Eine zweckmäßige Abänderung der sogenannten Mohler'schen Reaktion auf Benzoesäure.

Von

Dr. J. Großfeld, Recklinghausen.

[Eingegangen am 17. Juli 1915.]

Der Nachweis der Benzoesäure durch Überführung in charakteristisch gefärbtes amidonitro- oder diamidobenzoesaures Ammonium, zuerst von E. Mohler¹⁾ vorgeschlagen, gelingt in der von von der Heide und Jacob²⁾ verbesserten Ausführungsform mit guter Genauigkeit und Sicherheit.

Von der Heide und Jacob vermeiden bei der Nitrierung der Benzoesäure die von Mohler vorgeschriebene Erhitzung auf 240°, da diese zu Benzoesäureverlusten führt; sie bringen die wässrige, schwach alkalische Benzoatlösung in einem Reagensglase zur Trockne und erhitzen nach Zusatz von 5—10 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und einer Federmesserspitze voll Kaliumnitrat 10 Minuten auf 120—130°, verdünnen nach dem Erkalten mit Wasser und machen ammoniakalisch. Nach Aufkochen zur Zerstörung von Ammoniumnitrit und abermaligem Erkalten tritt sodann bei Überschiebung mit Schwefelammonium ein rotbrauner Ring auf, der beim Schütteln in eine rotbraune Färbung der gesamten Flüssigkeit übergeht, die durch Kochen zum Verschwinden gebracht werden kann.

Lästig bei dieser Arbeitsvorschrift ist jedoch das Erhitzen bei 120—130° im Glycerinbade, das bei sonstigen nahrungsmittelchemischen Arbeiten weniger Verwendung findet. Wie schon von der Heide und Jacob selbst angeben, läßt es sich auch durch 20 Minuten langes Erhitzen im Wasserbade ersetzen. In der Tat ergaben eigene, an diese Bemerkung anschließende Versuche zunächst, daß so eine gleich intensive Färbung entstand, wie bei höherer Temperatur, wenn die Nitrierung bei Gegenwart einer etwas größeren Menge Schwefelsäure (etwa 1 ccm) vorgenommen wurde.

Weiterhin ist die Reduktion der Dinitrobenzoesäure durch Schwefelammonium weniger vorteilhaft, da dieses einmal durch seine eigene Färbung — außer nach ganz frischer Bereitung — schwache Rot- oder Braunfärbungen verdecken oder doch in ihrer Nüance verändern kann, dann aber besonders mit Spuren von Verunreinigungen, wie sie den gebräuchlichen Reagenzien oder Geräten mitunter anhaften oder auch im Laufe der Untersuchung sich der schließlich erhaltenen Benzoesäure beimischen können (z. B. Eisenverbindungen), störende Färbungen gibt. Es schien daher zweckmäßig, das Schwefelammonium durch ein anderes Reduktionsmittel, das jene Nachteile nicht besitzt, zu ersetzen. Ein solches fand sich in einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin in Wasser. Fügt man diese in der Kälte zu der ammoniakalischen Dinitrobenzoesäurelösung, so geht die Gelbfärbung in charakteristischer Weise in der Kälte sehr langsam, schneller beim Erwärmen in schönes Rot über. Ammoniaküberschuß und höhere Temperatur wirken beschleunigend auf die Reaktion, doch tritt erst nachträglich in der Kälte der Höhepunkt der Farbintensität ein. Die Rotfärbung stimmt qualitativ fast vollkommen mit der Färbung überein, die durch Ferrisalze in Rhodan-

¹⁾ Bull. Soc. Chim. 1890 (3), 3, 414; Zeitschr. f. analyt. Chem. 1897, 36, 202.

²⁾ Diese Zeitschrift 1910, 19, 142.

salzlösungen entsteht; die Empfindlichkeit der Reaktion ist so hoch, daß selbst noch Benzoesäuremengen unter 0,1 mg deutlich erkannt werden können.

Nach Anstellung mehrerer Versuche erwies sich des näheren folgender Arbeitsgang als empfehlenswert:

Die durch Ätherausschüttelung oder mit einem ähnlich wirkenden Lösungsmittel gewonnene Benzoesäurelösung oder der alkalische Benzoatauszug wird in einem Reagensglase zur Trockne gebracht, dann mit 0,1 g Kaliumnitrat und 1 ccm konc. Schwefelsäure 20 Minuten im siedenden Wasserbade erhitzt, abgekühlt und mit 2 ccm Wasser versetzt. Nach abermaligem Abkühlen wird mit 10 ccm etwa 15%igem Ammoniak stark ammoniakalisch gemacht und mit 2 ccm einer Lösung von 2 g Hydroxylaminchlorhydrat in 100 ccm Wasser gemischt. Bei Gegenwart von Benzoesäure tritt alsdann je nach der vorhandenen Benzoesäuremenge langsamer oder schneller meist schon in der Kälte schwache Rotfärbung ein, die durch Eintauchen des Glases in heißes Wasser beschleunigt wird, während man die Intensität der Färbung durch darauffolgendes Eintauchen des Röhrchens in kaltes Wasser auf ihren höchsten Grad bringt.

Die Stärke der Reaktion kann durch Versetzen einer etwa 2%igen Rhodankalium- oder Rhodanammoniumlösung mit einer Eisenlösung bekannten Gehaltes leicht kolorimetrisch bestimmt werden. Vorteilhaft wird eine Eisenaunlösung, von der 1 ccm = 0,1 mg Fe_2O_3 entspricht (0,860 g Ammoniumeisenaun in 1 l Wasser gelöst und mit wenig Salzsäure angesäuert), verwendet. Natürlich ist bei der kolorimetrischen Vergleichung dafür Sorge zu tragen, daß die zu vergleichenden Flüssigkeitssäulen in bezug auf Höhe und Dicke etwa gleiche Dimensionen besitzen. So wurden beispielsweise folgende Werte gefunden:

Angewandte Benzoesäure	Intensität der Färbung, entsprechend	
mg	ccm Eisenlösung	mg Fe_2O_3
0,1	0,06	0,006
0,5	0,27	0,027
1,0	0,48	0,048
2,0	0,60	0,060
3,0	0,80	0,080
5,0	1,10	0,110
8,0	1,85	0,185
10,0	2,00	0,200
12,0	2,45	0,245
20,0	4,30	0,430

Diese Werte entsprechen einer Ablesung in der Richtung der Längsachse des Reagensröhrchens; bei Beobachtungen quer durch das Röhrchen ergaben sich etwas höhere Zahlen für Fe_2O_3 .

Die ungefähre Benzoesäuremenge läßt sich also auf die angegebene Weise bestimmen. Doch ist die Genauigkeit dieser Methode insoweit etwas beschränkt, als die Reaktion nicht immer in der gleichen Stärke verläuft, auch bei genauer Einhaltung der angegebenen Vorschrift; wodurch diese Abweichungen, die über die Grenze der Beobachtungsfehler hinausgehen, bedingt sind, wurde nicht aufgeklärt, vielleicht ist ein geringer Wassergehalt der Nitrierschwefelsäure von Bedeutung.

Um den Einfluß der Nitrierungsdauer auf den Ausfall der Reaktion zu ermitteln, wurden folgende Versuche gemacht. Verwendet wurden je 1,0 mg Benzoesäure.

Nitrierungsdauer:	1	5	10	20	30	60 Minuten
Stärke der Färbung	Nicht erkennbar	Eben erkennbar	deutlich	deutlich	deutlich	deutlich
entsprechend mg Fe_2O_3	0	0,016	0,039	0,048	0,046	0,025

Es bringt also in der Tat ein 20 Minuten langes Erhitzen im Wasserbade die stärkste Reaktion hervor. Bereits nach 5 Minuten ist wahrnehmbare Nitrierung eingetreten und in 10 Minuten ist der weitgrößte Teil nitriert; für qualitative Zwecke ist also auch, wenn es nicht auf den Nachweis äußerst geringer Benzoesäuremengen ankommt, ein Erhitzen von 10 Minuten schon ausreichend.

Von weiterem Interesse war das Verhalten der Reaktion gegen Zimtsäure, Salicylsäure, Phenolphthalein und Benzol, die im Anschlusse hieran untersucht wurden.

Es ergab sich, daß die Zimtsäure, auf die angegebene Weise behandelt, eine fast gleich intensive aber doch wesentlich verschiedene Färbung liefert. Während bei Benzoesäure sich der Farbton als schönes Rot durch Rhodaneisen von bestimmter Konzentration wiedergeben läßt, fällt er bei Zimtsäure mehr bräunlich, in dicker Schicht in der Aufsicht mit einem Stich ins Violette, etwa an Rotwein erinnernd, aus. Jedenfalls ist eine Verwechslung nicht leicht möglich, wenn auch Benzoesäure neben Zimtsäure durch diese Färbung verdeckt werden kann.

Benzol lieferte gleichfalls eine ähnliche braunrote Färbung wie Zimtsäure, es muß also, falls es als Lösungsmittel der Benzoesäure gedient hat, vor der Prüfung sorgfältig durch Erwärmen und Abblasen entfernt werden.

Im Gegensatz hierzu entstand mit Phenolphthalein und Salicylsäure beim Ammoniakalischmachen nur eine geringe rotstichige Gelbfärbung, die durch Hydroxylamin nicht verändert wurde. Wegen dieser Beständigkeit gegen letzteres Reagens können also diese Körper zu Verwechslung mit Benzoesäure keinen Anlaß geben. Die Rötung ist zudem so gering, daß sie nur sehr geringen Benzoesäuremengen entsprechen würde.

Wurde bei den gleichen Versuchen an Stelle des Hydroxylamins mit Schwefelammonium reduziert, so ergaben sich bemerkenswerte Unterschiede: Einmal trat der Farbumschlag nicht erst allmählich, sondern sofort nach Zusatz des Reagenzes ein; dann war starke Rotbraunfärbung auch bei den Versuchen mit Phenolphthalein und Salicylsäure zu beobachten. Bei Zimtsäure entstand allerdings auch ein dunklerer Farbton als bei Benzoesäure, doch war der Unterschied weniger scharf, als wenn mit Hydroxylamin reduziert wurde. Benzol lieferte eine anfangs intensive Violettffärbung, die jedoch bald in Braun übergang. Überhaupt war die Haltbarkeit und Reinheit der mit Schwefelammonium hergestellten Färbungen geringer als nach dem neuen Verfahren.

Mit Rücksicht auf diese Ergebnisse kann somit die vorgeschlagene neue Ausführungsform der sogenannten Mohler'schen Reaktion als wesentliche Verbesserung angesehen werden.