

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 3 (1912)

Heft: 2

Artikel: Ein neuer Sublimierapparat und einige damit gemachte Erfahrungen

Autor: Philippe, E. / Schaffer, F.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-984053>

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: 05.01.2025

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

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER
LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM SCHWEIZ. GESUNDHEITSAMT

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE SANITAIRE FÉDÉRAL

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

BAND III

1912

HEFT 2

Ein neuer Sublimierapparat und einige damit gemachte Erfahrungen.

Von Dr. E. PHILIPPE.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des schweizerischen Gesundheitsamtes.

Vorstand: Prof. Dr. Schaffer.)

I.

Bei Versuchen zum Nachweis von Benzoësäure und Salizylsäure in Milch ¹⁾, wobei das durch Extraktion mit Aether isolierte Konservierungsmittel durch Sublimation gereinigt werden musste, wurde das Bedürfnis nach einer einfachen, leicht zu handhabenden Sublimiervorrichtung empfunden, welche auch für kleine Substanzmengen möglichst quantitative Ausbeuten liefern sollte. Diesem Bedürfnisse abzuhelfen, ist der nachstehend beschriebene und in mehrfacher Anwendung erprobte Apparat konstruiert worden.

Sieht man sich im Laboratorium vor die Aufgabe gestellt, Substanzen als solche oder aus Mischungen mit andern Körpern zu sublimieren, so behilft man sich wohl in den meisten Fällen nach dem alten Vorschlage von *Kolbe* mit zwei übereinander gelegten und durch eine Ringklemme festgehaltenen Uhrgläsern. Die während der Sublimation erforderliche Kühlung des oberen Uhrglases sucht man durch Auflegen von mehrfach zusammengelegtem und mit Wasser getränktem Filtrierpapier oder von feuchter Leinwand so gut als möglich zu bewerkstelligen. An Stelle des unteren Uhrglases kann auch eine Glasschale mit abgeschliffenem Rand ohne Ausguss Verwendung finden, woraus der Vorteil entspringt, dass sich bei dieser Anordnung die konkave Seite des aufzulegenden Uhrglases nach oben kehren und zum Zwecke der Kühlung mit Wasser oder Eisstückchen füllen lässt. Dieser Vorteil verwandelt sich aber insofern in einen Nachteil, als in diesem Falle das Sublimat an der konvexen Uhrglasseite haftet und vor der Vor-

¹⁾ Mitteil. a. d. Geb. d. Lebensmittelunters. u. Hyg., 1911, 2, 377.

nahme weiterer Reaktionen hiervon erst wieder abgelöst werden muss. Weder auf die eine noch auf die andere Weise lassen sich aber mit diesen Hilfsmitteln quantitative Sublimierversuche durchführen.

Es hat deshalb an Bemühungen nicht gefehlt, Instrumente zu ersinnen, deren Beschaffenheit den speziellen Bedürfnissen des Verfahrens der Sublimation nach Möglichkeit entgegenkommt, woraus verschiedene, bei normalem Drucke zu verwendende Sublimierapparate hervorgegangen sind. Vor wenigen Jahren hat dann *R. Kempf*¹⁾ auf die grossen Vorzüge der Sublimation im Vakuum hingewiesen und einen hierfür geeigneten Apparat angegeben, dessen Verwendung allerdings ausser der eigentlichen Sublimiervorrichtung auch den Besitz eines mit seitlichem Ausschnitt versehenen Trockenschrankes oder einer an dessen Stelle tretenden Einrichtung erfordert. Alle diese Apparate dienen vorwiegend präparativen Laboratoriumsarbeiten, bei denen bisher das Verfahren der Sublimation fast ausschliesslich in Gebrauch gewesen ist. *Kempf* hat aber des nähern dargelegt,¹⁾ dass diese Methode der

Reingewinnung chemischer Substanzen mit Unrecht etwas stiefmütterlich behandelt wird, und dass ihr, die gegenüber andern Trennungs- und Reinigungsverfahren mancherlei Vorzüge besitzt, eine weitere Verbreitung sehr zu wünschen wäre, was insbesondere dann gilt, wenn sie mit Apparaten ausgeführt werden kann, welche eine quantitative Ausbeute gewährleisten.

Die neue Sublimiervorrichtung (Fig. 1), deren Beschreibung hier zunächst folgen soll, ist in erster Linie für die analytische Praxis bestimmt, wo sie, wie die bereits damit angestellten Versuche ergeben haben, mannigfacher Verwendung fähig und namentlich auch für quantitative Bestimmungen brauchbar ist. Sie besteht der Hauptsache nach aus einer zu Kühlzwecken dienenden, auf der Unterseite offenen Metallkapsel aus Nickel-

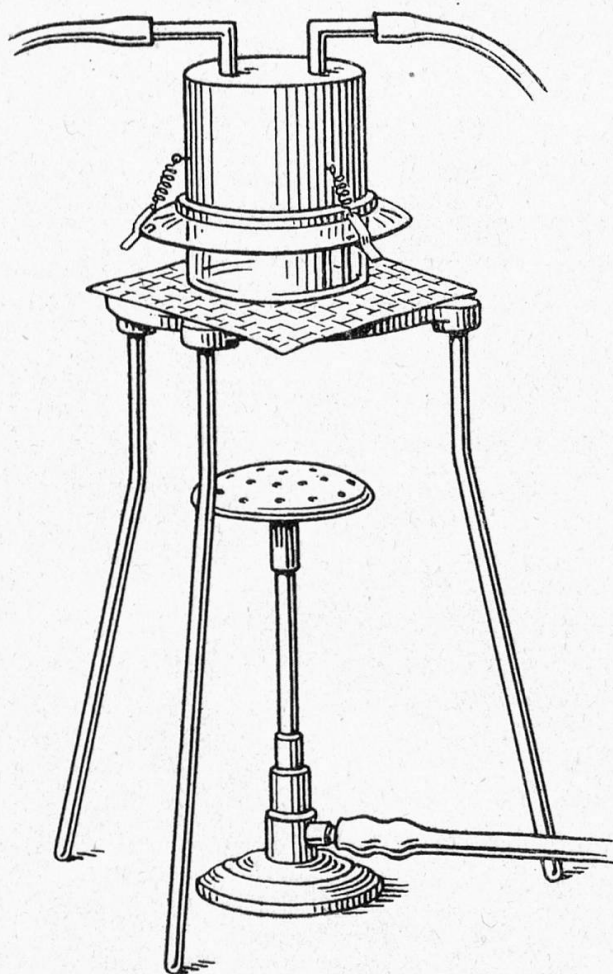


Fig. 1

blech, deren Durchmesser 7 cm beträgt. Diese Kapsel wird mit ihrem unteren, freien Rande unter Zwischenschaltung eines etwa 12 mm breiten und 6—7 mm

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 1908, 78, 201.

dicken Ringes aus weichem Gummi auf die konvexe Seite eines Uhrglases von 11 cm Durchmesser aufgesetzt und mit Hilfe von drei, in gleichmässigen Abständen auf der Aussenseite der Kapsel angebrachten Spiralfederhaken, welche sich am Rande des Uhrglases einhängen lassen, auf diesem befestigt. Durch den Deckel der Kapsel gehen zwei rechtwinklig gebogene Röhren von etwa 8 mm Durchmesser, deren eine bis beinahe zum unteren Kapselrande reicht, während die andere etwa 1 cm nach ihrem Eintritt in das Kapselinnere endet (Fig. 2). Mit Hilfe dieser beiden Röhren kann bei aufgesetzter Kapsel durch Wasserzirkulation eine starke Kühlung der durch den Kapselumfang begrenzten inneren Uhrglaszone bewerkstelligt werden, auf welcher die sublimierende Substanz sich ansetzt. Vermöge der Federspannung wird der untere Kapselrand auf den Gummiring und dieser wiederum auf das Uhrglas festgedrückt, so dass bei richtiger Montierung des Apparates ein vollkommen wasserdichter Verschluss entsteht. Von den beiden Röhren wird die längere durch einen Gummischlauch mit der Wasserleitung verbunden, während die kürzere als Ablauf dient. Ist der Apparat auf diese Weise montiert, so kann er alsbald in Gebrauch genommen werden, indem man ihn mit der konkaven Fläche des Uhrglases auf den Rand des Gefässes aufsetzt, aus welchem heraus die Sublimation vorgenommen werden soll. Als solches Gefäss verwendet man am besten eine flache Glasschale mit abgeschliffenem Rand, deren Höhe etwa 3 cm beträgt, und deren Durchmesser demjenigen der Metallkapsel gleichkommt, oder etwas hinter diesem zurückbleibt, keinesfalls aber ihn übertrifft, da die Oeffnung der Glasschale aus naheliegenden Gründen nicht grösser sein soll als die gekühlte Uhrglasfläche. Hat man die Wasserzirkulation in Gang gesetzt, so bringt man es nach kurzer Uebung sehr leicht dahin, dass der mit Wasser gefüllte Apparat durch seine eigene Schwere auf der Glasschale fest aufsitzt und während der Dauer der Sublimation in symmetrischer Gleichgewichtslage verharrt. Hieraus ergibt sich auch die Begründung für die scheinbar unnötige Höhe der Metallkapsel, indem eben das Gewicht des Apparates plus Wasser ausreichend sein muss, um etwaigen, durch die Schlauchverbindungen verursachten Zugwirkungen nach der Seite oder nach unten genügend Widerstand leisten zu können. Die Verwendung eines besonderen Halters für die Sublimiervorrichtung ist so lange als möglich zu vermeiden, da der Innenraum der Glasschale von

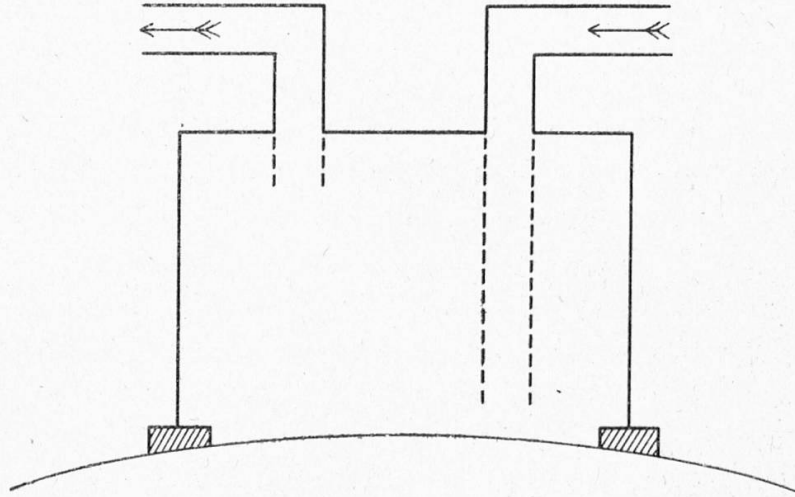


Fig. 2.

der durch den Kapselumfang begrenzten inneren Uhrglaszone bewerkstelligt werden, auf welcher die sublimierende Substanz sich ansetzt. Vermöge der Federspannung wird der untere Kapselrand auf den Gummiring und dieser wiederum auf das Uhrglas festgedrückt, so dass bei richtiger Montierung des Apparates ein vollkommen wasserdichter Verschluss entsteht. Von den beiden Röhren wird die längere durch einen Gummischlauch mit der Wasserleitung verbunden, während die kürzere als Ablauf dient. Ist der Apparat auf diese Weise montiert, so kann er alsbald in Gebrauch genommen werden, indem man ihn mit der konkaven Fläche des Uhrglases auf den Rand des Gefässes aufsetzt, aus welchem heraus die Sublimation vorgenommen werden soll. Als solches Gefäss verwendet man am besten eine flache Glasschale mit abgeschliffenem Rand, deren Höhe etwa 3 cm beträgt, und deren Durchmesser demjenigen der Metallkapsel gleichkommt, oder etwas hinter diesem zurückbleibt, keinesfalls aber ihn übertrifft, da die Oeffnung der Glasschale aus naheliegenden Gründen nicht grösser sein soll als die gekühlte Uhrglasfläche. Hat man die Wasserzirkulation in Gang gesetzt, so bringt man es nach kurzer Uebung sehr leicht dahin, dass der mit Wasser gefüllte Apparat durch seine eigene Schwere auf der Glasschale fest aufsitzt und während der Dauer der Sublimation in symmetrischer Gleichgewichtslage verharrt. Hieraus ergibt sich auch die Begründung für die scheinbar unnötige Höhe der Metallkapsel, indem eben das Gewicht des Apparates plus Wasser ausreichend sein muss, um etwaigen, durch die Schlauchverbindungen verursachten Zugwirkungen nach der Seite oder nach unten genügend Widerstand leisten zu können. Die Verwendung eines besonderen Halters für die Sublimiervorrichtung ist so lange als möglich zu vermeiden, da der Innenraum der Glasschale von

der Aussenluft am sichersten abgeschlossen werden kann, wenn das ganze Eigengewicht des Apparates auf dem Schalenrande lastet. Die Glasschale wird vor dem Aufsetzen der Sublimiervorrichtung auf einen Dreifuss oder einen Stativring mit doppeltem Drahtnetz gebracht; als Wärmequelle dient ein untergestellter Pilzbrenner, dessen Entfernung von den Drahtnetzen nach Bedarf zu regulieren ist, je nachdem niedrigere oder höhere Temperaturen erforderlich sind. Eine weitere Möglichkeit der Wärmeregulierung liegt selbstverständlich in der Einstellung der Flammengrösse. Man beginnt die Sublimation bei kleinster Flamme und schreitet allmählich zu stärkerer Erhitzung vor unter Befolgung des Prinzips, unnötig hohe Temperaturen nach Möglichkeit zu vermeiden. Ist der Versuch beendet, so löscht man die Flamme, unterbricht die Wasserzirkulation und lässt erkalten. Sodann fasst man die Metallkapsel, hebt sie langsam senkrecht etwas in die Höhe und kehrt sie vorsichtig um. Das bei quantitativen Bestimmungen vorher tarierte Uhrglas lässt sich nunmehr leicht aus seiner Fixierung durch die drei Haken befreien, wird auf der Unterseite abgetrocknet, nötigenfalls durch ein mit Aether befeuchtetes Tuch von etwa anhaftenden Gummiteilchen gereinigt, ungefähr eine halbe Stunde lang im Exsikkator belassen und gewogen. Durch das Aufsetzen der Sublimiervorrichtung wird die den Raum der Glasschale füllende Luft eingeschlossen und der in diesem Luftquantum enthaltene Wasserdampf kondensiert sich zu Beginn der Erwärmung ebenfalls auf der gekühlten Uhrglasfläche. Auf die Beschaffenheit des Sublimates hat dies jedoch nach den bisher gemachten Erfahrungen in keinem Falle ungünstig eingewirkt, und die geringe Wassermenge lässt sich nachher durch kurzes Trocknen im Exsikkator sehr leicht vollständig entfernen. Der Abschluss zwischen Schalenrand und Uhrglas hat sich stets als dicht genug erwiesen, um nennenswerte Substanzverluste zu verhindern, wie aus den angeführten Beispielen ersehen werden kann. Die Kühlwirkung der das Uhrglas auf der oberen Seite direkt bespülenden Wasserzirkulation ist so gross, dass der sublimierende Körper gewissermassen vom Uhrglase angezogen wird und sich nach der Mitte der gekühlten Fläche hin konzentriert. Die allernächste Umgebung des Schalenrandes ist in der Regel sublimatfrei, so dass das Abheben der Sublimiervorrichtung nach Beendigung des Versuches ohne Gefahr eines Substanzverlustes erfolgen kann. Auch bei schwer sublimierenden Körpern wird die Dauer eines Versuches den Zeitraum einer Stunde selten überschreiten, meist sogar wesentlich kürzer sein. Es empfiehlt sich, die Wasserzirkulation nur bei ganz schwacher Strömung zu erhalten, was vollkommen genügt. Sollte die Aussenseite der Metallkapsel sich mit Wasser beschlagen und dieses auf den heissen Uhrglasrand herabzuffliessen drohen, was insbesondere bei lange dauernden Sublimationen zuweilen vorkommt, so kann man diese Gefahr vermeiden, indem man die auf dem Gummiring sich ansammelnden Wassertropfen mittelst Filtrierpapier absaugt. Bei den hier angegebenen Grössenverhältnissen des Apparates sollte das Gewicht des Sublimates im allgemeinen 0,15 gr nicht übersteigen.

In der analytischen Praxis braucht diese Grenze weder zu qualitativen noch zu quantitativen Bestimmungen zu überschritten werden. Da bei dieser Art von Sublimiervorrichtung das Sublimat sich auf einer senkrecht nach unten gekehrten Fläche anzusetzen hat, dürfen keine grösseren Substanzmengen angewendet werden, als vermöge der Adhäsions- und Kohäsionswirkung auf der zur Verfügung stehenden Uhrglasfläche festgehalten werden können. Fig. 1 zeigt die durch die Firma *C. Desaga* in Heidelberg und Bern zu beziehende Sublimiervorrichtung in gebrauchsfertiger Montierung.

Bevor nun der vorstehend beschriebene Apparat auf seine Brauchbarkeit für eine Anzahl praktischer Anwendungsmöglichkeiten geprüft werden konnte, hatte man sich zu vergewissern, bis zu welchem Grade er quantitative Ausbeuten zu liefern in der Lage ist. Zu diesem Zwecke wurde eine Reihe von Substanzen in genau gewogenen Dosen der direkten Sublimation unterworfen und hierauf durch Vergleich mit den in Sublimatform wiedergefundenen Mengen der Verlust ermittelt. Zur Ausführung dieser Versuche dienten von elementaren Körpern das Jod, ausserdem organische Verbindungen verschiedenster Art, von denen mehrere auch für die in der Praxis vorkommenden Fälle nicht ohne Bedeutung sind. Ueber die Resultate gibt nachstehende Zusammenstellung Auskunft:

| Substanz | Angewandte Menge gr | Wiedergefundene Menge gr | Verlust in % |
|---------------|------------------------|-----------------------------|-----------------|
| Jod | 0,1078 | 0,1024 | 5,01 |
| | 0,1440 | 0,1382 | 4,03 |
| Salizylsäure | 0,0100 | 0,0098 | 2,00 |
| | 0,0206 | 0,0200 | 2,92 |
| | 0,0308 | 0,0298 | 3,25 |
| | 0,0802 | 0,0800 | 0,25 |
| | 0,1014 | 0,1000 | 1,39 |
| Benzoësäure | 0,0100 | 0,0102 | — |
| | 0,0688 | 0,0682 | 0,88 |
| | 0,1086 | 0,1062 | 2,21 |
| Hydrochinon | 0,0978 | 0,0976 | 0,21 |
| | 0,1136 | 0,1114 | 1,94 |
| Cumarin | 0,0512 | 0,0500 | 2,35 |
| | 0,0700 | 0,0692 | 1,15 |
| Vanillin | 0,0592 | 0,0578 | 2,37 |
| | 0,0764 | 0,0722 | 5,50 |
| Coffein | 0,0504 | 0,0492 | 2,39 |
| | 0,0718 | 0,0684 | 4,74 |
| | 0,1012 | 0,0960 | 5,14 |
| Saccharin | 0,0272 | 0,0262 | 3,68 |
| | 0,1042 | 0,1016 | 2,50 |
| Brenzkatechin | 0,0502 | 0,0492 | 2,00 |
| | 0,1074 | 0,1074 | — |

| Substanz | Angewandte Menge gr | Wiedergefundene Menge gr | Verlust in % |
|-------------------|---------------------------|--------------------------------|-----------------|
| Menthol | 0,0376 | 0,0360 | 4,26 |
| | 0,1068 | 0,1050 | 1,69 |
| α -Naphtol | 0,0564 | 0,0544 | 3,55 |
| | 0,1030 | 0,1012 | 1,75 |
| β -Naphtol | 0,0302 | 0,0290 | 3,98 |
| | 0,1070 | 0,1042 | 2,62 |
| Naphtalin | 0,0514 | 0,0488 | 5,06 |
| | 0,1074 | 0,1040 | 3,17 |
| Sulfonal | 0,0560 | 0,0548 | 2,15 |
| | 0,1028 | 0,0996 | 3,12 |
| Veronal | 0,0548 | 0,0534 | 2,56 |
| | 0,1066 | 0,1046 | 1,97 |

Vergleicht man diese aus 35 Versuchen gewonnenen Zahlen, so darf zunächst einmal behauptet werden, dass die quantitative Ausbeute durchweg den Anforderungen entspricht, welche von Seite der Praxis gerechterweise gestellt werden können. Nur in ganz vereinzelt Fällen übersteigt die Grösse des Substanzverlustes bei der Sublimation den Wert von 5 % — Maximum 5,50 % bei Vanillin — während in der Regel wesentlich mehr als 95 % der angewandten Substanzmenge wiedergefunden werden. Selbst bei dem ausserordentlich leicht sublimierenden und schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft sich verflüchtigenden Jod gingen nicht mehr als 5 % verloren. Für die Bewertung der aus dem Vergleiche der beiden ersten Zahlenreihen sich ergebenden Differenzen ist zudem noch zu berücksichtigen, dass die in dieser Tabelle angeführten Versuche mit den in der Sammlung unseres Laboratoriums befindlichen und teilweise bis zu drei Jahre alten Präparaten ausgeführt worden sind, für deren absolute Reinheit nicht mehr garantiert werden kann. Da nun aber die Sublimation als ein Reinigungsverfahren anzusehen ist, so kann möglicherweise wenigstens ein Teil der erhaltenen Differenzen hierdurch seine Erklärung finden. Allerdings höchstens ein Teil, da die bei mehreren Bestimmungen mit der gleichen Substanz ermittelten Gewichtsverluste einander nicht proportional sind, sondern jedenfalls auch als Versuchsfehler gedeutet werden müssen, deren Grösse von den Eigenschaften des zu sublimierenden Körpers sowie von der Vertrautheit des Analytikers mit diesem Apparat abhängig bleiben wird. Aus der vorliegenden, späterhin nach Möglichkeit noch zu erweiternden Versuchsreihe mit einheitlichen chemischen Verbindungen lässt sich ferner der Schluss ziehen, dass einerseits leicht flüchtige Körper wie Jod und Naphtalin bei quantitativen Bestimmungen auf dem Wege der Sublimation die relativ grössten Fehler verursachen, während andererseits bei verhältnismässig schwer sublimierenden Substanzen wie Vanillin und Coffein der Fehler proportional

der verwendeten Gewichtsmenge zunimmt. Stets sind aber die Resultate genügend zuverlässig, um in der Praxis die einwandfreie Beurteilung eines Untersuchungsobjektes zu ermöglichen. Die Differenzen zwischen den zu erwartenden und den tatsächlich gefundenen Werten machen sich erst in der dritten Dezimale geltend, wie dies auch sonst bei gravimetrischen und titrimetrischen Methoden meist der Fall ist. Einige praktische Beispiele werden die Richtigkeit dieser Behauptung erweisen. Dass die Verwendbarkeit dieses neuen Apparates an gewisse Grenzen gebunden ist, kann nicht bestritten werden. Vor allem wird er nur zur Reingewinnung solcher Körper sich eignen, welche bei gewöhnlichem Drucke unzersetzt sublimieren, und deren Sublimation sich, sofern eine quantitative Bestimmung angestrebt wird, ohne allzu grossen Zeitaufwand durchführen lässt. Für vergleichende Kontrollbestimmungen insbesondere besitzt dieses eine direkte Bestimmungsform repräsentierende Verfahren unstreitig den Vorzug, dass mit seiner Hilfe die in Frage stehenden Substanzen in reinem Zustande isoliert, gewogen, durch qualitative Reaktionen und Schmelzpunktsbestimmung näher identifiziert und nötigenfalls auch als Beweismittel vorgelegt werden können.

II.

Nachdem sich herausgestellt hatte, dass der im ersten Teile dieser Arbeit beschriebene Sublimierapparat nicht nur zu qualitativen, sondern auch zu quantitativen Untersuchungen benützt werden kann, musste es als nächste Aufgabe erscheinen, seine Zuverlässigkeit an einer Reihe von Beispielen aus der Praxis zu erproben, worüber einige Mitteilungen hier angeschlossen werden sollen. Das Material hierzu, mit Ausnahme der unter 1 stehenden Ausführungen, wurde in verdankenswerter Weise durch zwei unserer schweizerischen amtlichen Untersuchungsanstalten geliefert. Der Verfasser wäre für weitere Ueberlassung geeigneter Objekte zur Fortsetzung seiner Versuche in der angegebenen Richtung sehr verbunden.

1. In einer bereits erwähnten ¹⁾ Arbeit über den Nachweis von Salizylsäure und Benzoësäure in Milch konnte empfohlen werden, eine auf diese Konservierungsmittel zu prüfende Milch nach dem von *Ritthausen* vorgeschlagenen Fällungsverfahren mit Kupfersulfat und Natronlauge zu behandeln, das Filtrat nach dem Ansäuern mit Aether zu extrahieren und den nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibenden Rückstand der Sublimation zu unterwerfen. Hierdurch wird etwa vorhandene Salizylsäure oder Benzoësäure in reinem Zustande isoliert und kann sodann zu Identitätsreaktionen Verwendung finden. Für die praktischen Bedürfnisse der Lebensmittelkontrolle genügt hierbei der qualitative Nachweis dieser Substanzen, da nach Art. 7 der schweiz. Verordnung betreffend den Verkehr mit Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen Milch, welche Konservierungsmittel oder andere Zusätze enthält, nicht in den Verkehr gebracht werden darf. Der

¹⁾ l. c.

Besitz eines einfachen, auch zu quantitativen Untersuchungen brauchbaren Sublimierapparates mag jedoch gelegentlich in Versuchung führen, die einer Milch zugesetzte Menge Salizylsäure oder Benzoësäure gleichwohl gravimetrisch zu ermitteln, namentlich wenn, wie hier, bei Verwendung tariierter Uhrgläser eine solche Bestimmung mit Hilfe einer einzigen Wägung ausgeführt werden kann. Wird doch ein Untersuchungsbefund stets an Wert gewinnen, wenn sich seine Schlussfolgerungen auf genaue Zahlenangaben stützen lassen. Inwieweit man nun berechtigt ist, die aus einer nach *Ritthausen* vorbehandelten Milch durch Sublimation erhaltene Gewichtsmenge Salizylsäure oder Benzoësäure als ein Mass für den wahren Gehalt der Milch an einem dieser beiden Konservierungsmittel anzusprechen, kann aus folgenden Versuchen entnommen werden:

Je 100 cm³ Milch wurden mit wechselnden Mengen Salizylsäure versetzt, hierauf nach dem in die neue Bearbeitung des Kapitels « Milch » des schweizerischen Lebensmittelbuches aufgenommenen Verfahren untersucht und die durch Sublimation wiedergefundenen Mengen Salizylsäure gewogen. Das Verhältnis der zugesetzten zu den wiedergewonnenen Gewichtsteilen ist aus nachstehenden Zahlen zu ersehen.

| | zugesetzt pro 100 cm ³ | wiedergefunden | Differenz |
|----|-----------------------------------|----------------|-----------|
| 1) | 0,0100 gr | 0,0064 gr | 36,00 % |
| 2) | 0,0390 » | 0,0248 » | 36,42 % |
| 3) | 0,0396 » | 0,0264 » | 33,34 % |
| 4) | 0,0480 » | 0,0320 » | 33,34 % |
| 5) | 0,0718 » | 0,0484 » | 32,60 % |
| 6) | 0,1024 » | 0,0688 » | 32,82 % |
| 7) | 0,1610 » | 0,1076 » | 33,17 % |
| 8) | 0,1890 » | 0,1292 » | 31,64 % |

Aus diesen Zahlen scheint die überraschende Tatsache hervorzugehen, dass auf dem betretenen Wege nur zwei Drittel der einer Milch zugesetzten Salizylsäuremenge wiedergefunden werden, und zwar, wie man annehmen möchte, mit konstanter Regelmässigkeit. Die aus dieser Versuchsreihe, mit wechselnden und bis zu mehr als dem 18fachen des ersten Versuches ansteigenden Salizylsäuremengen sich ergebenden Differenzen der einzelnen Resultate untereinander sind nicht von Bedeutung, wenn man die unvermeidlichen Versuchsfehler mit in Berücksichtigung zieht. Am meisten mögen wohl die beiden ersten, einen Fehlbetrag von 36,00 und 36,42 % aufweisenden Bestimmungen zur Kritik herausfordern. Hier ist aber zu bedenken, dass die diesen zwei Versuchen zu Grunde liegenden Salizylsäuremengen an und für sich sehr gering sind, und dass nach Massgabe der Vorschriften des in Anwendung gebrachten Prüfungsverfahrens auch bei absolut quantitativer Ausbeute überhaupt nur die Hälfte davon hätte wiedergefunden werden können, da effektiv nur 50 cm Milch mit Aether ausgeschüttelt werden. In Wirklichkeit gelangten nur 3,2 anstatt 5,0, beziehungsweise 12,4 anstatt 19,5 mgr zur Wägung, also nur rund 64 %, was gegenüber der nach den Ergebnissen der übrigen Versuche zu erwartenden Ausbeute von 66 %

einen Wägungsfehler von nur 0,1 beziehungsweise 0,6 mgr bedeutet. Welche Rolle die Wägungsfehler hier überhaupt spielen, davon gewinnt man leicht eine Vorstellung, wenn man jeweils die sehr einfache Probe auf das Exempel ausführt. Unter der Voraussetzung, dass tatsächlich nur zwei Drittel der in einer Milch enthaltenen Salizylsäuremenge wiedergefunden werden und hiervon nur die Hälfte gravimetrisch bestimmt wird, muss die gefundene Gewichtsmenge Salizylsäure immer den dritten Teil der in 100 cm³ Milch ursprünglich vorhandenen ausmachen. Inwieweit dies für die hier angeführten Beispiele stimmt, zeigt folgender Vergleich:

| | berechnet | gewogen | Differenz in mgr |
|----|---------------------|---------|------------------|
| 1) | 0,0100 : 3 = 0,0033 | 0,0032 | 0,1 |
| 2) | 0,0390 : 3 = 0,0130 | 0,0124 | 0,6 |
| 3) | 0,0396 : 3 = 0,0132 | 0,0132 | 0,0 |
| 4) | 0,0480 : 3 = 0,0160 | 0,0160 | 0,0 |
| 5) | 0,0718 : 3 = 0,0239 | 0,0242 | 0,3 |
| 6) | 0,1024 : 3 = 0,0341 | 0,0344 | 0,3 |
| 7) | 0,1610 : 3 = 0,0537 | 0,0538 | 0,1 |
| 8) | 0,1890 : 3 = 0,0630 | 0,0642 | 1,2 |

Man wird sich nun fragen, worin die Ursache für die aus diesen Versuchen hervorgehende Erscheinung zu finden ist, dass nur ein Teil, und, wie es den Anschein hat, nur ein ganz bestimmter Teil der einer Milch zu Konservierungszwecken zugesetzten Salizylsäure nach dem erweiterten *Ritthausen'schen* Verfahren wiedergewonnen werden kann. Hier darf wohl die Vermutung, dass der bei der Behandlung einer Milch mit Kupfersulfat und Natronlauge entstehende dicke Niederschlag einen Teil der Salizylsäure mit sich reisst, die grösste Wahrscheinlichkeit für sich beanspruchen, um so mehr, wenn nachgewiesen werden kann, dass von Beginn der Aetherextraktion an nennenswerte Substanzverluste bei sorgfältigem Arbeiten als ausgeschlossen zu betrachten sind. Eine ätherische Lösung von 0,0206 gr Salizylsäure wurde in einer Glasschale bei gelinder Wärme auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand sublimiert. Es konnten 0,0200 gr wiedergefunden werden. Ein zweiter Versuch brachte eine Modifikation in der Weise, dass die Hauptmenge des Aethers in einem Kolben aus dem Wasserbade abdestilliert und nur der Rest in der Glasschale verdunstet wurde. Von 0,0308 gr Salizylsäure wurden hierbei 0,0298 gr wiedererhalten. Die Flüchtigkeit der Salizylsäure mit Aetherdampf konnte somit als Fehlerquelle vernachlässigt werden. Es war aber um so eher notwendig, dies durch den Versuch festzustellen, nachdem *Th. von Fellenberg*¹⁾ in seiner Arbeit über die quantitative Bestimmung von Salizylsäure in Konfitüre bei der Destillation einer ätherischen Salizylsäurelösung einen Verlust von 13,3 % festgestellt hatte. Dieser Verlust lässt sich offenbar auf ein Minimum reduzieren, wenn die Geschwindigkeit der Destillation so reguliert wird, dass der Aether aus dem Kühlrohr nicht in kontinuierlichem Strome, sondern nur in rasch

¹⁾ Diese Mitteilungen, 1910, I, 145.

aufeinander folgenden, aber noch deutlich von einander unterscheidbaren Tropfen abfließt. Auch der Vorwurf, es sei die Aetherextraktion eine unvollständige gewesen, konnte durch den Versuch zurückgewiesen werden. 0,0318 gr Salizylsäure wurden analog den bei der Untersuchung von Milch einzuhaltenden Volumverhältnissen in 250 cm³ Wasser aufgenommen, mit 5 cm³ konzentrierter Salzsäure versetzt und in gleicher Weise wie bei der hier angeführten Versuchsreihe (S. 47) mit je ca. 50 cm³ Aether ausgeschüttelt. Die Wägung der durch Sublimation wiedergefundenen Salizylsäuremenge ergab 0,0310 gr. Es bleibt also vorläufig kaum eine andere Deutung des Fehlbetrages von rund 33 % bei den 8 Salizylsäurebestimmungen als die bereits erwähnte. Auffallend ist nur die Konstanz, mit der jeweils ein Drittel des zugesetzten Konservierungsmittels zurückgehalten wird, eine Erscheinung, zu deren Erklärung das Massenwirkungsgesetz herangezogen werden könnte.

Erweist sich bei der Prüfung von Milch auf Salizylsäure nach dem erweiterten Verfahren von *Ritthausen* dieses Verhältnis 2 : 1 weiterhin als konstant — es müssten diese Versuche auch noch von anderer Seite bestätigt werden, um das in solchen Fällen vielleicht nicht unwichtige persönliche Moment des Analytikers nach Möglichkeit auszuschalten — so würde daraus für die Praxis eine Nutzenanwendung gezogen werden können. Einstweilen wird noch einige Zurückhaltung am Platze sein, um so mehr als eine mit Benzoësäure in genau der gleichen Weise angestellte Versuchsreihe ein derartiges Verhältnis innerhalb so enger Grenzen bis anhin nicht ergab. Hier schwankte die jeweils wiedergefundene Menge zwischen 84,81 und 96,41 %. Auch für diese Substanz konnte die Flüchtigkeit mit Aetherdämpfen als Fehlerquelle ausgeschaltet werden. Aus allen diesen Versuchen geht aber zum mindesten so viel hervor, dass Benzoësäure in geringerem Grade zurückgehalten wird als Salizylsäure, was auch für den qualitativen Nachweis der Anwesenheit eines dieser beiden Konservierungsmittel von einiger Wichtigkeit ist, da wir zur Zeit für Salizylsäure eine empfindlichere und zuverlässigere Identitätsreaktion besitzen als für Benzoësäure.

Man würde nun im Anschlusse hieran festzustellen haben, ob und auf welche Weise ein Zurückbleiben von Salizylsäure oder Benzoësäure in dem bei der Fällung von Milch mit Kupfersulfat und Natronlauge entstehenden Niederschlage sich verhindern liesse. Untersuchungen nach dieser Richtung hin sind vorläufig noch nicht durchgeführt worden, da, wie bereits erwähnt, die quantitative Ermittlung von Konservierungsmitteln in Milch nach Massgabe der gesetzlichen Vorschriften nicht als Notwendigkeit angesehen werden kann. Es sollte hier nur darauf aufmerksam gemacht werden, dass bei einer etwaigen Verwertung der nach dem in die neue Auflage unseres Lebensmittelbuches aufgenommenen Verfahren gefundenen Salizyl- oder Benzoësäuremengen zu genaueren Gehaltsangaben Vorsicht ratsam ist.

2. In zwei Erdbeerkonfitüren war durch Doppelbestimmungen nach dem von *Th. von Fellenberg*¹⁾ ausgearbeiteten Bromtitrierungsverfahren ein ausser-

¹⁾ l. c.

gewöhnlich hoher Salizylsäuregehalt von 0,980 und 0,960 beziehungsweise 0,510 und 0,500 gr pro kg gefunden worden, während die Verordnung zum schweizerischen Lebensmittelpolizeigesetz nur einen Höchstgehalt von 0,250 gr pro kg gestattet. Das amtliche Gutachten nahm von einer Beanstandung der Ware Umgang, da kolorimetrische Vergleichsversuche einen wesentlich niedrigeren, wenn auch gleichwohl noch zu hohen Gehalt an Salizylsäure ergeben hatten, und der als vertrauenswürdig anzusehende Fabrikant auf das entschiedenste bestritt, mit dem Zusatze dieses Konservierungsmittels über das erlaubte Mass hinausgegangen zu sein. Zur Erklärung der grossen Differenz zwischen den auf titrimetrischem und kolorimetrischem Wege ermittelten Salizylsäuremengen wurde die an und für sich durchaus im Bereiche der Möglichkeit liegende Annahme gemacht, dass vielleicht diese beiden Konfitüren gleichzeitig noch ein zweites Konservierungsmittel enthielten, das die nach dem *Fellenberg'schen* Verfahren erhaltenen Resultate beeinflusse. Diese Frage musste sich aller Voraussicht nach mit Hilfe des neuen Sublimierapparates aufklären lassen. Je 30 gr der beiden Konfitüren wurden in der von *Th. von Fellenberg* angegebenen Weise vorbehandelt und mit Aether ausgeschüttelt. Aus dem Rückstande des Aetherauszuges konnten durch Sublimation 0,533 und 0,266 gr Salizylsäure gewonnen werden, also ziemlich genau die Hälfte jener Werte, die als über alles Erwarten gross aufgefallen waren. Diese Resultate nötigten zur Annahme eines bei der ersten Untersuchung der beiden Konfitüren unterlaufenen Irrtums. Es gab dies Veranlassung, mit den noch übrig gebliebenen Konfitüreresten, die freilich nicht mehr als richtige Durchschnittsproben angesehen werden konnten, den Salizylsäuregehalt nun auch noch einmal nach dem Bromtitrierungsverfahren zu bestimmen. Hierbei wurden 0,472 und 0,273 gr pro kg gefunden, also Werte, welche mit den durch Sublimation ermittelten immerhin noch gut übereinstimmen. Der vermutete Irrtum konnte damit als bewiesen angesehen werden. Dieser Fall ist insofern von Interesse, als eine durch den Sublimierapparat ermöglichte und zu Kontrollzwecken verwendbare zweite Methode zur quantitativen Bestimmung von Salizylsäure einerseits die Zuverlässigkeit des *Fellenberg'schen* Verfahrens demonstrierte, andererseits ein Versehen aufdecken half, das unter Umständen zu unrichtiger Beurteilung einer Ware hätte führen können.

3. Aus Frankreich war ein als « Jus de pommes » deklariertes Produkt in die Schweiz eingeführt worden, das zur Herstellung von Apfelgelée Verwendung finden sollte. Die Beschaffenheit dieses Produktes liess in erster Linie eine Prüfung auf Konservierungsmittel als notwendig erscheinen, welche die Anwesenheit erheblicher Mengen von Salizylsäure ergab, auf Grund deren die Ware zu beanstanden war. Je 50 cm³ dieses Saftes wurden nach Zusatz von Salzsäure mit Aether extrahiert. Die Sublimation des Aetherrückstandes ergab einen Gehalt an Salizylsäure von 0,812 und 0,804 gr pro Liter. Einige Wochen später wurde dann auch noch eine Bestimmung nach dem Bromtitrierungsverfahren ausgeführt. Hierbei konnten 0,771 gr pro Liter gefunden werden.

4. Ein Apfelgelée, das aus dem « Jus de pommes » durch Einkochen

von 1 Liter Saft auf $\frac{1}{2}$ kg Zucker bis zum sogenannten Geléegrad hergestellt worden war, gelangte gleichfalls zur amtlichen Untersuchung. Da es sich hier nicht mehr um einen Fruchtsaft handelte, dem mit Ausnahme von Alkohol (unter Deklarationszwang) überhaupt keine Konservierungsmittel zugesetzt werden dürfen, sondern um ein unter Art. 108 der Verordnung zum schweizerischen Lebensmittelpolizeigesetz fallendes Produkt, so musste die Bestimmung des Salizylsäuregehaltes auch nach der quantitativen Seite hin durchgeführt werden. Die uns freundlichst übermittelten und nach dem Bromtitrierungsverfahren erhaltenen Resultate von 3 Analysen hatten 1,09 gr, 1,17 gr und 1,20 gr Salizylsäure pro kg Gelée ergeben, also etwas mehr als das Vierfache der gesetzlich gestatteten Menge. Es wurden nun zunächst 30 gr dieses Gelées unter Erwärmen auf dem Wasserbade in Wasser gelöst und nach Zusatz von Salzsäure direkt mit Aether ausgeschüttelt. Aus dem Aetherrückstande liessen sich 0,0346 gr Salizylsäure sublimieren, was 1,15 gr pro kg entspricht. Sodann wurde diese Bestimmung mit 15 gr Gelée und mit der Abänderung wiederholt, dass die wässerige Lösung vor dem Ausschütteln mit Aether in der von *Th. von Fellenberg* empfohlenen Weise mit Natriumzitat und Bleiessig vorbehandelt wurde. Die Sublimation ergab in diesem Falle 0,0172 gr Salizylsäure ($0,0346 : 2 = 0,0173$) oder 1,14 gr pro kg. Also auch hier Uebereinstimmung der nach beiden Methoden gefundenen Werte mit einer Genauigkeit, die nichts zu wünschen übrig lässt. Bringt man den Salizylsäuregehalt des ursprünglichen Fruchtsaftes in Parallele zu demjenigen des Gelées, so zeigt sich die selbstverständliche Tatsache, dass letzteres mehr Salizylsäure enthält als ersterer. Wenn — vielleicht wider Erwarten — der Unterschied zwischen beiden nicht grösser ist als der durch die angeführten Analysenzahlen zum Ausdruck gelangende, so liegt dies jedenfalls daran, dass ein Teil der Salizylsäure sich während des Einkochens mit den Wasserdämpfen verflüchtigte. Die in sehr kurzer Zeit durchführbare Vorbehandlung der wässerigen Konfitüre oder Geléelösung mit Natriumzitat und Bleiessig ist für das Sublimierverfahren nicht unbedingt notwendig, aber stets empfehlenswert, da sich hierdurch störende Emulsionsbildungen beim Ausschütteln mit Aether vermeiden lassen.

5. Eine Kaffee-Surrogat-Mischung, welche unter der Bezeichnung « Gloria-Familien-Kaffee » in den Handel gelangt und laut Inhalt der Reklameaufschrift nur aus erstklassigen Produkten hergestellt, sowie für das Nervensystem in keiner Weise schädlich sein soll, wurde auf Veranlassung der zuständigen Amtsstelle u. a. auch hinsichtlich Koffeingehalt untersucht. Eine nach dem Verfahren von *Trillich-Göckel*¹⁾ durch Extraktion mit Essigäther vorgenommene Koffeinbestimmung hatte, auf die wasserfreie Substanz bezogen, 0,91 % ergeben. Da das in dieser Arbeit beschriebene Sublimierverfahren ohnehin auch auf die Möglichkeit seiner Verwendung zur Untersuchung von Kaffee und Tee geprüft werden soll, wurde diese Surrogat-

¹⁾ Forschungsberichte, 1897, 86.

mischung zur Vornahme eines orientierenden Versuches benützt. 10 gr wurden mit Petroläther entfettet und nachher unter Zusatz von 10 cm³ Ammoniak wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformauszüge wurden gesammelt, die Hauptmenge des Chloroforms abdestilliert, der Rest in einer Glasschale auf dem Wasserbade vorsichtig verdunstet. Die Sublimation des Rückstandes ergab 0,852 % Koffein. Sodann wurden 10 gr Kaffee am Rückflusskühler mit Petroläther behandelt, hierauf ebenfalls am Rückflusskühler unter Zusatz von 10 cm³ Ammoniak während etwa 2 Stunden mit Chloroform extrahiert. Das Gewicht des in diesem Falle aus dem Chloroformrückstande sublimierten Koffeins entsprach einer Menge von 0,920 %. Die geringe Verunreinigung des sublimierten Koffeins durch ölige Kaffeebestandteile wird aller Voraussicht nach ausgeschaltet werden können. Weitere Versuche über die quantitative Bestimmung von Koffein in Kaffee und Tee nach dem Sublimierverfahren sollen alsbald folgen.

Beitrag zur Kenntnis des Bindungszustandes der Schwefelsäure im Weine.

Von W. I. BARAGIOLA und CH. GODET.

(Mitteilung aus der Chemischen Abteilung der Schweizerischen Versuchsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau in Wädenswil.)

1. Allgemeiner Teil.

*G. Magnanini*¹⁾ und *G. A. Venturi*²⁾ haben durch den Versuch und zwar durch Messung der Inversionsgeschwindigkeit von Rohrzucker bewiesen, dass selbst gegipste Weine nur sekundäres, nicht aber primäres Kaliumsulfat oder gar freie Schwefelsäure enthalten. *A. Quartaroli*³⁾ geht bei seinen Versuchen, die verschiedenen Säuren des Weines rechnerisch auf die Basen zu verteilen, gleichfalls von der Annahme aus, die Schwefelsäure müsse als vollständig gebunden angesehen werden, weil ihre Dissoziationskonstante sehr viel grösser als diejenige der anderen Säuren des Weines ist. *C. von der Heide* und *W. I. Baragiola*⁴⁾ haben durch Rechnung und zwar durch physikochemische Bilanzierung der Säuren und Basen bei einem Moselweine dargelegt, dass die Schwefelsäure im Weine vollständig abgesättigt ist, ohne indessen vorläufig auf die Möglichkeit der Esterbildung

¹⁾ *G. Magnanini*, Ueber die Inversionsgeschwindigkeit des in gegipsten Weinen aufgelösten Zuckers, Bericht über den 5. Internationalen Kongress f. angew. Chem., Berlin, 1903, Bd. 4, S. 661—662.

²⁾ *G. A. Venturi*, Nuove ricerche sopra l'inversione dello zucchero in 25 campioni di vini gessati della Sicilia. Staz. sperim. agr. ital., 1906, T. 38, pag. 978—986.

³⁾ *A. Quartaroli*, Ricerche chimico-fisiche sui vini, Staz. sperim. agr. ital., 1907, T. 40, pag. 321—350.

⁴⁾ *C. von der Heide* und *W. I. Baragiola*, Beiträge zur Chemie und Analyse des Weines, Landw. Jahrbücher, Berlin, 1910, S. 1021—1081.