

Th. Dietrich und J. König ¹⁾, von J. König ²⁾ und von E. Wolff ³⁾ entnommen werden.

Nachweis der Salizylsäure und Beurteilung ihrer Verwendung in der Nahrungsmittelindustrie. Die bekannte violette Farb-reaktion der Salizylsäure mit Eisenchlorid hat L. Rosenthaler ⁴⁾ einem näheren Studium unterzogen. Bei Perforation mit Äther oder Chloroform geht die Violettfärbung in rot über; danach verschwindet auch die Rotfärbung und schliesslich verbleibt eine braune, salizylsäurefreie Flüssigkeit, die sich durch Dialyse in zurückbleibendes Eisenhydroxyd und eine farblose Flüssigkeit trennen lässt. Der Verfasser nimmt an, dass die violette Verbindung in Lösung hydrolytisch gespalten ist, so dass der Lösung durch fortgesetzte Perforation immer mehr und endlich die gesamte Salizylsäure entzogen werden kann. Die als Zwischenprodukt auftretende rote Verbindung hält er für ein basisches Ferrisalizylat. Setzt man etwas Salizylsäure oder eine geringe Menge einer anderen Säure zu, so geht die rote Färbung in die violette über, umgekehrt lässt sich die violette durch Zusatz von Natriumsalizylat in die rote zurückverwandeln.

A. Desmoulières ⁵⁾ stellte Versuche über das von Schneegans und Gerock ⁶⁾ angegebene Verfahren zum Nachweis von Salizylsäure in Salizylsäuremethylester an. Es zeigte sich, dass beim Schütteln einer mit Eisenchlorid gefärbten wässrigen Lösung von Salizylsäuremethylester mit Chloroform, Äther, Petroläther und Benzol der Ester vollständig in diese übergeht und das Eisenchlorid im wässrigen Teil zurückbleibt. Ebenso verhält sich Hydrosalizylsäure, während im Gegensatz hierzu die Eisenverbindung der Salizylsäure bei der Ausschüttelung beständig ist und im Wasser gelöst bleibt.

S.-Harvey ⁷⁾ empfiehlt beim Salizylsäurenachweis, sich statt des Eisenchlorids, einer Lösung von Eisenammoniakalaun zu bedienen. Die entstehende Färbung ist reiner, stärker und bleibt länger bestehen

¹⁾ Zusammensetzung und Verdaulichkeit der Futtermittel. 2. Aufl.

²⁾ Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel. 4. Aufl.

³⁾ Aschen-Analysen von land- und forstwirtschaftlichen Produkten, Fabrik-Abfällen und wildwachsenden Pflanzen.

⁴⁾ Archiv. d. Pharmazie **242**, 563.

⁵⁾ Ann. d. chimie analytique **8**, 85; durch Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- und Genussmittel **7**, 316.

⁶⁾ Vergl. diese Zeitschrift **31**, 460; **32**, 363.

⁷⁾ The Analyst **28**, 2.

und die Reaktion ist weit empfindlicher. Sie ist noch bei einer Konzentration der Salizylsäure von 0,3 *mg* in 1 *l* sichtbar. Der Verfasser benutzt eine 1-prozentige, mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Reagens. F. T. Harry und W. R. Mummery¹⁾ fanden Eisenalaun nicht besser geeignet als Eisenchlorid.

Bei dem üblichen Wege der Untersuchung von Nahrungsmitteln auf Salizylsäure durch Ausschütteln mit geeigneten Lösungsmitteln und Prüfung des Verdampfungsrückstandes der Ausschüttelung mittels Eisenchlorids erwachsen zuweilen dadurch Schwierigkeiten, dass Substanzen in die Ausschüttelung mit übergehen, welche die Reaktion verdecken. Zu derartigen störenden Substanzen gehört auch die Milchsäure. F. Gorni²⁾ stellte Versuche darüber an, ob dieselbe etwa bei der Untersuchung des Weines störend wirkt. Er fand, dass Äther aus Wein schon merkliche Mengen Milchsäure aufnimmt, dass in Petroläther hingegen gar keine und in eine Mischung gleicher Teile Äther und Petroläther nur unerhebliche Mengen Milchsäure übergehen. Bei Verwendung von Äther lässt sich bei Gegenwart von 0,065 *g* Milchsäure in 100 *cc* 1 *mg* Salizylsäure durch Eisenchlorid nicht mehr nachweisen, 0,5 *mg* Salizylsäure sind bei Gegenwart von 0,036 und 0,1 *mg* bei Gegenwart von 0,008 *g* Milchsäure in 100 *cc* nicht mehr erkennbar, indem an Stelle der Violett färbung nur eine Gelbfärbung auftritt. In diesen Fällen muss man den mit Eisenchlorid geprüften Rückstand mit Wasser aufnehmen, ansäuern und noch einmal ausschütteln. Benutzt man hingegen die übliche Mischung von Äther und Petroläther³⁾, so kann man noch 0,3 *mg* Salizylsäure in 100 *cc* 3- bis 4-prozentiger Milchsäure nachweisen.

Nach W. L. Dubois⁴⁾ ist bei der Untersuchung von Tomatenkonserven weder Petroläther noch Äther ohne weiteres als Extraktionsmittel brauchbar. Der Verfasser arbeitete vielmehr folgendes Verfahren aus. 50 *g* Tomatenkonserve werden mit 50 *cc* Wasser in einen Messkolben von 200 *cc* Inhalt gebracht, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit 15 *cc* 10-prozentiger Kalkmilch versetzt. Dann füllt man zur

1) The Analyst **30**, 124.

2) Boll. chim. farm. **44**, 409; durch Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **12**, 374.

3) Ich bemerke bei dieser Gelegenheit, dass H. Taffe, Bull. de la société chimique de Paris. [3 sér.] **27**, 701, die Priorität der Einführung dieser Mischung beansprucht

4) Journ. of the American chemical society **28**, 1616.

Marke auf, filtriert, säuert einen aliquoten Anteil des Filtrates (150—160 cc) mit Salzsäure an und schüttelt denselben viermal mit je 75 bis 100 cc Äther aus. Die vereinigten Ätherauszüge wäscht man zweimal mit je 25 cc Wasser, destilliert alsdann den Äther langsam ab und lässt die letzten 20 bis 25 cc freiwillig verdunsten. Den Rückstand nimmt man mit warmem Wasser auf und prüft die Lösung mit 2-prozentiger Eisenalaunlösung auf Salizylsäure, bezw. ermittelt die letztere quantitativ durch kolorimetrischen Vergleich.

Als das beste Mittel, aus wässrigen oder alkoholischen Lösungen Salizylsäure frei von störenden Beimengungen zu isolieren, bezeichnet D. Vitali¹⁾ das Toluol. Von Wein werden 10 cc entgeistet und mit 40 cc Toluol geschüttelt; das Toluol wird filtriert und mit 1 cc sehr verdünnter Eisenchloridlösung versetzt. Man kann auf diese Weise Salizylsäure noch in sehr geringen Mengen neben Gerbsäure, Zitronen-, Milch- und Weinsäure nachweisen. Tomatenkonserven säuert man mit einigen Tropfen Salzsäure an, verdampft zur Sirupkonsistenz, zieht mit absolutem Alkohol aus und verdampft diesen Auszug. Den Rückstand nimmt man mit wenig Wasser auf, filtriert, schüttelt das Filtrat mit Toluol und die Toluollösung mit einigen Kubikzentimetern sehr verdünnter Eisenchloridlösung.

Bei dem Verfahren von Spica²⁾ zum Nachweis der Salizylsäure entsteht durch die Einwirkung der Salpetersäure, wie C. Montanari³⁾ angibt, nicht Pikrinsäure, sondern es bilden sich Nitrosalizylsäuren.⁴⁾ Dieselben färben sich mit Eisenchlorid intensiv rot. Erst bei längerem Kochen mit überschüssiger Salpetersäure liefert Salizylsäure Pikrinsäure.

H. Pellet⁵⁾ hat die von Hefelmann⁶⁾ und anderen zum qualitativen Nachweis benutzte Flüchtigkeit der Salizylsäure mit Wasserdämpfen zu quantitativen Bestimmungen verwendet.

1) Boll. chim. farm. **45**, 701; durch Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **15**, 116.

2) Vergl. diese Zeitschrift **35**, 388.

3) Le stazioni speriment. agrar. italian. **37**, 15; durch Zeitschr. f. Unters. der Nahrungs- und Genussmittel **9**, 628.

4) Vergl. die hiermit übereinstimmenden älteren Angaben von H. Hübner, Liebig's Annalen der Chemie **195**, 6.

5) Annal. chim. analyt. **6**, 364; durch Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel **5**, 684.

6) Vergl. diese Zeitschrift **38**, 720.

Er fand, dass die Grenzkonzentration, bei welcher eine Flüssigkeit noch salizylsäurehaltigen Dampf liefert, bei 70 mg in 1 Liter liegt. Man erhitzt 20 cc der zu prüfenden Flüssigkeit in einem Kölbchen von 50 cc Inhalt zum Kochen. In den entweichenden Dampf hält man einen kalten Glasstab und bringt den daran kondensierten Tropfen mit einem Tropfen 0,02 bis 0,03-prozentiger Eisenchloridlösung zur Reaktion. Sobald sich die Salizylsäurereaktion zeigt, enthält der Rückstand im Kolben 70 mg Salizylsäure im Liter. Konzentriertere Lösungen sind entsprechend zu verdünnen, Wein ist auszuschütteln, die ausgeschüttelte Salizylsäure mit Wasser aufzunehmen und in dieser Lösung dem Versuch zu unterwerfen.

Bei dem Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Salizylsäure von Fr. Freyer¹⁾, das auch von W. Fresenius und L. Grünhut²⁾ empfohlen wurde, sollen nach G. Bonamartini³⁾ keine einheitlichen Reaktionsprodukte entstehen. Es sollen sich vielmehr Gemische von Tetra- und Tri-, und unter Umständen von Mono- und Dibromsalizylsäure bilden.⁴⁾ Eignete sich sonach die Fällung mit Brom nicht zur quantitativen Bestimmung der Salizylsäure, so behielte sie nach Bonamartini doch Wert als ein gutes Hilfsmittel zur Trennung der Salizylsäure von Saccharin. W. von Genersich⁵⁾ hingegen erhielt nach Freyer's Verfahren befriedigende Resultate.

Über die Konservierung der Fruchtsäfte mittels Salizylsäure haben F. W. Dafert und Br. Haas⁶⁾ Versuche im grossen angestellt. Es zeigte sich, dass zur Konservierung von Himbeersaft pro Hektoliter mindestens 50 g Salizylsäure oder, an deren Stelle, 14 l 95-grädiger Sprit erforderlich sind. Ob die Salizylsäure in diesen Mengen gesundheitsschädlich wirken kann, das zu entscheiden, liegt ausserhalb der Zuständigkeit der Verfasser. Eine Steigerung des

1) Vergl. diese Zeitschrift **38**, 298; **41**, 316.

2) Diese Zeitschrift **38**, 298.

3) Revue internationale des falsifications **19**, 39; durch Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **14**, 312.

4) Diesen Angaben widerspricht die ausdrückliche Mitteilung von R. Benedikt (Liebig's Annalen der Chemie **199**, 135), dass aus Brom und Salizylsäure Tribromphenolbrom „frei von allen Beimengungen“ erhalten wird. Auch hat, ausser Freyer und W. Fresenius und mir, bereits M. H. Elion (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, Referate 70) die fragliche Reaktion erfolgreich zu quantitativen Bestimmungen benutzt, wenn auch in anderer Ausführungsform, als sie Freyer dann vorschlug. L. G.

5) Zeitschr. f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **16**, 220.

6) Archiv für Chemie und Mikroskopie 1908, Nr. 1.

Gewichtes der Ware oder eine Verdeckung einer geringeren Qualität derselben ist mit der Konservierung mit Salizylsäure nicht verbunden. In wirtschaftlicher Beziehung endlich ist anzuführen, dass die Konservierung mittels Salizylsäure pro Hektoliter Saft 15 Pfennige, mittels Spirit 17 bis 25 Mk. kostet, und dass ein Verbot der Salizylsäure eine wesentliche Umgestaltung der Organisation der Fruchtsaftgewinnungsindustrie, insbesondere eine Zentralisierung zu wenigen Grossbetrieben und Verbindung mit einem anderen Gewerbe, voraussetzen müsse. Unter diesen Umständen empfehlen die Verfasser, falls ein Verbot in Aussicht genommen werden sollte, zuvor die Schaffung eines zeitlich ausreichend weit bemessenen Übergangstadiums, während dessen salizylierter, sonst naturreiner Saft unter der Bezeichnung «konservierter natürlicher Himbeersaft» (im Gegensatz zu «echtem Himbeersaft» und «künstlichem Himbeersaft») zugelassen wird.

Auch über die Frage der Zulässigkeit der Salizylsäure vom ärztlichen Standpunkte aus, sind neuerdings einige wichtige Gutachten erschienen. Der österreichische oberste Sanitätsrat¹⁾ erklärt die Konservierung von Nahrungs- und Genussmitteln, insbesondere auch von Fruchtsäften, mit Salizylsäure aus sanitären Gründen für unzulässig. Ein Gutachten des Medizinal-Komitees an der Universität Würzburg²⁾ weist darauf hin, dass alle zuständigen Stellen in den letzten Jahren die Verwendung von Salizylsäure zur Konservierung von Nahrungsmitteln als unzulässig bezeichnet haben. Das Medizinalkomitee schliesst sich dieser Begutachtung an. Wenn auch eine Schadenwirkung kleiner Gaben von Salizylsäure für den vollständig gesunden Menschen wahrscheinlich gar nicht besteht, ist andererseits eine solche Wirkung bei Menschen, die sehr an Nierenstörungen leiden, zweifellos vorhanden, und eine unkontrollierte Freigabe der Salizylsäure würde für solche Individuen gelegentlich zu schweren Schädigungen führen können. Nach der Ansicht des Kollegiums können haltbare Fruchtsäfte auch ohne Konservierungsmittel hergestellt werden; ein Verbot der letzteren garantiert die Produktion besserer und reiner Präparate.

H. W. Wiley³⁾ hat eine Reihe physiologischer Versuche angestellt. Die klinische Beobachtung der Versuchspersonen liess in einigen Fällen,

1) Zeitschr. f. öffentliche Chemie **11**, 104.

2) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **9**, 627.

3) U. S. Department of Agriculture, Bur. of Chemistry, Bull. **84**, II. Teil; durch Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **13**, 297.

wahrscheinlich der Mehrzahl aller Fälle, ungünstige Anzeichen nach Salizylsäuregaben erkennen. In Nahrungsmitteln verabreicht, wirkt die Salizylsäure anfangs anregend auf die Verdauung, bald aber verliert sie diese Eigenschaft und wird, infolge ihrer Neigung, einen schnelleren Zerfall der Körpergewebe zu begünstigen, schädigend. Die Salizylsäure übt also, selbst in kleinen Mengen der Nahrung als Konservierungsmittel zugesetzt, eine die Gesundheit und Stoffwechselfätigkeit des Körpers herabsetzende Wirkung aus. Andererseits liegt keine Notwendigkeit zu ihrer Anwendung vor, und die unterschiedslose Benutzung würde zur Nachlässigkeit bezüglich der angewendeten Mengen führen, die die Gefahr noch vergrössern müsste.

Die königlich preussische wissenschaftliche Deputation für das Medizinalwesen hatte bereits unter dem 17. Februar 1904 ein Gutachten ¹⁾ erstattet, in dem sie mit Salizylsäure versetzte Fruchtsäfte für verfälscht erklärt, denn eine Verfälschung eines Nahrungs- und Genussmittels sei dann gegeben, wenn die ursprüngliche Ware durch Zusetzen eines Stoffes eine äusserlich nicht erkennbare Verschlechterung erfahren hat. In einem neueren Gutachten vom 7. Januar 1908 ²⁾ führt dieselbe Deputation aus, dass die in medizinischer Beziehung seitdem festgestellten Tatsachen keinen Anlass geben, das frühere Urteil zu verändern, abzuschwächen oder aufzuheben. Die Salizylsäure ist weder für die Konservierung unentbehrlich, noch hat sie für den Konsumenten Vorteil; ihre Bevorzugung durch den Fabrikanten ist vielleicht hauptsächlich durch ihre Billigkeit bedingt. Andererseits ermöglicht ihre Benutzung die Verwendung von verdorbenen Früchten und von Nachpresse; sie verleitet vielleicht auch zur Verminderung des Zuckergehaltes der Waren, weil sie den Zucker in seinen entwickelungshemmenden Eigenschaften zu vertreten vermag. Dabei schliesst ihre Gegenwart auf der anderen Seite innere Veränderungen der Nahrungsmittel nicht sicher aus. Die Deputation kommt deshalb wieder zu dem Schluss, »dass wegen der inneren Veränderungen, die sich in salizylierten Säften vollziehen, der Begriff ‚Verfälschung‘ voll berechtigt erscheint.« Auch unter der Voraussetzung der Deklaration kann sich die Deputation nicht für eine Freigabe der Salizylsäure entscheiden.

1) Vergl. diese Zeitschrift 45, 366.

2) Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 15, 440.