IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Zur quantitativen Bestimmung der Benzoëssäure in Preisselbeeren benutzte Ed. Polenske¹⁾ folgendes Verfahren, das auch auf andere Pflanzenstoffe angewendet werden kann. 50 g der zu einem Brei zerquetschten oder zerriebenen Substanz werden in einem Kolben von 500 ccm Inhalt mit 300 ccm 96-grädigem Alkohol gemischt. Nach Verbindung des Kolbens mit einem Kühlrohr wird das Gemisch unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbade bei etwa 70° 1 Stunde lang erhitzt. Darauf wird das auf etwa 40° abgekühlte Gemisch mit starker Natronlauge (1 + 2) alkalisch gemacht und dann mit noch so viel Lauge versetzt, bis sich ein grüner Farbenumschlag zeigt, wobei sich die Flüssigkeit aufhellt. Hierauf wird das auf 15° abgekühlte Gemisch mittels einer Wasserstrahlpumpen durch eine Witt'sche Platte filtriert und der auf der Platte zusammengepresste Rückstand fünfmal mit je 20 ccm 90-grädigem Alkohol ausgelaugt. Das alkalische klare Filtrat wird zuerst durch Destillation und dann durch Verdunsten in einer Schale auf dem Wasserbad vom Alkohol befreit. Der noch warme Rückstand, dessen Volum etwa 40 ccm beträgt, wird hierauf mit verdünnter Schwefelsäure (1 + 3) stark angesäuert und noch warm durch ein genetztes Filter in einen Schüttelzylinder von 300 ccm Inhalt filtriert. Schale und Filter werden alsdann mit angesäuertem warmem Wasser so lange gewaschen, bis das letzte Filtrat farblos abfließt. Das etwa 50 ccm betragende Filtrat wird zuerst mit 50 ccm Äther 1 Minute lang und dann nach Zusatz von 50 ccm Petroläther mindestens eben so lange kräftig durchgeschüttelt. Nach Scheidung der Phasen, trennt man das Äther-Petroläthergemisch ab und entzieht ihm durch Ausschütteln mit 10 ccm 5-prozentiger Natronlauge die Benzoëssäure. Mit der von der benzoëthaltigen Lauge sich abscheidenden Äther-Petroläthermischung werden alsdann noch vier weitere Ausschüttelungen der sauren Flüssigkeit ausgeführt; mit den so erhaltenen Ausschüttelungen wird unter Anwendung derselben Lauge in gleicher Weise wie vorher verfahren.

¹⁾ Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte 38, 150.

Die wässrige, alkalische, benzoathaltige Lauge nebst Waschwasser gibt man in eine Porzellanschale. Man erwärmt auf dem Wasserbade und setzt tropfenweise gesättigte Permanganatlösung zu, bis die Rotfärbung einige Minuten bestehen bleibt. Dann entfernt man den Permanganatüberschuss durch tropfenweisen Zusatz einer gesättigten Natriumsulfitlösung, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und bringt den ausgeschiedenen Braunstein durch weiteren vorsichtigen Zusatz von Natriumsulfitlösung gerade in Lösung. Der klaren farblosen Flüssigkeit wird nach dem Erkalten die Benzoësäure durch viermaliges Ausschütteln mit je 15 *ccm* Äther entzogen.

Die vereinigten Ätherauszüge filtriert man nach halbstündigem Absetzenlassen durch einen in das Trichterrohr eingeschobenen, etwa 2 *cm* langen, entfetteten und trockenen Wattestopfen in ein Destillierkölbchen. Nach dem Abdestillieren des Äthers aus einem warmen Wasserbade bringt man den in etwa 8—10 *ccm* Äther gelösten Rückstand unter Zusatz einiger Stäubchen Bimssteinpulver in ein Reagensglas von etwa 16 *cm* Länge und 1,5 *cm* lichter Weite und destilliert den Äther aus dem warmen Wasserbade ab. Der trockene Rückstand wird zuerst mit 2 *g* trockenem, gereinigtem Seesand bedeckt, darauf durch eine etwa 12—13 *cm* tief eingeschobene Scheibe Filtrierpapier von dem oberen, rein gebliebenen Teile des Reagensglases getrennt und dann sublimiert. Als Heizbad für die Sublimation verwendet man ein 7 *cm* hohes und 3,5 *cm* weites Wägegläschen, das 4 *cm* hoch mit Paraffinöl gefüllt ist. Die Öffnung des Glases bedeckt man mit einer Scheibe von Kartenpappe, in der sich zwei passende Öffnungen für das Reagensglas und das Thermometer befinden. Dieses Paraffinbad stellt man auf ein Drahtnetz mit Asbesteinlage; dann wird das mit einem Uhrglas bedeckte Reagensglas senkrecht etwa 4 *cm* tief in das Paraffinöl eingehängt und durch 4 Stunden langes Erhitzen des Paraffinbades auf 180—190° die Sublimation der Benzoësäure bewerkstelligt.

Nach Beendigung der Sublimation befindet sich das farblose, kristallinische Sublimat unmittelbar oberhalb der Pappscheibe an den Wandungen des Reagensglases. Das aussen gesäuberte Reagensglas wird etwa 1 *cm* unterhalb des Sublimatansatzes mit einem scharfen Feilstrich versehen und der untere Teil des Glases mit einem glühenden Glasstabe abgesprengt. Nachdem das Gewicht der Röhre mit dem Sublimat festgestellt worden ist, werden die Kristalle in neutralem Alkohol gelöst. Diese Lösung wird unter Verwendung von Phenol-

phtalein als Indikator mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Natronlauge titriert. 1 *ccm* der Lauge entspricht 0,0122 *g* Benzoësäure.

Das Sublimat besteht aus farblosen, federförmigen Kristallen vom Schmelzpunkt 121 ° C; die neutrale wässrige Lösung des Sublimats gibt mit Ferrichloridlösung die bekannte charakteristische Reaktion.

C. Griebel¹⁾ hatte gefunden, dass sowohl die Preisselbeere, als auch die Moosbeere und die Kranbeere Benzoësäure nicht nur in freiem Zustande, sondern auch gebunden in Form eines Glykosides enthalten. Die freie Benzoësäure bestimmte er durch Destillation von 50 *g* zerquetschten Beeren im Wasserdampfstrom und viermaliges Ausschütteln des Destillates mit Äther-Petroläther. Macht man dann den Destillationsrückstand nach dem Erkalten mit Natronlauge alkalisch und säuert nach 15 Minuten mit Phosphorsäure wieder an, so kann man nunmehr aus ihm auf dem gleichen Wege der Destillation und Ausschüttlung die gebundene Benzoësäure erhalten. Der Gehalt an freier Benzoësäure betrug in den untersuchten Preisselbeeren 0,054—0,144 ‰, bei den Moos- und Kranbeeren dagegen nur 0,011—0,041 ‰. Gesamtbenzoësäure wurde gefunden bei den Preisselbeeren 0,088—0,224 ‰, bei den beiden anderen Früchten 0,021—0,061 ‰.

Polenske hatte nach seinem zuvor beschriebenen Verfahren, das nach ihm etwas höhere Ergebnisse liefert als das Griebel'sche, in Preisselbeeren 0,089—0,206 ‰, in Preisselbeerkompott 0,059—0,138 ‰ Benzoësäure gefunden.

Bestimmung des Eisens im Wasser. O. Mayer²⁾ beschreibt zwei auf der Rhodanidreaktion beruhende kolorimetrische Verfahren. Bei dem ersten werden 0,1 bis 1 *l* Wasser in einer reinen, am besten mittels Ablauftrichters nach V. Meyer bedeckten Porzellanschale unter Zusatz von Bromsalzsäure zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit je 5 *ccm* Salzsäure (1 + 4) und 10-prozentiger Ammonium- oder Kaliumrhodanidlösung versetzt und, je nach dem Eisengehalt, mit destilliertem Wasser zu einem Gesamtvolum von 20 bis 100 *ccm* ergänzt. In eine zweite, gleich grosse Schale lässt man zu 5 *ccm* Salzsäure und 5 *ccm* Rhodanidlösung, nötigenfalls nach Verdünnen mit destilliertem Wasser, so lange aus einer Bürette Ferrisalzlösung tropfenweise zufließen, bis annähernde Farbengleichheit erreicht ist. Dann bringt man diese Flüssigkeit auf

¹⁾ Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel 19, 241.

²⁾ Chemiker-Zeitung 36, 552.