Reaktionsdauer	Kupfermenge		Bemerkungen
	angewendet	gefunden	
$\frac{1}{2}$ Stde.	0,1341 g	0,0990 g	Das Flüssigkeits-Volumen betrug etwa 50 bis 70 ccm, der Gehalt an freier Schwefelsäure 4—6 ‰
1 „	0,1341 „	0,1190 „	
2 „	0,1341 „	0,1343 „	
3 „	0,1341 „	0,1342 „	
15 „	0,1273 „	0,1273 „	
$\frac{1}{2}$ „	0,2546 „	0,1940 „	
1 „	0,2546 „	0,2350 „	
2 „	0,2546 „	0,2530 „	
3 „	0,2546 „	0,2547 „	
3 „	0,5092 „	0,5095 „	
3 „	0,5092 „	0,5095 „	

Zusammenfassend ergibt sich, daß Kupfermengen bis zu 0,5 g in etwa 5 ‰ Schwefelsäure enthaltender Lösung binnen drei Stunden bei gewöhnlicher Temperatur galvanisch niedergeschlagen werden. Bei kaum bläulichen Lösungen prüfe man nach zwei, bei stärkeren Lösungen nach drei Stunden auf Vollständigkeit der Fällung in bekannter Weise durch Schiefstellung der Schale oder durch eine Ferrocyantüpfelprobe. Das Volumen der Kupferlösung sei etwa 40—70 ccm. Der in blank gescheuerter und fettfreier Schale gleichmäßig festhaftende Kupferbezug wird nochmals mit Wasser begossen, mit Alkohol nachgespült und bei etwa 90° getrocknet.

Betreffs Trocknung und Veraschung des Untersuchungsmaterials halten wir uns an die bewährten Vorschriften von C. Brebeck¹⁾, hinsichtlich der Aschenextraktion mit Schwefelsäure an die erwähnte Anweisung bezw. die Mitteilung von G. Stein²⁾.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1907, 13, 548.

²⁾ Diese Zeitschrift 1909, 18, 538.

Quantitative Bestimmung von Salicylsäure in Fruchtsäften.

Von

P. Vierhout.

Mitteilung aus dem Chemisch-pharmazeutischen Laboratorium der
Universität Amsterdam.

[Eingegangen am 21. März 1911.]

Die Salicylsäure ist ein beliebtes Konservierungsmittel für Fruchtsäfte, und da sie gesundheitlich nicht ganz unbedenklich ist, wird es oft erforderlich, ihre Menge in Fruchtsäften quantitativ zu bestimmen. So wichtig es insofern auch ist, ein Verfahren hierfür zu besitzen, das zuverlässige Ergebnisse liefert, so habe ich in der mir zugänglichen Literatur doch noch kein solches angetroffen. J. König¹⁾ empfiehlt

¹⁾ J. König, Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe 3. Aufl. Berlin 1906, 746.

eine qualitative Methode, die sich anscheinend auch zu quantitativen Zwecken eignet. Sie beruht darauf, daß 50 bis 100 ccm Saft mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt, darauf mit Schwefelsäure angesäuert und 2-mal mit 75 ccm Äther (oder Äther + Petroläther) ausgeschüttelt werden. Man hebert dann den Äther ab, schüttelt ihn zur Entfernung der Farbstoffe mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus und verdunstet den Äther bei 30 bis 40° in einem vorher gewogenen Kolben.

Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß es sich auf die angegebene Weise nicht ausführen läßt, indem die im Fruchtsaft enthaltenen Pektinstoffe den Äther emulgiert halten. Der in manchen Vorschriften erteilte Rat, Tragacanth hinzuzufügen, ist durchaus nicht zu empfehlen, weil dieses Mittel das Übel noch verschlimmert. Ich habe daher versucht, die Pektinstoffe zu fällen und zugleich die Salicylsäure in Lösung zu halten.

Zum Füllen der Pektinstoffe kann man Kalkmilch und Alkohol verwenden und zur Auflösung der Salicylsäure Alkohol, Äther und Petroläther.

1. Eine Probe Johannisbeersaft wurde mit Kalkmilch alkalisch gemacht und gekocht. Nach einigen Minuten waren die Pektinstoffe gefällt und man konnte eine braune Flüssigkeit abfiltrieren. Dennoch enthält diese keinen oder doch nur einen geringen Teil (etwa 15%) der Salicylsäure, denn Calciumsalicylat ist zwar in

Wasser löslich, aber durch Kochen entsteht das basische Salz $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COO} \end{array} \text{Ca}$, das nicht löslich ist und daher mit ausfällt.

2. Man säuert den Saft an und fügt 96%-igen Alkohol hinzu. Diese Methode hat denselben Fehler wie die König'sche Äthermethode, denn auch hier emulgiert der Alkohol. Es gelang mir nicht, eine hinreichende Absonderung zu erhalten. Weder durch Zentrifugieren, noch durch Hinzufügung von ein wenig Äther oder Petroläther war die Emulsion zu zerlegen. Bei andauerndem Zentrifugieren bildeten sich drei Schichten, zu unterst eine voluminöse Pektinmasse, in der Mitte (ohne scharfe Abgrenzung) eine klare Flüssigkeit, worauf als oberste Schicht flockige Pektinstoffe schwammen.

3. Da diese beiden Methoden sich also als unzweckmäßig erwiesen, versuchte ich folgende:

Der Saft wurde sauer gemacht und Petroläther (Siedepunkt 40 bis 60°) hinzugefügt. Nach kräftigem Schütteln entstand wieder die Emulsion. Als ich aber etwas 96%-igen Alkohol hinzufügte, wurden die Pektinstoffe gefällt und schwamm die ganze Mischung von Alkohol und Petroläther oben. Vorher hatte ich mich überzeugt, daß Salicylsäure sich leicht in Petroläther löst und darin auch gelöst bleibt, wenn 96%-iger Alkohol hinzugefügt wird.

Zu einem Johannisbeersaft gab ich 1% Salicylsäure und prüfte dann, wieviel sich auf diesem Wege davon zurückfinden ließ. Es ergab sich, daß 98,87% gewonnen werden konnten.

Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß die im Johannisbeersaft befindlichen Pflanzensäuren (Weinsäure und Citronensäure) nicht in den Petroläther übergehen und daß auch die Farbstoffe nicht mitgelöst werden, sodaß man beim Zurücktitrieren der Lauge mit Phenolphthalein einen deutlichen Umschlag erhält.

Das Verfahren wird also in folgender Weise ausgeführt:

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 96⁰/₀-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 96⁰/₀-igen Alkohol hinzu. Nun gießt man den ganzen Inhalt des Schütteltrichters zum ersten Ausguß ins Meßglas und füllt ihn mit einer Mischung von 5 Tln. Petroläther + 2,5 Tln. 96⁰/₀-igen Alkohol zu 200 ccm auf. Man schüttelt einen Augenblick, und wenn die Flüssigkeit sich gesetzt hat, pipettiert man 50 ccm (= 12,5 ccm Saft) ab und bringt sie in einen kleinen Kolben, worin sich einige Gramm wasserfreies Natriumsulfat befinden, schließt ihn mit einem Korkpropfen, schüttelt kurz aber kräftig und läßt ihn 2 Stunden stehen. Dann filtriert man durch ein trockenes Filter in einen Erlenmeyer-Kolben, worin 50 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Lauge sind. Man spült das Natriumsulfat noch einmal mit einigen ccm der Alkohol-Petroläther-Mischung 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.

Nach einiger Übung kann man die Bestimmung in 2 $\frac{1}{2}$ Stunden ausführen.

Kürzere Mitteilungen aus der Praxis des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden.

Von

A. Beythien, H. Hempel, P. Simmich, W. Schwerdt und C. Wiesemann.

[Eingegangen am 22. März 1911.]

I. Über Gewürze.

Im Verlaufe der beiden letzten Jahre haben wir eine Reihe der weniger oft untersuchten Gewürze Macis und Ingwer einer etwas eingehenderen Analyse unterworfen und gestatten uns nunmehr, die hierbei erlangten Befunde, welche für die Beurteilung unter Umständen benutzt werden können, mitzuteilen.

Die Macisproben wurden auf mikroskopischem Wege und mit Hilfe der bekannten Farbenreaktionen (Kaliumchromat, Ammoniak, Bleiessig) und der Capillarprobe auf Reinheit geprüft. Außerdem wurde die Menge des Petrolätherextraktes und, nach der Behandlung mit Petroläther, diejenige des Ätherextraktes bestimmt. In nachstehender Tabelle sind zunächst, nach ihrem Gehalte an Ätherextrakt geordnet, diejenigen Proben aufgeführt, welche auf Grund der qualitativen Prüfung völlig frei von Bombay-Macis waren. Darnach folgen Proben, welche nach dem Befunde der mikroskopischen Prüfung schätzungsweise 5⁰/₀ Bombay-Macis enthielten, weiter Gemische mit erheblichen Mengen (20, 30, 40⁰/₀) dieses typischen Verfälschungsmittels und schließlich je eine Probe sog. Papua-Macis und Bombay-Macis.