

# Ueber das Verhalten der schwefligen Säure in Obstsäften

Autor(en): **Widmer, A. / Braun, F. / Kalberer, O.E.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **23 (1932)**

Heft 1-2

PDF erstellt am: **23.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983177>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Ueber das Verhalten der schwefligen Säure in Obstsäften.

Von Dr. A. WIDMER, Dr. F. BRAUN und Dr. O. E. KALBERER (Ref.).

(Mitteilung aus der chemischen Abteilung der Eidg. Versuchsanstalt  
für Obst-, Wein- und Gartenbau, Wädenswil.)

### 2. Der Einfluss des Reifegrades der Früchte auf das Verhalten ihrer Säfte gegen schweflige Säure.

Müller-Thurgau und Osterwalder<sup>1)</sup> haben in einer Arbeit bereits darauf hingewiesen, dass Säfte aus überreifen Birnen viel schweflige Säure zu binden vermögen. Mit Rücksicht auf unser Ziel, dem Praktiker die Möglichkeit zu verschaffen, seine Obstsäfte einzubrennen nicht nach festem Rezept, sondern so, wie es sein Zweck erfordert, hielten wir es für richtiger, neue Versuche anzustellen, welche den Einfluss des Reifezustandes auf das Bindungsvermögen für schweflige Säure eindeutig zeigen.

Im Herbst 1919 haben wir einerseits von gewissen Birnbäumen des Anstaltsgutes Früchte zu verschiedenen Zeiten geschüttelt und verarbeitet. Andererseits wurden auch Äpfel als Versuchsmaterial von dritter Seite beschafft. Die frisch gekelterten Säfte wurden mit ungleichen, gewogenen Mengen Natriumbisulfit (Merck pro analysi) versetzt, d. h. ungleich eingeschwefelt, in Flaschen mit Gärverschluss gefüllt und beiseite gestellt. Das Natriumbisulfit hatte einen Gehalt von 57,4% SO<sub>2</sub>. Bei jeder Probe wurde der Eintritt der Gärung vermerkt.

Im April 1920 wurden die Säfte auf ihren Gehalt an schwefliger Säure untersucht. Die Bestimmung der gesamten schwefligen Säure erfolgte nach Haas durch Destillation im CO<sub>2</sub>-Strom, Oxydation der schwefligen Säure im Destillat und Fällung als Bariumsulfat. Die gebundene schweflige Säure wurde nach der Destillationsmethode von Mathieu-Billon, die allerdings theoretisch nicht völlig einwandfrei ist, bestimmt, indem man die freie schweflige Säure mit Jodlösung oxydiert, den Jodüberschuss mit Natriumarsenit beseitigt und im übrigen wie nach Haas verfährt.

Die Resultate der ersten Versuchsreihe sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. (Siehe Tabelle 1.)

Die Tabelle zeigt, wie mit zunehmender Reife der Früchte immer mehr schweflige Säure von den Birnsäften gebunden wird. Ein Theilersbirnsaft aus teigen Birnen konnte nicht einmal durch einen Einbrand von 240 Gramm Natriumbisulfit pro Hektoliter stummgebrannt werden. Beim Wasserbirnensaft haben 200 Gramm Natriumbisulfit pro Hektoliter nicht hingereicht, um die Gärung zu verhindern. Apfelsäfte können mit geringeren Mengen schwefliger Säure stummgebrannt werden.

<sup>1)</sup> Landwirtschaftliches Jahrbuch der Schweiz, 1914, S. 480—548.

Tabelle 1.

Datum der Pressung 1919	Obstsorte und Reifegrad	Einbrand NaHSO <sub>3</sub> g/L	Beginn der Gärung	Schweflige Säuren mg/L			NaHSO (rein) mg/L			Oxydationsverlust mg SO <sub>2</sub> /L	Einwage berechnet als mg SO <sub>2</sub> /L
				gesamte	gebundene	freie	gesamte	gebundene	freie		
10. Sept.	Theilersbirnen, unreif . .	0,3	23. Sept.	172	123	49	279	200	79	—	172
10. Sept.	» » . .	0,4	26. Sept.	217	177	40	352	288	65	13	230
23. Sept.	» baumreif . .	1,0	—	459	277	182	746	450	295	115	574
23. Sept.	» » . .	2,0	—	295	227	68	480	369	110	853	1148
29. Sept.	» teig . .	1,2	5. Okt.	668	665	3	1089	1081	5	21	689
29. Sept.	» » . .	1,4	6. Okt.	747	711	36	1215	1156	58	57	804
29. Sept.	» » . .	2,4	12. Okt.	1311	1280	31	2132	2081	50	67	1378
11. Nov.	Wasserbirnen, gelagert .	1,0	3. Dez.	551	535	16	895	869	26	23	574
11. Nov.	» » . .	2,0	—	525	199	326	853	324	530	623	1148
26. Nov.	» kernteig . .	2,0	6. Dez.	1081	1067	14	1758	1734	23	67	1148
26. Nov.	» » . .	2,8	—	1241	814	427	2016	1323	694	366	1607
21. Okt.	Sauergrauech, reif . . .	0,6	—	280	230	50	455	373	81	64	344
3. Nov.	Södlipfel, » . . .	0,2	Jan.	65	32	33	106	52	54	50	115
3. Nov.	» » . . .	0,4	—	86	36	50	140	58	81	144	230

Die Ursache dieser viel grösseren Wirksamkeit der schwefligen Säure in Apfelsäften kann nur in der von den Birnsäften verschiedenen Zusammensetzung zu suchen sein. Verglichen mit den Birnsäften, enthalten die Apfelsäfte im allgemeinen weniger Zucker, weniger zuckerfreie Extraktstoffe, sehr wenig Gerbstoff, dagegen oft bedeutend grössere Mengen von Apfelsäure. Es scheint, dass besonders dieser höhere Gehalt an Säure eine wesentliche Rolle dabei spielt.

Wir fügen eine weitere Versuchsreihe aus dem Herbst 1920 über den Einfluss des Reifezustandes auf die Wirkung der schwefligen Säure in den Säften bei. Bei dieser Versuchsreihe (bei Saft 4 sind nur die extremen Reifestadien der Früchte berücksichtigt) wurde nicht nur das Schicksal der schwefligen Säure verfolgt, sondern auch die Veränderung der bei der üblichen Analyse bestimmten Stoffe festgehalten.

Die Früchte eines Birnbaumes (Berikerbirnen) wurden sortiert nach ihrem Reifegrad. Die unreifen, reifen und überreifen (teigen) Birnen wurden jeweils für sich verarbeitet und die Säfte mit verschiedenen Einbränden versehen. Der Zusatz der schwefligen Säure geschah hier in Form von wässriger Lösung, welche einen Gehalt von 6,02%  $\text{SO}_2$  aufwies. Die Untersuchung bzw. Degustation (Säfte 2,3 und 4) der Proben, die wie üblich unter Gärverschluss lagerten, erfolgte im Februar und März des Jahres 1921. Die Analysenresultate bzw. das Ergebnis der Kostprobe sind aus der nachfolgenden Tabelle 2 zu entnehmen. Die Angaben der Spaltenköpfe beziehen sich auf den Gehalt im Liter Saft. Die Bestimmung der schwefligen Säure erfolgte wieder nach den Methoden von *Haas* und von *Mathieu* und *Billon*. (Siehe Tabelle 2.)

Auch diese Versuchsreihe zeigt eindeutig das grössere Bindungsvermögen der Säfte aus den reifen und überreifen Früchten gegenüber dem Saft aus den unreifen Birnen. Zu den Einwirkungen auf die verschiedenen Stoffe möchten wir bemerken, dass die relativ geringen Mengen der angewandten schwefligen Säure sich chemisch vor allem in der veränderten Zusammensetzung der Asche zeigen müssen. Dass die Alkalitätszahl der Asche auch beeinflusst wird, ist weiter nicht verwunderlich. Die grossen Schwankungen der Alkalitätszahl und des Sulfatrestes erklären sich, wenn man bedenkt, dass die Oxydation der freien und der gebundenen schwefligen Säure im Saft während des Eindampfens und Veraschens von sehr vielen Zufälligkeiten abhängt. Der Sulfatgehalt der Asche kann deshalb gar keinen Aufschluss über die Schwefelung des Saftes geben, es sei denn, dass man die gesamte schweflige Säure vorher zu Schwefelsäure oxydiert hat. Der Einfluss der schwefligen Säure auf die Extraktstoffe ist nur mittelbar anzunehmen, nur insofern, als eben die schweflige Säure das Milieu verändert und auf die Lebenstätigkeit der Hefen und Bakterien einwirkt. So kann beispielsweise die Gärung ganz unterbunden werden oder auch nur der Säureabbau. Diese biologische

Tabelle II.

No.	Berikerbirnen Reifezustand	Einbrand		Schweflige Säure mg/L			Oxydations- verlust mg SO <sub>2</sub> /L	Sulfatrest in der Asche g K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /L	Spez. Gewicht Oechsle °	Alkohol Vol. %	Extrakt g/L	Gesamt-Zucker g/L	Zuckerfreies Extrakt g/L	Gesamt-Säure g/L	Flüchtige Säure g/L	Asche g/L	Alkalitätszahl
		cm <sup>3</sup> SO <sub>2</sub> Lsg.	mg SO <sub>2</sub> /L	gesamte	ge- bundene	freie											
1	unreif . . .	0	0	—	—	—	—	—	5,9	7,42	39,1	1,5	37,6	4,09	2,18	2,728	10,8
	reif . . .	0	0	—	—	—	—	—	6,3	7,34	40,0	2,6	37,4	4,82	2,5	2,61	9,8
	überreif . . .	0	0	—	—	—	—	—	15,8	5,50	58,7	9,8	48,9	7,5	4,0	—	—
2	unreif . . .	11,08	667	514	366	148	150	0,624	65,2	—	—	110,0	—	—	—	—	—
	reif . . .	13,2	795	717	497	220	75	—	65,7	—	170,5	106,1	64,4	2,7	—	2,64	6,05
	überreif . . .	14,4	867	705	509	196	163	0,584	64,1	—	166,2	112,8	53,4	2,28	—	2,51	4,96
3	unreif . . .	9,4	566	461	391	73	103	0,669	63,1	0,30	172,2	106,0	66,2	3,00	gesund	2,73	5,20
	reif . . .	11,6	698	610	594	16	56	0,266	43,3	2,51	122,2	70,3	51,4	3,68	»	2,50	7,83
	überreif . . .	11,7	704	625	613	12	79	0,328	55,9	0,67	147,7	96,1	51,3	2,24	»	2,45	7,95
4	unreif . . .	7,8	470	428	412	16	42	0,562	19,3	5,78	70,1	27,6	42,5	4,1	»	2,69	6,75
	überreif . . .	10,0	602	560	557	3	42	0,101	59,1	0,07	154,5	103,0	51,5	2,34	»	2,47	8,50

Analytiker: Dr. O. E. Kalberer, Dr. F. Braun, K. Gubelmann.



Auswirkung zeigt sich am besten in der Menge der gebildeten flüchtigen Säure. Die ungeschwefelten Säfte sind ausnahmslos stichig geworden und zwar bezeichnenderweise der überreife Saft am stärksten. Bei diesem weist der hohe Gehalt an zuckerfreiem Extrakt auf eine Mannitgärung hin, wodurch Zucker der alkoholischen Gärung verloren gegangen ist. Die geschwefelten Säfte sind grösstenteils unvergoren oder doch, soweit sie in Gärung geraten sind, gesund geblieben.

Aus den Versuchsreihen geht hervor, dass reife und überreife Birnsäfte ganz erhebliche Mengen von schwefliger Säure zu binden vermögen. Für den Praktiker ist es wichtig, zu wissen, dass selbst Säfte aus ganz braunteiligen Birnen, die unter den in der Praxis herrschenden Umständen und bei den üblichen geringen Gaben von schwefliger Säure niemals gesund ausgären, vor Stich während der Gärung geschützt werden können, wenn man sich zu einem grossen Einbrand entschliessen kann. Es zeigt sich ferner, dass zur Erzielung einer stichfreien Gärung von Säften aus überreifen Birnen keine bestimmten Zusätze zahlenmässig genannt werden können. Immerhin ist anzunehmen, dass für eine stichfreie Durchgärung teiger Birnsäfte eine Konzentration der *freien* schwefligen Säure von 50 bis 100 mg im Liter genügen werden. Bei welchem Einbrand mindestens 50 mg freie schweflige Säure bestehen bleiben, hängt nur von einer bestimmten Beschaffenheit des Saftes, nämlich seinem Bindungsvermögen für schweflige Säure ab.

### 3. Ueber das Bindungsvermögen der Obstsäfte für schweflige Säure.

In einer früheren, in dieser Zeitschrift erschienen Arbeit<sup>1)</sup> haben wir dargelegt, dass nicht eine zahlenmässig festgelegte Mindestmenge von schwefliger Säure zur Verhinderung der Gärung in Obstsäften ausreicht, sondern dass die sogenannte freie schweflige Säure eine bestimmte Konzentration (ca. 300 mg/L) erreicht haben muss, wenn man auf längere Zeit den Saft vor Gärung schützen will.

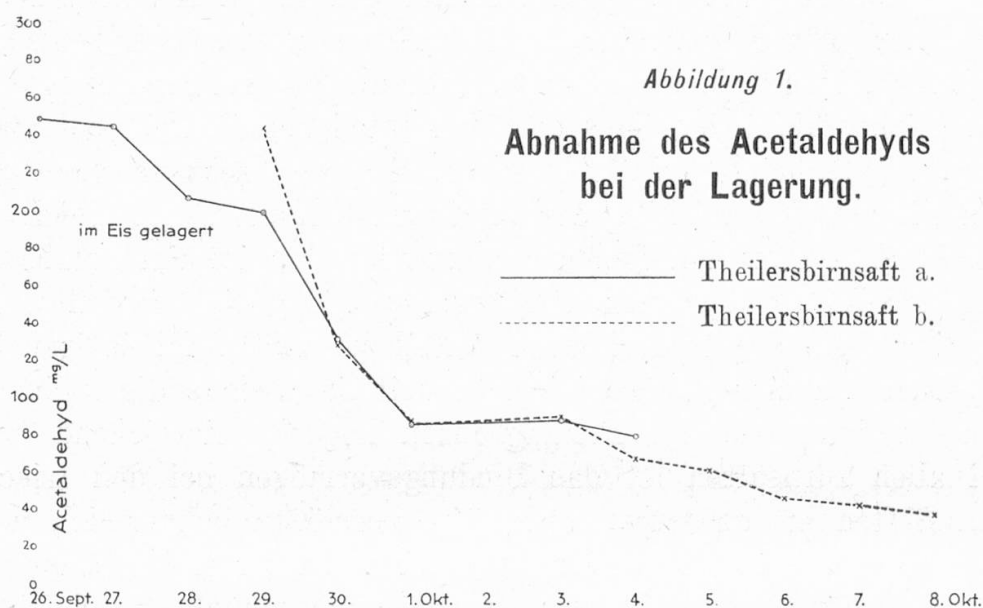
Jeder Obstsaft vermag von der ihm zugesetzten schwefligen Säure einen gewissen Anteil zu binden. Biologisch wirksam ist aber hauptsächlich die freie schweflige Säure. Vorerst handelt es sich darum, festzustellen, wieviel schweflige Säure verschiedene Obstsäfte zu binden vermögen. Es sollte dann weiterhin untersucht werden, welchen Anteil der Acetaldehyd am gesamten Bindungsvermögen hat.

Für diese Versuchsreihen wurden verschiedene Obstsorten verarbeitet, und das Verhalten der Säfte gegen schweflige Säure von der Kelter weg bis zum Eintritt der starken Gärung beobachtet. Der frische Saft wurde in grossen Flaschen unter Gärverschluss aufbewahrt. Die erste Untersuchung erfolgte jeweils unmittelbar nach der Pressung. Jeden

<sup>1)</sup> Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene, 22, S. 47.

Tag wurden Proben entnommen, in welchen sowohl Acetaldehyd, als auch die Verteilung der jeweils zugesetzten schwefligen Säure bestimmt wurde. Die schweflige Säure wurde dem Saft in Form einer Natriumbisulfidlösung von bekanntem  $\text{SO}_2$ -Gehalt zugegeben, und zwar jeweils zu  $200 \text{ cm}^3$  Saft  $50 \text{ cm}^3$  Bisulfidlösung. Die Bestimmung der gesamten und der freien  $\text{SO}_2$  wurde nach den Vorschriften des Schweizerischen Lebensmittelbuches durch Titration vorgenommen.

Der Gehalt an Acetaldehyd wurde durch Destillation des frischen Saftes ermittelt.  $250 \text{ cm}^3$  Saft wurden mit Dampf destilliert, bis ein Liter Destillat übergegangen war. Der Kolbeninhalt dampfte dabei auf  $100 \text{ cm}^3$  ein. In die Vorlage wurde ein bekannter Ueberschuss ( $20\text{--}30 \text{ cm}^3$ ) Bisulfidlösung gegeben. Das Destillat wurde unter Zugabe von  $2 \text{ cm}^3$  Stärkelösung mit  $\frac{1}{10}$  normaler Jodlösung titriert. Der gebundene Anteil der schwefligen Säure entspricht dem überdestillierten Acetaldehyd. Die Brauchbarkeit dieser Methodik wurde an mehreren Blindversuchen nachgewiesen.



Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt, worin alle Gehaltsangaben in mg Substanz pro Liter Saft angegeben sind. Kolonne 3 soll den Zusatz von Bisulfid in mg  $\text{SO}_2$  pro Liter und zwar den berechneten und den durch Titration der gesamten  $\text{SO}_2$  wirklich gefundenen Zusatz angeben. Die freie schweflige Säure, durch Titration erhalten, ist ebenfalls in mg  $\text{SO}_2$  pro Liter in Kolonne 4 ersichtlich. Kolonne 5 gibt die berechnete Menge gebundener  $\text{SO}_2$  aus berechnetem Zusatz minus titrierter freier Säure, und die durch Titration der gesamten schwefligen Säure minus freie  $\text{SO}_2$  berechnete gebundene schweflige Säure an. Die Menge Acetaldehyd, welche notwendig wäre, um die tatsächliche Bindung der schwefligen Säure im gefundenen Mass

zu vollziehen, ist in mg pro L in der Kolonne 6 berechnet. Die wirklich vorhandene Menge Acetaldehyd, bestimmt durch die eingangs erwähnte Destillationsmethode, geht aus der Kolonne 7 hervor, während Kolonne 8 die Menge der durch den wirklich vorhandenen Acetaldehyd gebundenen schwefligen Säure angibt. Die Differenz zwischen der überhaupt gebundenen schwefligen Säure (Kolonne 5) und der durch den vorhandenen Acetaldehyd gebundenen  $\text{SO}_2$  (Kolonne 8) ist die durch andere Substanzen gebundene schweflige Säure (Kolonne 9). Sobald die Gärung einsetzt, wird selbstverständlich durch den bei der enzymatischen Spaltung der Zucker intermediär auftretenden Acetaldehyd der grösste Teil der noch frei vorhandenen  $\text{SO}_2$  gebunden. Dieser Anteil des Gärungsacetaldehyds zählt in der Kolonne 9 zu den «andern Substanzen».

Bei näherer Betrachtung der in der Tabelle angeführten Zahlen fällt zunächst auf, dass oft grössere Unterschiede bestehen zwischen der zugesetzten Menge  $\text{SO}_2$  und der durch Titration wirklich gefundenen schwefligen Säure. Diese Unterschiede finden sich vor allem bei frischem Saft und bei Gärbeginn. In unserer früher erwähnten Arbeit<sup>2)</sup> über das Schicksal der schwefligen Säure in Obstsäften konnten wir zeigen, dass erst bei der Gärung ein gewisser Verlust an  $\text{SO}_2$  zu bemerken ist, der darauf zurückzuführen ist, dass das sich entwickelnde Kohlendioxyd  $\text{SO}_2$  mitreisst. Die scheinbaren Verluste an  $\text{SO}_2$  bei ganz frischen Säften möchten wir als eine Wirkung der Oxydasen auffassen. Die gleich wie in der Fruchtzelle geformten Enzyme übertragen den im Saft vorhandenen und aus der Luft aufgenommenen Sauerstoff auf die schweflige Säure und oxydieren einen entsprechenden Anteil zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Im übrigen haftet der  $\text{SO}_2$ -Titration eine gewisse Unsicherheit an, welche die kleinen Differenzen als innerhalb der Fehlergrenzen liegend, hinreichend erklärt.

Bei allen Birnsäften ist das Bindungsvermögen bei den frisch gepressten Säften am grössten. Apfelsäfte vermögen bekanntlich weitaus geringere Mengen schweflige Säure zu binden. Mit fortschreitender Lagerzeit des Saftes nimmt das Bindungsvermögen rasch ab. Vergleicht man diese Abnahme mit der des durch Destillation ermittelten Gehaltes an Acetaldehyd, so zeigt sich hier ein dem Bindungsvermögen parallel verlaufender Rückgang des Aldehyds. Der Aldehydgehalt der Säfte aus gelagerten, teigen Birnen ist relativ sehr hoch, während Saft aus nicht gelagerten baumreifen Früchten, z. B. Reinholzbirnen vom 14. Oktober 1921 und der Apfelsaft nur geringe Mengen Aldehyd aufweisen. Aus allen Proben geht eindeutig hervor, dass der Aldehydgehalt der frischen Säfte sofort abnimmt. Stellt man die erhaltenen Werte für den Acetaldehyd in Kurvenform nach der Zeit zusammen, so wird diese besonders anfänglich sehr starke Abnahme recht anschaulich (Abbildung 1). Ob das Verschwinden des Acetaldehydes auf dessen Oxydation zurückzuführen

<sup>2)</sup> l. c.



### Bindungsvermögen für SO<sub>2</sub> und Aldehydgehalt einiger unvergorener und vergorener Obstsäfte.

Datum	Obstsorte und Bemerkungen	SO <sub>2</sub> - Gehalt Bisulfid- zusatz gesamte mg im L	freie mg im L	ge- bundene mg im L	Aldehyd der geb. SO <sub>2</sub> entspr. mg im L	Aldehyd der Destilla- tion ermittelt mg im L	SO <sub>2</sub> dem Aldehyd entspr. mg im L	Durch and. Sub- stanzen gebun- den, SO <sub>2</sub> mg im L
1	2	3	4	5	6	7	8	9
26. IX.	Theilersbirnsaft a . . .	684	239	445	306	249	353	92
27. IX.	über Nacht im Eis . . .	—	—	—	—	245	—	—
28. IX.	» » » Labor . . .	—	—	—	—	207	—	—
29. IX.	» » » » . . .	—	—	—	—	89	—	—
29. IX.	gleicher Saft aber im Eis bis 28. IX. . . . .	—	—	—	—	199	—	—
30. IX.	im Eis bis 28. IX. . . . .	—	—	—	—	131	—	—
1. X.	Gärungsbeginn . gef.	1176		305	210			182
	» ber.	1414	871	543	373	85	123	420
3. X.	gärt . . . . . gef.	1390		604	415			473
	ber.	1398	786	612	420	90	131	481
4. X.	letzte Probe . . gef.	1398		646	444			529
	ber.	1402	752	650	447	81	117	533
29. IX.	Theilersbirnsaft b gef.	1349		714	490			359
	ber.	1421	635	786	540	244	355	431
30. IX.	im Labor gestanden gef.	—	—	—	—	128	—	—
1. X.	Gärbeginn . . . gef.	1251		564	387			439
	ber.	1414	687	727	498	86	125	602
3. X.	gärt . . . . . gef.	1382		636	437			503
	ber.	1396	746	650	446	91	133	517
4. X.	» . . . . . gef.	1396		618	425			517
	ber.	1403	778	625	429	69	101	524
5. X.	» . . . . . gef.	1372		506	348			417
	ber.	1394	866	528	363	62	89	439
6. X.	» . . . . . gef.	1360		412	283			344
	ber.	1362	948	412	283	47	68	344
7. X.	» . . . . . gef.	1393		355	244			293
	ber.	1408	1038	370	254	43	62	308
8. X.	letzte Probe . . gef.	1340		330	223			274
	27,8 <sup>0</sup> Oechsle . . ber.	1352	1010	343	232	39	56	287
6. X.	Champagnerbratbirne .	1323		541	371			182
	am 5. X. gekeltert . .	1362	782	580	398	247	359	221
7. X.	» » » ber.	1348		405	278			84
	gef.	1408	943	465	319	220	321	144
8. X.	» » » ber.	1338		361	248			184
	31,9 <sup>0</sup> Oechsle . . gef.	1353	977	376	258	190	277	99
11. X.	Champagnerbratbirne g.	1255		716	492			407
	teig 34,5 <sup>0</sup> Oechsle ber.	1473	569	904	620	212	309	595
11. X.	Apfelsaft I. Abt. gef.	1237		—	—			—
	51,9 <sup>0</sup> Oechsle . . ber.	1450	1248	202	139	2	3	198

Datum	Obstsorte und Bemerkungen		SO <sub>2</sub> - Gehalt Bisulfit- zusatz gesamte mg im L	freie mg im L	ge- bundene mg im L	Aldehyd der geb. SO <sub>2</sub> entspr. mg im L	Aldehyd der Destilla- tion ermittelt mg im L	SO <sub>2</sub> dem Aldehyd entspr. mg im L	Durch and. Sub- stanzen gebun- den, SO <sub>2</sub> mg im L
1	2		3	4	5	6	7	8	9
12. X.	Gärbeginn . . .	gef.	1403		155	106			144
		ber.	1445	1248	197	135	8	11	186
13. X.	50,5° Oechsle . . .	gef.	1457		157	108			156
		ber.	1431	1300	131	90	1	1,4	130
14. X.		gef.	1378		59	41			55
		ber.	1435	1319	116	80	3	4	112
15. X.	48,5° Oechsle . . .	gef.	1388		80	55			59
		ber.	1449	1308	141	97	14	21	120
17. X.	40° Oechsle . . .	gef.	1387		189	130			157
		ber.	1411	1198	213	146	22	32	181
18. X.	35° Oechsle . . .	gef.	1369		177	121			147
		ber.	1396	1192	204	140	20	30	184
19. X.	29,5° Oechsle . . .	gef.	1338		173	119			136
		ber.	1394	1165	229	157	27	37	192
20. X.	25° Oechsle . . .	gef.	1378		180	124			138
		ber.	1431	1198	233	166	29	42	191
21. X.	19° Oechsle . . .	gef.	1403		157	107			112
		ber.	1463	1246	217	149	31	45	172
22. X.	10,5° Oechsle . . .	gef.	1421		279	191			230
		ber.	1456	1142	314	215	34	49	265
24. X.	6° Oechsle . . .	gef.	1398		160	110			118
		ber.	1450	1238	212	145	28	42	170
25. X.	4° Oechsle . . .	gef.	1405		165	113			146
		ber.	1450	1240	210	144	13	19	191
11. X.	<b>Pyramidenbirne</b> . . .	gef.	1250		377	258			55
		ber.	1450	873	577	396	222	322	255
12. X.	36° Oechsle . . .	gef.	1408		404	277			312
		ber.	1445	1004	441	307	63	92	349
13. X.	35° Oechsle . . .	gef.	1414		334	229			281
		ber.	1431	1080	351	241	37	53	298
14. X.	30° Oechsle . . .	gef.	1395		287	197			227
		ber.	1435	1108	327	231	41	60	267
15. X.	26° Oechsle . . .	gef.	—		—	—			—
		ber.	—	—	—	—	58	84	—
17. X.	17,5° Oechsle . . .	gef.	1378		407	280			343
		ber.	1411	971	440	320	44	64	376
18. X.	15° Oechsle . . .	gef.	1408		381	262			315
		ber.	1396	1027	369	253	46	66	303
19. X.		gef.	1347		345	237			293
		ber.	1394	1002	392	269	36	52	340
20. X.	10° Oechsle . . .	gef.	1389		382	262			298
		ber.	1431	1007	424	291	58	84	340
21. X.	7,5° Oechsle . . .	gef.	1412		325	223			217
		ber.	1463	1087	376	258	74	108	268
11. X.	<b>Kalchbühler</b> . . .	gef.	1090		301	207			—
	selbst gekelt . . .	ber.	1450	789	661	454	231	336	325

Datum	Obstsorte und Bemerkungen		SO <sub>2</sub> - Gehalt Bisulfit- zusatz gesamte mg im L	freie mg im L	ge- bundene mg im L	Aldehyd der geb. SO <sub>2</sub> entspr. mg im L	Aldehyd der Destilla- tion ermittelt mg im L	SO <sub>2</sub> dem Aldehyd entspr. mg im L	Durch and. Sub- stanzen gebun- den. SO <sub>2</sub> mg im L
1	2		3	4	5	6	7	8	9
12. X.	57,5 <sup>0</sup> Oechsle . .	gef.	1408		429	295			212
		ber.	1445	979	466	321	149	217	249
13. X.	55 <sup>0</sup> Oechsle . .	gef.	1485		391	269			278
		ber.	1431	1094	337	231	78	113	224
14. X.	49,5 <sup>0</sup> Oechsle . .	gef.	1462		391	269			336
		ber.	1435	1071	364	250	38	55	309
15. X.	43,5 <sup>0</sup> Oechsle . .	gef.	1470		452	310			391
		ber.	1449	1018	431	296	42	61	370
17. X.	32 <sup>0</sup> Oechsle . .	gef.	1430		392	269			347
		ber.	1411	1038	373	256	31	45	328
18. X.	28 <sup>0</sup> Oechsle . .	gef.	1488		351	241			309
		ber.	1396	1137	259	178	29	42	217
19. X.	23 <sup>0</sup> Oechsle . .	gef.	1415		389	267			360
		ber.	1394	1026	368	253	20	29	339
20. X.	20 <sup>0</sup> Oechsle . .	gef.	1463		436	300			498
		ber.	1431	1027	404	277	26	38	366
21. X.	15 <sup>0</sup> Oechsle . .	gef.	1483		425	292			376
		ber.	1463	1058	405	278	35	49	355
12. X.	<b>Fischbächler</b> . .	gef.	1395		563	387			267
	52,3 <sup>0</sup> Oechsle . .	ber.	1445	832	613	421	204	296	317
13. X.	51 <sup>0</sup> Oechsle . .	gef.	1412		423	291			317
		ber.	1431	989	442	304	73	106	336
14. X.	49 <sup>0</sup> Oechsle . .	gef.	1403		372	255			308
		ber.	1435	1031	201	275	44	64	337
15. X.	47 <sup>0</sup> Oechsle . .	gef.	1402		402	276			352
		ber.	1449	1000	449	308	35	50	399
17. X.	39,5 <sup>0</sup> Oechsle . .	gef.	1370		453	311			369
		ber.	1411	917	494	359	58	84	410
18. X.	37 <sup>0</sup> Oechsle . .	gef.	1370		345	237			243
		ber.	1396	1025	371	255	70	102	269
19. X.	33 <sup>0</sup> Oechsle . .	gef.	1370		300	206			224
		ber.	1394	1070	324	222	52	76	248
20. X.	30 <sup>0</sup> Oechsle . .	gef.	1385		307	211			215
		ber.	1431	1078	353	242	63	92	261
21. X.	25 <sup>0</sup> Oechsle . .	gef.	1442		351	241			267
		ber.	1463	1091	372	255	58	84	288
14. X.	<b>Kalchbühlersaft</b> . .	gef.	1369		632	433			128
	Schellenberg			737			347	504	
	58,8 <sup>0</sup> Oechsle . .	ber.	1435		698	478			194
15. X.	56,5 <sup>0</sup> Oechsle . .	gef.	1392		403	277			240
		ber.	1449	989	460	316	112	163	297
17. X.		gef.	1370		440	302			318
		ber.	1411	930	481	330	84	122	359

Datum	Obstsorte und Bemerkungen		SO <sub>2</sub> - Gehalt Bisulfit- zusatz gesamte mg im L	freie mg im L	ge- bundene mg im L	Aldehyd der geb. SO <sub>2</sub> entspr. mg im L	Aldehyd der Destilla- tion ermittelt mg im L	SO <sub>2</sub> dem Aldehyd entspr. mg im L	Durch and. Sub- stanzen gebun- den. SO <sub>2</sub> mg im L
1	2		3	4	5	6	7	8	9
18. X.	42° Oechsle . .	gef.	1370	920	450	309	63	91	359
		ber.	1396		476	327			385
19. X.	36° Oechsle . .	gef.	1348	918	430	295	68	100	330
		ber.	1394		476	327			376
20. X.	30° Oechsle . .	gef.	1363	995	368	252	52	76	292
		ber.	1431		436	299			360
21. X.	27° Oechsle . .	gef.	1408	1027	381	261	55	80	301
		ber.	1463		436	299			356
22. X.	25° Oechsle . .	gef.	1412	1018	394	270	52	76	318
		ber.	1456		438	301			362
24. X.	17,5° Oechsle . .	gef.	1427	1061	366	256	46	66	300
		ber.	1450		389	267			323
25. X.	15° Oechsle . .	gef.	1398	1100	298	205	38	55	143
		ber.	1450		350	240			195
26. X.	13° Oechsle . .	gef.	1404	1141	263	181	38	55	208
		ber.	1450		309	212			254
21. X.	<b>Reinholzbirnen - Scheid- saft, teig . . .</b>	gef.	1374	644	730	502	295	429	301
	<b>gelagert, Stalder .</b>	ber.	1463		819	562			390
22. X.	61,5° Oechsle . .	gef.	1373	668	705	483	196	285	420
		ber.	1456		788	540			503
24. X.	61,5° Oechsle . .	gef.	1413	806	607	412	61	89	518
		ber.	1450		644	442			555
25. X.	60° Oechsle . .	gef.	1430	831	599	411	66	96	503
		ber.	1476		645	443			549
26. X.	58° Oechsle . .	gef.	1392	832	560	384	72	104	456
		ber.	1450		618	423			514
27. X.	54° Oechsle . .	gef.	1391	854	537	369	66	96	411
		ber.	1450		596	408			500
28. X.	51° Oechsle . .	gef.	—	862	—	—	59	85	—
		ber.	1415		553	380			468
29. X.	46° Oechsle . .	gef.	1433	934	499	343	35	51	448
		ber.	1528		594	407			543
31. X.	31° Oechsle . .	gef.	1345	853	492	338	30	40	452
		ber.	1415		562	386			522
1. XI.	21° Oechsle . .	gef.	1407	888	519	356	39	56	463
		ber.	1492		604	415			548
2. XI.	11° Oechsle . .	gef.	1315	837	478	328	26	38	440
		ber.	1378		541	371			503
14. X.	<b>Reinholzbirnen- Scheidsaft</b>	gef.	1191	1100	91	62	31	45	46
		ber.	1435		335	230			290



ist, ob er in die Luft entweicht oder ob er durch die Enzyme der wachsenden Hefen in Alkohol oder Glycerin umgewandelt wird, konnten wir im einzelnen nicht feststellen. Sicher ist, dass ganz frisch gepresste Säfte aus teigen, verletzten Theilersbirnen einerseits (bis zu 0,7 Vol.%) Alkohol enthalten, andererseits aber auch schon (bis zu 0,8<sup>0</sup>/<sub>00</sub>) flüchtige Säure besitzen können. Bläst man durch einen frisch gepressten Saft aus teigen Birnen Luft, so fällt der Aldehydgehalt auf einen kleinen Bruchteil herunter, ohne dass deshalb eine Vermehrung der flüchtigen Säure nachweisbar wäre. Zum mindesten muss demnach angenommen werden, dass Acetaldehyd leicht aus der Oberfläche der Säfte entweichen kann.

Je nach den äusseren Umständen kann einer der drei genannten Umstände oder alle drei die Abnahme des Acetaldehyds verursachen. Dass der Rückgang des Aldehyds im eisgekühlten Saft ganz bedeutend verlangsamt wird, spricht keineswegs gegen diese Annahme.

Der Gehalt der Säfte an Acetaldehyd reicht nirgends aus, um die Bindung der schwefligen Säure von sich aus zu erklären. Wie aus der Kolonne 9 der Tabelle zu entnehmen ist, sind grosse Anteile der gebundenen schwefligen Säure, manchmal sogar der überwiegende Teil (z. B. bei Apfelsäften), durch andere Stoffe gebunden. Den Arbeiten *Kerp's*<sup>3)</sup> folgend, liegt es sehr nahe, an eine Bindung der schwefligen Säure durch die Glukose zu denken. Wir konnten aber in keinem Versuch eine zahlenmässig feststellbare Abhängigkeit des Bindungsvermögens vom Zuckergehalt des Saftes nachweisen. Immerhin scheinen Säfte mit hohem spezifischen Gewicht (z. B. Birnsäfte) also mit hohem Gesamtextrakt, woran freilich der Zucker die Hauptsache ausmacht, ein grösseres Bindungsvermögen zu besitzen, selbst wenn man den erhöhten Aldehydgehalt in Abrechnung bringt. Man wird nicht fehl gehen, wenn man als weitere SO<sub>2</sub>-bindende Stoffe auch die frischen Gerbstoffe mit heranzieht. In der Tat zeigen Säfte mit hohem Gerbstoffgehalt, wie z. B. der als Scheidsaft verwendete Reinholzbirnsaft, ein sehr hohes Bindungsvermögen nach Abzug der gebildeten aldehydschwefligen Säure.

### Zusammenfassung.

Aus den Tabellen lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Das Bindungsvermögen der Obstsäfte für schweflige Säure unterliegt je nach Gattung des Saftes und Reifezustand der Früchte sehr erheblichen Schwankungen. Während Apfelsäfte und Säfte aus baumreifen, nicht gelagerten Birnen nur wenig SO<sub>2</sub> zu binden vermögen, können Säfte aus teigen Birnen, besonders Theilersbirnensäfte, ausserordentlich grosse Mengen (verglichen mit den kellertechnisch üblichen Gaben) SO<sub>2</sub> binden. Säfte mit sehr hohem Bindungsvermögen enthalten in der Regel viel

<sup>3)</sup> Arbeiten aus dem kaiserlichen Gesundheitsamt Berlin, 21, 180 (1904).

Acetaldehyd. Neben dem Acetaldehyd sind noch andere Stoffe, wie z. B. Glukose, Gerbstoffe u. a. m. vorhanden, welche das Bindungsvermögen ebenso stark beeinflussen, wie dieser. Der Aldehydgehalt der Säfte ist am höchsten in frisch gepressten Säften, er sinkt jedoch sehr schnell ab.

Für die Praxis ergeben sich aus diesen Versuchen einige wichtige Folgerungen:

Biologische Wirksamkeit scheint hauptsächlich die freie schweflige Säure zu besitzen. Säfte aus teigen Birnen, vor allem aus Theilerbirnen, können also nicht einfach durch Zusatz von 10 bis höchstens 20 Gramm Kaliummetasulfit oder der entsprechenden Menge schwefliger Säure schlechthin eingebrannt und dadurch gegen Stich während der Gärung geschützt werden.

Der Zusatz von schwefliger Säure in irgend einer Form zu einem Saft zwecks stichfreier Durchgärung oder zwecks Stummbrand ist so zu bemessen, dass eine ausreichende Menge freier schwefliger Säure im Saft verbleibt. Diese Menge kann nur erhalten werden, wenn das Bindungsvermögen des Saftes bekannt ist.

## Zur Bestimmung der höheren Alkohole nach Komarowsky-v. Fellenberg (Mikromethode).

Von J. BÜRGI, Kantons-Chemiker in Brunnen.

Die Methode zur Bestimmung der höheren Alkohole nach dem Lebensmittelbuch erfordert nicht nur einen erheblichen Zeitaufwand, sondern auch einen starken Materialverbrauch, was namentlich mit Rücksicht auf den Preis der Silbersalze in Betracht fällt. Es sei daher im Nachstehenden eine Modifikation der Methode beschrieben, die wir seit einigen Jahren mit gutem Erfolg anwenden.

In einem Rundkölbchen aus Jenaerglas von 50 cm<sup>3</sup> bringt man die

erforderliche Menge Branntwein bzw. Destillat ( $\frac{300}{a}$  cm<sup>3</sup>, wobei a = Alkoholgehalt des Branntweins), fügt einen Tropfen Schwefelsäure (1:1) zu, lässt 5 Minuten stehen, neutralisiert mit 30%iger Kalilauge unter Zusatz eines Tropfens Phenolphthalein. Hierauf fügt man 0,2 cm<sup>3</sup> N-Silbernitrat, 0,1 cm<sup>3</sup> Kalilauge und 5 bis 6 cm<sup>3</sup> Wasser zu. Nach Beigabe eines Stückchens Bimstein verbindet man das Kölbchen mit beistehend skizzierten Apparat, der eine Kombination von Rückflusskühler mit Destillationskühler darstellt (zu beziehen von der Firma Auer & Co., Zürich). Das seitliche Röhrrchen des Rückflusskühlers trägt ein Stück Gummischlauch mit Quetschhahn. Nachdem der

