Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 1.

1. Januar 1903.

6. Jahrgang.

Über Untersuchung und Zusammensetzung von Citronensaft.

Von

K. Farnsteiner.

Mitteilung aus dem staatlichen hygienischen Institut zu Hamburg.

Ein in den Jahren 1899 und 1900 in einer Schwesterstadt Hamburgs sich abspielender Strafprozeß, welcher durch das Urteil des Hanseatischen Oberlandesgerichtes zu Hamburg¹⁾ vom 28. Juni 1900 seine Erledigung fand, gab Anlaß, der Kontrolle der im Handel befindlichen Citronensäfte näher zu treten. Dieser Prozeß hatte die Tatsache aufgedeckt, daß in größtem Maßstabe unter Bezeichnungen wie „Reiner Citronensaft aus frischen Früchten“ etc. Gemische aus Citronensäurelösung mit wenig Citronensaft oder sogar reine Kunsterzeugnisse aus Citronensäurelösung in den Handel gebracht wurden.

Da in der deutschen einschlägigen Literatur zu jener Zeit wenig Beobachtungen über die Beschaffenheit des reinen Citronensaftes zu finden waren, insbesondere auch die Frage des Nachweises eines Zusatzes von Citronensäurelösung zu Citronensaft noch ungelöst war, so entschloß ich mich durch die Untersuchung einiger selbstgepreßten Säfte eine Lösung dieser Aufgabe zu versuchen.

Durch die neueren Arbeiten von A. Borntraeger²⁾, E. Spaeth³⁾ und von R. Sendtner⁴⁾ ist inzwischen das bislang über diesen Gegenstand veröffentlichte Material zusammengetragen und in vielen Punkten erheblich erweitert worden, insbesondere hat auch die Beurteilung der Handelssäfte auf Grund der chemischen Untersuchung eine wesentliche Förderung erfahren. Da meine eigenen Untersuchungen über diesen Gegenstand nunmehr zu einem gewissen Abschluß gelangt sind, so teile ich dieselben im folgenden mit, wenngleich durch die Arbeiten der obengenannten Autoren einzelne auch von mir behandelte Fragen bereits als gelöst zu betrachten sind.

¹⁾ Beilagen zu den Veröffentl. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt. 1900, 5, 280*.

²⁾ Diese Zeitschr. 1898, 1, 225.

³⁾ Diese Zeitschr. 1901, 4, 529.

⁴⁾ Diese Zeitschr. 1901, 4, 1135.

I. Untersuchungsmethoden.**1. Bestimmung des Extraktes.**

Borntraeger, Spaeth und Sendtner haben sich zur Bestimmung des Extraktgehaltes der gewichtsanalytischen Methode bedient, Sendtner glaubt die indirekte Methode geradezu verwerfen zu müssen. Auch meine ersten Versuche betrafen die direkte gewichtsanalytische Methode und zwar versuchte ich zunächst zu ermitteln, ob es möglich ist, durch Abdampfen einer Citronensäurelösung von bekanntem Gehalte und Trocknen des Rückstandes im Weintrockenschrank den Gehalt an Citronensäure annähernd festzustellen. 10 ccm zweier Citronensäurelösungen, welche nach genauester Titration mit Phenolphthalein als Indikator 1,0106 g bzw. 0,8908 g krystallisierter Citronensäure ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) oder 0,9241 g bzw. 0,8144 g wasserfreier Citronensäure ($C_6H_8O_7$) entsprechen, wurden in einer Platinschale abgedampft, der Rückstand wurde im Weintrockenschrank getrocknet und von Zeit zu Zeit gewogen. Das Ergebnis war folgendes:

I. Versuch {	Dauer des Trocknens	2 $\frac{1}{2}$	4 $\frac{1}{2}$	7 $\frac{1}{2}$	10 $\frac{1}{2}$	12 $\frac{1}{2}$	17 Stdn.
	Gewicht des Rückstandes	0,9647	0,9494	0,9327	0,9260	0,9234	0,9225 g
II. Versuch {	Dauer des Trocknens	3	4	12	18	24 Stdn.	
	Gewicht des Rückstandes	0,8628	0,8507	0,8321	0,8226	0,8185 g	

Nach diesen Zahlen war nach der üblichen Trockendauer von 2 $\frac{1}{2}$ Stunden bei Versuch I weder die Säure $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ noch die wasserfreie Säure $C_6H_8O_7$ in reinem Zustande vorhanden, der Rückstand betrug vielmehr dem Gewichte nach 95,5 % der Säure $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ und 104,4 % der Säure $C_6H_8O_7$. Nach etwa 10-stündiger Trockendauer wog der Rückstand soviel wie die wasserfreie Säure, aber auch nach 17 Stunden war eine Gewichtskonstanz noch nicht eingetreten. Nicht günstiger verlief der zweite Versuch. Bei reinen Citronensäften ist eine Extraktbestimmung durch direktes Trocknen des Rückstandes noch weit ungenauer als bei Citronensäurelösungen; hier treten alle die bekannten störenden Erscheinungen auf, welche eine exakte Trockensubstanzbestimmung z. B. im Wein unmöglich machen, besonders scheint nach meinen zahlreichen Beobachtungen eine starke Zersetzung des in den natürlichen unvergorenen Citronensäften enthaltenen Zuckers durch die Citronensäure einzutreten.

Aus diesen Gründen verließ ich die Methode der direkten Extraktbestimmung und wandte mich der indirekten Bestimmung zu.

Indirekte Extraktbestimmung. Nach allen vorliegenden Analysen von Citronensaft besteht die Trockensubstanz desselben zu etwa 60—75 % aus Citronensäure, es lag daher der Gedanke nahe, ähnlich wie bei stark zuckerhaltigen Flüssigkeiten, den Extraktgehalt des Citronensaftes aus dem spezifischen Gewicht der Lösung zu berechnen. Die einzige in der mir zur Verfügung stehenden Literatur aufzufindende einschlägige Tabelle von Gerlach¹⁾ für die Tempe-

¹⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 1887, 26, 510; Chemiker-Kalender 1897, S. 191.

ratur von 15° C. erschien mir auch nach entsprechender Umrechnung nicht ohne weiteres annehmbar, da ich keinerlei Angaben über ihre experimentellen Grundlagen finden konnte und gerade der wichtigste Teil der Tabelle, bis etwa 10% lediglich auf Interpolation beruhte. Es blieb somit nichts übrig, als eine neue Tabelle für den vorliegenden Zweck auszuarbeiten.

Eine unbedingte Gewähr dafür, daß die sorgfältig umkrystallisierte Säure genau der Formel $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ entspricht, ist nicht gegeben; ich sah daher zunächst davon ab, die als Grundlagen für die Tabelle bestimmten Lösungen durch Auflösen bekannter Mengen von Citronensäure zu einem bestimmten Volumen herzustellen; ich ermittelte vielmehr den Gehalt der Citronensäurelösungen an Citronensäure durch Titration und bestimmte das spezifische Gewicht dieser Lösungen. Für die Titrationen wurden die Lösungen — nötigenfalls nach der Verdünnung — auf etwa 14° C. abgekühlt, mit der Pipette ein bestimmtes Volumen entnommen und hierauf nach Zusatz von Phenolphthalein bei gewöhnlicher Temperatur mit $\frac{1}{2}$ N.-Natronlauge titriert; die verwendeten Meßgeräte waren geaicht und gaben somit wahre ccm (System $\frac{15^0}{4^0}$) an. Der Gehalt an Citronensäure wurde ausgedrückt als wasserfreie Säure $C_6H_8O_7$. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes geschah in üblicher Weise mit Pyknometern, welche bei 15° C. bis zum Strich 50 g Wasser faßten; es wurde mithin ermittelt $S_{\frac{15^0}{15^0}}$. Auf diese Weise wurde für sechs Lösungen, welche 4,65 bis 11,25 g $C_6H_8O_7$ in 100 ccm enthielten der Gehalt an $C_6H_8O_7$ und $S_{\frac{15^0}{15^0}}$ ermittelt; die Berechnung ergab, daß sich innerhalb der obigen Grenzen die Abhängigkeit der Konzentration von dem spezifischen Gewicht durch die lineare Gleichung

$$C = (S - 1) 100 \cdot 2,392 \quad [\text{Formel I}]$$

mit einer Abweichung von $\pm 0,01$ g von den gefundenen Werten ausdrücken läßt. Wenngleich die auf solcher Grundlage berechnete Tabelle für meine einschlägigen Untersuchungen sich als ausreichend genau erwies, so erschien es mir doch notwendig eine Tabelle, welche für die Öffentlichkeit bestimmt war, auf Grundlagen aufzubauen, welche nach Möglichkeit frei waren von den unvermeidlichen kleinen durch die Benutzung der maßanalytischen Gerätschaften bedingten Fehlern.

Der Ausführung lag folgender Plan zu Grunde: In reinster krystallisierter Säure des Handels wird der Gehalt an reiner Citronensäure durch genaueste Titration ermittelt. Von dieser Säure werden genau gewogene Mengen in Wasser gelöst, die Lösung wird in einem etwa 100 ccm bzw. 50 ccm fassenden Pyknometer bei 15° C. unter vollständiger Mischung zu einem bestimmten durch Auswägen mit Wasser ermittelten Volumen aufgefüllt und das Gewicht der Lösung festgestellt. Aus der Gewichtsmenge der Säure, dem Volumen und dem Gewicht der Lösung wird dann die Konzentration und das spezifische Gewicht berechnet.

Die Durchführung gestaltete sich im einzelnen folgendermaßen:

Etwa 150 g der Säure wurden grob gepulvert, gut durchmischt und in ein Pulverglas mit Glasstopfen gebracht. Von dieser Säure, welche 0,01% Asche enthielt, wurden 1. 0,9950 g, 2. 0,9831 g, 3. 1,6810 g nach Auflösen in Wasser mit einer fast kohlenstofffreien Natronlauge nach Zusatz von Phenolphthalein bei gewöhnlicher Temperatur titriert. Die Lauge war in entsprechender Weise gegen Salzsäure eingestellt, deren Konzentration so genau wie möglich durch Titration von sorgfältig bereitetem Natriumkarbonat ermittelt worden war. Unter Zugrundelegung der Atomgewichte¹⁾ $H = 1$, $C = 11,91$, $O = 15,88$ berechnete sich, daß 1 ccm der Lauge 0,032014 g $C_6H_8O_7$ bzw. 0,035017 g $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ entsprach. Die Titrationen ergaben an krystallisierter Citronensäure ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$):

No.	eingewogen	gefunden		
1	0,9950 g	0,9945 g	99,95 %	} Mittel 99,91 %.
2	0,9831 „	0,9822 „	99,91 „	
3	1,6810 „	1,6790 „	99,88 „	

Ob der gefundene Mittelwert von 99,91% auf tatsächlich vorhandene Verunreinigungen der Säure organischer Natur, auf einen Überschuß an Wasser oder auf Titrationsfehler zurückzuführen ist, dürfte schwerlich zu entscheiden sein; ich entschloß mich daher die Säure als rein zu betrachten und die direkt abgewogenen Mengen ohne Abzug in Rechnung zu stellen.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes und der Konzentration wurden steigende Mengen der Säure in destilliertem ausgekochtem Wasser, welches 5,3 mg Trockenrückstand in 1 l enthält, gelöst. Die Lösungen wurden bei No. I bis VI der folgenden Tabelle I in ein Pyknometer übergeführt, welches bis zu dem 26 mm oberhalb des Gefäßes auf dem 3 mm weiten Halse liegenden Strich bei 15° C. genau 100 g Wasser faßte. Durch Zusatz von Wasser wurde unter mehrmaligem Mischen bis zu einigen Millimetern unterhalb der Marke aufgefüllt; das Pyknometer wurde sodann mit dem Halse nach unten umgekehrt, so daß die leichteren nunmehr unten befindlichen Schichten aus dem Halse in das Gefäß stiegen — ohne daß Flüssigkeit dabei ausfloß — und schließlich wurde durch drehende Bewegungen in wagerechter Stellung die völlige Mischung vollzogen. Unter Nachfüllung kleiner Mengen von Wasser wurde dieser Mischprozeß mehrfach während des Abkühlens auf 15° C. wiederholt, bis schließlich nach etwa halbstündiger Kühlung die letzten Hundertstelkubikcentimeter mit reinem Wasser ergänzt wurden. Die halbstündige Kühlung reichte, wie ich mich durch gleichzeitiges Einstellen eines mit Thermometer versehenen Kölbchens von 100 ccm überzeugte, vollständig aus. Bei den Lösungen No. VII bis XII verwendete ich in ähnlicher Weise Pyknometer von 50 ccm Inhalt.

Als spezifisches Gewicht der Lösung bei 15° C., bezogen auf Wasser von 15° C. ($S \frac{15^\circ}{15^\circ}$) ergibt sich hiernach — wie üblich — der Quotient aus dem Gewicht der Säurelösung und dem Gewicht des gleichen Volumens Wasser; für die Berechnung der Konzentration ist zu berücksichtigen, daß 100 wahre ccm den Raum einnehmen, welcher von 100 g Wasser von 4° C., gewogen im luftleeren Raum, erfüllt wird. Unter Berücksichtigung der Ausdehnung des Wassers von 4° C. auf 15° C. und des Auftriebes der Luft berechnete sich der wahre Inhalt meiner Pyknometer zu 100,193 bzw. 50,096 ccm.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle I, Spalte 1 bis 4 verzeichnet.

¹⁾ Erdmann, Anorganische Chemie, II. Aufl., S. 61.

Tabelle I.

No.	Abgewogen $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	Gewicht der Lösung	$S_{15^0}^{15^0}$	C $C_6H_8O_7$ in 100 ccm $\frac{15^0}{4^0}$	C berechnet nach Formel II	δ
I	5,0339 g	101,9330 g	1,01933	4,5934 g	4,601	+0,008
II	7,0104 „	102,6819 „	1,02682	6,3969 „	6,403	+0,007
III	9,0376 „	103,4439 „	1,03444	8,2467 „	8,236	-0,011
IV	11,0258 „	104,1945 „	1,04194	10,061 „	10,053	-0,008
V	13,0103 „	104,9346 „	1,04935	11,872 „	11,856	-0,016
VI	14,9910 „	105,6826 „	1,05683	13,679 „	13,685	+0,006
VII	8,7487 „	53,3057 „	1,06611	15,966 „	15,966	0
VIII	9,9864 „	53,7591 „	1,07518	18,225 „	18,207	-0,018
IX	11,2232 „	54,2203 „	1,08441	20,491 „	20,499	+0,008
X	12,4522 „	54,6650 „	1,09330	22,724 „	22,720	-0,004
XI	13,6581 „	55,1050 „	1,10210	24,925 „	24,930	+0,005
XII	15,3263 „	55,7180 „	1,11436	27,970 „	28,027	+0,057

Die Abhängigkeit der Konzentration C ($g C_6H_8O_7$ in 100 ccm $\frac{15^0}{4^0}$) von $S_{15^0}^{15^0}$ ist für die Grenzen, innerhalb welcher die Werte für C sich bewegen nicht mehr durch eine lineare Gleichung ausdrückbar. Da, geometrisch gesprochen, diese Abhängigkeit sich durch eine nur leicht gekrümmte Kurve von regelmäßigem Verlauf darstellen läßt, so ließ sich ohne besondere Schwierigkeiten die obige Funktion unter Einführung eines Gliedes der zweiten Potenz durch die folgende Formel II — unter Fortlassung des Index für S — ausdrücken.

$$C = 2,366(S - 1)100 + [(S - 1)100]^2 \cdot 0,007413 \quad [\text{Formel II}]$$

Berechnet man aus dieser Formel die Werte für C, welche den Werten für S in Spalte 3 (abgesehen von Lösung XII) entsprechen (Spalte 5), so ergeben sich nur ganz geringe Abweichungen von den beobachteten Werten.

Die folgende Tabelle ist auf Grund der Formel II berechnet worden, die Interpolationstafel dient zur Berücksichtigung der vierten Dezimalstelle von $S_{15^0}^{15^0}$.

Tabelle II.

Spezifisches Gewicht und Gehalt wässriger Citronensäurelösungen an wasserfreier Citronensäure.

Berechnet auf Grund der Formel: $C = (S - 1)100 \cdot 2,3660 + [(S - 1)100]^2 \cdot 0,007413$.

Giltig für die Werte von $S = 1,019$ bis $S = 1,114$.

Es bedeutet C: Gramme $C_6H_8O_7$ in 100 ccm $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$, $S_{15^0}^{15^0}$: Spezifisches Gewicht der Lösung bei 15^0 C., bezogen auf Wasser von 15^0 C.

$S_{15^0}^{15^0}$	In 100 ccm $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$ $C_6H_8O_7$	$S_{15^0}^{15^0}$	In 100 ccm $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$ $C_6H_8O_7$	$S_{15^0}^{15^0}$	In 100 ccm $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$ $C_6H_8O_7$	$S_{15^0}^{15^0}$	In 100 ccm $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$ $C_6H_8O_7$
1,020	4,762 g	1,022	5,241 g	1,024	5,721 g	1,026	6,202 g
21	5,001 „	23	5,481 „	25	5,961 „	27	6,442 „

$S_{15^0}^{15^0}$	In 100 ccm $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$ $C_6H_8O_7$	$S_{15^0}^{15^0}$	In 100 ccm $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$ $C_6H_8O_7$	$S_{15^0}^{15^0}$	In 100 ccm $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$ $C_6H_8O_7$	$S_{15^0}^{15^0}$	In 100 ccm $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$ $C_6H_8O_7$
1,028	6,683 g	1,036	8,614 g	1,044	10,554 g	1,052	12,503 g
29	6,924 "	37	8,856 "	45	10,797 "	53	12,748 "
30	7,165 "	38	9,098 "	46	11,040 "	54	12,992 "
31	7,406 "	39	9,340 "	47	11,284 "	55	13,237 "
32	7,647 "	40	9,582 "	48	11,528 "	56	13,482 "
33	7,888 "	41	9,825 "	49	11,771 "	57	13,727 "
34	8,130 "	42	10,068 "	50	12,015 "	58	13,972 "
35	8,372 "	43	10,311 "	51	12,259 "	59	14,217 "

Interpolationstafel zu Tabelle II.

Differenzen.

Einheiten der 4. Dezimale von $S_{15^0}^{15^0}$	0,240	0,241	0,242	0,243	0,244	0,245
1	0,024	0,024	0,024	0,024	0,024	0,024
2	0,048	0,048	0,048	0,049	0,049	0,049
3	0,072	0,072	0,073	0,073	0,073	0,073
4	0,096	0,096	0,097	0,097	0,098	0,098
5	0,120	0,120	0,121	0,121	0,122	0,122
6	0,144	0,145	0,145	0,146	0,146	0,147
7	0,168	0,169	0,169	0,170	0,171	0,171
8	0,192	0,193	0,194	0,194	0,195	0,196
9	0,216	0,217	0,218	0,219	0,220	0,220

Die Benutzung der Tabelle zur Bestimmung des Extraktgehaltes einer wässerigen Citronensäurelösung oder eines alkoholfreien Citronensaftes erfolgt in bekannter Weise. Enthalten jedoch die zu untersuchenden Flüssigkeiten Alkohol, so ist derselbe vor der Bestimmung von S zu entfernen. Zu diesem Zwecke habe ich die Citronensäfte nach der Bestimmung von S aus dem Pyknometer in eine Porzellanschale übergeführt, vorsichtig auf $\frac{1}{4}$ des Volumens eingedampft, bei 15^0 C. wieder auf das ursprüngliche Volumen in dem Pyknometer nach sorgfältiger Mischung aufgefüllt und so das spezifische Gewicht der entgeisteten Lösung — welches ich in der Folge S_E nennen will — bestimmt. Aus S_E kann dann direkt der Wert für E der Tabelle entnommen werden.

Waren erhebliche Mengen von flüchtigen Säuren zugegen — in einem Falle war Essigsäure in einem Citronensaft enthalten — so muß das Abdampfen mehrmals wiederholt werden. Die Gegenwart von Alkohol beeinflusst den durch Abdampfen etc. ermittelten Wert von S_E nicht; so hatte z. B. eine wässerige Citronensäurelösung sowohl bei direkter Bestimmung als auch nach dem Ab-

dampfen unter Zusatz von 10% Alkohol und Wiederauffüllen das gleiche spezifische Gewicht. Der Einfluß des Abdampfens auf S_E bei reinem alkoholfreien Citronensaft ist sehr gering, ich fand z. B. bei einem selbstgepressten Saft $S = 1,03618$, $S_E = 1,03608$ also $E = 8,66$ bzw. $8,63$.

Bestimmt man S_E nicht direkt, sondern nach der für Wein vorgeschriebenen indirekten Methode, nach welcher $S_E = 1 + S - S_A$ ist, so ist der auf letzterem Wege gefundene Wert immer etwas niedriger, so daß auch E niedriger wird, und zwar ergab sich in 11 Fällen E um 0,05 bis 0,15 g, im Durchschnitt um etwa 0,09 g niedriger als bei direkter Bestimmung von S_E .

Hiernach glaube ich, daß keine Bedenken gegen die direkte Bestimmung von S_E vorliegen. Der gewichtsanalytischen Methode habe ich mich in vielen Fällen als Kontrolle bedient.

An dieser Stelle will ich vorweg bemerken, daß es mir am richtigsten erschien, den indirekt ermittelten Extraktgehalt des Citronensaftes und die durch Titration bestimmte freie Säure als wasserfreie Säure $C_6H_8O_7$ auszudrücken. Unter dem Extraktgehalte einer Flüssigkeit versteht man den nach dem Abdampfen zurückbleibenden, durch Trocknen möglichst von Wasser befreiten Rückstand; es ist also folgerichtig, wenn man den berechneten Extrakt und die ermittelte Säure als wasserfrei annimmt. Beim Trocknen des Rückstandes von Citronensäften bleibt ein Teil der Säure als wasserhaltige, der Rest als wasserfreie Säure zurück und zwar wird der Grad der Entwässerung von Nebenumständen abhängen, deren Berücksichtigung ausgeschlossen ist. Man begeht somit bei der direkten Bestimmung einen Fehler, gleichviel ob man in dem direkt bestimmten Extraktgehalte die Säure als wasserhaltig oder als wasserfrei annimmt.

Bornträger, Späth sowie Sendtner haben bei ihren Analysen den Extraktgehalt direkt bestimmt, den Gehalt an freier Säure jedoch in Form von wasserhaltiger Säure in Rechnung gezogen, infolgedessen müssen ihre Ergebnisse — wie ich später zeigen werde — in bezug auf den Gehalt an säure- und zuckerfreiem Extrakt mit wesentlichen Fehlern behaftet sein.

Bestimmung des Extraktgehaltes stark zuckerhaltiger Citronensäfte. Es kommen Citronensäfte im Handel vor, welche unter Zusatz von Zucker — etwa 10% — hergestellt sind; bei diesen ist E weder gewichtsanalytisch — aus bekannten Gründen —, noch nach der Citronensäureformel, noch nach der Zuckertabelle zu bestimmen, denn bei gleichem S_E , z. B. 1,1000, gibt die Citronensäureformel den Wert 24,40 und die amtliche Zuckertabelle 26,04 an, während es klar ist, daß bei etwa gleichem Gehalt an Citronensäure und Zucker der wahre Wert in der Mitte liegen muß. Es gelang mir diese Schwierigkeit auf folgende Weise zu überwinden:

In dem zu untersuchenden Saft bestimmte ich S_E , Citronensäure ($C_6H_8O_7$) und Zucker als Invertzucker nach Inversion durch halbstündiges Erhitzen ohne Säure-Zusatz auf dem Wasserbade. Hierauf stellte ich eine Lösung (a) her, welche Säure und Zucker in demselben Verhältnis enthielt wie das fragliche

Präparat, jedoch eine etwas höhere Konzentration besaß, und aus dieser Lösung gewann ich durch Verdünnung eine zweite Lösung (b), welche etwas weniger konzentriert war als die zu untersuchende Flüssigkeit und bestimmte in beiden Lösungen S_E , Citronensäure ($C_6H_8O_7$) und Zucker. Auf diese Weise hatte ich die Elemente einer Tabelle festgestellt, aus welcher sich E für die fragliche Lösung berechnen ließ. Als Beispiele führe ich zwei Fälle an; No. 1 betrifft einen reinen selbstgepreßten, mit Zucker vermischten Saft, No. 2 ein Kunstprodukt des Handels.

Tabelle III.

Ermittelte Werte	No. I			No. II		
	Saft I	Vergleichslösungen		Saft II	Vergleichslösungen	
		a	b		a	b
S_E . . .	1,0475	1,0488	1,0443	1,0668	1,0728	1,0661
C	5,18	6,21	5,62	8,48	9,25	8,37
Zucker . .	4,93	5,81	5,35	8,00	8,80	7,96
C + Zucker	10,11	12,02	10,97	16,48	18,05	16,33
E	11,72	—	—	16,51	—	—

Man ersieht aus diesen Beispielen, daß bei dem natürlichen Saft I nach Abzug von Säure und Zucker noch ein Extraktrest von 1,66 bleibt, bei dem Kunstprodukt dagegen der Extrakt fast der Summe von Zucker und Säure entspricht. Ich brauche wohl nicht zu bemerken, daß in solchen Fällen sorgsamstes Arbeiten unbedingt erforderlich ist.

Es erschien mir nicht aussichtslos unter Vermeidung der Herstellung der Vergleichslösungen E zu berechnen, wenn S_E , C und Zucker bekannt sind und zwar auf Grund folgender Überlegung:

Es sei S_C das spezifische Gewicht einer Lösung von C g $C_6H_8O_7$ in 100 ccm, S_Z das spez. Gew. einer Lösung von Z g Zucker in 100 ccm und S_{S+C} das spez. Gew. einer Lösung von C g $C_6H_8O_7$ und Z g Zucker in 100 ccm, so ist praktisch innerhalb der in Frage kommenden Konzentrationen $S_{C+Z} = S_C + S_Z - 1$. Da C und Z direkt bestimmbar sind, so können S_C und S_Z aus den entsprechenden Tabellen entnommen und somit der Wert für S_{C+Z} abgeleitet werden. Bei reinen Lösungen von Citronensäure und Zucker wird $S_{C+Z} = S_E$ sein, enthält dagegen die Lösung noch andere Extraktstoffe, so wird S_E grösser sein als S_{C+Z} ; der Wert $S_E - S_{C+Z} + 1$ wird das spezifische Gewicht der Lösung dieser Extraktstoffe — S_e — darstellen und man kann somit C, den Gehalt eines Citronensaftes an zucker- und säurefreiem Extrakt berechnen, bzw. als Citronensäure ausdrücken. E ist dann gleich $C + Z + e$. Inwieweit diese Berechnungsweise mit dem Versuch übereinstimmt, ergibt die folgende Zusammenstellung.

Tabelle IV.

Ermittelte Werte	Lösungen von Citronensäure und Zucker in Wasser			Verfälschte Citronen- säfte des Handels		Reiner Ci- tronensaft mit Zucker- zusatz
$C_6H_8O_7$ g in 100 ccm	8,37	11,17	6,21	8,48	10,13	5,18
Zucker " " 100 "	7,96	13,08	5,81	8,00	11,95	4,93
S_E	1,0661	1,0966	1,0488	1,0668	1,0896	1,0475
S_C	1,0350	1,0465	1,0260	1,0354	1,0422	1,0217
S_Z	1,0308	1,0505	1,0255	1,0309	1,0461	1,0191
$S_C + Z$	1,0658	1,0970	1,0485	1,0663	1,0883	1,0408
S_a	1,0003	negativ	1,0003	1,0005	1,0013	1,0067
e abgeleitet . . .	0,07	-0,10	0,07	0,12	0,31	1,60
e gefunden . . .	0	0	0	0,03	0,28	1,61
E abgeleitet . . .	16,40	24,15	12,09	16,60	22,39	11,71
E gefunden . . .	16,33	24,25	12,02	16,51	22,38	11,72

Diese Zusammenstellung zeigt, daß die angegebene Berechnungsweise praktisch zu den gleichen Ergebnissen führt wie der direkte Versuch; der letztere wird in allen denjenigen Fällen fortfallen können, in welchen die Berechnung einen normalen Wert für den Extraktrest ergeben hat.

Sind außer Zucker noch andere Stoffe in erheblichen Mengen zugesetzt, wie z. B. Glycerin, Mineralstoffe etc., so sind dieselben in ähnlicher Weise zu berücksichtigen.

2. Bestimmung der sonstigen Bestandteile.

Die Bestimmung der freien Säure erfolgte durch Titration mit $\frac{1}{2}$ N.-Lauge bei gewöhnlicher Temperatur unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator. Bei älteren, unverfälschten, nachgedunkelten Säften ist Verdünnung mit Wasser notwendig.

Bestimmung der in Form von Estern vorhandenen Citronensäure. Wie ich später zeigen werde, enthalten ältere alkoholhaltige Säfte erhebliche Mengen von Citronensäureestern. Ich bestimmte die darin enthaltene Säure, indem ich 10 ccm Saft in einem Kölbchen mit soviel $\frac{1}{2}$ N.-Lauge vermischte, daß noch 10 ccm Lauge im Überschuß vorhanden waren, und nach zweistündiger Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur in dicht verschlossenen Kölbchen mit $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure nach Zusatz von Phenolphthalein zurücktitrierte. Bei älteren Citronensäften war wegen der dunkeln Färbung der alkalischen Lösung Verdünnung vor der Titration notwendig.

Die Berechnung der auf diese Weise ermittelten freien und in Form von Estern gebundenen Citronensäure erfolgt als wasserfreie Citronensäure, bzw. als Citronensäureäthylester $C_6H_8O_7(C_2H_5)_3$.

Die Bestimmung des freien Alkohols, der Mineralstoffe, des

Zuckers etc. erfolgte in bekannter Weise. Über die Bestimmung des gebundenen Alkohols wird weiter unten berichtet werden.

II. Zusammensetzung reiner Citronensäfte.

Nachdem sich — wie bereits bemerkt — zu Anfang 1900 die Notwendigkeit der Untersuchung der im Handel befindlichen Citronensäfte auf Zusatz von Citronensäurelösung ergeben hatte, habe ich zu vier verschiedenen Zeiten reinen Citronensaft hergestellt und will kurz die Herstellungsweise angeben.

Die Citronen wurden sorgfältig von der Schale befreit, durch Zerschneiden zerkleinert und mit einer Handpresse unter wiederholtem Durchmengen des Preßkuchens so vollständig wie möglich ausgepreßt. Die Säfte wurden kolirt, zur Hälfte mit 10 bis 15 Volumprozenten Alkohol bezw. mit Salicylsäure versetzt, zur anderen Hälfte der bald spontan eintretenden alkoholischen Gärung überlassen, nach deren Beendigung gleichfalls Alkohol zugesetzt wurde. Nach längerem Stehen der Säfte wurden dieselben filtriert. Die so gewonnenen Säfte waren von hellgelber Farbe, besaßen ein feines eigenartiges Fruchtroma, — völlig verschieden von dem Schalenroma — und in der Verdünnung einen angenehmen, abgerundeten Geschmack, gegen welchen der Geschmack einer wässerigen Lösung von Citronensäurelösung als leer zu bezeichnen ist.

Die Herstellung der Säfte erfolgte im Mai 1900, im September 1900, 1901 und 1902. Im September 1900 erhielt ich aus 100 mittelgroßen reifen sizilianischen Citronen, welche einem großen Vorrat entnommen worden waren, etwa 3100 ccm Rohsaft. Gleichzeitig verarbeitete ich 50 unreife, noch grüne Schalen tragende größere Citronen, von denen soeben eine große Sendung eingetroffen war und erhielt etwa 1400 ccm Rohsaft. Die im September 1901 gepreßten Citronen stammten aus derselben Quelle und waren eben reif.

Die Tabelle V. auf S. 11 enthält die Ergebnisse der Untersuchung dieser Säfte; vergleichsweise habe ich auch die neuerdings von Borntraeger, Spaeth und von Sendtner veröffentlichten Analysen zweifellos reiner Säfte aufgenommen.

Ein hohes Interesse beanspruchen zunächst die für den Extraktrest gefundenen Werte; es ist erforderlich den Begriff des Extraktrestes zunächst näher zu erörtern.

Begriff des Extraktrestes.

Unter „Extraktrest“ versteht man — kurz ausgedrückt — beim Wein den Wert, welcher sich aus dem Gesamtextraktgehalt durch Abzug der freien Säuren und des Zuckers ergibt; bei Fruchtsäften pflegt man zur Berechnung dieser Größe lediglich den Zuckergehalt von dem Gesamtextrakt abzuziehen; man kann mithin zur Zeit nicht davon sprechen, daß der Begriff des Extraktrestes ein bestimmt umschriebener ist. Als „totalen Extraktrest“ bezeichnet Grünhut¹⁾ denjenigen Anteil des Weinextraktes, welcher sich nach Abzug der nicht flüchtigen Säuren, des Glycerins und der Mineralbestandteile — eventuell

¹⁾ Diese Zeitschr. 1901, 4, 1161.

Tabelle V.
Reine Citronensäfte.

g in 100 ccm	Vom Verfasser hergestellt								Born- traeger	Spaeth			Sendt- ner
	Mai 1900		September 1900				Sept. 1901	Sept. 1902	1898	1901 (?)			1900
	Nicht ver- goren	Ver- goren	Aus reifen Citronen		Aus unreifen Citronen		Nicht ver- goren	Nicht ver- goren	Aus rei- fen un- rei- fen Citronen	I	II	III	—
			Nicht ver- goren	Ver- goren	Nicht ver- goren	Ver- goren							
	I	II	A	α	B	β	C	D					
Spezifisches Ge- wicht bei 15° C. } Spez. Gew. des entgeisteten Saftes }	1,0285	1,0215	1,0241	1,0181	1,0279	1,0220	1,0362	1,0175	—	—	—	—	1,0343
	1,0401	1,0345	1,0357	1,0311	1,0393	1,0351	1,0361	1,0345	—	—	—	—	—
Extrakt, direkt	—	—	—	—	—	—	—	—	8,87	9,30	9,41	11,56	7,84
Extrakt, indirekt	9,61	8,25	8,54	7,43	9,41	8,40	8,64	8,25	—	—	—	—	8,20 ¹⁾
Citronensäure, wasserfrei }	6,11	6,19	5,46	5,41	5,52	5,39	5,74	5,28	6,63 ²⁾	7,04 ²⁾	6,22 ²⁾	7,17 ²⁾	6,85 ²⁾
Zucker, im ganzen	1,79	0,53	1,41	0,26	1,22	0,25	1,08	1,35	0,94	0,99	—	—	0,88
Saccharose	0,22	0,26	—	—	—	—	0,19	—	0,19	0,78	—	—	—
Mineralstoffe	0,46	0,44	0,379	0,380	0,597	0,592	0,477	0,424	0,384	0,486	0,374	0,455	0,400
Alkalität der Asche (ccm N.- Säure) }	—	—	4,9	4,80	—	6,9	6,3	6,1	—	—	4,4	6,0	5,0
Stickstoff	—	—	0,076	0,073	0,093	0,091	0,077	0,055	—	—	—	—	—
Phosphorsäure	—	—	0,0236	0,0272	—	—	—	0,0224	—	—	0,093	0,110	—
Schwefelsäure	—	—	—	0,008	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Chlor	—	—	—	0,006	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Flüchtige Säuren	—	—	Spuren		—	—	—	—	—	—	—	—	—
Glycerin	—	—	(0,30)	(0,17)	(0,37)	(0,34)	—	—	—	—	—	—	—
Alkohol	6,58	7,53	6,53	7,39	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Extraktrest nach Abzug von a) C ₆ H ₈ O ₇ und Zucker }	1,71	1,53	1,67	1,76	2,67	2,76	1,82	1,62	1,80 ³⁾	1,27 ³⁾	—	—	1,50 ⁴⁾
b) C ₆ H ₈ O ₇ , Zucker, Mineral- stoffen und an letztere gebundener Citronen- säure }	—	—	1,13	1,22	—	1,94	1,14	1,00	—	—	—	—	1,10

¹⁾ Berechnet vom Verfasser.²⁾ Berechnet vom Verfasser aus C₆H₈O₇ · H₂O.³⁾ E direkt.⁴⁾ E berechnet aus S.

auch des Zuckers — von dem Gesamtextrakte ergibt und zwar will Grünhut diesen Wert bei der Beurteilung der Weine herangezogen wissen, weil derselbe unabhängig von etwaigen Glycerinzusätzen ist, welche das analytische Bild des Weines verwirren können. Es unterliegt keinem Zweifel, daß der totale Extraktrest der künstlichen Veränderung von seiten des Fälschers weit weniger ausgesetzt ist als der Extraktrest schlechthin. Dieser Schutz wird solange bestehen, als die Substanzen, welche den totalen Extraktrest bilden, noch unbekannt sind

und es den planmäßig arbeitenden Fälschern nicht gelingt, das Vorhandensein von totalem Extraktrest durch Zusatz fremder Stoffe vorzutäuschen. Für den Nachweis gewisser Fälschungsarten wird es daher vorteilhaft sein, nach Möglichkeit alle Stoffe, deren Menge leicht vermehrt oder vermindert werden kann, bei der Bestimmung des Begriffes des Extraktrestes auszuschließen. Die Bedingungen für die Verwertung dieser Art der Beurteilung liegen beim Citronensaft nicht so ungünstig, als es scheinen mag; da die Zuverlässigkeit des Ergebnisses hier in hohem Grade von der Berechnungsweise abhängt, so kann ich eine Darlegung der in Betracht zu ziehenden Gesichtspunkte hier nicht umgehen.

Unter Gesamtextrakt — oder auch Extrakt schlechthin — verstehe ich den S_E entsprechenden, der mitgeteilten Tabelle entnommenen Wert, dessen Bedeutung ich schon genügend erörtert habe. Von diesem Werte ist zunächst der Gehalt an Gesamtzucker und an freier Citronensäure, berechnet als $C_6H_8O_7$ in Abzug zu bringen.

Der auf diese Weise erhaltene Extraktrest beträgt für die von mir hergestellten Säfte 1,53 bis 2,76 g in 100 ccm.

Diese Befunde stehen in einem scheinbaren Widerspruch zu den Ergebnissen von Borntraeger und Sendtner, welche als Extraktrest nach Abzug von freier Säure und Zucker die Werte 0,61—0,68 bzw. 0,60 gefunden haben. Spaeth hat den Zuckergehalt der von ihm untersuchten Säfte nicht angegeben, nimmt man jedoch schätzungsweise denselben zu 1 g an, so würden die Extraktreste sich auf 0,20—0,59 berechnen. Alle drei Autoren haben den Extraktgehalt direkt bestimmt, die freie Säure jedoch als wasserhaltig in Rechnung gesetzt. Ich habe oben schon gezeigt, daß die direkte Extraktbestimmung unmöglich einen scharfen Wert liefern kann, derselbe wird bei reinen Säften stets zu niedrig ausfallen, sofern man bis zum konstanten Gewichtsverlust trocknet. In dem erhaltenen Trockenrückstand wird ferner die Citronensäure zum grössten Teil als $C_6H_8O_7$, zum geringeren als $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ enthalten sein, es ist daher nicht zulässig, von dem direkt bestimmten Extraktgehalt den Gehalt an Säure, auf krystallisierte wasserhaltige Säure berechnet, abzuziehen; der Extraktrest, auf diese Weise ermittelt, muß unbedingt zu niedrig sein.

Richtiger wird das Bild, wenn man von dem direkt bestimmten Extrakt die Säure in Form von $C_6H_8O_7$ nebst dem Zucker abrechnet. Man erhält dann in den obigen Tabellen folgende Werte:

Bezeichnung des Saftes	Borntraeger		Sendtner	Spaeth		
	aus reifer Frucht	aus unreifer Frucht		I	II	III
Extrakt nach Abzug von Zucker und $C_6H_8O_7$	1,30	1,27	1,14	2,19 ¹⁾	3,39 ¹⁾	2,25 ¹⁾

Um zu einem totalen Extraktrest zu gelangen, wird man außer dem Zucker und der freien Citronensäure auch die gebundene Citronensäure in Abzug

¹⁾ Zuckergehalt auf etwa 1 g geschätzt, daher unsicher.

bringen müssen. Die Citronensäure kann im Citronensaft gebunden sein an anorganische Basen, an etwa vorhandene organische Basen und — in älteren alkoholhaltigen Säften — an Alkohol in Form von Estern.

Die übliche Art, die an anorganische Basen gebundenen organischen Säuren zu ermitteln, besteht in der Bestimmung der Alkalität der Mineralstoffe; besondere Bedeutung hat diese Methode nach den Arbeiten von Halenke¹⁾ und Möslinger²⁾ für die Weinanalyse erlangt. Woy³⁾ hat auf die Schwierigkeiten hingewiesen, welche durch die Gegenwart der Phosphorsäure infolge der alkalischen Reaktion der sekundären Phosphate entstehen und seine Ansicht dahin ausgesprochen, daß die Säuremengen, welche für die Überführung der in den Aschen vorhandenen tertiären Phosphate des Calciums und Magnesiums in die sekundären Salze erforderlich sind, in Abzug zu bringen seien, wenn man die lediglich auf die Karbonate entfallende Alkalität kennen will. Ob diese Annahme richtig ist, ist bislang noch nicht experimentell geprüft worden. Das richtigste Bild von der Menge der an anorganische Basen gebundenen organischen Säuren würde wohl eine Kohlensäurebestimmung in den sorgfältig hergestellten Mineralbestandteilen des Citronensaftes liefern, wengleich auch hier kleine Fehler — durch Verlust von Chlor etc. — nicht ausgeschlossen sind; ich werde dieser Frage später näher treten. In Ermangelung sicherer Anhaltspunkte wird man sich zunächst mit der Alkalitätsbestimmung der Asche begnügen müssen; ich betrachte daher die zur Neutralisation der Mineralbestandteile erforderliche Menge Citronensäure als an anorganische Basen gebunden.

Nach den Bestimmungen von Spaeth, Sendtner und mir schwankte der Wert für die Alkalität der Asche innerhalb der Grenzen von 2,9 bis 6,9 entsprechend 0,18 bis 0,44 g gebundener $C_6H_8O_7$. Diese Größen würden, falls man den Extraktrest als Gesamtextrakt abzüglich Zucker und freier Citronensäure definierte, als Extraktrest erscheinen; da jedoch nichts leichter ist, als durch teilweise Neutralisation bzw. Zusatz von citronensauren Salzen Kunstprodukten die richtige Alkalität der Asche zu erteilen, so ist der Abzug der an anorganische Basen gebundenen Citronensäure vom Extrakt gerechtfertigt; weiter unten gehe ich näher auf die Berechnung ein.

Enthält ein alkoholhaltiger Citronensaft Ester der Citronensäure, so entzieht sich ein entsprechender Anteil der vorhandenen Säure der Bestimmung durch direkte Titration; dieser Anteil erscheint dann als „Extraktrest“ in der Analyse. Da der Gehalt der Citronensäfte an Estern, je nach dem Alter der Säfte, sehr schwankend ist, so ist die Menge der Ester bei der Berechnung des Extraktrestes in Abzug zu bringen. Wie ich später zeigen werde, findet eine Verflüchtigung der Ester oder Neubildung derselben beim Entgeisten nicht statt. Vermutlich sind die Ester als saure Ester in den Säften vorhanden; da man

¹⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 1895, **34**, 263.

²⁾ Diese Zeitschr. 1898, **1**, 93.

³⁾ Zeitschr. öffentl. Chem. 1901, **7**, 415; diese Zeitschr. 1902, **5**, 480.

jedoch den sauren Anteil derselben durch direkte Titration ermittelt, so wird nur der durch Verseifen ermittelte Anteil als organisch gebundene Citronensäure in Rechnung zu setzen sein. Bei Gegenwart erheblicher Mengen von Estern wird S_E infolge des niedrigen spezifischen Gewichtes der beim Abdampfen in der Flüssigkeit zurückbleibenden Ester herabgesetzt, E würde somit zu niedrig gefunden werden. Dieser Fehler läßt sich durch Berücksichtigung des gebundenen Alkohols ausgleichen. In solchen Fällen ermittelt man S_E nicht direkt, sondern aus der Formel $S_E = 2 + S - S_A - S_a$, wobei S_a das dem gebundenen Alkohol zukommende spezifische Gewicht in der betreffenden Konzentration bedeutet. Weiter unten werde ich diesbezügliche Versuche und Berechnungen anführen.

Ein weiterer, für die Berechnung des Extraktrestes wichtiger Faktor ist der Gehalt an Mineralstoffen. Nach meinen in letzter Zeit gemachten Erfahrungen werden Kunstprodukten Mineralstoffe zugesetzt, um den Analytiker zu täuschen. Sendtner zieht den gesamten Gehalt an Mineralstoffen von dem Gesamtextrakt ab. Hierbei bleibt unberücksichtigt, daß die in der Asche enthaltene Kohlensäure im Extrakt nicht vorhanden ist, vielmehr dort durch entsprechende Mengen gebundener Citronensäure vertreten ist. Will man daher sowohl die Mineralstoffe als auch die an anorganische Basen gebundene Citronensäure berücksichtigen, so muß man berechnen, welche Gewichtsveränderung die Asche infolge des Ersatzes von CO_2 durch $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ erfährt. Der sich vollziehende chemische Prozeß läßt sich durch folgende Gleichung darstellen:

Für drei Moleküle oder sechs Äquivalente K_2CO_3 erhält man als Gewichtsveränderung die Differenz:

$$\begin{array}{r} 2 \text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 = \text{K}_6\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{14} \\ \text{abzüglich } 3 \text{K}_2\text{CO}_3 \text{ oder } \text{K}_6 \text{C}_3 \text{O}_9 \\ \hline = \text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5 = 198 \end{array}$$

Ein Äquivalent K_2CO_3 oder CO_2 liefert mithin einen Gewichtsüberschuß von $\frac{198}{6} = 33$; man findet mithin den durch Einführung von $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ entstehenden Gewichtsüberschuß, indem man die zur Neutralisation verbrauchten ccm N.-Säure mit 0,033 multipliziert. Dieser Wert ist bei der Berechnung des Extraktrestes dem Gehalt an Mineralstoffen zuzuzählen und die Summe von dem Gesamtextrakt in Abzug zu bringen; es unterbleibt dann natürlich der Abzug der an anorganische Basen gebundenen Citronensäure.

Zusätze von fremden Stoffen, welche den Extraktgehalt vermehren, wie z. B. Glycerin sind natürlich auf jeden Fall von dem Extraktrest auszuschließen.

Der auf obige Weise ermittelte Extraktrest liegt bei den von Sendtner und von mir hergestellten reinen Säften zwischen 1,0 und 1,9 g in 100 ccm.

Zuckergehalt. Unvergorene Säfte enthalten rund 1 bis 2 g Zucker in 100 ccm; die Inversion führte ich durch direktes halbstündiges Erhitzen der Säfte auf dem Wasserbade aus.

Mineralstoffe. In Übereinstimmung mit Borntraeger, Spaeth und Sendtner fand ich 0,38 bis 0,59 g in 100 ccm, die Alkalität entsprach 4,9—6,9 ccm N.-Säure. Der von mir gefundene Phosphorsäuregehalt für die Säfte A, α und D liegt gegenüber den Befunden von Spaeth auffallend tief. Von Interesse erschien mir eine eingehende Analyse der Asche, ich führte dieselbe bei Saft α durch. 100 ccm Saft lieferten nach der Behandlung mit Ammoniumkarbonat 0,377 g Asche. Mit Rücksicht auf die Gegenwart der Phosphorsäure wurde der Kalk in essigsaurer Lösung gefällt. Das Kalium wurde als Platindoppelsalz, das Natrium als Chlorid direkt gewogen. Chlor, Schwefelsäure und Phosphorsäure wurden in besonderen Portionen des Saftes bestimmt, die Kohlensäure ist direkt aus der Alkalinität berechnet.

Anorganische Bestandteile des Citronensaftes α . 100 ccm Saft enthielten:

Gesamt-Mineralstoffe	0,377 g	Phosphorsäure (P_2O_5)	0,027 g
Kalk (CaO)	0,035 "	Chlor (Cl)	0,006 "
Magnesia (MgO)	0,021 "	Schwefelsäure (SO_3)	0,008 "
Kali (K_2O)	0 164 "	Kieselsäure (Phosphate von	} . . 0,006 "
Natron (Na_2O)	0,013 "	Eisenoxyd und Tonerde)	
Kohlensäure (CO_2), in der Asche titriert	0,108 "		

Stickstoff. Bislang lagen in der einschlägigen deutschen Literatur noch keine Mittheilungen über den Stickstoffgehalt von reinen Citronensäften vor, meine Säfte enthielten beträchtliche Mengen, nämlich 0,055—0,093 g Stickstoff in 100 ccm. Die Stickstoff-Substanz scheint hiernach einen erheblichen Bruchteil des nicht näher bekannten Anteils des Extraktrestes auszumachen.

Glycerin. Die gefundenen Werte für den Glyceringehalt können auf Genauigkeit keinen Anspruch machen und ich brauche wohl kaum hinzuzufügen, daß die Bezeichnung „Glycerin“ hier lediglich ein Sammelname für die bei den analytischen Operationen sich dem Glycerin ähnlich verhaltenden Substanzen sein soll. Bei der Ausführung der Bestimmungen verfuhr ich noch nicht nach bestimmten Regeln; weiter unten werde ich über die Untersuchung von mit Glycerin versetzten Präparaten Näheres berichten.

Flüchtige Säuren kamen in den Säften nur in Spuren vor; Weinsäure konnte ich nicht auffinden.

III. Einfluß der Gärung, des Alkoholzusatzes und der Lagerung auf die Beschaffenheit des Citronensaftes.

In einer Gerichtsverhandlung im Jahre 1900 gegen einen Citronensaftfabrikanten aus der Nähe von Hamburg erhob ein anderer Gutachter mit großer Bestimmtheit gegen die von mir aus meinem Gutachten gezogenen Schlüsse den Einwand, daß Gärung und Alkoholzusatz, besonders aber der Gärungsprozeß die Zusammensetzung des reinen Citronensaftes in einschneidendster Weise verändere, insbesondere würden Extraktstoffe zum überwiegenden Teil, Mineralstoffe aber — darunter die Phosphorsäure — fast ganz aus-

geschieden, so daß schließlich ein Produkt übrig bliebe, das von einer wässerigen Citronensäurelösung kaum zu unterscheiden sei.

Der angeklagte Fabrikant — übrigens auch ein Sachverständiger — behauptete ferner, durch Lagern seiner Säfte gingen denselben einige Prozente Säure verloren, daher habe er seinen Präparaten Citronensäure in fester Form zugesetzt.

Eine Schilderung des weiteren Verlaufes dieses Prozesses gehört nicht hierher; ein Blick auf die Zusammenstellung auf S. 11 zeigt, daß die genannten Einwände durch Tatsachen nicht getragen werden.

Ein Verlust an freier Säure konnte durch Esterbildung eintreten. Die folgenden Beobachtungen zeigen, inwieweit diese Annahme zutrifft.

Esterbildung in alkoholhaltigem Citronensaft.

Die im September 1900 hergestellten, durch Zusatz von 10 Volumprozenten Alkohol konservierten Säfte zeigten bei der Aufbewahrung in teilweise gefüllten verschlossenen Flaschen Ende November schwaches Perlen, bezw. beginnende Deckenbildung und wurden daher mit einem weiteren Zusatz von 5 Volumprozenten Alkohol von 95 % versehen. Diese Säfte will ich A_1 , α_1 , B_1 , β_1 , nennen. In unregelmäßigen Zwischenräumen bestimmte ich nun, wie unter „Untersuchungsmethoden“ (S. 9) angegeben ist, die freie Säure und den Gehalt an veresterter Citronensäure sowohl in diesen Säften als auch in einem älteren, mutmaßlich reinen Saft des Handels und in einer mit Alkohol versetzten wässerigen Citronensäurelösung.

Tabelle VIa.

Säurerückgang durch Esterbildung.

Tag der Unter- suchung	Gramme $C_6H_8O_7$ in 100 ccm											
	Saft A_1			Saft α_1			Saft B_1			Saft β_1		
	frei	als Ester	im ganzen	frei	als Ester	im ganzen	frei	als Ester	im ganzen	frei	als Ester	im ganzen
28./9. 00	5,20 ¹⁾	—	5,20	5,15 ¹⁾	—	5,15	5,26 ¹⁾	—	5,26	5,15 ¹⁾	—	5,15
17./1. 01	5,15	—	—	5,12	—	—	5,18	—	—	5,06	—	—
6./9. 01	4,93	0,22	5,15	4,88	0,29	5,17	4,96	0,26	5,22	4,88	0,29	5,17
13./1. 02	4,83	0,37	5,20	4,78	0,40	5,18	4,86	0,38	5,24	4,80	0,38	5,18
4./7. 02	4,73	0,45	5,18	4,69	0,46	5,15	4,79	0,40	5,19	4,73	0,42	5,15

Alkohol am 22./1. 02 in A_1 = 9,85 g, in α_1 = 10,81 g in 100 ccm.

¹⁾ Die Verdünnung durch den zweiten Alkoholzusatz ist bei der Berechnung berücksichtigt.

Tabelle VIb.

Citronensaft des Handels.

Tag der Untersuchung	g $C_6H_8O_7$ in 100 ccm		
	frei	als Ester	im ganzen
Nov. 1900	4,80	—	—
13. 9. 01	4,61	0,54	5,15
13. 1. 02	4,55	0,61	5,16
10. 6. 02	4,51	0,51	5,02

Alkohol im Nov. 1900: 11,27 g in 100 ccm.

Tabelle VIc.

Wässrige Citronensäurelösung.

Tag der Untersuchung	g $C_6H_8O_7$ in 100 ccm		
	frei	als Ester	im ganzen
28. 1. 01	8,42	0	8,42
4. 8. 01	7,78	0,64	8,42
13./1. 02	7,66	0,67	8,33

Alkohol: 7,39 g in 100 ccm.

Wie die vorstehende Übersicht zeigt, geht die freie Säure in alkoholhaltigen Citronensäften sowohl als auch in alkoholhaltigen Citronensäurelösungen im Laufe der Zeit entschieden zurück, in demselben Maße bilden sich leicht verseifbare Verbindungen — Ester —, während der Gehalt an freier und in Form von Estern gebundener Säure konstant bleibt. Der alkoholfreie, frisch gepresste Saft C wies bei demselben Verseifungsverfahren 0,06 g $C_6H_8O_7$ als „Ester“ auf.

Obwohl es nach diesen Befunden keinem Zweifel unterliegen kann, daß der Säurerückgang durch Esterbildung bedingt ist, teile ich doch noch einen der Versuche mit, welchen ich zum weiteren Nachweise der Gegenwart der Ester ausführte.

420 ccm des Saftes α , wurden — im Januar 1902 — auf die Hälfte eingedampft und elfmal mit je 500 ccm Äther ausgeschüttelt. Die beim Abdestillieren des Äthers verbliebenen Rückstände wurden auf dem Wasserbade in Wäagegläschen bis zum Verschwinden des Äthergeruches erhitzt und dann mehrere Tage im Exsiccator getrocknet. Es wurden dicke ölige Flüssigkeiten erhalten, die keine Neigung zum Krystallisieren zeigten. Versuche, aus einzelnen Fraktionen die Ester mit Hilfe der Blei- oder Barytsalze zu isolieren schlugen fehl. In den übrigen Fraktionen wurde durch direkten Zusatz von $\frac{1}{2}$ N.-Lauge erst die freie Säure und dann durch weiteren Zusatz von Lauge im Überschuß nach erfolgter Verseifung in der angegebenen Weise die gebundene Säure bestimmt. Die Resultate waren folgende:

	Erste	Zweite	Fünfte	Siebente	Zehnte
	Ausschüttelung				
Gewicht der in den Äther überge- gangenen Substanz, g }	1,75	1,25	0,64	0,46	0,45
$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ frei	1,00	0,80	0,44	0,33	0,34
$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ gebunden	0,39	0,26	0,10	0,07	0,05

Da Äther aus wässrigen Citronensäurelösungen etwas Citronensäure auf-
N. 03.

nimmt, so lassen sich exakte Berechnungen auf Grund dieser Befunde nicht anstellen, man erkennt jedoch zweifellos, daß saure Ester, — vielleicht der Ester $C_6H_7O_7 \cdot C_2H_5$ — vorliegen.

Durch Abdampfen esterhaltiger Citronensäfte zum Zwecke der indirekten Extraktbestimmung erfährt die Menge der freien Säure und der Ester keine merkliche Veränderung, wie ich mich vielfach überzeugt habe.

Da die Citronensäureester ein wesentlich niedrigeres spezifisches Gewicht besitzen als die Citronensäure, so wird bei Gegenwart erheblicher Mengen von Estern S_E und damit auch E entsprechend herabgesetzt. So wurde z. B. bei der in Tabelle VIc angeführten alkoholhaltigen Citronensäurelösung, welche ursprünglich 8,42 g $C_6H_8O_7$ enthielt, nach sechsmonatlichem Stehen gefunden $S = 1,0217$, $S_E = 1,0343$, $S_A = 0,9874$, $C_6H_8O_7$ frei = 7,78, $C_6H_8O_7$ als Ester = 0,64. Während die gesamte Citronensäure 8,42 g betrug, berechnete sich der Extraktgehalt nur zu 8,20 g. Ähnliche Erfahrungen konnte ich mehrfach bei Handelsprodukten machen.

In solchen Fällen ist eine Korrektur von S_E nicht zu umgehen. Der Körper, welcher die Erniedrigung hervorruft, ist der gebundene Alkohol. Nimmt man nun an — und das scheint für niedrige Konzentrationen der Wahrheit nahe zu kommen —, daß eine Lösung des Esters $C_6H_5O_7 \cdot (C_2H_5)_3$ dasselbe spezifische Gewicht hat wie ein entsprechendes Gemisch von Säure und Alkohol, so hat man nur den gebundenen Alkohol zu ermitteln und das auf denselben in der betreffenden Konzentration entfallende spezifische Gewicht, das ich S_a nennen will, bei dem indirekt zu bestimmenden S_E zu berücksichtigen. Es ist nämlich S_E (korrigiert) = $2 + S - S_A - S_a$. Da der Ester $C_6H_5O_7 \cdot (C_2H_5)_3$ bei der Verseifung in $C_6H_8O_7 + 3 C_2H_6O$ zerfällt, so entspricht 1 Gewtl. gebundener Citronensäure 0,742 Gewtl. Alkohol, mithin ist die Menge des gebundenen Alkohols und damit S_a aus der Alkoholtabelle leicht zu finden.

In dem obigen Beispiel berechnen sich aus 0,64 g gebundener $C_6H_8O_7$ 0,475 g Alkohol in 100 ccm, S_a ist mithin = 0,9991, es ergibt sich hieraus:

$$S_E \text{ (korrigiert)} = 2 + 1,0217 - 0,9874 - 0,9991 = 1,0352 \quad | \quad E \text{ (korrigiert)} = 8,42.$$

Es bleibt noch nachzuweisen, daß die Berechnung des gebundenen Alkohols mit den Ergebnissen des direkten Versuches im Einklang steht.

Ein älterer aus dem Proviant eines Schiffes stammender Citronensaft wies folgende Werte auf:

S	S_E unkorrigiert	S_A frei	$C_6H_8O_7$ gebunden	C_2H_6O gebunden
1,0106	1,03146	0,98826	0,48	0,356 (berechnet)

Von 250 ccm dieses Saftes wurden 170 ccm direkt abdestilliert, das Destillat wurde wieder zu 250 ccm aufgefüllt und S_A bestimmt. Um zu ermitteln, ob bei weiterer Destillation noch Alkohol übergehen würde, wurden zum Destillationsrückstand noch 50 ccm Wasser zugesetzt und wiederum 50 ccm abdestilliert; dieses Destillat hatte genau $S = 1,0000$. Der nun verbleibende Destillationsrückstand wurde zur Verseifung der Ester mit Natronlauge im Über-

schoß versetzt, nach zweistündigem Stehen wurde neutralisiert und nach Auffüllen zu 250 ccm wurden 170 ccm abdestilliert. Das letztgenannte Destillat wurde nochmals einer Destillation unterworfen, indem ein Pyknometer von 100,19 ccm Inhalt vorgelegt wurde. Es ergab sich für dieses Destillat $S = 0,99832$ entsprechend 0,892 g Alkohol in 250 ccm oder 0,357 g Alkohol in 100 ccm Saft. Die Berechnung ergab 0,356 g, es herrscht also gute Übereinstimmung.

IV. Zusammensetzung verfälschter Citronensäfte.

Sieht man von dem früher beobachteten Zusatz von Weinsäurelösungen ab, so kommt gegenwärtig als Verfälschungsmittel in erster Linie der Zusatz wässriger Lösungen von Citronensäure in Frage. In der Mehrzahl der hier bekannt gewordenen Fälle handelte es sich um reine Nachahmungen des echten Citronensaftes. Diese Produkte werden hergestellt, indem eine wässrige Lösung von Citronensäure mit Citronenschalenauszug und einem Konservierungsmittel, Alkohol oder Salicylsäure, in vereinzelt Fällen auch noch mit einem gelben Farbstoff versetzt wird. Hin und wieder vermischt man solche Präparate auch mit größeren oder kleineren Mengen von echtem Citronensaft. Eine Fabrik hat auch ein stark mit Zucker versetztes, künstlich hergestelltes Präparat in den Handel gebracht.

Neben diesen verhältnismäßig leicht erkennbaren Verfälschungen habe ich in letzter Zeit eine auf wissenschaftlicher Grundlage ausgeführte Verfälschung durch Zusatz von Glycerin und anorganischen Salzen feststellen können.

Zunächst teile ich in der Tabelle auf S. 20 die Zusammensetzung einer Reihe von Citronensäften des Handels mit, welche ich in typische Gruppen gesondert habe.

In bezug auf die Gruppen II, III und IV habe ich nach meinen bisherigen Darlegungen keine erklärenden Bemerkungen zu machen. Die Gruppe I enthält die im Laufe der letzten Jahre in hiesigen Geschäften entnommenen, aus einer und derselben größeren Fabrik bezogenen Citronensäfte. In den Proben 1 und 2 aus dem Jahre 1900 und 1901 erkennen wir ohne Mühe den Typus der von Grund auf künstlich hergestellten mit Salicylsäure konservierten Säfte. Um die Mitte des Jahres 1901 veröffentlichte Spaeth seine Untersuchungen über Citronensaft, in welchen in erster Linie der Gehalt an Mineralstoffen und der Alkalitätsgrad derselben zur Beurteilung der Reinheit der Citronensäfte empfohlen wurde. Ende 1901 erschien die mehrfach genannte Arbeit von Sendtner, in welcher neben den obigen Merkmalen auch dem Gehalt an Extraktrest Bedeutung beigemessen wurde. Es ist nun von hohem Interesse zu verfolgen, wie diese Fortschritte der Wissenschaft die Zusammensetzung der „Citronensäfte“ jener Fabrik beeinflussen.

Die im Februar und März 1902 entnommenen Proben wiesen zu meiner Überraschung 0,57 und 0,60 g Mineralstoffe mit der von Spaeth verlangten

[Fortsetzung S. 21]

Tabelle VII. Verfälschte Citronensäfte des Handels.

Bestandtheile	Gruppe I							Gruppe II				Gruppe III		Gruppe IV	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	Reiner und halbbal- tronsaft ^a	Natür- licher reiner und halbbal- tronsaft ^a	Natür- licher garan- tiert reiner und halbbal- tronsaft ^a	Reiner und halbbal- tronsaft ^a	Natür- licher garan- tiert reiner und halbbal- tronsaft ^a	Natür- licher reiner und halbbal- tronsaft ^a	Aus einem größeren Ge- binde, vor- schlos- sen durch die Plombe der Fabrik	Reiner und halbbal- tronsaft ^a	Reiner und halbbal- tronsaft ^a	Reiner und halbbal- tronsaft ^a	Hochst konzentrierter Citronensaft ^a	Natür- licher Kräft- tiger, garan- tiert reiner Citro- nen- saft ^a	Pure Juce ^a aus Frischen Frisch- saft ^a	Mes- sing-Ci- tronen- saft aus Frischen Frisch- saft ^a	Rein- ster Ci- tronen- saft ^a
Spezifisches Gewicht bei 15° C.	1,0290	1,0275	1,0299	1,0313	1,0335	1,0332	1,0348	1,0335	1,0145	1,0133	1,0355	1,0177	1,0331	1,0638	1,0477
Spez. Gew. d. entgasteiten Saftes	1,0316	1,0299	1,0323	1,0338	1,0379	1,0359	1,0368	1,0303	1,0299	1,0284	1,0338	1,0259	1,0340	1,0896	1,0868
Extrakt direkt	7,34	—	—	—	9,11 ¹⁾	8,59 ¹⁾	8,66 ¹⁾	7,13	—	—	8,20 ¹⁾	—	—	—	—
Extrakt, indirekt	7,55	7,14	7,73	8,07	9,07	8,45	8,80	7,24	7,14	6,78	6,18	6,18	8,13	22,4	16,65
Freie Citronensäure, wasserfrei	7,02	6,50	6,29	6,53	6,58	6,43	6,05	6,92	6,51	6,11	7,25	4,43	7,00	10,13	8,00
Als Ester geb. Citronensäure, wasserfrei	—	—	0,09	0,06	0,05	Spur	0,06	—	—	—	0	—	—	—	0,48
Zucker, im ganzen	0,03	0,04	Spur	0,05	Spur	Spur	0,13	0,07	0,11	0,09	Spur	1,22	0,29	11,95	8,00
Mineralstoffe	0,12	0,21	0,57	0,60	0,57	0,59	0,58	0,08	0,12	0,10	0,46	0,14	0,23	0,04	0,04
Alkalinität der Mineralstoffe (gem. N.-Säure)	—	—	6,2	6,4	6,0	6,15	6,5	—	—	—	7,25	—	—	—	—
Stickstoff	(0,0007)	—	—	0,0049	0,0031	0,0025	0,005	—	—	0,0091	Spur	—	—	—	—
Phosphorsäure	—	—	—	—	0,046	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Schwefelsäure	—	—	—	—	0,069	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Chlor	—	—	—	—	0,014	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Flüchtige Säuren (Essigsäure)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Spuren	—	—	—	—	—
Glycerin	—	—	0,06	0,06	1,81	1,16	1,16	—	—	—	nicht nachweisbar	—	—	—	—
Alkohol, frei	1,28	1,28	—	—	1,22	1,44	1,06	8,63	8,94	8,84	vorhanden	4,70	Spur	14,55	11,65
Salicylsäure	—	—	—	vorhanden	—	—	—	nicht vorhanden	—	—	—	Spur	vor- handen	nicht vorhanden	—
a) nach Abzug von freier C ₆ H ₁₂ O ₆ und Zucker	0,50	0,60	1,44	1,49	2,49	2,02	2,62	0,35	0,49	0,58	0,95	0,53	0,84	0,32	0,63
b) nach Abzug von freier C ₆ H ₁₂ O ₆ , Zucker, veresterten C ₆ H ₁₂ O ₆ , Mi- neralstoffen und an letz- tere gebundener Citro- nensäure, sowie von Gly- cerin	—	—	0,58	0,62	—0,12	0,07	0,61	—	—	—	0,25	—	—	—	0,20

1) 2 1/2 Stunden im Wassertrockenschrank getrocknet.

[Fortsetzung von S. 19]

Alkalität auf, der Gehalt an Extraktrest nach Abzug von Säure und Zucker belief sich auf 1,44 bis 1,49 g. Zahlenmäßig entsprachen die Proben bis hierher somit vollkommen den nach dem damaligen Stande zu stellenden Anforderungen. Da die Proben jedoch nach Aussehen, Geruch, Geschmack sowie im Hinblick auf den nur spurenhafte vorhandenen Stickstoffgehalt und den niedrigen Gehalt an „totalem Extraktrest“ zweifellos Kunstprodukte waren, so mußte geschlossen werden, daß der hohe Gehalt an Mineralstoffen auf absichtlichen Zusatz von Salzen zurückzuführen sei.

Die im April entnommene Probe 5 wies den sehr hohen Extraktrest von 2,49 auf, sowie die richtigen Mengen von Mineralstoffen, Phosphorsäure und den richtigen Alkalitätsgrad der Mineralstoffe. Bei näherer Untersuchung ergab sich, daß diese Probe als „Extraktrest“ 1,8 g Glycerin, dagegen nur Spuren von Stickstoff enthielt. Ähnlich, nur mit einem geringeren Glycerinzusatz versehen, war die Probe 6 beschaffen. Die Probe 7 endlich hatte gleichfalls einen Glycerinzusatz erhalten, jedoch bestand dieselbe zweifellos schon zu einem erheblichen Anteil aus reinem Citronensaft. Ich darf wohl hoffen, daß bei der weiteren Entwicklung des Saftes auch das Glycerin verschwinden wird.

Unzweifelhaft stehen wir hier einem dreisten Versuch gegenüber dem Analytiker durch täuschende Zusätze die wahre Beschaffenheit der verfälschten Produkte zu verhüllen. Ich kenne noch zwei andere Fabriken, welche ihre Fabrikate durch Zusatz von „Asche“ „analysenfest“ zu machen suchten.

Die Bestimmung des Glycerins in den verfälschten Säften führte ich in folgender Weise aus: Es wurden 50 ccm der Probe in einer Porzellanschale mit dünner Kalkmilch stark alkalisch gemacht, die Mischung wurde einige Minuten gekocht und dann auf dem Wasserbade fast zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde nach dem Anfeuchten mit Alkohol fein zerrieben, mit Alkohol wiederholt ausgekocht und die alkoholische Flüssigkeit in einen Kolben von 200 ccm Inhalt abgegossen, in welchen schließlich auch der gesamte Rückstand übergeführt wurde. Nach dem Abkühlen wurde mit Alkohol aufgefüllt; 175–180 ccm des alkoholischen Filtrates wurden dann wie üblich weiter verarbeitet.

Glycerinfreie Lösungen von Citronensäure liefern nur geringe Mengen von äther-alkohollöslicher Substanz (Proben 2 und 3), andererseits fand ich bei einem vergleichenden Versuch in einer mit 3,67 g Glycerin versetzten Citronensäurelösung 3,48 g Glycerin wieder.

Über die Schwierigkeiten, welche in diesen Fällen die indirekte Extraktbestimmung bot, will ich hier hinweggehen und nur noch über einige Versuche zur direkten Extraktbestimmung an Lösungen von bekannter Zusammensetzung berichten. Der Gehalt des verwendeten Glycerins an reinem Glycerin wurde durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes einer Lösung, sowie durch

Feststellung des Brechungsexponenten ermittelt. Das Trocknen erfolgte in üblicher Weise im Weintrockenschrank und dauerte 2¹/₂ Stunden.

No.	100 ccm der Lösung enthielten		Gesamt-Extrakt	Wiedergefunden: Gesamt-Extrakt in 100 ccm
	Glycerin	C ₆ H ₈ O ₇		
1	8,64 g	0	8,64 g	8,64 g
2	1,94 „	6,76 g	8,70 „	8,47 „
3	3,67 „	6,76 „	10,43 „	10,02 „

Lösung 2 entspricht in bezug auf ihren Gehalt an Glycerin und Citronensäure ungefähr der Probe 5; in diesem Falle ist der Extraktgehalt noch annähernd richtig gefunden worden.

Von der Aufstellung von Grenzzahlen und anderen Normen für die Beurteilung sehe ich einstweilen ab; einerseits hoffe ich, das vorliegende Material gelegentlich noch wesentlich erweitern zu können, andererseits lag es mehr in meiner Absicht, diesen Gegenstand von der rein wissenschaftlichen Seite zu beleuchten, als denselben vom Standpunkte der Nahrungsmittelkontrolle zu betrachten.

Über Stearinsäure-Bestimmungen.

Von

Hans Kreis und August Hafner.

Mitteilung aus dem chemisch-technischen Laboratorium der Universität Basel.

Otto Hehner und C. A. Mitchell¹⁾ haben ein Verfahren zur Bestimmung der Stearinsäure in Fetten beschrieben, welches seiner Einfachheit wegen namentlich auch für die praktischen Zwecke des Lebensmittelchemikers brauchbar erscheint und das nach einer, von den Autoren allerdings vorerst nur vermutungsweise ausgesprochenen Ansicht berufen sein könnte, bei der Butteruntersuchung eine wichtige Rolle zu spielen. Dies und der Umstand, daß wir gelegentlich unserer Arbeiten über Fettsäureglyceride mit doppeltem Schmelzpunkt²⁾ ein einfaches und genaues Verfahren zur Stearinsäure-Bestimmung sehr gut gebrauchen könnten, hat uns veranlaßt, die Mitteilungen der Verfasser einer eingehenden Nachprüfung zu unterziehen. Über dieses Verfahren ist in der Zeitschrift für analytische Chemie³⁾ ausführlich berichtet, weshalb wir uns wohl der Wiedergabe aller Einzelheiten enthalten und uns damit begnügen dürfen, anzuführen, daß das Verfahren im wesentlichen auf der verschiedenen Löslichkeit der Stearinsäure

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 1897, **19**, 32.

²⁾ Diese Zeitschr. 1902, **5**, 1122.

³⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 1900, **39**, 176.