

aus demselben Vorrat entnommenen Probe 0,193 g in 100 g Syrup. Die Zinkaufnahme war dadurch zustande gekommen, daß man zum Transport und zur Aufbewahrung einen Zinkbehälter verwendet hatte.

Auf das Vorkommen von nicht unbedenklichen Mengen Zink in Fruchtsäften bzw. Obstmaischen, die wegen eines abnormen Geschmacks zur Untersuchung eingeliefert waren, hat G. Benz<sup>1)</sup> hingewiesen. Die Verwendung von Gefäßen aus Zink oder verzinktem Blech war auch hier die Ursache gewesen. Einen ähnlichen Fall hat F. Schwarz<sup>2)</sup> mitgeteilt; hier handelte es sich um eine Kirschsuppe mit 0,347 g Zinkoxyd im kg, die in einem verzinkten Kessel gekocht und über Nacht darin stehen gelassen worden war. Wir haben unsere übrigen Restproben der eingelieferten Himbeer- und Kirschsäfte und -syrup auf das Vorhandensein von Zink geprüft, aber außer in dem oben mitgeteilten Falle keine Spur von genanntem Metalle nachweisen können. Immerhin zeigen die gemachten Beobachtungen, daß das gesundheitsschädliche Zink durch Verwendung von unzumutbaren Geräten und Gefäßen leicht in Fruchtsäfte und -syrup hineingelangen kann.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift 1903, 6, 115—116.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschrift 1904, 8, 256.

## Beiträge zur Kenntnis der 1906-er Himbeersäfte.

Von

H. Hempel und A. Friedrich.

Mitteilung aus dem Chemischen Untersuchungsamt der Stadt Dresden.

Da nach den früheren Untersuchungen kein Zweifel darüber bestehen konnte, daß die einzelnen Jahrgänge von Himbeeren nicht unerhebliche Unterschiede in ihrer chemischen Zusammensetzung aufweisen, haben wir, um auch für dieses Jahr wieder Unterlagen für die Beurteilung des heurigen Himbeersaftes zu schaffen, auf Anregung von Herrn Direktor Dr. Beythien eine Anzahl Rohsäfte nach der Vorschrift des Deutschen Arzneibuches IV hergestellt und untersucht. Das Ausgangsmaterial stammte aus den verschiedensten Gegenden Deutschlands und gewährt somit gleichzeitig einen guten Überblick über den ebenfalls schon früher festgestellten Einfluß von örtlichen und klimatischen Verhältnissen.

Die einzelnen Proben hatten folgende Herkunft:

Probe	Probe
No. 1 . . . Dresden	No. 6 . . . Rheinland
„ 2 . . . Berlin	„ 7 . . . Württemberg
„ 3 . . . Südöstliche Mark	„ 8 . . . Württemberg
„ 4 . . . Hannover	„ 9 . . . St. Andreasberg
„ 5 . . . Bayerischer Wald	

Die letzte Sorte von St. Andreasberg konnte erst Mitte August erlangt werden, weil das rauhe Klima des Oberharzes die Reifung der Beeren außerordentlich verzögert.

Die Untersuchung der völlig vergorenen und klaren Säfte erfolgte im allgemeinen nach den üblichen Verfahren.

Zur Bestimmung des Extraktes auf indirektem Wege wurde das spezifische Gewicht des entgeisteten Saftes ermittelt und die entsprechende Zahl E aus der amtlichen Weinextrakt-Tabelle entnommen; die direkte Extraktbestimmung erfolgte genau nach den Vorschriften des Weingesetzes. Die Asche wurde im Hinblick auf den hohen Schwefelgehalt des hiesigen Leuchtgases durch Verbrennen des Extraktes über

dem Barthel'schen Spiritusbrenner erhalten, und die Alkalität der Asche in der Weise ermittelt, daß diese mit 30—40 ccm  $\frac{1}{10}$  N.-Schwefelsäure 10 Minuten lang auf dem Wasserbade digeriert wurde. Nach dem Filtrieren und Nachwaschen mit ausgekochtem Wasser wurde der Überschuß an Säure unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator noch heiß zurücktitriert, und zwar mit  $\frac{1}{10}$  N.-Lauge, da man auf diese Weise im Gegensatz zu den Angaben von Krzizan<sup>1)</sup> genauere Ergebnisse erhält, als bei Verwendung von  $\frac{1}{2}$  N.-Lösungen. Daß bei den Alkalitätsbestimmungen von der Verwendung der Salzsäure, vor welcher auch Krzizan besonders warnt, abgesehen wurde, bedarf keiner Betonung, da sonst der hohe Mangengehalt der Asche eine Chlorentwicklung veranlaßt. Auf diesen Umstand hat übrigens, wie Krzizan anscheinend entgangen ist, Beythien<sup>2)</sup> bereits im Jahre 1905 hingewiesen.

Bei der Bestimmung der freien Säure wurde die Neutralität durch Tüpfeln mit Lackmuspapier festgestellt; die Ester<sup>3)</sup> wurden durch weiteren Zusatz von 10 ccm Lauge und Zurücktitrieren nach zwei Stunden bestimmt.

Der Gehalt an flüchtigen Säuren wurde in ähnlicher Weise wie beim Wein ermittelt, jedoch mit der Abänderung, daß die Destillation im Wasserdampfstrom solange fortgesetzt wurde, bis keine freie Säure mehr überging. Dann wurde zum Destillationsrückstande etwas Phosphorsäure gegeben und wieder im Wasserdampfstrom destilliert. Nach diesem Verfahren wurde bei sämtlichen Säften ein nochmaliges Auftreten von flüchtigen Säuren festgestellt, deren Menge in einigen Fällen zwar recht gering, in anderen dagegen durchaus nicht unerheblich war. Bei den Säften 1 und 4 z. B. entsprach die nach dem Ansäuern übergegangene Menge für 100 ccm Saft 0,4 ccm N.-Lauge. In der Tabelle sind diese Zahlen jedoch nicht angeführt worden, sondern, um einen Vergleich mit früheren Analysen zu ermöglichen nur der Gehalt an freien flüchtigen Säuren. Es sei noch darauf hingewiesen, daß im Destillate neben der Essigsäure auch Milchsäure vorhanden war, wie die Reaktion mit Eisenchlorid und Phenol unzweifelhaft dartat.

Die erhaltenen Befunde sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle I.

Saft No.	Spezif. Gewicht bei 15° C	In 100 ccm Saft										
		Alkohol	Extrakt		Asche	Alkali- tät der Asche ccm N.- Säure	Alkali- tät <sup>4)</sup> Säure	Gesamt- Säure ccm N.- Säure	Gesamt- Ester ccm N.- Säure	Flüch- tige Säure ccm N.- Säure	Phos- phor- säure (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) g	Stick- stoff- Sub- stanz g
			indirekt	direkt								
		g	g	g	g							
1	1,0144	1,71	4,66	3,59	0,529	5,96	11,26	27,75	1,0	1,55	0,021	0,456
2	1,0156	1,36	4,57	3,94	0,526	5,62	10,68	27,25	2,3	3,02	0,041	0,405
3	1,0106	1,41	3,42	2,82	0,459	4,29	9,34	18,6	2,0	5,56	0,047	0,153
4	1,0139	1,55	4,31	3,69	0,392	4,94	12,60	29,0	3,0	1,33	0,019	0,245
5	1,0159	1,33	4,65	3,95	0,589	6,90	11,72	26,6	4,0	1,55	0,033	0,392
6	1,0130	1,33	3,90	3,42	0,337	3,92	11,63	23,75	3,4	3,95	0,019	0,354
7	1,0134	2,13	4,37	3,75	0,441	5,84	13,23	25,6	3,2	1,38	0,007	0,080
8	1,0167	1,55	4,99	4,20	0,450	4,92	10,92	32,4	2,4	1,69	0,027	0,179
9	1,0217	1,28	5,74	4,87	0,442	5,56	12,58	27,4	3,2	0,88	—	—
Mittel	1,0150	1,52	4,51	3,89	0,463	5,33	11,55	26,43	2,7	—	—	—
Höchst	1,0217	2,13	5,74	4,87	0,589	6,90	13,23	32,4	4,0	5,56	0,047	0,456
Niedrigst	1,0106	1,28	3,42	2,82	0,337	3,92	9,34	18,6	1,0	0,88	0,007	0,080

<sup>1)</sup> Zeitschr. öffentl. Chem. 1903, 6, 9.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschrift 1905, 10, 341 (Fußnote).

<sup>3)</sup> Vergl. K. Farnsteiner, diese Zeitschrift 1903, 6, 9.

<sup>4)</sup> d. i. Verbrauch an ccm N.-Säure für 1 g Asche.

Im Hinblick auf den Umstand, daß die Mehrzahl der Autoren ihre Analysenwerte als Gewichtsprozent angeben, fügen wir für die hauptsächlichsten Bestandteile die Umrechnung auch auf 100 g Saft nachstehend bei:

Tabelle II.

No.	Extrakt, direkt %	Asche %	Alkalität der Asche cem N.-Säure	Gesamt-Säure cem N.-Säure	Stickstoff-Substanz %
1	3,84	0,522	5,88	26,86	0,450
2	3,88	0,518	5,54	26,83	0,399
3	2,79	0,454	4,25	18,43	0,151
4	3,64	0,387	4,87	28,60	0,242
5	3,89	0,580	6,79	26,18	0,385
6	3,38	0,333	3,87	23,44	0,349
7	3,70	0,435	5,77	25,26	0,079
8	4,13	0,443	4,84	31,87	0,176
9	4,77	0,433	5,45	26,82	—

Ein Vergleich mit den Befunden der Fruchtsaftstatistik von 1905 und mit den in früheren Jahren veröffentlichten Analysen ergibt, daß der Gehalt an Phosphorsäure und an Stickstoff zu großen Schwankungen unterliegt, als daß er für die Beurteilung von Wert sein kann; die für Asche und deren Alkalität ermittelten Zahlen liegen zum Teil erheblich unter den bislang als normal angesehenen Werten und mahnen zur Vorsicht; doch ist zu berücksichtigen, daß die Säfte No. 3 und No. 6, welche die niedrigsten Alkalitäten aufweisen, aus sehr saftreichen Gartenhimbeeren gewonnen wurden, die im Großbetriebe kaum je zur Saftbereitung Verwendung finden dürften. Die große Verschiedenheit der Werte für direkt und indirekt ermittelte Extrakte bestätigt Farnsteiner's Beobachtung, daß die direkte Extrakt-Bestimmung unbrauchbare Zahlen liefert.

Besondere Aufmerksamkeit schenken wir dem Nachweise der organischen Säuren, da nach den eingehenden Untersuchungen von Kunz<sup>1)</sup> kaum bezweifelt werden kann, daß die frühere Anschauung über ihre Natur nicht immer den Tatsachen entspricht. Bekanntlich wurde die Gesamtsäure der Fruchtsäfte bisher immer als Äpfelsäure berechnet, während Kunz auf Grund seiner Analysen annimmt, daß Himbeeren gar keine Äpfelsäure, sondern nur Citronensäure enthalten. Kayser<sup>2)</sup> fand demgegenüber, daß zwar Citronensäure überwiegt, daß aber auch Äpfelsäure zugegen ist. Da mithin diese Frage noch nicht hinreichend geklärt ist, haben wir es unternommen, wenigstens bei einigen Säften eine Trennung der Säuren vorzunehmen; denn wenn auch vorerst eine praktische Bedeutung solcher Feststellungen für die Beurteilung von Säften nicht erkennbar ist, so hat diese Frage doch zweifellos ein wissenschaftliches Interesse.

Der Einfluß der verschiedenartigen Berechnung auf Äpfelsäure bzw. auf Citronensäure ist nicht unerheblich, wie aus der nachfolgenden Tabelle III (g in 100 cem) hervorgeht:

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift 1899, 2, 692; vergl. ferner 1906, 12, 300 und 670.

<sup>2)</sup> Zeitschr. öffentl. Chemie 1906, 12, 156 und 191.

Tabelle III.

No.	Gesamt-Säure berechnet als		Gesamt- Ester berechnet als Citro- nensäure- Ester	Flüchtige Säure berechnet als Essigsäure	Milchsäure	Nichtflüchtige Säure berechnet als	
	Äpfelsäure g	Citronen- säure (wasserfrei) g				Äpfelsäure g	Citronen- säure g
1	1,826	1,745	0,092	0,093	0,171	1,723	1,645
2	1,826	1,745	0,212	0,181	0,130	1,624	1,551
3	1,248	1,193	0,184	0,334	0,164	0,876	0,837
4	1,944	1,875	0,216	0,080	0,086	1,855	1,772
5	1,783	1,703	0,368	0,092	0,114	1,679	1,604
6	1,592	1,521	0,313	0,237	0,129	1,325	1,268
7	1,716	1,639	0,294	0,083	0,063	1,623	1,551
8	2,172	2,074	0,221	0,102	0,072	2,059	1,966
9	1,837	1,754	0,294	0,053	0,170	1,778	1,689

Von denjenigen nicht flüchtigen Säuren, welche wohl allein in Betracht kommen könnten, berücksichtigten wir nur Milchsäure, Äpfelsäure und Citronensäure, während wir Weinsäure und Bernsteinsäure, als vermutlich höchstens in Spuren vorkommend, vernachlässigten. Wir wendeten dabei folgenden Analysengang an, bei dessen Ausarbeitung uns die Arbeiten von Kunz<sup>1)</sup> und Möslinger<sup>2)</sup> ganz besonders zu statten kamen:

Aus 100—200 ccm Saft werden die flüchtigen Säuren, wie oben erwähnt, abgetrieben und im Destillationsrückstand zunächst die Milchsäure nach Möslinger bestimmt. Da man einen sehr starken Niederschlag von Baryumsalzen erhält, muß man darauf achten, das Abdampfen genügend weit zu treiben, da, falls der Niederschlag noch zu viel Wasser enthält und der zugefügte Alkohol infolgedessen zu sehr verdünnt wird, Baryummalat und -citrat in Lösung gehen und als Milchsäure bestimmt werden; es erscheint möglich, daß durch Eindampfen des Filtrates und Wiederholen der Alkoholfällung auch in solchem Falle günstige Erfolge zu erzielen sind.

Der mit 80<sup>0</sup>/o-igem Alkohol gut ausgewaschene Filtrerrückstand wird mit Wasser in eine Porzellanschale gespült, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und im Wasserbade vorsichtig etwas eingedampft. Dadurch wird das Baryum als Sulfat gefällt, von den freigewordenen Säuren wird die Weinsäure zerstört, während Citronensäure und Äpfelsäure nicht angegriffen werden, wenigstens so lange die Konzentration der Schwefelsäure nicht zu weit vorgeschritten ist. Will man auch eine Bestimmung der Weinsäure vornehmen, so muß die Schwefelsäure durch Phosphorsäure ersetzt werden, durch welche der gesamte Niederschlag in Lösung geht. Das Filtrat vom Baryumsulfat wird nun im Perforationsapparat mit Äther 18 Stunden lang extrahiert. Entgegen den Befürchtungen Partheil's<sup>3)</sup> konnten wir nie bemerken, daß Schwefelsäure oder Phosphorsäure hierbei in den Äther übergangen. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird mit Ammoniak neutralisiert und durch Eindampfen konzentriert. Nachdem man sich nochmals von der neutralen Reaktion überzeugt hat, setzt man die sieben- bis achtfache Menge Alkohol hinzu, um Ammoniumcitrat abzuschcheiden. Man läßt alsdann über Nacht stehen und filtriert, nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, die alkoholische Lösung des Ammoniummalates ab. Die Äpfelsäure wird nun mit Bleiacetat gefällt,

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift 1901, 4, 674.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschrift 1901, 4, 1120.

<sup>3)</sup> Diese Zeitschrift 1901, 4, 1172.

der entstandene Niederschlag durch mehrmaliges Dekantieren mit Alkohol gereinigt und das darin enthaltene Blei als Bleisulfat bestimmt. Einem Teil Bleisulfat entsprechen 0,44250 Teile Äpfelsäure.

Das abgeschiedene Ammoniumcitrat löst man in möglichst wenig Wasser, macht mit Ammoniak schwach alkalisch, setzt Baryumchlorid hinzu und fällt es durch Zusatz von Alkohol als Baryumcitrat. Durch Auswaschen mit Alkohol wird das überschüssige Chlorbaryum entfernt und der Niederschlag durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Fällen mittels Schwefelsäure in der Form des Baryumsulfates zur Wägung gebracht. Ein Teil Baryumsulfat gibt 0,5485 Teile Citronensäure an.

Nach diesem Verfahren wurde gefunden:

	Äpfelsäure	Citronensäure
Saft No. 1	0,146 ‰	1,232 ‰
„ „ 6	0,571 „	0,521 „

In den Säften No. 8 und No. 9 dagegen konnte Citronensäure nur in Spuren nachgewiesen werden.

Soweit unsere, allerdings nur vereinzelter, Bestimmungen einen Schluß überhaupt zulassen, scheint aus ihnen hervorzugehen, daß ein regelmäßiges Überwiegen der Citronensäure nicht stattfindet, daß ihr Gehalt vielmehr von geringen Spuren, wie in den Säften No. 8 und 9, bis zum weitaus wesentlichsten Teil der organischen nichtflüchtigen Säuren ansteigen kann; auch die letzte Veröffentlichung von R. Kunz und F. Adam<sup>1)</sup> kann als absolut sicherer Beweis für das regelmäßige Fehlen der Äpfelsäure nicht angesehen werden. Ob sich Citronensäure und Äpfelsäure beliebig vertreten können oder der wechselnde Gehalt an ihnen an bestimmte, erkennbare Bedingungen geknüpft ist, läßt sich zurzeit nicht sagen, und bedarf es zur Klarstellung dieses Punktes noch weiterer Analysen bei möglichst weitgehender Feststellung der örtlichen und klimatischen Verhältnisse, unter denen die Beeren zur Reife gekommen sind.

Dresden, im Oktober 1906.

<sup>1)</sup> Zeitschr. Allgem. Österr. Apoth.-Vereins 1906, No. 18; diese Zeitschrift 1906, 12, 670.

## Beiträge zur Fruchtsaft-Statistik 1906.

Von

R. Thamm und A. Segin.

Mitteilung aus dem Chemischen Untersuchungsamte der Stadt Chemnitz.

Auf Anregung unseres früheren Chefs, Herrn Dr. Lührig, haben wir eine Anzahl Fruchtsäfte, die wir aus Beeren bzw. Früchten heuriger Ernte selbst gewonnen haben, untersucht, gewissermaßen als Fortsetzung von Lührig's Arbeiten über Fruchtsäfte<sup>1)</sup>. Wir teilen im folgenden die Ergebnisse mit.

Untersucht wurden 6 Heidelbeersäfte, 9 Kirschsäfte, 10 Säfte schwarzer Johannisbeeren, 8 Säfte roter Johannisbeeren, 6 Stachelbeersäfte, 7 Himbeersäfte und 10 Brombeersäfte. Bezüglich der Herstellung und Untersuchung der Säfte sei folgendes vorausgeschickt: Die Früchte wurden samt den Samen, die Johannisbeeren zum Teil auch mit den Stielen (Kämmen) zerquetscht und, lose bedeckt, unter zeitweiligem Umrühren zur Vergärung stehen gelassen; dann wurde der Saft abgepreßt und zwecks

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift 1904, 8, 657 und 1905, 10, 714.