

| | |
|---------------------|--|
| Zeitschrift: | Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène |
| Herausgeber: | Bundesamt für Gesundheit |
| Band: | 1 (1910) |
| Heft: | 3 |
| Artikel: | Die quantitative Bestimmung von Salicylsäure in Konfitüre |
| Autor: | Fellenberg, Th. von |
| DOI: | https://doi.org/10.5169/seals-983225 |

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 11.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

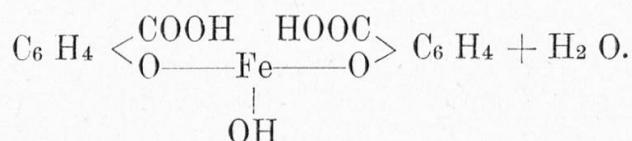
Die quantitative Bestimmung von Salicylsäure in Konfitüre.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des schweiz. Gesundheitsamtes.)

Von Dr. Th. von FELLENBERG.

Die bis jetzt bekannten Methoden der quantitativen Salicylsäurebestimmung in Nahrungsmitteln, besonders in Konfitüren, lassen an Genauigkeit viel zu wünschen übrig.

Am gebräuchlichsten ist die kolorimetrische Bestimmung, welche auf der violetten Färbung beruht, die Salicylsäure mit Eisenoxydsalzen gibt. Nach *K. Hoffgartner*¹⁾ entsteht dabei das Salz



Schon der qualitative Nachweis kann jedoch unter Nichtbeachtung gewisser Vorsichtsmassregeln fehlschlagen, da, wie *O. Langkopf*²⁾, *J. E. Gerock*³⁾, *D. Vitali*⁴⁾ nachgewiesen haben, Citronensäure, Weinsäure, Traubensäure, Milchsäure und andere Oxysäuren die Farbenreaktion verhindern. Durch Ausziehen mit Aether-Petroläther oder Toluol erhält man nach diesen Autoren sichere Resultate, da die erwähnten Oxysäuren von diesen Lösungsmitteln nicht aufgenommen werden. Nach *Frehse*⁵⁾ beeinflussen auch neutrale Salze, Phosphate, Oxalate, Tartrate die Reaktion. Nach *Pagliani*⁶⁾ wird die violette Lösung durch freie Mineralsäure entfärbt.

*Harrey*⁷⁾ empfiehlt zur kolorimetrischen Bestimmung statt des gebräuchlichen Eisenchlorids Eisenalaun in 1%iger Lösung, mit etwas Schwefelsäure angesäuert; damit soll die Färbung reiner und stärker werden und länger bestehen bleiben.

*Dubois*⁸⁾ bestimmt die Salicylsäure in Fruchtkonserven, indem er die mit Wasser verdünnte Ware mit Ammoniak alkalisch macht, mit Kalkbrei versetzt und filtriert. Ein Teil des Filtrats wird mit Salzsäure angesäuert und viermal mit Aether extrahiert. Der Aether wird abdestilliert, der Rückstand mit verdünntem Alkohol aufgenommen, auf ein bestimmtes Volumen gebracht und ein aliquoter Teil mit einer Salicylsäure von bestimmtem Gehalt verglichen. Die Färbung wird durch Eisenalaun hervorgerufen.

F. T. Harry und *W. R. Mummery*⁹⁾ fällen 50 g mit Wasser verdünnte

¹⁾ Chem. Ztg. 1908, **32**, 680.

²⁾ Pharm. Zentralh. 1900, **41**, 335—337. — Ztschr. f. Unt. d. Nahr.- u. Gen. 1901, **4**, 468

³⁾ Pharm. Zentralh. 1900, **41**, 453. — Ztschr. f. Unt. d. Nahr.- u. Gen. 1901, **4**, 469.

⁴⁾ Boll., Chim. Farm. 1906, **45**, 701—708.

⁵⁾ Ztschr. f. Unt. d. Nahr.- u. Gen. 1908, **16**, 218.

⁶⁾ Ztschr. f. Unt. d. Nahr.- u. Gen. 1908, **16**, 218.

⁷⁾ Ztschr. f. Unt. d. Nahr.- u. Gen. 1903, **6**, 1038.

⁸⁾ Ztschr. f. Unt. d. Nahr.- u. Gen. 1907, **13**, 656.

⁹⁾ Analyst 1905, **30**, 124—127. — Ztschr. f. Unt. d. Nahr.- u. Gen. 1906, **11**, 483.

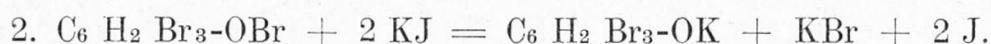
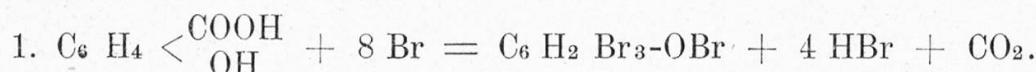
Konfitüre mit 15—20 cm³ Bleiessig und 25 cm³ n-Natronlauge, setzen 15—20 cm³ n-Salzsäure zu, füllen auf 300 cm³ auf und filtrieren. Dadurch werden die Farb- und Gerbstoffe gefällt, während die Salicylsäure sich als in Natronlauge lösliches Bleisalicylat im Filtrat befindet. 200 cm³ des Filtrates werden 3mal mit Aether ausgeschüttelt, der Aether wird abdestilliert und der Rückstand kolorimetrisch untersucht.

Eine gravimetrische Salicylsäurebestimmung wurde von *J. Bougault*¹⁾ vorgeschlagen. Jod wirkt in Gegenwart von Alkalien oder Alkalikarbonaten auf Phenol, Salicylsäure, p-Oxybenzoësäure ein unter Bildung eines unlöslichen roten Körpers, welcher aus Tetrajododiphenylendioxyd



besteht. Durch Wägen im Goochtiegel und Multiplikation des Gewichtes mit 0,4012 erhält man die Salicylsäure.

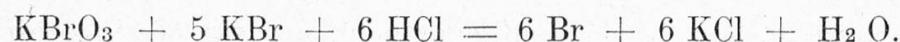
Neben der kolorimetrischen und gravimetrischen Bestimmung der Salicylsäure existiert noch eine volumetrische, die Titration mit Brom nach *Fr. Freyer*²⁾. Sie liefert recht genaue Zahlen, ist aber bei Nahrungsmitteln nicht direkt zu verwenden. Brom wirkt nach *Benedikt*³⁾ auf Salicylsäure ein unter Bildung von Tribromphenolbrom. Dieser Körper wird durch Jodkalium in Tribromphenolkalium übergeführt; dabei werden 2 Atome Jod frei.



Gleichzeitig wird der gesamte Ueberschuss an Brom durch Jod ersetzt und kann nun mit Thiosulfatlösung zurücktitriert werden.

Nach Gleichung 1 verbraucht ein Molekül Salicylsäure 8 Atome Brom, nach Gleichung 2 werden aber 2 Brom in Form von Jod regeneriert, so dass der wirkliche Verbrauch 6 Atome Brom beträgt.

Freyer verwendet statt einer Lösung von freiem Brom eine solche von 1,7 g Kaliumbromat und 6 g Kaliumbromid im Liter, welche beim Ansäuern durch korrelative Oxydation und Reduktion Brom liefert.



Die Bromlösung wird angesäuert und mit der Salicylsäurelösung versetzt. Nach 3—4 Minuten, wenn der entstandene Niederschlag sich zusammengeballt hat, wird Jodkalium zugesetzt und mit Thiosulfat zurücktitriert. Die Bromlösung soll in doppeltem Ueberschuss vorhanden sein. Die Stärkelösung muss möglichst am Ende zugesetzt werden, da das flockige Tribromphenol Jodstärke zurückzuhalten scheint. 9 Bestimmungen von *Freyer* ergaben Werte von 99,5—100,95 %, im Mittel 100,07 %.

¹⁾ Journ. Pharm. Chim. 1908, **28**, 145—154. — Ztschr. f. Unt. d. Nahr.- u. Gen. 1909, **18**, 700.

²⁾ Chem. Ztg. 1896, **20**, 820.

³⁾ Ber. d. D. chem. Ges. 1879, **12**, 1006.

*W. von Genersich*¹⁾ benutzt die Titration nach Freyer. Er zieht die Salicylsäure enthaltende Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Petroläther aus. Bei fetthaltigen Substanzen wird die Salicylsäure vor der Extraktion mit Sodalösung ausgelaugt und diese angesäuert. Zwölf Bestimmungen in Wein, Bier, Milch, Weichselkirsensaft und Pfirsichsaft, bei welchen auf 30 cm³ Flüssigkeit 20 mg Salicylsäure zugesetzt wurden, ergaben 67,5 bis 93 %, im Mittel 80,3 % der zugesetzten Menge. Obst wird vorher mit Kalilauge gekocht, um das Eindringen des Lösungsmittels zu ermöglichen. In drei Stück gekochter Weichselkirschen wurden von den zugesetzten 20 mg 90 % wieder erhalten, bei gekochten Pfirsichen 80 %.

Von den erwähnten Methoden scheinen die gravimetrische von *Bougault* und die titrimetrische von *Freyer* die genauesten zu sein. Den Vorzug verdient diejenige von *Freyer* bei den geringen, für uns in Betracht fallenden Mengen. Die Empfindlichkeit der Methode wurde noch erheblich gesteigert durch Verwendung von dreimal verdünnter Brom- und Thiosulfatlösungen, nämlich $\frac{n}{50}$ -Lösungen.

Zur Vorbereitung für die Analyse kommt in erster Linie die Methode von *Harry und Mummery* und diejenige von *v. Genersich* in Betracht. Die letztere ist jedoch für unsere Zwecke zu ungenau; hingegen wurde die Arbeitsweise von *Harry und Mummery* einer eingehenden Prüfung unterzogen. Die Beleganalysen dieser Autoren sind uns unbekannt, da die Originalarbeit uns nicht zur Verfügung stand.

Von vornherein muss dieser Methode wie allen denjenigen, bei welchen eine Aetherlösung von Salicylsäure destilliert wird, ein gewisser Fehler anhaften, da Salicylsäure mit Aetherdämpfen flüchtig ist. Dieser Fehler kann leicht 20 % betragen. Er lässt sich aber vermeiden, indem man die Aetherlösung mit Natronlauge schüttelt und dann destilliert. Das dabei entstehende Natriumsalicylat ist mit Aetherdampf nicht flüchtig. Der Gedanke liegt nahe, nun auch die Destillation zu vermeiden und den Aether einfach abzutrennen. Dies ist jedoch nicht zulässig, da Natriumsalicylat in Aether ein wenig löslich ist.

Ein weiterer Fehler von *Harry und Mummery's* Methode besteht darin, dass der Aether Fruchtsäuren mitlöst, welche dann die kolorimetrische Bestimmung beeinträchtigen; also auch dadurch wird wieder ein Verlust eintreten. Sodann lässt sich die Aetherextraktion von Salicylsäure unter drei Malen praktisch nicht quantitativ durchführen. Mehrere Prozente werden leicht zurückbleiben.

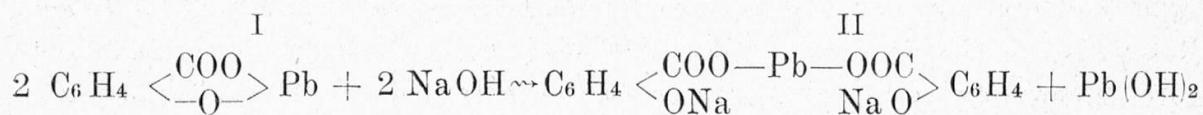
Im weiteren hat sich herausgestellt, dass bei der Fällung des Farb- und Gerbstoffs unter den vorgeschriebenen Bedingungen stets eine gewisse Menge Salicylsäure mit ausgefällt und dadurch der Bestimmung entzogen wird. Wird eine Konfitüre mit steigenden Mengen Salicylsäure versetzt und analysiert, so geht in allen Fällen ungefähr derselbe Prozentsatz an Salicyl-

¹⁾ Ztschr. f. Unt. d. Nahr.- u. Gen. 1908, 16, 218.

säure verloren. Bei verschiedenen Konfitüren und gleicher Salicylsäuremenge ist jedoch der Verlust verschieden. Die Grösse des Verlustes ist also von der Zusammensetzung der Konfitüre abhängig.

Es schien eine gewisse Beziehung zwischen dem Säuregehalt der Konfitüre und der Ausbeute an Salicylsäure zu bestehen. Je mehr Fruchtsäure vorhanden ist, desto höher ist im allgemeinen der Prozentsatz der erhaltenen Salicylsäure. Direkt proportional dem Fruchtsäuregehalt ist jedoch die Ausbeute nicht; es schienen also noch andere Faktoren wirksam zu sein.

Harry und Mummery gründen ihre Methode auf die Beobachtung, dass Bleisalicylat in Natronlauge löslich ist. Vermutlich entsteht mit Bleiessig zuerst das schwerlösliche Salz I, welches beim Zusatz von Natronlauge in das leichtlösliche Salz II übergeht.



Unsere Versuche zeigten, dass, wenn die Konfitüren mit Citronensäure oder Natriumcitrat versetzt werden, die Ausbeuten an Salicylsäure zunehmen.

Dies ist nicht etwa darauf zurückzuführen, dass die Citronensäure die Bildung des löslichen Bleisalicylates begünstigt, diese Verbindung entsteht vielmehr unter den gegebenen Bedingungen stets vollständig. Sie wird aber durch die kolloidal ausgefällten Bleiverbindungen des Gerb- und Farbstoffs, sowie Bleihydroxyd, teilweise zurückgehalten und gelangt deshalb nicht vollständig in das Filtrat. Je mehr Natronsalze von Fruchtsäuren nun vorhanden sind, desto mehr wird die kolloidale Beschaffenheit des Niederschlages verändert und nähert sich dem kristalloiden Zustand. In gleicher Weise wirkt das zugesetzte Natriumcitrat aussalzend und vermehrt die Ausbeute an Salicylsäure.

Bei einer bestimmten Menge Natriumcitrat wird bei hellen Konfitüren das Maximum der Ausbeute, ca. 90 %, erreicht. Das Natriumcitrat kann auch durch andere Salze ersetzt werden, z. B. durch Natriumchlorid. Nur darf man dieses Salz nicht von Anfang an der Konfitüre zusetzen, da sonst Bleichlorid ausfällt und der vorhandene Bleiessig nicht mehr genügt zur Fällung des Gerb- und Farbstoffs. Man wartet vielmehr mit dem Zusatz bis nach dem Hinzufügen von Bleiessig, Natronlauge und Salzsäure. Uebri gens ist die Wirkung nicht ganz so günstig, wie mit Natriumcitrat. Bei helleren Konfitüren erhält man mit Kochsalz immerhin ungefähr dieselben Ausbeuten wie mit Natriumcitrat; bei den farbstoffreicherem, wie Kirschen- oder Zwetschenkonfitüre, bekommt man aber nach beiden Methoden zu geringe Mengen.

Hier gelangt man durch Vereinigung beider Arbeitsmethoden zum Ziele, indem man zuerst Natriumcitrat zusetzt und nach dem Ausfällen mit Bleiessig und Natronlauge Kochsalz hinzufügt. Dieses Verfahren wurde schliess-

lich für alle Fälle angenommen und liefert stets ungefähr dieselbe Ausbeute an Salicylsäure.

Die bisher erwähnten Fehler beziehen sich alle auf die Isolierung der Salicylsäure aus der Konfitüre und sind negativer Natur. Nun haben wir es aber noch mit Fehlern zu tun, welche sich bei der Titration mit Brom geltend machen und positiv sind, also Salicylsäure vortäuschen. Ein kleiner Betrag dieser Fehlergruppe rührte daher, dass unsere Natronlauge, wie wohl die meiste des Handels, Spuren von Brom addierenden Stoffen, vermutlich Paraffin, enthält. *F. Bengen*¹⁾ wies nach, dass Kaliumhydroxyd beispielsweise 0,05 % Paraffin enthalten kann. Der Bromverbrauch unserer Natronlauge war übrigens so gering, dass er vernachlässigt werden konnte. Ungleich grösser ist die Bromaddition gewisser Substanzen, welche nach unserm Verfahren aus der Konfitüre extrahiert werden. Hier könnten unter anderm die geringen Mengen Salicylsäure in Betracht fallen, die als Ester in vielen Früchten vorkommen. So bildet z. B. Methylsalicylat das Aroma der Erdbeere. *Jablin-Gonnet*²⁾ fand in Weichselkirsensaft 20—30 mg veresterte Salicylsäure im Liter.

Die verschiedenen Konfitüren verhalten sich in bezug auf diesen Fehler nicht alle genau gleich, aber doch genügend ähnlich, dass eine einheitliche Korrektur angebracht werden kann.

Freyer gibt an, dass die Salicylsäure haltende Lösung zu der Bromat-Bromidlösung zugefügt werden muss, nicht umgekehrt, da sonst infolge Bildung von niedrigeren Bromierungsprodukten etwas zu tiefe Zahlen erhalten werden. Da man aber von vornherein nicht weiß, wieviel Bromlösung zur Titration nötig ist, zogen wir es vor, umgekehrt zu verfahren und stellten fest, welcher Fehler begangen wird, wenn man die Bromat-Bromidlösung zu der angesäuerten Salicylsäurelösung gibt und fanden, dass auf diese Weise 97,5 % der Theorie erhalten werden. Dieser Verlust ist leicht in Rechnung zu ziehen.

Aus dem Bisherigen ergibt sich, dass stets unter genau denselben Bedingungen gearbeitet werden muss, damit die Fehler durch Rechnung eliminiert werden können.

Experimentelles.

Haltbarkeit der Lösungen.

Da die Bromtitrationen mit $\frac{n}{50}$ -Lösungen ausgeführt werden, so ist es naheliegend, dass sich ihr Titer mit der Zeit verändert. Bei der Thiosulfatlösung nimmt derselbe beständig mit einer gewissen Gleichförmigkeit ab; bei der Bromlösung nur in der ersten Zeit, bis die oxydierbaren Substanzen im Wasser oxydiert sind. Dann bleibt er lange Zeit beinahe gleich.

Die Veränderung der Lösungen ergibt sich aus folgender Tabelle:

¹⁾ Ztschr. f. Unt. d. Nahr.- u. Gen. 1910, **19**, 269—271.

²⁾ Annales de Chimie Analytique 1903, **8**, 371.

| Alter der Lösungen | Thiosulfatlösung | Bromat-Bromidlösung |
|--------------------|------------------|---------------------|
| 1 Tag | 0,9869 | 1,0195 |
| 8 Tage | 0,9637 | 0,9849 |
| 26 » | 0,9270 | 0,9849 |
| 33 » | 0,9231 | |

Bei allen Versuchen wurde eine Salicylsäurelösung von 1 ‰ verwendet, hergestellt aus einem reinen Handelsprodukt, welches zur Vorsorge nochmals aus Wasser umkristallisiert und bis zu konstantem Gewicht im Exsiccator getrocknet wurde. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 155°.

Konstanter Titrationsfehler.

Es sollte festgestellt werden, welcher Fehler begangen wird, wenn bei der Titration die Bromlösung zu der angesäuerten Salicylsäurelösung gegeben, statt dass nach Freyer umgekehrt verfahren wird. Folgende Versuche zeigen, dass dabei ein Verlust von ca. 2,5 ‰ stattfindet.

Bei I und II wurden je 10 cm³ Bromlösung mit 5 cm³ Salzsäure versetzt, mit 50 cm³ Wasser verdünnt, 2,5 cm³ Salicylsäure zugesetzt und mit einem Uhrglase bedeckt. Nach 5 Minuten wurden 0,5 cm³ Jodkaliumlösung zugesetzt und mit Thiosulfat titriert. Bei III wurde die Bromlösung zu der angesäuerten und verdünnten Salicylsäure gegeben und im übrigen wie bei I und II verfahren.

| | I | II | III |
|---|-------|-------|-------|
| 10 cm ³ Bromlösung entsprechen Na ₂ S ₂ O ₃ | 10,22 | 10,22 | 10,22 |
| Zurücktitriertes » | 4,55 | 4,59 | 4,72 |
| Verbrauch an . » a = | 5,67 | 5,63 | 5,50 |

Titer der Na₂S₂O₃-lösung T = 0,9637

| | | | | |
|--------------|-----------------------|-----------|--------|--------|
| Salicylsäure | x = a · T · 0,00046 = | 0,2514 | 0,2496 | 0,2443 |
| | | = 100,56% | 99,76% | 97,52% |

Es sollte nun untersucht werden, ob bei verschiedenen Mengen Salicylsäure und wechselnder Konzentration dieselben Werte erhalten werden. Dazu wurden die Versuche auf pag. 145 ausgeführt.

Im Mittel werden 97,6 ‰ erhalten. Bei den grösseren Mengen Salicylsäure bekommt man etwas niedrigere Zahlen als bei den kleinern; diese Differenzen fallen jedoch praktisch ausser Betracht. Bei Versuch 7 wurde zufällig beinahe genau die theoretische Menge Brom angewendet. Da 1 Molekül Salicylsäure 8 Atome Brom verbraucht und 2 davon zurücktitriert werden, muss die zurücktitrierte Menge mindestens $\frac{1}{4}$ der angewandten Bromlösung betragen, in unserm Falle also $\frac{20,44}{4} = 5,11$ cm³. In Wirklichkeit wurden 5,13 zurücktitriert. Da das Resultat normal ist, genügt also etwas mehr als die theoretische Menge Brom.

Titer der Thiosulfatlösung 0,9637.

10 cm³ Bromlösung = 10,22 Na₂S₂O₃.

| cm ³ Salicylsäure 10/60 | Mit Wasser verdünnt auf | Salzsäure D 1,1 | cm ³ Bromlösung | Entsprechend cm ³ Na ₂ S ₂ O ₃ | Jodkalium- lösung | Na ₂ S ₂ O ₃ zurücktitriert | Na ₂ S ₂ O ₃ Verbrauch | g Salicyl- säure | % Salicyl- säure |
|--|-------------------------------|--------------------|-------------------------------|--|----------------------|---|--|---------------------|---------------------|
| 1 | 50 | 5 | 10 | 10,22 | 0,5 | 7,97 | 2,25 | 0,000997 | 99,74 |
| 2 | 50 | 5 | 10 | 10,22 | 0,5 | 5,82 | 4,40 | 0,001951 | 97,55 |
| 3 | 50 | 5 | 10 | 10,22 | 0,5 | 3,60 | 6,62 | 0,002935 | 97,81 |
| 4 | 50 | 5 | 20 | 20,44 | 1,0 | 11,65 | 8,79 | 0,003897 | 97,43 |
| 5 | 50 | 5 | 20 | 20,44 | 1,0 | 9,44 | 11,00 | 0,004876 | 97,52 |
| 6 | 50 | 5 | 20 | 20,44 | 1,0 | 7,35 | 13,09 | 0,005803 | 96,71 |
| 7 | 50 | 5 | 20 | 20,44 | 1,0 | 5,13 | 15,31 | 0,006787 | 96,95 |
| 8 | 100 | 10 | 30 | 30,66 | 1,5 | 13,20 | 17,46 | 0,007740 | 96,75 |
| 9 | 100 | 10 | 30 | 30,66 | 1,5 | 11,00 | 19,66 | 0,008715 | 96,83 |
| 10 | 100 | 10 | 30 | 30,66 | 1,5 | 8,90 | 21,76 | 0,009646 | 96,46 |

Ueber den *Bromverbrauch unserer n-Natronlauge* wurde folgender Versuch ausgeführt:

| | |
|--|---|
| 1. Blinder Versuch ohne Natronlauge | 10,22 Na ₂ S ₂ O ₃ |
| 2. 10 cm ³ n-Natronlauge, 7 cm ³ Salzsäure, 40 cm ³ Wasser, 10 cm ³ Bromlösung | 10,12 |
| | Verbrauch an Thiosulfat |
| | 0,1 cm ³ |

Dieser Betrag von 0,1 cm³ wird vermutlich verursacht durch Spuren von Paraffin. Mit Aether konnte unserm Aetznatron eine Spur eines fetigen Körpers entzogen werden.

In Gegenwart von Salicylsäure wirkt die Natronlauge in gleicher Weise:

| | |
|---|---|
| 1. 2,5 cm ³ Salicylsäurelösung | 10,22 — 4,71 = 5,51 Na ₂ S ₂ O ₃ |
| 2. 10 cm ³ n-Natronlauge, 2,5 cm ³ Salicylsäure | 10,22 — 4,63 = 5,59 |

Flüchtigkeit der Salicylsäure mit Aetherdampf.

Um ungefähr festzustellen, wieviel Salicylsäure vorloren gehen kann, wenn eine ätherische Salicylsäurelösung nach *Harry und Mummery* direkt destilliert wird, wurden 2,5 cm³ Salicylsäurelösung mit 250 cm³ Aether versetzt und der Aether im Wasserbade abgetrieben. Die Titration, wie oben ausgeführt, ergab:

$$10,22 — 5,55 = 4,67 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,2110 \text{ g Salicylsäure} = 84,4 \%$$

$$\text{Verlust } 97,7 — 84,4 = 13,3 \text{ } \%$$

Es sind also 13,3 % der zugesetzten Salicylsäure mit dem Aether überdestilliert.

Versuche in wässriger und in Rohrzuckerlösung.

Wässrige Lösungen von Salicylsäure in steigenden Mengen werden mit je 10 cm^3 Bleiessig (spezifisches Gewicht 1,24) versetzt und mit 10 cm^3 n-Natronlauge und $7,5 \text{ cm}^3$ n-Salzsäure gefällt, auf 150 cm^3 aufgefüllt und 100 cm^3 des Filtrats nach dem Ansäuern mit 3 cm^3 Salzsäure (1,1) 5mal mit je 50 cm^3 Aether extrahiert. Die vereinigten Aetherauszüge wurden mit 10 cm^3 n-Natronlauge geschüttelt und destilliert, der Rückstand mit Brom titriert. (Siehe Nr. 1—3.)

In gleicher Weise wurden Versuche ausgeführt mit je $12,5 \text{ g}$ Saccharose und denselben Zusätzen wie in wässriger Lösung. (Siehe Nr. 4—6).

| Nr. | Zugesetzte Rohrzuckermenge in g | | Titrierte Menge des Rückstandes | Titrier der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung | cm^3 Bromlösung | Entsprechend $\text{cm}^3 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | Zurücktitriertes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | Verbrauch an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | Auf den ganzen Rückstand berechnet | g Salicylsäure auf die ursprünglichen 150 cm^3 berechnet | $\%$ der zugesetzten Salicylsäure nach Abzug des blinden Versuchs |
|-----|--|--|---------------------------------|---|--------------------------|--|--|--|------------------------------------|--|---|
| | Zugesetzte cm^3 1%ige Salicylsäure auf 150 cm^3 | Zugesetzte cm^3 1%ige Salicylsäure auf 150 cm^3 | | | | | | | | | |
| 1 | 0 | 0 | Ganzer Rückstand | 0,9475 | 10 | 10,33 | 9,8 | 0,53 | — | 0,000347 | — |
| 2 | 0 | 12,5 | $\frac{1}{2}$ | — | 10 | 10,33 | 4,87 | 5,64 | 10,92 | 0,007138 | 54,3 |
| 3 | 0 | 25 | $\frac{1}{4}$ | — | 20 | 20,66 | 15,92 | 4,74 | 18,96 | 0,012396 | 48,2 |
| 4 | 12,5 | 0 | Ganzer Rückstand | — | 10 | 10,33 | 9,68 | 0,66 | — | 0,000432 | — |
| 5 | 12,5 | 12,5 | $\frac{1}{4}$ | — | 10 | 10,33 | 8,18 | 2,15 | 8,60 | 0,005623 | 41,5 |
| 6 | 12,5 | 25 | $\frac{1}{4}$ | — | 10 | 10,33 | 5,92 | 4,41 | 17,64 | 0,011533 | 44,4 |

In beiden Versuchsreihen ist die Ausbeute an Salicylsäure sehr gering; in der wässrigen Lösung wird jeweilen etwa die Hälfte durch den Blei-hydroxydniederschlag zurückgehalten, in der Zuckerlösung sogar 55—58 %, da die grossen Zuckermoleküle offenbar die kolloidale Natur des Niederschlages begünstigen.

Versuche mit Konfitüren.

Bei den Konfitüren liegen die Verhältnisse etwas anders. Hier haben wir einen Blei-Gerbstoff und -Farbstoffniederschlag und nur geringe Mengen Bleihydroxyd; daneben macht sich die aussalzende Wirkung der Natronsalze der Fruchtsäuren geltend. Die Ausbeuten sind hier besser als in wässriger und Zuckerlösung.

Die verwendeten Konfitüren wurden alle im Haushalt hergestellt durch starkes Einkochen von in der Regel 2 Teilen Früchten mit 1 Teil Zucker bis zur dicken Konsistenz; nur bei den Preiselbeeren wurde etwas weniger Zucker verwendet. Bei der Gewinnung der Fruchtgelees wurden 4 Teile Saft mit 3 Teilen Zucker stark eingekocht.

Zur Vergleichung unserer Konfitüren mit den Handelsprodukten wurden in mehreren Fällen die Früchte von abgewogenen Proben gezählt und miteinander verglichen. Natürlich liess sich dies nur bei denjenigen Produkten ausführen, welche die Früchte noch in zusammenhängendem Zustande enthielten.

| Nr. | Art der Konfitüre | Menge der Konfitüre in g | | | | Titrierte Menge des Rückstandes | Titer der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung | cm ³ Bromlösung | Entsprechend cm ³ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | Zurücktitriertes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | Verbrauch an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | Auf d. ganz. Rückstand berechnet | g Salicylsäure pro kg gefunden | $\%$ d. zuges. Salicylsäure n. Abzug des blinden Versuchs |
|-----|----------------------------------|---|---|--------------------------------|-------|---------------------------------|---|----------------------------|--|--|--|----------------------------------|--------------------------------|---|
| | | Säuregrad in cm ³ n-NaOH auf 100 g | Zugesetzte cm ³ Salicylsäure 10/00 | g Salicylsäure pro kg zugesezt | | | | | | | | | | |
| 7 | Aepfelgelee | 25 | 5,6 | 0 | 0 | Ganz. Rückst. | 0,9475 | 10 | 10,33 | 8,25 | 2,08 | - | 0,0544 | - |
| 8 | | - | - | 12,5 | 0,5 | 1/2 | - | 10 | 10,33 | 2,92 | 7,41 | 14,82 | 0,3876 | 66,6 |
| 9 | | - | - | 25 | 1,0 | 1/4 | - | 10 | 10,33 | 3,40 | 6,93 | 27,72 | 0,7249 | 67,1 |
| 10 | Kirschmus-Aepfelgelee (Mischung) | 25 | 8,6 | 0 | 0 | Ganz. Rückst. | 0,9637 | 10 | 10,22 | 8,0 | 2,22 | - | 0,0591 | - |
| 11 | | - | - | 3,13 | 0,125 | » | - | 10 | 10,22 | 4,55 | 5,67 | - | 0,1508 | 73,4 |
| 12 | | - | - | 6,25 | 0,25 | » | - | 20 | 20,44 | 11,5 | 8,94 | - | 0,2378 | 71,5 |
| 13 | | - | - | 12,5 | 0,5 | » | - | 30 | 30,66 | 15,0 | 15,66 | - | 0,4165 | 71,5 |
| 14 | | - | - | 25 | 1,0 | 1/4 | - | 10 | 10,22 | 2,7 | 7,52 | 30,08 | 0,8001 | 74,1 |
| 15 | Zwetschenkonfitüre | 25 | 18,0 | 0 | 0 | Ganz. Rückst. | 0,9829 | 20 | 20,53 | 18,50 | 2,03 | - | 0,0370 | - |
| 16 | | - | - | 6,25 | 0,25 | » | - | 20 | 20,53 | 11,77 | 8,76 | - | 0,2358 | 79,5 |
| 17 | | - | - | 25 | 1,0 | 1/4 | 0,9475 | 20 | 20,66 | 12,85 | 7,81 | 31,24 | 0,8170 | 78,0 |
| 18 | Preiselbeeren | 25 | 22,0 | 0 | 0 | Ganz. Rückst. | 0,9475 | 10 | 10,33 | 8,35 | 1,98 | - | 0,0518 | - |
| 19 | | - | - | 3,13 | 0,125 | » | - | 10 | 10,33 | 5,15 | 5,18 | - | 0,1355 | 67,0 |
| 20 | | - | - | 6,25 | 0,25 | » | - | 20 | 20,66 | 12,25 | 8,41 | - | 0,2199 | 67,2 |
| 21 | | - | - | 12,5 | 0,5 | » | - | 30 | 30,99 | 15,32 | 15,67 | - | 0,4098 | 71,6 |
| 22 | | - | - | 18,7 | 0,75 | 1/4 | - | 10 | 10,33 | 4,83 | 5,50 | 22,0 | 0,5753 | 69,8 |
| 23 | | - | - | 25 | 1,0 | 1/4 | - | 10 | 10,33 | 3,15 | 7,18 | 28,72 | 0,7511 | 69,9 |
| 24 | Johannisbeergelee | 25 | 30 | 0 | 0 | Ganz. Rückst. | 0,9475 | 10 | 10,33 | 9,32 | 1,01 | - | 0,0264 | - |
| 25 | | - | - | 12,5 | 0,5 | 1/4 | - | 10 | 10,33 | 5,66 | 4,67 | 18,68 | 0,4882 | 92,4 |
| 26 | | - | - | 25 | 1,0 | 1/4 | - | 20 | 20,66 | 12,08 | 8,58 | 34,32 | 0,8975 | 87,1 |

So fand man in

| | Aus dem Haushalt | Fabrik A | Fabrik B |
|----------------------|------------------|----------|-----------|
| 15 g Kirschkonfitüre | 7 Stück | 4 Stück | 3,5 Stück |
| 5 g Preiselbeeren . | 27 » | 13 » | - |

Die Haushaltskonfitüren enthielten also doppelt oder nahezu doppelt soviel Früchte auf die gleiche Gewichtsmenge wie die Handelskonfitüren.

Daraus ergibt sich auch die grössere Notwendigkeit des chemischen Konservierens und Färbens der Handelsprodukte.

Zu den folgenden Versuchen wurden je 25 g Konfitüre des Haushalts mit wechselnden Mengen Salicylsäure versetzt. Die Konfitüre wurde dann mit ca. 80 cm³ Wasser auf dem Wasserbade erwärmt und mit n-Natronlauge neutralisiert. Darauf fügte man 10 cm³ Bleiessig zu, rührte um, versetzte mit 12,5 cm³ n-Natronlauge und 7,5 cm³ n-Salzsäure und verfuhr weiter wie oben beschrieben. (Siehe Nr. 7—26).

Die Resultate zeigen, dass die Ausbeute im allgemeinen mit steigendem Säuregrad wächst und zwar von 67 % bei Aepfelgelee mit dem Säuregrad 5,6 bis zu 90 % bei Johannisbeergelee mit dem Säuregrad 30. Allein die Preiselbeeren verhalten sich in dieser Beziehung abweichend; sie liefern die

verhältnismässig zu niedrige Ausbeute von 69 %, während man ungefähr 83 % erwarten sollte.

Diese Abweichung lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass der Gerbstoff- und Farbstoffgehalt in gleicher Weise, aber sogar noch stärker wirkt wie der Säuregehalt, wobei die einzelnen Komponenten dieser Körperklasse natürlich unter sich verschieden wirken können. In dieser Beziehung mögen die Preiselbeeren vielleicht unmittelbar nach dem Aepfelgelee rangieren. Einen Anhaltspunkt in dieser Richtung bietet auch der gewaltige Unterschied, der zwischen der Zuckerlösung mit 44 % und dem Apfelgelee mit 67 % Ausbeute liegt. Diese Differenz von 23 % wird nicht nur dem Säuregrad des Aepfelgelees zuzuschreiben sein, sondern auch dem Gerbstoffgehalt.

Die blinden Versuche gaben 0,037 bis 0,0544 g pro kg, wenn wir absehen von dem Werte 0,0264 für Johannisbeergelee Nr. 24, welcher jedenfalls zu niedrig gefunden wurde.

Versuche mit verdünnten Konfitüren.

Es wurden nun die Verhältnisse in verdünnterer Lösung studiert. Dazu wurden einige Konfitüren zur Hälfte mit Wasser verdünnt und wie gewöhnlich analysiert. (Siehe Nr. 27—36.) Auch hier lieferte Aepfelgelee die niedrigsten Werte, Preiselbeeren solche, die zwischen Aepfelgelee und Zwetschenkonfitüre lagen.

Die Konfitüren sind zur Hälfte mit Wasser verdünnt.

| Nº | Art der Konfitüre | Menge der Konfitüre in g | Säuregrad in cm ³ n-Na OH auf 100 g | Zugesetzte cm ³ Salizylsäure 10/100 g Salizylsäure pro kg zugesetzt | Titrierte Menge des Rückstandes | Titer der Na ₂ S ₂ O ₃ -Lösung | cm ³ Brömlösung | Entsprechend cm ³ Na ₂ S ₂ O ₃ | Zurücktitriertes Na ₂ S ₂ O ₃ | Verbrauch an Na ₂ S ₂ O ₃ | Auf d. ganz. Rückstand berechnet | g Salizylsäure pro kg gefunden | % d. zuges. Salizylsäure n. Abzug des blinden Versuchs | |
|----|--------------------|--------------------------|--|--|---------------------------------|---|----------------------------|--|--|--|----------------------------------|--------------------------------|--|------|
| 27 | Aepfelgelee | 25 | 5,6 | 0 | 0 | Ganz. Rückst. | 0,9475 | 10 | 10,33 | 8,95 | 1,38 | — | 0,0361 | — |
| 28 | | — | — | 12,5 | 0,5 | 1/2 | — | 10 | 10,33 | 4,35 | 5,98 | 11,96 | 0,3128 | 55,3 |
| 29 | | — | — | 25 | 1,0 | 1/4 | — | 10 | 10,33 | 4,65 | 5,68 | 22,72 | 0,5942 | 55,8 |
| 30 | Zwetschenkonfitüre | 25 | 18,0 | 0 | 0 | Ganz. Rückst. | 0,9475 | 10 | 10,33 | 9,25 | 1,08 | — | 0,0282 | — |
| 31 | | — | — | — | — | » | — | 20 | 20,66 | 8,5 | 12,16 | — | 0,3180 | 58,0 |
| 32 | | — | — | — | — | » | — | 30 | 30,99 | 7,62 | 23,37 | — | 0,6112 | 58,3 |
| 33 | Preiselbeeren | 25 | 22,0 | 0 | 0 | Ganz. Rückst. | 0,9475 | 10 | 10,33 | 9,3 | 1,03 | — | 0,0269 | — |
| 34 | | — | — | 6,25 | 0,25 | » | — | 20 | 20,66 | 14,65 | 6,01 | — | 0,1572 | 52,1 |
| 35 | | — | — | 12,5 | 0,5 | 1/4 | — | 10 | 10,33 | 7,52 | 2,81 | 11,24 | 0,2939 | 53,4 |
| 36 | | — | — | 25 | 1,0 | 1/2 | — | 20 | 20,66 | 9,64 | 11,02 | 22,04 | 0,5763 | 54,9 |

Die Ausbeuten aus den konzentrierten Konfitüren verhalten sich zu denen der verdünnten bei

Aepfelkonfitüre wie 1 : 0,830

Zwetschenkonfitüre » 1 : 0,738

Preiselbeeren » 1 : 0,774

Man erkennt auch hier wieder den Einfluss des Säuregehaltes auf die Ausbeute. Bei dem Aepfelgelee fand durch die Verdünnung die geringste

Säureverminderung statt, nämlich nur von 5,6 auf 2,8, daher auch die geringste Verminderung der Ausbeute. Die Preiselbeeren verhalten sich wieder etwas abnorm gegenüber der Zwetschgenkonfitüre.

Konfitüren mit Natriumcitratzusatz.

Vorerst wurden einige organische Säuren auf ihr Bromadditionsvermögen geprüft. 0,5 g der Säuren wurden mit 10 cm³ Bromlösung, 30 cm³ Wasser und 5 cm³ Salzsäure 5 Minuten bedeckt stehen gelassen und nach Zusatz von 0,5 cm³ Jodkaliumlösung zurücktitriert.

| | | Essigsäure | Aepfelsäure | Weinsäure | Citronensäure |
|--|--|------------|-------------|-----------|---------------|
| Blinder Versuch . . . | | 10,44 | 10,44 | 10,44 | 10,44 |
| Zurücktitriert . . . | | 10,32 | 8,90 | 10,25 | 10,41 |
| Verbrauch an Na ₂ S ₂ O ₃ . | | 0,12 | 1,54 | 0,19 | 0,03 |

Diese Mengen sind viel zu gering, um sich stöchiometrisch erklären zu lassen, sie röhren von Verunreinigungen der vorliegenden Produkte her.

| Nr. | Art der Konfitüre | g Konfitüre | | | | | | | | | | Titer der Na ₂ S ₂ O ₃ -Lösung cm ³ Bromlösung Entsprechend cm ³ Na ₂ S ₂ O ₃ | Zurücktitriertes Na ₂ S ₂ O ₃ | Verbrauch an Na ₂ S ₂ O ₃ | Auf d. ganz. Rück- stand berechnet | g Salizylsäure pro kg gefunden % d. zuges. Salizyl- säure n. Abzug des blind. Versuchs |
|-----|--|--|---|--|------------------------------------|------------------------------------|---------------|--------|----|-------|-------|---|---|---|---------------------------------------|--|
| | | Säuregehalt in cm ³ n-NaOH auf die verwendete Menge | Zugesetzte cm ³ n-Natriumcitrat | Zugesetzte cm ³ Salizylsäure 1 ^{0/00} | g Salizylsäure pro kg zugesetzt | Titrierte Menge des Rückstandes | | | | | | | | | | |
| 37 | Aepfelgelee | 25 | 0,7 | 4,2 | 25 | 1,0 | 1/4 | 0,9390 | 10 | 10,30 | 2,87 | 7,43 | 29,72 | 0,7703 72,9 | | |
| 38 | z. Hälften verdünnt | - | - | 10 | 0 | 0 | Ganz. Rückst. | - | 10 | 10,30 | 8,48 | 1,82 | - | 0,0472 - | | |
| 39 | | - | - | - | 18,75 | 0,75 | » | - | 40 | 41,2 | 12,8 | 28,4 | - | 0,7360 91,8 | | |
| 40 | | - | - | - | 25 | 1,0 | 1/2 | - | 30 | 30,9 | 12,4 | 18,5 | 37,0 | 0,9589 91,2 | | |
| 41 | Preiselbeeren | 25 | 4,5 | 5,5 | 0 | 0 | Ganz. Rückst. | 0,9358 | 10 | 10,44 | 7,9 | 2,54 | - | 0,0437 - | | |
| 42 | | - | - | - | 12,5 | 0,5 | » | - | 30 | 31,32 | 11,35 | 19,97 | - | 0,5157 94,4 | | |
| 43 | | - | - | - | 25 | 1,0 | 1/2 | - | 30 | 31,32 | 12,62 | 18,7 | 37,4 | 0,9660 92,2 | | |
| 44 | Preiselberren | 15 | 3,0 | 7,0 | 0 | 0 | Ganz. Rückst. | 0,9347 | 10 | 10,42 | 8,9 | 1,52 | - | 0,0538 - | | |
| 45 | | - | - | - | 7,5 | 0,5 | » | - | 20 | 20,84 | 9,22 | 11,62 | - | 0,4996 89,2 | | |
| 46 | | - | - | - | 15 | 1,0 | » | - | 30 | 31,26 | 9,10 | 22,16 | - | 0,9528 89,9 | | |
| 47 | Quittengelee | 15 | 1,7 | 8,3 | 0 | 0 | Ganz. Rückst. | 0,9347 | 10 | 10,42 | 9,36 | 0,79 | - | 0,0340 - | | |
| 48 | | - | - | - | 3,75 | 0,25 | » | - | 10 | 10,42 | 4,35 | 6,07 | - | 0,2610 90,8 | | |
| 49 | | - | - | - | 7,5 | 0,5 | » | - | 20 | 20,84 | 9,46 | 11,38 | - | 0,4893 91,1 | | |
| 50 | | - | - | - | 15 | 1,0 | » | - | 30 | 31,26 | 9,65 | 21,61 | - | 0,9291 89,5 | | |
| 51 | Kirschkonfitüre | 15 | 1,0 | 8,0 | 0 | 0 | Ganz. Rückst. | 0,9732 | 10 | 10,2 | 8,94 | 1,26 | - | 0,0564 - | | |
| 52 | 4 T. Konfitüre m. 3 T. Rohrzucker- lös. v. 70% verd. | - | - | - | 3,75 | 0,25 | » | - | 10 | 10,2 | 4,76 | 5,44 | - | 0,2435 74,8 | | |
| 53 | | - | - | - | 7,5 | 0,5 | » | - | 20 | 20,4 | 10,3 | 10,1 | - | 0,4522 79,2 | | |
| 54 | | - | - | - | 15 | 1,0 | » | - | 30 | 30,6 | 11,3 | 19,3 | - | 0,8641 80,8 | | |

Am augenfälligsten ist dies bei der Aepfelsäure. Der Bromverbrauch ist hier weitaus am grössten; der Körper schmilzt aber auch schon bei ca. 86° statt bei 100°.

Von den vier Säuren war die Citronensäure am reinsten. Ihr Bromverbrauch fällt kaum in Betracht.

Die Konfitüre mit schlechtester Salicylsäureausbeute, das Aepfelgelee in Verdünnung 1:1, wurde mit 4,2 cm³ einer n-Natriumcitratlösung versetzt. Dadurch stieg die Ausbeute von 55,5 % (Nr. 28, 29) auf 72,9 % (Nr. 37). Durch Zusatz von 10 cm³ Citrat erhielt man gar 91,5 % (Nr. 38—40). Aehnliche Zahlen lieferten die Preiselbeeren durch Vermehrung ihres Säuregehaltes auf 10 cm³ n-Säure. Nr. 42 mit 94,4 % dürfte immerhin zu hoch ausgefallen sein.

Die Versuche 44—46 zeigen, dass die Preiselbeeren bei Verwendung von nur 15 g ähnliche Zahlen liefern. Die gleichen Ausbeuten gab auch Quittengelee Nr. 47—50.

Die Werte der Analysen 38—50 variieren von 89,2—92,2 %, also inner 3 %, wenn wir von Nr. 42 absehen. Als Mittel ergibt sich 90,7 %.

Die erwähnten Versuche unter Zusatz vom citronensaurem Natron wurden mit Konfitüren ausgeführt, welche verhältnismässig nicht viel Gerb- und Farbstoff enthalten. Bei farbstoffreichen Früchten, wie Kirschen- und Zwetschen, fielen die Resultate nicht so günstig aus. Hier genügt auch die Bleiessigmengen nicht, da die Citronensäure einen Teil davon verbraucht.

Um unsere Konfitüren den Produkten der Technik möglichst nahe zu bringen (vergl. pag. 147), wurden sie in den folgenden Fällen stets mit 70 %iger Zuckerlösung verdünnt. Die Kirschenkonfitüre ergab bei Verdünnungen von 4 Teilen mit 3 Teilen Zuckersyrup Werte von 74,8—80,8 (siehe Nr. 51—54). Wir haben also nicht mehr wie in allen früheren Fällen bei verschiedenen Salicylsäurezusätzen ungefähr dieselbe Ausbeute. Zudem wird nur der Höchstwert von 80,8 statt circa 90 % erreicht.

Versuche mit Kochsalzzusatz.

| M | Art der Konfitüre | g Konfitüre | Säuregehalt in cm ³ n-NaOH auf die verwendete Menge | Zuges. gesättigte NaCl-Lösung in cm ³ | Zugesetzte cm ³ Salicylsäure 1 ^{0/00} | g Salicylsäure pro kg zugesezt | Titrierte Menge des Rückstandes | Titer der Na ₂ S ₂ O ₃ -Lösung | cm ³ Bromlösung | Entsprechend cm ³ Na ₂ S ₂ O ₃ | Zurücktitriertes Na ₂ S ₂ O ₃ | Verbrauch an Na ₂ S ₂ O ₃ | Auf d. ganz. Rückstand berechnet | g Salicylsäure pro kg gefunden | % d. zuges. Salicylsäure n. Abzug des blinden Versuchs |
|----|----------------------------------|-------------|--|--|---|--------------------------------|---------------------------------|---|----------------------------|--|--|--|----------------------------------|--------------------------------|--|
| 55 | Kirschkonfitüre | 15 | 1,0 | 40 | 0 | 0 | Ganz. Rückst. | 0,9781 | 10 | 10,12 | 9,1 | 1,01 | - | 0,0454 | - |
| 56 | 4 T. Konfitüre, 3 T. Rohrzucker- | - | - | 40 | 3,75 | 0,25 | » | - | 10 | 10,12 | 4,9 | 5,22 | - | 0,2349 | 75,8 |
| 57 | lösung von 70 % | - | - | 40 | 7,5 | 0,5 | » | - | 20 | 20,24 | 9,67 | 10,57 | - | 0,4756 | 86,0 |
| 58 | | - | - | 40 | 15 | 1,0 | » | - | 30 | 30,36 | 9,67 | 20,69 | - | 0,9308 | 88,5 |

15 g der verdünnten Konfitüre werden in 50 cm³ Wasser gelöst und ohne Natriumcitratzusatz auf die gewöhnliche Weise mit Bleiessig und

Natronlauge gefällt; zu der Fällung fügte man 40 cm^3 einer gesättigten Kochsalzlösung hinzu, füllte auf 150 cm^3 auf und fuhr fort wie gewohnt (siehe Nr. 55—58). Die Werte änderten sich auch hier mit dem Gehalt an Salicylsäure. Immerhin stiegen sie bis 88,5% an. Das Resultat war also etwas besser als mit Natriumcitrat.

Versuche mit Natriumcitrat und Kochsalzzusatz.

Hier wurden wieder 15 g Kirschkonfitüre in 50 cm^3 Wasser gelöst, mit Natriumcitrat und diesmal mit 12 cm^3 Bleiessig versetzt (10 cm^3 war für diese Konfitüre nicht genügend). Nach Zufügen von 10 cm^3 n-Natronlauge und 4 cm^3 n-Salzsäure wurden 40 cm^3 gesättigte Kochsalzlösung zugegeben und wie gewohnt analysiert.

Es wird stets der ganze Rückstand titriert.

| Nr. | Art der Konfitüre | g Konfitüre | Säuregehalt in cm^3 n-NaOH auf die verwendete Menge | | | | | | | | | | | |
|-----|------------------------------------|-------------|--|----------------------------------|--|---------------------------------|---|--------------------------|--|--|--|--------------------------------|--|-------|
| | | | Zugesetzte cm^3 n-Natriumcitrat | Zuges. cm^3 NaCl-Lösung | Zugesetzte cm^3 Salicylsäure 1% | g Salicylsäure pro kg zugesetzt | Titer der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung | cm^3 Bromlösung | Entsprechend cm^3 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | Zurücktitriertes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | Verbrauch an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | g Salicylsäure pro kg gefunden | % d. zuges. Salicylsäure n. Abzug der blinden Versuchs | |
| 59 | Kirschkonfitüre | 15 | 1 | 8 | 40 | 0 | 0 | 0,9732 | 10 | 10,2 | 8,75 | 1,45 | 0,0649 | — |
| 60 | 4 T. Konfitüre 3 T. Rohrzucker- | — | — | — | — | 3,75 | 0,25 | — | 10 | 10,2 | 3,70 | 6,5 | 0,2910 | 90,44 |
| 61 | lösung von 70% | — | — | — | — | 7,5 | 0,5 | — | 20 | 20,4 | 9,15 | 11,25 | 0,5037 | 87,8 |
| 62 | | — | — | — | — | 15 | 1,0 | — | 30 | 30,6 | 8,8 | 21,8 | 0,9760 | 91,1 |
| 63 | Preiselbeeren | 15 | 2,25 | 7,75 | 40 | 0 | 0 | 0,9732 | 10 | 10,2 | 9,13 | 1,07 | 0,0479 | — |
| 64 | 1 T. Konfitüre 1 T. Zuckersirup | — | — | — | — | 3,75 | 0,25 | — | 10 | 10,2 | 4,17 | 6,07 | 0,2717 | 89,5 |

Nr. 59—62 zeigen, dass nun auch bei der Kirschkonfitüre die 90% Ausbeute erhalten werden.

Nun musste aber noch nachgewiesen werden, dass auch die weniger farbstoffreichen Konfitüren mit Natriumcitrat und Kochsalz dieselben Werte liefern, wie mit Natriumcitrat allein. Als Beispiel wählten wir die Preiselbeeren in Verdünnung mit demselben Gewicht 70%iger Rohrzuckerlösung, also dem Handelsprodukt entsprechend (siehe Nr. 63—64). Man erhält tatsächlich noch hier 89,5%, ähnlich wie in Nr. 44—46. Somit konnte die Aufgabe als gelöst betrachtet werden.

Bei allen bisherigen Versuchen wurde zur Berechnung der blinde Versuch von dem erhaltenen Werte abgezogen; so erhielt man circa 90% der zugesetzten Salicylsäure. Um nun bei unbekannten Konfitüren den wirklichen Salicylsäuregehalt zu berechnen, muss ein mittlerer Wert für den blinden Versuch angenommen werden. Wir wählten als solchen 0,05. Bei den stark gefärbten Konfitüren wird man dabei etwas zu hohe Resultate erhalten, bei den helleren etwas zu niedrige. Nehmen wir als mittleren Wert der Salicylsäureausbeute 90% an, so müssen nach Abzug des Betrages von 0,05 noch 10% des Restes addiert werden. Wenn S den scheinbaren,

direkt gefundenen Wert beträgt, so ergibt sich für den wirklichen Wert
 $x = S - 0,05 + 0,1 (S - 0,05)$ (vergl. Seite 155)

In dieser empyrischen Berechnung sind alle konstanten oder einigermassen konstanten Fehler der Methode ausgeglichen oder doch auf ein geringes Mass zurückgeführt. Vor allem brauchen wir uns nicht mehr darum zu kümmern, dass wir bei unserer Art der Titration nur 97,5% erhalten. Auch der Bromverbrauch der Natronlauge und der Citronensäure stören nicht, insofern sie die von uns gefundenen Werte nicht wesentlich übersteigen. Ebenfalls inbegriffen ist der Fehler, der dadurch entsteht, dass das Volumen des Bleiniederschlages und der unlöslichen Konfitürenbestandteile nicht berücksichtigt wird.

Analysen ohne Bestimmung des blinden Versuchs.

Der blinde Versuch wird angenommen als 0,05.

| Nr. | Art der Konfitüre | g Konfitüre | Säuregehalt in cm ³ n-NaOH auf die verwendete Menge | Zugesetzte cm ³ n-Natriumcitrat | Zuges. cm ³ gesätt. Na Cl-Lösung | Zugesetzte cm ³ Salizylsäure 1 ^{0/00} | g Salizylsäure pro kg zugesetzt | Titer der Na ₂ S ₂ O ₃ -Lösung | Entsprechend cm ³ Na ₂ S ₂ O ₃ | Zurücktitriertes Na ₂ S ₂ O ₃ | Verbrauch an Na ₂ S ₂ O ₃ | g Salizylsäure pro kg gefunden = S | Berech. n. d. Formel (S - 0,05 + 0,1 (S - 0,05)) | |
|-----|---|-------------|--|--|---|---|---------------------------------|---|--|--|--|------------------------------------|--|--------|
| 65 | Aprikosenkonfitüre 1:1 mit Zuckersirup verdünnt | 15 | 1,8 | 8,2 | 40 | 3,75 | 0,25 | 0,9732 | 10 | 10,2 | 4,35 | 5,85 | 0,2619 | 0,2431 |
| 66 | Zwetschen 4 T. Konfitüre 3 T. Zuckersirup | 15 | 1,4 | 8,6 | 40 | 3,75 | 0,25 | 0,9732 | 10 | 10,2 | 3,9 | 6,3 | 0,2821 | 0,2553 |
| 67 | Brombeeren 4 T. Konfitüre 3 T. Zuckersirup | 15 | 1,4 | 8,6 | 40 | 3,75 | 0,25 | 0,9497 | 10 | 10,46 | 3,98 | 6,48 | 0,2831 | 0,2564 |

Wenn wir nach unserer Formel die Versuche 65—67 berechnen, so erhalten wir für die höchst zulässige zugesetzte Menge von 0,25 g Salizylsäure pro kg¹⁾ Werte von 0,2431 g für die helle Aprikosenkonfitüre, 0,2553 und 0,2564 g für die Zwetschen- und Brombeerkonfitüre. Wird in einem Falle über 0,26 g gefunden, so wird das Produkt zu beanstanden sein, da dann sicher über 0,25 gr vorhanden sind.

Analysen von Konfitüren des Handels.

Die Analysen wurden alle mit Natriumcitrat aber ohne Kochsalzzusatz ausgeführt (siehe Nr. 68—79). Auch qualitativ wurde stets auf Salizylsäure geprüft. Ausser beim Quittengelee Nr. 73 wurde stets Violettfärbung erhalten. Gerade dieses Produkt hatte aber eine geringe Schimmelhaut an der Oberfläche, da der Deckel des Glases nicht hermetisch schloss. Die Resultate der Analysen Nr. 70 und 75 mögen vielleicht etwas zu tief aus-

¹⁾ Laut Art. 108, Abs. 3, der schweizerischen Bundesgesetzgebung über den Verkehr mit Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen ist in Konfitüren und Gelees ein Gehalt von 25 cg Salizylsäure pro kg ohne Deklaration gestattet.

gefallen sein, da die Kirschenkonfitüre, wie oben gezeigt wurde, Kochsalzzusatz verlangt. Es zeigt sich, dass eine ganze Reihe von Konfitüren mehr Salicylsäure enthalten, als gestattet ist, andere wieder sind an der Grenze des Zulässigen.

| Nr. | Art der Konfitüre | Verpackung | g Konfitüre | | Säuregehalt in cm ³ n-NaOH auf die angewend. Menge Zuges. cm ³ n-Natriumcitratlös. | Titer der Na ₂ S ₂ O ₃ -Lösung | cm ³ Bromlösung | Entsprechend cm ³ Na ₂ S ₂ O ₃ | Zurücktitriertes Na ₂ S ₂ O ₃ | Verbrauch an Na ₂ S ₂ O ₃ | g Salicylsäure pro kg gefunden = S | Berech. n. d. Formel x = S - 0,05 + 0,1 (S - 0,05) |
|-----|-------------------|-------------------------------------|-------------|-------------|--|---|----------------------------|--|--|--|------------------------------------|--|
| | | | g Konfitüre | g Konfitüre | | | | | | | | |
| 68 | Aprikosenkonf. | in Steinguttopf mit Staniol bedeckt | 15 | 2,05 | 7,95 | 0,9771 | 30 | 31,62 | 16,0 | 15,62 | 0,6660 | 0,678 |
| 69 | Zwetschenkonf. | Glas m. Blechdeckel u. Gummiring | 15 | 1,9 | 8,1 | 0,9771 | 20 | 21,08 | 14,7 | 6,38 | 0,2720 | 0,244 |
| 70 | Kirschenkonf. | » | 15 | 1,8 | 8,2 | 0,9771 | 10 | 10,54 | 4,45 | 6,09 | 0,2597 | 0,231 |
| 71 | Johannisbeerk. | » | 15 | 2,5 | 7,5 | 0,9771 | 10 | 10,54 | 4,22 | 6,32 | 0,2695 | 0,241 |
| 72 | Preiselbeeren | Glas m. Glasplatte und Gummiring | 15 | 2,5 | 7,5 | 0,9771 | 10 | 10,54 | 6,95 | 3,59 | 0,1531 | 0,113 |
| 73 | Quittengelee | Glas m. Blechdeckel u. Gummiring | 15 | 1,0 | 9,0 | 0,9771 | 10 | 10,54 | 9,25 | 1,29 | 0,0550 | 0,005 |
| 74 | Aprikosenkonf. | Verlöt. Blechbüchsen | 15 | 2,8 | 7,2 | 0,9771 | 20 | 21,08 | 12,22 | 8,86 | 0,3778 | 0,361 |
| 75 | Kirschenkonf. | » | 15 | 1,3 | 8,0 | 0,9771 | 20 | 21,08 | 11,5 | 9,58 | 0,4085 | 0,394 |
| 76 | Johannisbeerk. | » | 15 | 3,0 | 7,0 | 0,9771 | 10 | 10,54 | 6,1 | 4,44 | 0,1893 | 0,153 |
| 77 | Erdbeerkonf. | » | 15 | 3,0 | 7,0 | 0,9771 | 20 | 21,08 | 14,2 | 6,88 | 0,2934 | 0,268 |
| 78 | Brombeerkonf. | » | 15 | 1,6 | 8,0 | 0,9771 | 20 | 21,08 | 10,52 | 10,56 | 0,4503 | 0,440 |
| 79 | Heidelbeerkonf. | » | 15 | 1,8 | 8,0 | 0,9771 | 10 | 10,54 | 4,85 | 5,69 | 0,2426 | 0,212 |

Ausführung der Methode.

Auf die Erzielung einer guten Durchschnittsprobe ist besonderes Gewicht zu legen, weil die Fabrikanten die Salicylsäure gelegentlich vorwiegend den oberen Schichten des Gefässinhaltes beigemischt haben können. Besteht die Konfitüre aus grössern Früchten, wie Kirschen- oder Zwetschen, so wird ein Teil davon im Mörser verrieben. Bei Fruchtgelees empfiehlt sich das Zerreiben, weil die Lösung dann bedeutend leichter vor sich geht.

15 g der eventuell auf diese Weise vorbereiteten Konfitüre werden in einem Becherglase mit 50 cm³ Wasser erwärmt und mit einem Glasstab fein verteilt. Fruchtgelees sollen dabei vollständig in Lösung gehen. Nach dem Abkühlen neutralisiert man die Masse mit n-Natronlauge, bis Lakmuspapier eben geblaut wird. Dieser Punkt fällt annähernd mit dem Umschlagen des Fruchtfarbstoffes zusammen.

Man setzt nun (10—a) cm³ n-Natriumcitrat¹⁾ zu, wobei a die Anzahl cm³ n-Natronlauge bedeutet, die zur Neutralisation erforderlich waren. Nun fügt man 10 cm³ Bleiessig vom spezifischen Gewicht 1,235—1,24 (Pharm. Helv.) hinzu, röhrt gehörig um, macht mit 10 cm³ n-Natronlauge alkalisch und versetzt nach gutem Umrühren tropfenweise mit 5 cm³ n-Salzsäure²⁾.

¹⁾ 35 g Citronensäure mit Natronlauge neutralisiert und auf 500 cm³ aufgefüllt. Man stelle keinen zu grossen Vorrat her, da die Lösung ziemlich rasch schimmelt.

²⁾ Bei farbstoffreicheren Konfitüren werden 12 cm³ Bleiessig, 10 cm³ n-Natronlauge und nur 4 cm³ n-Salzsäure verwendet; gelegentlich muss wohl auch noch mehr Bleiessig und entsprechend weniger Salzsäure genommen werden.

Zu dem so erhaltenen Brei fügt man 40 cm^3 einer gesättigten Kochsalzlösung; dabei gewahrt man ein deutliches Zusammenballen des Niederschlages. Man bringt die Masse nun in einen vorher kontrollierten, 150 cm^3 fassenden Messzylinder, am besten Zylinder mit Glasstöpsel, füllt bis zur Marke auf, schüttelt kräftig um und filtriert durch ein Faltenfilter. Den Filterrückstand samt Filter presst man in einem Stück Leinwand entweder von Hand oder mit einer Fruchtpresse aus und vereinigt die so erhaltene Flüssigkeit nach dem Filtrieren durch Papier mit dem zuerst erhaltenen Filtrat.

Man erhält so in der Regel eine ganz klare, farblose Lösung mit einem Stich ins Gelbliche. Sollte die Färbung deutlich gelb sein und beim An-säuern ins Rötliche umschlagen, so ist der Farbstoff nicht vollständig gefällt und man erhält etwas zu hohe Zahlen. In diesem Falle ist die Vorbereitung unter Verwendung von mehr Bleiessig zu wiederholen. Ein Mangel an Bleiessig gibt sich auch dadurch zu erkennen, dass die Lösung sehr schlecht filtriert.

Bei künstlicher Färbung der Konfitüre kann schon das alkalische Filtrat rot gefärbt sein; dieser Umstand übt aber auf die Bestimmung keinen schädlichen Einfluss aus.

100 cm^3 des erhaltenen Filtrates werden in einem 500 cm^3 fassenden Scheidetrichter mit 3 cm^3 20 %iger Salzsäure ($D = 1,1$) angesäuert und 5mal mit je 50 cm^3 Aether ausgeschüttelt. Die Aetherfraktionen werden vereinigt; dabei setzen sich noch einige Tröpfchen der wässrigen Flüssigkeit ab. Man giesst nun den Aetherauszug vorsichtig in einen 400 cm^3 fassenden Kolben, welcher 10 cm^3 n-Natronlauge enthält, schwenkt während ca. 2 Minuten kräftig um und destilliert dann den Aether ab. Der Rückstand ist gelblich gefärbt und riecht aromatisch. Er wird mit Brom titriert.

Dazu sind erforderlich:

1. Eine ca. 20 %ige Salzsäure ($D = 1,1$).
2. Eine $\frac{n}{50}$ -Bromat-Bromidlösung, hergestellt durch Lösen von $0,57 \text{ g}$ Kaliumbromat und 2 g Kaliumbromid zum Liter.
3. Eine 10 %ige Jodkaliumlösung.
4. Eine $\frac{n}{50}$ -Natriumthiosulfatlösung, durch Lösen von 5 g zum Liter. Ihr Titer ändert sich recht schnell und muss daher jedesmal neu kontrolliert werden, ebenso der Wirkungswert der Bromlösung ihr gegenüber.

Titerstellung.

Der Titer der Thiosulfatlösung wird festgestellt durch Titrieren von 5 cm^3 Kaliumbichromatlösung ($3,869 \text{ g}$ im Liter), welche mit $2,5 \text{ cm}^3$ Jodkaliumlösung und 2 cm^3 Salzsäure versetzt worden sind. Dann ist der Titer

$$T = \frac{19,708}{a},$$

wobei $a =$ Anzahl der verbrauchten $\text{cm}^3 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -lösung.

Da 1000 cm^3 n-Na₂S₂O₃ $\frac{138}{6}$ g Salicylsäure entsprechen, so entspricht $1 \text{ cm}^3 \frac{n}{50}$ -Na₂S₂O₃ 0,00046 g Salicylsäure.

Zur Feststellung des Wirkungswertes der Bromat-Bromidlösung werden 10 cm^3 der Lösung in einem Kolben mit 50 cm^3 Wasser und 5 cm^3 Salzsäure versetzt und mit einem Uhrglas bedeckt. Nach genau 5 Minuten fügt man $0,5 \text{ cm}^3$ Jodkaliumlösung hinzu und titriert mit Thiosulfat.

Ausführung der Titration.

Die gelbliche Lösung, welche beim Abdestillieren des Aethers zurückbleibt, bestehend aus Natronlauge, salicylsaurem Natron, Natronsalzen der Fruchtsäuren und unbekannten Konfitürenbestandteilen, wird mit Wasser schätzungsweise auf ca. 50 cm^3 gebracht und mit 7 cm^3 Salzsäure versetzt; sollte man stärker verdünnt haben, so sind auf je 50 cm^3 Wasser 5 cm^3 Säure mehr zuzusetzen. Nun fügt man genügend Bromlösung hinzu, sodass die Flüssigkeit deutlich gelb gefärbt ist; in der Regel genügen 20 cm^3 . Man lässt genau 5 Minuten mit einem Uhrglas bedeckt stehen, setzt dann für je 10 cm^3 Bromlösung $0,5 \text{ cm}^3$ Jodkaliumlösung hinzu und titriert mit Thiosulfat zurück.

Die zurücktitrierte Thiosulfatmenge muss mindestens $\frac{1}{4}$ der angewandten Bromlösung entsprechen, sonst war zu wenig Brom vorhanden und die Bestimmung ist unrichtig.

Bei der Titration ist folgendes zu beobachten: Die Stärkelösung darf nicht alt und flockig sein und soll erst gegen Schluss der Titration zugesetzt werden. Man titriert nur bis die eigentlich blaue Färbung der Lösung verschwunden ist und lässt den bläulichen Schimmer, der vom suspendierten Niederschlag herrührt, unberücksichtigt. Die Lösung färbt sich stets nach kurzer Zeit wieder blau.

Berechnung.

Der scheinbare, direkt gefundene Gehalt an Salicylsäure beträgt

$$s = 0,046 \cdot T \cdot a,$$

wobei T = Titer der Thiosulfatlösung,

a = Verbrauch an Thiosulfatlösung auf 10 g Konfitüre.

Der wirkliche Gehalt ist dann

$$x = s - 0,05 + 0,1 (D - 0,05).$$

Beispiel. Es wurden angewendet:

10 cm^3 Bromlösung, entsprechend $10,20 \text{ cm}^3$ Na₂S₂O₃-lösung.

Zurücktitrierte Na₂S₂O₃-lösung = 3,9.

Verbrauch an Na₂S₂O₃ = $10,20 - 3,9 = 6,30$.

Titer der Na₂S₂O₃-lösung = 0,9732.

Scheinbarer Gehalt S = $0,046 \cdot 0,9732 \cdot 6,3 = 0,2821$.

Wirklicher Gehalt x = $0,2821 - 0,05 + 0,1 (0,2821 - 0,05)$
= 0,255 g pro kg.

Aus der vorliegenden Arbeit geht hervor, wie schwierig, wenn nicht unmöglich, es ist, aus einem kolloidalen Niederschlag ein Kristalloid vollständig abzutrennen.

Das angewendete Prinzip, der Entstehung des kolloidalen Zustandes durch Salze entgegen zu wirken, dürfte auch in andern Fällen der Lebensmittelchemie mehr angewendet werden.

Die Berechnung gestattet, alle Fehler auszuschalten, ausser dem durch das Bromadditionsvermögen des Konfitürenätherextraktes gebildeten.

Dieser Fehler liegt bei den verschiedenen Konfitüren in ziemlich engen Grenzen.

Die Konzentration der Konfitüre spielt dabei keine grosse Rolle.

Die Fehlergrenze der Methode beträgt ca. 0,01 g Salicylsäure nach oben und unten.

Ueber den Säuregrad des Wurstfettes.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des schweiz. Gesundheitsamtes.)

Ueber den Säuregrad des Fettes der konservierten Würste sind in der Literatur nur wenig Angaben zu finden. Eine Anzahl von Bestimmungen dieser Art hat *Kreis*¹⁾ ausgeführt. Er schreibt hierüber: «Um Anhaltspunkte zur Beurteilung des Verdorbenseins von Salamiwürsten zu erhalten, wurde von 24 in hiesigen Handlungen erhobenen Würsten das Fett ausgeschmolzen und dessen Säuregrad bestimmt. Der niedrigste Säuregrad betrug 9,6, der höchste 30,2 und es lag der Säuregrad bei 6 Würsten unter 15, bei 9 Würsten zwischen 15 und 20 und bei 9 Würsten über 20. Man wird demnach den Säuregrad des Fettes nur in ganz extremen Fällen zur Beurteilung beziehen können.»

Da seither gleichwohl von Behörden probiert worden ist, den Säuregrad des Fettes zur Beurteilung der Würste zu verwenden und sogar eine Grenzzahl hiefür aufgestellt worden war, erhielten wir den Auftrag, doch noch einige Erhebungen über diese Frage vorzunehmen. Auch hier wurden vorwiegend Salami und Salametti und daneben einige andere bekannte Wurstsorten zur Untersuchung beigezogen. Das oben angegebene Verfahren musste allerdings etwas abgeändert werden, da das Fett nicht immer ohne weiteres ausgeschmolzen werden konnte, oder doch zu befürchten war, dass durch die dazu erforderliche Hitze Veränderungen im Säuregrad verursacht würden.

¹⁾ Bericht über die Tätigkeit des kant. chem. Laboratoriums Basel-Stadt im Jahre 1908. S. 20.