zurzeit von Limonadenfabrikanten am meisten verwendet werden soll, zeigt, für sich allein verwendet, nach der Methode von Frehse eine zweifelfreie Reaktion. Hieraus ist nun weiter leicht zu entnehmen, wie aussichtslos die Reaktion bei Limonaden oder Limonadensirupen ist, die neben Zucker und Weinsäure Saponin nur in ganz verschwindend geringer Menge enthalten. Wenn trotzdem von Analytikern scheinbar positive Resultate mit dieser Methode erzielt worden sind, so dürften diese wahrscheinlich auf den in Essigäther, besonders in Gegenwart von Wasser, in Spuren löslichen Zucker und andere Verunreinigungen zurückzuführen sein. Meine Versuche haben nämlich weiter ergeben, daß, wenn man unreines Saponin mit wenig Wasser verrührt und dann mit Essigäther in der Wärme längere Zeit digeriert und extrahiert, der Rückstand des Essigäther eine weit deutlichere, aber mehr ins Rötliche als ins Violette deutende Reaktion mit konc. Schwefelsäure gibt, als wenn man die trockene Saponin-substanz verwendet.

Ich habe nach dem Ausfall obiger Versuche darauf verzichtet, die Methode auch auf Sirupe anzuwenden, da das oben (unter 3) verwendete Rohsaponin etwa einem eingedickten saponinhaltigen Sirup entsprach. Gerade dieses Rohsaponin gab, mit Essigäther behandelt, eine positive Reaktion mit Schwefelsäure (Braunviolett-färbung), woraus wohl geschlossen werden kann, daß die Reaktion gerade bei stark durch Zucker, Säuren u. s. w. verunreinigten saponinhaltigen Sirupen einzutreten pflegt, was für sich allein schon diese Methode als ungeeignet zum Nachweis von Saponin in Brauselimonaden erscheinen läßt.

Es war der Zweck dieser Arbeit, den Unwert der offensichtlich in der Praxis der Nahrungsmittelkontrolle noch verwendeten Methoden von Vamvakas und Frehse zum Nachweis von Saponin in Brauselimonaden zu erweisen. Ich gehe daher hier zunächst nicht weiter darauf ein, welche andere Methode zum Nachweis von Saponin geeignet erscheint, erwähne indessen, daß es mir in einzelnen Fällen gelungen ist, nach dem Verfahren von Brunner diesen Nachweis zu führen. Meine eigenen Versuche haben sich nach einer anderen Richtung erstreckt, nämlich zunächst den störenden Zucker durch Vergärung zu entfernen, da bekanntlich Saponin durch die Hefegärung nicht verändert werden soll. Über diese Versuche, die noch nicht abgeschlossen sind, hoffe ich später berichten zu können.

Änderung des Säuregehaltes von Essigsprit bei der Lagerung im Holzfasse.

Von

A. Behre.

Mitteilung aus dem Chemischen Untersuchungsamte der Stadt Chemnitz.

[Eingegangen am 13. September 1911.]

Von einer auswärtigen Verwaltungsbehörde war das Amt um Auskunft darüber ersucht worden, ob durch längere Lagerung der Essigsäuregehalt eines Essigspritt-fasses sich vermehren könnte.

Es ist ja hinreichend bekannt, daß beim Lagern des Weines durch die Poren des Faßholzes hindurch eine fortgesetzte Verdunstung stattfindet, die im Verhältnis einerseits zu der Temperatur des Lagerraumes, andererseits zu der Größe des Fasses

steht. Diese Verdunstung hat beim Wein zur Folge, daß der Alkoholgehalt zurückgeht und daß außerdem eine Konzentration des Faßinhaltes stattfindet. Es muß also durch die Faßwand hindurch Alkohol und Wasser verdunsten, und zwar mehr von ersterem als von letzterem. Aus diesen bekannten Tatsachen war der allgemeinere Schluß zu ziehen, daß beim Lagern von Flüssigkeiten in Holzfässern die leichter flüchtigen Teile in höherem Maße als die schwerer flüchtigen Teile verdunsten. Da die reine Essigsäure nun einen Siedepunkt von 118° besitzt, so war anzunehmen, daß bei der Lagerung verdünnter Essiglösungen in Holzfässern eine Verdunstung eintreten würde, die mehr das Wasser als die Essigsäure betreffen müßte, und daß somit also eine Konzentration der Essigsäurelösung (Essigsprit) eintreten würde. Es war interessant, diesen rein theoretischen Schluß durch das Experiment bestätigt zu sehen. Durch liebenswürdiges Entgegenkommen eines hiesigen großen Essigfabrikanten wurde mir für diese Versuche ein Essigspritlef mit einem Inhalt von 17 bis 18 Litern Essigsprit (Faßinhalt 19 Liter) zur Verfügung gestellt. Dieses Faß wurde in einem Zimmer mit normaler Innentemperatur gelagert und mit gut verschlossenem Abflußbahn und Spund versehen, sodaß nur eine Verdunstung durch die Poren des Fasses stattfinden konnte. In mehr oder minder großen Zeitabständen wurden nun unter genauer Beobachtung der Zimmertemperatur Proben aus dem Fasse gezogen und auf Säuregehalt geprüft. Diese Prüfungen hatten folgendes Ergebnis:

Probe No.	Tag der Probeentnahme	Temperatur des Zimmers	Säuregehalt (g in 100 ccm)
1	6. Oktober 1910	15°	7,10
2	18. „ 1910	15°	7,10
3	14. November 1910	15°	7,13
4	17. Januar 1911	15°	7,56
5	22. Mai 1911	15°	8,40
6	6. Juni 1911	22°	8,54
7	15. Juli 1911	23°	8,94
8	27. „ 1911	30°	9,12

Bei diesen Versuchen war darauf Rücksicht zu nehmen, daß der Essigsprit noch geringe Mengen Alkohol enthalten konnte, die durch Oxydation eine Vermehrung des Essigsäuregehaltes herbeizuführen geeignet waren. Es wurde daher der Alkoholgehalt zu Beginn der Versuche und nach etwa Monatsfrist festgestellt. Er betrug am 6. Oktober 0,23 g in 100 ccm; aber bereits am 14. November konnte Alkohol in dem Faßinhalt nicht mehr nachgewiesen werden. Auf die Anwesenheit von Alkohol war also die Zunahme des Säuregehaltes im Essigspritlef während einer 9 Monate langen Lagerung nicht zurückzuführen. Nach Beendigung des Versuches wurde der Inhalt des Fasses zu etwa 11 Litern gefunden. Da durch die gezogenen Proben etwa 2 Liter des Faßinhaltes verloren gegangen waren, so hatte im Laufe von etwa 9 Monaten eine Verdunstung durch die Faßwand von mindestens 4 Litern oder 30% stattgefunden. Der Säuregehalt war in derselben Zeit auf 9,12 g oder um rund 2% gestiegen. Im übrigen war auch die Außentemperatur, wie vorauszu-sehen, nicht ohne Einfluß auf den Säuregehalt gewesen, denn im kühleren Oktober hatte sich innerhalb 12 Tagen der Säuregehalt des Essigsprits nicht geändert, während er während etwa des gleichen Zeitraumes im heißen Juli um 0,22 g zugenommen hatte.

Der Extraktgehalt wurde zu Beginn des Versuches zu 0,2986 g für 100 ccm, nach seiner Beendigung zu 0,3948 g gefunden, hatte also um etwa 25 % zugenommen. Da die gleichen Verhältnisse auch bei der Lagerung von Weinessig eintreten können (ja öfter als beim Essigsprit eintreten werden, weil Weinessig nicht so oft vom Publikum verlangt und daher länger gelagert wird), so scheint nach diesen Versuchen dem Extraktgehalt des Weinessigs zur Berechnung seines Weingehaltes schon wegen der Zunahme des Extraktgehaltes beim Lagern kein übermäßig hoher Wert beige- messen werden zu können.

Im Anschluß hieran sollte festgestellt werden, ob Lösungen von Essigsäure bei der Aufbewahrung in offenen Glasflaschen stark verdunsten und eine Konzentration des Säuregehaltes dadurch herbeigeführt werden kann. Die Versuche wurden mit konzentrierten und verdünnten Essigsäurelösungen in 3 Versuchsreihen angestellt und zwar in Standzylindern (30 cm hoch, 4 cm weit), Glasflaschen mit engem Hals (Inhalt $\frac{1}{3}$ Liter) und in Bechergläsern (12 cm hoch, 7 cm weit). In diesen offenen Glasgefäßen wurden Flüssigkeiten, welche etwa 100, 60, 19, 14, 7 und 3 g Essig- säure in 100 ccm enthielten, bei sommerlicher Temperatur (etwa 24°) der Verdunstung überlassen. Die Prüfung auf Säuregehalt und Volumenabnahme nach 4 bzw. 8 und 10 Wochen hatte folgendes Ergebnis:

1. Offene Standzylinder.

Versuch No.	Der Gehalt an Essigsäure betrug:				Abnahme des Volumens nach 4 Wochen
	zu Beginn des Versuches	nach 4 Wochen	nach 8 Wochen	nach 10 Wochen	
1	61,20	60,72	61,20	60,96	3,2
2	19,05	19,05	18,72	18,60	5,9
3	14,64	14,49	14,43	14,28	6,6
4	7,44	7,44	7,53	7,46	10,3

2. Glasflaschen mit engem Hals.

1	61,20	60,72	60,84	60,96	nicht bestimmt (minimal)
2	19,05	18,90	19,08	18,96	
3	14,64	14,49	14,73	14,70	
4	7,44	7,44	7,50	7,50	
5	3,17 (Speiseessig)	3,32	—	—	

3. Offene Bechergläser.

1	102,00	82,08	74,16	—	31,0
2	61,20	59,04	57,60	—	31,7
3	19,05	19,05	—	—	58,4
4	14,64	15,09	—	—	62,5
5	7,44	9,12	—	—	68,0
6	3,17 (Speiseessig)	4,68	—	—	75,0

Das Ergebnis obiger Versuchsreihen kann folgendermaßen zusammengefaßt werden:

1. In offenen Standzylindern der bezeichneten Größe verändert sich der Essigsäuregehalt von Essigproben innerhalb einer Zeit von 10 Wochen nur sehr unwesentlich, insbesondere gilt dieses von der Probe, welche einen Essigsäuregehalt von 7,44 g in 100 ccm besaß, also dem Essigsprit an Gehalt etwa entsprach. Unter Berücksichtigung der unvermeidbaren Analysenfehler kann man sogar sagen, daß die Probe 4 (Essigsprit) innerhalb der genannten Zeit in bezug auf ihren Essigsäuregehalt unverändert geblieben war, trotzdem die Flüssigkeitsmenge um etwa 10% abgenommen hatte.

2. Die Versuche in offenen Glasflaschen von bezeichneter Größe haben etwa das gleiche Ergebnis gehabt wie diejenigen in den offenen Standzylindern. Der Essigsäuregehalt der Flüssigkeiten ist durchgängig derselbe geblieben, insbesondere auch derjenige der Probe 4 (Essigsprit). Eine geringe Abnahme des Säuregehaltes war nur bei der Probe 1 zu konstatieren. Die Abnahme der Flüssigkeitsmenge war trotz der längeren Aufbewahrungszeit bei sämtlichen Proben sehr gering und entzog sich einer genaueren Feststellung.

3. In offenen Bechergläsern von der bezeichneten Größe veränderten sich Essigsäurelösungen sowohl dem Gehalt wie dem Volumen nach teilweise ganz erheblich. Der Eisessig (Probe 1) ging nach 4 Wochen um etwa 20%, Probe 2 um etwa 3% im Essigsäuregehalt zurück. Die Essigsäurelösungen, welche etwa 19 bzw. 14 g Essigsäure in 100 ccm enthielten, veränderten sich wenig oder gar nicht, Essigsprit (Probe 5) dagegen wurde im Laufe von 4 Wochen erheblich konzentrierter. Sein Essigsäuregehalt nahm um 25—30% zu. Das gleiche konnte bei dem noch verdünnten Speiseessig des Handels (Probe 6) festgestellt werden. Dabei fiel die Größe der Verdunstung mit zunehmender Konzentration, so zwar, daß von der Speiseessigprobe nach 4 Wochen bereits etwa 75% verdunstet waren, vom Essigsprit etwa 70% und vom Eisessig nur etwa 30%.

Das Ergebnis der gesamten Versuche kann dahin zusammengefaßt werden, daß in ungenügend bzw. nicht verschlossenen Behältern mit verhältnismäßig nicht weiter Öffnung eine Änderung im Säuregehalt von Essigsäurelösungen nur bei sehr hoher Konzentration (Eisessig) zu bemerken war, während schwächere Essigsäurelösungen, insbesondere auch eine solche vom Charakter des Essigsprits und Speiseessigs unverändert blieben. Es ist somit anzunehmen, daß derartige in gleicher Weise aufbewahrte Essigsäurelösungen sich während einer längeren hier nur in Betracht kommenden Aufbewahrungszeit von etwa 10 Wochen nicht wesentlich ändern werden, selbst wenn recht beträchtliche Verdunstungen eintreten sollten.

Anders lagen die Verhältnisse indessen bei in Behältern mit sehr weiten Öffnungen aufbewahrten Essigsäurelösungen. Unter solchen Verhältnissen ging bei ganz konzentrierten Essigsäurelösungen der Säuregehalt ganz erheblich zurück, bei stark verdünnten Lösungen aber, insbesondere also einer solchen vom Charakter des Essigsprits und des Speiseessigs nahm dagegen der Säuregehalt unter gleichzeitig sehr starkem Schwund der Flüssigkeitsmengen sehr beträchtlich zu. Die Proben mit mittlerem Säuregehalt änderten ihren Säuregehalt nicht, trotzdem ihr Volumen um etwa 60%, also um mehr als die Hälfte zurückgegangen war, woraus zu schließen ist, daß unter solchen Verhältnissen Wasser und Essigsäure trotz ihres verschiedenen Siedepunktes in gleichem Maße verdunsteten.