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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 23 (1932)

Heft: 1-2

Artikel: Ueber das Verhalten der schwefligen Säure in Obstsäften

Autor: Widmer, A. / Braun, F. / Kalberer, O.E.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983177

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 22.08.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

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*[1]) 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. Anderseits wurden auch Aepfel 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_2. 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_2-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.

[1]) Landwirtschaftliches Jahrbuch der Schweiz, 1914, S. 480—548.

Tabelle I.

Datum der Pressung 1919	Obstsorte und Reifegrad	Einbrand $NaHSO_3$ g/L	Beginn der Gärung	Schweflige Säuren mg/L			NaHSO (rein) mg/L			Oxydations-verlust mg SO_2/L	Einwage berechnet als mg SO_2/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.	Södliapfel, » . . .	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 wässeriger Lösung, welche einen Gehalt von 6,02% SO_2 aufwies. Die Untersuchung bezw. Degustation (Säfte 2,3 und 4) der Proben, die wie üblich unter Gärverschluss lagerten, erfolgte im Februar und März des Jahres 1921. Die Analysenresultate bezw. das Ergebnis der Kostprobe sind aus der nachfolgenden Tabelle 2 zu entnehmen. Die Angaben der Kolonnenköpfe 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_2/L	Sulfatrest in der Asche g K_2SO_4/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
		cm³ SO_2 Lsg.	mg SO_2/L	gesamte	gebundene	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	70,8	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 braunteigen 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[1]) 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.

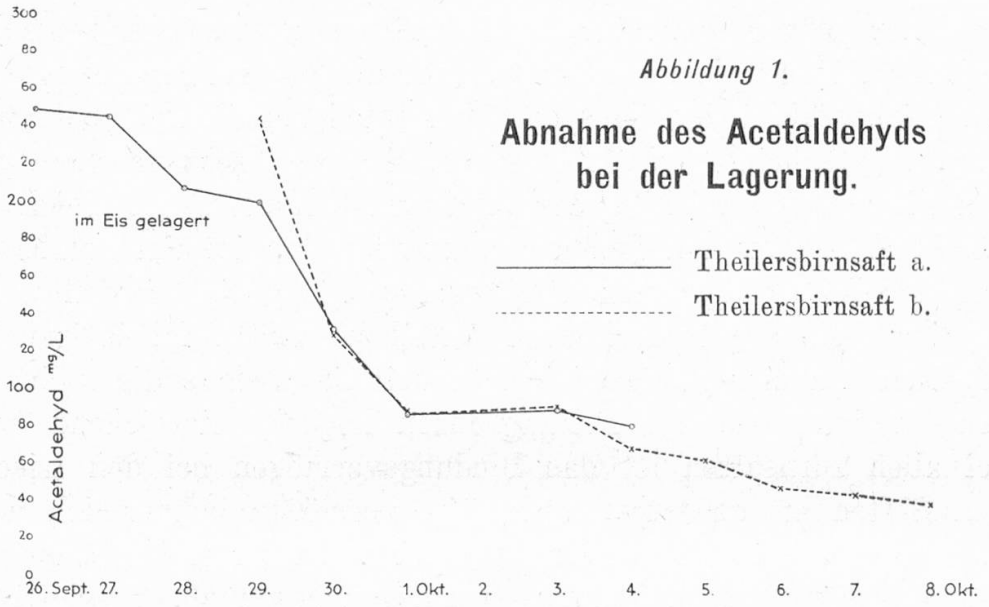
Jeder Obstsaft vermag von der ihm zugesetzten schwefligen Säure einen gewissen Anteil zu binden. Biologisch wirksam ist aber hauptsächlich die freie schweflige Säure. Vorerst handelt es sich darum, festzustellen, wieviel schweflige Säure verschiedene Obstsäfte zu binden vermögen. Es sollte dann weiterhin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

[1]) 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 Natriumbisulfitlösung von bekanntem SO_2-Gehalt zugegeben, und zwar jeweils zu 200 cm³ Saft 50 cm³ Bisulfitlösung. Die Bestimmung der gesamten und der freien SO_2 wurde nach den Vorschriften des Schweizerischen Lebensmittelbuches durch Titration vorgenommen.

Der Gehalt an Acetaldehyd wurde durch Destillation des frischen Saftes ermittelt. 250 cm³ Saft wurden mit Dampf destilliert, bis ein Liter Destillat übergegangen war. Der Kolbeninhalt dampfte dabei auf 100 cm³ ein. In die Vorlage wurde ein bekannter Ueberschuss (20—30 cm³) Bisulfitlösung gegeben. Das Destillat wurde unter Zugabe von 2 cm³ Stärkelösung mit $^1/_{10}$ 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 Bisulfit in mg SO_2 pro Liter und zwar den berechneten und den durch Titration der gesamten SO_2 wirklich gefundenen Zusatz angeben. Die freie schweflige Säure, durch Titration erhalten, ist ebenfalls in mg SO_2 pro Liter in Kolonne 4 ersichtlich. Kolonne 5 gibt die berechnete Menge gebundener SO_2 aus berechnetem Zusatz minus titrierter freier Säure, und die durch Titration der gesamten schwefligen Säure minus freie 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 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 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 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[2]) über das Schicksal der schwefligen Säure in Obstsäften konnten wir zeigen, dass erst bei der Gärung ein gewisser Verlust an SO_2 zu bemerken ist, der darauf zurückzuführen ist, dass das sich entwickelnde Kohlendioxyd SO_2 mitreisst. Die scheinbaren Verluste an 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 H_2SO_4. Im übrigen haftet der 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

[2]) l. c.

Bindungsvermögen für SO_2 und Aldehydgehalt einiger unvergorener und vergorener Obstsäfte.

Datum	Obstsorte und Bemerkungen		SO_2-Gehalt Bisulfitzusatz gesamte mg im L	freie mg im L	gebundene mg im L	Aldehyd der geb. SO_2 entspr. mg im L	Aldehyd der Destillation ermittelt mg im L	SO_2 dem Aldehyd entspr. mg im L	Durch and. Substanzen gebunden. SO_2 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	871	305	210	85	123	182
	»	ber.	1414		543	373			420
3. X.	gärt	gef.	1390	786	604	415	90	131	473
		ber.	1398		612	420			481
4. X.	letzte Probe . .	gef.	1398	752	646	444	81	117	529
		ber.	1402		650	447			533
29. IX.	**Theilersbirnsaft b**	gef.	1349	635	714	490	244	355	359
		ber.	1421		786	540			431
30. IX.	im Labor gestanden	gef.	—	—	—	—	128	—	—
1. X.	Gärbeginn . . .	gef.	1251	687	564	387	86	125	439
		ber.	1414		727	498			602
3. X.	gärt	gef.	1382	746	636	437	91	133	503
		ber.	1396		650	446			517
4. X.	»	gef.	1396	778	618	425	69	101	517
		ber.	1403		625	429			524
5. X.	»	gef.	1372	866	506	348	62	89	417
		ber.	1394		528	363			439
6. X.	»	gef.	1360	948	412	283	47	68	344
		ber.	1362						
7. X.	»	gef.	1393	1038	355	244	43	62	293
		ber.	1408		370	254			308
8. X.	letzte Probe . .	gef.	1340	1010	330	223	39	56	274
	27,8° Oechsle . .	ber.	1352		343	232			287
6. X.	Champagnerbratbirne .		1323	782	541	371	247	359	182
	am 5. X. gekeltert . .		1362		580	398			221
7. X.	» » »	ber.	1348	943	405	278	220	321	84
		gef.	1408		465	319			144
8. X.	» » »	ber.	1338	977	361	248	190	277	184
	31,9° Oechsle . .	gef.	1353		376	258			99
11. X.	Champagnerbratbirne	g.	1255	569	716	492	212	309	407
	teig 34,5° Oechsle	ber.	1473		904	620			595
11. X.	Apfelsaft I. Abt.	gef.	1237	1248	—	—	2	3	—
	51,9° Oechsle . .	ber.	1450		202	139			198

Datum	Obstsorte und Bemerkungen		SO_2-Gehalt Bisulfitzusatz gesamte mg im L	freie mg im L	gebundene mg im L	Aldehyd der geb. SO_2 entspr. mg im L	Aldehyd der Destillation ermittelt mg im L	SO_2 dem Aldehyd entspr. mg im L	Durch and. Substanzen gebunden. SO_2 mg im L
1	2		3	4	5	6	7	8	9
12. X.	Gärbeginn . . .	gef.	1403	1248	155	106	8	11	144
		ber.	1445		197	135			186
13. X.	50,5° Oechsle . .	gef.	1457	1300	157	108	1	1,4	156
		ber.	1431		131	90			130
14. X.		gef.	1378	1319	59	41	3	4	55
		ber.	1435		116	80			112
15. X.	48,5° Oechsle . .	gef.	1388	1308	80	55	14	21	59
		ber.	1449		141	97			120
17. X.	40° Oechsle . . .	gef.	1387	1198	189	130	22	32	157
		ber.	1411		213	146			181
18. X.	35° Oechsle . . .	gef.	1369	1192	177	121	20	30	147
		ber.	1396		204	140			184
19. X.	29,5° Oechsle . .	gef.	1338	1165	173	119	27	37	136
		ber.	1394		229	157			192
20. X.	25° Oechsle . .	gef.	1378	1198	180	124	29	42	138
		ber.	1431		233	166			191
21. X.	19° Oechsle . .	gef.	1403	1246	157	107	31	45	112
		ber.	1463		217	149			172
22. X.	10,5° Oechsle . .	gef.	1421	1142	279	191	34	49	230
		ber.	1456		314	215			265
24. X.	6° Oechsle . . .	gef.	1398	1238	160	110	28	42	118
		ber.	1450		212	145			170
25. X.	4° Oechsle . . .	gef.	1405	1240	165	113	13	19	146
		ber.	1450		210	144			191
11. X.	**Pyramidenbirne** .	gef.	1250	873	377	258	222	322	55
		ber.	1450		577	396			255
12. X.	36° Oechsle . .	gef.	1408	1004	404	277	63	92	312
		ber.	1445		441	307			349
13. X.	35° Oechsle . .	gef.	1414	1080	334	229	37	53	281
		ber.	1431		351	241			298
14. X.	30° Oechsle . .	gef.	1395	1108	287	197	41	60	227
		ber.	1435		327	231			267
15. X.	26° Oechsle . .	gef.	—	—	—	—	58	84	—
		ber.							
17. X.	17,5° Oechsle . .	gef.	1378	971	407	280	44	64	343
		ber.	1411		440	320			376
18. X.	15° Oechsle . .	gef.	1408	1027	381	262	46	66	315
		ber.	1396		369	253			303
19. X.		gef.	1347	1002	345	237	36	52	293
		ber.	1394		392	269			340
20. X.	10° Oechsle . .	gef.	1389	1007	382	262	58	84	298
		ber.	1431		424	291			340
21. X.	7,5° Oechsle . .	gef.	1412	1087	325	223	74	108	217
		ber.	1463		376	258			268
11. X.	**Kalchbühler** . . .	gef.	1090	789	301	207	231	336	—
	selbst gekelt . .	ber.	1450		661	454			325

Datum	Obstsorte und Bemerkungen		SO_2-Gehalt Bisulfitzusatz gesamte mg im L	freie mg im L	gebundene mg im L	Aldehyd der geb. SO_2 entspr. mg im L	Aldehyd der Destillation ermittelt mg im L	SO_2 dem Aldehyd entspr. mg im L	Durch and. Substanzen gebunden. SO_2 mg im L
1	2		3	4	5	6	7	8	9
12. X.	57,5° Oechsle . .	gef.	1408	979	429	295	149	217	212
		ber.	1445		466	321			249
13. X.	55° Oechsle . .	gef.	1485	1094	391	269	78	113	278
		ber.	1431		337	231			224
14. X.	49,5° Oechsle . .	gef.	1462	1071	391	269	38	55	336
		ber.	1435		364	250			309
15. X.	43,5° Oechsle . .	gef.	1470	1018	452	310	42	61	391
		ber.	1449		431	296			370
17. X.	32° Oechsle . .	gef.	1430	1038	392	269	31	45	347
		ber.	1411		373	256			328
18. X.	28° Oechsle . .	gef.	1488	1137	351	241	29	42	309
		ber.	1396		259	178			217
19. X.	23° Oechsle . .	gef.	1415	1026	389	267	20	29	360
		ber.	1394		368	253			339
20. X.	20° Oechsle . .	gef.	1463	1027	436	300	26	38	498
		ber.	1431		404	277			366
21. X.	15° Oechsle . .	gef.	1483	1058	425	292	35	49	376
		ber.	1463		405	278			355
12. X.	**Fischbächler** . .	gef.	1395	832	563	387	204	296	267
	52,3° Oechsle . .	ber.	1445		613	421			317
13. X.	51° Oechsle . .	gef.	1412	989	423	291	73	106	317
		ber.	1431		442	304			336
14. X.	49° Oechsle . .	gef.	1403	1031	372	255	44	64	308
		ber.	1435		201	275			337
15. X.	47° Oechsle . .	gef.	1402	1000	402	276	35	50	352
		ber.	1449		449	308			399
17. X.	39,5° Oechsle . .	gef.	1370	917	453	311	58	84	369
		ber.	1411		494	359			410
18. X.	37° Oechsle . .	gef.	1370	1025	345	237	70	102	243
		ber.	1396		371	255			269
19. X.	33° Oechsle . .	gef.	1370	1070	300	206	52	76	224
		ber.	1394		324	222			248
20. X.	30° Oechsle . .	gef.	1385	1078	307	211	63	92	215
		ber.	1431		353	242			261
21. X.	25° Oechsle .	gef.	1442	1091	351	241	58	84	267
		ber.	1463		372	255			288
14. X.	**Kalchbühlersaft** .	gef.	1369		632	433			128
	Schellenberg			737			347	504	
	58,8° Oechsle . .	ber.	1435		698	478			194
15. X.	56,5° Oechsle . .	gef.	1392	989	403	277	112	163	240
		ber.	1449		460	316			297
17. X.		gef.	1370	930	440	302	84	122	318
		ber.	1411		481	330			359

Datum	Obstsorte und Bemerkungen		SO_2-Gehalt Bisulfitzusatz gesamte mg im L	freie mg im L	gebundene mg im L	Aldehyd der geb. SO_2 entspr. mg im L	Aldehyd der Destillation ermittelt mg im L	SO_2 dem Aldehyd entspr. mg im L	Durch and. Substanzen gebunden. SO_2 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.	**Reinholzbirnen - Scheidsaft,** teig . . .	gef.	1374	644	730	502	295	429	301
	gelagert, Stalder .	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.	**Reinholzbirnen-Scheidsaft**	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 Glyzerin 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‰) 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 äussern 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 verlangsam 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[3]) 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_2-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_2 zu binden vermögen, können Säfte aus teigen Birnen, besonders Theilersbirnensäfte, ausserordentlich grosse Mengen (verglichen mit den kellertechnisch üblichen Gaben) SO_2 binden. Säfte mit sehr hohem Bindungsvermögen enthalten in der Regel viel

[3]) 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.

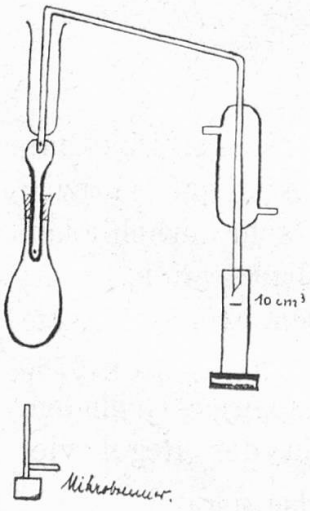
Für die Praxis ergeben sich aus diesen Versuchen einige wichtige Folgerungen:

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 cm³ bringt man die erforderliche Menge Branntwein bezw. Destillat ($\frac{300}{a}$ cm³, 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 Phenolphtalein. Hierauf fügt man 0,2 cm³ N-Silbernitrat, 0,1 cm³ Kalilauge und 5 bis 6 cm³ Wasser zu. Nach Beigabe eines Stückchens Bimstein verbindet man das Kölbchen mit beistehend skizziertem Apparat, der eine Kombination von Rückflusskühler mit Destillationskühler darstellt (zu beziehen von der Firma Auer & Co., Zürich). Das seitliche Röhrchen des Rückflusskühlers trägt ein Stück Gummischlauch mit Quetschhahn. Nachdem der