Über den Nachweis und die Bestimmung von Salicylsäure in Fruchtsäften.

Von

W. Heintz und R. Limprich.

Mitteilung aus dem Nahrungsmitteluntersuchungsamt Insterburg. (Leiter: Dr. W. Zielstorff.)

[Eingegangen am 30. März 1913].

Die Verwendung der Salicylsäure zur Konservierung von Nahrungs- und Genußmitteln ist von H. Kolbe¹⁾ schon im Jahre 1874 empfohlen worden. Seitdem hat die Salicylsäure besonders als Konservierungsmittel von Fruchtsäften große Bedeutung erlangt. Wenn sie auch in neuerer Zeit in den größeren Fruchtsaftpressereien durch andere Konservierungsmittel, wie Ameisensäure u. a., verdrängt worden ist, so wird sie doch noch in den Kleinbetrieben wegen ihrer hohen Konservierungskraft und ihrer bequemen Verwendbarkeit häufig benutzt.

Die Frage, ob zur Herstellung von haltbaren Fruchtsäften und deren Zubereitungen (Sirupe) Konservierungsmittel nötig sind, ist u. E. von vornherein zu verneinen. Bei einer sachgemäßen Gewinnung und Aufbewahrung der Fruchtsäfte sind diese in keiner Weise dem Verderben ausgesetzt. Durch die sachgemäße Weiterverarbeitung zu Sirup wird dann ohne weiteres durch den hohen Zuckergehalt eine unbegrenzte Haltbarkeit ermöglicht. Freilich ist es einfacher und billiger, diese durch Zusatz von Salicylsäure und anderen sog. chemischen Konservierungsmitteln zu erzielen; jedoch sichert die Nichtverwendung dieser Mittel größere Sorgfalt und Sauberkeit bei der Herstellung der Säfte.

Zu erwähnen ist noch, daß die Salicylsäure geeignet ist, auf das Wohlbefinden und die Gesundheit des Menschen nachteilig einzuwirken. Während von ärztlicher Seite Salicylsäure als „gesundheitsschädigend“ bezeichnet wird, vertreten die Fruchtsaftpresser aus leicht zu erklärenden Gründen die entgegengesetzte Ansicht. Versuche sollen sogar ergeben haben, daß größere Mengen (bis zu 1 g täglich²⁾) keinerlei Störungen in dem Wohlbefinden verursacht haben. In neuerer Zeit hat H. Wiley³⁾ eingehende Versuche über die Einwirkung der Salicylsäure auf Verdauung und Gesundheit, insbesondere ihren Einfluß auf die Tätigkeit der Organe des Stoffwechsels und die Ausnutzung der Nahrung angestellt. Diese Versuche haben ergeben, daß Salicylsäure, als Konservierungsmittel selbst in geringen Mengen der Nahrung zugesetzt, eine die Gesundheit und die Stoffwechseltätigkeit des Körpers herabsetzende Wirkung ausübt. In diesem Sinne lauten auch die Gutachten der meisten medizinischen Kommissionen des In- und Auslandes. Es ist daher in allen neueren Sondergesetzen, die das Gebiet der Nahrungs- und Genußmittel betreffen (Fleischbeschau-gesetz, Weingesetz), die Salicylsäure auch unter den verbotenen Stoffen aufgeführt. Ein solches Verbot ist auch in den neuen „Festsetzungen über Lebensmittel“ vor-gesehen.

¹⁾ Schmidt, Pharm. Chemie, 4. Aufl. 2, 1, S. 1063.

²⁾ J. König, Chemie d. menschl. Nahrungs- u. Genußmittel 4. Aufl. 2, S. 460.

³⁾ U. S. Depart. of Agric. Bur. of Chemistry. Bull. 84, 2; diese Zeitschrift 1907, 13, 297.

Berücksichtigt man einerseits die Gesundheitsschädlichkeit und das Vorkommen der Salicylsäure in verschiedenen Früchten andererseits, so ist es für den Nahrungsmittelchemiker von besonderer Wichtigkeit, die Menge der zur Konservierung verwendeten Salicylsäure festzustellen. Von den z. Z. üblichen Methoden zur Bestimmung von Salicylsäure in Fruchtsäften kommen in erster Linie die colorimetrischen und titrimetrischen in Betracht. Inwieweit diese Methoden einwandfreie Ergebnisse liefern, soll später erörtert werden.

Vorerst sei im nachstehenden die Literatur, soweit sie uns zugänglich war, zusammengestellt.

Literatur.

Salicylsäure kommt in kleinen Mengen in vielen Früchten vor.

Nach H. Mastbaum¹⁾ findet sie sich, wenn auch in äußerst geringen Mengen, in fast allen Traubensorten und den daraus hergestellten Weinen, so besonders in spanischen Rotweinen. In drei Naturweinen soll dieselbe sogar schon in 50 ccm Wein nachgewiesen worden sein. Ebenso hat K. Windisch²⁾ in reinem Naturwein Salicylsäure gefunden.

In Himbeersäften hat K. Windisch³⁾ 1,1 mg und R. Hefelmann⁴⁾ 1 mg Salicylsäure im Liter festgestellt.

Erdbeeren enthielten nach L. Portes und A. Desmoulières⁵⁾ 1 mg Salicylsäure im kg, Erdbeersaft nach P. Süß⁶⁾ 2—3 mg und nach K. Windisch²⁾ 2,8 mg im Liter.

A. Desmoulières⁶⁾ fand in vier Sorten Kirschen 0,1—0,2 mg und in Vogelkirschen 0,21 mg in 1 kg. — S. Grimaldi⁷⁾ wies in Weichselkirschen 0,1—0,5 mg in 1 kg nach.

F. W. Traphagen und E. Burke⁸⁾ bestimmten die Salicylsäure durch Destillation und Ausschütteln des Destillats mit Äther; sie fanden in 1 kg:

	Johannisbeeren	Kirschen	Pflaumen	Holzäpfel	Trauben
Salicylsäure:	0,57	0,40	0,28	0,24	0,32 mg

Ferner wiesen sie Salicylsäure nach in Erdbeeren, Brombeeren, Himbeeren, Pfirsichen, Äpfeln, Apfelsinen, Tomaten, Blumenkohl und Bohnen.

Auch Utz⁹⁾ stellte in Erdbeeren und Himbeeren Salicylsäure fest.

Bei Tomatensäften fanden C. Formenti und A. Scipioti¹⁰⁾ in 1 kg bis zu 1 mg, selten bis zu 2 mg Salicylsäure.

In welcher Form die Salicylsäure in den Früchten vorkommt, steht noch nicht fest. Nach den verschiedenen Meinungen soll sie als freie Säure, als Ester und als Glykosid vorhanden sein. S. Grimaldi hält es für wahrscheinlich, daß sie durch ein Ferment aus einem Glykosid als Salicylsäuremethylester frei gemacht wird.

C. Neuberg¹¹⁾ weist auf die Möglichkeit der Entstehung aus Benzoesäure, die in Pflanzen sehr häufig und oft in größeren Mengen vorkommt, hin, da in einer mit Ferrisulfat

¹⁾ Chem.-Ztg. 1901, **25**, 465 u. 548; 1903, **27**, 829—831 und diese Zeitschrift 1904, **8**, 257.

²⁾ Diese Zeitschrift 1903, **6**, 447.

³⁾ Zeitschr. öffentl. Chem. 1897, **3**, 171.

⁴⁾ Annal. chim. analyt. 1901, **6**, 401—407; diese Zeitschrift 1902, **5**, 468.

⁵⁾ Chem.-Ztg. 1902, **26**, 963—964.

⁶⁾ Journ. Pharm. Chim. 1904 [6], **19**, 121—125.

⁷⁾ Staz. sperim. agrar. Ital. 1905, **38**, 618—621; diese Zeitschrift 1907, **13**, 92.

⁸⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 1903, **25**, 242—244; diese Zeitschrift 1904, **7**, 305 u. 1905, **10**, 429.

⁹⁾ Österr. Chem.-Ztg. 1903, **6**, 385—386; diese Zeitschrift 1905, **9**, 48.

¹⁰⁾ Diese Zeitschrift 1906, **12**, 283—295.

¹¹⁾ Biochem. Zeitschrift 1910, **27**, 271—272; diese Zeitschrift 1911, **21**, 304.

versetzten Benzoesäurelösung im Sonnenlicht eine allmähliche Umwandlung der Benzoesäure in Salicylsäure vor sich geht.

Bei dem bisherigen Verfahren zum qualitativen Nachweis der Salicylsäure handelt es sich zunächst immer darum, die Salicylsäure möglichst vollständig und frei von störenden Verunreinigungen (Säuren, Gerbstoffen, Farbstoffen u. a.) zu gewinnen, um dann mit ihr die Identitätsreaktionen anzustellen. Zur Abscheidung der Salicylsäure wird sowohl das Ausschütteln der angesäuerten Flüssigkeit mit Lösungsmitteln als auch die Destillation empfohlen. Als Lösungsmittel sind Äther, Petroläther, Toluol, Amylalkohol, Chloroform oder Gemische dieser vorgeschlagen.

Für den Nachweis in Wein haben an Stelle des Chloroforms, wie es in den alten „vereinbarten Untersuchungsmethoden“¹⁾ angegeben ist, Röse²⁾ und M. Ripper³⁾ Äther-Petroläther empfohlen, da diese Mischung weniger Gerbstoff lösen soll. Die neue amtliche Vorschrift schreibt ebenfalls Äther-Petroläther vor, empfiehlt jedoch eine wiederholte Ausschüttelung.

F. Gorni⁴⁾ ist für die Ausschüttelung mit einem Gemisch von Petroläther und Äther, da dieses nur 0,0024—0,0027 g Milchsäure löst, während reiner Äther 0,0324—0,0459 g davon aufnimmt. Montamari⁵⁾ versucht den Ätherrückstand durch nochmaliges Ausschütteln mit Äther zu reinigen. Vitali⁶⁾ empfiehlt Toluol, da dieses keine anderen Stoffe lösen soll. C. v. d. Heide und F. Jacob⁷⁾ kommen wieder auf Chloroform zurück. Vierhout⁸⁾ schüttelt erst mit Petroläther aus und gibt dann 96 %-igen Alkohol hinzu, um die Pektinstoffe zu fällen und eine etwaige Emulsion zu beseitigen. Die bereits in Petroläther gelöste Salicylsäure soll gelöst bleiben.

Schmitz-Dumont⁹⁾ verfährt nach der von Hilger für toxikologische Zwecke benutzten Extraktionsmethode, indem er mit Sand und Gips eintrocknet und mit Chloroform auszieht.

Andere wieder, wie Ducceschi¹⁰⁾ und F. T. Harry und W. R. Mummery¹¹⁾ fällen vor der Ausschüttelung, um Milchsäure, Gerbstoffe u. a. auszuschcheiden, mit Bleiessig oder wie W. L. Dubois¹²⁾ mit Kalkmilch. Um zu verhüten, daß bei der Fällung mit Bleiessig Salicylsäure mitgerissen wird, empfiehlt Th. v. Fellenberg¹³⁾ einen Zusatz von Natriumcitrat und gesättigter Kochsalzlösung.

Vor dem Ausschütteln mit Lösungsmitteln geben andere Forscher der Destillation, direkt oder im Wasserdampfstrom, den Vorzug, da auf diese Weise die Salicylsäure in reinerem Zustande erhalten werden kann; im Destillat wird dann die Salicylsäure nach dem Ausschütteln mit Äther nachgewiesen.

Zur Identifizierung der auf die eine oder andere Weise abgeschiedenen Säure sind die verschiedensten Reaktionen vorgeschlagen worden. Die empfindlichste, aber

¹⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 1884, **23**, 394.

²⁾ Arch. f. Hygiene 1886, **4**, 127; Zeitschr. analyt. Chem. 1886, **25**, 591.

³⁾ Zeitschr. angew. Chem. 1888, **2**, 348.

⁴⁾ Boll. Chim. Farm. 1905, **44**, 409—414; diese Zeitschrift 1906, **12**, 374.

⁵⁾ Chem.-Ztg. 1905, **29**, 512.

⁶⁾ Boll. Chim. Farm. 1906, **45**, 701—708; diese Zeitschrift 1908, **15**, 116.

⁷⁾ Diese Zeitschrift 1910, **19**, 137—153.

⁸⁾ Diese Zeitschrift 1911, **21**, 664—665.

⁹⁾ Chem.-Ztg. 1902, **26**, 1200.

¹⁰⁾ Arch. Farmacolog. speriment. 1905, **4**, 23.

¹¹⁾ Analyst 1905, **30**, 124—127; diese Zeitschrift 1906, **12**, 483.

¹²⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 1906, **28**, 1616—1619; diese Zeitschrift 1907, **13**, 656.

¹³⁾ Diese Zeitschrift 1910, **20**, 63—70.

nicht für Salicylsäure allein charakteristische Reaktion ist die Rotfärbung mit Millon's Reagens, die nach Juce¹⁾ noch bei einer Verdünnung von 1:10 000 000 auftreten soll.

Die brauchbarste Reaktion zum Nachweis der Salicylsäure ist wohl die bekannte Violettfärbung, die beim Hinzufügen einiger Tropfen Eisenchloridlösung zu der wässerigen oder alkoholischen Lösung der Salicylsäure auftritt. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist so groß, daß damit Salicylsäure noch in einer Verdünnung von 1:50 000²⁾ bzw. 1:64 000³⁾ nachweisbar sein soll. Allerdings wird die Empfindlichkeit durch Säuren und nach Frehse⁴⁾ auch durch Salze (Phosphate, Oxalate, Tartrate) sehr herabgemindert. Nach Pagliani⁵⁾ wird durch Mineralsäuren in nachfolgender Konzentration der Eintritt der Violettfärbung verhindert:

Schwefelsäure	Salpetersäure	Salzsäure
1:400	1:385	1:36

Die Konstitution des violetten Körpers steht noch nicht fest; doch soll es sich nach K. Hopfgärtner⁶⁾ um zwei verschiedene Verbindungen handeln.

Die Reaktion kann auch zur Unterscheidung von Salicylsäure, Salicylsäureester und Hydrosalicylsäure, die sich sämtlich mit Eisenchlorid violett färben, dienen (A. Desmoulières⁷⁾). Während die Eisenverbindung der Salicylsäure beim Schütteln mit Chloroform, Äther oder Petroläther beständig ist, werden die des Esters und der Hydrosalicylsäure zerstört und somit die Lösung entfärbt.

Es läßt sich die Salicylsäure aus ihren Lösungen in Chloroform, Äther oder Petroläther mit wässriger Eisenchloridlösung ausschütteln und so ohne Verdunstung des Lösungsmittels die Reaktion herbeiführen (C. v. d. Heide u. F. Jakob⁸⁾).

An Stelle des Eisenchlorids hat S. Harvey⁹⁾ Eisenalaun empfohlen; jedoch hat dessen Anwendung nach Harry und Mummery¹⁰⁾ keinen Vorteil.

Matteo Spica¹¹⁾ führt die Salicylsäure durch Erhitzen mit Salpetersäure in Pikrinsäure über und färbt diese auf einen Wollfaden auf. Nach Carlo Montamari¹²⁾ ist jedoch die Bildung von Nitrosalicylsäuren anzunehmen, die sich sämtlich mit Eisenchlorid rot färben; die Reaktion soll aber nicht sehr empfindlich sein.

H. C. Sherman und A. Grohs¹³⁾ empfehlen die Reaktion nach Jorissen: Zu der zu untersuchenden Lösung werden je 5 Tropfen 10%-iger Kaliumnitritlösung und 50%-iger Essigsäure, sowie ein Tropfen 10%-iger Kupfersulfatlösung gegeben und $\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die entstandene Violettfärbung bleibt nach dem Erkalten beständig.

Andere Reaktionen, wie die Bildung des Methylesters nach Curtmann¹⁴⁾, die Blau-

¹⁾ Fehling-Hell, Neues Handwörterbuch der Chemie 1898.

²⁾ Lewin, Lehrbuch der Toxikologie 1885, S. 240.

³⁾ Dollfuß, Journ. f. prakt. Chem. 1853, 60, 252.

⁴⁾ Vaubel, Die physikalischen und chemischen Methoden der quantitativen Bestimmung organischer Verbindungen 1902, 1, 365.

⁵⁾ Neubauer-Vogel, Harnanalyse.

⁶⁾ Monatsschr. f. Chem. 1908, 29, 689—712; diese Zeitschrift 1910, 20, 238.

⁷⁾ Annal. chim. analyt. 1903, 8, 85—87; diese Zeitschrift 1904, 7, 316.

⁸⁾ Diese Zeitschrift 1910, 19, 137—153.

⁹⁾ Analyst 1903, 28, 2; diese Zeitschrift 1903, 6, 1038.

¹⁰⁾ Analyst 1905, 30, 127; Chem. Zentralbl. 1905, I, 1484.

¹¹⁾ Staz. sperim. agrar. Ital. 1895, 28, 246.

¹²⁾ Dasselbst, 1904, 37, 1517; diese Zeitschrift 1905, 9, 628.

¹³⁾ Journ. of Ind. and Engin. Chemistry 1911, 3, 492.

¹⁴⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 1887, 26, 641.

färbung mit Dibrombromchinonchlorid nach Möhlau¹⁾, die Blaufärbung mit ammoniakalischer Silberoxydlösung nach Brunner²⁾, die Reaktion nach Vitali³⁾, die von C. Reichard⁴⁾ angegebenen Reaktionen und die Rosafärbung mit Kobert's Reagens (J. Mc Crae⁵⁾) sind wenig charakteristisch und haben für den praktischen Nachweis von Salicylsäure keine Bedeutung.

Hier mag noch erwähnt werden, daß nach Fayans⁶⁾, H. C. Sherman⁷⁾ und H. Pellet⁸⁾ Maltol, das beim Rösten von Malz oder Mehl entsteht, und somit in Bier und Backwaren vorkommen soll, Salicylsäure vortäuschen kann, da es ebenfalls mit Eisenchlorid eine Violettfärbung gibt. Es sind daher in solchen Fällen noch andere Reaktionen, die das Maltol nicht gibt, z. B. die Reaktion nach Jorissen anzustellen.

Zur quantitativen Bestimmung der Salicylsäure sind verschiedene Verfahren vorgeschlagen worden.

Die direkte Bestimmung durch Abdunsten der Chloroform- oder Ätherausschüttelung, Trocknen und Wägen des Rückstandes liefert nach W. Fresenius und L. Grünhut⁹⁾ keine befriedigenden Ergebnisse, da sich Salicylsäure beim Trocknen verflüchtigt.

J. Bougault¹⁰⁾ zeigt, daß bei der Einwirkung von Jod auf Phenol und Salicylsäure in Gegenwart von Alkalien oder Alkalicarbonaten stets eine einzige Verbindung ($C_6H_2J_2O$) entsteht, die dem „roten Körper“ von Lautemann und dem Tetraiodidphenylendioxyd von Benzinger und Kämmerer¹¹⁾ entspricht. Die Unlöslichkeit dieses Körpers benutzt Bougault zur quantitativen Bestimmung der Salicylsäure.

Ebenfalls gewichtsanalytisch bestimmen die Salicylsäure W. Autenrieth und Fr. Beuttel¹²⁾ als Tribromphenol, das beim Schütteln der wässrigen Lösung mit gesättigtem Bromwasser entsteht. Das Verfahren ist jedoch nicht ganz quantitativ.

Von den colorimetrischen Bestimmungsarten ist das Verfahren, die durch Eisenchlorid entstandene Violettfärbung mit Lösungen von bekanntem Salicylsäuregehalt zu vergleichen, das älteste. Nach W. Fresenius und L. Grünhut¹³⁾ dürfen jedoch nur ganz verdünnte Lösungen (weniger als 2 mg im Liter) miteinander verglichen werden.

H. Pellet¹⁴⁾ hat festgestellt, daß Salicylsäure beim Destillieren von salicylsäurehaltigen Flüssigkeiten sich nachweisen läßt, wenn diese 0,06–0,07 g Salicylsäure im Liter enthalten. Er dampft ein bestimmtes Volumen mit etwas Phosphorsäure ein und bringt dann einen kalten Glasstab in den sich entwickelnden Dampf. Sobald die Prüfung des sich an dem Glasstab kondensierenden Tropfens mit verdünnter Eisenchloridlösung die Salicylsäurereaktion gibt, stellt er das Volumen der zurückgebliebenen Flüssigkeit, die jetzt 0,07 g Salicylsäure enthält, fest und findet durch Berechnung den Gehalt der ursprünglichen Flüssigkeit.

N. C. Cassal¹⁵⁾ hat gefunden, daß die Menge der aus Lösungen destillierbaren Salicylsäure abhängig ist von dem Gehalt an dieser sowie an anderen Stoffen (Zucker, Alkohol,

¹⁾ Fehling-Hell, Neues Handwörterbuch der Chemie 1898.

²⁾ Chem.-Ztg. 1904, 28, 1123–1124.

³⁾ Boll. Chim. Pharm. 1906, 45, 701–708; diese Zeitschrift 1908, 15, 116.

⁴⁾ Pharm. Zentralh. 1910, 51, 743–749; diese Zeitschrift 1911, 21, 302–304.

⁵⁾ Analyst 1911, 36, 540–541; diese Zeitschrift 1912, 24, 530.

⁶⁾ Rep. Pharm. 1898, [3] 10, 347; diese Zeitschr. 1898, 1, 857.

⁷⁾ Journ. of Ind. and Engin. Chemistry 1910, 2, 24–25; diese Zeitschrift 1911, 22, 751.

⁸⁾ Annal. chim. analyt. 1910, 15, 302–305; diese Zeitschrift 1912, 23, 227.

⁹⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 1899, 38, 292; Chem.-Ztg. 1899, 23, Rep. 205–206.

¹⁰⁾ Journ. Pharm. Chim. 1908, [6] 28, 145–154; diese Zeitschrift 1909, 18, 700.

¹¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1878, 11, 557.

¹²⁾ Arch. Pharm. 1910, 248, 112–127; diese Zeitschrift 1912, 23, 555.

¹³⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 1899, 38, 292.

¹⁴⁾ Annal. chim. analyt. 1901, 6, 364; diese Zeitschrift 1902, 5, 684.

¹⁵⁾ Chem. News 1910, 101, 289–290; diese Zeitschrift 1912, 23, 227.

Säuren) und daß bei rein wässerigen Lösungen von Salicylsäure bei der Destillation von $\frac{9}{10}$ etwa $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{6}$ in das Destillat übergehen. Zur Bestimmung schüttelt er die salicylsäurehaltigen Flüssigkeiten mehrmals mit Chloroform und die Chloroformauszüge mit alkalihaltigem Wasser aus. Die alkalischen Auszüge werden angesäuert, auf 100 ccm gebracht und 90 ccm abdestilliert. Im Destillat bestimmt er die Salicylsäure colorimetrisch mit Eisenchlorid und multipliziert die gefundene Menge mit 5,5.

F. Schott¹⁾ hat die Jorissen'sche Reaktion zu einem quantitativen colorimetrischen Bestimmungsverfahren ausgearbeitet.

Zur titrimetrischen Bestimmung der Salicylsäure haben Messinger und Kortmann²⁾ vorgeschlagen, diese in alkalischer Lösung mit titrierter Jodlösung zu bestimmen. W. Fresenius und L. Grünhut³⁾ fanden mit dem Verfahren keine übereinstimmenden Werte. Die nochmalige Prüfung der Methode durch Messinger⁴⁾ hat jedoch ergeben, daß ein Molekül Salicylsäure auf 6 Atome Jod unter Bildung von Dijodsalicylsäurejodid einwirken. Zur Entstehung der Verbindung ist ein Jodüberschuß, die Gegenwart von mindestens 6 Molekülen Alkali und eine Temperatur von 60° erforderlich. Unter Beobachtung dieser Bedingungen liefert die Methode brauchbare Werte.

J. M. Wilkie⁵⁾ führt die Bestimmung nach Art der Jodzahlbestimmung nach Wijs in der Kälte aus.

Benedikt⁶⁾ hat festgestellt, daß auf 1 Molekül Salicylsäure 8 Atome Brom unter Bildung von Tribromphenolbrom, das mit Jodkalium Tribromphenolkalium und 2 Atome Jod gibt, einwirken. $C_6H_4<\begin{smallmatrix} COOH \\ OH \end{smallmatrix} + 8 Br = C_6H_2Br_3 \cdot OBr + 4 HBr + CO_2$ und $C_6H_2Br_3 \cdot OBr + 2 KJ = C_6H_2Br_3 \cdot OK + KBr + 2 J$.

Freyer⁷⁾ benutzt diese Reaktion zur quantitativen Bestimmung der Salicylsäure. An Stelle von freiem Brom verwendet er eine Lösung von 1,7 g Kaliumbromat und 6 g Kaliumbromid in 1 l, die beim Ansäuern Brom liefert. Das nach dem Zusatz von Jodkalium freigewordene Jod titriert er mit Thiosulfat zurück.

W. Fresenius und L. Grünhut sowie W. v. Genersich⁸⁾ fanden das Verfahren als brauchbar, während nach G. Bonamartini⁹⁾ kein einheitliches Reaktionsprodukt erhalten wird.

Nach Th. v. Fellenberg¹⁰⁾ ist das Verfahren von Freyer für die Bestimmung der Salicylsäure in Nahrungs- und Genußmitteln nicht ohne weiteres anwendbar, da diese auch andere Brom addierende Körper enthalten, die ebenfalls in die Ätherausschüttelung übergehen. Er hat deshalb ein neues Verfahren der Vorbereitung der Untersuchungssubstanz ausgearbeitet, das jedoch sehr umständlich ist und trotzdem die Anwendung eines Korrekturfaktors erforderlich macht.

A. Seidell¹¹⁾ verwendet $\frac{1}{5}$ N.-Bromlösung in konzentrierter Salzsäure und titriert den Überschuß des Broms mit Zinnchlorür zurück.

Endlich ist noch das Verfahren von Vierhout¹²⁾ zu erwähnen, das in folgender Weise

¹⁾ Diese Zeitschrift 1911, **22**, 727—728.

²⁾ Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1889, **22**, 2312.

³⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 1899, **38**, 292.

⁴⁾ Chem.-Ztg. 1900, **24**, 126.

⁵⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1911, **30**, 398—402; diese Zeitschrift 1912, **23**, 228.

⁶⁾ Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1879, **12**, 1006.

⁷⁾ Chem.-Ztg. 1896, **20**, 820—821.

⁸⁾ Diese Zeitschrift 1908, **16**, 218—222.

⁹⁾ Rever. intern. falsific. 1906, **19**, 39—43; diese Zeitschrift 1907, **14**, 312.

¹⁰⁾ Diese Zeitschrift 1910, **20**, 63—70.

¹¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 1909, **31**, 1168—1177; diese Zeitschrift 1910, **19**, 501.

¹²⁾ Diese Zeitschrift 1911, **21**, 664—665.

ausgeführt wird: In einem weiten Schütteltrichter macht man 50 ccm Saft mit etwa 15 Tropfen starker Schwefelsäure schwach sauer gegen Kongorot, fügt 50 ccm Petroläther (Siedepunkt 40–60°) hinzu und schüttelt kräftig. Zu der dabei entstehenden dicken Emulsion fügt man 25 ccm 96%-igen Alkohol, schüttelt noch einmal und hebert, nachdem die Flüssigkeit sich gesetzt hat, die obere Schicht langsam in ein Meßglas ab. Darauf schüttelt man den zurückbleibenden Saft wieder mit 50 ccm Petroläther und fügt abermals 25 ccm Alkohol hinzu. Nun gießt man den ganzen Inhalt des Schütteltrichters zum ersten Ausguß ins Meßglas und füllt ihn mit einer Mischung von 2 Teilen Petroläther und 1 Teil Alkohol zu 200 ccm auf. Man schüttelt einen Augenblick, pipettiert, wenn die Flüssigkeit sich gesetzt hat, 50 ccm (= 12,5 ccm Saft) ab, und bringt sie in einen kleinen Kolben, in dem sich einige Gramm wasserfreies Natriumsulfat befinden. Man schließt den Kolben mit einem Korkstopfen, schüttelt kurz, aber kräftig und läßt ihn 2 Stunden stehen. Dann filtriert man durch ein trockenes Filter in einen Erlenmeyer-Kolben, in dem 50 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Lauge sind. Man spült das Natriumsulfat noch einmal mit einigen ccm der Alkohol-Petroläther-Mischung nach und fügt dies zum vorigen Filtrat. Jetzt destilliert man den Petroläther ab und titriert die Lauge mit $\frac{1}{10}$ N.-Säure zurück. Eine einfache Berechnung liefert den Prozentgehalt an Salicylsäure.

Unterzieht man die Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Salicylsäure einer kritischen Betrachtung, so können als für die Bestimmung in Lebensmitteln brauchbar nur die colorimetrischen Verfahren und höchstens noch das von Vierhout in Frage kommen. Die gewichtsanalytischen Methoden sind alle nicht quantitativ, insbesondere, wenn es sich um so geringe Mengen handelt, wie sie zur Konservierung dienen. Die titrimetrischen Verfahren mögen wohl bei reinen Salicylsäurepräparaten gute Ergebnisse liefern, sind jedoch zur Bestimmung der Salicylsäure in Lebensmitteln wegen der nötigen Vorbereitung des Untersuchungsmaterials zu umständlich und unsicher. Auf die Methode nach Vierhout wird weiter unten noch näher eingegangen werden.

Eigene Versuche.

Den Anlaß zu unseren Untersuchungen gab ein mit Salicylsäure konservierter Himbeersirup, der nach dem Verfahren von Vierhout eine erhebliche Menge Salicylsäure aufwies. Die gefundene Menge (260 mg in 100 ccm) erschien uns im Vergleich zu dem Ausfall der qualitativen Reaktion viel zu hoch, sodaß wir zunächst diese Methode einer Nachprüfung unterzogen. Die angestellten Versuche überzeugten uns bald, daß dieses Verfahren überhaupt keinen Anspruch auf eine brauchbare Bestimmungsmethode von Salicylsäure in Fruchtsäften machen kann.

Als Ausgangsmaterial diente uns selbst eingekochter Himbeersirup, dem verschiedene Mengen Salicylsäure zugesetzt wurden. Die Bestimmungen nach Vierhout wurde in der von ihm angegebenen Weise ausgeführt, nur mit der Abänderung daß die Sirupe nicht abgemessen, sondern abgewogen wurden. Die abgewogene Menge wurde mit Wasser auf 50 ccm gebracht und wie vorgeschrieben weiterverfahen. Die nach der Vierhout'schen Methode gefundenen Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

Bestimmung der Salicylsäure nach Vierhout.

No. des Ver- suchs	Wirklicher Gehalt an Salicylsäure mg in 100 g	Verbrauchte Menge $\frac{1}{10}$ N.-Lauge ccm ¹⁾	Gefundene Menge Salicyl- säure	
			mg in 100 ccm	in % der zuge- setzten Menge
1	0 + 1,6 % Weinsäure	0,9 ²⁾	198,7	—
2	10 mg	0,9	99,4	994,0
3	25 „	0,9	99,4	248,5
4	25 „	1,5	165,6	414,0
5	75 mg + 1 % Weinsäure + 1 % Citronensäure	1,1 ²⁾	242,9	323,9
6	100 mg	1,6	176,6	176,6
7	100 „	1,1 ²⁾	242,9	242,9
8	100 mg + 2 % Weinsäure	1,1 ²⁾	242,9	242,9
9	600 mg + 1,2 % Weinsäure	1,6 ²⁾	353,2	58,9
10	1000 mg	2,4 ²⁾	529,9	53,0

Es erübrigt sich, auf die gefundenen Werte näher einzugehen, denn die Fehlerquellen sind derartig groß, daß man wohl mit Recht die Methode nach Vierhout als völlig unbrauchbar bezeichnen kann. Je geringer die Salicylsäuremenge ist, desto größer sind natürlich auch die Fehler. Selbst ein völlig von Salicylsäure freier Himbeersirup, dem allerdings 1,6 % Weinsäure zugesetzt waren, täuschte einen Gehalt von 198,7 mg Salicylsäure in 100 g Sirup vor.

Aus rein theoretischen Erwägungen ist eine völlige Trennung der Salicylsäure aus Flüssigkeiten durch Ausschütteln mit Lösungsmitteln (Äther, Petroläther, Chloroform, Toluol u. a.) nicht möglich. Selbst bei häufigem Wiederholen des Ausschüttelns bleibt infolge der Löslichkeit der Flüssigkeiten ineinander immer ein gewisser Prozentsatz der Salicylsäure in der zu untersuchenden Flüssigkeit zurück. In besonderem Maße tritt dieses ein bei Verwendung von Petroläther und Alkohol als Lösungsmittel. Es war deshalb von Wichtigkeit festzustellen, wieviel Salicylsäure bei der Ausschüttelung mit Petroläther und Alkohol in den Petroläther übergeht und ob das Lösungsverhältnis (unter sonst gleichen Versuchsbedingungen) bei verschiedenem Gehalt an Salicylsäure dasselbe ist.

Zu diesem Zwecke wurden folgende Versuche angestellt:

50 ccm einer wässrigen Salicylsäurelösung von bekanntem Gehalt wurden in einem Mischzylinder von 250 ccm Inhalt nach dem Ansäuern mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure mit 100 ccm niedrig siedendem Petroläther kräftig durchgeschüttelt. Alsdann wurden 50 ccm 96 vol.-%iger Alkohol hinzugefügt, nochmals kräftig durchgeschüttelt und bis zur völligen Trennung der Schichten stehen gelassen. Der zugesetzte Alkohol geht hierbei fast quantitativ in die wässrige Lösung über; die überstehende Petrolätherschicht beträgt 100 ccm.

Abgemessene Mengen der Petrolätherschicht wurden dann mit 10 ccm einer wässrigen 0,1 %-igen Eisenchloridlösung durchgeschüttelt und die entstandene Violettfärbung mit Lösungen von bekanntem Gehalt verglichen.

Versuche haben ergeben, daß beim Schütteln einer Lösung von Salicylsäure

¹⁾ 1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Lauge entspricht 13,8 mg Salicylsäure.

²⁾ Zu dieser Bestimmung wurden nur 25 g Sirup verwendet.

in Petroläther mit einer wässerigen verdünnten Eisenchloridlösung diese quantitativ in Form des bekannten violetten Eisensalzes in die wässrige Schicht übergeht.

Zur Herstellung der Vergleichslösungen wurden 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0 und 3,5 ccm einer 0,01 %igen wässerigen Salicylsäurelösung mit 5 ccm einer 0,2 %igen Eisenchloridlösung versetzt und mit Wasser auf 10 ccm gebracht. In dieser Weise wurden Salicylsäurelösungen von einem Gehalt von 5, 50, 100 und 200 mg Salicylsäure in 100 ccm untersucht. Es wurde festgestellt, daß in die Petrolätherschicht 16 %, 17 %, 17 % und 17,5 % der vorhandenen Salicylsäure übergegangen waren. Es ergibt sich demnach, daß aus Lösungen von verschiedenem Gehalt an Salicylsäure bei gleichen Versuchsbedingungen stets der gleiche Prozentsatz von Salicylsäure in den Petroläther in Lösung geht.

Auf Grund dieser Feststellungen wurde ein Verfahren ausgearbeitet, das bei nur geringem Zeitaufwand sowohl den Nachweis von Salicylsäure als auch deren quantitative Bestimmung in hinreichend genauer Weise ermöglicht.

Das Verfahren ist folgendes:

1. Erforderliche Lösungen.

- a) 0,1 %ige wässrige Salicylsäurelösung,
- b) 0,1 %ige frisch bereitete wässrige Eisenchloridlösung,
- c) Niedersiedender Petroläther,
- d) 96 %iger Alkohol.

2. Herstellung der Vergleichslösungen.

50 ccm der 0,1 %igen Salicylsäurelösung werden in einem Mischzylinder von 250 ccm Inhalt mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure angesäuert, mit 100 ccm Petroläther kräftig durchgeschüttelt, darauf 50 ccm Alkohol zugegeben und nochmals umgeschüttelt. Nach dem Absitzen werden 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 und 3,0 ccm (nötigenfalls auch dazwischen liegende Mengen) der Petrolätherschicht in Eggert'schen Röhrchen mit 10 ccm der 0,1 %igen Eisenchloridlösung durchgeschüttelt, wobei die in dem Petroläther gelöste Salicylsäure als das bekannte violette Eisensalz quantitativ in die wässrige Schicht übergeht. Die Färbungen halten sich 24 Stunden und länger in unveränderter Stärke, sodaß die Vergleichslösungen zu einer ganzen Reihe von Bestimmungen verwandt werden können.

3. Ausführung der Bestimmung.

25 g (bzw. 50 g) des zu untersuchenden Saftes oder Sirups werden in einem Mischzylinder von 250 ccm Inhalt übergeführt und mit Wasser auf 50 ccm gebracht. Nach dem Ansäuern mit wenigen Tropfen konc. Schwefelsäure wird mit 100 ccm Petroläther kräftig durchgeschüttelt, dann werden 50 ccm Alkohol zugegeben; man schüttelt nochmals durch und läßt absitzen. 10 ccm der klaren Petrolätherschicht werden in Eggert'schen Röhrchen mit 10 ccm der wässerigen Eisenchloridlösung durchgeschüttelt und die entstandene Violettfärbung mit den Vergleichslösungen verglichen. Ist die Färbung zu stark, so wird ein entsprechend kleineres Volumen (5 ccm oder weniger) der Petrolätherschicht in der beschriebenen Weise mit der Eisenchloridlösung geschüttelt. Ist dagegen die Violettfärbung zu schwach, so läßt sich die Reaktion dadurch verstärken, daß man nochmals 10 ccm oder mehr der Petrolätherschicht zugibt und durchschüttelt. Es empfiehlt sich, hierbei den bereits ausgeschüttelten Petroläther vor jeder neuen Zugabe abzugießen. Auf diese Weise läßt sich der

Salicylsäuregehalt, insbesondere bei Verwendung von verschiedenen Mengen der Petrolätherschicht und Vergleich mit den einzelnen Vergleichslösungen, in sehr genauer Weise bestimmen. Tritt auch bei Benutzung fast der ganzen Petrolätherschicht zum Ausschütteln mit der Eisenchloridlösung keine Spur einer Violettfärbung ein, so ist Salicylsäure — soweit sie als Konservierungsmittel in Betracht kommt — nicht vorhanden.

4. Berechnung der gefundenen Menge.

Die vorhandene Menge der Salicylsäure berechnet sich nach der Formel:

$$x = \frac{5 \cdot c}{a \cdot b}.$$

In dieser Formel bedeutet:

a = Angewandte Menge Saft (Sirup) in Gramm (bezw. ccm),

b = Angewandte Menge der Petrolätherschicht in ccm,

c = ccm der Petrolätherschicht des Vergleichsversuchs,

x = Vorhandene Mengen Salicylsäure: g in 100 g (bezw. in 100 ccm).

Beispiel: Angenommen es seien 50 g Himbeersirup in Arbeit genommen; 10 ccm der Petrolätherschicht gäben mit Eisenchloridlösung eine Violettfärbung, die mit der Vergleichslösung übereinstimmt, zu deren Herstellung 2,5 ccm der Petrolätherschicht des Vergleichsversuchs verwendet wurden. Die in dem Himbeersirup enthaltene Salicylsäure berechnet sich dann zu:

$$x = \frac{5 \cdot c}{a \cdot b} = \frac{5 \cdot 2,5}{50 \cdot 10} = 0,025,$$

d. h. in 100 g Sirup waren 0,025 g Salicylsäure enthalten.

Von dem einen von uns wurde selbsthergestellter Himbeersirup mit verschiedenen Mengen Salicylsäure versetzt und dieser von dem anderen, ohne daß ihm der Gehalt an Salicylsäure bekannt war, nach dem vorstehenden Verfahren untersucht. Einigen Proben waren außerdem noch Weinsäure und Citronensäure zugesetzt, um uns davon zu überzeugen, daß diese Stoffe auf den Ausfall der Farbenreaktion keinen Einfluß ausüben. Die gefundenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Bestimmung der Salicylsäure in Himbeersirup.

No. des Ver- suchs	An- gewandte Menge Sirup g	Salicylsäure			Sonstige Zusätze zu dem Himbeersirup
		zugesetzt mg in 100 g	gefunden		
			mg in 100 g	in % des Zusatzes	
1	25	0	0	—	1,6% Weinsäure
2	25	5	4	80	—
3	25	10	9,5	95	1% Citronensäure + 0,8% Weinsäure
4	50	25	25	100	—
5	25	50	50	100	1% Weinsäure
6	25	75	75	100	1% Citronensäure + 1% Weinsäure
7	25	100	100	100	—
8	25	100	100	100	2% Weinsäure
9	25	600	600	100	1,2% Weinsäure
10	25	1000	960	96	—

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, stimmt die gefundene Menge mit der zugesetzten sehr gut überein. In den meisten Fällen wurden 100 % der zugesetzten Salicylsäure wiedergefunden. Nur in einem Falle wurden nur 80 % ermittelt; doch ist auch dieser Wert als vollständig befriedigend anzusehen, wenn man bedenkt, daß in diesem Falle nur 5 mg Salicylsäure in 100 g Sirup enthalten waren. Ein Zusatz von Citronensäure und Weinsäure bis zu 2 % wirkt in keiner Weise störend.

Im Anschluß hieran wurde die Untersuchung auch auf andere Nahrungsmittel, und zwar auf Marmelade, Bier und Wein ausgedehnt. Auch hier wurde die Salicylsäure zu den einzelnen Proben von dem einen von uns zugesetzt, während der andere, dem der Gehalt an Salicylsäure unbekannt war, die Bestimmung ausführte.

Da bei alkoholischen Flüssigkeiten durch den vorhandenen Alkohol das Mischungsverhältnis mit Petroläther und Alkohol verändert wird, muß zunächst der Alkohol nach vorherigem Alkalischemachen durch Verdunsten entfernt werden.

Zur Untersuchung gelangten:

1. Garantiert reine Kirschmarmelade, 2. Weißwein, 3. Rotwein, 4. Süßwein, 5. Bier (Salvator). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Bestimmung der Salicylsäure in Marmeladen, Wein und Bier.

No. des Versuchs	Angewandte Menge	Salicylsäure		
		zugesetzt mg in 100 g	gefunden	
			mg in 100 g	in % des Zusatzes
1	25 g Marmelade	0	0	—
2	25 „ „	20	18	90
3	25 „ „	40	38	95
1	50 ccm Weißwein	0	0	—
2	50 „ „	3	3	100
3	50 „ Rotwein	0	0	—
4	50 „ „	5	4	80
5	50 „ „	10	9	90
6	50 „ „	25	26	104
7	50 „ „	50	50	100
8	50 „ Süßwein	0	0	—
9	50 „ „	8	7	87,5
10	50 „ „	40	7	17,5 ¹⁾
1	50 ccm Bier	0	0	—
2	50 „ „	6	6	100
3	50 „ „	15	15	100
4	50 „ „	30	30	100

Wie aus den Tabellen zu ersehen ist, liefert die Methode auch bei Marmeladen, Wein und Bier²⁾ sehr befriedigende Ergebnisse.

¹⁾ Beim Schütteln mit Petroläther war keine vollständige Emulsionsbildung eingetreten.

²⁾ Maltol, das in Bier vorkommen soll und ebenfalls mit Eisenchlorid eine Violettfärbung gibt (vgl. E. Schmidt, Pharmaz. Chemie. 4. Aufl. 2, 1, S. 927), kann bei unseren Verfahren nicht störend wirken, da es in Petroläther unlöslich sein soll.

Mit Wein und Bier ist, wahrscheinlich wegen des hohen Gehalts an Gerbstoffen bzw. Dextrinen, eine innige Mischung des Petroläthers nicht ohne weiteres möglich. Infolgedessen ist leicht die Gefahr vorhanden, daß zu wenig Salicylsäure gefunden wird. So wurde in dem einen Falle, bei dem keine vollständige Emulsionsbildung eingetreten war, bedeutend zu wenig Salicylsäure gefunden.

Um sicher zu sein, daß eine völlige Durchmischung der betreffenden Flüssigkeiten mit dem Petroläther stattgefunden hat, ist es erforderlich, so kräftig und so lange zu schütteln, bis sich eine gleichmäßige Emulsion gebildet hat. Durch Zusatz der vorgeschriebenen Menge Alkohol tritt dann sofort eine Entmischung der beiden Flüssigkeiten wieder ein.

Auch bei anderen Lebensmitteln ist vermutlich das Verfahren nach einigen kleinen Abänderungen brauchbar. Doch müssen erst noch weitere Versuche hierüber Aufschluß geben.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die Ergebnisse unserer Versuche lassen sich kurz dahin zusammenfassen:

1. Das Verfahren von Vierhout, die Salicylsäure in der Petrolätherauschüttelung durch Titration zu bestimmen, liefert vollkommen unbrauchbare Werte.
2. Durch Schütteln von salicylsäurehaltigen Flüssigkeiten mit 2 Volumen Petroläther und 1 Volumen Alkohol, wie es Vierhout vorgeschrieben hat, ist es möglich, die Salicylsäure zum Teil auszuziehen, ohne daß störende Emulsionen auftreten oder die Eisenreaktion störende Körper mit in den Petroläther übergehen.
3. Aus wässrigen Lösungen von verschiedenem Salicylsäuregehalt geht bei gleichen Versuchsbedingungen stets der gleiche Prozentsatz von Salicylsäure in den Petroläther über.
4. Beim Schütteln einer Lösung von Salicylsäure in Petroläther mit einer verdünnten Eisenchloridlösung geht die Salicylsäure quantitativ in Form des bekannten violetten Eisensalzes in die wässrige Schicht über.
5. Das neue Verfahren ermöglicht den Nachweis und die quantitative Bestimmung der Salicylsäure in hinreichend genauer Weise.
6. Außer bei Fruchtsäften ist das Verfahren nach den bisherigen Versuchen auch bei Marmelade, Wein und Bier anwendbar.

Zur Beurteilung von Eierteigwaren.

Von

Else Nockmann.

Mitteilung aus dem Chemischen Untersuchungsamte der Stadt Breslau.

[Eingegangen am 26. März 1913.]

Verfolgt man die im Laufe des letzten Jahrzehnts erschienenen Arbeiten über den Rückgang der Lecithin-Phosphorsäure in Eierteigwaren und die Ansichten, wie sie an Hand dieser Literatur hierüber zutage treten, so können diese heute durchaus noch nicht als geklärt erscheinen. Es sind in der Hauptsache zwei Richtungen,