore plus simplement en utilisant comme réactif, non plus l'acide chlorhydrique, mais une solution normale de nitrate de plomb. On obtient une courbe A'B'C'

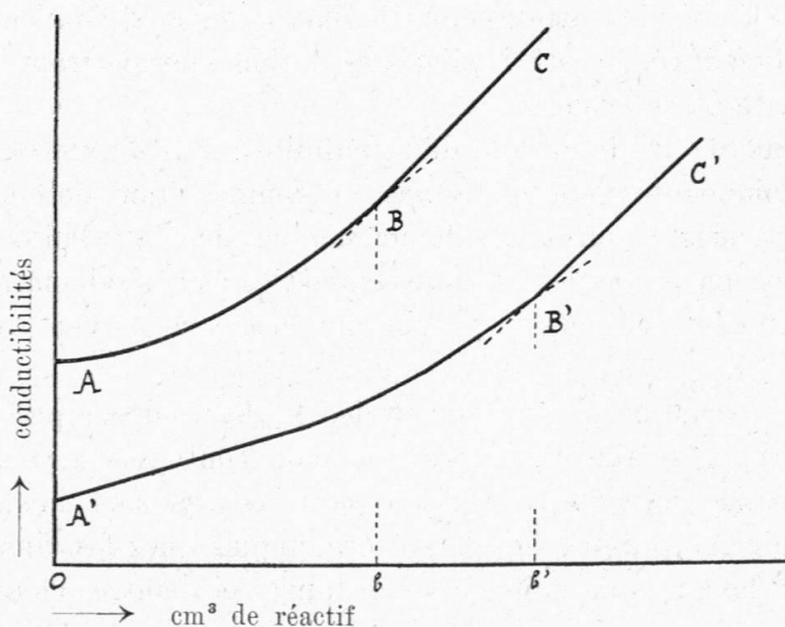


Fig. 3

¹⁾ Nous montrerons ailleurs comment, dans les calculs, on doit tenir compte des additions de baryte et de nitrate d'uranyle.

dont le point d'inflexion B' est rendu suffisamment net si l'on prend soin d'additionner préalablement le vin de 80 % de son volume d'alcool, et, le cas échéant, d'un peu d'acide tartrique.

La comparaison des résultats montre que l'abscisse du point B' de la courbe au nitrate de plomb est toujours beaucoup plus grande que celle du point B de la courbe à l'acide chlorhydrique. En effet l'acide nitrique du nitrate de plomb ne déplace pas seulement les acides organiques de leurs combinaisons, mais aussi l'acide phosphorique des phosphates. En outre, le nitrate de plomb précipite les sulfates du vin à l'état de $PbSO_4$. Il en résulte que le point d'inflexion B' de la courbe au nitrate de plomb donne la somme

alcalinité du vin + bases combinées à H_3PO_4 + sulfates.

Lorsqu'on connaît, pour un vin, les quantités de sulfates et de phosphates, la courbe au nitrate de plomb permet de déterminer les bases combinées aux acides organiques.

Conclusions. Les applications de la méthode de dosage par les conductibilités électriques sont déjà nombreuses. Ce ne sont pourtant pas les seules qu'on puisse concevoir, et il est à présumer, au contraire, qu'on pourra un jour déterminer par voie physico-chimique la plupart des éléments du vin. Ces méthodes sont appelées à prendre un développement de plus en plus grand dans les laboratoires d'analyse, car elles complètent d'une façon heureuse les méthodes chimiques usuelles.

En terminant cet exposé, il nous reste à dire quelques mots au sujet de l'utilité de ces méthodes physico-chimiques pour la recherche de la fraude.

La possibilité de faire, dans le même temps, des dosages plus nombreux que par l'analyse chimique est un premier avantage, mais l'importance de notre méthode réside surtout dans le fait que deux nouveaux dosages, ceux de l'alcalinité réelle et de l'acidité faible, permettront au chimiste d'établir des critères nouveaux.

On remarquera que le dosage de l'alcalinité réelle du vin conduit à celui des bases organiques combinées. Ce nouvel élément étant obtenu en retranchant l'alcalinité des cendres et l'ammoniaque de l'alcalinité réelle. Les bases organiques, ou plutôt les bases décomposées par la calcination, seraient les alcalis combinés aux acides du vin qui ne se retrouvent pas dans les cendres.

Tous les vins naturels contiennent de ces bases décomposables, tandis que les vins artificiels faits au laboratoire n'en contiennent pas, l'alcalinité chimique et physico-chimique conduisant dans ce cas aux mêmes résultats. Il reste à établir les normes des bases organiques chez les vins naturels et, éventuellement, les rapports entre ces substances et d'autres éléments du vin.

En ce qui concerne l'acidité faible, nous avons déjà mentionné ailleurs que beaucoup de vins de marcs ou de vins artificiels en contiennent une proportion souvent très minime, plus petite qu'elle ne l'était dans plus de 400 vins naturels analysés par notre méthode.

Si l'on retranche de l'acidité faible d'un vin, privé de son acide carbonique, les $\frac{2}{3}$ de l'acide phosphorique, la $\frac{1}{2}$ environ de l'acide sulfureux et, le cas échéant, l'ammoniaque et les $\frac{2}{3}$ de l'acide citrique — pour obtenir les acides organiques faibles, ou matières tannantes — on obtient des valeurs encore plus dissemblables entre les vins naturels et certains vins de marc ou coupages. MM. *von der Heide* et *Baragiola*¹⁾ ont publié les courbes de neutralisation d'un vin naturel et d'un vin artificiel, préparé en ajoutant à de l'eau la quantité voulue de tous les éléments qui avaient été dosés dans le vin naturel à la suite d'une analyse minutieuse. On remarque que l'acidité faible du vin artificiel était exactement la moitié de celle du vin naturel (9 cm^3 de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \frac{\text{N}}{4}$ au lieu de 18 cm^3 , pour 100 cm^3 de vin). En retranchant de cette acidité faible la part due à l'acide phosphorique, le rapport entre les matières tannantes des deux vins est encore accentué, il devient 2,5:1 au lieu de 2:1.

Ces considérations sont de nature à intéresser ceux des chimistes analystes qui cherchent à se renseigner — sans parti pris — sur l'utilité des nouvelles méthodes.

Nach einer kurzen Pause referiert *Prof. Dr. Schaffer* über die von ihm ausgeführten Versuche betreffend die **Stickstoffverbindungen des Weines und das Verhältnis zwischen einzelnen Gruppen derselben**. Nach einem Ueberblick über das Wesentlichste, was sich hinsichtlich der Stickstoffverbindungen des Weines in der Literatur vorfindet, teilt der Referent die Ergebnisse einer grösseren Anzahl von Bestimmungen sowohl des Gesamtstickstoffs von Weinen als auch des Stickstoffs dialysierter Weine mit. Das Verhältnis zwischen Gesamtstickstoff und Stickstoff der nicht dialysierbaren Verbindungen ist nach bisherigen Resultaten bei Trockenbeerweinen und Tresterweinen ein viel engeres als bei Naturweinen.

Statt der Dialyse wurden auch verschiedene Fällungsmittel probiert, und es stellte sich heraus, dass bei Ausfällung mit Alkohol (auf je 100 cm^3 Wein mindestens 200 cm^3 Alkohol von ca. 96 Vol.-%) die Stickstoffbestimmung in dem so erhaltenen Niederschlage Resultate gibt, die mit denjenigen aus dialysierten Weinen am meisten übereinstimmen.

Die Arbeit wird fortgesetzt. Eingehendere Mitteilungen werden in Aussicht gestellt.

Den Schluss der ersten Sitzung bildeten die Mitteilungen von *Dr. Besson, Basel*: **Zur Beurteilung des Tees**²⁾ (Autoreferat).

Jeder Tee weist einen Gehalt an Tee-Stengeln auf. Dieser Gehalt schwankt sehr. Er ist am niedrigsten für die Grüntees; für chinesische Schwarztees stieg er bei 33 untersuchten Mustern nicht über 17,5 %, während in Tees anderer Provenienz (Indische, Ceylon- und Java-Tees) bis zu 43,4 % Stengel gefunden wurden.

¹⁾ Landwirtschaftliche Jahrbücher, 1910, 1074.

²⁾ In gewissen Fachkreisen pflegt man «Teen» anstatt «Tees» zu sagen. Die richtige Ausdrucksweise lautet indessen Tees.

Im ganzen wurden 86 Tees untersucht. Der verschiedene Stengelgehalt erklärt sich aus der verschiedenen Art des Erntens. Während man in China das einzelne Blatt sammelt, wird in den andern Ländern der ganze Trieb gepflückt. Nicht etwa nur die billigen Teesorten zeigen einen hohen Stengelgehalt, auch bei sehr teuren Tees ist ein solcher zu konstatieren; so z. B. besitzt der teuerste Chinatee 17,5 % Stengel, also das Maximum des für chinesische Provenienzen gefundenen Gehaltes. Ein sehr teurer Ceylon-Tee enthält 39,1 % Stengel, der teuerste indische Tee 37,4 %, der teuerste Java-Tee 29,9 %.

Die chemische Untersuchung von Blättern und stark verholzten Stengeln desselben Teestrauches hat ergeben, dass die Blätter einen höhern Gehalt besitzen an wasserlöslichen Stoffen, Koffein, Gesamtstickstoff und Gerbstoff (Koffein z. B. 2,83 und 1,06 %, in einem andern Fall 3,14 und 2,17 %), während die Gesamtasche der Stengel mehr wasserlösliche Stoffe und eine grössere Alkalinität aufweist, als diejenige der Blätter.

Wenn trotzdem Tees mit sehr viel Stengeln eine günstigere chemische Zusammensetzung aufweisen (so besitzt Tee Nr. 38 mit 36,1 % Stengeln 3,94 % Koffein, Tee Nr. 65 mit 35,3 % Stengeln 4,15 % Koffein, hingegen Tee Nr. 15 mit 4,1 % Stengeln nur 2,34 % Koffein) und deren Qualität als eine sehr gute befunden wurde, so muss dies darauf zurückgeführt werden, dass die vorhandenen Stengel beim Pflücken noch sehr jung waren und sich dieselben daher ihrer chemischen Zusammensetzung nach so gut wie nicht von den Blättern unterscheiden. Auf Grund der erhaltenen Resultate muss die Beurteilung der Tees nach ihrem Gehalt an Stengeln als unzweckmässig bezeichnet werden, weil dieselbe nicht imstande ist, einen richtigen Anhaltspunkt zu geben.

Auf Anfragen von *Meister* und *Keller* teilt der Vortragende mit, dass unter Stengel nicht etwa Blattstiele gemeint sind, dass das Koffein gereinigt worden und dass quantitative Stickstoffbestimmungen gemacht wurden.

Rufi weist auf einen neuen Handelsartikel, **Teeblumen**, hin. (Autorreferat.) Das Produkt besteht aus Teeblütenknospen, die einige Tage vor dem Oeffnen der Blüten gepflückt und dann getrocknet werden. Der nach Vorschrift damit hergestellte Aufguss besitzt Teegeschmack und -Geruch, der indessen von demjenigen des gewöhnlichen Tees aus Blättern etwas abweicht. Es liegen eingehende mikroskopische und chemische Analysen über diese Teeblüten vor von zwei Pariser Chemikern, Prof. Perrot und Prof. Goris, die sich sehr günstig über diesen neuen Handelsartikel aussprechen. Es fragt sich aber jetzt hauptsächlich, ob dieses Produkt zulässig ist unter dieser Bezeichnung « Teeblüten », die allerdings im botanischen Sinn mehr Berechtigung hat, als für die fein behaarten Blattspitzen, die in der Handelswelt unter der eigentlich ganz unrichtigen Bezeichnung « Teeblüten » allgemein bekannt sind. Da diese letztern eine besonders feine Qualität von Tee repräsentieren, so sehen die Teehändler in den Teeblütenknospen ein Produkt von

geringerer Qualität und verlangen, dass diese Knospen unter einem andern Namen in den Verkehr gebracht werden müssen. Auf gesetzlicher Basis liesse sich jedoch die Bezeichnung Teeblüten für die fraglichen Blütenknospen nicht wohl beanstanden. Wir werden das Produkt noch eingehend untersuchen und ich möchte nur darauf hinweisen, dass es bereits im Verkehr ist und dass viel Reklame dafür gemacht wird.

Am Mittagessen im Restaurant Dumont begrüsst der Vereinspräsident die anwesenden Vertreter der Behörden, die Gäste und die trotz weiter Entfernung zahlreich erschienenen Mitglieder; er verdankt die Subvention des Kantons und der Stadt Genf und lässt das Vaterland hoch leben, dem unsere Arbeit gilt. Den Willkomm der Behörde von Kanton und Stadt Genf entbietet Herr Staatsratspräsident Perréard; er weist hin auf die volkswirtschaftliche Bedeutung des Lebensmittelpolizeigesetzes, das aus einer «loi policière» eine «loi populaire» geworden sei. Sein Hoch gilt dem Gedeihen des Vereins. Herr Prof. Dr. Neufeld, Würzburg, der schon in Glarus die freie Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker vertreten hat, und Herr Prof. Dr. Pelet, Lausanne, Vizepräsident der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, übermitteln die Grüsse ihrer Verbände und die Wünsche für die Fortdauer der gegenseitigen freundschaftlichen Beziehungen; Herr Prof. Pellet spricht einem engern Anschluss der beiden schweizerischen Vereine das Wort. Herr Prof. Dr. Schaffer spricht für das schweizerische Gesundheitsamt und weist darauf hin, dass der Kanton Genf sich als einer der ersten den Forderungen der neuen Lebensmittelgesetzgebung angepasst hat.

Eine prächtige Fahrt auf dem See, nach Bellerive, und hinüber nach Bellevue, unter den wechselnden Bildern eines gewaltigen Gewitters, die Einfahrt in den vom Getriebe der Grossstadt umbrandeten Hafen, bot allen Teilnehmern herrlichen Genuss. Der Abend vereinigte noch eine zeitlang die Mitglieder zu einem gemütlichen Nachtschoppen in der Brasserie de Munique.

2. Sitzung in der Aula der Ecole de commerce.

Samstag 13. Mai, vormittags 8¹/₂ Uhr.

Die Sitzung wird mit Vornahme von **Vereinsgeschäften** begonnen:

Auf Antrag der Rechnungsrevisoren wird die *Jahresrechnung* unter bester Verdankung an den Rechnungssteller, Herrn Dr. Jeanprêtre, genehmigt. Gegenwärtig erhalten wir Subventionen von 14 Kantonsregierungen und einer Stadtverwaltung. Es sei an dieser Stelle der Dank für diese Zuwendungen wiederholt.

Als Ort der nächsten 25. *Jahresversammlung* wird Zürich bestimmt, wo im Frühjahr des Jahres 1887 die Gründung des Vereins stattgefunden hat; als Zeitpunkt der Abhaltung wird die zweite Hälfte Mai gewünscht.

Die Vorschläge des Vorstandes betreffend *Statutenrevision* werden durch

den Präsidenten wie folgt begründet: In unserer letzten Jahresversammlung wurde eine Revision der Vereinsstatuten angeregt, worauf der Vorstand in einem Zirkular vom 15. November 1910 die Mitglieder um Einreichung von bezüglichen Vorschlägen ersuchte. Es sind aber keine solchen Eingaben gemacht worden.

Nichtsdestoweniger stellt der Vorstand Ihnen den Antrag, eine partielle Statutenrevision vorzunehmen, unter Aufnahme der folgenden Zusätze und Abänderungen:

§ 1, Abs. c: *Wahrung der Standes- und Berufsinteressen.*

Diese Erweiterung bedarf keiner weitem Begründung.

§ 3, Abs. 2: *Der Verein kann Ehrenmitglieder und auswärtige korrespondierende Mitglieder ernennen.*

Obschon der Vorstand, wie schon in der letzten Vereinsversammlung betont wurde, der Ansicht ist, dass die gegenwärtige Lage und die Verhältnisse unseres Vereins sich für das Institut der korrespondierenden Mitglieder nicht eignen, hat er nichts dagegen, wenn dieselben in den Statuten erwähnt werden, um ihre Einführung in einem spätem Zeitpunkte möglich zu machen.

§ 5: *Austrittserklärungen sind dem Präsidenten schriftlich einzureichen. Austretende Mitglieder haben den Beitrag für das laufende Jahr zu entrichten. (Im folgenden wie bisher.)*

Diese Bestimmung soll der irrigen Ansicht entgegentreten, dass man einfach durch Refüsierung der Nachnahme für den Jahresbeitrag den Austritt aus dem Verein nehmen könne.

§ 6: *Die Geschäfte des Vereines, sowie seine Vertretung nach aussen sind dem Vorstand übertragen, der aus 5 Mitgliedern, nämlich Präsident, Vizepräsident, Kassier, Aktuar und einem Beisitzer besteht.*

Das Vereinsjahr dauert von einer Jahresversammlung bis zur andern.

Aus Gründen der Opportunität ist von der frühern Bestimmung, dass der Kassier zugleich das Vizepräsidium zu übernehmen habe, schon seit Jahren Umgang genommen worden. Dieses Provisorium soll nun geregelt werden.

Die Festlegung der Dauer des Vereinsjahres ist notwendig für die Normierung des Abschlusses der Vereinsrechnung und der Erhebung der Jahresbeiträge.

In § 7 fällt, als Ergebnis der Revision von 1907 (Schwyz), die Bestimmung « *mit Ausnahme des Präsidenten* » weg.

Absatz 2 lautet, in Uebereinstimmung mit § 6: *Der Vorstand ernennt aus seiner Mitte den Vizepräsidenten, den Kassier und den Aktuar.*

§ 8, Abs. 2: *In der Versammlung wird der Ort der nächsten Zusammenkunft, sowie die Höhe des von den Mitgliedern zur Bestreitung der Vereinsauslagen jährlich und zwar zu Beginn des Vereinsjahres zu entrichtenden Beitrages bestimmt.*

Der Jahresbeitrag soll in Zukunft unmittelbar nach der Jahresversammlung erhoben werden.

In § 8, Abs. 3 ist ein Druckfehler im deutschen Text (*Kommission* statt *Kommissionen*) zu berichtigen.

Die Anträge des Vorstandes werden in der oben angeführten bereinigten Form nach kurzer Diskussion genehmigt.

Da verschiedene Referenten beabsichtigen, ihre Arbeiten in Fachblättern zu veröffentlichen, erläutert das Präsidium den *Absatz 3 der Bemerkungen im Einladungszirkular* in dem Sinne, dass dort allerdings neben den Manuskripten auch Autoreferate genannt sind, dass aber wenn irgend möglich die Arbeiten in unserm Protokoll, das zum Bericht umgestaltet worden ist und in den «Mitteilungen», also in einem fachwissenschaftlichen Organ erscheint, in extenso veröffentlicht werden sollen. Einem Wunsche von *Werder* entsprechend, wird der Vorstand in Zukunft Schritte tun, um die Referate rechtzeitig für den Versammlungsbericht zu reservieren.

Fortsetzung der Beratung über den Antrag des Vorstandes betreffend Revision des Schweizerischen Lebensmittelbuches.

Schmid postuliert die Ernennung von erweiterten Kommissionen, deren Arbeit durch den Bund zu honorieren ist, da es gesetzliche Sache des Bundesrates ist, Normen für die Beurteilung der Lebensmittel aufzustellen. Erfolgt die Beratung durch den «Verband», so werden die Kantone zu stark belastet.

Besson und *Rehsteiner* verlangen definitive Beratung im Schosse des Gesamtvereins, der gegen seine eigentliche Zweckbestimmung handeln würde, falls die Beratung dem «Verbande» übertragen würde.

Bertschinger glaubt, gestützt auf die Erfahrungen anlässlich der frühern Revisionsarbeiten, dass sowieso die meisten Vorstände der amtlichen Laboratorien beigezogen werden müssen. Findet die Beratung durch den Gesamtverein statt, so müssen die Mitglieder die Kosten selber tragen. Der «Verband» könnte weniger wichtige Geschäfte zurücklegen; nochmalige Verhandlungen mit dem Gesundheitsamt werden die Angelegenheit stark verzögern.

Ambühl legt in erster Linie klar, dass der «Verband» keine Spezialrechte usurpieren will; zu diesen Beratungen sind die Spezialisten immer zugezogen worden; dagegen hat sich unser Verhältnis zum Lebensmittelbuch geändert, das Gesundheitsamt als Organ des Bundesrates hat Verfügungsrechte. Votant stellt folgenden *Ordnungs-Antrag*:

«Der Antrag betreffend Revision des Lebensmittelbuches ist an den Vorstand zurückzuweisen, in dem Sinne, dass derselbe in neue Unterhand-

lungen mit dem Schweizerischen Gesundheitsamt über die Fortsetzung der Revisionsarbeiten eintrete und dass in irgend einem Stadium der Beratung sämtlichen Mitgliedern des Vereins Gelegenheit zur Meinungsäusserung geboten werde.»

Nachdem *Schmid* sich dem Antrage Ambühl angeschlossen, stellt *Meister* den Antrag, den Vorstand zu ermächtigen, nach Abschluss der Verhandlungen mit dem Gesundheitsamte sofort je zwei erweiterte Kommissionen zu ernennen, um die Beratung nicht zu verzögern.

Schaffer ist mit dem Antrage Ambühl einverstanden, in dem Sinne, dass die definitive Beratung der Anträge der engern Kommission nicht durch die Vereinsversammlung, sondern durch eine erweiterte Kommission erfolge. Den übrigen Mitgliedern des Vereins sollen die Anträge der engern Kommission gedruckt zugestellt werden, so dass alle Mitglieder Gelegenheit zur Meinungsäusserung erhalten.

Der Antrag Ambühl, amendiert nach Antrag Schaffer, wird mit Mehrheit angenommen.

Es folgt der Vortrag von *Dr. F. Müller*: **Kritische Studien über alkoholfreie Weine des Handels.** (Autoreferat.)

Eingehende vergleichende Untersuchungen über alkoholfreie Weine führten zu interessanten Ergebnissen und gaben mir Veranlassung, Grundlagen für Begriffsbestimmung und Beurteilung derartiger Erzeugnisse in Vorschlag zu bringen. Seit den grundlegenden Arbeiten von Prof. Dr. Müller-Thurgau über die Herstellung von alkoholfreien Getränken im Grossbetrieb begann die Fabrikation derselben sich zu einer nicht unbedeutenden Industrie zu entwickeln, deren Existenzberechtigung einem gegenwärtigen Bedürfnis entspricht.

Während ursprünglich die alkoholfreien Weine ausschliesslich durch Klären und Pasteurisieren des frischen Traubensaftes nach dem Verfahren des Prof. Dr. Müller-Thurgau hergestellt wurden, kommen schon seit Jahren Herstellungsverfahren, zum Teil durch Patente im In- und Auslande geschützt, in Betracht, die als Ausgangsmaterial den Wein — also den vergorenen Traubensaft — benutzen.

Um sich nun ein klares Bild über den Einfluss dieser beiden wesentlichen, von einander verschiedenen Herstellungsverfahren auf die Zusammensetzung der fertigen Produkte zu machen, habe ich die Untersuchung auf alle für die Beurteilung nach dieser Hinsicht wichtigen Analysenwerte ausgedehnt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen, die sich auf nicht weniger als zirka 420 quantitative Bestimmungen von 14 Weinmustern erstrecken, sind in einer umfangreichen Tabelle zusammengestellt und ausserdem zum Teil in Verhältniszahlen ausgedrückt.

Alle untersuchten Proben waren frei von Alkohol und verbotenen Konservierungsmitteln. Selbst der Gehalt an schwefliger Säure in den verschiedenen Bindungsformen war stets weit innerhalb der normalen Grenzen. Beim

Einkauf waren alle Proben in normalem Zustande mit Ausnahme einer einzigen Marke (Tessin rouge), die vollständig verdorben war; der Inhalt dieser Flasche war stark in Gärung begriffen und schon mit Schimmel durchsetzt und missfarbig geworden. Der Geschmack der Weine war durchweg ein süsser, zum Teil waren sie mit Kohlensäure imprägniert. Von den wirklichen Bouquetstoffen, die gerade für den Wein charakteristisch sind und ihm die geschätzte geschmackliche Eigenschaft verleihen, war nicht viel zu bemerken; jedoch konnte ein wesentlicher Unterschied in bezug auf diese spezifischen Eigenschaften beim Vergleich der Erzeugnisse nach Entfernung der Kohlensäure konstatiert werden in der Richtung, dass eine Serie sich dem reinen Weingeschmack mehr näherte. Ein Wein — allerdings als « Ersatz » deklariert — war stark mit künstlichem Fruchtäther versetzt, ein anderer weniger stark.

In den Analysenwerten kommen die beiden Herstellungsverfahren stark zum Ausdruck. Die zur Beurteilung heranzuziehenden Werte wie zuckerfreies Extrakt, Asche, Säure, Extraktrest etc. etc., bewegen sich bei einer Serie im grossen und ganzen innerhalb derjenigen reiner Traubensäfte, während bei einer zweiten Serie obige Werte um nahezu ein Drittel und oft mehr reduziert sind. Bei dieser zweiten Serie handelt es sich zweifelsohne um Erzeugnisse, die stark mit Zuckerwasser gestreckt (gallisiert) sind; sie tragen auch keine Herkunftsbezeichnung, sondern Phantasienamen. Ueber das Herstellungsverfahren selbst geben, wie vorauszusehen war, die Esterzahlen und der Glyzeringehalt neben anderen weniger bedeutenden Unterschieden einwandfreien Aufschluss. Die Esterzahlen der unvergorenen Säfte sind naturgemäss niedrig, während die der entalkoholisierten sehr hoch sind, ebenso wie der Glyzeringehalt. Die Unterschiede der Esterzahlen kommen am deutlichsten zum Ausdruck, wenn man ein Verhältnis von Gesamtsäure zu Gesamtester aufstellt. Dasselbe beträgt bei den unvergorenen Traubensäften 1:5 bis 1:16, bei den entalkoholisierten Weinen 1:35 bis 1:40; unter Berücksichtigung der Streckung der letzteren Weine steigt das Verhältnis auf rund 1:50. Der Glyzeringehalt beträgt durchschnittlich das drei- bis vierfache. Andere Verhältniswerte berechtigen zur Zeit noch nicht zu definitiven Schlussfolgerungen, wenn gleich auch bereits erhebliche Unterschiede konstatiert werden können.

Aus den Esterzahlen der entalkoholisierten Weine geht auch hervor, dass es bis zu einem gewissen Grade möglich ist, die Bouquetstoffe zu erhalten. Die Vertreter dieser Entalkoholisierungsverfahren werden daher zur Vervollkommnung ihrer Erzeugnisse das Hauptaugenmerk darauf richten müssen, die Alkoholentziehung so vorzunehmen, dass möglichst wenig dieser Ester, d. h. der Bouquetstoffe verloren gehen, was vom chemischen und praktischen Standpunkt aus wohl möglich ist. Diese Erzeugnisse kommen dann, vorausgesetzt, dass sie nicht gestreckt werden, den wirklichen Weinen am nächsten.

Was die Bezeichnung betrifft, so kann ich mich der vielfach vertretenen

Ansicht, diese Erzeugnisse schlechthin als alkoholfreie Weine zu bezeichnen, nicht anschliessen, vielmehr möchte ich auf Grund dieser wesentlich verschiedenen Zusammensetzung und der verschiedenen Herstellungsverfahren und nicht zum geringsten im Interesse der Gerechtigkeit gegenüber dem Weinhandel, der strengen gesetzlichen Bestimmungen unterworfen ist, folgende Vorschläge unterbreiten:

Die durch Haltbarmachung der frischen Traubensäfte hergestellten Erzeugnisse sind als « Traubensäfte » zu bezeichnen.

Die entalkoholisierten Weine sind als « Alkoholfreie Weine » zu bezeichnen.

Bedingungen: Die Analysenergebnisse müssen unter Berücksichtigung des Herstellungsverfahrens der Durchschnittszusammensetzung der Traubensäfte beziehungsweise der Weine der bezeichneten Herkunft entsprechen. Der Begriff der normalen Beschaffenheit ist im Verein mit Vertretern dieser Industrie festzulegen und für eventuelle Abweichungen bestimmte Grundsätze zu vereinbaren.

Diskussion: Kreis teilt mit, dass im Kantons-Laboratorium in Basel bei der Untersuchung der Produkte von St. Margrethen andere Resultate erhalten wurden, als die Tabellen des Vortragenden aufweisen; diese Kunstweine sind alle sehr stark gestreckt, das zuckerfreie Extrakt beträgt zum Teil weniger als 10 gr. im Liter.

Auf die bezügliche Frage des Vorredners teilt Müller mit, dass für die Bestimmung der Gesamtesterzahl die Methode des Lebensmittelbuches angewandt wurde. Die Bestimmung erfolgte direkt im entalkoholisierten Weine; man bekommt auf diese Weise mindestens Vergleichswerte. Durch Entalkoholisieren bleiben die Bouquetstoffe (Ester) erhalten.

Baragiola erachtet die vom Vortragenden eingangs gebrachte Literaturzusammenstellung über Analysen alkoholfreier Weine für unvollständig. Er bezweifelt die Zulässigkeit von Esterzahlbestimmungen an solchen Erzeugnissen; jedenfalls kann aus den Esterzahlen hier noch viel weniger als beim eigentlichen Wein auf das Bouquet geschlossen werden. Die übliche Glycerinbestimmung, ohne weitere Vorsichtsmassregeln an den pasteurisierten Traubensäften vorgenommen, muss völlig unbrauchbare Werte liefern.

Die angeführten entalkoholisierten Erzeugnisse sind schon zufolge ihres Zucker- und Wasserzusatzes als alkoholfreie Kunstweine zu bezeichnen, keineswegs können sie aber etwa auf die Benennung als gallisierte alkoholfreie Weine Anspruch erheben. Nach Inkrafttreten des Kunstweinverbots müssen solche Erzeugnisse sich einen Namen zulegen, der mit dem Begriffe Wein in keiner Weise in Verbindung zu bringen ist. Vom Standpunkt des schweizerischen Weinbaues und des Handels mit reellen alkoholfreien Weinen ist es zu bedauern, dass versucht wird, der Verbreitung solcher Erzeugnisse Vorschub zu leisten. An eine Ausdehnung des jetzigen Begriffes alkoholfreier Wein auf solche Kunstware darf unter keinen Umständen gedacht werden. Uebrigens haben sich die amtlichen schweizerischen Lebensmittel-

chemiker auf Grund eigener Untersuchungen schon längst auf eine einheitliche Auffassung in der Beurteilung solcher Erzeugnisse geeinigt und durch die Ausführungen des Vortragenden wird kein wesentliches neues Material zu Tage gefördert, das eine Neuprüfung der Frage oder gar ein Abweichen von der bisherigen Richtschnur veranlassen könnte.

Schaffer verweist auf die Definitionen der eidgenössischen Lebensmittelverordnung. Solange die Produkte einen Rohrzuckerzusatz erhalten und stark verdünnt werden, solange fallen sie unter den Begriff Kunstwein; ein kommendes Kunstweingesetz wird auf diesem Gebiet Wandel schaffen. Ein vom Vortragenden angedeuteter Fall von Divergenz zwischen einem erteilten Patent und der Lebensmittelgesetzgebung ist leicht damit aufzuklären, dass die Verantwortlichkeit für ein Patent Sache des Depositärs ist, der sich in seinem eigenen Interesse darüber zu orientieren hat, ob sein Patent nicht etwa im Widerspruche mit bestehenden Gesetzen stehe.

Ambühl schliesst sich den Ausführungen der Vorredner an. Sollte das Kunstweinverbot kommen, so müssen für diese Kunstweine eben neue Namen gefunden werden. Es sei auch darauf aufmerksam gemacht, dass diese Produkte häufig deutliche Mengen von Kupfer enthalten, teilweise in so hohem Masse, dass sie adstringierend schmecken.

Der *Vortragende* betont in seinem Schlussworte, dass die Glyzerinbestimmung nach Windisch bekanntlich nicht absolut genaue Werte für Glyzerin ergebe, dass sie nur Zahlen für die Gesamtmenge der nach diesem Verfahren bestimmbaren Stoffe liefere. Er erklärt, dass seine Vorschläge nur als Anregungen aufzufassen seien, die im Interesse des Handels gemacht wurden.

Hierauf demonstriert *Ackermann* die von Henkel vorgeschlagenen *Messingröhren für Herstellung des Chlorcalcium-Serums*, die jedoch für Laboratoriumszwecke keine erheblichen Vorteile aufweisen, ferner ein *abgeändertes Temperierbad* mit einem Wasserquatum von zirka 10 Liter und Platz für 30 Proben, das leicht auf die richtige Temperatur gestellt werden kann.

Prof. Meister referiert über die **Anträge betreffend Untersuchung und Beurteilung von Seifen und Waschpulvern**. (Autoreferat.) Die Aufstellung von Vereinbarungen über Untersuchung und Beurteilung von Seifen ist für unsern Verein kein neues Thema, und zwar hatte man sich ursprünglich vorgenommen, die Seifen im unmittelbaren Anschluss an die Fette zu behandeln. Von diesem Vorgehen ist man dann aber abgekommen. Im September 1895 wurden in Neuenburg nur die Anträge über Seife diskutiert und die entsprechenden Beschlüsse bereinigt.

Seither sind bekanntlich ausschliesslich Methoden über Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genussmitteln sowie von Gebrauchsgegenständen vereinbart und im Lebensmittelbuche zusammengestellt worden. Mit dem vorläufigen Abschlusse dieser Arbeit konnte der Verein daran denken, auch wieder an die Vereinbarung der Untersuchung von technischen Artikeln zu gehen und in der Jahresversammlung von Sitten nahm der Verein

einen Antrag des Herrn Dr. Bertschinger an, dahingehend, es soll in erster Linie das Kapitel über Seifen neu bearbeitet werden. Dass unsere vor 14 Jahren aufgestellten Beschlüsse einer Umarbeitung bedurften, ist ja selbstverständlich, und zudem hatten damals die immer mehr in Aufnahme gekommenen Waschpulver noch keine Berücksichtigung finden können.

Nun beschloss schon im Jahre 1908 der Vorstand des Verbandes der Seifenfabrikanten Deutschlands, Vorschläge auszuarbeiten über Methoden der Untersuchung und über die Wertbestimmung von Rohmaterialien und Fabrikaten der Seifenindustrie, die möglichst einheitlich zur Anwendung kommen sollten. So entstanden die « Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Oelen, Seifen und Glycerinen sowie sonstiger Materialien der Seifenindustrie », welche der Verband im Jahre 1910 publizierte.

Von den in dieser Vereinbarung enthaltenen Vorschlägen, namentlich in bezug auf die *Beurteilung* der Seifensorten, wollte Ihre Kommission nicht allzu sehr abweichen, aber auch die Methoden der Untersuchung sind in der deutschen Arbeit vielfach so ausgewählt, dass wir keinen Anlass hatten, sie durch andere zu ersetzen. Jene Vorschläge für die Beurteilung der Seifen konnten für uns schon deshalb wegleitend sein, weil in der deutschen Kommission auch die Fabrikanten selbst durch 3 Mitglieder vertreten waren. Um jedoch auch die Ansichten der schweizerischen Produzenten kennen zu lernen, haben wir unsere Anträge über die Beurteilung verschiedenen Firmen vorgelegt und diese stimmten in der Hauptsache unsern Vorschlägen zu. Gleichzeitig ersuchten wir den Vorstand des Verbandes schweizerischer Seifenfabrikanten um seine Meinungsäußerung über unsere Anträge, vor allem über die darin enthaltenen Normen für die Beurteilung. In seiner Antwort teilt uns der genannte Vorstand mit, dass er in verschiedenen Punkten mit unsern Anschauungen nicht einverstanden sei, und er ersucht uns deshalb, wir möchten das Thema in unserer diesjährigen Versammlung nicht zur Sprache bringen. Eine Kommission von Chemikern des Verbandes würde dann dessen Auffassungen zusammenstellen und mit uns zur endgültigen Bereinigung dieser Frage in Verbindung treten. Auch wäre es dem Verbande angenehm zu wissen, « was wir mit dieser Analysenfestsetzung bezwecken ».

Wir glaubten nun auf eine solche Verschiebung nicht eingehen zu können, einmal aus praktischen Gründen, indem in der Druckerei der Satz für diese Anträge bis nach der Bereinigung derselben durch den Verein stehen bleiben soll. Dann aber haben wir, ähnlich wie der Verband der deutschen Seifenfabrikanten, durchweg nur die allgemein üblichen Untersuchungsmethoden aufgenommen. Das Resultat wird also nicht wesentlich anders ausfallen, auch wenn noch mehr Chemiker sich mit der Auswahl solcher Methoden befassen. Die Hauptaufgabe, welche diesen Vereinbarungen zukommt, besteht doch darin, dass möglichst einheitliche Untersuchungsmethoden und gleichartige Grundsätze in der Beurteilung zur Anwendung gebracht werden. So wird es dann möglich, minderwertige Ware als das zu kennzeichnen,

was sie ist. Solche kommt aber gerade im Verkehr mit Seifen und Waschpulvern sehr häufig vor, und es ist gewiss angezeigt, sobald als möglich eine wirksame Kontrolle auf diesem Gebiete anzustreben. Aus diesen Gründen kommt Ihre Kommission zu dem Schlusse, es solle auf die Beratung der gedruckt vorliegenden Anträge eingetreten werden.

In der *Diskussion* hebt *Schmid* den grossen Dienst hervor, den die Kommission durch Zusammenstellung der Methoden den Laboratorien geleistet hat; wir sind jedoch nicht ermächtigt, Beurteilungsnormen aufzustellen, die eine Beeinträchtigung der Handelsfreiheit bedeuten.

Auch *Kreis* votiert im gleichen Sinne; selbst wenn einzelne Fabrikanten einverstanden sind, können wir nicht verbindliche Vorschriften aufstellen. Wir sind nur berechtigt, für den Maximalgehalt an freiem Alkali Normen aufzustellen, wobei es sich um die Schädlichkeit eines Gebrauchsgegenstandes handelt. Da für eine Diskussion der Vorlage die Zeit nicht mehr ausreiche, beantragt er, auf dieselbe heute nicht materiell einzutreten.

Schaffer weist darauf hin, dass uns keine Kompetenz zusteht, Gewichtsvorschriften und diesbezügliche Aufschriften zu verlangen, da hiezu jede gesetzliche Grundlage fehle. Die von der Kommission aufgestellten Verfahren und Beurteilungsnormen sollen den Mitgliedern als vorläufige Anträge zur Prüfung überlassen bleiben und als unverbindliche Wegleitung zur Benutzung empfohlen werden.

Dieser Antrag, dem sich *Kreis* und *Ambühl* anschliessen, wird zum Beschluss erhoben, mit dem Zusatzantrag *Bertschinger*, wonach die Seifenkommission bestehen bleiben und ihre Arbeit später eventuell wieder aufnehmen soll.

Am Schlusse der Sitzung begrüsst Herr *Dr. Schmid*, Direktor des Schweizerischen Gesundheitsamtes, die Versammlung. Von Dresden zurückgekehrt, empfiehlt er den Besuch der Hygiene-Ausstellung aufs wärmste, die in allen ihren Abteilungen für den Hygieniker wertvolles Studienmaterial bietet.

Der *Präsident* schliesst hierauf die Tagung mit dem Ausdruck besten Dankes für die Herren Referenten und Votanten.

Am Mittagmahle im «Salle de l'Arquébuse et Navigation» begrüsst *Ambühl* den Herrn alt Bundesrat Lachenal, unter dessen Präsidium die ersten Beratungen über die Lebensmittelgesetzgebung stattgefunden haben, und Herrn Dr. Carrière als Vertreter des Gesundheitsamtes; er verdankt die Bemühungen des Vorstandes und vor allem diejenigen des Lokalkomitees, die es, unterstützt durch das Entgegenkommen der Behörden von Kanton und Stadt Genf, ermöglichten, die Tagung in jeder Beziehung zu einer gewinnbringenden und gelungenen zu gestalten.

Herr Ständerat *Lachenal* verdankt mit liebenswürdigen Worten den Gruss des Vorredners, hervorhebend, dass es ein Vergnügen gewesen sei, mit unserm Vereine zu arbeiten; er hebt sein Glas auf das Wohl des Präsidenten und auf eine gedeihliche Weiterentwicklung des Vereines.

Eine prächtige Fahrt auf den Salève und die Darbietungen des Kur-saales hielten die meisten Teilnehmer bei unsern Gastfreunden noch lange zurück; ihnen sei auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

Der Aktuar: **Dr. Becker.**

Anhang.

Séance de la Section de chimie agricole de la Société suisse des chimistes analystes,

à Genève, le 11 mai 1911, à 5 h. du soir.

La séance est ouverte à 5¹/₄ h. par M. Dr P. Liechti, président de la section. Sont présents 17 sociétaires et intéressés aux questions de chimie agricole; l'assemblée eût été sans doute plus nombreuse, sans la réunion simultanée de la section des chimistes cantonaux.

La section n'ayant pas de questions administratives à liquider, il est passé immédiatement aux communications scientifiques.

1. Dr W. Mooser, Bern: **Der Nachweis giftiger Rizinusbestandteile in Futtermitteln.** (Autoreferat.)

Die Pressrückstände der Oelgewinnung aus Rizinussamen finden hauptsächlich als Düngemittel Verwendung. Die Ausdehnung des Handels mit Kraftfuttermitteln jedoch ruft dem Bestreben gewissenloser Verfälschungen und die relativ proteinreichen Rizinuspresskuchen bieten ein billiges Material für solche Zwecke. Die grosse Wirksamkeit des Rizinusgiftes aber zeitigte bereits Vergiftungen bei Verfütterung solcher Mischungen. Der Mangel an Kenntnissen über die chemische Natur des Rizinussamengiftes verurteilt die landwirtschaftlichen Kontrollstellen zur mikroskopischen Prüfung der Futtermittel auf das Vorkommen von Rizinussamenteilen. Von diesen aber ist leider nur die Samenschale leicht erkennbar. Trotzdem sie an sich ungiftig ist, genügt ihr blosser Nachweis, um gegenwärtig noch jedes Futtermittel in Deutschland sofort zu beanstanden.

Die überraschenden Erfolge der Serumdiagnostik eröffneten auch auf diesem Gebiete neue Aussichten. Schon vor Jahren war es *Kobert* und *Stillmark* gelungen, den Giftstoff der Rizinussamen zu isolieren, sein Agglutinationsvermögen auf rote Blutkörperchen zu erkennen. Sie legten ihm den Namen Rizin bei. Nach Ehrlich ist das Rizin kein gewöhnliches Pflanzengift, wie die Alkaloide, sondern ein Toxin, d. h. ein Körper mit ähnlichen Eigenschaften wie die Bakteriengifte.

Gerade durch seine Versuche mit dem Rizin kam Ehrlich zur Erkenntnis der geheimnisvollen Vorgänge bei der Immunisierung, die ihn zur Aufstellung der Seitenkettentheorie führten.

Durch Verfütterung von rizinhaltigen Kuchen an Mäuse und Kaninchen, durch subkutane Einspritzung von Rizinlösungen, gelang es Ehrlich, die Versuchstiere giftfest zu machen. Eine Erklärung für dieses Verhalten fand

Ehrlich in der Vorstellung, dass das Rizin, wie jedes Toxin, aus zwei Atomgruppen bestehe. Die eine dieser Gruppen tritt in Verbindung mit der Körperzelle — haptophore Gruppe —, die andere trägt das Gift — toxophore Gruppe. Erst nach Bindung der haptophoren Gruppe an die Zelle kann das Gift seine zerstörende Wirkung auf den Körper ausüben. Das Blut rizinfester Tiere enthält einen antitoxischen Körper, das Antirizin, welcher diese Bindung d. h. die Wirkung des Rizins aufhebt. Derartiges Serum ergibt mit Rizinlösungen typische Fällungen, die sogenannte Präzipitation.

Bordet zeigte, dass Agglutination und Präzipitationsvermögen verschiedene Eigenschaften des Rizins und von einander unabhängig sind. *Rehns* wies nach, dass längere Berührung mit roten Blutkörperchen giftige Rizinlösungen unschädlich macht. Durch Behandlung mit Antirizin konnten die giftbeladenen Blutkörperchen wieder giftfrei gemacht, durch weitem Rizinzusatz erneute Giftanlagerung bewirkt werden. *Jacoby* erreichte durch künstliche Salzsäure-Pepsinverdauung eine Reinigung des Giftträgers durch Entfernung des ihm anhaftenden Eiweisskomplexes. Er beobachtete, durch Prüfung des Agglutinationsvermögens vor und nach der Verdauung, eine starke Abnahme dieser Fähigkeit, während die Giftigkeit keine Aenderung erfuhr. Dabei hebt dieselbe Menge Antitoxin sowohl die toxische, als auch die agglutinierende Kraft auf. Eine Erklärung sieht *Jacoby* in der Annahme von vollwertigen Toxinen, die eine haptophore nebst zwei andern Gruppen — einer toxischen und einer agglutinierenden — besitzen, sowie von sogenannten Toxoiden, die neben der haptophoren nur noch eine agglutinierende Gruppe aufweisen. Die Toxoide sind grösstenteils ungiftig.

Diese Versuche würden beweisen, dass der unlängst von *Kobert* vorgeschlagene sogenannte Agglutinationsversuch uns über die Giftigkeit nicht aufzuklären vermag, ganz abgesehen von der Beeinträchtigung des Wertes dieser Prüfung zufolge des Vorkommens anderer Substanzen mit dem gleichen Agglutinationsvermögen.

Dagegen sprechen alle bisherigen Beobachtungen dafür, dass die Präzipitation auf einer Fällung des Rizingiftes beruht; sie allein ist also imstande, uns genau die Giftigkeit anzuzeigen. Da aber das Rizin auch Niederschläge mit normalem Blutserum, mit Fibrinlösungen und einer grossen Anzahl der verschiedensten Eiweisskörper gibt, umgekehrt auch das Antirizins serum, wie jedes Serum mit vielen Körpern, Fällungen zeigt, ist es notwendig, die Möglichkeit solcher Täuschungen auszuschliessen.

Vernachlässigung dieser Vorsichtsmassregeln führte dazu, dass ein erster Versuch, die Präzipitation auf den Nachweis des Rizinusgiftes in Futtermitteln anzuwenden, vollkommen versagte.

Zwar glaubt *Miessner*, der diese Methode als erster benützen wollte, durch Beschränkung der Antiserummenge, Berücksichtigung der Konzentration der Untersuchungsflüssigkeit, genaue Beobachtung von Temperatur und Reaktionszeit die Verwendbarkeit dieses biologischen Verfahrens bewiesen zu haben. Einer Nachprüfung halten seine Angaben jedoch nicht stand.

Schon die geringe Menge des Prüfungsmaterials ist unpraktisch: 1 gr des verdächtigen Futtermittels wird mit 100 cm³ in 10 %iger Kochsalzlösung ausgezogen, filtriert und ohne weiteres 1 cm³ dieses Auszuges mit 0,1 cm³ Antirizinserum versetzt.

Merkwürdigerweise beobachtete Miessner nie eine Fällung bei Prüfung von 0,5 %iger Rizinlösung mit normalem Blutserum, dagegen erhält er mit 4 %iger Rizinussamenlösung — entsprechend zirka 0,2 %iger Rizinlösung — und verschiedenen Normalseris Präzipitationen. Weiter konstatiert Miessner selbst, dass 4 %ige Auszüge von Baumwollsaat — und Leinensamenmehl mit Antirizin — und Normalserum Niederschläge ergeben. Er sieht darin ein auffallendes Ergebnis und führt wörtlich an: « Es müssen mithin im Samen indifferente Eiweisskörper vorhanden sein, welche mit jedem Serum einen Niederschlag geben ». Sonderbarerweise scheint die Beobachtung von Niederschlägen in konzentrierteren Rizinlösungen durch Normalserum dem gleichen Autoren später nichts merkwürdiges mehr zu bieten! Alle durch solche Erfahrungen notwendig aufsteigenden Bedenken glaubt Miessner durch die Aufstellung einer allgemein gültigen Verdünnungsvorschrift beseitigt zu haben.

Wie leicht hätte nur ein Gedanke an die Möglichkeit des Vorkommens von proteinreicheren Kraftfuttermitteln Miessner von der Untauglichkeit dieser Massregel überzeugen können!

Bei Kenntnis der theoretischen Grundlagen der biologischen Eiweissdifferenzierung sind die vorstehend erwähnten Erscheinungen auch keineswegs merkwürdig.

Eine der wichtigsten Erfahrungstatsachen auf dem Gebiete der Serumdiagnostik ist die Beobachtung eines grossen Reichtums gemeinsamer Rezeptorengruppen, d. h. Verankerungsstellen unter den verschiedenen Eiweisskörpern. Die Möglichkeit der Auffindung einer eindeutigen, klaren Reaktion — einer sogenannten spezifischen Reaktion — wird abhängen von der Anzahl gemeinsamer und verschiedener Rezeptorengruppen, welche die verschiedenen Eiweisskörper eines tierischen oder pflanzlichen Organismus besitzen. Je mehr gemeinsame Gruppen vorhanden sind, um so gleichartiger, allgemeiner und vieldeutiger wird die Reaktion; je mehr verschiedene, um so spezifischer wird die Reaktion verlaufen.

Der Gifträger des Rizinussamens nun ist derart kompliziert, dass eine Berücksichtigung obiger Regeln zum vorneherein nötig erscheint. Derartige Ueberlegungen veranlassten uns, die Angaben Miessners nachzuprüfen. Bald zeigten denn auch unsere eigenen Untersuchungen die Berechtigung des Misstrauens gegenüber der Miessner'schen Veröffentlichung. Wir stellten einwandsfrei fest, dass nach Miessners Verfahren die reinen Futtermittel- auszüge fast ausnahmslos mit Normal- und Antirizinserum Niederschläge ergeben. Speziell das der Rizinusbeimischung ganz besonders ausgesetzte Sesamkuchenmehl, sowie das Reisfuttermehl und Erdnussmehl täuschten nach dieser Methode stets typische Präzipitation vor. Bestärkt wurde unsere

Auffassung von der Notwendigkeit möglicher Isolierung des Rizinusgiftes durch das Ergebnis einiger Versuche mit Antirizinsäure und Arachin, einer von uns vor Jahren aus Erdnuss gewonnenen Pflanzenbase. Diese sowohl, wie auch ein nach dem gleichen Verfahren aus Sesam isolierter, ähnlicher Körper ergab selbst in grosser Verdünnung mit dem Antirizin einen Niederschlag. Erleichtert dagegen wurde unser Bestreben durch die Eigenschaft des Rizins, in Glycerin sehr leicht löslich, in Alkohol dagegen unlöslich zu sein.

Wir verfahren deshalb folgenderweise: 10 g des verdächtigen Futtermittels werden mit 100 cm³ Glycerin 24 Stunden bei 37° in Digestion gelassen. Auf einer vorgewärmten Porzellannutsche, deren durchlöchernte Fläche mit einem Filter belegt worden ist, wird unter Anwendung der Wasserstrahlpumpe filtriert. Das erhaltene Filtrat wird unter Umrühren tropfenweise in das zehnfache Volumen eines aus gleichen Teilen Alkohol und Aether bestehenden Gemisches eingetragen. Nach vollzogener Klärung wird der Niederschlag auf einem Filter gesammelt und vorher mit Alkohol, dann mit Aether ausgewaschen. Mühelos kann der Rückstand vom Filter gelöst und in eine Schale gebracht werden, worauf er bei 37° getrocknet wird. Nach Anrühren des Trockenrückstandes mit 10%iger Kochsalzlösung und einstündiger Digestion bei 37° wird filtriert und das Filtrat auf 200 cm³ verdünnt.

Ein cm³ dieser Lösung, die vollkommen klar sein muss, wird mit 0,1 cm³ Antirizinsäure überschichtet und bei 37° im Thermostaten gehalten. Ist Rizin in dem zur Untersuchung gelangten Futtermittel in gefahrdrohender Menge vorhanden, so tritt sofortige Präzipitation ein. Ist die Menge des Giftes nur unbedeutend, so dauert es längere Zeit, bis die Erscheinung bemerkbar wird. War das Futtermittel frei von Rizin, so bleibt die Antirizinsäuremischung dauernd klar.

Nach einiger Übung ist es möglich, die Grösse des Rizingehaltes ziemlich genau zu beurteilen und die Menge des Rizinussamenzusatzes annähernd quantitativ festzustellen. Massgebend hierfür sind Verdünnung und Beobachtungszeit. Handelt es sich um grosse Rizinmengen, so kann das Verfahren merklich gekürzt werden.

Umgekehrt können auch zwecks Erreichung einer guten Durchschnittsprobe verschiedene Glycerinauszüge gleichzeitig zu einer Alkohol-Aetherfällung herangezogen werden. Zur Serumprüfung genügen gewöhnlich folgende Verdünnungen: Normalverdünnung (diejenige nach Vorschrift: 10 g/200 cc), $\frac{1}{10}$ Normal- und $\frac{1}{100}$ Normalverdünnung. Die Beobachtungszeit erstreckt sich bei grossen Verdünnungen bis auf 48 Stunden. Das Urteil kann mit grosser Sicherheit abgegeben werden.

Um eine derart spezifische Reaktion zu erreichen, ist es aber notwendig, auch der Gewinnung des Antirizinsäures die gebührende Aufmerksamkeit zu schenken.

Eine Immunisierung durch Fütterung halten wir zur Gewinnung eines hochwertigen Serums für aussichtslos. Auch die subkutane Injektion erscheint

uns ganz ungeeignet. Das Rizin besitzt nämlich die Eigenschaft, sogar in kleinsten Mengen an den Applikationsstellen eine tiefgreifende Nekrose hervorzurufen.

Deshalb verwenden wir mit Vorliebe Kaninchen und nehmen die Einspritzungen stets an den Ohren — direkt in die Ohrvene — vor. Die grösste Bedeutung ist der Grösse der Injektionsdosis beizumessen. Nach unseren Erfahrungen kann sie zu Beginn fast nie klein genug sein. Die von andern Autoren für Rizin festgestellte rasche Gewöhnung des Organismus an dieses Gift darf nicht dazu verleiten, die Menge desselben rasch zu steigern. Am sichersten beginnt man mit einer Gabe von 0,000001 g Rizin, verfünffacht jeweils den Rizingehalt der Injektionsdosis für das nächste Mal, das ist nach 7—10 Tagen. Erst nach der sechsten Behandlung ist eine zehnfache Steigerungsperiode angezeigt, was meistens auch grössere Ruhepausen bedingt. Höher als bis zu einer Injektionsgabe von 0,02 g Rizin, d. h. das 400fache der Todesdosis, sollte nicht gesteigert werden. Auch mit geringeren Mengen erhält man die Tiere auf hohem Grade der Wertigkeit. Serumstärke über 1:20,000.

Ein kurzes Wort sei der Serumentnahme gewidmet. Am leichtesten verfährt man nach unsern Erfahrungen folgenderweise: Am sechsten oder siebenten Tage nach der letzten Behandlung wird das Serum gewonnen. Hierzu ist dem Tier 24 Stunden vorher jedes Futter entzogen worden. Nach Ausführung der Chloralhydratnarkose entblutet man das Kaninchen durch Oeffnen der Arteria carotis. Eintägiges Stehenlassen des quantitativ aufgefangenen Blutes, Dekantieren und Zentrifugieren ergibt ein klares Serum, das durch Filtration im Abfüllapparat Uhlenhut-Weidanz steril gemacht und in braunen Uhlenhut-Röhrchen aufbewahrt wird.

Das derart gewonnene Antirizins Serum bleibt dauernd klar und ist sehr haltbar, ein Umstand, der durch die Verwendung von Chloralhydrat erklärt werden kann.

Zum Schlusse mögen noch einige Angaben über die Wirksamkeit der Hitze auf das Rizinusgift Platz finden. *Miessner* stellt die Behauptung auf, dass feuchte Hitze von 90° oder trockene Hitze von 130° die Giftigkeit aufhebe. Nach unsern Untersuchungen entspricht dies keineswegs den Tatsachen. So wenig erprobte Annahmen sollten keinen Weg in die Oeffentlichkeit finden; die Erfahrung zeigt, wie skrupellos Interessentenkreise derartige Angaben zu verwerten wissen. Vor Auffindung einer geeigneten Art der praktischen Ausführung des Entgiftens ist dringend davor zu warnen, sogenannte erhitzte Rizinuskuchen zur Viehfütterung zu verwenden — der Versuch könnte leicht zu teuer erkauft sein.

2. Prof. Dr. *Burri*, Bern: **Zur Frage der Beteiligung freilebender stickstofffixierender Mikroorganismen bei der Stickstoffversorgung der Wiesen.** (Autoreferat.)

Nach einer kurzen zusammenfassenden Darstellung unserer Kenntnisse über Eigenschaften und Verbreitung der betreffenden Organismen kommt

der Vortragende zu folgendem Schlusse: Wenn auch eine auf den fraglichen Faktor zurückzuführende Bereicherung des Wiesenbodens mit gebundenem Stickstoff analytisch nicht zu fassen ist, so sprechen doch mehrere Gründe für die Annahme, dass freilebende, stickstofffixierende Mikroorganismen unter den Verhältnissen der praktischen Wiesenkultur eine nicht belanglose Rolle spielen, nämlich 1. Die Tatsache des häufigen Vorkommens solcher Organismen in Wiesenböden. 2. Das vermehrte Vorkommen dieser Organismen in Böden, die während längerer Zeit keine Düngung mit Stickstoffverbindungen erhalten haben. 3. Die oft nachgewiesene Erscheinung, dass nicht mit höhern Pflanzen bewachsene Böden imstande sind, bei Gegenwart bestimmter Mikroorganismen sich in wesentlichem Grade mit gebundenem Stickstoff zu bereichern. 4. Die Möglichkeit wiederholter, verhältnismässig befriedigender Ernten bei fehlender oder den Erntestickstoff nur teilweise ersetzender Stickstoffdüngung. 5. Die natürlichen Vegetationen, wie sie uns in Form des Urwaldes, der Steppe usw. entgegentreten, wobei im allgemeinen keine Anzeichen von Stickstoffhunger zu erkennen sind. 6. Die Erwägung, dass die ersten Lebewesen, welche die Erdrinde besiedelten, wahrscheinlich so organisiert waren, dass sie sowohl den freien Stickstoff als auch die Kohlensäure als Nährstoffe verwenden konnten, und dass somit vielleicht die Hauptmasse des sich zurzeit auf der Erde befindlichen Kapitals an gebundenem Stickstoff auf Mikroorganismenwirkung zurückzuführen ist.

3. C. Dusserre et L. Tschumi, Lausanne: **Combinaisons phosphorées du fourrage des prairies naturelles.**

L'emploi des engrais phosphatés (superphosphate, phosphate Thomas, etc.) sur les prairies naturelles augmente, dans la grande majorité des cas, la récolte et produit de notables changements dans la flore. Le fourrage fumé à l'engrais phosphaté renferme une proportion de phosphore supérieure à celle du fourrage non fumé; avec l'augmentation de récolte, cela représente un prélèvement de phosphore plus considérable, causé par la fumure. Le fait est bien connu et nous le confirmerons par un seul exemple, tiré de notre pratique:

Prairie d'essais de Juriens (canton de Vaud).

	Sans engrais	Superphosphate
Récolte de 1910, matière sèche par h ^a	2590 kg	4130 kg
Phosphore contenu	0,15 %	0,22 %
» » par h ^a	3,89 kg	9,05 kg

En même temps que la proportion du phosphore, celle de l'azote augmente, fournissant une plus grande quantité de substance azotée alimentaire (protéine).

Nous avons trouvé, dans l'essai précédent:

	Sans engrais	Superphosphate
Azote du fourrage sec	1,80 %	2,16 %
Protéine brute correspondante, par h ^a	291 kg	557 kg
» réelle » »	210 »	438 »

Cette augmentation de la quantité de substance azotée fournie par la récolte est due surtout au fait que la proportion des légumineuses fourragères (trèfles, etc.), plus riches en combinaisons azotées, augmente notablement par l'action de la fumure phosphatée.

Il est intéressant de rechercher sous quelles formes de combinaisons se trouve le phosphore contenu dans le fourrage des prairies naturelles, spécialement celui qui est en surplus dans les fourrages fumés aux phosphates. Nous avons donc dosé le phosphore de trois groupes de combinaisons :

- 1° phosphore dans l'extrait éther-alcool, du groupe des phosphatides (lécithines);
- 2° phosphore dans l'extrait par HCl 1 % froid, du groupe de l'acide phosphorique;
- 3° phosphore insoluble du résidu, du groupe des nucléines.

Nous n'avons pas pu faire assez d'analyses pour donner des moyennes certaines et nous nous bornerons donc à relever les chiffres se rapportant au fourrage de Juriens.

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

La proportion du P lécithique a été légèrement augmentée dans le fourrage fumé au superphosphate; en tenant compte de l'augmentation de la récolte, la quantité de lécithine produite à l'hectare est notablement plus forte dans le fourrage phosphaté. En calculant comme lécithine distéarique à 3,84 % P, nous trouvons que l'hectare de prairie sans engrais en a produit 4,0 kg, tandis que la même surface, fumée au superphosphate, en a produit 10,5 kg. M. le prof. Dr Schulze-Zurich a trouvé dans les graines une proportion de 1 à 5,5 % du P total sous forme de phosphatides. La proportion et le poids du P combiné aux bases minérales et aussi peut-être sous forme de phytine (sol. HCl 1 % froid) est très notablement augmentée dans le fourrage ayant reçu du superphosphate. Le phosphore incorporé au sol sous forme d'engrais se retrouverait donc dans le fourrage surtout sous forme minérale, tout en contribuant aussi à une augmentation dans la quantité des lécithines et des nucléoprotéides produits par unité de surface.

Nous espérons pouvoir confirmer ces conclusions par l'analyse d'échantillons plus nombreux.

4. Dr Grete, Zürich: **Zur Beurteilung von Felddüngungsversuchen.** (Autoreferat.)

Die Bestrebungen, Düngungsversuche einer eingehendern Kritik zu

unterwerfen, reichen schon sehr weit zurück. Im Jahre 1880 glaubte *Maercker* die nicht zu vermeidenden Ungleichmässigkeiten des in Parzellen geteilten Versuchsbodens dadurch für die Beurteilung unschädlich machen zu können, dass er die Abweichungen der ungedüngten Parzellen vom Mitteltrug derselben auf die nächstliegenden gedüngten Parzellen als massgebend übertrug. Es ist indes nach *Wagners* Angaben nicht zulässig, Ertragsfehler ungedüngter Parzellen ohne Prüfung auch bei gedüngten gleichen Parzellen vorauszusetzen. *Wagner* bildete daher die Methode der Versuchsanstellung dahin aus, dass er ausser für die ungedüngten Parzellen auch für jede angewendete Düngungsart die Anlage mehrerer (mindestens 3) Vergleichsparzellen forderte, um aus den zu gewinnenden Durchschnittswerten richtiger den Wirkungswert der Düngungen erkennen zu können. Dabei wurde zunächst auf die unvermeidlichen Ertragsabweichungen, soweit sie nicht durch besondere Erwägungen von der Berechnung ausgeschlossen wurden, keine Rücksicht genommen. Um auch den Ertragsschwankungen der Einzelparzellen mehr Rechnung zu tragen, ist endlich versucht worden, nur diejenigen Mehrerträge durch Düngung als sicher anzunehmen, welche die grösste Differenz zwischen den ungedüngten Einzelparzellen und deren Mitteltrug übersteigen.

Durch diese Vorschrift, deren Berechtigung an sich hier unerörtert bleiben möge, wird indes eine grosse Anzahl von Versuchsergebnissen als unsicher ausgeschlossen, die bei eingehender Würdigung der bei den betreffenden Versuchsfeldern in Betracht kommenden Verhältnisse vielleicht doch noch eine günstigere Beurteilung zulassen. Dies ist häufig der Fall, wenn ein Vergleich der Resultate der einzelnen Parzellen mit ihrer Lage auf dem Versuchsfelde ergibt, dass die abweichenden höhern und niedrigeren Zahlen solche Parzellen betreffen, welche auf dem Felde zusammenliegen und für sich zu einer Versuchsreihe vereinigt werden können. Ein schematisches Beispiel möge das Nähere zeigen. Der Lageplan sei folgender mit den Einzelerträgen: Bei gewöhnlicher Berechnung würde sich ergeben, dass die Erträge von den Parzellen 2 und 3 ausgeschaltet werden müssten, weil deren Mehrertrag über « Ungedüngt » 1 kleiner ist, als die grösste Differenz der ungedüngten Einzelparzellen und des Mittels aus denselben. Denn es ergaben:

2a	1a	3a	4a
12	10	30	40
3b	4b	2b	1b
15	20	24	20
2c	1c	3c	4c
36	30	45	60

	I Ungedüngt	II P ₂ O ₅	III K ₂ O	IV P ₂ O ₅ + K ₂ O
a)	10	12	15	20
b)	20	24	30	40
c)	30	36	45	60
Summe	60	72	90	120
Mittel	20	24	30	40
Mehrertrag über ungedüngt	—	+ 4	+ 10	+ 20

während die grösste Abweichung der ungedüngten Parzellen vom Mittel

derselben ± 10 beträgt. Auf dem Felde zeigt sich aber, dass die Parzellen 1a, 2a, 3b und 4b, ferner 1b, 2b, 3a und 4a, endlich die ganze Reihe c je zu einem abgeschlossenen Versuch von 4 Parzellen zusammengelegt werden können und somit offenbar 3 verschiedene Bodenarten betreffen. Dadurch zerfällt zwar die Zusammengehörigkeit je dreier Parallelpzellen, aber die 3 neuen selbständigen Versuchsreihen unterstützen sich gleichwohl gegenseitig in ihren Resultaten, auch wenn jeder von anderer Basis ausgeht. Jede Versuchsreihe für sich allein würde als nicht beweiskräftig anzusehen sein, in der Mehrzahl können sie es recht wohl werden. Hierdurch würde sich das sonst bestrittene Resultat festigen, dass Phosphorsäure sowohl als Kali für sich schon eine Wirkung zeigen, die bei der Verschiedenheit des Bodens allerdings in verschieden hohen Erträgen auftritt. Manche Beispiele aus der Praxis, die häufig nur 2 verschiedene Bodenarten aufweisen, sprechen für die Anwendbarkeit dieser Betrachtungsweise, während dann, wenn die abweichenden Erträge regellos auf dem Felde zerstreut sich ergeben, von einer Verwertung jener natürlich nicht gesprochen werden kann.

5. M. Monnier, Genève: **Sur l'analyse de la cyanamide de calcium.** (Autoreferat.)

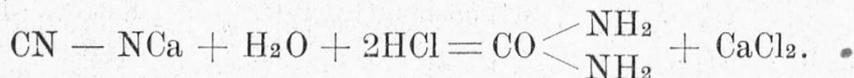
La méthode de Kjeldahl accuse pour le dosage de l'Azote des résultats plus élevés que ceux que l'on obtient en dosant exactement la cyanamide de calcium. On doit donc présumer que la cyanamide du commerce contient de l'Azote sous différentes formes. C'est ce que nous avons cherché à déterminer dans ce travail en faisant une série d'essais sur un bloc de chaux azotée sortant des fours de la fabrique de Martigny (Valais).

1° *Dosage de l'Azote cyanamidique.*

Nous avons dosé en premier lieu la cyanamide par la méthode de Caro: la solution aqueuse ammoniacale est précipitée par le nitrate d'argent; le précipité de cyanamide d'argent est filtré et lavé, puis dissous dans l'acide nitrique dilué; l'argent est dosé volumétriquement dans cette solution par le sulfocyanate d'ammoniaque.

Résultats: 52,8 % de cyanamide calcique, contenant 18,5 % d'Azote.

Nous avons cherché à appliquer à ce dosage une nouvelle méthode basée sur la transformation de la cyanamide en urée, sous l'action des acides. Il se passe la réaction suivante:



L'urée formée ainsi est décomposée par l'hypobromite de soude dans un uréomètre. La transformation en urée peut se faire en traitant la solution aqueuse par de l'acide chlorhydrique, ou de l'acide formique. Le liquide est porté à l'ébullition, puis concentré au bain-marie et ramené à un volume connu. On en prend alors 5 ou 10 cm³ qui sont traités dans l'uréomètre par l'hypobromite de soude.