

A. Reinsch und Speisefette und Öle von R. Fischer. Die Darstellung entspricht bis in alle Einzelheiten den hohen Erwartungen, die man an die Namen des Herausgebers und der einzelnen Bearbeiter knüpft. Das was dem Buche seine besondere Note gibt, ist die umfassende Berücksichtigung, welche Statistik, Technik, Gesetzgebung und Rechtsprechung neben der Untersuchung und Begutachtung der Lebensmittel gefunden haben.

#### Nachweis und Bestimmung der Benzoëssäure in Lebensmitteln.

Im folgenden berichte ich über die Nachprüfung einiger zum Nachweis der Benzoëssäure bestimmten Verfahren, sowie über die Methoden zu der dem Nachweis vorausgehenden Isolierung der Benzoëssäure aus den zu prüfenden Lebensmitteln.

J. de Brevans<sup>1)</sup> hatte angegeben, dass Benzoëssäure an ihrem Verhalten zu Fuchsin erkannt werden könne. Eine Lösung von Fuchsin in Anilin soll, mit Benzoëssäure erhitzt, an Stelle der ursprünglichen Rotfärbung eine blaue bis violettblaue Färbung annehmen. W. von Genersich<sup>2)</sup> fand das Verfahren mit folgender Abänderung brauchbar: Der auf Benzoëssäure zu prüfende Extraktionsrückstand oder Ausschüttelrückstand wird mit Fuchsin enthaltendem Anilin 10 Minuten lang gekocht, sodann mit 2 bis 3 Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt und mit Chloroform durchgeschüttelt. Das Chloroform färbt sich bei Gegenwart von Benzoëssäure dunkelblau. K. Fischer und O. Gruenert<sup>3)</sup> bestätigten das, fanden aber, dass geringe Verunreinigungen der isolierten und zu prüfenden Benzoëssäure die Reaktion hindern. Demgegenüber weisen C. von der Heide und F. Jakob<sup>4)</sup> mit Recht darauf hin, dass nicht nur Benzoëssäure, sondern auch alle anderen organischen Säuren und schliesslich auch gewisse Mineralsäuren fuchsinhaltiges Anilin beim Erhitzen in Anilinblau überführen. Damit dürfte die sogenannte Brevans'sche Reaktion endgültig aus der Liste der Identitätsreaktionen für Benzoëssäure gestrichen sein.

A. Röhrig<sup>5)</sup> benutzte für den Benzoëssäurenachweis im Hackfleisch als Identitätsreaktion den charakteristischen Geruch des Benzoëssäure-

<sup>1)</sup> Annal. chim. analyt. 7, 43 (1902); durch Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel 5, 685 (1902).

<sup>2)</sup> Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel 16, 223 (1908).

<sup>3)</sup> Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel 17, 722, 727, 729 (1909).

<sup>4)</sup> Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel 19, 140 (1910).

<sup>5)</sup> Bericht der chemischen Untersuchungsanstalt Leipzig 1906, S. 12.

äthylesters. Etwa 50 g Hackfleisch werden mit etwa 100 *ccm* Wasser gekocht; nach dem Erkalten wird filtriert und das Filtrat nach Zusatz von etwas Phosphorsäure mit Äther ausgeschüttelt. Der Verdunstungsrückstand des Äthers wird in einem Reagensglase mit wenig absolutem Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure durch einmaliges Aufkochen verestert. Nach dem Erkalten füllt man das Reagensglas durch Zugabe von Wasser und von 5 *ccm* Äther bis nahezu zum Rande und schüttelt um. In den Äther, der etwa entstandenen Benzoësäureäthylester nunmehr enthalten muss, taucht man einen Filtrierpapierstreifen ein und erkennt an ihm nach dem Abdunsten auch in grosser Verdünnung den Ester am Geruch.

Das Verfahren ist nach K. Fischer und O. Gruenert<sup>1)</sup> für die Untersuchung frischen Fleisches sehr gut brauchbar; mit seiner Hilfe konnten noch 0,02 % Benzoësäure sicher nachgewiesen werden. Bei geräuchertem Fleisch versagte die Reaktion jedoch vollständig. Bei Fetten liessen sich noch 0,01 % nachweisen; doch tritt auch bei reinen Fetten ein Geruch auf, der viel Ähnlichkeit mit dem des Benzoësäureäthylesters hat, und der nur durch Parallelversuche von diesem unterschieden werden kann<sup>2)</sup>.

Fischer und Gruenert haben ferner ihrerseits ein neues Verfahren ausgearbeitet, das auf der Überführung von Benzoësäure in Salizylsäure beruht; sie haben sich hierzu jedoch nicht — wie Jonescu<sup>3)</sup> — der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd, sondern der Alkalischmelze bedient. Bei folgender Ausführungsform der Reaktion geht wenigstens ein Teil der vorhandenen Benzoësäure in Salizylsäure über. Die zu prüfende isolierte Substanz wird in einigen Tropfen Natronlauge und etwa 1 *ccm* Wasser gelöst, in einen Silbertiegel gebracht, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und dann mit 2 g grob gepulvertem Ätzkali auf einer kleinen Flamme geschmolzen. Nach dem Schmelzen des Kalis wird die Masse noch etwa 2 Minuten mit kleiner Flamme in Fluss gehalten — es empfiehlt sich, während dieser Zeit mit einem starken Platindraht umzurühren —, dann wird die Schmelze gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen. Nachdem die

1) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **17**, 721 (1909).

2) Auch bei der Untersuchung von Wein zeigen sich — wie C. von der Heide und F. Jakob, Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **19**, 140 (1910), fanden — störende Nebengerüche bei der Esterprobe.

3) Vergl. diese Zeitschrift **51**, 686 (1912).

ätherische Flüssigkeit dreimal mit Wasser gewaschen worden ist, wird sie in einer Porzellanschale unter Zusatz von 1 *ccm* Wasser bei mäßiger Wärme und mit Hilfe eines Luftstromes verdunstet. Der wässrige Rückstand wird nach dem Erkalten, wenn erforderlich, filtriert und mit einigen Tropfen einer frisch bereiteten 0,05-prozentigen Ferrichloridlösung auf Salizylsäure geprüft. In dieser Weise lassen sich noch 0,5 *mg* Benzoësäure mittels der entstehenden Violettfärbung nachweisen. Die Vorschrift ist hinsichtlich der Schmelzdauer möglichst genau innezuhalten; ein längeres Schmelzen zerstört die etwa gebildete Salizylsäure, anderseits muss aber das Gemisch bis zum klaren Schmelzen erhitzt werden.

Das Verfahren eignet sich nach Fischer und Gruenert sehr gut zur Prüfung von frischem und geräuchertem Fleisch, sowie von Fetten, auf Benzoësäure; doch ist bei künstlich gefärbter Margarine und Butter jedesmal in Erwägung zu ziehen, ob ein positiver Ausfall der Reaktion nicht durch einen Teerfarbstoff bedingt sein kann. Zu der der Prüfung vorausgehenden Verarbeitung des Fleisches geben Fischer und Gruenert folgende Vorschrift: 50 *g* der fein zerkleinerten Fleischmasse werden in einem Becherglas mit 100 *ccm* 50-prozentigem Alkohol gut durchgemischt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und  $\frac{1}{2}$  Stunde lang unter öfterem Umrühren ausgelaugt und schliesslich abkoliert. Die Kolatur wird alkalisch gemacht und bis zur Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbade erwärmt. Alsdann wird die Flüssigkeit auf etwa 50 *ccm* aufgefüllt, mit 5 *g* Natriumchlorid versetzt und nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird filtriert und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Flüssigkeit wird mit Wasser gewaschen und bei mäßiger Wärme verdunstet; der Ätherrückstand dient zu weiteren Prüfungen. Bei dieser Arbeitsweise gehen etwa 50 bis 60 % der vorhandenen Benzoësäure in den Rückstand über.

Für die Vorbereitung von Fetten empfehlen K. Fischer und O. Gruenert<sup>1)</sup> folgende Vorschrift. 50 *g* Butter, beziehungsweise Fett, werden in einem Erlenmeyerkolben von etwa 300 *ccm* Inhalt mit 150 *ccm* 1-prozentiger Natriumhydrokarbonatlösung 5 Minuten unter wiederholtem Umschütteln gekocht. Bei starkem Schäumen ist hierbei

<sup>1)</sup> Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **20**, 582 (1910)  
 Fresenius, Zeitschrift f. anal. Chemie. LIII. Jahrgang. 7. Heft. 30

mittels eines Handgebläses von Zeit zu Zeit etwas Luft einzublase. Die noch heisse Flüssigkeit wird in einen Scheidetrichter gebracht und die wässrige Lösung von dem Fette getrennt. Die trübe alkalische Flüssigkeit neutralisiert man, unter Verwendung von Methylorange als Indikator, genau mittels  $\frac{1}{2}$ -Normal-Schwefelsäure und versetzt mit 10 *ccm* Fehling'scher Kupfersulfatlösung und 10 *ccm* einer Kalilauge, die 31,15 *g* Kaliumhydroxyd in 1 *l* enthält<sup>1)</sup>. Dann filtriert man durch ein Faltenfilter, säuert das klare Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure an und entzieht ihm die Benzoësäure mit Äther.

Den endgültigen Nachweis der Benzoësäure führen die Verfasser nunmehr nach dem Mohler'schen Verfahren<sup>2)</sup> in der Ausführungsform, die demselben durch C. von der Heide und F. Jakob<sup>3)</sup> gegeben wurde. Die zuletzt genannten Autoren haben die Empfindlichkeit der Reaktion dadurch wesentlich erhöht, dass sie die von Mohler vorgeschriebene, unnötig hohe Temperatur vermieden. Ich gebe im folgenden ihre Ausführungsform im Anschluss an ihre Vorschrift zur Vorbereitung des Weines auf die Benzoësäureprüfung wieder.

50 (oder mehr) *ccm* Wein werden schwach alkalisch gemacht und auf dem Wasserbad auf etwa 10 *ccm* eingedampft. Der Rückstand wird alsdann mit 5 bis 10 *ccm* 20-prozentiger Schwefelsäure angesäuert und ihm im Scheidetrichter mit Äther die Benzoësäure entzogen. Hierauf entzieht man dem Äther die Benzoësäure mit verdünnter Lauge, wozu meist 1 bis 4 *ccm*  $\frac{1}{4}$ -Normal-Lauge genügen. Man versäume nicht, sich von der alkalischen Reaktion der wässrigen Flüssigkeit durch eine Tüpfelprobe<sup>4)</sup> zu überzeugen. Die wässrige, alkalische, benzoathaltige Lösung gibt man in ein Porzellanschälchen, erwärmt auf dem Wasserbad und oxydiert durch anteilweisen Zusatz einer 5-prozentigen Kaliumpermanganat-

1) Ein auf der Anwendung desselben, von Ritthausen herrührenden Prinzipes beruhendes Verfahren empfiehlt C. Revis, *The Analyst* **37**, 346 (1912), zur Vorbereitung der Milch für den Benzoësäurenachweis.

2) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 202 (1897).

3) *Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel* **19**, 137 (1910).

4) Gänzlich unzulässig ist es, statt der Tüpfelprobe die Prüfung durch Zusatz von Phenolphthaleïn zur Lösung vorzunehmen, weil Phenolphthaleïn, nach der Behandlung mit Kaliumpermanganat, eine positive Mohler'sche Reaktion gibt. Ebenso gibt Phenolphthaleïn auch bei der Kalischmelze nach Fischer und Gruenert eine scheinbare Benzoësäurereaktion [K. Fischer und O. Gruenert, *Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel* **17**, 733 (1909)].

lösung, bis die Rotfärbung einige Minuten bestehen bleibt. Hierbei werden die meisten störenden, fremdartigen Bestandteile oxydiert, während Benzoëssäure unverändert bleibt. Essigsäure, andere Fettsäuren, sowie Bernsteinsäure fallen der Oxydation nicht anheim, dagegen wird Salizylsäure unter den angegebenen Bedingungen völlig zerstört, Zimtsäure hingegen in Benzoëssäure übergeführt.

Nach Beendigung der Oxydation versetzt man mit Schwefeldioxydlösung zur Zerstörung des überschüssigen Permanganats, säuert dann mit verdünnter Schwefelsäure an und bringt den ausgeschiedenen Braunstein durch vorsichtigen weiteren Zusatz von Schwefeldioxydlösung gerade in Lösung. Der klaren Flüssigkeit entzieht man durch Ausschütteln mit Äther die Benzoëssäure; die ätherische Lösung wird dreimal mit je 3 *ccm* Wasser gewaschen. Lässt man die ätherische Lösung an einem mäßig warmen Ort verdampfen, so hinterbleibt ziemlich reine Benzoëssäure, mit der nunmehr Identitätsreaktionen angestellt werden können.

Behufs Nachweises nach der Mohler'schen Reaktion entziehen von der Heide und Jakob der letzten ätherischen Lösung die Benzoëssäure durch Ausschütteln mit etwas verdünnter Lauge. Meist genügen hierzu 1 bis 2,5 *ccm*  $\frac{1}{4}$ -Normal-Lauge. Die schwach alkalische Lösung wird in ein Reagenrohr gebracht und in einem geeigneten, auf 100 bis 115° C. erhitzten Bade zur Trockne gebracht. Zu dem erkalteten Trockenrückstand gibt man 5 bis 10 Tropfen (nicht mehr!) konzentrierter Schwefelsäure und eine Federmesserspitze voll Kaliumnitrat hinzu. Dann erhitzt man das Gemisch entweder 20 Minuten lang im kochenden Wasserbade oder 10 Minuten im Glyzerinbade auf 120 bis 130° C. Die letztere Temperatur soll keinesfalls überschritten werden, weil dann die Reaktion stark an Empfindlichkeit einbüsst. Nunmehr lässt man die nitrierte Flüssigkeit erkalten, fügt etwa 1 *ccm* Wasser hinzu und macht deutlich ammoniakalisch. Bei Gegenwart grösserer Benzoësäuremengen tritt jetzt schon eine von Dinitrobenzoëssäure herrührende Gelbfärbung auf; doch ist diese noch kein sicherer Beweis für die Gegenwart von Benzoëssäure. Man kocht die ammoniakalische Lösung auf, um etwa gebildetes Ammoniumnitrit zu zerstören. Dann kühlt man ab und lässt vorsichtig einen Tropfen Schwefelammoniumlösung auf die Flüssigkeitsoberfläche ausfliessen. Ist Benzoëssäure vorhanden, so erhält man jetzt einen mehr oder weniger intensiv gefärbten, rotbraunen Ring, dessen Farbe sich beim Schütteln der ganzen Flüssigkeitsmenge mitteilt. Ist nur sehr wenig (unter 1 *mg*) Benzoë-

säure vorhanden, so tritt nur eine schwach rotbraungelbe, aber immer noch deutlich erkennbare Färbung ein. Doch tut man in diesem Falle gut, nochmals eine grössere Weinmenge der Prüfung zu unterziehen. Erhitzt man die mit Schwefelammonium erhaltene rotbraune Lösung, so muss, wenn die Färbung in der Tat von Benzoësäure herrührt, infolge der Zerstörung der Amidosäure die Lösung sich rasch aufhellen und schliesslich einen grünlichgelben Farbenton zeigen.

von der Heide und Jakob stellten ferner Untersuchungen über die Unterscheidung von Benzoësäure, Zimtsäure und Salizylsäure an. Benzoësäure und Salizylsäure lassen sich durch ihr oben schon erwähntes verschiedenes Verhalten bei der Oxydation mit Permanganat trennen. Zimtsäure gibt, wie die Benzoësäure, bei der Mohler'schen Reaktion eine braunrote Färbung. Die Zimtsäure unterscheidet sich aber dadurch von der Benzoësäure, dass diese braunrote Färbung beim Kochen nicht verschwindet, sondern bestehen bleibt. Unterzieht man Zimtsäure der von A. Jonescu<sup>1)</sup> für den Benzoësäurenachweis vorgeschlagenen Behandlung mit Wasserstoffperoxyd, so erhält man auf Zusatz von Ferrichlorid keine Violett-färbung. — Um die drei Säuren nebeneinander im Wein nachzuweisen, verfahren von der Heide und Jakob folgendermassen. In einer Probe wird Salizylsäure mit Chloroform ausgeschüttelt und mittels Ferrichlorid nachgewiesen. Eine zweite, alkalisch gemachte Probe wird, wie oben beschrieben, eingedampft, angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt; der Ätherphase werden die darin gelösten Säuren mit Lauge entzogen. Die schwach alkalische Lösung wird zunächst auf dem Wasserbad erhitzt, um den Äther vollständig zu entfernen. Man lässt abkühlen und versetzt in der Kälte mit wenigen Tropfen Kaliumpermanganatlösung, wodurch Zimtsäure zu Benzaldehyd oxydiert und am Geruche erkannt wird<sup>2)</sup>. Nunmehr oxydiert man auf dem Wasserbade zu Ende, wobei Salizylsäure zerstört, Benzaldehyd endgültig zu Benzoësäure oxydiert wird, und schreitet schliesslich zur Anstellung der Mohler'schen Reaktion.

Ein positiver Ausfall dieser letzteren ist, wie aus dem eben Mitgeteilten hervorgeht, nur bei Abwesenheit von Zimtsäure für Benzoësäure charakteristisch. Um Benzoësäure neben Zimtsäure nachzuweisen, kann man sich nur der Reaktion von Jonescu

<sup>1)</sup> Vergl. diese Zeitschrift 51, 686 (1912).

<sup>2)</sup> Vergl. diese Zeitschrift 41, 630 (1902); 47, 449 (1908); 50, 649 (1911).

bedienen. 50 *ccm* Wein werden alkalisch gemacht und entgeistet. Hierauf wird der Rückstand mit Schwefelsäure angesäuert und im Wasserdampfstrom destilliert. Das Destillat wird neutralisiert, eingedampft, angesäuert und mit Äther ausgezogen. Der ätherische Auszug wird mit Wasser gewaschen und unter Zugabe von 0,5 *ccm* Wasser verdunstet. Der wässrige Rückstand wird schliesslich nach dem Verfahren von Jonescu geprüft. Ein positiver Ausfall zeigt die Gegenwart von Benzoësäure an. Tritt keine Violettfärbung ein, so ist — wegen der mangelhaften Empfindlichkeit der Reaktion von Jonescu (vergl. S. 463) — die Abwesenheit von Benzoësäure nicht sicher bewiesen.

Die Isolierung der Benzoësäure durch Destillation ist insbesondere von K. B. Lehmann<sup>1)</sup> ausgebildet worden. Vor allem für die quantitative Bestimmung in Konserven empfiehlt er folgenden Gang. Das nötigenfalls zerkleinerte Nahrungsmittel (100 *g*) wird mit 50 *ccm* verdünnter Schwefelsäure gut verrieben und in einen Halbliterkolben gebracht; daraus wird zweimal 1 *l* im Wasserdampfstrom abdestilliert. Die Destillation wird so geleitet, dass der Destillationsrückstand am Ende des Versuches nicht über 50 *ccm* beträgt. Die beiden Liter Destillat werden jedes viermal mit je 200 *ccm* einer Mischung gleicher Teile Äther und Petroläther ausgeschüttelt, die Extrakte werden im Wasserbad vom Äthergemisch befreit und der letzte Rest des Äthers im Luftstrom abgetrieben. Der verbleibende Rückstand ist in der Regel nicht weiss, sondern gelblich; er wird azidimetrisch titriert, und diese Titrierung gibt regelmäßig ein zu hohes Resultat. Bringt man aber die so gewonnene, in 50 *ccm* Wasser gelöste und austitrierte Benzoësäure in einen 200 *ccm*-Kolben, setzt 2 bis 3 *ccm* sirupöse Phosphorsäurelösung zu, destilliert 800 *ccm* im Wasserdampfstrom ab und schüttelt das Destillat viermal mit je 200 *ccm* Äther aus, so erhält man nach dem Verjagen des Äthers eine schneeweisse, kristallinische Benzoësäure, deren Titrierung dann auch richtige Ergebnisse finden lässt.

Zur qualitativen Identifizierung verwendet K. B. Lehmann, neben der Sublimationsprobe und der bekannten Ferrichloridreaktion, auch eine Benzaldehydprobe. Man dampft die auf Benzoësäure zu prüfende Flüssigkeit alkalisch auf ein Volum von 0,5 bis 1 *ccm* ein, säuert im Uhrglas an und gibt ein Körnchen Natriumamalgam zu, legt

1) Chemiker-Zeitung 32, 949 (1908).

ein zweites Uhrglas auf und wartet einige Augenblicke. Öffnet man, nachdem die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat, die Uhrgläser, so beobachtet man schon bei 1 mg Benzoësäure einen kräftigen Bittermandelölgeruch. Bei aus Wein isolierter Benzoësäure treten nach C. von der Heide und F. Jakob<sup>1)</sup> bei Anstellung dieser Probe störende, dem Hyazinthengeruch ähnliche Nebengerüche auf.

Die Destillationsmethode wurde, nachdem sie bereits von M. Marchadier<sup>2)</sup> in Verbindung mit der Reaktion von Jonescu zur Untersuchung von Butter empfohlen worden war, in gleicher Weise von O. Biernath<sup>3)</sup> für die qualitative Prüfung von Butter, Margarine, Schmalz, Öl, Wurst, Schinken, frischem und gepökeltem Fleisch, Wein, Bier, Fruchtsäften, Limonaden und Brot herangezogen. Biernath nimmt die Destillation in einem Rundkolben von 300 ccm Inhalt vor, der durch einen Kugelaufsatz mit einem Liebigkühler verbunden ist. Die Destillation wird unter Zusatz von etwas Bimsstein, 20 ccm destilliertem Wasser und 0,5 ccm Schwefelsäure mit 10 g Material ausgeführt und das Destillat nach Jonescu<sup>4)</sup> geprüft. Zu diesem Zwecke werden je 15 ccm des klaren Destillates mit 1 Tropfen 1-prozentiger Ferrichloridlösung und 2 bis 5 Tropfen 1-prozentiger Wasserstoffperoxydlösung 2 Minuten lang kräftig geschüttelt. Bei Gegenwart von Benzoësäure tritt dann binnen 10 bis 30 Minuten deutliche Violettfärbung ein.

Dem Eintreten der Reaktion sind Mineralsäuren, flüchtige Fettsäuren und sonstige flüchtige Säuren, ferner Alkohol hinderlich. Erhält man im ersten Destillat keinen positiven Ausfall der Reaktion, so empfiehlt es sich, unter Zugabe von jedesmal etwa 18 ccm Wasser zum Destillationsrückstande, 4 Nachdestillationen vorzunehmen und die 4 Nachdestillate gleichfalls zu prüfen. Bei salizylsäurehaltigem Material sind die Destillate vor Anstellung der Reaktion behufs Zerstörung der Salizylsäure bei alkalischer Reaktion mit Kaliumpermanganat zu oxydieren (vergl. S. 458). Die Destillate von Bier ergeben, auch bei Abwesenheit von Salizylsäure, mit Ferrichlorid allein bereits eine Violett-

1) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **19**, 140 (1910).

2) Pharmazeutische Zentralhalle **52**, 699 (1911).

3) Veröffentlichungen aus dem Gebiete des Militär-Sanitätswesens, Heft 52. S. 59 (1912).

4) Vergl. diese Zeitschrift **51**, 686 (1912).

färbung<sup>1)</sup>. Die Ursache dieser Reaktion verschwand beim Eindampfen aus dem Biere.

Gegen das hier in den Vordergrund gestellte Verfahren von Jonescu, allerdings zunächst nur gegen seine ursprüngliche Ausführungsform, ist von C. von der Heide und F. Jakob<sup>2)</sup> und von K. Fischer und O. Gruenert<sup>3)</sup> übereinstimmend geltend gemacht worden, dass zwischen Wasserstoffperoxyd und Benzoësäure ein bestimmtes Verhältnis herrschen muss, falls die Reaktion gut gelingen soll, und dass die Jonescu'sche Reaktion der modifizierten Mohler'schen an Empfindlichkeit und Deutlichkeit weit nachsteht.

Des Destillationsverfahrens bedient sich auch A. Krüger<sup>4)</sup> zur quantitativen Bestimmung der Benzoësäure im Hackfleisch. 50 g Hackfleisch werden in einem Rundkolben von 0,5 l Inhalt nach dem Zerdrücken gröberer Klumpen mit 45 ccm Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,62<sup>5)</sup> übergossen. Der Kolben wird darauf sofort in einen zur Wasserdampfdestillation vorbereiteten Apparat eingefügt und unter bisweiligem Bewegen vorsichtig erhitzt. Das Drahtnetz, auf dem er steht, ist mit einer kreisförmig ausgeschnittenen Asbestplatte bedeckt, die nur die Flüssigkeit für die Einwirkung der Flamme frei lässt. Ist die Mischung klar geworden, so destilliert man, unter Erhaltung des Flüssigkeitsvolumens, im Wasserdampfstrom weiter. Man destilliert 500 ccm in etwa 1 $\frac{1}{4}$  Stunden ab. Das Destillat wird filtriert, mit Natronlauge alkalisch gemacht, auf ein kleines Volumen eingengt und schliesslich bei alkalischer Reaktion auf dem kochenden Wasserbade mit kalt gesättigter Kaliumpermanganatlösung oxydiert (vergl. S. 458). Dann entfernt man den Permanganatüberschuss durch Zusatz von Natriumsulfidlösung, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt die 15 bis 20 ccm betragende Flüssigkeit dreimal mit der ihr gleichen Menge Äther-Petroläther aus. Die vereinigten Auszüge werden dreimal mit je 3 ccm Wasser gewaschen, dann durch Zusatz einer kleinen Messerspitze Tragantpulver entwässert und schliesslich in einer gewogenen Glasschale der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach zweistündigem

1) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 57 (1897); **52**, 121 (1913).

2) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **19**, 144 (1910).

3) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **20**, 583 (1910).

4) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **26**, 12 (1913).

5) Mischung von 3 Raunteilen konzentrierter Schwefelsäure mit 2 Raunteilen Wasser.

Trocknen über Natronkalk wird gewogen und das Ergebnis der Wägung durch Titrieren der in Alkohol gelösten Substanz mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natronlauge (Indikator Phenolphthaleïn) kontrolliert.

Wenn weniger als 30 mg gewogen werden, ist das Ergebnis erfahrungsgemäß zu hoch. In diesem Falle ist durch Sublimation der Substanz in einem Apparat, der dem von Polenske<sup>1)</sup> angegebenen in seinen wesentlichen Stücken gleicht, ein einwandfreies Ergebnis zu erhalten.

Die Destillation der mit Schwefelsäure angesäuerten Substanz im Wasserdampfstrom und die Ausschüttelung des mit Salzsäure angesäuerten Destillates mit Äther ist von J. F. Liverseege und N. Evers<sup>2)</sup> für die Untersuchung von Milch empfohlen worden. Als Identitätsreaktion für die isolierte Benzoësäure benutzen sie Halphen's<sup>3)</sup> Modifikation der Mohler'schen Probe.

Mit Beziehung auf die Lösungsmittel, die sich zur Gewinnung von Benzoësäure aus ihren wässrigen Lösungen eignen, liegen Studien von W. von Genersich<sup>4)</sup> vor. Er fand, dass weit besser als Petroläther Mischungen desselben mit dem gleichen oder doppelten Volum Benzol, und noch besser Benzol allein geeignet sind. Schüttelt man eine Benzoësäure enthaltende, mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung in einem Messzylinder mit Benzol aus, klärt die Emulsion mittels einiger Tropfen Alkohol und hebt einen aliquoten Anteil der Benzollösung ab, so lässt sich darin der Benzoësäuregehalt direkt maßanalytisch ermitteln. Noch günstigere Ergebnisse liefert die Isolierung der Benzoësäure mit Benzol mit Hilfe eines Perforierapparates, zum Beispiel desjenigen von Gadamers<sup>5)</sup>. Aus den Belegversuchen von Genersich's geht hervor, dass bei einigen Lebensmitteln — zum Beispiel stets bei Bier, teilweise aber auch bei Milch und Wein — durch eine derartige direkte Titrierung des Benzolextraktes wesentlich zu hohe Werte für den Benzoësäuregehalt gefunden werden<sup>6)</sup>.

---

1) Vergl. diese Zeitschrift 52, 391 (1913).

2) Journal of the society of chemical industry 32, 319 (1913).

3) Vergl. diese Zeitschrift 49, 625 (1910).

4) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel 16, 224 (1908).

5) Vergl. diese Zeitschrift 41, 693 (1902).

6) Offenbar wird Milchsäure teilweise als Benzoësäure mit bestimmt.

Den vorstehenden Mitteilungen reihe ich Berichte über eine Anzahl weiterer Arbeitsvorschriften an, die von ihren Urhebern teilweise nur für bestimmte Sonderfälle empfohlen wurden, und bei deren Wiedergabe ich mich kürzer fassen kann.

F. H. van der Laan und H. Tydens<sup>1)</sup> perforieren die mit Schwefelsäure angesäuerten flüssigen Lebensmittel mit Benzol, schütteln die Benzollösung — zur Entfernung fremder, störend wirkender benzollöslicher Säuren — mit Wasser aus und titrieren schliesslich. Eine Trennung von etwa gleichzeitig vorhandenem Saccharin muss durch Destillation erfolgen, eine Trennung von Salizylsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat bei alkalischer Reaktion.

Aus Fetten rät W. Friese<sup>2)</sup>, die Benzoësäure durch Verreiben mit Natriumkarbonatlösung im Salbenmörser zu entziehen, und dann durch Erhitzen Fett und wässrige Lösung zu trennen. Aus letzterer werden Karbonation und durch Verseifung in Lösung gegangene Fettsäureionen mittels Baryumchlorids gefällt, dann wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Wasser gewaschene Ätherschicht hinterlässt beim Verdunsten die Benzoësäure.

Aus Tomatensauce destilliert R. M. West<sup>3)</sup> die Benzoësäure nach Zusatz von Schwefelsäure aus einem besonders konstruierten Apparat ab und schüttelt das Destillat mit Äther aus.

Die ganze Reihe der folgenden Vorschriften bezieht sich auf Gewürzsauces (Ketchups). W. E. Hillyer<sup>4)</sup> versetzt mit Ammoniak, Kochsalz und Kalkmilch, filtriert, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und schüttelt mit Äther aus. Der Verdunstungsrückstand der Ätherlösung wird in Alkohol gelöst, diese Lösung mit Natronlauge neutralisiert und schliesslich die Benzoësäure als Silberbenzoat zur Wägung gebracht. Ch. H. La Wall und H. A. Bradshaw<sup>5)</sup> empfehlen, die Gewürzsauce nach Zusatz von Kochsalz, Salzsäure und gesättigter Kochsalzlösung zu filtrieren, den Rückstand mit gesättigter Kochsalz-

1) Chem. Weekbl. 7, 603 (1910); durch Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel 22, 376 (1911).

2) Pharmazeutische Zentralthalle 52, 1201 (1911).

3) Journ. of ind. and engin. chemistry 1, 190 (1909); durch Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel 21, 710 (1911).

4) Journ. of ind. and engin. chemistry 1, 538 (1909); durch Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel 22, 535 (1911).

5) Amer. Journ. Pharm. 80, 171 (1908); durch Chemisches Zentralblatt 79, 1, 2209 (1908).

lösung nachzuwaschen und die vereinigten Lösungen mit Chloroform auszuschütteln. Die Chloroformauszüge werden austitriert und dann zu Identitätsreaktionen auf Benzoësäure und Zimtsäure verwendet. Diese Arbeitsweise hat sich nach W. D. Mc Abee<sup>1)</sup> bewährt.

Im Anschluss an das Vorhergehende verweise ich zum Schluss noch auf die Literatur, die sich mit der hygienischen Zulässigkeit der Verwendung von Benzoësäure als Konservierungsmittel beschäftigt. Hierzu sind die Arbeiten von H. W. Wiley<sup>2)</sup>, von K. B. Lehmann<sup>3)</sup> und V. Gerlach<sup>4)</sup> zu nennen. Die beiden letztgenannten Verfasser halten die Benzoësäure in den Mengen, in denen sie in der Lebensmittelindustrie verwendet wird, für verhältnismäßig unschädlich. Nach Lehmann wäre sie für Fleisch und Fleischwaren zu verbieten, weil sie, ebenso wie die Sulfit, dabei bessere Beschaffenheit vortäuscht; ebenso wäre sie für Büchsengemüse unzulässig. Bei Margarine befürwortet hingegen Lehmann einen gekennzeichneten Zusatz von 1 Promille Benzoësäure, allerdings unter der Voraussetzung, dass es ohne diesen Zusatz nicht möglich sei, eine auch unter den schwierigen Bedingungen des Kleinhandels haltbare Ware herzustellen.

E. Röst, Fr. Franz und A. Weitzel<sup>5)</sup> fanden bei Hunden bei Dosen von 1 g Natriumbenzoat auf 1 kg Körpergewicht ein typisches Vergiftungsbild, das schliesslich zum Tode führte. Unterhalb dieser toxischen Dosis liegende Mengen, selbst solche, die ihr sehr nahe kamen, konnten beliebig lange verfüttert werden, ohne dass Vergiftung eintrat.

Die königliche wissenschaftliche Deputation für das Medizinalwesen in Preussen<sup>6)</sup> spricht in einem Gutachten vom 8. Februar 1911 aus, dass Benzoësäure und Natriumbenzoat erst in verhältnismäßig hohen Gaben eine Giftwirkung auf den Organismus entfalten. Mengen bis zu etwa 0,5 g Benzoësäure in kleinen Dosen tags-

1) Journ. of ind. and engin. chemistry **2**, 544 (1910); durch Chemisches Zentralblatt **82**, I, 115<sup>2</sup> (1911).

2) U. S. Department of Agriculture. Bur. Chemistry. Bull. **84**, IV. Teil (1908).

3) Chemiker-Zeitung **32**, 949 (1908); **35**, 1297 u. 1314 (1911).

4) Physiologische Wirkungen der Benzoësäure und des benzoësauren Natrons. 95 S. und 15 Tafeln. Wiesbaden, bei Heinrich Staadt, 1909.

5) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte **45**, 425 (1913).

6) Gesetze und Verordnungen, sowie Gerichtsentscheidungen, betreffend Nahrungs- und Genussmittel und Gebrauchsgegenstände **3**, 260 (1911); Vierteljahresschrift f. gerichtliche Medizin [3], **41**, 330 (1911).

über genossen sind für den menschlichen Körper als harmlos zu bezeichnen. Ob grössere Gaben (Mengen von mehreren Grammen) auf die Dauer von allen Menschen ebenso folgenlos ertragen werden, ist mit Sicherheit vorläufig nicht zu beantworten. Ein weiteres Bedenken, das sich gegen die Verwendung chemischer Konservierungsmittel überhaupt richtet, besteht darin, dass bei ihrer Verwendung die für den Verkehr mit leicht in Zersetzung, Fäulnis oder Schimmelbildung übergehenden Nahrungsmitteln erforderliche Sorgfalt ausser Acht gelassen wird. Das scheint besonders bei der Margarine der Fall zu sein, zu deren Haltbarmachung gegenwärtig Benzoësäure in grossem Umfange verbraucht wird.

Es verdient an dieser Stelle hervorgehoben zu werden, dass nach Versuchen von K. Fischer und O. Gruenert<sup>1)</sup> durch den Zusatz der Konservierungsmittel Benzoësäure, Hydrin (ein benzoësäurehaltiges Gemisch), Salizylsäure und Borsäure in den für die Praxis empfohlenen Mengen die Zersetzung von Butter und Margarine nicht verhindert wird. Gute Butter und Margarine mit einem Zusatz von 3% Kochsalz ist dagegen bei sachgemäßem Aufbewahren ziemlich lange haltbar.

---

## 2. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

**Über Chloroform, seine Prüfung und Reinigung, sowie sein Verhalten zu offenen Flammen** berichtet Th. Budde<sup>2)</sup>. Um alte Chloroformbestände zu reinigen, schüttelt man sie im Scheidetrichter 4- bis 5-mal mit Wasser, alsdann so lange mit etwa 5 Volumprozenten konzentrierter Schwefelsäure, bis diese farblos bleibt. Das von der Schwefelsäure getrennte Chloroform schüttelt man zur Entfernung dieser dreimal mit Natriumkarbonat-Lösung (1:20) und schliesslich dreimal mit destilliertem Wasser, um die Sodareste auszuwaschen. Das so behandelte Chloroform lässt man drei Tage mit gekörntem Chlorkalzium stehen, erhitzt es in geöffneter Flasche bis zum beginnenden Sieden, giesst es nach dem Erkalten vom Chlorkalzium ab und destilliert im

---

<sup>1)</sup> Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **22**, 553 (1911).

<sup>2)</sup> Pharm. Zentralhalle **54**, 1054.