Die Untersuchung und Beurteilung von Zitronensaft.

Von E. Frisch - Hamburg.

(Eingegangen den 21. VII. 1908.)

Bis vor wenigen Jahren war der chemische Nachweis selbst verhältnismäßig einfacher Zitronensaftverfälschungen ein oft aussichtsloses Unternehmen. Infolgedessen wurden diese Untersuchungen auf das Notwendigste beschränkt und vielfach sehr vernachlässigt. Hierdurch wuchs die Zahl der künstlichen Produkte, die infolge der mangelnden chemischen Kenntnisse über die Zusammensetzung des Zitronensaftes und der nicht ausreichenden Untersuchungsmethoden unbeanstandet als unverfälschte Säfte ihren Weg zum Publikum fanden so erheblich, daß lange Zeit fast aller Zitronensaft des Handels aus mehr oder minder geschickt zusammengesetzten Zitronensäurelösungen bestand. Erst durch die Arbeiten von A. Bornträger¹⁾, E. Spaeth²⁾, R. Sendtner³⁾ und besonders von K. Farnsteiner⁴⁾ wurde es dem Chemiker ermöglicht, diesen Mißständen erfolgreich entgegenzutreten.

Unter Zitronensaft ist lediglich ein aus geschälten Zitronen durch Auspressen oder Zentrifugieren hergestellter Saft zu verstehen. Er besteht nicht nur aus einer Lösung von Zitronensäure, sondern enthält außerdem noch Salze verschiedenster Art, Stickstoffsubstanzen, Bestandteile unbekannter Natur und Aromastoffe. In ihrer Gesamtwirkung verleihen ihm diese seine Bedeutung als Genuß- und Heilmittel. Nach § 22 der Anleitung zur Gesundheitspflege an Bord von Kauffahrteischiffen, bearbeitet im Kaiserlichen Gesundheitsamte⁵⁾, soll der vorschriftsmäßig mitzuführende Zitronensaft (lime or lemon juice), durch Auspressen von den Schalen befreiter Früchte gewonnen, ein natürliches, reines Produkt darstellen. Dasselbe darf nicht verdünnt werden, auch nicht den Zusatz irgend einer Säure enthalten; er muß von fleischigen Bestandteilen soweit befreit sein, daß sich beim Stehen kein Bodensatz mehr bildet.

Zitronensaft aus gesunden Früchten ist bei richtiger Zubereitung und Behandlung jahrelang haltbar. Werden dagegen, wie es in Sizilien noch heute vielfach üblich ist, abgefallene und verdorbene Früchte, die als solche zum Export untauglich sind,

¹⁾ Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898, 1, 225—234.

²⁾ Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901, 4, 529—541.

³⁾ Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901, 4, 1135—1140.

⁴⁾ Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 1, 1—22.

⁵⁾ Berlin, Julius Springer 1902.

zur Herstellung von Saft verwandt, so kann natürlich nur ein minderwertiges Produkt von geringer Haltbarkeit entstehen. Dieser von dort exportierte Saft hat meist einen fauligen, unangenehmen Geruch und Geschmack, und eignet sich deshalb nicht für den häuslichen und medizinischen Gebrauch, sondern findet zu technischen Zwecken in Färbereien usw., sowie auch zur Zitronensäurefabrikation Verwendung. Hensel und Prinke¹⁾, Zitronensaftpressereien in Görlitz i. Schl., Tschernhausen i. Böhm. und in Messina, machen über die Darstellung eines guten und haltbaren Zitronensaftes folgende Angaben: „Die zur Zitronensaftbereitung benötigten Früchte sind reifer, feinsten Sorte und werden sowohl mit der Hand, als auch mit Maschinen geschält, mittelst Schneidemaschinen zerkleinert und entkernt. Darauf gelangen die Früchte in besonders hierfür konstruierte Pressen; der trübe Saft wird konserviert und geklärt. Die Klärung selbst erfolgt ohne jede chemische Hilfsmittel, der Versand in Glasballons oder in Fässern. Die Annahme, daß Zitronensaft in Faßbezügen leidet, bewahrheitet sich nicht, da für diesen Zweck extra Fässer regelmäßig verwandt werden. Bezüglich Geschmack und Farbe ist ein solcher Saft nicht mit sogen. sizilianischen Exportzitronensaft zu verwechseln.“ A. Beythien, J. Bohrisch und H. Hempel²⁾ stellten ihre Zitronensäfte folgendermaßen her: „Die von Schale und Pulpe sorgfältig befreiten Früchte wurden kräftig ausgepreßt und die abfließenden Säfte in offenen tarierten Flaschen 8 Tage lang bei einer auch während der Nacht gleichmäßig auf 30° C. erhaltenen Temperatur (Zimmertemperatur dürfte auch genügen) aufbewahrt. Nach Beendigung der lebhaft einsetzenden und unter starkem Schäumen verlaufenden Gärung wurden die Flüssigkeiten mit destilliertem Wasser zum ursprünglichen Gewicht ergänzt, durch Gaze koliert und mit 10% Alkohol vermischt. Die einige Tage später nach dem Absitzen der Pektinstoffe ohne Anwendung von Klärungsmitteln in der Kälte filtrierten Säfte erschienen völlig klar, besaßen prachtvolles Aroma und erhielten sich bis zum heutigen Tage (Mai 1906) völlig unverändert.“

Untersuchung des Zitronensaftes.

Alle Gewichtsangaben sind als Gramm in 100 ccm auszudrücken.

Unter Zugrundelegung der neueren Literatur gestaltet sich die Zitronensaftuntersuchung folgendermaßen:

¹⁾ Pharm. Ztg. 1904, 7, 68.

²⁾ Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, 11, 651—661.

1. **Spezifisches Gewicht des Saftes (S)** wird im Pyknometer bestimmt.

2. **Spezifisches Gewicht des entgeisteten Saftes (S_E)**: Nach Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Saftes spült man den Pyknometerinhalt in eine Porzellanschale, dampft ihn auf dem Wasserbad auf $\frac{1}{4}$ des Volumens ein und füllt wieder in dasselbe Pyknometer bis zur Marke bei 15°C. unter häufigem Umschütteln auf. Enthält der Saft flüchtige Säuren bezw. Aldehyde, so ist das Eindampfen nach vorhergehender Verdünnung mit Wasser noch mehrmals zu wiederholen und dann erst der entgeistete Saft in das Pyknometer überzuführen.

3. **Alkohol**: Durch Destillation. Bei Gegenwart flüchtiger Säuren ist der Saft vorher zu neutralisieren. Wenn wenig Material zur Verfügung steht, was bei den Zitronensaftuntersuchungen sehr oft vorkommt, genügt meist die Berechnung des Alkoholgehaltes aus den spezifischen Gewichten des Saftes und des entgeisteten Saftes ($1 + S - S_E$), natürlich aber nur dann, wenn die Abwesenheit flüchtiger Säuren zuvor festgestellt ist.

4. **Zitronensäure**: Diese Säure kommt in dem Zitronensaft frei, organisch und anorganisch gebunden vor.

a) Die freie Säure ermittelt man durch Titration mit $\frac{1}{2}$ Normal-Lauge unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator. Es empfiehlt sich diese, wie überhaupt alle zur Extraktberechnung heranzuziehenden Bestimmungen doppelt auszuführen, da von ihrer Genauigkeit die wirkliche Größe des zur Beurteilung äußerst wichtigen Extraktrestes abhängt. Man verwendet 10 ccm Saft (vorher abkühlen auf 15°C.) und berechnet auf wasserfreie Zitronensäure. $1 \text{ ccm } \frac{1}{2} \text{ N.-NaOH} = 0,032 \text{ g C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Unverfälschte, besonders ältere Zitronensäfte färben sich beim Titrieren in der Nähe des Neutralisationspunktes oft derartig dunkel, daß letzterer schwierig oder überhaupt nicht zu erkennen ist. In solchem Falle muß der Saft mit Wasser so weit verdünnt werden, bis die dunkle Färbung nicht mehr störend wirkt. Die freie Säure ist auch in dem entgeisteten Saft zu bestimmen. Bei Abwesenheit von flüchtigen Säuren werden beide Werte übereinstimmen.

b) **Organisch gebundene, veresterte Zitronensäure**: Man neutralisiert genau 10 ccm Saft, gibt weiter 10 ccm $\frac{1}{2} \text{ N.-NaOH}$ hinzu, verschließt das Kölbchen mit Korkstopfen und läßt es 2 Stunden im Dunkeln stehen. Darauf titriert man mit $\frac{1}{2}$ Normal-Salzsäure mit Phenolphthalein als Indikator zurück. Hier macht sich die oben besprochene Dunkelfärbung in erhöhtem Maße bemerkbar, so daß unter Umständen ein recht erheblicher

Wasserzusatz notwendig werden kann. Bei hohem Gehalt an veresterter Zitronensäure kann ein Zusatz von 20 cem $\frac{1}{2}$ -Normal-NaOH notwendig sein. Die Berechnung erfolgt als wasserfreie Zitronensäure wie bei a.

c) Anorganisch gebundene Zitronensäure wird aus der Alkalität der Mineralstoffe berechnet, siehe Extrakt.

5. Flüchtige Säuren: Unverfälschter und unverdorbenener Zitronensaft enthält keine oder nur sehr geringe Mengen (Spuren) flüchtiger Säuren. Werden nun in einem Saft größere Mengen flüchtiger Säuren gefunden, die nicht in Gestalt von Ameisensäure absichtlich zur Konservierung zugesetzt sind, so wird meist der Gehalt an nichtflüchtigen Säuren niedrig sein. Denn wie bekannt, wird die Zitronensäure unter der Einwirkung gewisser Spaltpilze zerstört und durch eine besondere Gärung in Essigsäure übergeführt. Außer flüchtigen Säuren können sich hierbei, wie K. Farnsteiner¹⁾ gezeigt hat, auch neutrale flüchtige, reduzierende Körper (Aldehyde und ähnliche Verbindungen) bilden. Bei Gegenwart dieser Stoffe muß man den Zucker in dem entgeisteten Saft bestimmen (ein wiederholtes Eindampfen ist hierbei zu empfehlen), da man sonst selbst bei unverfälschtem Saft leicht zu negativen Extraktresten kommen kann; denn diese die Fehling'sche Lösung reduzierenden Körper können einen recht erheblichen Zuckergehalt vortäuschen, wie folgende von Farnsteiner angegebene Beispiele ergeben:

	Gramm in 100 cem		
	I	II	III
Alkohol	—	0,58	0,74
Extrakt	6,60	6,11	6,82
Mineralstoffe	0,55	0,41	0,43
Nichtflüchtige Säuren	3,26 ¹⁾	4,26 ¹⁾	3,61 ¹⁾
Flüchtige Säuren	0,20	0,29 ²⁾	1,48 ⁴⁾
		0,87 ³⁾	
Kupferoxyd durch das Destillat gefällt . .	0,214	1,776	1,398
Scheinbarer Zuckergehalt des Destillates . .	0,09	0,75	0,57
„Aldehyd“ aus dem Kupferoxyd berechnet	0,06	0,49	0,38
Zucker	1,87	0,63	2,03

1) Zitronensäure. — 2) Ameisensäure. — 3) Essigsäure. — 4) Einschließlich Ameisensäure.

¹⁾ Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1908, 15, 323.

6. Zucker: Natürlicher Zitronensaft enthält nur geringe Mengen, meist unter 1—2 g Zucker in 100 ccm Saft, und zwar Invertzucker. Der Saft des Handels erfährt oft einen Zuckerzusatz (Rohrzucker). Dieser wird durch die Säure des Saftes beim Lagern invertiert. Die Inversion dürfte bei einem 1 Jahr alten Saft in den meisten Fällen größtenteils beendet sein. Wenn keine besondere Veranlassung vorliegt, wird die Zuckerbestimmung nur im invertierten Saft ausgeführt. Zur Inversion erhitzt man eine abgemessene Menge Saft ohne weiteren Säurezusatz in einem Kölbchen $\frac{1}{2}$ Stunde im kochenden Wasserbad. Nach Ablauf dieser Zeit ist sicher etwa noch vorhanden gewesener Rohrzucker in Invertzucker übergeführt. Nach dem Abkühlen neutralisiert man und füllt auf das gewünschte Volumen auf.

7. Mineralstoffe und Alkalität der Mineralstoffe werden aus 25 ccm unter Beachtung der Vorsichtsmaßregeln bestimmt, welche P. B u t t e n b e r g¹⁾ in seiner Arbeit „Die Untersuchung und Beurteilung des Himbeersaftes und Himbeersirupes“ eingehend beschrieben hat. Noch genauere Werte, als nach dem bisherigen Verfahren zur Bestimmung der Alkalität der Mineralstoffe, erhält man mit dem F a r n s t e i n e r'schen Fällungsverfahren²⁾: „Hierbei ist ebenfalls auf eine sorgfältige Darstellung der Asche besonderer Wert zu legen. 0,2—0,3 g der scharf getrockneten Asche rührt man mit etwas Wasser zu einem feinen Brei an und bringt dieselbe in bedecktem Gefäß mit 10—20 ccm $\frac{1}{2}$ Normal-Salzsäure (genau abgemessen) bei gelinder Wärme in Lösung. Die saure Lösung bringt man mit Hilfe von 30—40 ccm Wasser verlustlos in ein Erlenmeyer-Kölbchen von etwa 150 ccm Inhalt, erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden und läßt sie bei ganz klein gestellter Flamme unter mehrfachem Umschwenken etwa 3—5 Minuten kochen. Hierauf kühlt man ab und führt die kalte Lösung mit 20—30 ccm Wasser in einen mit Glasstopfen verschließbaren Meßzylinder über. Zu der nach Möglichkeit gemischten Flüssigkeit werden dann 5—10 ccm streng neutraler Chlorcalciumlösung (5 g trockenes Chlorcalcium und 10 g Chlorammonium zu 100 ccm) und 10—20 ccm einer etwa halbnormalen Ammoniaklösung hinzugesetzt und das Volumen mit kohlensäurefreiem Wasser auf 100 ccm gebracht. Nach mehrfachem kräftigem Umschütteln des gut verschlossenen Zylinders läßt man die Flüssigkeit über Nacht zum Absetzen des Niederschlages stehen. Schließlich werden

¹⁾ Arch. d. Pharm. 1907, **245**, 81—97.

²⁾ Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1907, **18**, 305—338.

25—50 ccm der klaren Flüssigkeit mit der Pipette entnommen und nach Zusatz einiger Tropfen Methylorange mit $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure titriert. Bezeichnet

a das Gewicht der Asche in Gramm,

S das Volumen der zur Lösung verwendeten Säure in Kubikzentimeter Normal-Säure,

n das Volumen des zugesetzten Ammoniaks in Kubikzentimeter Normal-Ammoniak,

s das Volumen der beim Zurücktitrieren für die ganze Substanzmenge verbrauchten Säure in Kubikzentimeter Normal-Säure,

so ist die Alkalität für a Gramm Asche: $a = S + s - n$.“

8. Stickstoff nach Kjeldahl: Aus 50 ccm Saft. Es empfiehlt sich, den Saft im Stickstoffkolben im Wasserbad bis zur Sirupdicke einzudampfen, um beim Aufschließen zu starkes Schäumen zu vermeiden.

9. Glycerin: Aus 50 ccm Saft nach der amtlichen Weinvorschrift a mit entsprechend größerem Kalkzusatz. Man bringt die alkoholische Flüssigkeit statt auf 100 auf 200 ccm.

Da das zur Wägung gelangte Glycerin nicht rein ist, empfiehlt es sich, wie bislang unveröffentlichte Versuche im Hygienischen Institut zu Hamburg ergeben haben, den Gehalt an Reinglycerin analytisch festzustellen und nur diesen Wert bei der Extraktbestimmung zu berücksichtigen. Von den vielen hierzu geeigneten Methoden möchte ich das Oxydationsverfahren mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung von Benedikt und Zsigmondy¹⁾, herausgreifen. Bei diesem Verfahren findet folgende Umsetzung statt:

0,2—0,5 g Rohglycerin in wässriger Lösung werden in einem Erlenmeyerkolben von etwa 300 ccm Inhalt (nicht kleiner!) mit Wasser auf etwa 150 ccm gebracht und 10 g festes Aetzkali darin aufgelöst. Zu der abgekühlten Lösung gibt man etwa 40 ccm 5%ige Kaliumpermanganatlösung bis zur Blaugrünfärbung, läßt 15 Minuten stehen, erhitzt und läßt einmal aufkochen. Die heiße Lösung versetzt man mit 10%iger Natriumsulfidlösung bis zum Farben-

¹⁾ Chem.-Ztg. 1885, 9, 975 und Benedikt-Ulzer, Chemie d. Fette u. Wachsarten, Berlin, Julius Springer 1908, 5. Aufl., S. 196.

umschlag in Braun (etwa 15 ccm) und bis beim Stehenlassen die überstehende Flüssigkeit farblos ist. Ein Ueberschuß von Na_2SO_3 -Lösung ist zu vermeiden. Man füllt dann auf 250 ccm auf und filtriert durch ein glattes Filter, das mindestens die Hälfte der ganzen Flüssigkeit auf einmal aufnehmen kann. 200 ccm Filtrat werden mit Essigsäure angesäuert und mit Chlorcalciumlösung in der Siedehitze gefällt. Der erhaltene Niederschlag wird nach hinreichendem Stehenlassen filtriert, ausgewaschen, bis zur Gewichtskonstanz gegläht und als CaO gewogen. 1 Gewichtsteil CaO = 1,643 Gewichtsteile Glyzerin. Ein Ueberschuß von Na_2SO_3 -Lösung ist deshalb zu vermeiden, weil der Niederschlag sonst leicht durch mitausgefälltes CaSO_4 verunreinigt wird. Man umgeht diesen Uebelstand ganz, nach bislang noch unveröffentlichten Untersuchungen von K. Farnsteiner, durch Verwendung von etwa 10 ccm 1% iger Formalinlösung an Stelle der Na_2SO_3 -Lösung.

10. Die Untersuchung auf künstliche Färbung, künstliche Süßstoffe und Konservierungsmittel ist in gleicher Weise auszuführen wie bei Himbeersäften. (Siehe die oben genannte Arbeit von P. Buttenberg.)

11. Qualitative Reaktionen:

a) mit Natronlauge: Man versetzt einige Kubikzentimeter Saft nach und nach mit verdünnter Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion. Dunkelfärbung (braungelb bis dunkelbraun) gilt als Charakteristikum von reinen Säften. Doch wurden verschiedentlich reine Säfte beobachtet, die eine Dunkelfärbung nicht gaben.

b) mit Ammoniak: analog wie a.

c) mit Alkohol: Man versetzt einige Kubikzentimeter Zitronensaft mit der etwa dreifachen Menge Alkohol. Bei reinen Säften tritt eine weiße Trübung, unter Umständen ein weißer Niederschlag nach längerem Stehen auf.

Die Reaktionen a, b und c geben dem Analytiker wichtige Anhaltspunkte zur Beurteilung, doch kann nicht aus dem Ausbleiben der einen oder anderen Reaktion auf eine Verfälschung des Saftes geschlossen werden; sie helfen nur das Gesamtbild vervollständigen.

12. Extrakt¹⁾: Da eine Extraktbestimmung durch Wägung keine vollständig einwandfreien Ergebnisse liefert, muß man sich

¹⁾ Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 1, 1—22.
Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, 8, 593—603.
E. Lepère, Ztschr. öff. Chem. 1906, 12, 1—10.

der Farnsteiner'schen Extraktbestimmung, des sogenannten Additionsverfahrens¹⁾, bedienen. Es beruht auf der Addition der Werte von folgenden Extraktbestandteilen: Zitronensäure, Zucker, Mineralstoffe und daran gebundene Zitronensäure, Glycerin und Extraktrest. Während Zitronensäure, Zucker, Mineralstoffe und daran gebundene Zitronensäure sowie Glycerin analytisch gefunden werden, wird der Extraktrest berechnet, wozu die spezifischen Gewichte des entgeisteten Saftes und der oben genannten Extraktbestandteile benutzt werden. Um nicht immer mit den fünf- und mehrstelligen Zahlen der spezifischen Gewichte rechnen zu müssen, ist der Begriff a eingeführt. Dieser bezeichnet die Zahl, die angibt, wieviel Milligramme 1 ccm mehr wiegt wie 1 g. Zum Beispiel eine wässrige Zitronensäurelösung, die in 100 ccm 5,95 g wasserfreie Zitronensäure enthält, hat ein spezifisches Gewicht von 1,02508 oder $a_c = 25,08$.

Der dem spezifischen Gewicht des entgeisteten Saftes entsprechende Wert a_E setzt sich aus den Werten von a für die einzelnen Bestandteile zusammen. Den Wert für Zitronensäure — a_c — findet man aus der Tabelle, die von Prof. Dr. K. Farnsteiner neu aufgestellt und mir zur vorliegenden Veröffentlichung überlassen worden ist.

Zur Ermittlung des Wertes von a für Zucker — a_z — ist die amtliche Zuckertabelle anzuwenden. In frischen gezuckerten Zitronensäften ist oft noch Rohrzucker vorhanden. Beim Erhitzen, wie es zur Ermittlung des spezifischen Gewichtes des entgeisteten Saftes notwendig ist, tritt Inversion ein, so daß der entgeistete Saft praktisch keinen Rohrzucker mehr enthält. Deshalb ist die Erhöhung, die das spezifische Gewicht einer Rohrzuckerlösung durch Inversion erfährt, nicht weiter zu berücksichtigen. Die amtliche Rohrzuckertabelle hat auch für Invertzucker Gültigkeit.

Der oben gefundene Wert für a_c faßt nur die freie und die organisch an Alkohol gebundene Zitronensäure zusammen. Die anorganisch gebundene Zitronensäure finden wir als Kohlensäure in der Asche wieder. Die Gewichtsveränderung, welche die Asche infolge des Ersatzes von CO_2 durch $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ erfährt, festzustellen, gestattet folgende Gleichung:

¹⁾ Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genußm. 1903, 1, 1—22.
Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, 8, 593—603.
E. Lepère, Ztschr. öff. Chem. 1906, 12, 1—10.

wobei man von der Ueberlegung ausgeht, daß die Zitronensäure anorganisch an Kalium gebunden ist. Es entsprechen: $3 \text{ K}_2\text{CO}_3 = 2 \text{ K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$.

Man erhält, wenn man von 2 Mol. $\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ oder $\text{K}_6\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{14}$, 3 Mol. K_2CO_3 oder $\text{K}_6\text{C}_3\text{O}_9$ abzieht, eine Gewichtsänderung von 198. Mithin liefert 1 Äquivalent K_2CO_3 oder vielmehr 1 Äquivalent CO_2 einen Gewichtsüberschuß von $\frac{198}{6} = 33$. Den durch Einführung

von $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ entstehenden Gewichtsüberschuß findet man, wenn man die zur Neutralisation verbrauchten Kubikzentimeter Normal-Säure mit 0,033 multipliziert. Addiert man dieses Produkt (Alkalität mal 0,033) und die Mineralstoffe, so hat man den Wert für die Mineralstoffe und die an diese gebundene Zitronensäure gefunden. Der Wert a für 1 g (Mineralstoffe + anorganisch gebundene Zitronensäure) in 100 ccm — $m + c$ — ist gleich 7,0. Hat man z. B. für $m + c = 0,56$ gefunden, so ist $a_m + c = 0,56 \text{ mal } 7,0 = 3,92$.

In vielen Fällen hat es sich als notwendig erwiesen, auch das Glycerin bei diesen Berechnungen heranzuziehen, weil künstlichen Produkten häufig Glycerin zugesetzt wird. Da 1 g Glycerin in wässriger Lösung in 100 ccm ein spezifisches Gewicht von 1,00239 hat, oder $a_{\text{Glyz.}} = 2,39$ ist, muß der gefundene Wert für Glycerin mit dem Faktor 2,39 multipliziert werden.

Den totalen Extraktrest bezeichnet man mit e . $a_e = a_F - (a_o + a_z + a_m + c + a_{\text{Glyz.}})$; E = entgeisteter Saft. a_E kann meist nicht ohne weiteres zur Berechnung herangezogen werden, da fast alle Zitronensäfte Ester enthalten. Ebenso wie in den Estern die Zitronensäure berechnet wird, muß in ihnen auch der Alkohol Berücksichtigung finden. K. Farnsteiner nimmt an, daß bei den niedrigen Konzentrationen, wie sie hier in Betracht kommen, eine Lösung des Zitronensäureäthylesters $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ dasselbe spezifische Gewicht hat, wie ein entsprechendes Gemisch von Säure und Alkohol. Man muß nur den gebundenen Alkohol ermitteln und das auf denselben in der betreffenden Konzentration entfallende spezifische Gewicht berücksichtigen. Da der Ester bei der Verseifung in $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ und $3 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ zerfällt, entspricht 1 Gewichtsteil gebundener Zitronensäure 0,72 Gewichtsteilen Alkohol. Man hat also nur den für die Estersäure berechneten Wert mit 0,72 zu multiplizieren und für das gefundene Resultat das spezifische Gewicht in der Alkoholtabelle aufzuschlagen. Das korrigierte spezifische Gewicht des entgeisteten Saftes S_E ist dann gleich $1 + S_E - S_a$. S_a sei das spezifische Gewicht des Esteralkohols.

(Fortsetzung folgt.)

Addiert man die für *a* gefundenen Zahlen von *c*, *z*, *m + c* und Glycerin und zieht diese Summe von *a_E* ab, so erhält man *a_e* und findet in der Zuckertabelle aus diesem spezifischen Gewicht des Extraktrestes seinen eigentlichen Wert. Ein Beispiel mag dies näher veranschaulichen:

Gramm in 100 ccm		<i>a</i>
<i>c</i>	= 5,98	25,08
<i>z</i>	= 0,31	1,2
<i>m + c</i>	= 0,79	5,53
Glycerin	= 0,19	0,45
<i>e</i>	= 0,55	
Extrakt = 7,82 g in 100 ccm.		

Hiernach ist der Extrakt des Zitronensaftes gleich der Summe der Werte für Zitronensäure, Zucker, Mineralstoffe und an diese gebundene Zitronensäure, Glycerin und Extraktrest, in diesem Falle also gleich 7,82.

Tabelle zur Ermittlung des Wertes *a_e*.

Gramme $C_6H_8O_7$ in 100 ccm	Zehntelgramme									
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
1	4,22	4,64	5,06	5,48	5,91	6,33	6,75	7,17	7,59	8,02
2	8,44	8,86	9,27	9,69	10,11	10,53	10,95	11,37	11,79	12,21
3	12,63	13,05	13,46	13,88	14,30	14,72	15,14	15,56	15,98	16,40
4	16,82	17,23	17,65	18,07	18,49	18,91	19,32	19,74	20,16	20,57
5	20,99	21,41	21,82	22,24	22,66	23,07	23,49	23,91	24,32	24,74
6	25,16	25,57	25,99	26,41	26,83	27,24	27,66	28,07	28,49	28,90
7	29,32	29,73	30,14	30,56	30,97	31,39	31,80	32,22	32,63	33,05
8	33,46	33,88	34,29	34,70	35,12	35,53	35,94	36,35	36,77	37,18
9	37,59	38,01	38,42	38,83	39,25	39,66	40,07	40,49	40,90	41,31
10	41,72	42,13	42,54	42,95	43,37	43,78	44,19	44,60	45,01	45,42
11	45,84	46,25	46,66	47,06	47,47	47,88	48,29	48,70	49,11	49,52
12	49,93	50,34	50,75	51,16	51,57	51,98	52,39	52,80	53,21	53,62
13	54,03	54,44	54,85	55,26	55,66	56,07	56,48	56,89	57,30	57,71
14	58,11	58,52	58,93	—	—	—	—	—	—	—

Beurteilung des Zitronensaftes.

Zitronensaft besitzt frisch gepreßt eine grünlich-gelbe Farbe, die beim Lagern nachdunkelt und mehr und mehr ins Bräunliche hinüberspielt. Sein eigenartiges Fruchtroma hat fast keinerlei Ähnlichkeit mit dem Aroma der Schalen; auch der Geschmack ist charakteristisch und kann bei einiger Übung nicht mit dem von Zitronensäurelösungen verwechselt werden.

Der Gehalt an freier Zitronensäure schwankt zwischen 5,0—8,0 g $C_6H_8O_7$ in 100 ccm Saft. Der Höchstwert ist hierbei sehr hoch angenommen. Dagegen können in seltenen Fällen auch geringere Werte wie 5,0 erhalten werden: z. B. hat A. Beythien¹⁾ Säfte mit 4,3—5,0 g Zitronensäure untersucht. In den vergorenen und gespritzten Säften bilden sich nach kurzer Zeit Zitronensäure-Ester, die beim Lagern allmählich zunehmen und unter normalen Verhältnissen einen Wert bis 0,5 g, auf Zitronensäure berechnet, erreichen können; in den meisten Fällen findet man Werte um 0,1 g als $C_6H_8O_7$ berechnet. Die Esterbildung beginnt, wie A. Beythien festgestellt hat, bei energischem Verlauf der Gärung und nachfolgendem Alkoholzusatz schon innerhalb kurzer Zeit:

	Freie Zitronensäure nach		Ester-Zitronensäure nach		Gesamt-Zitronensäure nach	
	8 Tagen	14 Tagen	8 Tagen	14 Tagen	8 Tagen	14 Tagen
I.	4,540	4,475	0,096	0,161	4,636	4,636
II.	4,420	4,389	0,099	0,125	4,519	4,514
III.	4,350	4,293	0,093	0,152	4,443	4,445
IV.	5,125	5,060	0,010	0,064	5,124	5,124

In Uebereinstimmung mit A. Bornträger, E. Spaeth und R. Sendtner fand K. Farnsteiner 0,38—0,59 g Mineralstoffe in 100 ccm Saft; ähnliche Werte wurden auch von anderen Analytikern gefunden. Während F. Lührig¹⁾ in seinen Angaben bis auf 0,30 g herabgeht.

Die Alkalität der Mineralstoffe steigt von etwa 4,5 bis annähernd 8,0 ccm $\frac{1}{1}$ Normal-Säure.

Auch der Stickstoffgehalt ist beträchtlichen Schwankungen unterworfen, Es scheint, daß die Herstellungsart der Säfte von ziemlichem Einfluß auf ihn ist, wenn auch nicht in dem Maße, wie von den Fabrikanten der Kunstprodukte des öfteren angegeben wird. So wurden folgende Werte gefunden:

Gramm in 100 ccm

K. Farnsteiner	0,055—0,093	
A. Beythien	0,038—0,067	1904er Säfte
A. Beythien	0,025—0,050	1905er Säfte
F. Lührig ¹⁾	0,055—0,066	
Küttner und Ullrich ²⁾ .	0,072—0,098	selbstgepreßte Säfte

¹⁾ Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, 11, 444.

²⁾ Ztschr. f. öffentl. Chem. 1906, 11, 1—10.

Küttner und Ullrich¹⁾ bringen eine recht erhebliche Anzahl von Zitronensaftuntersuchungen. Leider wird der Wert dieser Arbeit durch verschiedene Unrichtigkeiten bei der Berechnung, wie auch dadurch eingeschränkt, daß das Untersuchungsmaterial für die auf Seite 208 erwähnten Analysen mehr oder weniger verdorben war. Auch im Hygienischen Institut zu Hamburg wurde ein ähnliches, nicht mehr einwandfreies Produkt²⁾ derselben Bezugsquelle seinerzeit untersucht. Die selbstergestellten Zitronensäfte der genannten Autoren haben ganz ähnliche Ergebnisse, wie die von K. Farnsteiner, A. Beythien und F. Lührig ergeben. Die Abwesenheit von Stickstoff wird von den Fabrikanten der Kunstprodukte oft mit ihrem sogen. Spezialverfahren entschuldigt. In die Enge getrieben, wird dann meist angegeben, daß beim Filtrieren über Tierkohle der Stickstoff ganz oder zum Teil zurückgehalten sei. A. Beythien³⁾ stellte, um diese Behauptungen zu prüfen, verschiedene Versuche mit Tierkohle an und kam zu dem Ergebnis: daß zwar eine Behandlung mit Tierkohle den Stickstoffgehalt des Zitronensaftes wesentlich verringert, daß aber selbst vierstündiges Kochen mit großen Mengen Tierkohle nicht ausreicht, Produkte mit weniger als 30 mg Stickstoff zu erzielen.

Die Größe des Extraktrestes liegt meist zwischen 0,4—1,0 g in 100 ccm Saft, während bei Kunsterzeugnissen, die keine auf Täuschung des Analytikers berechneten unbestimmbaren Zusätze erfahren haben, entweder annähernd der Wert 0 oder gar ein negativer Extraktrest gefunden wird. Es möge hier eingeschaltet werden, daß über den Begriff „Extraktrest“ in der Zitronensaft-Literatur einige Unsicherheit herrscht. Unter „Extraktrest“ ist im vorliegenden der Wert verstanden, welcher sich aus dem Extrakt durch Abzug von Zucker, Glycerin, Säure, Mineralstoffen und an diese gebundene Zitronensäure ergibt.

Zur Beurteilung sind besonders die Werte für Mineralstoffe, Alkalität, Stickstoff und Extraktrest heranzuziehen. Mit dem Fortschreiten unserer Kenntnisse wurde die Zusammensetzung der Kunstprodukte derjenigen der Natursäfte immer ähnlicher; sie weist heute teilweise eine solche Uebereinstimmung mit den Naturprodukten auf, daß die Analyse vollständig normale Werte für Mineralstoffe, Alkalität und auch für Stickstoff liefern kann. In solchem Falle bleibt nur noch der Extraktrest allein zum Nachweis

¹⁾ Ztschr. f. öffentl. Chem. 1906, 11, 1—10.

²⁾ Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1908, 6, 321—326.

³⁾ Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, 15, I., 101.

der Verfälschung zurück. Es empfiehlt sich dann, die Zusammensetzung der Mineralstoffe und Stickstoffverbindungen eingehend zu prüfen. Die qualitativen Reaktionen sind mit zur Beurteilung heranzuziehen; doch ist ihr Ausfall allein nicht maßgebend. Der erfahrene Chemiker wird es auch nicht unterlassen, die äußere Beschaffenheit der Säfte, Geruch und Geschmack bei der Beurteilung zu verwerten.

Die Gesichtspunkte, welche bei der Beurteilung der Konservierungsmittel in Frage kommen, sind unter anderen aus dem Gutachten der Königlichen Wissenschaftlichen Deputation für das Medizinalwesen¹⁾, betreffend die Verwendung von Salicylsäure zur Konservierung von Nahrungs- und Genußmitteln vom 8. Februar 1908, zu ersehen. Als Konservierungsmittel wird in letzter Zeit außer Salicylsäure häufig Ameisensäure angetroffen.

Aus dem pharmakologischen Institut der Universität Leipzig.

Ueber Verbindungen des Wismuts mit einigen aliphatischen Oxysäuren.

Von Dr. Hans Telle,

Korps-Stabsapotheker beim XIX. Armeeekorps.

(Eingegangen den 25. VII. 1908.)

Von den Verbindungen des Wismuts mit den wichtigsten Oxysäuren sind nur diejenigen der Weinsäure und Zitronensäure eingehender bearbeitet worden. Die Milchsäureverbindungen sind bisher nur sehr wenig umfangreich, und diejenigen der Apfelsäure meines Wissens nach überhaupt noch nicht beschrieben worden. Die Untersuchungsergebnisse der Weinsäureverbindungen des Wismuts widersprechen sich in vielen Punkten derart, daß es mir lohnend erschien, einerseits die bisherigen neueren Angaben und Resultate eingehender zu prüfen, andererseits die Verbindungen des Wismuts mit den Oxysäuren weiter zu erforschen.

Bevor ich auf die Verbindungen des Wismuts mit den Oxysäuren selbst eingehe, erlaube ich mir einige Untersuchungsergebnisse über das Wismuthydroxyd voranzuschicken, wozu mich die An-

¹⁾ Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1908, 15, 440—445.