Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 33 (1942)

Heft: 5-6

Artikel: Über den Nachweis von Monochloressigsäure in alkoholfreien Obstsäften

Autor: Jahn, R. / Weber, F. von

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983213

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: 14.07.2025

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

ÜBER DEN NACHWEIS VON MONOCHLORESSIGSÄURE IN ALKOHOLFREIEN OBSTSÄFTEN

Von Dr. R. *Jahn.*

(Mitteilung aus dem Kantonalen Laboratorium in Bern,
Vorstand: Dr. F. von Weber.)

Schon vor einigen Jahren ist in unserem Laboratorium wiederholt die Beobachtung gemacht worden, dass im Verkehr gelegentlich alkoholfreier Obstwein angetroffen wurde, welcher bei der üblichen Untersuchung auf Konservierungsmittel als frei von derartigen Zusätzen befunden wurde, jedoch durch Hefe auch unter optimalen Bedingungen nicht in alkoholische Gärung zu versetzen war.

Wir haben diese Beobachtung damals längere Zeit verfolgt, ohne dass es uns gelungen wäre, die Ursache dieses eigenartigen Verhaltens erklären zu können. Aufgefallen ist uns an diesen Produkten jeweilen die Tatsache, dass in ihnen durch Silbernitrat in salpetersaurer Lösung eine auffällig deutliche Chlorsilberfällung erhältlich war. Wir haben damals vermutet, dass diese Getränke möglicherweise einen Zusatz einer organischen Chlorverbindung erfahren hatten, die als Konservierungsmittel wirkte, und die teilweise ionisiertes Chlor abgespalten hatte. Die Isolierung eines solchen Körpers ist uns indessen nicht geglückt.

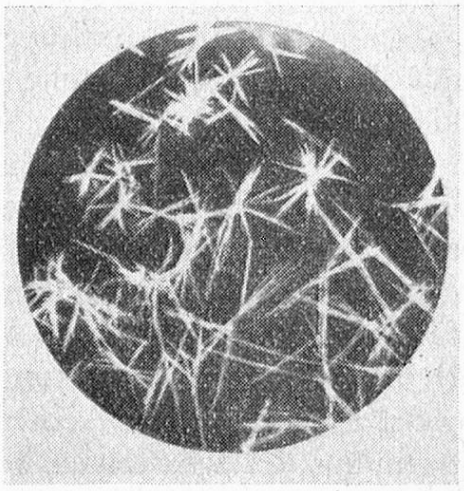
Vor einiger Zeit nun sind wir mit einem Präparat in Berührung gekommen, welches angeblich zum Konservieren speziell von Süssmost Verwendung finden soll. Es handelte sich um eine wässerige Lösung, die neben einigen wohl mehr zum Maskieren zugesetzten Stoffen wie Zitronenöl und Farbstoff, als wesentlichen Bestandteil Monochloressigsäure in erheblicher Konzentration enthielt. Die Isolierung der Verbindung gelang durch Ausäthern und Umkristallisieren des durch Vacuumverdampfung erhaltenen Aetherextraktes aus Benzol. Die Verbindung zeigte alsdann den für Monochloressigsäure charakteristischen Schmelzpunkt (62/63°), Alkalititer und Chlorgehalt.

Wir haben nun sogleich vermutet, dass sehr wahrscheinlich in dieser Verbindung der Körper vorlag, welcher gelegentlich als Zusatz zu Süssmost Ver-

wendung gefunden hatte, womit ja sehr wohl die auffällige Chlorsilberreaktion zu erklären wäre, da bekanntlich Monochloressigsäure relativ leicht in wässerigem Medium unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in Glykolsäure überführt werden kann, eine Reaktion, die allerdings rascher in alkalischer Lösung bei Erwärmung sich vollzieht, aber sicherlich auch in der Kälte und in saurer Lösung bei längerer Reaktionsdauer wenigstens partiell einzutreten vermag.

Im Hinblick auf eine eventuelle Verwendung dieser Verbindung als Konservierungsmittel für Süssmost, die bekanntlich nicht gestattet ist und deren Anwendung in dieser Richtung zufolge ihrer physiologischen Eigenschaften kaum je gestattet werden dürfte, haben wir uns bemüht, eine Methode ausfindig zu machen, nach welcher der Nachweis dieses Körpers in stark verdünnten Lösungen mit Sicherheit durchführbar ist.

Die in der uns zugänglichen Literatur angegebenen Methoden beziehungsweise Reaktionen der Identifizierung von Monochloressigsäure schienen uns für den vorliegenden Fall als völlig unzureichend. Es hat sich indessen gezeigt, dass in der Merkuroverbindung der Monochloressigsäure ein hervorragend günstiger Körper zu deren Identifizierung vorliegt. Die Verbindung zeichnet sich durch ihre relative Schwerlöslichkeit in verdünnter Salpetersäure sowie ganz besonders durch ihr gleichmässiges Kristallisationsvermögen aus (vgl. Mikrophotographie).



Bevor an die Ausarbeitung des Nachweises in Süssmost geschritten werden konnte, haben wir an rein wässerigen Lösungen die Bedingungen festgestellt, unter welchen die Verbindung in starken Verdünnungen nach der eben erwähnten Methode nachgewiesen werden kann. Sodann haben wir untersucht, welche Konzentrationen erforderlich sind, um in Süssmost eine Konservierung zu erzielen, wobei folgende Feststellungen gemacht werden konnten: Ein durch Hefe leicht vergärbarer Süssmost wurde mit 0,07 ‰[1]), 0,1 ‰, 0,2 ‰ und 0,5 ‰ Monochloressigsäure versetzt und mit gärkräftiger Reinhefe bei 28° der Gärung unterworfen. Hierbei zeigte sich, dass die mit 0,07 ‰ versetzte Probe sehr leicht in alkoholische Gärung überging (Bromessigsäure soll in dieser Konzentration schon wirksam sein), die mit 0,1 ‰ versetzte Probe eine deutliche Verzögerung der Gärung erfuhr, während eine alkoholische Gärung bei der mit 0,2 ‰ versetzten Probe überhaupt nicht eintrat. Es hat sich jedoch gezeigt, dass auch bei den Proben, welche gegen Hefe resistent waren, nach einiger Zeit schon deutliches Wachstum von Kahmhefen und von Schimmelpilzen eintrat. Wir haben darauf die Zusätze von Monochloressegsäure gesteigert auf 0,5 ‰ und selbst auf 1,0 ‰ und dabei feststellen können, dass sogar in diesen Konzentrationen im

Verlaufe von einigen Tagen bis zu einer Woche bei Zimmertemperatur Schimmelpilzkolonien zu sehr schöner Entwicklung gelangten.

Es geht aus diesen Versuchen offenbar mit Deutlichkeit hervor, dass Monochloressigsäure allerdings in recht kleinen Konzentrationen gegen Hefentätigkeit zu schützen vermag, dass aber andere Mikroorganismen wie Kahmhefen und Schimmelpilze jedenfalls bedeutend höhere Dosierungen verlangen, um in ihrer Entwicklung gestört oder verhindert zu werden.

Zum Nachweis von Monochloressigsäure in Süssmost wurde nach den Erfahrungen, welche an stark verdünnten wässerigen Lösungen (0,2 ‰) gewonnen worden waren, wie folgt vorgegangen:

Herstellung des Merkuronitrat-Reagens.

In einem mit Glasschliffstopfen versehenen Reagensglas werden 5 g Quecksilber mit 2,5 ccm 25%iger Salpetersäure etwa 15 Minuten kräftig geschüttelt. Man setzt dann 5 ccm Wasser zu, wodurch das ausgeschiedene Salz in Lösung geht und hebt die Mischung über dem unverbrauchten metallischen Quecksilber auf. Nach längerem Stehen kann sich eine belanglose Ausscheidung von Merkuronitrat aus der Lösung vollziehen.

50 ccm Süssmost werden in einem etwa 300 ccm fassenden Claisen-Kolben auf einem schwach siedenden Wasserbade unter gutem Vacuum im Verlaufe von ungefähr einer Stunde auf etwa 7 bis 10 ccm eingeengt. Es ist darauf zu achten, dass während dieser Operation der Kolben nie eine wesentliche Erhitzung erfährt, weil sonst mit dem Verluste an Chloressigsäure gerechnet werden muss. Den so eingeengten Süssmost bringt man in einen kleinen Scheidetrichter, in welchem mit 20 ccm Aether kräftig ausgeschüttelt wird. Nach sorgfältiger Abtrennung der wässerigen Schicht trocknet man die Aetherlösung mit ungefähr 3 g wasserfreiem Natriumsulfat und destilliert nach Filtration aus einem kleinen Kölbchen auf etwa 3 bis 4 ccm ab. Die restliche Aetherlösung bringt man in einen geeigneten Vacuum-Sublimierapparat, in welchem zunächst ohne äussere Erwärmung durch Vacuum der Aether völlig verdampft wird. Nun wird unter gelinder Erwärmung in einem Luftbade die Vacuumsublimation vorgenommen. Bei einer Temperatur des Luftbades von etwa 40° erhält man ein Sublimat, das vielfach zuerst flüssig ist, aber meist schon nach sehr kurzer Zeit kristallinisch erstarrt. Eine Probe des Sublimates bringt man auf einen Objektträger und versetzt direkt oder nach Auflösung in einem kleinen Tröpfchen Wasser mit einem Tropfen Merkuronitrat-Reagens, wobei momentan oder nach sehr kurzer Zeit die charakteristische Kristallfällung in feinen, oftmals zu Büscheln vereinigten Nadeln und Spiessen zu beobachten ist, sofern der Most einen Zusatz von Monochloressigsäure erfahren hatte.

Es mag hier ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass es uns ausschliesslich auf dem Wege der Vacuumsublimation gelungen ist, die für Chloressigsäure typische Reaktion mit Merkuronitrat zu erhalten. Sehr zahlreiche Versuche, welche darauf abzielten, direkt aus dem Aetherextrakt oder aus einer verdünnten Sodalösung, mit welcher die nachzuweisende Substanz der Aether-

lösung entzogen worden war, die Kristallbildung herbeizuführen, verliefen ohne Erfolg. Wie wir feststellen konnten, ist für dieses Misslingen die Aepfelsäure verantwortlich, deren Entfernung bei den hier in Frage stehenden kleinen Substanzmengen uns ausschliesslich durch Vacuumsublimation möglich war.

Als Sublimationsvorrichtung hat sich nachfolgend beschriebene Einrichtung gut bewährt:[2])

Ein starkwandiges Präparatenglas A von ca. 27 mm lichtem Durchmesser und 100 mm Höhe zur Aufnahme der zu sublimierenden Substanz, mit seitlich angeschmolzenem Glasrohr, trägt an seinem oberen Ende einen Schliff, in welchen ein Präparatenglas B mit flachem Boden vermittels eines oben angebrachten Schliffes luftdicht eingesetzt werden kann. Der Boden von B, der durch kaltes Wasser, eventuell durch Eiswasserfüllung gekühlt wird, dient als Kondensationsfläche für das Sublimat. Der Abstand zwischen dem Boden von A und demjenigen von B betrage etwa 20 mm. Die ganze Vorrichtung wird vermittels eines Korkringes mit Einschnitt für das Thermometer in ein Bechergläschen eingesetzt und auf einem Drahtnetz unter gleichzeitiger Evakuierung mit kleiner Flamme erwärmt.

Abschliessend sei nur noch mitgeteilt, dass auch Monobromessigsäure mit Merkuronitrat eine der Chlorverbindung äusserlich völlig gleiche Kristallfällung gibt. Die Unterscheidung hätte in einem fraglichen Falle derart zu erfolgen, dass man den in beschriebener Weise erhaltenen Aetherextrakt mit Natronlauge übersättigt, im siedenden Wasserbade etwa 15 Minuten erhitzt und in der Reaktionsmischung nach den bekannten Methoden auf die Anwesenheit von Cl beziehungsweise Br prüft.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Mitteilung wird eine Methode beschrieben, nach welcher Monohalogenessigsäuren in alkoholfreien Getränken nachgewiesen werden können.

Das Prinzip des Nachweises beruht auf der Ueberführung von Monochlor- und Monobromessigsäure in die schwerlösliche Merkuroverbindung, welche sich durch eine charakteristische Kristallform auszeichnen.

Résumé

Dans le travail ci-dessus il est indiqué une méthode permettant de rechercher l'acide monochlor- ou monobromacétique dans des boissons sans alcool.

Cette recherche est basée sur la formation des sels mercureux peu solubles des acides en question, caractérisés par leur forme cristalline particulière.

[1]) Vgl. Z. U. L. 80 (1940) S. 413.

[2]) Der Apparat kann bei der Firma C. Kirchner AG. in Bern bezogen werden.