

Dosages de cellulose brute

Autor(en): **Gury, Ed. / Schaffer, F.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **3 (1912)**

Heft 3

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-984057>

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.

Gerbstoff + Farbstoff = $(a - b) - (a - c)$, ausgedrückt in $\text{cm}^3 \frac{n}{50}$ -Jodlösung. Welchem Gewicht an diesen beiden Stoffen diese Zahlen etwa entsprechen, soll in einer spätern Arbeit erörtert werden.

Zu den Titrationsen ist zu bemerken, dass sie möglichst schnell ausgeführt werden müssen, indem man die ersten 10 cm^3 direkt zufließen lässt, dann die Stärkelösung zufügt und rasch weiter titriert bis zur Entfärbung. Kurz nachdem die Lösung entfärbt ist, färbt sie sich wieder blau. Besonders rasch findet dieser Vorgang bei Rotweinen bei Bestimmung der Bromzahl A statt, meist schon nach einigen Sekunden. Bei Weissweinen sowie bei der Bestimmung der Bromzahl B hält die Entfärbung länger an, meist etwa 15 Sekunden.

Das Filtrat der Bleifällung hat bei Rotweinen meist noch eine ganz leichte, rötliche Färbung, in dünner Schicht kaum sichtbar. Diese Färbung scheint nicht von dem gewöhnlichen Rotweinfarbstoff herzurühren, sondern von einem besondern, in kleiner Menge anwesenden, durch Bleiacetat aus neutraler Lösung nicht fällbaren Farbstoff. Wenn das Bleiacetatfiltrat einige Zeit hingestellt wird, so entsteht bei einzelnen Weinen allmählich eine Trübung. Sie rührt von dem Bleisalz einer organischen Säure her und nicht etwa von unvollständig ausgefälltem Gerbstoff, kann daher vernachlässigt werden.

Die Bromzahl B beträgt bei Weisswein in der Regel 3—4,5, bei Rotwein 4,3—6. Eine zu niedrige Bromzahl B lässt auf irgend eine Verdünnung (Wässerung, Gallisierung, Trockenbeerweinzusatz, da diese Weine stets stark gestreckt sind) schliessen. Ein hoher Gerbstoffgehalt deutet bei Weissweinen auf Tresterwein hin. Für Tresterwein ist ausserdem charakteristisch das Verhältnis $\frac{\text{Bromzahl A}}{\text{Bromzahl B}}$. Dieser Faktor ist bei diesen Weinen bedeutend höher, als bei normalen Weissweinen, nämlich über 1,6. Trockenbeerweine des Handels pflegen einen hohen Faktor bei gleichzeitig sehr geringer Bromzahl B aufzuweisen. Sie enthalten verhältnismässig viel Gerbstoff und infolge ihrer starken Streckung sehr wenig jener andern Bromaddierenden Körper.

Demnächst soll ausführlicher an Hand von Zahlenmaterial über die Bromabsorption des Weines berichtet werden.

Dosages de cellulose brute.

Par ED. GURY.

(Travail exécuté au laboratoire du Service sanitaire fédéral. Chef: Prof. Schaffer.)

Le but de ce travail était de comparer les résultats obtenus en employant les principales méthodes de dosage de cellulose brute, dans diverses substances et spécialement dans les cacaos.

Ces dosages ont été faits en utilisant du papier à filtrer, des cacaos, des coques de cacao, de la sciure et de la limaille de bois.

Les méthodes de dosage employées sont les suivantes :

a) Celle de *König* ¹⁾, qui consiste, comme on le sait, à chauffer en autoclave à 137° la poudre dégraissée de cacao ou d'autres substances, avec de la glycérine contenant 2 % d'acide sulfurique. Le résidu insoluble après avoir été lavé avec de l'eau, de l'alcool, de l'éther et séché ensuite, est considéré, par l'auteur de la méthode, comme étant de la cellulose brute.

b) La méthode de *Parry* ²⁾, qui est une modification de celle de *Henneberg*, et d'après laquelle on traite à l'ébullition la poudre de cacao par l'acide sulfurique à 1,25 % et ensuite par une solution aqueuse de potasse caustique à 1,25 % également.

c) Le procédé indiqué par *Filsinger* ³⁾, qui est purement physique, est basé sur la différence de densité des coques et des fèves de cacao, en employant l'eau comme moyen de séparation.

Nous verrons dans la suite ce que valent, d'après nous, ces trois méthodes.

d) Notre modification de la méthode préconisée par *Zeisel-Stritar* ⁴⁾, qui s'emploie comme suit : on prend 1 à 1,5 g de substance très finement pulvérisée et dégraissée (si c'est du papier par ex., voir plus loin), qu'on fait bouillir pendant 1/2 heure dans un ballon à fond rond, muni d'un réfrigérant ascendant, avec 200 cm³ d'eau distillée et 10 cm³ d'acide lactique concentré. On filtre sur un filtre en papier, on lave et on fait passer le résidu dans un ballon, au moyen de 180 cm³ d'eau distillée ; on ajoute 20 cm³ d'acide azotique concentré et après avoir laissé digérer pendant 1/2 heure, en agitant fréquemment, on introduit avec une burette graduée une solution de permanganate de potassium à 3 %, par quantités de 1 cm³ à la fois. Les premières portions sont très rapidement décolorées ; il faut refroidir à ce moment, si le liquide s'échauffe. Vers la fin de l'opération, le permanganate se décolore de plus en plus lentement. La réaction est terminée quand le liquide qui était tout-à-fait incolore, devient brun. On ajoute quelques gouttes d'une solution de bisulfite de sodium pour dissoudre l'oxyde formé et détruire l'excès de permanganate. La partie insoluble doit être complètement blanche, à moins qu'elle ne renferme toutefois des matières minérales insolubles et colorées. On filtre ensuite sur un filtre d'amiante et on lave soigneusement, puis le filtre avec le résidu est trituré dans un mortier, après avoir été humecté avec quelques cm³ d'une solution d'ammoniacale à 2 1/2 %. Une fois que la pâte est bien homogène, on l'introduit dans un ballon de 400 cm³, on rince soigneusement le mortier avec la solution ammoniacale et on complète le volume à environ 200 cm³ avec la même solution. Le ballon est ensuite chauffé 3/4 d'heure au bain-marie, à 60° environ. On filtre sur un

¹⁾ *König* : Unt. Landw. u. Gew. w. St., III^e Edit., page 249.

²⁾ Annales des Falsifications, 1911, page 610.

³⁾ Z. U. N. 1899, II, page 891.

⁴⁾ Chem. Central-Blatt 1902, I, page 1076.

filtre d'amiante, on lave à l'eau chaude, à l'alcool, à l'éther, on sèche à 105° pendant 3 heures et on pèse jusqu'à poids constant. On calcine, on pèse à nouveau et la différence entre les deux pesées donne le poids de la cellulose.

Les premiers essais ont porté sur de la cellulose pure, soit des filtres de 11 cm de diamètre, provenant de la maison C. Schleicher et Schüll, lavés à l'acide chlorhydrique et à l'acide fluorhydrique. Le poids des cendres d'un filtre est de 0,00017 g.

| D'après | König | Parry | Zeisel mod. |
|----------|---------|---------|-------------|
| | 86,29 % | 84,61 % | 100,01 % |
| | 87,43 % | 83,90 % | 100,05 % |
| Moyennes | 86,86 % | 84,26 % | 100,03 % |

Ce papier à filtrer, employé pour les dosages par la méthode de *König* a été divisé très finement, ensuite séché pendant plusieurs heures à 105°. Pour les dosages faits avec les autres méthodes, après avoir été séché et pesé, il a été bouilli avec un volume déterminé d'eau distillée, jusqu'à ce qu'il soit complètement désagrégé.

En comparant les résultats ci-dessus, on remarquera que les méthodes de *König* et *Parry* donnent des résultats trop faibles; par contre la méthode de *Zeisel-Stritar* modifiée, donne des résultats quantitatifs.

Du reste, les acides minéraux, même à une très faible dilution, hydrolysent la cellulose et déjà au bout de quelques minutes d'ébullition, on peut constater une formation très appréciable de sucre réducteur. L'acide lactique par contre n'attaque pas la cellulose, mais il rend l'amidon en partie soluble, dissout les matières pectiques et facilite ainsi beaucoup les filtrations, qui sans son emploi seraient très longues.

Voici les résultats de dosages effectués sur deux cacaos différents.

Cacao I (provenance inconnue).

| D'après | König | Parry | Zeisel mod. | Filsinger |
|----------|--------|--------|-------------|-----------|
| | 7,62 % | 6,42 % | 6,57 % | 8,31 % |
| | 7,47 % | 6,16 % | 6,15 % | 7,60 % |
| | 8,03 % | — | — | 7,31 % |
| Moyennes | 7,71 % | 6,29 % | 6,36 % | 7,74 % |

Cacao II (qualité moyenne à frs. 3,60 le kg).

| | | | | |
|----------|--------|--------|--------|--------|
| | 8,58 % | 6,64 % | 5,40 % | 7,19 % |
| | 8,50 % | 6,59 % | 5,41 % | 7,50 % |
| | — | — | 5,59 % | — |
| | — | — | 5,62 % | — |
| Moyennes | 8,54 % | 6,61 % | 5,50 % | 7,34 % |

Des dosages de cellulose dans les *coques de cacao* ont donné les résultats suivants:

a) Poudre d'un tourteau de coques, provenant du Bureau des Douanes de Bâle.

| D'après | König | Parry | Zeisel mod. | Filsinger |
|----------|---------|---------|-------------|-----------|
| | 18,28 % | 15,84 % | 10,61 % | 58,92 % |
| | 18,43 % | 16,33 % | 11,14 % | 54,09 % |
| | — | — | 10,98 % | — |
| Moyennes | 18,36 % | 16,09 % | 10,91 % | 56,51 % |

Pour ces déterminations, des morceaux de ce tourteau ont été moulus, pulvérisés et réduits à l'état de poudre impalpable, par le procédé décrit plus loin (page 103).

b) Coques moulues en poudre fine.

| | König | Parry | Zeisel | Filsinger |
|----------|---------|---------|---------|-----------|
| | 19,31 % | 11,73 % | 18,10 % | 51,73 % |
| | 19,43 % | 11,01 % | 17,82 % | 53,00 % |
| Moyennes | 19,37 % | 11,37 % | 17,96 % | 52,36 % |

Les dosages de cellulose dans le bois ont été faits sur de la sciure très fine de bois de hêtre, ainsi que sur de la limaille du même bois, de deux grosseurs différentes.

Sciure de bois de hêtre.

| D'après | König | Parry | Zeisel mod. |
|----------|---------|---------|-------------|
| | 63,20 % | 44,24 % | 75,58 % |
| | 62,40 % | 45,29 % | 74,25 % |
| Moyennes | 62,80 % | 44,76 % | 74,91 % |

Les résultats obtenus par le procédé indiqué par *Zeisel*, modifié par nous, ont été :

| | |
|------------------------------------|---------|
| pour la <i>limaille</i> fine . . . | 57,88 % |
| » » » très fine . . . | 54,62 % |

On peut voir par ces derniers chiffres que la finesse de la poudre joue un rôle très important dans ces dosages et peut être la cause de grandes différences dans les résultats d'analyses.

Ainsi, un cacao à grain grossier nous a donné les chiffres suivants :

Cacao grossier.

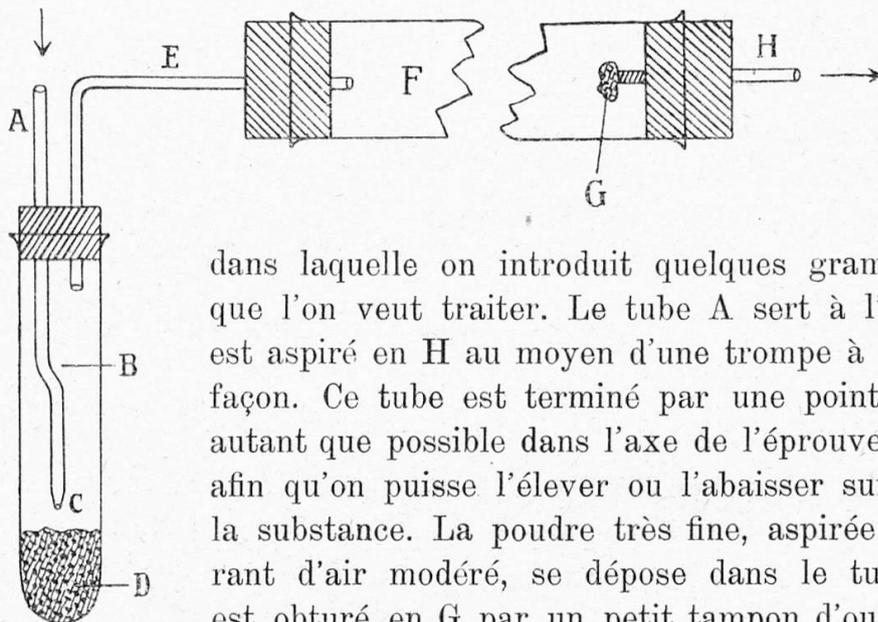
| D'après | König | Parry | Zeisel mod. | Filsinger |
|---------|---------|---------|-------------|-----------|
| a) | 19,71 % | 10,63 % | 14,65 % | 32,33 % |
| b) | 15,32 % | 11,36 % | 15,56 % | 25,75 % |
| c) | 16,09 % | — | — | 23,63 % |

Le dosage a), par le procédé de *König*, a été effectué de la manière ordinaire, soit chauffé pendant 1 heure en autoclave, tandis que b) et c) l'ont été pendant 1½ heure. Malgré cela les grains les plus gros n'étaient attaqués que partiellement.

On voit qu'en employant la méthode de *Filsinger* les écarts sont grands. Ce procédé ne peut s'appliquer qu'aux cacaos en poudre très fine et seulement pour des dosages approximatifs, car les résultats ne présentent pas suffisamment d'exactitude et diffèrent sensiblement d'un opérateur à un autre.

On pouvait très bien se rendre compte, que dans ce dernier cacao, traité par les méthodes de *König*, *Parry* et *Zeisel* mod. les gros grains n'étaient pas complètement attaqués et qu'ils contenaient encore dans leur milieu un noyau fortement coloré en brun, qu'une enveloppe de cellulose protégeait contre l'action des réactifs.

C'est pour cela qu'il est absolument nécessaire pour les dosages de cellulose dans les cacaos et les chocolats, d'avoir une poudre très fine, sinon les résultats seront trop élevés. Pour atteindre ce but, et comme on ne possède pas, en général, dans les laboratoires, les machines employées dans l'industrie, le petit appareil dont le dessin se trouve ci-dessous, rend d'excellents services.



Il se compose d'une large éprouvette B (que l'on peut aussi remplacer par un ballon à fond rond),

dans laquelle on introduit quelques grammes de la poudre que l'on veut traiter. Le tube A sert à l'entrée de l'air qui est aspiré en H au moyen d'une trompe à eau ou d'une autre façon. Ce tube est terminé par une pointe C, qui doit être autant que possible dans l'axe de l'éprouvette; il sera mobile afin qu'on puisse l'élever ou l'abaisser suivant le niveau de la substance. La poudre très fine, aspirée en H par un courant d'air modéré, se dépose dans le tube F. Le tube H est obturé en G par un petit tampon d'ouate pas trop serré.

Quand la partie la plus fine de la substance est aspirée, on verse dans un mortier de fer le contenu du tube B, qui consiste en une poudre grossière, on le pulvérise très finement, on le traite de nouveau par un courant d'air, comme ci-dessus et on répète cette opération jusqu'à ce que toute la poudre soit passé en F. Une fois l'opération terminée on recueille la poudre qui s'est déposée dans ce tube, ainsi que la petite quantité qui se trouve dans le tampon d'ouate. En réglant soigneusement l'entrée de l'air, on peut obtenir une poudre d'une finesse excessive.

Comme dans les fèves, ainsi que dans les coques de cacao, la quantité de matières minérales est à peu près la même (6—7%), on peut négliger cette petite différence pour la comparaison des dosages indiqués ci-dessus.

Le tableau suivant donne les différences en % des diverses méthodes employées, par rapport au procédé indiqué par *Zeissel*. Ce dernier comme nous l'avons déjà vu est le seul qui donne des résultats normaux avec la cellulose pure.

Différences en % des dosages précédents, par rapport aux résultats obtenus par la méthode de Zeisel modifiée.

| | D'après König | Parry | Filsinger |
|-----------------------------|---------------|----------|-----------|
| Cellulose pure | —13,14 % | —15,74 % | — |
| Cacao I | +17,52 % | — 1,11 % | +17,82 % |
| » II | +35,59 % | + 1,68 % | +25,06 % |
| Sciure de bois | —19,28 % | —67,58 % | — |
| Coques (tourteau) | +40,58 % | +32,19 % | — |
| » (poudre) | + 7,28 % | — 3,66 % | — |

Comme on le voit par ces chiffres, les divers procédés d'analyse sont loin de donner des résultats concordants entre eux. Cependant, on peut admettre que le produit obtenu d'après *Zeisel*, qui au microscope ne présente qu'une masse fibreuse entièrement blanche, peut être considéré comme de la cellulose pure. D'un autre côté, le papier à filtrer n'étant pas attaqué par les réactifs employés pour ce dosage, soit l'acide lactique, l'acide azotique, le permanganate de potassium et la solution d'ammoniaque, on peut considérer cette méthode comme préférable.

En prenant la moyenne des nombreuses analyses faites antérieurement ¹⁾, on trouve que les coques de cacao contiennent environ 17,7 % de cellulose, calculée sur le produit dégraissé et séché à l'air; les poudres de cacao mises dans le commerce en contiennent elles 7 % environ, calculée de la même manière. D'après ces chiffres et vu la faible teneur des coques en cellulose, on peut se demander jusqu'à quel point un dosage de cellulose dans un cacao a de la valeur. Ainsi, si l'on mélange :

| | | |
|---|------------------------------------|--------------------|
| | 60 g de cacao dégraissé, contenant | 4,2 g de cellulose |
| avec | 40 g de coques » » | 6,8 g » » |
| on obtient 100 g de poudre contenant 11,0 g de cellulose, | | |

chiffre qui est la limite fixée par le Manuel suisse des Denrées alimentaires. Il en résulte, qu'on peut déclarer non contestable un cacao auquel on aurait fait des adjonctions de 10, 15 et même 20 % de poudre de coques.

Toute une série d'autres essais en vue de remplacer les acides organiques par l'acide lactique et la soude caustique par le carbonate de sodium ont donné des résultats plutôt négatifs, le poids du résidu, considéré comme cellulose brute, étant trop élevé et restant fortement coloré, malgré les lavages répétés à l'alcool chaud et à l'éther.

Il était intéressant de se rendre compte du rôle joué par l'acide lactique; dans ce but, deux dosages ont été faits sur un cacao, en employant la méthode modifiée de *Zeisel-Stritar*. Voici les résultats :

- a) avec acide lactique (10 cc + 200 cc H₂O) = 6,42 %
- b) sans » » = 6,33 %

¹⁾ Voir *König*: Chem. d. Mensch. N. u. G., IV^e édit., pages 1025 à 1030.

Ces chiffres prouvent qu'il n'y a pas de différence quant à la quantité de cellulose brute obtenue; l'acide lactique ne doit agir que mécaniquement sur les cellules et faciliter par là l'action dissolvante des réactifs. Quoiqu'il en soit, le traitement préalable à l'acide lactique permet de filtrer avec une très grande facilité, ce qui n'est pas le cas sans cela.

Conclusions.

La faible différence entre la quantité de cellulose contenue dans les coques et celle contenue dans les fèves prouverait qu'il ne faut pas attacher une importance primordiale à ces dosages et de ne prendre leurs résultats en considération qu'autant que l'examen microscopique ou les autres déterminations y engagent.

Les acides inorganiques, attaquant à *chaud* la cellulose, même à l'état très dilué, il faut, dans ces conditions, en proscrire l'emploi pour ces sortes de dosages.

Par contre, les réactifs employés d'après la méthode de *Zeisel-Stritar*, modifiée par nous, étant sans action sur la cellulose pure, nous croyons pouvoir recommander ce procédé pour les dosages de cellulose en général et spécialement dans les cacaos. Toutefois pour ces derniers, il faudrait abaisser à 8% le chiffre de cellulose tolérée, au lieu de 11% indiqué dans le Manuel suisse des Denrées alimentaires et calculé sur la poudre dégraissée de cacao.

Weine aus überschwefelten Traubenmosten.

Von W. I. BARAGIOLA und CH. GODET.

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

Die eidgenössische Verordnung betreffend den Verkehr mit Lebensmitteln usw. bestimmt in Art. 156, dass eingebrannte (geschwefelte) Weine im Ausschank oder im Kleinverkehr nicht mehr als 200 mg gesamte, wovon höchstens 20 mg freie schweflige Säure im Liter enthalten dürfen. Gemäss einem späteren Bundesratsbeschlusse finden indessen die erwähnten Bestimmungen bis auf weiteres keine Anwendung auf die natürlich süssen Luxusweine der Gironde (weisse Bordeauxweine)¹⁾.

Im Grossverkehr ist der Gehalt an schwefliger Säure überhaupt nicht begrenzt. Das Fehlen einer solchen höheren Grenze, oberhalb welcher ein Traubenmost oder Wein auf alle Fälle als verfälscht zu beanstanden wäre, ohne dass man eine Rückverbesserung durch Verschnitt, Lüftung oder Lagerung zuliesse, macht sich aber entschieden fühlbar. Es sind in der Tat stummgemachte Moste oder überschwefelte Weine gelegentlich eingeführt

¹⁾ Beschluss vom 2. Juni 1911. Siehe Schweiz. Bundesblatt vom 7. Juni 1911, S. 512.