

Ueber quantitatives Sublimieren. Zweite Mitteilung

Autor(en): **Philippe, E. / Schaffer, F.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **4 (1913)**

Heft 6

PDF erstellt am: **08.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-984259>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER
LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM SCHWEIZ. GESUNDHEITSAMT

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE SANITAIRE FÉDÉRAL

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

Jährlich 6–8 Hefte

6 à 8 fascicules par année

BAND IV

1913

HEFT 6

Ueber quantitatives Sublimieren.¹⁾

Zweite Mitteilung.

(Aus dem Laboratorium des schweiz. Gesundheitsamtes in Bern.

Vorstand: Prof. Dr. Schaffer.)

Von Dr. E. PHILIPPE.

Das Verfahren der Sublimation zur Isolierung eines Körpers aus einem Gemische mit andern auf Grund der Verschiedenheit des Dampfdruckes und mit Umgehung der flüssigen Phase findet in weitaus der Mehrzahl der Fälle nur in dem Sinne praktische Anwendung, dass es sich darum handelt, entweder diesen Körper in möglichst reinem Zustande zu gewinnen, um dann mit Sicherheit den qualitativen Nachweis seiner Anwesenheit liefern zu können, oder aber, ihn als reines Präparat in möglichst guter Ausbeute zu beliebigen Zwecken aus einem sogenannten Rohprodukte abzuscheiden. Mag nun, wie meist in ersterem Falle, die absolute Menge des der Sublimation zu unterwerfenden Körpers sehr gering sein, oder, wie im zweiten Falle, ein grösseres Quantum für den Reinigungsprozess zur Verfügung stehen, wir werden einerseits zwar immer darauf bedacht sein, Verluste beim Sublimieren tunlichst zu vermeiden, wissen aber anderseits sehr wohl, dass die allgemein gebräuchlichen Vorrichtungen zur Sublimation bei gewöhnlichem Drucke eine quantitative Ausbeute nicht gewährleisten. Darin liegt der Grund, weshalb sich die Bestimmung fester Körper durch Sublimieren ohne Herabsetzung des äussern Druckes in die Praxis der quantitativen Analyse bisher keinen Eingang hat verschaffen können, wenn auch hier

¹⁾ Erweiterte Form eines am 9. September 1913 in Frauenfeld bei Anlass der 96. Jahresversammlung der schweiz. naturforschenden Gesellschaft in der Sektion für Chemie gehaltenen Vortrages.

nicht unerwähnt bleiben darf, dass gerade in den letztvergangenen Jahren mehrfach nach dieser Richtung gearbeitet worden ist. *James Burmann*¹⁾ und *Eduard Polenske*²⁾ haben 1910 und 1911 einfache Vorrichtungen zu quantitativem Sublimieren angegeben, denen aber insofern ein Nachteil anhaftet, als der gleiche Apparat jeweils nur für eine einzige Bestimmung benützt werden kann, indem er nach Beendigung der Operation zur Ermittlung des Sublimatgewichtes zerstört werden muss.

Ein grösserer Erfolg ist jenen Sublimierapparaten beschieden gewesen, bei deren Anwendung man sich des Vakuums bedient, nachdem insbesondere *R. Kempf*³⁾ auf die grossen Vorzüge der Sublimation im Vakuum hingewiesen und einen hierfür geeigneten, auch zu gravimetrisch-quantitativen Untersuchungen brauchbaren Apparat konstruiert hatte.

Ich habe nun im vergangenen Jahre eine neue Sublimiervorrichtung beschrieben⁴⁾, die sich durch grosse Einfachheit auszeichnet, für die analytische Praxis, und zwar in erster Linie für diejenige des Lebensmittelchemikers, bestimmt ist und bei gewöhnlichem Drucke die Durchführung quantitativer Bestimmungen mit einer Genauigkeit gestattet, wie sie für die Bedürfnisse des Praktikers als völlig ausreichend bezeichnet werden darf. Ist auch vielleicht das Anwendungsgebiet dieses neuen Apparates, gerade weil er auf die Mithilfe des reduzierten Druckes verzichtet, ein recht beschränktes, sofern nur die *Anzahl* der damit leicht und unzersetzt sublimierbaren und gleichzeitig praktisch wichtigen chemischen Individuen in Betracht gezogen wird, so hoffe ich doch, im Verlaufe dieser Ausführungen neuerdings zeigen zu können, dass er in vielen Fällen gute Dienste zu leisten fähig ist.

Die in der ersten Publikation gegebene ausführliche Beschreibung des Apparates soll hier nicht wiederholt werden. Es ist vielmehr meine Absicht, über eine Reihe von weiteren, mit diesem Instrumente seither gemachten Erfahrungen zu berichten, die sich sowohl auf die Technik von dessen Handhabung, als auch auf zahlreiche Untersuchungen aus verschiedenen Gebieten der Lebensmittelchemie beziehen.

In ersterer Hinsicht wäre ganz kurz auf drei Punkte aufmerksam zu machen, die einer Erwähnung an dieser Stelle wert erscheinen. In Abänderung der im vorigen Jahre gegebenen Anweisung möchte ich heute erstens empfehlen, die flache Glasschale ohne Ausguss, aus welcher heraus sublimiert wird, nicht direkt auf das Drahtnetz aufzusetzen, sondern unter Zwischenschaltung eines Tellers aus Eisenblech⁵⁾, dessen Boden mit einer

¹⁾ Chem. Ztg. Repert. 1910, 380.

²⁾ Arbeiten aus dem kaiserl. Gesundheitsamte, 1911, 38, 150.

³⁾ Journ. f. prakt. Chemie, 1908, 78, 201; siehe auch die auf Sublimation sich beziehenden Ausführungen von *R. Kempf* in *Abderhaldens Handbuch d. biochem. Arbeitsmethoden*, Bd. I, 170—175 und Bd. VI, 766—770.

⁴⁾ Diese Zeitschrift, III, 1912, 41.

⁵⁾ Z. B. des Deckels einer Kakaobüchse.

dünnen Sandschicht belegt ist, dafür dann aber an Stelle zweier Drahtnetze nur ein einziges zu verwenden. Diese Vorsichtsmassregel garantiert eine gleichmässige Verteilung der Wärme, verhindert, dass die Glasschale mit der Flamme in direkte Berührung kommt und bedeutet somit einen wirksamen Schutz vor Bruch. Sodann wäre vorzuschlagen, das Gewicht des auf dem Uhrglase sich absetzenden Sublimates nicht durch Wägung *vor* und *nach* der Operation des Sublimierens zu ermitteln, sondern *beide* Wägungen erst *nach* der Sublimation vorzunehmen, wobei dann die gesuchte Gewichts-differenz in rückläufigem Sinne gefunden wird, indem an zweiter Stelle das vom Sublimat befreite und gereinigte Uhrglas zurückgewogen wird. Es hat sich nämlich gezeigt, dass gelegentlich, wenn auch nur äusserst selten, beim Anlegen der Spiralfederhaken an das Uhrglas oder bei deren Wegnahme von dem stets mehr oder weniger scharfen Rande des Uhrglases kleine Partikelchen abgesprengt werden, was man vielleicht im Moment gar nicht bemerkt, was aber doch auf das Endergebnis der Bestimmung sehr von Einfluss sein kann, wenn man bedenkt, dass Bruchteile eines Milligrammes hier keineswegs als eine zu vernachlässigende Grösse angesehen werden dürfen. Was endlich das bereits in der ersten Publikation erwähnte Herabfliessen von Wasser, das sich an der Aussenseite der Metallkapsel niedergeschlagen hat, auf das heisse Uhrglas während der Sublimation anbelangt, so ist das neueste Modell des Sublimierapparates mit einer Vorrichtung versehen, welche eine Gefahr dieser Art für das Uhrglas zur Unmöglichkeit macht.

Von den 14 organischen Verbindungen, an denen im vergangenen Jahre die Brauchbarkeit dieses Sublimierapparates zu quantitativen Bestimmungen erprobt worden ist, liessen sich drei als für die Praxis des Lebensmittelchemikers von grösserer Wichtigkeit bezeichnen, nämlich die Salizylsäure, die Benzoësäure und das Coffein. Salizylsäure und Benzoësäure spielen als beliebte, aber in der Schweiz gesetzlich nur sehr beschränkt zugelassene Konservierungsmittel — für Benzoësäure besteht sogar ein gänzlich Verbot — eine ziemlich grosse Rolle; der Gehalt an Coffein wird als wesentliches Moment für die Beurteilung verschiedener Genussmittel mit herangezogen. Auch bei den seither durchgeführten weiteren Versuchen über quantitatives Sublimieren habe ich mich zunächst auf ein Arbeiten mit diesen Körpern beschränkt, bin dabei aber, in Anlehnung an zu dieser Betrachtungsweise noch nicht herangezogene Fälle aus der Praxis und unter gleichzeitiger Bestätigung der früher schon gemachten Beobachtungen, zu neuen, teilweise recht interessanten Erfahrungen gelangt, worüber in möglichster Kürze einiges mitgeteilt sei.

Ausgehend von zahlreichen Versuchen zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Salizylsäure und Benzoësäure in Milch, wobei die Salizylsäure mit merkwürdiger Konstanz und aus vorläufig noch unauferklärten Gründen nur zu rund $\frac{2}{3}$ der zugesetzten Menge wiedergefunden werden konnte, während die Benzoësäure mit einer zwischen 84,81 und

96,41 % des erwarteten Wertes schwankenden Genauigkeit sich wieder gewinnen liess, war dann namentlich die Frage des Nachweises dieser beiden Konservierungsmittel in Konfitüren und Fruchtsäften zu studieren begonnen worden, womit die im vorigen Jahre erschienene erste Mitteilung über quantitatives Sublimieren abschliesst. Die in den letzten Monaten durchgeführten Untersuchungen knüpfen hier unmittelbar an. Zunächst erschien es zweckmässig, die Zuverlässigkeit des Apparates auch noch mit Unterstützung von unbefangener Seite auf die Probe zu stellen. Die Konservenfabrik in *Saxon* im Kanton Wallis, die für das neue Verfahren Interesse bezeugte, und der ich für ihr wiederholtes freundliches Entgegenkommen meinen Dank auszusprechen an dieser Stelle nicht verfehlen möchte, ¹⁾ übersandte mir auf meinen Wunsch einige Muster von Konfitüren sowie einen Apfelsaft, denen je eine genau abgewogene und von mir zu ermittelnde Menge Salizylsäure zugesetzt worden war. Diese Probe ist nun, wie leider zugestanden werden muss, aus ganz bestimmten Gründen aber nicht verschwiegen werden soll, recht betrübend ausgefallen. Es dürfte aber eine ausreichende Begründung dafür gefunden worden sein, dass die Schuld an diesem Misserfolge nicht der Methode an sich, sondern andern Umständen zuzuschreiben ist. Nach den aus *Saxon* erhaltenen Mitteilungen waren zu je 1 kg Konfitüre zugesetzt worden bei

Nr. 1	0,0991 g	Salizylsäure
» 2	0,4091 g	»
» 3	0,2505 g	»
» 4	0,1419 g	»

Der Apfelsaft enthielt 0,2381 g Salizylsäure im Liter.

Nachdem *Th. von Fellenberg* ²⁾ im Jahre 1910 eine, so weit bisherige Erfahrungen reichen, durchaus zuverlässige titrimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung der Salizylsäure veröffentlicht hatte, war es nahe liegend, sie als willkommene vergleichende Kontrolle neben dem Sublimierverfahren zu benützen. Die erhaltenen Werte sind folgende:

	Sublimierverfahren	Methode von <i>Fellenberg</i>
Nr. 1	0,240 g pro kg	0,233 g pro kg
» 2	0,500 g » »	0,563 g » »
» 3	0,380 g » »	0,408 g » »
» 4	0,250 g » »	0,275 g » »
Apfelsaft	0,410 g im Liter	0,419 g im Liter

Es sind somit auf beiden Wegen erheblich grössere Mengen Salizylsäure gefunden worden als nach Angabe der Konservenfabrik in Wirklichkeit zugesetzt worden waren; und zwar stimmen die nach beiden Methoden erhaltenen Werte, wenn man bei Nr. 1—4 auf die Inhomogenität des Unter-

¹⁾ Ganz besonders bin ich Herrn Dr. *W. Sulzer* in *Saxon* zu Dank verpflichtet.

²⁾ Diese Zeitschrift, I, 1910, 139.

suchungsmaterials die gebührende Rücksicht nimmt, mit befriedigender Genauigkeit überein. Jedenfalls kann, wenn dieser Ausdruck erlaubt ist, über deren gleiche Zielstrebigkeit kaum ein Zweifel bestehen. Bei dem einem einheitlichen System sehr nahe kommenden Apfelsaft sind die beiden Resultate einander sozusagen völlig gleich. Nun ist gerade eine auf der Sublimierbarkeit eines zu isolierenden Körpers beruhende Bestimmungsmethode ihrem Wesen nach recht ungeeignet, zu hohe Zahlen zu liefern. Auch das Aussehen des jeweils in schönen Kristallen erhaltenen Sublimates liess nicht darauf schliessen, dass Verunreinigungen eine Gewichtsvermehrung von solcher Tragweite verursacht hätten, ein Moment, das beim Arbeiten nach *von Fellenberg* überhaupt nicht in Betracht kommen kann. Kurze Zeit später wurde dann der Rest des Apfelsaftes benützt, um einige Vorversuche zur Beantwortung einer Frage durchzuführen, die im Hinblick auf die Verhandlungen zur Revision der eidg. Lebensmittelverordnung als einer Klärung bedürftig bezeichnet worden war. Es handelte sich darum, die Flüchtigkeit der Salizylsäure beim Einkochen von Fruchtsäften mit Zucker zu Gelee zu verfolgen. Apfelsaft und gewöhnlicher Zucker wurden viermal zum Gesamtgewicht von 150 g in der Weise gemischt, das von 50 g Apfelsaft und 100 g Zucker ausgegangen und bei jedem folgenden Versuche die Menge des Apfelsaftes um 25 g vermehrt, diejenige des Zuckers um 25 g vermindert wurde, so dass also der letzte Versuch mit einer Mischung von 125 g Apfelsaft und 25 g Zucker durchzuführen war. Jede dieser Mischungen wurde in einer Porzellan-Kasserole mit Stil doppelt angesetzt und bei mässigem Wallen eingekocht, bis, unter Berücksichtigung der Zuckermengen, nachstehende Gewichte erreicht waren:

bei Versuch	1	120 g	
»	»	2	109 g
»	»	3	83 g
»	»	4	56 g

Wegleitend für diese Art des Vorgehens war die Ueberlegung, dass bei der als bewiesene Tatsache anzunehmenden Flüchtigkeit der Salizylsäure mit Wasserdämpfen diese sich vermutlich als um so grösser werde nachweisen lassen, je mehr Flüssigkeit einerseits mit abnehmendem Zuckergehalte zur Verdampfung gebracht werden konnte, und je leichter andererseits, gleichfalls mit abnehmendem Zuckergehalte, die Mischung in deutlichem Wallen zu erhalten war. Es musste demnach der auf den ursprünglichen Apfelsaft berechnete Salizylsäuregehalt in der Reihenfolge der Versuche abnehmen. Je 30 g der auf die angegebenen Gewichte eingekochten Mischungen wurden in geeigneter Weise ¹⁾ vorbehandelt und nach Zusatz der hierfür erforderlichen Fällungsmittel und Lösungen auf ein Volumen von 250 cm³ eingestellt.

¹⁾ Bei Konfitüren, Gelees und Fruchtsäften ist diese Vorbehandlung stets in der von *Th. von Fellenberg* (l. c.) angegebenen Weise vorgenommen worden. Hat man sich einmal die nötigen Lösungen bereitet, so nimmt die Vorbehandlung nur wenige Minuten in Anspruch.

Hiervon wurden dann $150 \text{ cm}^3 = 18 \text{ g}$ zur Bestimmung der Salizylsäure durch Sublimation verwendet. Ueber die Beziehungen dieser 18 g der vier Mischungen zum ursprünglichen Apfelsafte, zu dessen gefundenem Salizylsäuregehalte von 0,410 und 0,419 g pro Liter und zu den nach dem Einkochen noch vorhandenen Salizylsäuremengen gibt beifolgende Uebersicht Auskunft, wobei für den Apfelsaft ein Gehalt von 0,415 Salizylsäure pro Liter als Mittel von 0,410 und 0,419 zur Grundlage der Berechnung dient:

Mischung 1:	18 g =	7,5 g Saft =	3,1 mg Salizylsäure;	gefunden	3,2 und	3,2 mg
» 2:	18 g =	12,4 g » =	5,1 mg »	»	3,6 »	4,2 »
» 3:	18 g =	21,7 g » =	9,0 mg »	»	6,6 »	7,2 »
» 4:	18 g =	40,2 g » =	16,7 mg «	»	11,4 »	11,6 »

Es hat sich somit von Versuch 1 nach Versuch 4 hin eine Abnahme des Prozentsatzes der im Vergleiche mit den berechneten Werten wiedergefundenen Salizylsäuremengen ergeben, was durchaus den Erwartungen entspricht und zwar mit einer Regelmässigkeit und bei den Doppelbestimmungen mit einer Genauigkeit, wie sie bei derartigen orientierenden Vorversuchen nicht exakter verlangt werden können. Bei Versuch 1, wo der Zucker $\frac{2}{3}$ des Gesamtgewichtes ausmachte, infolgedessen die Bedingungen für ein starkes Einkochen sowie für die Möglichkeit, die Mischung in deutlichem Wallen zu erhalten, am ungünstigsten waren, konnte der berechnete Wert gerade noch erreicht werden. Dass bei 2 in genau der gleichen Weise angestellten Versuchen die Ergebnisse mehr oder weniger stark von einander abweichen, erscheint begreiflich, wenn man bedenkt, dass hier jeweils gewisse Imponderabilien mitbestimmend einwirken, deren Grösse von Fall zu Fall recht verschieden sein kann. Es wäre nun freilich verfehlt, aus diesen nur in kleinem Massstabe durchgeführten Laboratoriumsversuchen ohne weiteres Schlüsse auf die Verhältnisse in der Konservenindustrie ziehen zu wollen, wo *prinzipiell* zwar mit den gleichen Tatsachen gerechnet werden darf, *graduell* aber möglicherweise ganz andere Resultate sich ergeben würden. Der Jahresbericht des bernischen Kantonschemikers pro 1912 erwähnt einen aus Frankreich stammenden und mit Salizylsäure konservierten Apfelsaft, der nach der bisherigen Fassung der eidgen. Lebensmittelverordnung ohne weiteres zu beanstanden war. Da der Empfänger der Ware erklärte, der Saft werde von ihm mit Zucker zu Gelee eingekocht, so konnte man vermuten, die Salizylsäure verflüchtige sich hierbei so weit, dass das für Konfitüren und Gelees zulässige Maximum von 25 cg Salizylsäure pro kg nicht überschritten werde. Eine mit diesem Saft unter Aufsicht hergestellte Probe Gelee enthielt aber immer noch 1,09 g pro kg. Da der Salizylsäuregehalt des Saftes nicht quantitativ bestimmt worden ist, lässt sich leider die genauere Beziehung zwischen den in ihm und in dem Gelee enthaltenen Salizylsäuremengen nicht berechnen.

Aus den in unserm Laboratorium mit den vier Mischungen von Apfelsaft und Zucker erhaltenen Zahlen ergeben sich, auf den ursprünglichen Apfelsaft zurückberechnet, folgende Werte für dessen Gehalt an Salizylsäure:

bei Versuch 1:	0,426	und	0,426	g	pro	kg
»	»	2:	0,290	»	0,338	g » »
»	»	3:	0,304	»	0,331	g » »
»	»	4:	0,281	»	0,286	g » »

Es ist also selbst noch bei Versuch 4, wo zweifellos bereits ein relativ grosser Teil der Salizylsäure beim Einkochen sich verflüchtigt haben musste, erheblich mehr Salizylsäure gefunden worden, als nach Angabe der Konservenfabrik überhaupt zugesetzt worden war. Hierin liegt hauptsächlich der Grund, warum diese Vorversuche in der vorliegenden Arbeit Erwähnung finden. Der so ungünstige Ausfall der Selbstkontrolle muss demnach auf andere, ausserhalb des Sublimierverfahrens zu suchende Umstände zurückzuführen sein.

Immerhin erschien es ratsam, die Zuverlässigkeit des Apparates noch durch eine weitere Versuchsreihe zu kontrollieren. Die Konservenfabrik *Saxon* übersandte mir zu diesem Zwecke auf meinen Wunsch erneut eine Serie von Konfitüren und Fruchtsäften, die keine künstlichen Konservierungsmittel enthielten und denen erst im Laboratorium genau abgewogene Mengen Salizylsäure zugesetzt wurden. Aus nachstehender Zusammenstellung ist ersichtlich, inwieweit in jedem einzelnen Falle die gefundenen Werte mit den theoretisch zu erwartenden übereinstimmten. Die Zahlenangaben beziehen sich hierbei auf die zu den einzelnen Sublimierversuchen verwendeten Gewichtsmengen der Konfitüren oder Volumina der Fruchtsäfte:

Konfitüren	mg berechnet	mg gefunden
Erdbeeren . . .	6,0	6,0
	4,4	4,2
	16,6	16,9
Johannisbeeren . .	17,9	18,2
	13,9	13,8
Himbeeren . . .	27,8	27,6
	21,9	21,6
Reineclauden . .	16,0	15,8
	9,7	10,4
Aprikosen . . .	9,4	10,4! Differenz 1,0 mg
	8,3	9,4! » 1,1 mg
Kirschen (Griottes)	17,4	17,6
	34,4	33,2 (Die Sublimation wurde hier zu früh unterbrochen.)
Fruchtsäfte		
Apfelsaft 1 . . .	14,7	14,8
» 2 . . .	15,7	15,8
» 3 . . .	5,2	5,4
Johannisbeersaft 1	17,7	17,8
» 2	9,4	12,2! Differenz 2,8 mg
	14,4	17,0! » 2,6 mg

Die Uebereinstimmung der gefundenen mit den berechneten Zahlen darf im allgemeinen als eine völlig befriedigende, meist sogar sehr gute bezeichnet werden. Bei der Aprikosen-Konfitüre könnte mit Recht der Einwand geltend gemacht werden, dass hier die Differenzen doch grösser sind als von einer wirklich zuverlässigen Methode erwartet werden sollte. Es wurde deshalb diese Aprikosen-Konfitüre in dem Zustande, wie sie von Saxon gekommen war, einer Prüfung auf Salizylsäure unterzogen, um auf diese Weise nach einer Erklärung der auffallenden Differenzen zu forschen. Mit der gleichen Gewichtsmenge Konfitüre wurde in genau derselben Weise verfahren wie vorher und der Rückstand des Aetherausuges sublimiert. Auf dem Uhrglase waren nachher nadelförmige Kristalle zu erkennen, die zuerst mikroskopisch als solche identifiziert und dann in wenigen Tropfen Wasser gelöst wurden. Auf Zusatz von etwas verdünnter Eisenchloridlösung ergab sich intensive Violettfärbung, so dass der Nachweis von Salizylsäure als erbracht angesehen werden durfte. Die beiden Wägungen des Uhrglases differierten um 1,2 mg, also um jenen Betrag, der bei den ersten Bestimmungen den erwarteten Wert überstiegen hatte. Da allgemein angenommen wird, dass Aprikosen im Gegensatze zu Erdbeeren und Himbeeren *keine* Salizylsäure enthalten, müssen geringe Mengen dieses Körpers auf irgend eine Weise in die Konfitüre hineingekommen sein und zu Resultaten geführt haben, die als Versuchsfehler zu deuten man sich nur schwer hätte entschliessen können. Dieser blinde Versuch lieferte übrigens nebenbei einen Beweis auch dafür, dass bei solchen Sublimationen andere Stoffe als die gewünschten sich auf dem Uhrglase jedenfalls nicht in einer Menge festsetzen, deren Gewicht zu falschen Deutungen der Resultate führen könnte. Für die Richtigkeit einer Erklärung der beobachteten auffälligen Differenzen im angegebenen Sinne spricht auch die Tatsache, dass die beiden Bestimmungen der Salizylsäure in der Aprikosen-Konfitüre um 1,0 bzw. 1,1 mg zu hoch ausgefallen waren, also um einen Betrag, der bei Anwendung der gleichen Gewichtsmengen des Untersuchungsmaterials unabhängig von dem Quantum der *zugesetzten* Menge Salizylsäure genau derselbe bleiben musste. Der gleiche Fall, nur noch stärker ausgeprägt, wiederholt sich dann bei Johannisbeersaft 2, wo, ebenfalls unabhängig von der Menge der im Laboratorium zugesetzten Salizylsäure, beide Male der nämliche Mehrbetrag gefunden worden ist, 2,6 und 2,8 mg. Differenzen von 0,2 mg werden, was hier für die ganze vorliegende Arbeit bemerkt sei, stets als Wägungsfehler betrachtet, aus welchem Grunde auch nirgends der Versuch gemacht worden ist, durch Auswägen bis auf 0,1 mg scheinbar noch bessere Uebereinstimmung der berechneten mit den gefundenen Zahlen anzustreben. Was das natürliche Vorkommen von Salizylsäure in Erdbeeren und Himbeeren anbelangt, so sollen nach den in einer Arbeit von K. Windisch ¹⁾ sich findenden Angaben in Erdbeeren 2—3 mg, in Himbeeren etwa 1 mg pro kg

¹⁾ Zeitschr. U. N. G. 1903, 6, 450.

enthalten sein. Diese Mengen sind aber viel zu klein, als dass sie auf die Resultate in der Praxis auszuführender quantitativer Salizylsäurebestimmungen einen merkbaren Einfluss ausüben könnten.

Im Anschlusse an die mit dem aus *Saxon* stammenden Material gemachten Versuche mögen hier noch 6 Fälle Erwähnung finden, welche die kantonalen Laboratorien von Bern und Freiburg zu erledigen hatten, denen ich hierbei jeweils durch Anwendung des Sublimierverfahrens behülflich sein konnte. In einer Konfitüre waren nach der Bromtitrimierungsmethode 0,44 g Salizylsäure pro kg gefunden worden. Da sich diese Konfitüre bereits in Gärung befand, wurde vermutet, die erhaltene Zahl sei zu hoch. Kontrollbestimmungen, die vom Adjunkten des bernischen Kantonschemikers und mir in der Weise durchgeführt wurden, dass jeder von uns in völliger gegenseitiger Unabhängigkeit selbständig arbeitete, ergaben Werte von 0,454 und 0,458 g pro kg. Die Richtigkeit der ersten Bestimmung konnte somit bestätigt werden. Ein Fruchtsaft (Johannisbeersaft?) enthielt, wie auf qualitativem Wege nachgewiesen werden konnte, beträchtliche Mengen Salizylsäure. Eine quantitative Doppelbestimmung ergab 70 und 72 cg pro kg, also beinahe das Dreifache dessen, was nach der revidierten eidg. Lebensmittelverordnung in Zukunft voraussichtlich auch für Fruchtsäfte gestattet sein wird. In einem Himbeersirup liess sich die Anwesenheit von Salizylsäure feststellen und zwar in einer Menge von 0,400 und 0,405 g pro kg. In einer Konfitüre wurde der Salizylsäuregehalt zu 0,65 g pro kg ermittelt. Etwa einen Monat später gelangte die gleiche Konfitüre nochmals zur Untersuchung, wobei 0,68 g Salizylsäure pro kg gefunden wurden. Da die in einem weniger als zur Hälfte gefüllten Glase aufbewahrte Konfitüre in der Zwischenzeit etwas eingetrocknet sein musste, kann es nicht auffallen, dass der zweite Wert etwas höher ist als der erste. Aus einer Brombeerkonfitüre wurden Sublimate im Gewichte von 9,2 und 9,6 mg erhalten, aus einer Kirschkonfitüre (Griottes) solche von 7,2 und 7,4 mg, was einem Salizylsäuregehalte von 0,38 und 0,40 bzw. von 0,30 und 0,31 g pro kg entspricht. Endlich ergab eine Johannisbeerkonfitüre 0,37 und 0,38 g Salizylsäure pro kg.

Eine andere Möglichkeit der Verwendung des Sublimierverfahrens zu quantitativen Bestimmungen ergab sich bei der Untersuchung von *Salizyl-Pergamentpapier*. Bekanntlich werden Pergamentpapiere in den Handel gebracht, die mit Salizylsäure imprägniert sind und namentlich auch dazu dienen sollen, Konfitüren und Gelees vor dem Verderben zu schützen. Ueber Untersuchungen von Salizyl-Pergamentpapier hat kürzlich *H. Kreis* ¹⁾ berichtet, nach dessen Erfahrungen sich die Salizylsäure durch Extraktion des Papiere mit Aether im Soxhlet-Apparate nicht quantitativ gewinnen lässt. Wird dagegen das Papier mit sehr verdünnter Natronlauge ausgekocht und die erhaltene Lösung nach dem Ansäuern mit Diéline (Aethylendichlorid) ausgeschüttelt, so kann nachher auf dem extrahierten Material mittelst der

¹⁾ Jahresbericht des Kantonschemikers von Basel-Stadt pro 1912, S. 37.

Eisenchloridreaktion keine Salizylsäure mehr nachgewiesen werden. Da nach den im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen das Arbeiten mit dem gewöhnlichen Diéline des Handels infolge seines offenbar durch Verunreinigungen bzw. die leichte Oxydierbarkeit zu Phosgen bedingten widerlichen Geruches nicht gerade angenehm ist, habe ich es vorgezogen, die durch Auskochen mit Natronlauge erhaltene Lösung mit Aether auszuschütteln. Aus vier Proben Salizyl-Pergamentpapier sind auf je 10 g nachstehende, in mg ausgedrückte Gewichtsmengen Salizylsäure durch Sublimation isoliert worden:

Probe 1:	10,9	und	12,9
» 2:	38,4	»	40,8
» 3:	60,6		
» 4:	35,2	und	37,6

Bei Versuch 3 kann eine zweite Zahl leider nicht angegeben werden, da die Kontrollbestimmung verunglückte und eine Wiederholung aus Mangel an Untersuchungsmaterial unmöglich war. Ob die Differenzen zwischen je zwei mit dem gleichen Papiermuster ausgeführten Bestimmungen in Versuchsfehlern begründet sind oder in der nicht völlig gleichmässigen Verteilung der Salizylsäure auf den Papierbogen ihre Ursachen haben, ist eine Frage, die durch weitere Untersuchungen noch entschieden zu werden hätte. Die von *H. Kreis* aus 10 g Papier gewonnene Menge Salizylsäure betrug 39 mg. Alle diese Zahlen beweisen immerhin, dass solche Pergamentpapiere sehr verschieden stark imprägniert sind und demzufolge auch ihr Nutzeffekt für den beabsichtigten Zweck keine konstante Grösse sein kann.

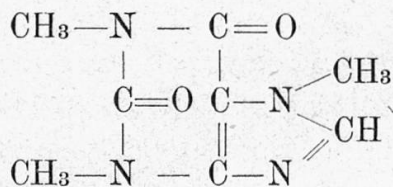
Weit seltener als Salizylsäure wird, wenigstens in der Schweiz, *Benzoësäure* in Nahrungs- und Genussmitteln oder zu deren Herstellung dienenden Präparaten vorgefunden. Der Grund hierfür ist ohne Zweifel vor allem in der bereits erwähnten Tatsache zu suchen, dass unsere Lebensmittelgesetzgebung ein kategorisches Verbot für Benzoësäure enthält. In der Reihe der hier mitgeteilten Versuche kann nur ein einziges praktisches Beispiel für quantitatives Sublimieren von Benzoësäure angeführt werden, wobei es sich um einen aus verschiedenen Gründen nicht uninteressanten Fall handelt. Als «Salizyl-Ersatz» und unter dem eingetragenen Wortzeichen «Einmache-Hilfe» wurde ein Präparat in den Handel zu bringen versucht, das aus einer Mischung von Zucker und Benzoësäure besteht. Der qualitative Nachweis von Benzoësäure hätte durchaus genügt, um dieses Präparat in der Schweiz zu beanstanden. Es war aber von Interesse, zu versuchen, ob die Benzoësäure aus dieser Mischung direkt quantitativ heraussublimiert werden könne, was, wie sich gezeigt hat, in der Tat möglich ist, und zwar bei der sehr leichten Sublimierbarkeit der Benzoësäure unter Einhaltung einer so niedrigen Temperatur, dass der Zucker höchstens schmilzt und durch beginnende Karamelisierung sich leicht bräunt, eine störende Verunreinigung des Sublimates als Folge einer tiefer greifenden Zersetzung des Zuckers aber nicht zu befürchten ist. *Eine* Schwierigkeit, die nicht einmal leicht zu

beheben ist, liegt nur darin, dass, wie die Erfahrung gelehrt hat, ein solches Gemisch von Zucker und Benzoësäure in der Reibschale nur mit grosser Mühe zu einigermassen gleicher Verteilung gebracht werden kann, wofür das Verhalten der Benzoësäure verantwortlich zu machen ist, deren sozusagen fettige Kristalle einer mechanischen Zerkleinerung nur schwer zugänglich sind, wovon man sich leicht durch den Versuch überzeugen kann. Da ferner für die quantitativen Sublimationen nur geringe Substanzmengen benötigt werden, äussert sich die ungleichmässige Mischung von Zucker und Benzoësäure mehr oder weniger deutlich in der Verschiedenheit der Resultate bei wiederholt ausgeführten Bestimmungen. Bei der «Einmache-Hilfe» waren zuerst 16,0, 18,9 und 20,1 % Benzoësäure gefunden worden; durch nochmalige sorgfältige Mischung wurden dann Werte von 16,0 und 17,8 % erreicht. Das Mittel der fünf Bestimmungen beträgt 17,8 %. Selbstverständlich lässt sich die genannte Schwierigkeit sehr leicht vermeiden, wenn man den ganzen Inhalt der Papierhülse, in welcher die «Einmache-Hilfe» verkauft wird, in Wasser löst, auf ein bestimmtes Volumen auffüllt und in einem aliquoten Teil die Benzoësäure nach Extraktion mit Aether durch Sublimation isoliert. Bei solchem Vorgehen wird dann aber auf den Vorteil, die Mischung direkt sublimieren zu können, verzichtet werden müssen. Der in der Papierhülse noch vorhandene Rest des Präparates — 8,9736 g — wurde in Wasser gelöst und die Lösung auf 1 Liter aufgefüllt. 50 cm³ hiervon wurden in einem Scheidetrichter mit Salzsäure angesäuert und viermal mit je 50 cm³ Aether ausgeschüttelt. Aus dem Aetherrückstande konnten in zwei getrennten Bestimmungen 0,0706 und 0,0700 g Benzoësäure sublimiert werden, was, auf die Gesamtmenge von 8,9736 g des Präparates bezogen, zu einem Benzoësäuregehalte von 15,73 und 15,60 % führt. Damit dürfte der experimentelle Beweis einerseits der Zuverlässigkeit des Apparates auch für diesen Fall, andererseits der Richtigkeit der für die Mischung von Zucker und Benzoësäure angenommenen besondern Verhältnisse geliefert sein.

Am Schlusse der im vorigen Jahre erschienenen ersten Mitteilung über die auch hier behandelte Materie hatte ich ein Beispiel dafür angegeben, dass sich das quantitative Sublimierverfahren auch für die Bestimmung von *Coffein* anwenden lasse und weitere Versuche über die Ermittlung des Coffeingehaltes von Kaffee und Tee in Aussicht gestellt. Solche Versuche sind nun zunächst hauptsächlich mit Kaffee und Kaffeesurrogaten durchgeführt worden. Hierbei wurde für die Coffeinbestimmung ein Weg betreten, von dem zu hoffen war, er werde sich zu einer brauchbaren und verhältnismässig einfachen Methode ausbauen lassen. Unser schweizerisches Lebensmittelbuch empfiehlt in seiner ersten und zweiten Auflage zur Coffeinbestimmung das Verfahren von *Keller-Siedler*, dessen Prinzip einerseits auf der relativen Unlöslichkeit des Coffeins in niedrig siedendem Petroläther, andererseits auf dessen leichter Löslichkeit in Chloroform beruht, dem aber allerlei Mängel anhaften, so dass es vom Praktiker meist wohl nur widerwillig angewendet

wird, soweit man nicht überhaupt schon zu andern Coffeinbestimmungsmethoden seine Zuflucht genommen hat. Eine von *H. Trillich* und *H. Goeckel*¹⁾ empfohlene Abänderung des *Keller*'schen Verfahrens besteht darin, dass an Stelle von Chloroform Essigäther als Extraktionsmittel verwendet wird. Aber auch die in die «Vereinbarungen für das deutsche Reich» aufgenommenen Methoden von *A. Juckenack* und *A. Hilger*²⁾ sowie *A. Forster* und *R. Riechelmann* sind recht zeitraubend und umständlich. Der bereits erwähnte *J. Burmann* kombiniert das *Keller*'sche Verfahren mit der Anwendung seines Sublimierapparates und empfiehlt, die Sublimation aus dem Paraffinbade während drei Stunden in Gang zu halten. Bemerkenswert an der Methode von *Burmann* ist die Tatsache, dass er wegen der in Petroläther löslichen Coffeinmengen eine Korrektur der Resultate verlangt. *K. Lendrich* und *E. Nottbohm* extrahieren zunächst mit Tetrachlorkohlenstoff und behandeln dann das Extrakt zur Reinigung mit Kaliumpermanganat. Bei allen diesen Methoden besteht die Hauptschwierigkeit darin, das Coffein in genügend reinem Zustande gewinnen und zur Wägung bringen zu können. Wird vor dem Extrahieren mit einem geeigneten Lösungsmittel für Coffein mit Petroläther entfettet, so muss, worauf *Burmann* zuerst hingewiesen zu haben scheint, darauf Rücksicht genommen werden, dass gewisse Mengen von Coffein in den Petroläther hineingehen, und zwar um so grössere, je höher der Siedepunkt des Petroläthers liegt.

Man konnte sich nun die Frage stellen, ob es nicht möglich sei, unter Beibehaltung von Chloroform als Extraktionsmittel für das Coffein die Entfettung des Untersuchungsmaterials und vorläufige Reinigung des Extrakts zu kombinieren und den im Verlaufe der Arbeitsweise nacheinander vorzunehmenden Operationen eine andere Reihenfolge zu geben als sie speziell auch bei der Methode von *Keller-Siedler* üblich ist. Durch diese beiden Modifikationen musste sich aller Wahrscheinlichkeit nach eine nicht unwesentliche Zeitersparnis erzielen lassen, ohne dass die Genauigkeit der Resultate zu leiden hätte. Bei der basischen Natur der Alkaloide konnte es vielleicht gelingen, das Coffein (Trimethylxanthin),



das im Gegensatze zum Theobromin (Dimethylxanthin) keine sauren Eigenschaften mehr zeigt, mit Hülfe einer Säure in ein in den gewöhnlichen Extraktionsmitteln unlösliches Salz verwandeln, aus welchem dann, nachdem Fett und Verunreinigungen nach Möglichkeit entfernt waren, die freie

¹⁾ Forschungsberichte 1897, 86.

²⁾ Eine Zusammenstellung der verschiedenen Coffein-Bestimmungsmethoden findet sich in dem von *K. von Buchka* herausgegebenen Handbuche «Das Lebensmittelgewerbe», Bd. II, 140—141.

Base wieder abgeschieden werden konnte. Unsere Kenntnisse über die Salze des Coffeins besagen zwar, dass diese sehr unbeständig sind und schon durch Wasser hydrolysiert werden. Bei Anwendung eines Ueberschusses von Säure lässt sich aber dieser Vorgang der Rückbildung verhindern und das gewünschte Ziel erreichen, so weit wenigstens aus einer Reihe von bisher durchgeführten Versuchen ein Schluss gezogen werden darf. Die eingeschlagene Arbeitsweise ist folgende: 5 g feingemahlener Kaffee oder ebensolches Kaffeesurrogat werden in einem Scheidetrichter mit 10 cm³ Ammoniakflüssigkeit befeuchtet und wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt. Das coffeinhaltige Chloroform wird dann jeweils durch ein Faltenfilter in einen Erlenmeyer abgegossen, wobei leicht vermieden werden kann, dass nennenswerte Mengen des Kaffee- oder Surrogatpulvers mit aufs Filter gelangen. Das Chloroform wird nunmehr abdestilliert, wobei auch das Ammoniak mit übergeht. Den Rückstand versetzt man mit Wasser und etwas verdünnter Schwefelsäure und lässt ihn etwa eine halbe Stunde unter zeitweiligem Umschütteln auf dem kochenden Wasserbade stehen. Nach dem Abkühlen wird derselbe wieder in den inzwischen gereinigten Scheidetrichter gebracht und mehrere Male mit wenig Aether ausgeschüttelt, bis dieser ungefärbt erscheint. Auf diese Weise können aus der sauren Lösung die Fette und Verunreinigungen fast vollständig entfernt werden. Der Aether wird jeweils abgetrennt und kann durch Rektifikation wiedergewonnen werden. Die nur noch schwach gelb gefärbte saure Lösung wird nunmehr in den Scheidetrichter zurückgegeben, mit Ammoniak deutlich alkalisch gemacht und mehrmals mit wenig Chloroform ausgezogen, wobei das vorher abdestillierte Chloroform wieder Verwendung finden kann. Die Auszüge werden nach vorheriger Filtration in einem Erlenmeyer gesammelt, die Hauptmenge des Chloroforms abdestilliert und der Rückstand in einer flachen Glasschale ohne Ausguss der freiwilligen Verdunstung überlassen, was durch Aufstellen der Schale auf einen angeheizten Trockenschrank beschleunigt werden kann. Das Coffein kristallisiert hierbei in schönen, mehr oder weniger braun gefärbten seidenglänzenden Nadeln aus und kann dann quantitativ sublimiert werden, wobei es sich in rein weissen, höchstens an vereinzelt Stellen gelb bis braun gefärbten Kristallen auf dem Uhrglase absetzt.

Dieses abgeänderte Verfahren zur Coffeinbestimmung, über welches hier nur im Sinne einer vorläufigen Mitteilung berichtet werden soll, konnte an verschiedenem Material erprobt werden. Herrn Kantonschemiker *Schmid* in *Frauenfeld* verdanke ich die Ueberlassung eines Kaffeesurrogates, das unter der Schutzmarke «Visite» in den Handel gelangte, und dessen im thurgauischen kantonalen Laboratorium durchgeführte Untersuchung den Schluss nahe legte, es enthalte nur geringe Mengen Kaffee. Nach dem Entfetten mit Petroläther konnten auch in der Tat nur Spuren von Coffein nachgewiesen werden. Die Differenz der beiden Wägungen des Uhrglases betrug nur 3 mg. Im Petrolätherauszug fand sich dann aber eine Coffeinmenge, welche einem Coffeingehalte des Kaffeesurrogates von 0,34 % entsprach. Die

Entfettung war mit Absicht im *Soxhlet*'schen Extraktionsapparate und unter Verwendung des in unserm Laboratorium vorhandenen Petroläthers vorgenommen worden und hatte somit gleichzeitig auch das Coffein sozusagen quantitativ aus dem Surrogatpulver entfernt. Auch wenn der durchaus richtige Einwand gemacht wird, dass der Gebrauch des *Soxhlet*'schen Apparates hier unstatthaft sei, hat sich in diesem Falle doch gezeigt, dass beim Entfetten mit Petroläther leicht erhebliche Fehler begangen werden können. Als dann dasselbe Kaffeesurrogat nach dem in angegebener Weise modifizierten Verfahren unter Zwischenbildung des schwefelsauren Salzes untersucht wurde, ergab sich ein Coffeingehalt von 0,34 und 0,35 %. Da das Lebensmittelbuch den Coffeingehalt von geröstetem Kaffee durchschnittlich zu 1,2 % annimmt, so kann dieses Surrogat höchstens etwa 25 % Kaffee enthalten haben.

Im weitem wurde auch der Coffeingehalt des Kaffee-Ersatzmittels «Zipangu» bestimmt, das nach Untersuchungen von *Nottbohm*¹⁾ 40 % Kaffee und Kola, 15 % Zichorie und 45 % Steinnuss enthält. Nach dem Sublimierverfahren ergaben sich Coffeinemengen von 0,64 und 0,66 %. Da bekannt ist, dass auch die Kolanuss Coffein enthält, und zwar in höherem Masse als Kaffee, darf der Nachweis dieses Körpers in einem Kaffeesurrogate nicht ohne weiteres als Beleg dafür angesehen werden, dass ein solches Kaffee-Ersatzmittel tatsächlich unter Verwendung von Kaffee hergestellt worden ist. Man wird da in letzter Linie wohl auf die mikroskopische Prüfung abstellen müssen. Nach *J. König*²⁾ wurden in Kolanüssen als Mittel von 20 Analysen 2,16 % Coffein gefunden. Ein Kolanusspulver, das aus einem Berner Geschäfte bezogen worden war, ergab auffallenderweise nur einen Coffeingehalt von 1,30 und 1,31 %, während im Laboratorium selbst gemahlene Kolanuss 1,84 und 1,85 % Coffein lieferte, also dem bei *König* sich findenden Mittelwerte ungefähr entsprach. In beiden Fällen stimmen die mit dem gleichen Material ausgeführten Doppelbestimmungen bestens überein. Das gleiche gilt auch für zwei Proben von geröstetem Kaffee, in denen 1,04 und 1,08 bzw. 1,12 und 1,14 % Coffein gefunden wurden.

Die zuletzt gegebenen Ausführungen weisen die Bahn, auf welcher sich weitere Untersuchungen zu bewegen haben werden. Selbstverständlich kann das vorstehend nur kurz beschriebene Verfahren zur Coffeinbestimmung noch keinen Anspruch darauf erheben, als hinreichend ausgearbeitetes Hilfsmittel für die Zwecke der Praxis dem Analytiker zur Verfügung zu stehen. Hierzu bedarf es noch zahlreicher Versuche, die in den kommenden Monaten durchgeführt werden sollen. Es wird vor allem nötig sein, in geeigneter Weise sich zu vergewissern, ob die jeweils sich ergebenden Zahlen wirklich als Mass für den Coffeingehalt des untersuchten Materials angesehen werden dürfen, wofür die sehr gute Uebereinstimmung der bisher in Doppelbestim-

¹⁾ Zeitschr. Unt. d. Nahr.- u. Gen. 1913, 25, 148.

²⁾ Chemie d. menschl. Nahr.- u. Genussmittel, Bd. II, 1120.

mungen gewonnenen Werte allerdings stark spricht, indessen noch kein sicherer Beweis ist. Ausserdem muss die *Technik* des neuen Verfahrens in ihren Einzelheiten nach Zeit- und Mengenverhältnissen genau ausgearbeitet werden, so dass dem Analytiker eine nicht nur zuverlässige, sondern auch hinsichtlich Zeit- und Materialaufwand in den richtigen Grenzen gehaltene Vorschrift gegeben werden kann. Endlich bedarf die Statistik, aus welcher die mit dieser neuen Coffeinbestimmungs-Methode gemachten Erfahrungen zu ersehen sind, einer Erweiterung, wofür neben Kaffee und Kaffeesurrogaten auch Tee und Maté heranzuziehen die Absicht besteht.

Graissage des cafés torréfiés.

Par Ed. GURY.

(Travail exécuté dans le laboratoire du Service sanitaire fédéral.
Chef: Prof. Dr. Schaffer.)

D'après le Manuel suisse des Denrées alimentaires, on ne doit pas tolérer plus de 1,5 % de matières grasses, extraites à l'éther, suivant la méthode officielle, dans les cafés torréfiés, non déclarés comme graissés. La pratique du graissage étant sur le point d'être interdite, il nous a paru utile de faire des dosages sur quelques cafés, d'après la technique habituelle.

La graisse naturelle existe à la surface des grains torréfiés, comme à l'intérieur; sa composition est la même dans toutes les parties du grain et elle possède, comme nous le verrons, les mêmes qualités.

La méthode de dosage des matières extractives superficielles, que nous avons employée et pour laquelle une description est nécessaire, est la suivante: On pèse 20 g. de café rôti, que l'on place dans une fiole d'Erlenmeyer avec 50 cm³ d'éther et on laisse en contact deux minutes *exactement*, en agitant continuellement. On jette le tout sur un filtre en papier et le filtre ainsi que le café sont lavés par trois fois avec une quantité d'éther totale de 25 cm³. L'éther est distillé et le résidu de l'opération versé dans un verre à peser, ainsi que les quelques cm³ d'éther qu'on aura employés pour rincer le flacon. Après avoir évaporé à une douce chaleur, on chauffe dans l'étuve à eau pendant $\frac{1}{2}$ heure et on pèse.

Il est à remarquer que la durée de l'extraction a une grande influence sur la quantité des matières extraites (voir N^{os} 1, 2 et 3 du tableau). Il faut donc observer soigneusement le temps d'extraction, si l'on veut avoir des résultats qui soient comparables entre eux.

Il est intéressant de constater que le degré de rôtissage a une grande influence sur la quantité de matières que l'éther extrait, après deux minutes de digestion. Ainsi, un café « Santos » que nous avons rôti nous-même au laboratoire nous a donné les chiffres suivants: café torréfié à l'excès: 1,20 %,