

Die Bestimmung von Benzoesäure in Konfitüre

Autor(en): **Fellenberg, Th. von / Werder, J.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **16 (1925)**

Heft 1-2

PDF erstellt am: **30.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-984337>

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.

Die Bestimmung von Benzoesäure in Konfitüre.

Von Dr. Th. von FELLEBERG.

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes,
Vorstand: Dr. J. Werder.)

Es ist in Aussicht genommen, in der neuen eidgenössischen Lebensmittelverordnung als Konservierungsmittel für Konfitüre nicht mehr Salicylsäure, sondern statt dessen die auch in mehreren andern Ländern erlaubte Benzoesäure zu gestatten und zwar in Mengen von 1 g Natriumbenzoat oder 0,85 g Benzoesäure pro kg.

Es spricht Verschiedenes für die Zulassung der Benzoesäure, so vor allem der Umstand, dass sie da und dort natürlicherweise in Beeren vorkommt. So fand *C. Griebel*¹⁾ in Preisselbeeren 0,054—0,144% freie, d. h. nicht glycosidisch gebundene und 0,088—0,224% gesamte Benzoesäure, bei Moosbeeren und Kranbeeren 0,011—0,041% freie und 0,021 bis 0,061% gesamte und zwar nimmt der Gehalt an Benzoesäure bei diesen Beeren bei der Reife zu. *C. von der Heide* und *F. Jakob*²⁾ fanden in Ebereschenbeeren Benzoesäure.

Irgendwelche Schädigungen sind durch den Genuss dieser Beeren nicht bekannt geworden³⁾; im Gegenteil hob kürzlich *B. Galli-Valerio*⁴⁾ die günstigen pharmazeutischen und therapeutischen Eigenschaften der Preisselbeeren hervor, die sich unter anderm in einer starken Verminderung oder einem Verschwinden der Darmgährung, sowie in einer Anregung des Appetites zeigen.

Unsere Aufgabe bestand darin, eine Vorschrift zur Bestimmung der Benzoesäure in Konfitüre aufzustellen. Obschon Bestimmungsmethoden für verschiedene Lebensmittel in der Literatur vielfach beschrieben sind, ist mir doch ein gerade für Konfitüre passendes Verfahren nicht bekannt geworden. Die vorliegenden Untersuchungen sollten diese Lücke ausfüllen. Es handelt sich dabei nicht um etwas prinzipiell Neues; es genügte, bereits Bekanntes nachzukontrollieren, in geeigneter Weise zu kombinieren und auf unsern Fall anzuwenden.

Meine Methode hat manches gemein mit der Bestimmungsmethode der Benzoesäure in Wein, die *Konrad Amberger* in *Abderhaldens Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden*⁵⁾ anführt und die im wesentlichen auf

¹⁾ Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Preisselbeeren, Moosbeeren und Kronbeeren, Z. U. N. G. 1910, **19**, 241.

²⁾ Z. U. N. G. 1910, **19**, 145.

³⁾ Siehe *V. Gerlach*, Physiologische Wirkungen der Benzoesäure und des benzoesauren Natrons, Z. U. N. G. 1911, **22**, 534.

⁴⁾ Schweiz. Apoth.-Ztg., 1924, **62**, 719.

⁵⁾ Abt. 4, Angewandte chemische und physikalische Methoden, Teil 8, H. 5, 1175.

eine Arbeit von *C. von der Heide* und *F. Jakob*⁶⁾ zurückgeht. Besonders auch die Oxydation störender Verunreinigungen durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, ein sehr wichtiger Punkt, stammt von den genannten beiden Autoren. Neu dürfte hingegen die sehr praktische Art der Sublimation sein, die *Amberger* anwendet und die ich ebenfalls angenommen habe.

Da in Aussicht genommen war, als Extraktionsmittel Aether zu verwenden, musste man sich vor allem Rechenschaft geben über die grössere oder geringere Leichtigkeit, mit der die Benzoesäure aus wässriger Lösung in den Aether übergeht.

0,0244 g Benzoesäure, entsprechend 2,0 cm³ $\frac{n}{10}$ -NaOH, werden in 10 cm³ Wasser gelöst, womit sie eine ungefähr gesättigte Lösung geben. Man schüttelt 3 mal mit demselben Volumen Aether aus, destilliert den Aether sorgfältig ab und titriert den Rückstand mit $\frac{n}{10}$ -NaOH, indem man ihn zuerst in etwas überschüssiger Lauge in der Hitze löst und unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator mit $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄ zurücktitriert. Man verwendet dazu je nachdem in 0,01 cm³ eingeteilte 1 cm³ Pipetten oder zehn mal feiner eingeteilte von 0,1 cm³ Fassungsraum.

Man findet:

1. Extraktion	1,88 cm ³	$\frac{n}{10}$ -NaOH	=	97,5 %
2. »	0,05 »	»	=	2,6 »
3. »	0,007 »	»	=	0,36 »
				100,46 %

Die Benzoesäure geht somit sehr leicht in Aether über. Ein dreimaliges Ausschütteln wässriger Lösungen mit derselben Aethermenge genügt in der Regel.

Man machte nun einige Versuche, die Benzoesäure durch Wasserdampfdestillation abzutrennen. Die Wasserdampfdestillation ist vielfach verwendet worden, um die Benzoesäure nachzuweisen und auch quantitative Verfahren sind beschrieben worden⁷⁾. Ueber meine diesbezüglichen Erfahrungen will ich mich möglichst kurz fassen und nur zwei Versuche anführen:

1. 20 g mit 0,02 g Benzoesäure versetzte und mit 0,2 cm³ konzentrierter Phosphorsäure angesäuerte Zwetschgenkonfitüre werden mit Wasserdampf destilliert und dabei 4 Fraktionen zu je 200 cm³ aufgefangen. Die Destillate werden mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, auf ein kleines Volumen eingedampft, mit Aether extrahiert, mit KMnO₄ gereinigt, die noch nicht ganz reine Benzoesäure gewogen und nachher titriert. Man fand:

⁶⁾ Ueber den Nachweis der Benzoesäure, Zimtsäure und Salicylsäure im Weine, Z. U. N. G. 1910, 19, 137.

⁷⁾ Siehe *C. Griebel*, l. c.

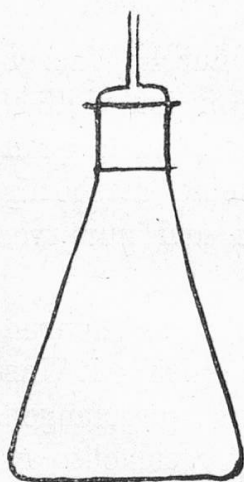
	Durch Wägung	Durch Titration
	g	g
1. Fraktion	0,0111	0,0111
2. »	0,0046	0,0037
3. »	0,0047	0,0034
4. »	0,0031	0,0022
	<hr/> 0,0235 = 118%	<hr/> 0,0204 = 102%

2. Mit 0,0244 g reiner Benzoesäure, entsprechend $2,0 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}$, gelöst in 30 cm^3 Wasser, erhielt man, indem man diesmal zuerst 600 cm^3 Destillat zusammen und dann noch weitere 200 cm^3 auffing, folgende Zahlen:

1. Fraktion	600 cm^3	$1,66 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}$
2. »	200 »	$0,25 \text{ »}$
		<hr/> $1,91 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} = 95,5\%$

Diese Resultate sind nicht sehr genau. Das nahezu richtige Titrationsresultat beim ersten Versuch ist durch ungenügende Reinigung der Benzoesäure vorgetäuscht worden. Ein vollständiges Abdestillieren der Benzoesäure mit Wasserdampf ist schwierig und zeitraubend und zudem hat das Verfahren nicht einmal den Vorzug, die spätere Reinigung wesentlich zu vereinfachen. Wir verliessen es deshalb bald wieder.

Man ging nun dazu über, die direkte Extraktion der Benzoesäure aus der angesäuerten Konfitüre mit Aether zu versuchen. Die Konfitüre muss dazu entsprechend verdünnt werden. Die Art der Extraktion war nicht so ohne weiteres gegeben. Verreibt man die Konfitüre in einer Reibschale mit dem Aether, so ist die Gefahr sehr gross, dass ein Teil der äusserst beweglichen Extraktionsflüssigkeit herausgeschleudert wird; auch ist ein quantitatives Abgiessen des Aethers beinahe unmöglich. Ein Ausschütteln im Scheidetrichter wäre ungeeignet, da die Konfitüre nicht gut durch den engen Hals gebracht werden kann und da ein Ablassen der halb festen Masse doch unmöglich wäre. Die Operation in einer geschlossenen Stöpsel flasche vorzunehmen, hat wieder einen andern Nachteil. Es ist kaum zu vermeiden, dass durch den entstehenden Ueberdruck der Stöpsel gehoben wird und etwas Aether verloren geht. Dieser Uebelstand wird nun ganz vermieden durch nebenstehend abgebildeten «Aetherausschüttlungsapparat für halb feste Substanzen»⁸⁾.



Aether-
ausschüttlungs-
Apparat

⁸⁾ Der Apparat wird durch die Firma *Karl Kirchner*, Spezialhaus für Laboratoriumsbedarf, Freiestrasse 12, Bern, geliefert. Er kann übrigens durch jeden Glasbläser hergestellt werden.

Er besteht aus einem 200 cm³ fassenden, nicht zu enghalsigen Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem hohlem Stopfen. Der Stopfen endet in ein 4 cm langes, offenes Glasrohr von ca. 4 mm Durchmesser.

Beim Gebrauch wird der schräg gehaltene Kolben zuerst mit offenem Röhrchen etwa 10—20 mal mässig geschüttelt; dann, wenn kein Ueberdruck mehr zu befürchten ist, verschliesst man die Oeffnung mit dem Zeigefinger und schüttelt kräftig weiter, ungefähr 200 mal. Der Aether wird nach kurzem Stehen abgegossen. Eine vollständige Trennung lässt sich dabei nicht erreichen. Es bleibt immer etwas Aether in der halbfesten Masse zurück. Aus diesem Grunde, und aus dem weiteren, dass die Konfitüre ihre Benzoesäure nicht so leicht an Aether abgibt wie Wasser, genügt eine dreimalige Extraktion hier nicht, wohl aber eine sechsmalige.

Die letzte Reinigung wird durch Sublimation im Reagensglas nach *K. Amberger* vorgenommen. Allerdings vereinfache ich die Operation etwas, indem ich das Bedecken des Destillationsrückstandes mit Seesand und das Anbringen einer Scheibe Filtrierpapier weglasse.

Zuerst wurde folgender Analysenweg gewählt (1. Modifikation). 20 g Konfitüre werden mit 10 cm³ $\frac{11}{50}$ -Natriumbenzoatlösung oder bei blinden Versuchen mit gleichviel Wasser erwärmt, nach dem Abkühlen mit 0,5 cm³ $\frac{3}{1}$ n-H₂SO₄ versetzt und 6 mal mit 30 cm³ Aether ausgeschüttelt. Man destilliert den Aether ab und zwar sehr sorgfältig bei niedriger Temperatur, damit keine Benzoesäure mit übergeht und nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf. Es bleiben bei gewissen Ausgangsmaterialien, besonders reichlich bei Zwetschgenkonfitüre, wachsartige, gelbe Stoffe ungelöst, die in einzelnen Fällen durch Wattefiltration abgetrennt werden können, in andern wieder durch das Filter hindurchgehen.

Das Filtrat wird mit n-NaOH neutralisiert, wozu meist 0,2—0,3 cm³ nötig sind und mit weiteren 0,5 cm³ alkalisch gemacht. Man erhitzt die Lösung nun auf dem Wasserbad, setzt tropfenweise gesättigte Kaliumpermanganatlösung hinzu, so dass die violette Färbung einige Minuten bestehen bleibt, kühlt ab, entfärbt durch sorgfältigen Zusatz von festem Natriumbisulfit in geringem Ueberschuss und gleichzeitiges Ansäuern mit 1 cm³ $\frac{3}{1}$ n-H₂SO₄, äthert aus, destilliert den Aether ab und wägt eventuell die so erhaltene rohe Benzoesäure. Nun löst man sie wieder in Aether, führt sie in ein Reagensglas über und sublimiert nach Entfernung des Aethers. Das Sublimat wird gewogen, in Aether gelöst und nach Abdestillieren des Aethers titriert.

Wir haben also in der Regel zwei Werte, einen durch Wägen, den andern durch Titration des Sublimates erhalten. In einzelnen Fällen kommt dazu noch das Gewicht des Rohproduktes vor der Sublimation. Dieses bestimmte ich anfangs stets, in der Hoffnung, eine Reinigungsmethode zu finden, welche die Sublimation unnötig machen würde. Dies Ziel wurde jedoch nicht erreicht. Gewisse Verunreinigungen entgehen der

Permanganatoxydation, wie dies übrigens schon *von der Heide* und *Jakob* angeben. Nach der Sublimation bleibt stets ein dunkler und schmieriger Rückstand. Ein Teil dieser Verunreinigungen kann unter Umständen hinaufsublimieren oder hinaufkriechen und so Fehler verursachen. Ob dies bei dem im gegebenen Fall angewendeten Arbeitsgang eingetreten ist und in welchem Masse, zeigen blinde Versuche, die ohne Zusatz von Benzoesäure mit den einzelnen Konfitüren vorgenommen worden sind.

Später wurde folgende Aenderung, die zweite Modifikation, angebracht, welche bezweckte, die fett- und wachsartigen Verunreinigungen schon frühzeitig zu entfernen. Nach dem Ausschütteln der Konfitüre mit Aether wird der Aether nicht mehr direkt abdestilliert, sondern in einem kleinen Scheidetrichter fraktionierenweise mit $10 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}$ -NaOH geschüttelt. Ein Tropfen Phenolphthalein kann zugesetzt werden, um sicher zu sein, dass die Lösung alkalisch bleibt. Die Wachskörper, die aus den Häuten und die Neutralfette, die aus den Kernen ausgezogen werden, bleiben so im Aether zurück, während die Benzoesäure mit den übrigen sauren Körpern in die wässrige Schicht übergeht. Die wässrige Lösung wird nun abgelassen, mit $1 \text{ cm}^3 \frac{3}{1} - n \text{ H}_2\text{SO}_4$ angesäuert und drei mal mit demselben Volumen Aether ausgeschüttelt. Man destilliert den Aether sorgfältig ab, löst den Rückstand in ca. $8 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}$ -NaOH und oxydiert ihn mit Permanganat.

Ein Vorteil dieser Modifikation besteht auch darin, dass man nicht mehr die grosse, ursprüngliche Aethermenge, ungefähr 180 cm^3 , in nicht neutralisiertem Zustand abzudestillieren hat, wobei leicht kleine Verluste entstehen könnten, da Benzoesäure mit Aetherdämpfen spurenweise flüchtig sein soll.

Durch eine weitere, dritte Modifikation bezweckte ich nun eine noch etwas weitergehende Vorreinigung. Gleichzeitig wurden auch die Aetherdestillationen der nicht neutralisierten Benzoesäure nochmals um eine reduziert. Diese Abänderung wurde als wünschenswert erachtet, weil die ursprüngliche Aetherlösung gelegentlich trüb sein kann und weil beim Abgiessen des Aethers einige Tropfen wässriger Konfitürelösung mit in den Scheidetrichter fließen können. Wird dann der Aether mit Natronlauge geschüttelt, so kann statt einer scharfen Trennungslinie eine Emulsionszone entstehen, welche natürlich mit der wässrigen Lösung abgelassen wird. Klärt sich der Aether nicht absolut, so wird er mit etwas Wasser nachgewaschen.

Die dritte Modifikation setzt da ein, wo die Benzoesäure aus der angesäuerten Natronlauge wieder mit Aether aufgenommen worden ist. Statt den Aether abzudestillieren, schüttelt man ihn wieder mit etwas $\frac{n}{10}$ -Natronlauge und oxydiert diese Lösung direkt mit Kaliumpermanganat.

Schliesslich ist noch eine vierte Modifikation zu erwähnen, welche bei Gelee notwendig wurde. Ein untersuchtes Quittengelee gab trotz kleinen Abweichungen in der Arbeitsweise stets bedeutend zu niedrige

Werte (Nr. 24—26 der Tabelle), bis man es stärker verdünnte, als bei den Konfitüren notwendig war, nämlich mit demselben Gewicht Wasser. Das Ausschütteln erfolgte hier nicht in dem beschriebenen Apparat, sondern im Scheidetrichter. Die stärkere Verdünnung ist offenbar nötig wegen des höhern Zuckergehaltes, den das Gelee gegenüber den Handelskonfitüren aufwies.

Die folgende Tabelle bringt unsere Analysenresultate, wobei angegeben ist, nach welcher Modifikation die Analysen ausgeführt worden sind. Wo Benzoesäure zugesetzt worden ist, ist der Zusatz immer als 10 cm³ -Natriumbenzoat zu 20 g Konfitüre erfolgt. Es entspricht dies 0,0244 g oder 1,22 g Benzoesäure im Liter.

Durch Wägung und durch Titration gefundene Benzoesäure in Konfitüren.

Nr.	Art der Konfitüre	Modifikation	Zugesetzte Benzoesäure g pro kg	Rohbenzoesäure	Gefunden			Bemerkungen
					Sublimierte Benzoesäure			
					gewogen g pro kg	titriert		
						% des Zugesetzten	% des Zugesetzten	
1	Zwetschgenkonfitüre . . .	1	0	—	0,000	—	—	{ Sublimat gelblich
2	» . . .	1	1,22	1,195	1,12	91,8	82,5	
3	» . . .	1	1,22	—	1,19	97,5	97	
4	» . . .	1	1,22	1,410	1,39	114,1	98,5	
5	Quittenkonfitüre . . .	1	0	—	0,03	—	—	
6	» . . .	1	1,22	—	1,15	94,3	89	
7	Johannisbeerkonfitüre . . .	2	0	0,10	0,005	—	—	
8	» . . .	1	1,22	1,395	1,205	98,8	80,5	
9	» . . .	2	1,22	1,36	1,20	98,4	95,2	
10	Aprikosenkonfitüre . . .	2	0	0,10	0,02	—	—	
11	» . . .	2	1,22	1,295	1,21	99,1	89	
12	» . . .	2	1,22	1,215	1,165	95,3	96	
13	» . . .	3	1,22	—	1,205	98,8	101,5	
14	Erdbeerkonfitüre . . .	2	0	—	0,035	—	—	
15	» . . .	2	1,22	1,21	0,985	80,7	86	
16	» . . .	2	1,22	1,205	1,19	97,5	94	
17	» . . .	2	1,22	1,27	1,21	99,1	104	{ kristal- lisiertes Sublimat
18	Rote Kirschkonfitüre . . .	3	0	—	0,04	—	—	
19	» . . .	3	0	—	0,07	—	—	
20	» . . .	3	1,22	—	1,19	97,5	95	{ kristal- lisiertes Sublimat
21	» . . .	3	1,22	—	1,17	95,9	95	
22	Quittengelee	3	0	—	0,035	—	—	
23	»	3	0	—	0,000	—	—	{ kristal- lisiertes Sublimat
24	»	3	1,22	—	0,895	73,4	70	
25	»	3	1,22	—	0,585	48,0	58	
26	»	3	1,22	—	0,565	46,3	68	
27	»	4	0	—	0,000	—	—	
28	»	4	1,22	—	1,07	87,7	92	
29	»	4	1,22	—	1,21	99,1	99	{ kristal- lisiertes Sublimat
30	Preiselbeeren	3	0	—	0,37	—	0,42*	
31	»	3	0	—	0,425	—	0,43*	

* g pro kg

Im ganzen sind die Resultate befriedigend. Bei Nr. 4 ist der durch Wägung gefundene Wert etwas zu hoch, da die Sublimation zu rasch erfolgte; das Sublimat war dann auch gelb gefärbt.

Die Rohbenzoesäure liefert teilweise bedeutend zu hohe Werte. Es lohnt sich nicht, die betreffende Wägung zu machen. Die Sublimation ist nicht zu umgehen. Die durch Wägung des Sublimates und durch Titration erhaltenen Werte stimmen teilweise gut überein; in einzelnen Fällen sind Differenzen von einigen Prozenten vorhanden. Es lässt sich im gegebenen Fall nicht ohne weiteres sagen, welche Zahlen richtiger sind. Kleine Wägungsfehler sind so gut, wie kleine Titrationsfehler möglich. Hat man eine mit reiner Benzoesäure eingestellte Natronlauge und genügend genaue Pipetten zur Verfügung, so kann man sich mit der Titration begnügen; andernfalls ist die Wägung zuverlässiger.

Dass gewisse Fehler bei einer Methode, wie der vorliegenden, gerade auch bei der Sublimation, auftreten müssen, ist selbstverständlich; die Verluste sind aber gering. Wenn wir die unnormalen Zahlen Nr. 4, 15, 24—26 beiseite lassen, so geben die übrigen Werte im Durchschnitt 96,5% der zugesetzten Benzoesäure. Ich ging darauf aus, die Benzoesäure in möglichst reinem Zustand zur Wägung zu bringen; denn es ist bei der Bestimmung eines Körpers, der bis zu einer bestimmten Höchstgrenze zugesetzt werden darf, sehr wichtig, dass zu hohe Zahlen durch die Methode ausgeschlossen sind. Kleine Fehlbeträge dürfen weit eher in Kauf genommen werden. Die Versuche ohne Zusatz von Benzoesäure geben denn auch ausser bei Preiselbeeren, wo es sich um natürlich vorkommende Benzoesäure handelt, überall nur sehr geringe Mengen.

In zwei Fällen, bei Erdbeerkonfitüre und bei solcher aus roten Kirschen, erhielt ich ein deutlich kristallisiertes Sublimat bereits ohne Zusatz von Benzoesäure, während in allen andern Fällen, wo ein wägbares Sublimat entstand, dieses aus feinsten Tröpfchen bestand, also eigentlich ein Destillat war. Ich halte es nicht für ausgeschlossen, dass in den Erdbeeren und roten Kirschen kleinste Spuren von Benzoesäure vorhanden sein konnten.

Mehrere der hier untersuchten Konfitüren enthielten zugesetzte Salicylsäure. Sie stört die Benzoesäurebestimmung nicht im geringsten, da sie bei der Permanganatbehandlung quantitativ verbrannt wird, wie bereits *von der Heide* und *Jakob* festgestellt haben.

Zum Schluss sei die Bestimmungsmethode nochmals zusammengefasst.

Eine gute Durchschnittsprobe der Konfitüre wird in einer Reibschale verrieben. Davon werden 20 g in den «Aetherausschüttlungsapparat für halbfeste Substanzen», einen Erlenmeyerkolben mit eingeschlif- fenem, in eine 4 cm lange Röhre ausmündendem Stopfen (siehe Abbildung Seite 8) abgewogen.

Man setzt bei den handelsüblichen, schwach eingekochten Konfitüren 10, bei Gelee oder dick eingekochten Konfitüren 20 cm³ Wasser

und in jedem Fall $1 \text{ cm}^3 \frac{3}{1} \text{ n-H}_2\text{SO}_4$ hinzu und erhitzt mit aufgesetztem Stopfen im Wasserbad, bis etwa vorhandene gelatinierte Partien sich gelöst haben. Fruchtgelees sollen dabei vollständig in Lösung gehen. Nun wird abgekühlt und 6 mal, je nach dem erfolgten Wasserzusatz mit 30 oder mit 40 cm^3 Aether ausgeschüttelt. Man schüttle zuerst 10—20 mal mit offenem Röhrchen mässig stark, damit kein Ueberdruck im Kolben entsteht und dann kräftig noch ungefähr 200 mal, indem man die Oeffnung mit dem Zeigefinger verschliesst. Bei Gelees findet die Extraktion am besten in einem Scheidetrichter statt.

Nach jedesmaligem Ausschütteln lässt man den Kolben kurze Zeit stehen und giesst die Aetherlösung fraktionsweise oder auch zwei Fraktionen zugleich in einen 100 cm^3 fassenden Scheidetrichter über, der $10 \text{ cm}^3 \frac{11}{10}$ Natronlauge enthält und schüttelt wiederum kräftig. Sollte ein Tröpfchen Konfitürenlösung mit in den Scheidetrichter geflossen sein, so tut das nicht viel. Man benützt zum Ausschütteln aller 6 Aetherfraktionen dieselben 10 cm^3 Lauge. Der abgetrennte Aether ist öfters ganz klar. Ist er es nicht, so wäscht man ihn jedesmal mit ungefähr 1 cm^3 Wasser nach. Entstehen leichtere Emulsionen, so lässt man sie mit der alkalischen Lösung in ein Reagensglas abfliessen. Sollte sich einmal eine erhebliche Emulsion bilden, so säuert man sie nach Ablassen der abtrennbaren Lauge mit dreifach normaler Schwefelsäure schwach an. Sie trennt sich dann ohne weiteres glatt. Man lässt die saure Lösung in das Reagensglas nachfliessen und schüttelt den Aether, der etwas Benzoesäure enthalten kann, mit wenig neuer Natronlauge aus.

Die alkalische Lösung, beziehungsweise die vereinigten wässrigen Lösungen, säuert man mit $1 \text{ cm}^3 \frac{3}{1} \text{ n-H}_2\text{SO}_4$ an, bringt die Lösung in den soeben benützten Scheidetrichter zurück und schüttelt drei mal mit demselben Volumen Aether aus. Die Aetherlösung wird in dem inzwischen gespülten Scheidetrichter mit $5 \text{ cm}^3 \frac{11}{10}$ NaOH geschüttelt und drei mal mit je 1 cm^3 Lauge nachgewaschen. Die Lösung lässt man in einen kleinen Erlenmeyerkolben abfliessen. Man setzt das Kölbchen auf ein Wasserbad, erhitzt und bläst mit einem Gummibalg etwas Luft ein, um den in der Flüssigkeit gelösten Aether zu entfernen und fügt nun tropfenweise gesättigte Kaliumpermanganatlösung in kleinem Ueberschuss zu, so dass die Violettfärbung während einiger Minuten bestehen bleibt. Nun kühlt man ab, fügt wenig festes Natriumbisulfit zu, so dass die Lösung braun wird, säuert mit $1 \text{ cm}^3 \frac{3}{1} \text{ n-H}_2\text{SO}_4$ an und fügt weiter vorsichtig Bisulfit zu, bis die Lösung gerade entfärbt wird. Ein kleiner Ueberschuss schadet nicht gerade, gibt aber beim Ausäthern leicht zu Ueberdruck Veranlassung. Nach dem Abkühlen wird die Lösung in den Scheidetrichter übergeführt und drei mal mit demselben Volumen Aether ausgeschüttelt. Die Fraktionen werden hintereinander in einem 50 cm^3 fassenden Erlenmeyerkölbchen aufgefangen und sorgfältig abdestilliert. Dabei ist es gut, ein vollständiges Abdestillieren bis zur Trockne zu

vermeiden, weil sich dabei, falls das Wasserbad heiss ist, bereits etwas Benzoesäure verflüchtigen könnte. Den letzten Rückstand spühlt man mit einigen cm^3 Aether in ein Reagensglas, dampft sorgfältig ab und wäscht das Kölbchen wiederholt mit je etwa 2 cm^3 Aether nach, indem man jedesmal den Aether verdampft. Mit dem Rückstand wird die Sublimation nach *K. Amberger* (l. c.) vorgenommen. Er schreibt:

«Als Heizbad verwendet man ein 7 cm hohes und 3,5 cm weites Wägegläschen, welches 4 cm hoch mit flüssigem Paraffin gefüllt wird. Die Oeffnung des Wägegläschens bedeckt man mit einer Scheibe von Kartenpappe, in der sich zwei passende Ausschnitte für das Probierrohr und ein Thermometer befinden. Das Heizbad stellt man auf ein mit Asbesteinlage versehenes Drahtnetz, hängt das mit einem Uhrglas bedeckte Probierrohr senkrecht etwa 4 cm tief in das Paraffinöl und erhitzt eine Stunde auf 180 bis 190°. Nach Beendigung der Sublimation säubert man das Probierrohr von aussen, am besten unter Verwendung von Aether oder Benzin, macht etwa 1 cm unterhalb des Sublimatansatzes einen scharfen Feilstrich und sprengt den untern Teil des Glases durch einen glühenden Glasstab ab».

Das Röhrchen wird nun in einen Exsikkator gebracht, in welchem sich ausser Chlorcalcium ein Schälchen mit Benzoesäure befindet, so dass die Luft mit ihrem Dampf gesättigt ist. Nach einstündigem Verweilen wägt man das Röhrchen, spühlt es dann auf geeignete Weise mit Aether aus, bringt es wieder in den Exsikkator und wägt es leer zurück. Die Differenz entspricht der gefundenen Benzoesäure in 20 g Konfitüre.

Das Ausspülen des Röhrchens geschieht am besten auf folgende Weise: Man taucht das Röhrchen mit dem untern Teil in ein 50 cm^3 fassendes Erlenmeyerkölbchen, dessen Hals nicht viel weiter ist, als das Röhrchen und spühlt die Hauptmenge der Benzoesäure mit etwas Aether hinunter. Dann setzt man das Kölbchen auf ein Wasserbad und erwärmt sorgfältig. Der Aether kommt in leichtes Sieden und spühlt, da sich die Dämpfe am Reagensrohr teilweise wieder verdichten, den Rest der Benzoesäure in den Kolben.

Es kann gelegentlich ein ganz geringer, kaum wägbarer weisslicher Belag am Reagensglas haften bleiben, der in Aether sehr schwer löslich ist und nicht aus Benzoesäure besteht. Er wird mit dem leeren Glas zurückgewogen.

Die gesamte Benzoesäure befindet sich nun im Kölbchen und wird folgendermassen titriert. Man setzt mit einer sehr genauen Pipette eine kleine Menge, z. B. 2 cm^3 gegen reine Benzoesäure eingestellte Natronlauge zu, fügt einen Tropfen Phenolphthalein bei, destilliert den Aether ab und titriert die heisse Lösung mit $\frac{n}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ unter Verwendung einer in Hundertstel cm^3 eingeteilten 1 cm^3 Pipette zurück.

$1 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}\text{-NaOH}$ entspricht $0,0122 \text{ g}$ Benzoesäure.

Statt beide Bestimmungen, die gravimetrische und die titrimétrische, zugleich auszuführen, kann man sich auch mit der einen oder andern begnügen. Die gegenseitige Kontrolle ist aber immer wertvoll.

Hat man das Bedürfnis, nun noch eine qualitative Prüfung auf Benzoesäure folgen zu lassen, so säuert man die Lösung wieder an, zieht mit Aether aus und führt wohl am besten die *Mohler'sche* Reaktion nach der Modifikation von *von der Heide* und *Jakob*⁹⁾ aus.

Etude de la fermentation panaire par la levure pressée.

Par CHARLES SCHWEIZER.

(Travail exécuté au Service fédéral de l'Hygiène publique
Chef: Dr J. Werder.)

Dans un travail récent, je¹⁾ suis arrivé à la conclusion que, dans certains cas, la mise en évidence de la levure de bière dans la levure pressée peut être assez difficile et qu'il vaudrait mieux de déterminer la valeur commerciale d'une levure de boulangerie d'après son pouvoir fermentateur dans la pâte.

Cet essai sur la farine a été fait par *Will*²⁾, *Metzler*³⁾ et *Pollak*⁴⁾ dans des cylindres gradués en observant le volume de la pâte pendant deux heures à 30° C. *Boutroux*⁵⁾ utilise un tube de verre ouvert aux deux bouts, du diamètre d'une éprouvette, dans lequel il tasse la pâte, de façon à lui donner également une forme cylindrique; le gonflement se traduit ainsi par une augmentation de longueur du pàton. La méthode de *Boutroux* ayant donné aucun résultat avec une pâte de maïs, *Bruderlein*⁶⁾ a rempli exactement de cette pâte des boîtes de Petri et a mesuré, au bout d'un temps donné, de quelle quantité la pâte s'était élevée. *v. Fellenberg*⁷⁾ a utilisé des tubes en verre d'un diamètre de 3 cm environ et qu'il fermait d'un bout par un bouchon en liège.

Avant d'appliquer la fermentation de la pâte à l'évaluation de la levure pressée, nous avons cru utile d'étudier d'abord les principaux facteurs qui interviennent dans la fermentation panaire par la levure pressée. Nous savons que la pâte se prépare avec des farines, de l'eau, de la levure et des sels.

⁹⁾ Z. U. N. G., 1910, 19, 141.

¹⁾ Trav. de Chim. alim. et d'Hyg., 15, 211 (1924).

²⁾ Forschungsber. über Lebensmittel, 2, 143 (1895).

³⁾ American Brewer Review.

⁴⁾ Ztschr. f. Spiritusind., 27, 125 (1904).

⁵⁾ Le pain et la panification (Paris, 1907).

⁶⁾ Panification du maïs (Thèse, Genève, 1917).

⁷⁾ Trav. de Chim. alim. et d'Hyg., 10, 237 (1919).