

Die Bestimmung der gesamten schwefligen Säure in Getränken, Konzentraten und in Essigen

Autor(en): **Tanner, H.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **54 (1963)**

Heft 2

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982729>

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.

Die Bestimmung der gesamten schwefligen Säure in Getränken, Konzentraten und in Essigen

von H. Tanner

(Eidg. Versuchsanstalt Wädenswil)

Beim Einsatz der schwefligen Säure zur Kellerbehandlung von Getränken ist der Obst- und Weinverwerter an ganz bestimmte Vorschriften der Lebensmittelgesetzgebung gebunden, deren Mißachtung stets unerfreuliche Folgen haben. Für die amtlichen Kontrollorgane selbst, welche sich mit der Überwachung der Getränke befassen, ist es unerlässlich, daß sie über die exakten analytischen Methoden zur Bestimmung der zu prüfenden Substanz verfügen. Wenn zum Beispiel in der Schweiz unvergorene Kernobstgetränke höchstens 80 mg gesamte SO_2 /l aufweisen dürfen, so darf ein Hersteller eines mit 87 mg SO_2 /l in der Kontrolle verbliebenen Getränkes mit teils berechtigter Hoffnung annehmen, daß die Beanstandung nach Ausführung einer Schiedsanalyse hinfällig wird.

Die bisherigen SO_2 -Bestimmungsmethoden

Von den vielen für die Getränkeanalyse vorgeschlagenen SO_2 -Bestimmungsmethoden ist wohl diejenige nach *Ripper*¹ das älteste heute noch vielfach eingesetzte Verfahren. So finden wir noch im heutigen Schweizerischen Lebensmittelbuch eine diesbezügliche Arbeitsvorschrift für die Bestimmung von freier und gesamter SO_2 in vergorenen Getränken. Im Prinzip wird die freie SO_2 nach Ansäuern direkt mit eingestellter Jodlösung ermittelt, während die gesamte schweflige Säure erst nach vorhergehendem Freilegen (alkalische Verseifung) der vorwiegend an Acetaldehyd gebundenen schwefligen Säure ebenfalls mittels Jodlösung erfaßt wird. Das *Ripper*'sche Verfahren der direkten Titration ist nur auf vergorene Getränke anwendbar und vermag im besten Falle Anhaltspunkte über den ungefähren SO_2 -Gehalt zu vermitteln, da bei dieser Bestimmung, abgesehen von nicht unwesentlichen Oxydationsverlusten von SO_2 , weitere jodverbrauchende Stoffe (Ascorbinsäure, Polyphenole, Metalle usw.) fehlerhafte SO_2 -Werte ergeben können. Bessere Resultate werden mit den Destillationsverfahren erzielt, wie sie für die Bestimmung der schwefligen Säure in alkoholfreien Obst- und Traubensäften (*Fellenberg*²; oder für die Bestimmung von SO_2 in Trockenfrüchten *Rentschler*³) empfohlen werden. Im Kohlensäurestrom in der Hitze aus angesäuertem Kochgut überdestillierte SO_2 wird mittels Jodlösung kontinuierlich wegtitriert. –

In deutschen Fachbüchern finden wir die drei folgenden, heute noch vielfach verwendeten Methoden:

Methodenach *Rothenfusser*⁴

– Destillation der mit Phosphorsäure angesäuerten Getränkeprobe (ohne CO_2)

in eine essigsäure H_2O_2 -Lösung. Anschließende Bestimmung des gebildeten Sulfates unter Verwendung von Benzidin.

Methode nach *Haas*⁵

- Destillation der mit H_3PO_4 angesäuerten Getränkeprobe im CO_2 -Strom, Auffangen des Destillates in KJ-J_2 -Lösung, anschließende Bestimmung als BaSO_4 . Diese Methode gilt heute noch zweifellos als internationale Standardmethode, weist aber den großen Nachteil auf, daß die gewichtsanalytische Bestimmung sehr zeitraubend ist und bei kleinen SO_2 -Gehalten zudem unsicher wird.

Methode nach *Weinmann und Walther*⁶

- Destillation der mit Phosphorsäure angesäuerten Getränkeprobe (ohne CO_2 -Strom) in eine mit NaOH beschickte Vorlage. Anschließende jodometrische Titration.

Im folgenden geben wir einen Überblick über die in den letzten Jahren entwickelten SO_2 -Bestimmungsmethoden:

Methode nach *Deibner*⁷

- Anstelle der von *Weinmann-Walther* verwendeten alkalischen Auffanglösung für SO_2 wird 0,1 normale Schwefelsäure benützt, wobei die letztere zur Herabsetzung des SO_2 -Dampfdruckes mit Eiswasser zu kühlen ist.

Methode nach *Diemair, Koch und Hess*⁸

- Gleiche Versuchsanordnung wie bei *Weinmann-Walther*'schen und *Deibner*'schen Methodik, jedoch schwach saure Auffanglösung von pH 3,5, ohne Eiskühlung. Direkte jodometrische Bestimmung der als Hydrogensulfit vorliegenden schwefligen Säure, anschließende jodometrische Titration der an Aldehyd gebundenen schwefligen Säure in schwach alkalischer Lösung (Hydrogenkarbonat).

Während die oben angeführten Auszüge zur Hauptsache jodometrische bzw. gravimetrische Verfahren charakterisieren, möchten wir im folgenden auf die in der letzten Zeit öfters erwähnten *alkalimetrischen Bestimmungsmethoden* eingehen, welche im allgemeinen gegenüber den jodometrischen Verfahren, wie wir dies später noch darlegen werden, ganz entschiedene Vorteile aufweisen.

Methode nach *Monier-Williams*⁹

Heutige offizielle amerikanische Methode zur Bestimmung von SO_2 (AOAC, 9. Auflage 1960).

- Die Getränkeprobe wird mit HCl angesäuert und im CO_2 -Strom in eine aus verdünntem H_2O_2 bestehende Vorlage destilliert (Sicherheitsflasche nachgeschaltet). Die in der Vorlage zu Schwefelsäure oxydierte SO_2 wird unter Verwendung von Natronlauge alkalimetrisch bestimmt. Bei Schiedsanalysen ist eine gravimetrische BaSO_4 -Analyse anzuschließen.
- Alle weiteren, näher diskutierten Methoden gehen im Prinzip auf das *Monier-Williams*'sche Verfahren zurück.

Methode nach *Paul*¹⁰

- Die mit Phosphorsäure angesäuerte Getränkeprobe wird unter leichtem Vakuum mit Hilfe der *Lieb-Zacherl*-Apparatur destilliert, wobei die übertriebene SO_2 in der mit H_2O_2 beschickten Vorlage in Form von Schwefelsäure zurückgehalten wird. Anschließend an die Destillation erfolgt die alkalimetrische Titration der gebildeten Schwefelsäure. – Dieses Verfahren soll auch die Bestimmung der *freien* SO_2 nach dem Destillationsverfahren ermöglichen.

Methode nach *Kielhöfer* und *Aumann*¹¹

- Die von *Paul* unter Verwendung des *Lieb-Zacherl*-Apparates vorgeschlagene SO_2 -Bestimmungsmethode wird kritisch überprüft und für die Bestimmung der gesamten und freien SO_2 in Wein, auch in Gegenwart von Ascorbinsäure, empfohlen.

Methode nach *Reith und Willems*¹²

(Modifizierte *Monier-Williams*)

Die Verfasser geben eine allgemeine Bestimmungsvorschrift für schweflige Säure in Lebensmitteln.

Die zu untersuchenden Lebensmittel werden im salzsauren Milieu mit Hilfe eines CO_2 -Stromes von schwefliger Säure befreit, letztere in einer H_2O_2 -haltigen Vorlage zu Schwefelsäure oxydiert. Das Sulfation kann nötigenfalls mit Bariumchlorid gefällt werden, wobei überschüssige Ba-Ionen *komplexometrisch* zurücktitriert werden.

Methode nach *Zonneveld* und *Meyer*¹³

Die Verfasser empfehlen eine modifizierte *Monier-Williams*-Methode zur Bestimmung der schwefligen Säure in Trockengemüse. Die Destillation wird in einem Methanol-Salzsäure-Milieu durchgeführt. Die Anwärmeperiode der vor der Destillation stehenden Produkte wird verkürzt, indem die zu prüfenden Gemüse in SO_2 -freie Gelatine kapseln verpackt, in die siedende Reaktionsflüssigkeit gebracht werden. –

In neuerer Zeit haben sich auch *Nehring*¹⁴ und *Heintze*^{15, 16} mit der Bestimmung von SO_2 in Konfitüren und Marmeladen befaßt. Beide Autoren kommen zu übereinstimmenden Ergebnissen, indem sich die von *Reith-Willems* entwickelte Methode bei ihren Versuchen zur Bestimmung von SO_2 in Marmeladen und Konfitüren am brauchbarsten erwies. Während *Nehring* auf Grund seiner bisher gewonnenen Erfahrungen auf eine Reihe von Fehlerquellen (Vorbereitung der Proben, nicht ausreichende Kühlung der Apparatur, Erhitzungsdauer usw.) aufmerksam macht, glaubt *Heintze* durch Senken des pH-Wertes mit Hilfe einer höheren HCl-Konzentration im Destillationskolben eine bessere Austreibung der schwefligen Säure zu erreichen. *Nehring* weist aber mit Recht darauf hin, daß zu hohe Salzsäurekonzentrationen das Überdestillieren von Chlorwasserstoff begünstigen könnten.

Die heute bekannten SO_2 -Methoden lassen sich aufteilen in:

a) *jodometrische* und

b) *alkalimetrische Verfahren*, wobei sich nach beiden Bestimmungsarten *gravimetrische* bzw. *komplexometrische* Überprüfungen der gebildeten Schwefelsäure anschließen lassen.

Diemair, Koch und *Hess*⁸ weisen in ihrer Publikation darauf hin, daß sich für die exakte und schnelle SO_2 -Bestimmung besonders die jodometrischen Verfahren eignen. Diese Feststellungen decken sich allerdings nicht mit denjenigen von *Kielhöfer* und *Aumann*¹¹ sowie *Paul*¹⁰ und anderen Autoren, die in der jodometrischen Erfassung der SO_2 wohl eine rasche Bestimmung erblicken, nicht aber die erwünschte Unempfindlichkeit gegen die mannigfaltigen Störmöglichkeiten des Luftsauerstoffes.

Auch wir haben uns längere Zeit um die Verbesserung der bisherigen jodometrischen Methoden bemüht und waren gezwungen, infolge der nicht zu beseitigenden Störungen einige von uns ausgearbeitete jodometrische Bestimmungsverfahren zu verlassen.

Wir möchten allerdings die von *Diemair* et al. empfohlene und auf *Weinmann* und *Deibner* zurückgehende Methodik keineswegs verurteilen, da wir im Vergleich mit dem von uns weiter unten vorgeschlagenen alkalimetrischen Verfahren im allgemeinen gut übereinstimmende Werte erhielten, aber trotzdem aus den oben erwähnten und später zu diskutierenden Gründen auf eine alkalimetrische Bestimmungsart zurückgehen mußten.

Bei den verschiedenen vorgeschlagenen jodometrischen Bestimmungsmethoden vermißten wir die Möglichkeit, eventuell überdestillierte SO_2 -fremde Substanzen von dem gefundenen Titrationswert in Abzug bringen zu können. Wir beabsichtigten deshalb, das gesamte Volumen der Vorlage quantitativ in einen Meßkolben überzuspülen und die eine Hälfte wie gewohnt mit Jodlösung zu titrieren, während der im Meßkolben verbleibende Rest nach Einstellen auf einen pH-Wert von 7 zwecks Abbindung der vorhandenen schwefligen Säure mit einem Überschuß von Acetaldehyd versetzt wurde. Nach einer Wartezeit von 3 Minuten konnten wir nach Ansäuern der Probe die jodverbrauchenden, aber nicht SO_2 -haltigen Substanzen ermitteln und vom ersten Titrationswert in Abzug bringen. Wohl gelang uns auf diese Weise die exakte Blindwertsermittlung aller störenden Stoffe, nicht aber das vollständige Auffinden der eingesetzten schwefligen Säure.

Mit den folgenden Ausführungen möchten wir unsere Versuche etwas genauer beleuchten und auf gewisse Schwierigkeiten eingehen.

In Versuchen sollte abgeklärt werden, ob ein jodometrisches Destillationsverfahren unter schonendsten Bedingungen (Verwendung von Stickstoff, Auffangen der übergehenden SO_2 in einem Salzsäure-Phosphatpuffer vom pH 3,5) das Wiederauffinden der vorgelegten SO_2 gestatten würde. Als Destillationsapparatur verwendeten wir die für das später zu beschreibende alkalimetrische Verfahren benötigte Vorrichtung. Leider erwies sich die im Puffergemisch vom pH 3,5 in Form des Natriumbisulfits zurückgehaltene SO_2 -Verbindung als zu wenig

stabil, da auch bei Anwesenheit von sehr viel Pufferlösung stets SO_2 abgespalten und in die Sicherheitsvorlage mitgerissen wurde. Erst nachdem wir die Vorlage durch eine verdünnte NaH_2PO_4 -Lösung ausgewechselt hatten, konnte alle übergehende SO_2 in Form von Natriumsulfit zurückgehalten werden.

Die anschließende jodometrische Titration der Vorlage brachte uns aber nicht den erwünschten Erfolg, indem wir von den vorgelegten 144 mg SO_2 pro Liter (acidimetrisch und jodometrisch bestimmt) nur 132 – 134 mg/l auffinden konnten. Da bei diesem Verfahren Verluste durch Abbinden von SO_2 an ebenfalls in die Vorlage überdestilliertem Acetaldehyd bei einem pH-Wert von 8,4 nicht zu befürchten waren, konnte der ungefähr 10 %ige Verlust nur durch Oxydation von SO_2 verursacht worden sein. Nachdem wir auch bei unzähligen weiteren Analysen, bei denen wir alle erdenklichen Vorsichtsmaßnahmen zur Ausschaltung des störenden Sauerstoffes zu Hilfe gezogen hatten, keine Verbesserung der Resultate bewirken konnten, entschlossen wir uns, das jodometrische Verfahren endgültig zu verlassen und uns der nicht so vielen störenden Einflüssen unterworfenen alkalimetrischen Titration zuzuwenden.

Die alkalimetrische Titration

Bei unseren weiteren Versuchen ließen wir uns bewußt davon leiten, daß das Verfahren zur Bestimmung der gesamten schwefligen Säure relativ einfach zu bedienen sein muß und daß die gefundenen SO_2 -Konzentrationen, selbst wenn sie nur 1 und weniger mg SO_2 /l betragen, ohne Ausführung komplizierter Überprüfungsverfahren als effektive schweflige Säure angesehen werden können. –

Die ersten alkalimetrischen SO_2 -Bestimmungen führten wir kurz nach dem Bekanntwerden des *Paul'schen* Verfahrens mit der von ihm vorgeschlagenen *Lieb-Zacherl*-Apparatur durch. Da aber die erhaltenen Analysenwerte je nach dem angesetzten Vakuum und der Intensität der Heizquelle verschieden ausfielen und bei Zusatz von steigenden Mengen Essigsäure höhere SO_2 -Resultate vortäuschten, versuchten wir unter Zuhilfenahme einer Neukonstruktion eine Verbesserung zu erreichen. Bei dieser Gelegenheit legten wir auch besonderen Wert darauf, daß die Bestimmungen mit größerer Empfindlichkeit durchgeführt werden konnten, was mit dem Einsatz von 50 ml Getränk ohne weiteres möglich war. Mit 1 Tropfen ($\sim 0,5$ ml) n/100 Natronlauge können nach unserer Anordnung demnach bereits 0,3 mg SO_2 /l erfaßt werden gegenüber 1,6 mg/l bei Verwendung von 10 ml Getränk, wie dies *Paul* in seiner Vorschrift vorschlägt. Anstelle des Vakuums verwenden wir für das Übertreiben der schwefligen Säure einen Stickstoffstrom, welcher sich mit Hilfe eines Reduzierventiles sehr leicht konstant halten läßt. Während wir unter den beschriebenen Verhältnissen bereits recht übereinstimmende Resultate erzielen konnten, zeichneten sich essigstichige Getränke oder gewisse hocharomatische Fruchtsäfte immer noch durch zu hohe SO_2 -Gehalte aus, welche durch überdestillierte oder mitgerissene flüchtige saure Verbindungen hervorgerufen wurden. Bei unvergorenen Getränken führte das Erwärmen öfters zum Anbrennen bzw. zum Zersetzen einzelner Bestandteile.

Zonneveld und Meyer¹³ empfehlen daher für die Destillation der SO_2 aus gewissen Trockengemüsearten einen Zusatz von Methanol zu verwenden.

Wir haben unsererseits das im Kochkolben befindliche Getränk mit der gleichen Menge Methylalkohol versetzt und die Bestimmung in gewohnter Weise ausgeführt. Durch diese Maßnahme konnte der Siedepunkt der Reaktionsflüssigkeit um ca. 30°C herabgesetzt werden, so daß das unliebsame Anbrennen an der Kochkolbenwandung behoben werden konnte. Ein weiterer Vorteil dieses Methanolzusatzes liegt darin, daß nunmehr keine in Getränken vorkommenden flüchtigen sauren Komponenten in die Vorlage hinübergerissen werden. Wir haben auch bei extrem hohen Essigsäuregehalten von nicht geschwefelten Getränken stets $0 \text{ mg SO}_2/\text{l}$ gefunden. Bei der Untersuchung von *Essig* ist eine an die SO_2 -Bestimmung anschließende Wasserdampfdestillation, wie sie in unserer Arbeitsvorschrift enthalten ist, zur Abtrennung mitdestillierter saurer Bestandteile unerlässlich.

Die empfohlene Anordnung der Destillationsapparatur gestattet es, ohne peinlich genaues Einhalten des Stickstoffstromes oder der Heizquelle und ohne ein Anbrennen zu befürchten, schweflige Säure innerhalb von *15 Minuten* überzudestillieren und *alkalimetrisch* zu bestimmen. Mit Hilfe der in Form eines Titrationskolben ausgebildeten Absorptionsvorlage kann die Lösung ohne Überspülen in ein größeres Gefäß direkt titriert werden. Bei unseren Versuchen erwies sich eine Destillationsdauer von *15 Minuten* als absolut ausreichend; bei SO_2 -Bestimmungen in Dörrfrüchten wird empfohlen, eine Destillationszeit von 30 – 45 Minuten einzuhalten.

Wie wir auf den folgenden Seiten noch zu belegen versuchen, erfahren die Analysenwerte keine Beeinträchtigung durch gelegentlich in Getränken befindliche Begleitstoffe wie Schwefelwasserstoff, Mercaptan, Kohlensäure, Acetaldehyd, Essigester, Ameisensäure usw.

Vorschrift zur Bestimmung der gesamten schwefligen Säure in süßen und vergorenen Getränken sowie in Konzentraten und Essigen

Prinzip der Methode

Das auf SO_2 zu untersuchende Getränk wird bei Gegenwart von Phosphorsäure und Methanol unter Einleiten von Stickstoff im Destillationskolben zum Sieden erhitzt. Die ausgetriebene SO_2 wird in einer neutralen H_2O_2 -Vorlage zu Schwefelsäure oxydiert, welche letztere mit Hilfe von eingestellter Natronlauge neutralisiert wird. Aus dem Verbrauch an NaOH kann der Gehalt an gesamter SO_2 berechnet werden. –

Geräte und Reagenzien

- Destillationsapparatur gemäß Abbildung
- Stickstoff aus Bombe, chemisch rein

- Waschflasche
- Bürette, Pipetten und Meßzylinder
- Phosphorsäure, 85 %ig
- 0,2 %ige H_2O_2 -Lösung durch Verdünnen von käuflichem 30 %igem Wasserstoffsuroxyd mit dest. Wasser herzustellen
- 0,1 normale NaOH
- 0,01 normale NaOH
- Kaliumbiphtalat z. A. zur Bestimmung des Laugefaktors
- Methanol, rein z. A.

Mischindikator, wie folgt zu bereiten:

100 ml 0,03 %ige alkoholische Methylrotlösung werden mit 100 ml 0,05 %iger alkoholischer Methylenblaulösung gemischt und anschließend filtriert.

Umschlagspunkte:

rot : sauer

grün : alkalisch

Arbeitsvorschrift

1. 50 ml des zu untersuchenden Getränkes oder 10 g mit dest. Wasser auf ca. 50 ml aufgelöstes Konzentrat sowie 50 ml Methanol werden in den Destillationskolben eingefüllt.
2. Die eine seitliche Öffnung des 3 Halsschliffkolbens wird mit der Stickstoffzuleitung verbunden (der Stickstoff wird aus einer Bombe mit Reduzierventil entnommen und durch eine mit ca. 0,1 n-Lauge gefüllte Waschflasche geführt). –
Die andere seitliche Schlifföffnung wird mit einem einfachen Tropftrichter verschlossen, welcher mit 15 ml konz. Phosphorsäure gefüllt wird.
3. Die Destillationsvorlage wird mit 10 ml 0,2 %igem H_2O_2 und 60 ml dest. Wasser beschickt, nachträglich mit einigen Tropfen Mischindikator versetzt, mit ca. 0,01 n-Säure oder -Lauge auf einen grünen Farbumschlag titriert (sauer : rot, alkalisch : grün) und hierauf an die Apparatur angeschlossen. Aus Sicherheitsgründen bleibt die Destillationsvorlage mit einer Waschflasche verbunden, welche wiederum neutralisierte wässrige H_2O_2 -Lösung enthält.
4. Zu Beginn der Destillation wird der Schliffzapfen über dem Auffanggefäß für die Dauer des Zulaufenlassens von Phosphorsäure entfernt. Nach dem Aufsetzen des Zapfens wird ein Stickstoffstrom (die einzelnen Blasen sind gerade noch knapp zu zählen) durch die Apparatur geschickt und die Flüssigkeit mittels eines kleinen Brenners bis zum Sieden kräftig erwärmt und alsdann nur noch im leichten Sieden gehalten. Die Destillationsdauer beträgt für Getränke inklusiv Aufwärmperiode genau 15 Minuten.
5. Nach erfolgter Destillation wird die Vorlage entfernt, wobei das Gaseinleitungsrohr vor dem endgültigen Ausfahren des Kolbens innen (vom Schliffzapfen her) und außen mit dest. Wasser nachzuspülen ist.

auf Kohlensäure zurückzuführen; die beiden Gase sind aber ohne Einfluß auf die Bestimmung.

3. Bei allen Getränken, welche nie mit schwefliger Säure in Berührung gekommen sind, werden nicht einmal Spuren von SO_2 gefunden, ungeachtet, ob Essigsäure (bis zu 5 g/l), Ester, Aldehyde, Ketone usw. selbst in größeren Konzentrationen vorhanden sind.
4. Die Einhaltung eines gleichmäßigen Stickstoffstromes ist nicht unbedingt erforderlich, *jedoch ratsam*.
5. Vor Beginn einer neuen Bestimmung ist es unerläßlich, die Apparatur während 5 – 10 Minuten mit Stickstoff durchzuspülen. Diese Maßnahme empfiehlt sich insbesondere dann, wenn vorgängig SO_2 in Essig bestimmt wurde. (Kontrolle: Bei Ausführung eines Blindversuches darf sich die Farbe der Auffangflüssigkeit nicht verändern).
6. Die für die Titration verwendete 0,01 n-Lauge ist jede Woche frisch zu überprüfen bzw. ausgehend von eingestellter 0,1 n-Lauge durch Verdünnen neu zu bereiten. Das Aufsetzen eines Natronkalkrohres auf die Bürette ist empfehlenswert.

Für das Einstellen der 0,01 n-NaOH werden genau 50 mg trockenes Kaliumbiphtalat in ein 150 ml Becherglas eingewogen, mit 50 ml dest. Wasser versetzt zum Sieden erhitzt und mit der einzustellenden Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein titriert.

Der *Verbrauch* an 0,01 normaler Lauge sei a ml

$$F \text{ (Faktor der 0,01 normalen NaOH)} = \frac{24,483}{a}$$

7. Für die Bestimmung von SO_2 in Trockenfrüchten empfehlen wir anstelle der Phosphorsäure mit 40 ml 15 %iger Salzsäure anzusäuern und eine Destillationszeit von 30 Minuten einzuhalten.

Kontrollanalysen

(nur in Schiedsfällen und bei der Bestimmung von SO_2 in Essigen auszuführen)

Bei Schiedsfällen und bei stark essigsäurehaltigen Getränken (über 5 g/l Essigsäure) besteht die Möglichkeit, wider Erwarten in die Vorlage mitgerissene störende Begleitstoffe der Getränke vor der Titration mittels einer Wasserdampfdestillation nach der folgenden Anleitung zu entfernen:

Arbeitsweise

1. Nach beendeter Destillation wird die Vorlage in gewohnter Weise mittels eingestellter Natronlauge titriert. *Verbrauch a ml Lauge 0,01 normal.*
2. Die gesamte im Titrationskolben befindliche Flüssigkeit wird nun unter Nachspülen mit Wasser in einen 250 ml-Destillierkolben übergeführt, mit einigen Tropfen ca. 0,1 n- H_2SO_4 versetzt und zur Abtrennung eventuell anwesender flüchtiger Stoffe an die Wasserdampfdestillationsvorrichtung, wie sie zur Bestimmung der flüchtigen Säure verwendet wird, angeschlossen. Vorerst wird

die Flüssigkeit in gewohnter Weise auf die Hälfte eingedampft. Die Wasserdampfdestillation wird nun solange aufrechterhalten, bis sich 200 ml Destillat in der Vorlage befinden.

3. Das «Flüchtigsäure-Destillat», welches vorgängig durch Aufkochen von Kohlensäure befreit wurde, kann nun *unter Verwendung des Mischindikators* mit 0,01 n-Lauge bis zum Umschlag auf «grün» titriert werden.

Verbrauch: b ml Lauge 0,01 normal

4. *Berechnung* der effektiven gesamten schwefligen Säure:

$$a \text{ (ml)} - b \text{ (ml)} \times 6,4 = \text{mg SO}_2/\text{l}$$

Überprüfung der Methode und Abklärung von Störfaktoren

1. Abklärung der Destillationsdauer

Der Sollwert der vorgelegten SO₂/l beträgt 475 mg/l. 50 ml der SO₂-Lösung wurden mit 50 ml Methanol versetzt und nach Ansäuern mit Phosphorsäure wie üblich destilliert.

Destillationszeit: 15 Minuten 475 mg/l

30 Minuten 474 mg/l

Es zeigt sich, daß eine Destillationszeit von 15 Minuten auch bei relativ hohen SO₂-Gehalten ausreichend ist. Für *Trockenfrüchte* empfiehlt sich, eine Destillationsdauer von 30 – 45 Minuten einzuhalten.

2. Einfluß der im Destillationskolben verwendeten Säure

Nach der amtlichen, im Schweiz. Lebensmittelbuch enthaltenen Methode erfolgt die Destillation unter Ansäuern mit Phosphorsäure.

*Diemair et al.*¹ verwenden für ihre *jodometrische* Bestimmung ebenfalls Phosphorsäure (5 ml 85 %ige), während *Paul* und *Kielhöfer* diese Säure auch für die *alkalimetrische* Erfassung der SO₂ einsetzen. *Monier-Williams* benützen 20 ml conc. HCl zur Freilegung der SO₂ im Kochkolben, während *Zonnefeld* und *Meyer* sowie *Reith* und *Willems* 40 – 50 ml ca 15 %ige HCl bevorzugen. Die letzteren Autoren sind der Auffassung, daß 0,6 normale HCl im Reaktionskolben (40 ml 15 %ige HCl) genügen dürfte, um die Komplexe und Additionsprodukte vollständig zu zerlegen.

Heintze fordert einen pH-Wert von 0,3, gemessen im Reaktionsgemisch. In einer späteren Arbeit beweist er, daß er bei gewissen Trockenfrüchten mit noch höherer Säurekonzentration (96 ml 15 %ige HCl, bei einem pH von 0) insbesondere bei kalifornischen Rosinen, wesentlich höhere Werte erhält.

Ein zu großer HCl-Zusatz ist nicht erwünscht, da bei zu hoher Säurekonzentration aus eventuell anwesenden Eiweißstoffen u. U. flüchtige schwefelhaltige SO₂-Komponenten, welche SO₂ vortäuschen können, gebildet werden. Auch besteht die Gefahr, daß von zu konzentrierter Säure leicht Chlorwasserstoff mit in die Vorlage übergerissen wird und dort zu erhöhten SO₂-Gehalten führen kann.

Wir haben versuchsweise Destillationen unter Verwendung von HCl (40 ml 15 %ige) und Phosphorsäure (15 ml konz. 85 %ige H_3PO_4) durchgeführt und gezeigt, daß bei SO_2 -Analysen in Getränken zwischen den verwendeten Säuren keinerlei Unterschiede im Gehalt an SO_2 resultieren. Die pH-Werte im Reaktionskolben liegen bei Verwendung von HCl ca. bei 0,3 und bei Einsatz der H_3PO_4 bei 1,2.

Vorgelegte SO_2 : 161 mg/l (als Acetaldehydbisulfit)

- a) mit HCl ohne Methanol 161 mg/l
- b) mit HCl mit Methanol 161 mg/l
- c) mit H_3PO_4 ohne Methanol 162 mg/l
- d) mit H_3PO_4 mit Methanol 161 mg/l

3. Einfluß des Methanolgehaltes auf die Bestimmung der gesamten SO_2

	Gehalt an SO_2 mit Methanol	Gehalt an SO_2 ohne Methanol	Wahrer Gehalt an SO_2
Konzentrat	8 mg/kg	11 mg/kg	0 mg/kg
Direktträgerwein SO_2 frei	0 mg/l	0 mg/l	0 mg/l
Cassis-Saft SO_2 frei	0 mg/l	0 mg/l	0 mg/l
Traubensaft	163 mg/l	163 mg/l	163 mg/l
Rotwein	31 mg/l	33 mg/l	31 mg/l
Paprika*	8 mg/kg	60 mg/kg	8 mg/kg

Bei der Destillation mit Methanol wird die Siedetemperatur des Reaktionsgemisches von 100 ° C bei unvergorenen Getränken auf ca. 70 ° C reduziert, womit praktisch alle möglichen Störungen ausgeschaltet werden können. Die tiefere Siedetemperatur erweist sich aber auch deshalb als günstiger, weil ein Anbrennen und späteres Zersetzen nicht stattfinden kann. Allfällige Störungen durch SO_2 -vortäuschende saure flüchtige Zersetzungsprodukte sind nicht zu befürchten. –

4. Einfluß verschiedener Zusätze auf die SO_2 -Bestimmung

Geprüfte Verbindungen und angewendete Konzentrationen

Substanz	Konzentration g/l
Aldehyd (Acetaldehyd)	1
Ameisensäure	0,5
Essigsäure	3
Essigester	2
Cystein · HCl	1
Asparagin	0,5

* Bei der Bestimmung von in Essig eingelegten Paprikafrüchten erstreckte sich die Destillationszeit auf 30 Minuten. Am Beispiel der Paprikafrüchte läßt sich sehr schön belegen, wie störende Stoffe durch Verwendung von Methanol in der Vorlage zurückbleiben, während bei Analysen ohne Verwendung von Methanol in unserem Fall über 50 mg SO_2 /kg vortäuschende Substanzen gefunden wurden.

Die obigen Substanzen wurden in den angeführten Konzentrationen mit Wasser zu einem Liter gelöst. Für die SO_2 -Bestimmungen wurden je 50 ml Lösung in den Kochkolben gebracht, wobei in üblicher Weise mit Methanolzusatz destilliert wurde.

Mit Methanol: vorgetäuschte SO_2 0 mg/l

Es zeigt sich also, daß hier auch bei Flüssigkeiten mit relativ hohen Gehalten an flüchtigen und zum Teil sauren oder in saure Bestandteile zerlegbaren Stoffen keine Beeinflussung des Resultates auftritt.

Birnen-Aromakonzentrat (200fach) ergibt nach Destillation mit Methanol 0 mg SO_2 /l.

Die zur Überprüfung des SO_2 -Gehaltes herangezogene Dampfdestillation erwies sich als absolut brauchbar. In der Vorlage gebildete Schwefelsäure wird durch die Wasserdampfdestillation nicht mitgerissen.

Im Flüchtigssäure-Destillationskolben <i>vorgelegte</i> H_2SO_4	50 mg H_2SO_4
Nach Wasserdampfdestillation im Destillierkolben durch Titration mit NaOH <i>gefunden</i> :	50 mg H_2SO_4
Im Destillat	0 mg H_2SO_4

5. Einfluß des Essigsäuregehaltes von Getränken

Getränk	Methode	Methode <i>Paul</i>
	Wädenswil mg/l	mg/l
Apfelwein, stichig (4 g <i>Essigsäure</i> ll)	0	47 / 46,3
Direktträgerwein	0	0
Direktträgerwein (0,5 g/l <i>Essigsäure</i>)	0	0
Direktträgerwein + 1 g/l <i>Essigsäure</i>	0	12,3 / 12,3
Direktträgerwein + 2 g/l <i>Essigsäure</i>	0	52,2 / 52,2
Direktträgerwein + 5 g/l <i>Essigsäure</i>	0	88 / 91
Aromakonzentrat 200fach	0	4,7

Aus den obigen Analysenwerten ist ersichtlich, daß die *Paul'sche* Methode trotz guter Übereinstimmung von Doppelanalysen für Getränke *mit erhöhten Gehalten an flüchtiger Säure zu hohe Werte* ergibt, während die von uns vorgeschlagene Methodik unter Verwendung von Methanol selbst bei sehr hohen Essigsäuregehalten (ca. 5 g/l) zu absolut verlässlichen Werten führt.

6. Überprüfung der komplexometrischen Bestimmung

vorgelegte SO_2^*	gefunden	Differenz
10,0 mg/l	10,7 mg/l	+ 0,7 mg/l
20,0 mg/l	21,8 mg/l	+ 1,8 mg/l
100,0 mg/l	96,4 mg/l	- 3,6 mg/l

* vorgelegt in Form von H_2SO_4

Nach dem komplexometrischen Verfahren lassen sich *reine Sulfat- bzw. Schwefelsäurelösungen* mit ausreichender Genauigkeit bestimmen.

Anders liegen die Ergebnisse bei der Überprüfung der mittels H_2O_2 in Schwefelsäure übergeführten SO_2 -Gehalte. Während bei einem größeren Teil der Analysen gute Übereinstimmung mit der eingesetzten SO_2 gefunden wird, weichen bei anderen Analysen die erhaltenen Werte bis zu 10 % vom Sollwert ab.

Trotz Berechnung des zur Fällung benötigten $BaCl_2$ -Zusatzes nach der von *Reith* und *Willems* angeführten Formel treten in gewissen Fällen plötzlich Streuwerte auf. Möglicherweise sind diese vereinzelt Schwankungen auf den nachteiligen Einfluß des nach dem Kochen noch anwesenden Wasserstoffsperoxydes zurückzuführen, da die ohne Gegenwart von H_2O_2 ausgeführten Beleganalysen (siehe obige Tabelle) recht gute Übereinstimmung zeigen.

Nach einer erst nach Abschluß der Arbeiten zugegangenen Mitteilung von *H. Woidich*, Wien, sollen die komplexometrischen Bestimmungen zufriedenstellende Werte ergeben, wenn der Maßlösung ein Zusatz von Magnesiumkomplexonats verabfolgt wird.

7. Bestimmung der gesamten SO_2 nach verschiedenen Methoden

Untersuchtes Getränk	Gravimetrisch als $BaSO_4$ bestimmt Gesamte SO_2	Methode Diemair et al. Gesamte SO_2	Methode Paul Gesamte SO_2	Vom Verfasser vorgeschlagenes Verfahren Gesamte SO_2
Birnensaftkonzentrat		40 mg/kg	47 mg/kg	40 mg/kg
Birnensaftkonzentrat 1953		0 mg/kg	0 mg/kg	0 mg/kg
Cassisgetränk		0,6 mg/l	0 mg/l	0 mg/l
Niersteiner Weißwein		268 mg/l*	225 mg/l	256 mg/l
Moscato-Wein		163 mg/l	150 mg/l	163 mg/l
Rotwein		36 mg/l*	38,5 mg/l	31 mg/l
Rotwein		1,3 mg/l	1,8 mg/l	0 mg/l
Birnensaftkonzentrat		998 mg/kg	1000/980 mg/kg	974 mg/kg
Obstwein		88,5 mg/l	97,4 mg/l	92,5 mg/l
Deutscher Weißwein		285 mg/l	332 mg/l	337 mg/l
Süßmost, SO_2 -frei		1,3 mg/l	0 mg/l	0 mg/l
Griechischer Weißwein		278 mg/l		280 mg/l
Griechischer Wein		132 mg/l		127 mg/l
Französischer Rotwein		238 mg/l		244 mg/l
Rosé d'Anjou-Wein		90 mg/l		91 mg/l
Birnensaftkonz. 36° Bé		0 mg/kg		0 mg/kg
Cassissirup		240 mg/l		243 mg/l
Cassis-Saft, geschwefelt		1276 mg/l		1280 mg/l
Wädenswiler Weißwein		230 mg/l		230 mg/l
Apfelsaftkonzentrat		0 mg/kg		0 mg/kg
Direkträgerwein		0 mg/l		0 mg/l
Paprika	7 mg/kg	16 mg/kg	60 mg/kg	8 mg/kg
Rotwein, stark essigstichig	52 mg/l		81 mg/l	49 mg/l
Weinessig	3 mg/l		149 mg/l	4 mg/l
Obstessig	98 mg/l		327 mg/l	97 mg/l

Der obigen Tabelle ist zu entnehmen, daß zwischen der *Diemair*'schen und unserer Methode ziemlich gleichwertige Resultate gefunden werden. Geringfügige Unterschiede sind einerseits auf das Überdestillieren von gewissen Zersetzungsprodukten infolge Anbrennens im Destillationskolben nach *Diemair* bedingt, während die mit * bezeichneten höheren Zahlenwerte infolge starken CO₂-Gehaltes und dadurch bedingten Überschäumens erklärt werden können.

8. Bestimmung der gesamten SO₂ in Getränken mit mehr als 5 g Essigsäure pro Liter (Obst- und Weinessig, Essigkonserven usw.)

Wir haben bereits gezeigt (Abschnitt 5), wie Getränke mit Essigsäuregehalten bis zu 5 g/l unter Verwendung von Methanol absolut einwandfrei bestimmt werden können.

Getränke und Produkte mit hoher Essigsäurekonzentration, wie sie im Falle von Obst- und Weinessigen oder Essigkonserven vorliegen, führen infolge der relativ guten Flüchtigkeit der Essigsäure vielfach zu erhöhten Werten. Wir empfehlen deshalb, die Destillationsvorlage im Falle von Essigprodukten vorerst in gewohnter Weise mit NaOH zu neutralisieren und anschließend eine gewöhnliche Wasserdampfdestillation auszuführen, wobei die im Destillat gefundene überdestillierte flüchtige Säure vom ermittelten Titrationswert in Abzug zu bringen ist. Die nachfolgende Tabelle bestätigt, daß auch bei den erwähnten essigsäurehaltigen Produkten einwandfreie Resultate gefunden werden:

	<i>Obstessig</i>		<i>Weinessig</i>	
	titrimetrisch bestimmt mg/l	gravimetrisch als BaSO ₄ bestimmt mg/l	titrimetrisch bestimmt mg/l	gravimetrisch als BaSO ₄ bestimmt mg/l
Vom Verfasser vorgeschlagenes Verfahren	130	102	10	
abzüglich flüchtige Säure	32	3	6	
Total gefundene SO ₂	<u>98</u>	<u>99</u>	<u>4</u>	3

Versuchsweise haben wir auch die *Paul*'sche Methodik dahin abgeändert, daß nach der Titration der gebildeten Schwefelsäure die flüchtige Säure mittels Wasserdampfdestillation abgetrennt wurde.

Methode <i>Paul</i>	Obstessig mg/l	Weinessig mg/l
Direkt bestimmt	332	230
Abzüglich flüchtige Säure	225	227,5
	<u>107</u>	<u>2,5</u>
BaSO ₄ -Methode	98	3

Wie die vorstehenden Analysenresultate zeigen, lassen sich auch mittels der *Paul*'schen Apparatur exakte SO₂-Bestimmungen vornehmen, sofern die über-

destillierte flüchtige Säure entsprechend berücksichtigt wird. Bei dieser Methodik ist es, im Unterschied zu der von uns empfohlenen, unerlässlich, schon beim Vorliegen von 0,8—1,0 g/l flüchtiger Säure im Getränk an die SO₂-Bestimmungen Wasserdampfdestillationen anschließen zu lassen.

9. Diskussion der Ergebnisse

a) Methode nach Paul

Durch eine Anzahl von Vergleichsanalysen konnten wir zeigen, daß das Paul'sche Verfahren nur dann zu brauchbaren SO₂-Resultaten führt, wenn die zu bestimmenden Getränke *nicht mehr als 0,8 g Essigsäure* pro Liter enthalten.

Bei allen Getränken (inklusive Essigen) mit Gehalten an flüchtiger Säure von über 0,8 g/l ist die überdestillierte flüchtige Säure mittels Wasserdampf abzutrennen und vom Laugeverbrauch in Abzug zu bringen.

b) Methode nach Diemair, Koch und Hess

Diese modifizierte Weinmann'sche Destillationsmethode, bei welcher die SO₂ auf jodometrischem Wege erfaßt wird, führt im allgemeinen zu recht guten Ergebnissen. Als nachteilig erweisen sich allerdings folgende Faktoren:

1. Stark kohlenensäurehaltige Getränke erschweren die Bestimmung, da das in den Destillationskolben einfließende Getränk sehr rasch zu schäumen beginnt und oft in die Vorlage übersteigt (ein Ausschütteln des Getränkes kommt infolge SO₂-Verlustes nicht in Frage).
2. Die Bestimmung setzt ein kräftiges Erwärmen des Kochkolbens voraus, so daß vor allem bei zuckerhaltigen Getränken Kochkrusten entstehen, welche sich nicht nur schlecht entfernen lassen, sondern auch infolge ihrer Zersetzung SO₂-vortäuschende Stoffe abgeben können.
3. Die Methode ist ausschließlich für Flüssigkeiten geeignet, nicht aber für Dörrfrüchte oder pulpige Produkte, da letztere nicht durch den Tropftrichter in den Destillationskolben zugetropft werden können.

c) Vom Verfasser vorgeschlagenes Verfahren

Die in dieser Arbeit zur Ausführung empfohlene Methode zeichnet sich vor allem dadurch aus, daß die gesamte SO₂ in allen süßen und vergorenen Getränken sowie in Konzentraten und Sirupen mit nicht mehr als 5 g Essigsäure pro Liter mit guter Genauigkeit einfach und sicher bestimmt werden kann. Die gefundenen Analysenresultate sind spezifisch und bedürfen keiner umständlichen und zeitraubenden Bestätigung durch ein gravimetrisches Verfahren. Sollten gewisse Schiedsanalysen dennoch eine Erhärtung der Resultate erfordern, so besteht die Möglichkeit, eventuell übertriebene saure Bestandteile mittels Wasserdampfdestillation aus der titrierten Vorlage abzutrennen und entsprechend vom gefundenen SO₂-Gehalt in Abzug zu bringen (wir haben allerdings im Falle von gesunden Getränken bei unseren unzähligen Analysen nicht eine einzige Probe mit vorgetäuschter SO₂ gefunden). Für die SO₂-Bestimmung von Essigen und in Essig eingelegten

Produkten ist eine an die Titration anschließende Wasserdampfdestillation *unerlässlich*. Die vorschriftsgemäß gefundenen Werte sind absolut verlässlich.

Zusammenfassung

Aus der Notwendigkeit heraus, eine einwandfrei funktionierende Bestimmungsmethode für die gesamte schweflige Säure in Getränken und Konzentraten zu besitzen, wurden vorerst die bekannten SO₂-Bestimmungsmethoden einer kritischen Prüfung unterzogen. Infolge der leichten Oxydierbarkeit und des allgemein sehr labilen Zustandes der schwefligen Säure werden die jodometrischen Bestimmungsmethoden fast durchwegs als zu wenig zuverlässig befunden. Bessere Resultate werden mit den alkalimetrischen Methoden erreicht. Mit Hilfe einer modifizierten *Monier-Williams*-Methode konnte ein Verfahren gefunden werden, welches anderen alkalimetrischen Bestimmungen anhaftende Fehler (Empfindlichkeit auf saure flüchtige Bestandteile) ausschließt.

Es wird empfohlen, die Destillation der schwefligen Säure aus einer mit Phosphorsäure angesäuerten methanolischen Lösung vorzunehmen, da bewiesen werden konnte, daß unter den gewählten Bedingungen (inkl. Apparatur) aus den verschiedensten gesunden und kranken Getränken nicht einmal Spuren von SO₂-vortäuschenden Substanzen in die Vorlage übergetrieben werden. Die gefundenen SO₂-Gehalte sind spezifisch und genau. Eine Überprüfung mittels gravimetrischer oder komplexometrischer Methoden erübrigt sich. Zudem sind diese letzteren Verfahren zum Teil umständlich und zum Teil mit einer unterschiedlichen eigenen Fehlerbreite behaftet.

Bei Schiedsanalysen, sowie bei der Untersuchung von Essigen oder essighaltigen Produkten mit mehr als ca. 5 g flüchtiger Säure pro l wird empfohlen, die mit NaOH titrierte Destillationsvorlage nach leichtem Ansäuern einer Wasserdampfdestillation zu unterwerfen, um eventuell überdestillierte saure Anteile abtrennen und beim Ergebnis entsprechend berücksichtigen zu können.

Die beschriebene Methode ist geeignet, die gesamte schweflige Säure in allen süßen und vergorenen Getränken, sowie in Konzentraten und Essigen mit großer Genauigkeit zu bestimmen.

Résumé

Examen critique des diverses méthodes classiques de dosage du SO₂, par suite de la nécessité de mettre au point une méthode satisfaisante de dosage du SO₂ total dans les boissons et les concentrés. En modifiant de manière appropriée la méthode alcalimétrique de *Monier-Williams* une méthode satisfaisante, exempte des erreurs inhérentes aux autres méthodes alcalimétriques, a été mise au point. La méthode recommandée repose sur la distillation du SO₂ en solution méthanolique acidulée à l'acide phosphorique. L'exactitude des résultats est excellente tant pour les boissons sucrées et les boissons fermentées que pour les concentrés et les vinaigres.

Summary

Examination of the various classical methods for the determination of total SO₂ in fruit juices, wines and vinegars. A modification of the alkalimetric method of *Monier-Williams* has been developed and found to give satisfactory and exact values.

Literatur

- 1 Ripper M.: Journ. prakt. Chemie **45**, 428 (1892).
- 2 von Fellenberg Th.: diese Mitt. **41**, 385 (1950).
- 3 Rentschler H.: diese Mitt. **42**, 275 (1951).
- 4 Rothenfusser S.: Z. Lebensmitt. Unters. u. Forschung **58**, 98 (1929).
- 5 Haas: Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II, 1255, Berlin (1935).
- 6 Weinmann W. und Walther L.: Z. Lebensmitt. Unters. u. Forschung **87**, 49 (1944).
- 7 Deibner L. und Bernhard P.: Industr. Agric. Alim. **70**, 1 (1953).
- 8 Diemair W., Koch J. und Hess D.: Z. Analyt. Chemie **178**, 321 (1960).
- 9 Monier-Williams: Rpts. on Public Health and Med., Subject No. 43 (London, Ministry of Health, 1927).
- 10 Paul F.: Mitt. Klosterneuburg IV A, 225 (1954) und VIII A, 21 (1958).
- 11 Kielhöfer E. und Aumann H.: Mitt. Klosterneuburg VII A, 287 (1957).
- 12 Reith J. F. und Willems J. J. L.: Zeitschr. Lebensm. Unters. u. Forsch. **108**, 270 (1958).
- 13 Zonneveld H. und Meyer A.: Zeitschr. Lebensm. Unters. u. Forsch. **111**, 198 (1959).
- 14 Nebring P.: Deutsche Lebensmittel-Rundschau **57**, 145 (1961).
- 15 Heintze K.: Ind. Obst- u. Gemüseverwertg. **45**, 587 (1960).
- 16 Heintze K.: Deutsche Lebensmittelrundschau **57**, 60 (1961).

Bei der Redaktion liegen folgende Arbeiten vor:

Travaux reçus par la rédaction:

H. Aebi, Bern: Unsere Ernährungsgewohnheiten im Wandel der Zeit.

H. Hadorn und *K. Zürcher*, Basel: Formolzahl von Honig. — Gleichzeitige Bestimmung von Formolzahl, pH, freier Säure und Lactongehalt in Honig.

— Ueber Zuckerfütterungshonig.

M. Padmoyo und *E. Baumgartner*, Bern: Die Bromierungsmethode zur Differenzierung der Sorbin- und Benzoesäure auf dem Papierchromatogramm.

Der Nachdruck oder die anderweitige Vervielfältigung von Abhandlungen oder von Teilen derselben, ebenso die Übersetzung in andere Sprachen sind nur mit Genehmigung der Redaktion gestattet.

La réimpression ou toute autre reproduction d'articles ou de parties d'articles, ainsi que la traduction dans d'autres langues, ne sont permises qu'avec l'autorisation formelle de la rédaction.
