

BF - ODD. ZA AGRONOMIJO

BFAGR

S
381



300000787

COBISS •

INSTITUT ZA AGRONOMIJO

Phonograph

Podaril!!
g. Dominiko, prav natif
iz Jovice! Die Feb. 15. 1906. 27.

Görzer Prünellenindustrie

mit besonderer Rücksichtnahme auf das

„Schwefeln“ des Obstes.

Fr. Caple
Von

A. Devarda,

Adjunkt der k. k. landwirtschaftlich-chemischen Versuchsstation in Görz.



A 381



D 487/1080

Inhalt.

	Seite
I. Einleitung. Die Zwetschenkultur	1
II. Bereitungsweise der Prünellen	5
III. Beschaffenheit und Zusammensetzung der Görzer Prünellen	7
IV. Verwertung der Nebenprodukte	10
V. Rentabilität der Prünellenerzeugung	10
VI. Vorzüge und Mängel der Görzer Prünellenindustrie	12
1. Qualität und Reifegrad des Obstes für die Prünellenerzeugung	13
2. Das eigentliche Trockenverfahren	15
3. Das Schwefeln des Obstes	19
a) Zweck und Vorteile des Verfahrens	19
b) Einfluß des Schwefelns und Trocknens auf den Gehalt der Prünellen an schwefliger Säure	23
4. Einfluß des Lagerns und Alterns auf den Schwefligsäuregehalt der Prünellen	34
5. Der Schwefelsäuregehalt der Prünellen	38
VII. Vorkehrungen, um das künstliche Trocknen der Prünellen bewerk- stelligen zu können	40
VIII. Die organisch gebundene schweflige Säure in den Prünellen	41
1. Einleitung	41
2. Die jodometrische Titriermethode zur Bestimmung der freien und organisch gebundenen schwefligen Säure in den Prünellen- auszügen	47
3. Das chemische Verhalten der in den Prünellen vorhandenen schwefligen Säure in wässrigen Auszügen und in den Prünellen selbst	64
4. Einfluß der Bereitungsweise, Aufbewahrung und küchenmäßigen Zubereitung der Prünellen auf den Gehalt an schwefliger Säure, beziehungsweise an organisch gebundener schwefliger Säure	102
IX. Das Schwefeln der Prünellen vom sanitätspolizeilichen Standpunkte und im Lichte der Nahrungsmittelkontrolle beurteilt	108
X. Untersuchung und Beurteilung der Prünellen	128
Anhang. — Tabellen I bis XII.	

Die Görzer Prünellenindustrie mit besonderer Rücksichtnahme auf das „Schwefeln“ des Obstes.

Von A. Devarda

Adjunkt der k. k. landwirtschaftlich-chemischen Versuchsstation in Görz.

I. Einleitung.

Das Görzer Gebiet mit seinen günstigen, klimatischen und Bodenverhältnissen eignet sich ganz besonders für die Obstkultur, welche sich durch die Bemühungen der Landwirtschaftsgesellschaft in Görz und der dortigen Handelskammer auch tatsächlich von Jahr zu Jahr entwickelt und für das Land von großer ökonomischer Bedeutung ist.

Besonders mit frühreifendem Obste, welches hauptsächlich das Hügelland produziert, wird ein großer Export betrieben, da dasselbe im Auslande sehr gesucht und gut bezahlt wird.

Hingegen wurde für die Konservierung des Obstes durch Verarbeitung desselben, was bei einem rationellen landwirtschaftlichen Betriebe mit der Produktion Hand in Hand gehen und auch zu ihrer Rückdeckung dienen sollte, bis heute verhältnismäßig wenig getan, denn nur geringe Mengen der großen Produktion werden jährlich zu Dörr- und kandiertem Obste verarbeitet.

Nur in der Umgebung von Görz, in dem nahegelegenen Isonzo- und Wippachtale, besonders aber im obstreichen Collio, blüht seit mehr als einem Jahrhundert eine wichtige Hausindustrie, welche sich mit der Prünellenerzeugung beschäftigt.

Den Traditionen nach soll diese Industrie noch von den Franzosen eingeführt worden sein und seit jener Zeit wurde sie in den gleichen primitiven Verhältnissen weiter betrieben und belassen.

Je nach dem Ausfalle der Zwetschenernte, welche stets großen Schwankungen ausgesetzt ist, sowie der mehr minder günstigen Marktpreise, wird jährlich ein großer Teil der Produktion zu Prünellen verarbeitet und unter der beliebten Marke „Görzer Prünellen“, „Amoli Goriziani“ nach den nördlichen Provinzen, größtenteils jedoch nach Deutschland und Rußland verkauft.

In früheren Jahren wurde mit Görzer Prünellen auch ein großer Export über Triest und Hamburg nach Nordamerika betrieben, bis durch die gewaltigen Fortschritte der kalifornischen Dörrobstindustrie dieses günstige Absatzgebiet beinahe ganz verloren ging.

Den Ausweisen der letzten 10 Jahre zufolge wurden jährlich durchschnittlich 60.000 bis 70.000 *q* frisches Obst dieser Industrie zugeführt, welche mehr als 2000 Familien beschäftigt, und obzwar nur durch einen Monat hindurch betrieben, eine jährliche Produktion von ungefähr 10.000 *q*¹⁾ getrocknetem Obst im Werte von 1.000.000 *K* aufweist.

Die Zwetschenkultur. Die hier kultivierte Zwetschensorte, welche zur Prünellenbereitung verwendet wird, ist die gewöhnliche Hauszwetsche, „Susini“ genannt, welche überall, in Gärten, sowie längs den Straßen und sonstigen minder fruchtbaren Böden gut fortkommt und je nach der Lage und den Witterungsverhältnissen von Mitte August bis Mitte September zur Reife gelangt. Diese Zwetschensorte ist sehr zuckerreich und eignet sich ganz gut zur Prünellenbereitung, obgleich nicht zu leugnen ist, daß mit Rücksicht auf die günstigen klimatischen und Bodenverhältnisse des Landes, welche sich besonders für die Kultur von frühreifendem Obst, in erster Linie edlem Tafelobst, eignet, die Einführung anderer, früher reifender, auch zur Dörrobstbereitung geeigneter Zwetschensorten angestrebt werden sollte, um die viel kräftigere Augustsonne zum Trocknen des Obstes besser auszunutzen.

Besonders das Hügelland und das Isonzotal würden sich für die Zwetschenkultur ganz besonders eignen, wo diese unbeschadet der anderen Kulturen, ohne viel Mühe um Bedeutendes

¹⁾ Im Jahre 1902, welches eine außerordentlich günstige Ernte ergab, stieg die Prünellenproduktion auf zirka 12.000 *q*, im folgenden Jahre hingegen war eine Mißernte zu verzeichnen, so daß beinahe ausschließlich importierte Ware verarbeitet wurde.

erweitert werden könnte und würde es den Landwirten sicher nicht schwer fallen, für die erhöhte Produktion, sei es als frisches oder als Dörrobst, einen lohnenden und sicheren Absatz zu finden. Aber durch eine Erweiterung der Zwetschenkultur allein wäre den Bedürfnissen der Prünellenindustrie noch nicht genügend Rechnung getragen und für ihre weitere Entwicklung nicht genügend gesorgt, da nicht nur auf eine vermehrte, sondern auch für eine wenigstens jahraus jahrein gesicherte Obstproduktion gedacht werden muß, damit diese Industrie den kommerziellen Anforderungen des Weltmarktes immer nachkommen und die bereits einmal erworbenen Absatzgebiete gegen die gewaltige überseeische Konkurrenz behaupten könne.

Es kommt nicht selten vor, daß die Prünellenindustrie infolge einer gänzlichen Mißernte lahmgelegt wird und gezwungen ist, um ihren Verpflichtungen halbwegs nachzukommen, minderwertiges Obst zu importieren und zu verarbeiten, welches nicht nur eine Verteuerung der Produktion zur Folge hat, sondern wegen der Minderwertigkeit der Ware auch den Handelsruf der Görzer Prünellen schädigt.

Die bis jetzt im Lande beobachteten oft und periodisch wiederkehrenden Mißernten der Zwetschen deuten hauptsächlich auf eine ungenügende Ernährung der Obstbäume hin, welche in ungedüngten und minderwertigen Böden aufgezogen, nach einem reichlichen Erntejahr einige Jahre der Erholung bedürfen, um wieder ertragsfähig zu werden.

Aus den nachfolgenden Tabellen über die Zusammensetzung der hier kultivierten Zwetschen und deren Asche läßt sich die Menge der Nährstoffe, welche der Zwetschenbaum zum Fruchtansatz bedarf, leicht berechnen.

Durch 100 kg frisches Obst wird dem Boden ungefähr

148 g Stickstoff,
44 g Phosphorsäure,
243 g Kali

entzogen, welche Menge an Nährstoffen nur für den Fruchtansatz allein dem Boden nach der Ernte wieder zugeführt werden muß. Nimmt man nun als normalen Durchschnittsertrag eines Zwetschenbaumes 80 kg, so würde sich empfehlen, für den humusarmen trockenen Boden des Hügellandes die Bäume jedes zweite Jahr mit je 1 g Stalldünger zu düngen.

Das durchschnittliche Gewicht der hier kultivierten Zwetschen beträgt 16 bis 17 g¹⁾ und dieselben sind folgendermaßen zusammengesetzt:

Schale	13·4 ⁰ / ₀
Fruchtfleisch	82·0 ⁰ / ₀
Kerne	4·6 ⁰ / ₀
	100·0 ⁰ / ₀

Die chemische Untersuchung eines Musters gesunder, schöner, jedoch nicht ganz hochreifer Zwetschen ergab folgende Zusammensetzung:

	Fruchtfleisch		Schale		Kerne	
	frisch	trocken	frisch	trocken	frisch	trocken
P r o z e n t						
Wasser	83·75	—	78·90	—	17·60	—
Stickstoffsubstanz (N×6·25)	0·66	4·05	0·92	4·37	5·83	7·08
Rohfett	0·09	0·58	0·54	2·58	8·62	10·50
Fruchtzucker (als Invertzucker)	6·90	42·46	6·35	30·10	—	—
Rohrzucker	2·56	16·75	als Invertz.	—	—	—
Freie Säure als Aepfelsäure	0·56	3·45	0·64	3·01	—	—
Sonstige N-freie Stoffe	4·79	28·47	10·84	51·32	28·33	34·33
Holzfaser	0·25	1·55	1·33	6·32	38·58	46·82
Asche	0·44	2·69	0·48	2·30	1·04	1·27

Die prozentische Zusammensetzung der Reinasche ist folgende:

	Fruchtfleisch	Schale	Kerne
	P r o z e n t		
Reinasche	0·34	0·41	0·94
Eisenoxyd und Tonerde	0·41	0·62	0·42
Calciumoxyd	6·66	15·02	26·18
Magnesiumoxyd	3·83	6·47	8·84
Kaliumoxyd	71·15	57·75	30·09
Natriumoxyd	1·53	2·34	1·72
Phosphorsäure	9·65	12·15	23·67
Schwefelsäure ²⁾	5·29	4·31	8·24
Kieselsäure	0·75	0·80	0·25
Chlor	0·60	0·54	0·66

¹⁾ Auf 1 kg gehen 60 bis 70 Stück Zwetschen.

²⁾ Da die Einäscherung der Substanz direkte über einer Gasflamme erfolgte, so entsprechen die gefundenen Schwefelsäuremengen nicht dem tatsäch-

Der Marktpreis für gute, gesunde Zwetschen variiert natürlich, je nach Ausfall der Ernte, nach der Qualität der Frucht und je nach der jeweiligen Nachfrage für den Export. Im Jahre 1902, in welchem die Ernte qualitativ und quantitativ sehr günstig war, betrug derselbe 6 bis 10 K pro 1 q. Im Jahre 1903 hingegen zahlte man für importierte Zwetschen 14 bis 15 K pro 1 q, während für den Konsum als frisches Obst der Marktpreis sogar 20 bis 27 K pro 1 q betrug.

II. Bereitungsweise der Prünellen.

Abgesehen von einigen kleinen Unternehmungen, wird die Prünellenindustrie als Hausindustrie von den Kleinproduzenten betrieben; die Bauern pflegen nämlich, wenn sie für das frische Obst keinen genügend lohnenden Absatz finden, ihre Zwetschenernte im Hause selbst zu verarbeiten, was meistens die Frauen und Mädchen, als billige Arbeitskräfte, besorgen. Das Obst wird in nicht ganz reifem Zustande eingeerntet, wenn das Obstfleisch noch eine gewisse Konstistenz besitzt und die Frucht sich gut schälen läßt, jedoch schon so weit reif ist, daß sie sich leicht vom Kerne löst.

Gleich nach der Ernte werden die gut ausgebildeten, gesunden Zwetschen mit der Hand geschält, wozu man sich eines eigens dazu bestimmten, sichelartigen Messers bedient.¹⁾

Die Durchschnittsleistung einer Arbeiterin rechnet man auf 60 bis 70 kg täglich, doch bringt es eine geübte Arbeiterin auch auf 80 bis 90 kg pro Tag, allerdings bei 15- bis 16stündiger Arbeitszeit.

Das geschälte Obst wird nebeneinander auf Horden gelegt und sogleich einer starken Schwefelung ausgesetzt. Die Horden bestehen aus starken Holzrahmen mit Querstäben und haben eine Fassungsfläche bis zur Aufnahme von $\frac{1}{2}$ q Zwetschen.

Zum Schwefeln des Obstes bedient man sich jetzt fast allgemein einer großen Holzkiste mit gut verschließbarem Deckel, welcher beim Einlegen der Horden mit den Früchten auf- und zugeschlossen wird. Im Inneren des Kastens sind an den Seiten-

lichen Gehalte des Obstes an Schwefelsäure, welcher in allen Fällen ein bedeutend niedriger ist, wie z. B. im Fruchtfleische der Zwetschen, wo dieser Gehalt bloß 1.2 bis 1.5% der Asche ausmacht.

1) Diese kleinen Messer werden in Kormons meistens aus ausgemusterten Sensen angefertigt und um den Preis von 8 h pro Stück verkauft.

wänden eine entsprechende Anzahl von Seitenleisten angebracht, welche zum Auflegen der Horden dienen.

Im Boden der Kiste befindet sich eine kleine, mit einem Schieber verschließbare Oeffnung, durch welche der auf glühende Kohle geschüttete Schwefel, gewöhnlich auf einem Dachziegel, oder sonst in einem Gefäß hineingeschoben wird.

Man verwendet hiezu den aus Italien in den Handel kommenden, gut gereinigten Schwefel, welcher nur eine kaum in Betracht kommende Menge Arsen enthält.

Zu je einer Operation verwendet man gewöhnlich zur Bereitung von 1 *q* Prünellen ungefähr 1 bis 1.5 *kg* Schwefel und auch mehr.

Nach 2 bis 3 Stunden werden die Horden herausgenommen und das Obst an der Sonne getrocknet. Durch diese lange andauernde Schwefelung des Obstes wird dasselbe nicht nur stark gebleicht, sondern auch mürbe gemacht, so daß es schon während dieses Prozesses manchmal einen Teil seines Wassers abgibt.

Nach 2 bis 3 Tagen sind die Zwetschen bei günstiger Witterung soweit getrocknet, daß sie mittels eines sanften Druckes mit der Hand entkernt und flachgedrückt werden können. Nachher wird das Obst manchmal noch einmal geschwefelt, weitere 1 bis 2 Tage an der Sonne, im letzten Stadium aber im Schatten getrocknet, damit die Frucht nicht zu sperr werde, sondern mürbe und geschmeidig bleibt.

Um schöne, gleichmäßig große Prünellen zu erhalten, pflegt man gewöhnlich bei dem Plattdrücken der Früchte 2, auch 3 kleinere Zwetschen in einem zu formen.

So einfach und schnell das Trocknen des Obstes bei günstiger Witterung vonstatten geht, so schwer geschieht dies bei Regenwetter, besonders wenn der oft lange andauernde Südwind, der feuchte Scirocco, die Oberhand gewinnt, da in diesem Falle die Bauern, welche nicht über luftige, heizbare Lokale verfügen, gezwungen sind, das Obst mehrere Tage hindurch unter ungünstigen Raumverhältnissen zu trocknen und um es vor Fäulnis zu bewahren, wiederholt zu schwefeln. Diese Erzeugnisse sind selbstverständlich in der Qualität viel minderwertiger und trotz ihres viel höheren Gehaltes an schwefliger Säure weniger haltbar als sonst.

Die fertigen Prünellen werden am Görzer Platze von den Exporteuren angekauft und in Magazinen in großen Haufen aufbewahrt.

Je nach den Anforderungen der verschiedenen ausländischen Märkte wird die Ware dann sortiert, in Holzkisten verschiedener Größe von $\frac{1}{4}$ bis 25 kg, meistens aber zu $12\frac{1}{2}$ kg verpackt und versendet.

In obstarmen Jahren, wenn die Marktpreise für Rohobst günstig sind, ziehen viele Produzenten vor, das frische Obst direkt zu verkaufen und wird dafür zur Prünellenbereitung Obst aus Krain und sogar aus Kroatien bezogen.¹⁾

Dieses Obst, welches an und für sich in der Qualität schon minderwertiger als das Görzer Obst ist, wird im unreifen Zustande gepflückt, um den oft tagelangen Transport per Achse auszuhalten und kann infolgedessen in keinem Falle ein gutes und konservierbares Dörrobst geben.

Der Marktpreis für gute Prünellen variiert von Jahr zu Jahr außerordentlich je nach der Jahresproduktion selbst und je nach der Nachfrage, so daß in früheren Jahren Preise von 56 bis 90, 96, 124, sogar bis 160 K pro 1 q erreicht wurden. Im Jahre 1902 schwankten die Marktpreise infolge der außergewöhnlich großen Produktion und der regen Nachfrage von 64 bis 70 K, durchschnittlich wurden 66 K pro 1 q erreicht.

Am Ende der Kampagne stieg der Preis allerdings bis auf 80, sogar auf 92 K pro 1 q, was durch eine spätere große Nachfrage hervorgerufen wurde.

Im vergangenen Jahre hingegen wurden für die meist aus den Nachbarländern importierten Waren Durchschnittspreise von 114 bis 120 K pro 1 q gezahlt.

III. Beschaffenheit und Zusammensetzung der Görzer Prünellen.

Obwohl das von den Bauern angewendete Trockenverfahren sehr primitiv ist, erzielen dieselben doch bei günstiger Witterung, bei Verarbeitung der eigenen Produktion, und wenn sie dem Trocknen des Obstes besondere Sorgfalt angedeihen lassen, ein vorzügliches, zartes, wohlschmeckendes, getrocknetes Obst, welches sich lange hinaus konservieren läßt und als solches sowohl im In- als auch im Auslande sehr gesucht und gut gezahlt wird.

¹⁾ Es kommt auch vor, daß in solchen Jahren ganze Familien nach Krain und Kroatien ziehen, um dort an Ort und Stelle die Prünellen zu bereiten.

Gut bereitete Prünellen sind gleichmäßig licht bis bräunlich-gelb gefärbt, weich und saftig im Fleische, mit einem feinen Fruchtgeruch, schmecken angenehm säuerlich, süßlich und kochen sich sehr leicht.

Wenn die Prünellen gut getrocknet sind, dürfen dieselben, wenn man eine Handvoll zusammenballt, nicht aneinander haften bleiben, keine Feuchtigkeit in der Hand hinterlassen und nicht nach schwefliger Säure riechen.

In trockenen Räumen aufbewahrt, verlieren die Prünellen gewöhnlich noch immer etwas Wasser und allmählich bedecken sich dieselben mit einem weißen mehligen bis fein kristallinen Zuckerüberzug, ähnlich wie es bei kandiertem Obste der Fall ist. Ebenso tritt ein eigenartiges feines Aroma immer mehr und mehr hervor. Auch nimmt das Obst durch das Altern allmählich eine dunklere Farbe an.

Gut getrocknete Prünellen sind wegen ihrem verhältnismäßig noch hohen Wassergehalt natürlich nicht so hygroskopisch, als z. B. gedörrte Apfelfringe, wie aus folgenden Versuchen zu ersehen ist, weshalb für ihre Verpackung, Versendung und Aufbewahrung nicht so viele Kautelen erforderlich sind, wie bei der letzterwähnten Sorte von Dörrobst.

Jedenfalls ist es unumgänglich notwendig, auch die Prünellen nur in trockenen, gut ventilierbaren Räumen aufzubewahren und sie, wenn genügend getrocknet, womöglich gut zusammengepreßt, in Kisten zu konservieren.¹⁾

In luftigen, trockenen Räumen offen aufbewahrt, geben die Prünellen bei anhaltend trockener Witterung, je nach dem Feuchtigkeitsgrade der Luft und dem Trockenzustande der Frucht, fortwährend mehr oder weniger von ihrem Wasser ab. Dagegen bei anhaltend feuchter Sciroccowitterung ließ sich bei feingeschnittenen, in einem offenen Gefäße aufbewahrten Prünellen eine Wasseraufnahme konstatieren bis zu einem Wassergehalt von ungefähr 29⁰/₀.

1) Vom Aufstapeln der frischen Prünellen zu großen Haufen, wie dies meistens vor der Sortierung in den Magazinen geschieht, ist entschieden abzuraten, da unter solchen Umständen das Obst infolge des eigenen Druckes bedeutende Mengen von Fruchtsaft, beziehungsweise Zucker verliert.

Versuche über hygroskopische Eigenschaften der Prünellen ausgeführt in den Jahren 1902/03.

Prünellen fein geschnitten in einem offenen Gefäße aufbewahrt		A. Bei trockener Witterung vom		B. Bei anhaltender nasser Witterung vom			C. Bei trockener Witterung vom
	Ursprünglicher Wassergehalt am 27./12.	27./11. bis 4./12.	4./12. bis 16./12.	24./12. bis 2./1.	2./1. bis 10./1.	10./1. bis 13./1.	13./1. bis 17./1.
		Wassergehalt in %					
		am 4./12.	am 16./12.	am 2./1.	am 10./1.	am 13./1.	am 17./1.
Muster 1, } geschwefelt }	31.1	25.8 (— 5.3)	23.8 (— 2.0)	27.3 (+ 3.5)	27.5 (+ 0.2)	28.8 (+ 1.3)	26.8 (— 2.0)
Muster 2, } geschwefelt }	31.2	—	22.8 (— 8.4)	25.6 (+ 2.8)	25.7 (+ 0.1)	26.9 (+ 1.2)	25.4 (— 1.5)
Muster 3, } nicht geschw. }	26.4	—	—	26.1 (— 0.3)	27.6 (+ 1.5)	28.8 (+ 1.2)	27.0 (— 1.8)
Gedörrte } Apfelschnitte }	13.4	29.2 (+ 15.8)	—	—	—	—	—

Demzufolge wäre es auch mit Rücksicht auf die hygroskopischen Eigenschaften der Prünellen empfehlenswert, dieselben soweit zu trocknen, daß deren Wassergehalt nicht mehr als 28 bis 30% beträgt, damit die Ware beim Lagern nicht allzugroßen Gewichtsschwankungen unterliegt.

Zwei Prünellenmuster verschiedener Provenienz, jedoch beide von der Ernte 1902, ergaben bei der Untersuchung folgende Zusammensetzung:

	Prünellen in St. Florian bereitet		Prünellen in der Umge- bung von Görz bereitet	
	frisch	in der Trocken- substanz	frisch	in der Trocken- substanz
	Prozent		Prozent	
Wasser	28.60	—	31.20	—
Stickstoffsubstanz ($N \times 6.25$) . . .	1.97	2.76	1.51	2.20
Rohfett	0.49	0.69	0.49	0.71
Zucker (als Invertzucker)	45.21	63.33	43.49	63.21
Rohrzucker	—	—	—	—
Freie Säure als Apfelsäure	3.87	5.44	2.68	3.89
Sonstige N-freie Stoffe	16.92	23.66	17.18	24.96
Holzfasern	0.88	1.23	1.52	2.22
Asche	2.06	2.89	1.93	2.81

IV. Verwertung der Nebenprodukte.

Bei der Prünellenerzeugung erhält man als Abfallprodukt erstens die Zwetschenschalen — wozu auch das ausgeschiedene faule Obst getan wird — und zweitens die Kerne, welche Produkte von den Produzenten verkauft werden, um zur Deckung eines Teiles der Produktionsauslagen — wie Anschaffung von Schwefel und Brennmaterial — zu dienen.

Die Schalen werden in großen Bottichen gesammelt und zur Obstbranntweinbereitung verwendet. Der Preis hiefür beträgt zirka 4 *K* pro 1 *q*.

Der Zuckergehalt der Abfallschalen stellt sich natürlich noch höher als der in der Tabelle „Schalenanalyse“ angeführte, da bei den Abfallschalen mehr Fruchtfleisch und Abfallobst vorhanden ist.

Ein solches Muster ergab bei einem Wassergehalte von 79·9% einen Gesamtzuckergehalt (Invertzucker) von 6·89%.

Aus 1 *hl* Abfallschalen gewinnt man in den kleinen Tresterbrennereien gewöhnlich 7 bis 8 *l* 45 bis 50%igen Branntwein, während aus 1 *hl* frischen Zwetschen durchschnittlich 10 *l* Branntwein gewonnen werden.

Die Kerne hingegen werden von den Händlern um den Preis von zirka 2 *K* pro 1 *q* gekauft und an Kaffeesurrogatfabriken wieder verkauft.

Zwei im großen ausgeführte Versuche ergaben, daß in der Praxis bei der Verarbeitung der Zwetschen

an Schalen und Abfallobst 17 bis 18%

an Kernen 4·5 bis 5%

als Nebenprodukt erhalten wird.

V. Rentabilität der Prünellenerzeugung.

Je nach der Qualität, dem Produktionsort und dem Reifegrade des Obstes, sowie nach dem Trockenzustande der erzeugten Prünellen sind zur Bereitung von 1 *q* Prünellen 5 bis 7 *q* frische Zwetschen erforderlich. Im Durchschnitte kann man jedoch annehmen, daß 6 *q* frisches Obst 1 *q* Prünellen geben.

Für die weitere Berechnung kann man den Preis der Zwetschen — welche zur Prünellenerzeugung verwendet werden

— im Durchschnitte mit 6 *K* ansetzen, während für die Prünellen, bei Annahme einer günstigen Ernte wie im Jahre 1902, der Marktpreis von 66 *K* angenommen werden kann.

Folgende Berechnung gibt nun eine Uebersicht, wie sich die Einnahmen und Ausgaben bei der Prünellenindustrie gestalten.

Erzeugungskosten für 1 *q* Prünellen.

Ausgaben:

a) Für 6 <i>q</i> frische, nicht sortierte Zwetschen à 6 <i>K</i>	36 <i>K</i> — <i>h</i>
b) Für Schälen der Zwetschen, was im Akkord gewöhnlich mit 2 <i>K</i> pro 1 <i>q</i> gezahlt wird, wobei meistens auch das Entkernen des Obstes mit inbegriffen ist	12 <i>K</i> — <i>h</i>
c) Für Anschaffung von Schwefel, Brennmaterial und sonstigen Mani- pulations- und Transportspesen	8 <i>K</i> — <i>h</i>
Summa	56 <i>K</i> — <i>h</i>

Einnahmen:

Ertrag für 1 <i>q</i> Prünellen	66 <i>K</i> — <i>h</i>
Für 17 <i>kg</i> Schalen und Abfallobst, 4 <i>K</i> pro 1 <i>q</i>	— <i>K</i> 68 <i>h</i>
Für 4.5 <i>kg</i> Kerne, 2 <i>K</i> pro 1 <i>q</i>	— <i>K</i> 09 <i>h</i>
Summa	66 <i>K</i> 77 <i>h</i>

Daher beträgt der Reinertrag pro 1 *q* Prünellen 10 bis 11 *K*.

Wenn man jedoch bedenkt, daß alle zur Prünellenerzeugung erforderlichen Arbeiten meistens von den Familienmitgliedern selbst besorgt werden, sowie daß der Marktpreis für Prünellen meistens ein höherer als der angeführte ist, so stellt sich für den Kleinproduzenten die Nettoeinnahme selbstverständlich noch viel günstiger, als nach dieser Berechnung. Ferner läßt sich aus der Berechnung ersehen, daß die Verarbeitung der Prünellen nur dann wirklich lohnend ist, wenn der Marktpreis der frischen Zwetschen nicht über 6 bis 7 *K* pro 1 *q* steigt, widrigenfalls die Produzenten durch den direkten Obstverkauf besser auf ihre Rechnung kommen würden.

Nachdem sich jedoch die Obstproduktion im Lande von Jahr zu Jahr steigert und die Landwirte endlich auch zur Ueberzeugung gelangen werden, daß die rationelle Düngung der Obstbäume ebenso rentabel und unerläßlich ist, wie die Düngung aller anderen Kulturen, so ist es als sicher anzunehmen, daß sich auch für die Prünellenindustrie immer ein reichliches und billiges Material zur Verarbeitung finden wird, welcher Umstand für die Obstzüchter und besonders für die

kleinen Landwirte des Collios und der Umgebung von Görz von großer Wichtigkeit ist, da denselben durch die Prünellenindustrie ein bedeutender materieller Gewinn erwächst.

VI. Vorzüge und Mängel der Görzer Prünellenindustrie.

Aus der vorhergegangenen kurzen Schilderung über den heutigen Stand der Prünellenindustrie läßt sich deutlich ersehen, wie diese bescheidene Hausindustrie, welche weder in technischer noch in kommerzieller Richtung einen Fortschritt aufzuweisen hat, dennoch ein Jahrhundert hindurch bestehen konnte, ja sogar mit dem primitivsten Verfahren imstande war, eine weltbekannte Handelsmarke, die „Görzer Prünellen“, zu schaffen, damit die wichtigsten europäischen und überseeischen Märkte zu gewinnen und der in Deutschland mit allen Mitteln arbeitenden kalifornischen Konkurrenz bis jetzt stand zu halten.

Diese Vorzüge verdankt die Industrie allerdings in erster Linie dem auserlesenen Materiale, welches das Land zu produzieren vermag, sowie den günstigen klimatischen Verhältnissen, welche dem Obstzüchter die Möglichkeit bieten, das Obst in verhältnismäßig kurzer Zeit an der noch kräftigen Septembersonne zu trocknen und somit auf billige Weise ein vorzügliches, feines Produkt zu erzeugen.

Infolge der steten Entwicklung und dem allmählichen Fortschreiten des Obstbaues im Lande, was in erster Linie dem zielbewußten Vorgehen aller maßgebenden Faktoren und den hierzu alljährlich vom Staate bewilligten Geldsubventionen zu verdanken ist, wird allerdings in nicht zu ferner Zeit mit der Steigerung der Produktion auch für eine mannigfaltige und rationelle Verwertung des Obstes Sorge zu tragen sein. Allein auch dann kann unseres Erachtens nach die Prünellenindustrie bei Einführung einiger Verbesserungen getrost auf ihrer jetzigen Basis auch neben anderen ähnlichen Industrieunternehmungen weiter bestehen und gedeihen, da gerade in dem Charakter als Hausindustrie eine Hauptbedingung für ihren weiteren Fortbestand liegt.

Es wäre daher ein großer Fehler, wollte man dieser Industrie ihren jetzigen Charakter nehmen, sei es durch Einführung sogenannter rationeller Dörrverfahren, sei es durch

Umgestaltung derselben in große Industrieunternehmen, weil dies den sicheren Untergang dieser für das Land so wichtigen Hausindustrie zur Folge hätte.

Die wirtschaftliche Bedeutung dieses Industriezweiges, nicht nur in materieller Hinsicht, sondern auch als Rückdeckung der Produktion selbst, hat sich im Jahre 1902 bei der enormen Zwetschenproduktion glänzend bewährt, da trotz der großen Ausfuhr an frischem Obst von ungefähr 25.000 *q* Zwetschen, noch etwa 72.000 *q* von dieser Industrie mit Nutzen verarbeitet wurden, welche sonst entweder um billigen Preis verschleudert worden wären oder dem Verderben hätten preisgegeben werden müssen.

Schwerlich würde es gelingen, durch Einführung anderer, wenn auch rationellerer Verfahren die typische, wohlschmeckende und überall beliebte „Görzer Prünelle“ zu erzeugen, die in ihrer Art eine Spezialität bildet.

Allerdings läßt es sich nicht leugnen, daß diese Industrie sowohl in technischer, als auch in kommerzieller Hinsicht einer Reihe von Verbesserungen bedürftig wäre, um den immer strenger werdenden Anforderungen des Weltmarktes gerecht zu werden und um ihr lohnendes Absatzgebiet auch fernerhin zu behaupten.

Das bis jetzt angewendete, nur auf Ueberlieferungen beruhende Verfahren entbehrt in mancher Richtung einer technischen Begründung, um rationell und einwandfrei zu erscheinen; ebenso will man den jetzigen Charakter der Industrie auch fernerhin beibehalten. Daher ist, um sie weiter zu vervollkommen, noch manche technische Schwierigkeit zu überwinden, damit die Produktion in jeder Richtung und unter allen Umständen den Anforderungen der modernen Hygiene und des Welthandels entsprechen kann.

Diese Notwendigkeit einsehend, führten wir eine Reihe technischer und praktischer Versuche aus, welche teils als Grundlage zu einer rationellen Vervollkommnung der Industrie, teils aber auch als Richtschnur für die Obstzüchter dienen sollen.

1. Qualität und Reifegrad des Obstes für die Prünellen- erzeugung.

Eine Hauptbedingung zur Erzeugung von gutem Dörrobst als Handelsartikel ist, nur tadelloses Obst zu verwenden,

da eine schlechte oder minderwertige Frucht auch gedörrt schlecht bleibt. Ein solches Produkt dürfte nie in den Handel gebracht, sondern nur zum eigenen Gebrauche verwendet werden, um sich auf diese Weise den Markt nicht zu verderben.

Eingedenk dessen sollten die Obstzüchter der Görzer Umgebung zur Ueberzeugung gelangen, daß sie einzig mit ihrem vorzüglichen Rohmaterial ein gutes Produkt erzeugen können und es im Interesse der Gesamtindustrie wäre, im Falle einer Fehlernte oder wenn die eigene gute Rohware anderweitig nutzbringender verwertet werden kann, die Prünellenindustrie lieber einzuschränken, als unreife Ware aus anderen Ländern zu importieren, zu dörren und als „Görzer Prünellen“ in den Handel zu bringen. Die zur Prünellenbereitung importierten Zwetschen sind gewöhnlich minderwertiger Qualität, verhältnismäßig stark säurehaltig, zuckerarm und noch zu unreif. Die daraus erhaltenen Dörrprodukte sind demnach im Geschmacke zu herbe und sauer und dem Schimmeln leicht ausgesetzt.

Bezüglich des Reifegrades hat die Erfahrung gezeigt, daß entgegen allen bis jetzt aufgestellten Regeln — über das Dörren der Zwetschen — sich das hochreife Obst zur Prünellen-erzeugung nicht gut eignet; die Schale darf noch nicht runzelig, die Frucht muß hingegen doch soweit reif sein, daß sie sich mit dem Messer leicht und rein schälen und entkernen läßt.

Das Fruchtfleisch darf nicht mehr grün, sondern muß schon gelblich geworden sein, bei welchem Reifegrade das Verhältnis zwischen Zucker- und Säuregehalt zur Prünellenbereitung das allergünstigste ist.

Die Zwetschen lassen sich dann leicht und ohne irgend welchen Verlust an Saft und Fruchtfleisch zu Prünellen verarbeiten und das erhaltene Produkt läßt an feinem Wohlgeschmack sowie an Haltbarkeit nichts zu wünschen übrig.

Diese wichtige Vorbedingung für die Herstellung guter Prünellen ist jedenfalls auch den meisten Obstzüchtern bekannt, jedoch gibt es noch deren viele, besonders unter den Großproduzenten, welche unreifes Obst verarbeiten, indem sie ihren Obstbedarf zum Teile am Markte decken, wo meistens nur die für den Export bestimmten, noch unreifen Zwetschen erhältlich sind. Ein solches Obst läßt sich natürlich viel schwerer

bleichen und trocknen, schmeckt sehr sauer und gibt ein nur wenig konservierbares Produkt.

In solchen Fällen hilft man sich allerdings durch oftmaliges Schwefeln des Obstes, wodurch das Obst wohl etwas bleicher, aber an Qualität nicht besser wird, von welchem Verfahren, wie wir später sehen werden, abzuraten ist.

Die Untersuchung eines solchen Produktes, welches nach einem Monat bereits stark schimmelig war, ergab folgende Zusammensetzung:

Zucker	35.98%
Gesamtsäure	4.79%
Wasser	36.50%

2. Das eigentliche Trockenverfahren.

Obwohl man heute mit dem Fortschreiten der Technik über eine große Anzahl von Dörrapparaten verfügt, welche sich sowohl für den Hausbetrieb als auch für den Mittel- und Großbetrieb gut eignen und welche unter allen Umständen ermöglichen, ein gutes Dörrobst zu erzeugen, so erscheint es uns mit Rücksicht auf das Wesen und den Charakter der Görzer Prünellenindustrie sowohl in technischer als ökonomischer Hinsicht dennoch angezeigt, an den Grundpfeilern dieser Industrie — dem natürlichen Trockenverfahren — womöglich nicht zu rütteln und auch fernerhin zu trachten, die billigste und zugleich auch mächtigste Wärmequelle, die Sonne, gebührend auszunutzen.

Mit vorzüglich funktionierenden Dörrobstapparaten „System Herzog“ (und Geisenheim) wurden Versuche angestellt, die Prünellen künstlich zu trocknen. Das erhaltene Produkt war gut, jedoch gelang es nicht, so tadellose und schmackhafte Prünellen zu erzeugen, wie man solche durch Trocknen an der Sonne, unter günstigen Witterungsverhältnissen zu produzieren vermag.

Allerdings ist auch das alleinige Trocknen an der Sonne mit großen Umständen verbunden, da besonders bei anhaltendem Regen die ohne Hilfsmittel dastehenden Produzenten das Trocknen des Obstes nur mit großen Schwierigkeiten bewerkstelligen können.

Um solchen Fällen vorzubeugen, benötigt die Industrie unbedingt entsprechende Trockenanlagen, welche hauptsächlich den Zweck haben müssen, das Trocknen des Obstes auch bei Regenwetter unverzüglich auf künstlichem Wege fortzusetzen, wovon übrigens noch später die Rede sein wird.

Wie bereits oft erwähnt wurde, gestalten sich auch die klimatischen Verhältnisse in der Umgebung von Görz für das natürliche Trocknen des Obstes sehr günstig. Die mittlere Temperatur in Görz beträgt im Sommer $+22.1^{\circ}\text{C}$, im Herbst $+13^{\circ}\text{C}$. Die Sommertage haben durchschnittlich 20 bis 25°C . Die höchsten, von Mitte August bis Mitte September 1902 beobachteten Temperaturen an der Sonne waren 40 bis 51°C .¹⁾

Ebenso was die Luftströmung anbelangt, herrscht im Sommer und Herbst mehr der trockene Nordostwind (Bora) als der feuchte Südwestwind (Scirocco), welcher Umstand dem Trocknen des Obstes sehr zustatten kommt, so daß es möglich ist, die geschälten und geschwefelten Zwetschen binnen 3 bis 5 Tagen genügend zu trocknen.

Einige Versuche, welche in dieser Richtung ausgeführt wurden (siehe Tabelle S. 21), ergaben, daß frisch geschälte, geschwefelte Zwetschen unter normalen Verhältnissen an der Sonne getrocknet, nach

24 Stunden ungefähr . . .	50 $\frac{0}{100}$, nach
48 " " . . .	70 $\frac{0}{100}$

Wasser verlieren, so daß dieselben am dritten Tage leicht entkernt werden können und am folgenden, spätestens am nächstfolgenden Tage genügend getrocknet sind.

Bei trockener Witterung läßt sich das geschwefelte, geschälte Obst sogar im Schatten bei verhältnismäßig niedriger Temperatur gut trocknen, wenn es nur im Freien oder in einem luftigen Raume aufgestellt wird, wie folgender Versuch beweist.

¹⁾ Nach Beobachtungen der meteorologischen Station in Görz war z. B. im Monate

	August	September 1902
die mittlere Temperatur	21.9 $^{\circ}\text{C}$	18.9 $^{\circ}\text{C}$
die relative mittlere Feuchtigkeitsmenge	66.0 $\frac{0}{100}$	62.7 $\frac{0}{100}$
die Regenmenge	41.7 mm	52.3 mm
die Gewitterregen	4	5

Versuch: Frisch geschwefelte, geschälte Zwetschen in einem luftigen offenen Raume getrocknet, Maximaltemperatur 29° C.

	Wassergehalt ‰	Gesamtverlust an Wasser ‰
Am 31. August geschält und geschwefelt	84.1	—
„ 2. September nach 2 Tagen	79.9	24.7
„ 4. „ „ 4 „	56.3	75.7
„ 7. „ „ 6 „ (genügend getrocknet) 31.4	31.4	91.3

Durch das bereits früher angedeutete, allgemein in Verwendung stehende Verfahren, die Zwetschen im letzten Stadium nicht mehr der Sonne auszusetzen, sondern im Schatten weiter zu trocknen, verzögert sich das Trocknen allerdings um 1 bis 2 Tage, dafür aber behalten die Prünellen eine schönere lichtere Farbe, bleiben mürbe im Fleische und vermindert sich entsprechend auch deren schwefliger Säuregehalt erheblich.

Da die Haltbarkeit des Dörrobstes hauptsächlich von dessen Trockenheit bedingt wird, so wurden auch in dieser Richtung Beobachtungen angestellt, um feststellen zu können, wie weit unter normalen Verhältnissen die Prünellen getrocknet werden müssen, um denselben die erforderliche Haltbarkeit zu verleihen, ohne dadurch deren andere gute Eigenschaften zu beeinträchtigen.¹⁾

Zu diesem Zwecke wurden mehrere tadellose Prünellenmuster von verschiedenem Wassergehalte in Holzkisten aufbewahrt und von Zeit zu Zeit untersucht.

Im allgemeinen ließ sich hierbei feststellen, daß gute, frische Prünellen 25 bis 30% Wasser enthalten dürfen, um einerseits gut konservierbar und für den Export geeignet zu sein, andererseits aber damit die Frucht noch mürbe und saftig bleibe; während hingegen Waren mit einem höheren Wassergehalte, wenn dieselben nicht besonders sorgfältig in trockenen, luftigen Räumen aufbewahrt werden, leicht dem Verderben ausgesetzt sind.

¹⁾ A. Beythien: Ueber die Verwendung der schwefligen Säure als Konservierungsmittel etc. (Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel 1904, S. 46) führte als Beweis für die Haltbarkeit des ungeschwefelten Dörrobstes die Ringäpfel und Pflaumen an — wovon die ersteren, nebenbei bemerkt, auch geschwefelt werden — allein wir halten dieses Beispiel in unserem Falle nicht für stichhaltig, da diese Waren einen bedeutend niedrigeren Wassergehalt als die Prünellen aufweisen.

Die Untersuchung einer großen Anzahl von Prünellen — ungefähr 50 Muster — welche im Jahre 1903 aus großen Partien verschiedener Produktionsorte des Landes entnommen wurden, ergaben einen Wassergehalt von 25 bis 36⁰/₁₀. Die meisten jedoch schwankten zwischen 26 bis 29⁰/₁₀.

Daraus ersieht man, daß manche unserer Prünellenproduzenten teils aus Unverständnis, teils aber auch um Nutzen zu ziehen, einen großen technischen Fehler begehen, indem sie ihre Prünellen entschieden zu wenig trocknen und dadurch ihre Ware für den Handel ganz und gar unbrauchbar machen. Um solche Produkte noch durch eine Zeit hindurch konservieren zu können, pflegt man das Obst manchmal im letzten Stadium des Trocknens noch ein zweites, eventuell ein drittes Mal zu schwefeln, welches Verfahren, wie wir später ersehen werden, entschieden zu verwerfen und als unstatthaft zu bezeichnen ist.

Obzwar solche Ware verhältnismäßig in geringer Quantität auf den Markt gebracht wird, so wirken doch diese Produkte wie der „Fluch einer bösen Tat“, da sie begreiflicherweise nicht lange konserviert werden können und daher ohne irgend eine Kontrolle angekauft und dem Exporte übergeben, oftmals den Importeuren bedeutende materielle Schäden verursachen, was dem guten Rufe der „Görzer Prünellen“ entschieden nicht zum Vorteile gereichte.

Ebenfalls streng zu verurteilen und als fraudulose Handlung ist jenes Verfahren anzusehen, welches hie und da vorkommen soll, nämlich schimmliche oder in Gärung übergegangene Ware durch eine weitere Behandlung mit schwefliger Säure wieder handelsfähig zu machen. Solche Waren sind unbedingt als gesundheitsschädlich zu erklären und dem Konsum nicht freizugeben.

Um diesen großen Uebelstand beseitigen zu können, müßten einerseits die Produzenten wohl bedacht sein, die Prünellen lieber mehr als zu wenig zu trocknen, so daß der Wassergehalt 25 bis 30⁰/₁₀, höchstens 31⁰/₁₀ beträgt, was in der Praxis bei einiger Uebung nicht so schwer zu erkennen ist; anderseits aber sollten die Exporteure von nun an im eigenen, als auch im Interesse der Industrie beim Einkaufe der Ware viel strenger vorgehen und nur genügend getrocknete Ware für den Export bestimmen.

3. Das Schwefeln des Obstes.

a) Zweck und Vorteile des Verfahrens: Ueber den richtigen Zweck und über die Wichtigkeit des Schwefelverfahrens bei der Prünellenerzeugung im allgemeinen und besonders bei der Görzer Prünellenindustrie herrschen leider noch viele irrige Anschauungen, und nicht nur unter den Laien, wie es die Prünellenproduzenten sind, welche manchmal mit dem Schwefeln zuviel des Guten tun, sondern auch unter den Nahrungsmittelchemikern, welche in letzter Zeit in die Lage kamen, über die Erzeugnisse dieser Industrie ein Urteil abzugeben.

Für die Görzer Prünellenindustrie ist das seit altersher angewendete Schwefelverfahren von großer Bedeutung, man könnte sogar behaupten, es sei unentbehrlich, wie es in der Kellerwirtschaft der Fall ist, da es ohne schweflige Säure unseres Erachtens nach kaum mehr möglich wäre, die so beliebten typischen Görzer Prünellen weiter zu erzeugen.

Ein allgemein irriger Begriff, der sogar auch von Fachleuten geteilt wird und manchmal Ursache ist, daß die Produzenten dem Schwefeln des Obstes mehr Wichtigkeit beimessen, als einem genügenden Trocknen desselben an der Sonne, ist der, daß das Schwefeln hauptsächlich den Zweck hätte, das Obst zu konservieren.

Dies trifft aber bei der Prünellenerzeugung nicht zu, da ein gut vorbereitetes Dörrobst auch ohne Schwefeln haltbar sein muß, während, wenn die Hauptbedingung für die Haltbarkeit des Obstes, der genügende Trockenzustand und Zuckergehalt, fehlen, auch durch das Schwefeln des frischen Obstes, wie es ein rationelles Verfahren erfordert, keine oder nur eine vorübergehende Konservierung desselben bewirkt werden kann, nachdem die in den fertigen Prünellen vorhandene schweflige Säure für sich meistens viel zu gering ist, um in solchen Fällen eine genügende und anhaltende antiseptische Wirkung zu üben.

Die Erfahrung zeigte, daß, wenn die oben angeführten Bedingungen erfüllt werden, auch gute, reife Zwetschen für sich, wenn genügend getrocknet, mit einem Wassergehalte von 26 bis 29% ebensogut aufbewahrt werden können, wie die geschwefelten Prünellen.

Durch das Schwefeln des Obstes soll eigentlich bezweckt werden:

1. Daß das Obst nicht dunkelbraun bleibt, sondern eine schöne, appetitliche, gleichmäßige, lichtgelbe Farbe bekommt.

2. Ein Lockerwerden des Fruchtfleisches, so daß das Trocknen an der Sonne viel schneller und gleichmäßiger von innen nach außen vor sich geht.

3. Daß das frische, geschälte Obst während der Trockenperiode, besonders aber während der Nachtzeit, nicht von Schimmel- und anderen Pilzen befallen wird.

4. Daß während des Trocknens gewisse chemische Veränderungen im Fruchtfleische stattfinden, wie z. B. die vollständige Umwandlung des Rohrzuckers in Invertzucker, Bildung von aromatischen organischen Verbindungen usw., welche Veränderungen für die Qualität der Prünellen spezifisch sind.

Das Trocknen der Zwetschen an der Sonne ohne vorhergegangenes Schwefeln geschieht langsam und ungleichmäßig, indem sich an der Oberfläche sehr bald eine hautartige, schwer durchlässige Schicht bildet, welche das innere Fruchtfleisch schwer trocken werden läßt.

Die Prünellen bleiben dunkelbraun, an der Oberfläche klebrig, sind im Inneren dagegen speckig und zu wenig mürbe.

Durch das Schwefeln hingegen wird das Trocknen an der Sonne nicht nur um 2 bis 3 Tage beschleunigt, ohne dabei Schimmelbildung befürchten zu müssen, sondern man erzielt eine gleichmäßige Austrocknung des Fruchtfleisches, welches mürbe bleibt und sich leichter konservieren läßt.

Das Obst verliert nicht im geringsten weder am Geschmacke noch am Geruche und die gleichmäßige Entfärbung, welche damit erzielt wird, kann sogar unter Umständen als Anhaltspunkt dienen, ob die Prünellen wirklich aus gesundem, reifem Obste bereitet wurden.

Durch eine leichte Schwefelung werden nämlich nur die genügend reifen und vollkommen gesunden Zwetschen gleichmäßig gebleicht, während zu unreifes Obst gewöhnlich am Rande braun wird und fehlerhafte Zwetschen fleckig bleiben.

Um den Verdunstungsgrad des geschwefelten und nicht geschwefelten Obstes zu ermitteln, wurden verschiedene Muster von geschälten Zwetschen zu je 2 kg zur Hälfte geschwefelt und beide Teile unter denselben Bedingungen an der Sonne und in einem Dörrapparate getrocknet.

Geschälte Zwetschen an der Sonne getrocknet	Wasserverlust in % nach		
	24 Stunden	36 Stunden 2 Tag. u. 1 Nacht	48 Stunden
Muster 1: nicht geschwefelt	44.4	—	68.0
„ 1: 1/2 Stunde geschwefelt	50.7	—	70.4
„ 2: nicht geschwefelt	—	50.1	—
„ 2: 1/4 Stunde geschwefelt	—	63.6	—
„ 2: 1/2 „ „	—	65.9	—
„ 2: 3/4 „ „	—	65.1	—
„ 2: 1 „ „	—	62.1	—
„ 3: nicht geschwefelt	—	—	63.5
„ 3: mit einer 2%igen Natriumbi- sulfidlösung 4 Min. behandelt	—	—	68.2

Geschälte Zwetschen im Dörrapparate getrocknet:

	Wassergehalt des Dörrobstes
Partie a) nicht geschwefelt	34.5%
„ b) 1/4 Stunde geschwefelt	26.4%

Hieraus ersieht man, daß das Trocknen des geschwefelten Obstes viel rascher vor sich geht, welcher Umstand für die Prünellenerzeugung von großem Belange ist.

Die frisch geschälten Zwetschen besitzen ein großes Absorptionsvermögen für schweflige Säure, so daß die Säuredämpfe bereits nach kurzer Zeit (1/4 bis 1/2 Stunde) das Fruchtfleisch genügend zu durchdringen vermögen, um die beabsichtigte Wirkung hervorzurufen.

Aus der folgenden Versuchsreihe ersieht man, daß das Fruchtfleisch der Zwetschen bereits nach 1/4stündigem Schwefeln bis zum Kerne genügend gebleicht und gelockert wird und ungefähr 70 mg schweflige Säure pro 100 g Substanz absorbiert, welche Menge genügt, um das Obst unter normalen Umständen während des natürlichen Trocknens vor Fäulnis zu bewahren, selbstverständlich wenn die Frucht den normalen Reifegrad besitzt.

	In 100 g Fruchtfleisch		Beschaffenheit	
	Wasser %	schweflige Säure mg	des Kernes	des Frucht- fleisches
1. Frisch geschälte Zwetschen 2 Stunden geschwefelt	84.1	135	stark ge- bleicht	stark ge- lockert und gebleicht
2. Frisch geschälte Zwetschen 1/2 Stunde geschwefelt	83.9	84	gebleicht	dto.
3. Frisch geschälte Zwetschen 1/4 Stunde geschwefelt	83.8	70	schwach ge- bleicht	genügend ge- lockert und gebleicht
4. Apfelringe 1/2 Stunde ge- schwefelt	86.0	68	—	gut gebleicht

Die Versuche Nr. 1 und 4 würden ferner beweisen, daß bei gleichem Wassergehalte die Absorption der schwefligen Säure bei den im Fleische viel stärkeren Zwetschen mindestens gleich wie bei den dünneren Apfelschnitten ist.

Eine längere Einwirkung der Schwefeldämpfe auf das Obst ist daher ganz überflüssig, wenn nicht sogar schädlich, da dadurch unter Umständen eine zu weit gehende Lockerung des Zellgewebes und infolgedessen eine nachteilige Absonderung des Fruchtsaftes stattfinden kann.

Auch bezüglich des Schwefelverbrauches geschieht in der Praxis eine große Verschwendung, indem für die Erzeugung von 1 q Prünellen gewöhnlich 1 bis 1½ kg Schwefel verbraucht wird, während hierzu im höchsten Falle 600 g genügen.

Ein diesbezüglicher Versuch im großen wurde mit einem normalen Schweflungsapparate — in welchem 11 Horden à 40 kg, zusammen 44 q Zwetschen eingelegt wurden — angestellt. Bei Anwendung von 500 g Schwefel, bei einer ¼stündigen Einwirkungszeit, erhielten wir schöne, bis zum Kern gleichmäßig gebleichte Zwetschen, welche ein vorzügliches Produkt ergaben.

Trotz der kurzen Einwirkungszeit war die Absorption der schwefligen Säure in allen Hordenetagen die gleiche, wie folgende Untersuchungen beweisen werden.

Eine andere wichtige Frage für die Industrie war es, festzustellen, wie lange geschälte und geschwefelte Zwetschen in luftigen Räumen bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt und getrocknet werden können (z. B. bei Regenwetter), ohne Schaden zu nehmen.

	Wasser %	Schweflige Säure %
a) Muster, entnommen aus der obersten Etage und an der Sonne getrocknet	27·6	0·018
b) Muster, entnommen aus der untersten Etage und unter denselben Bedingungen wie a) getrocknet	28·0	0·018

Einige Versuche ergaben, daß das Obst unter diesen Umständen durchschnittlich 4 bis 5 Tage aufbewahrt werden kann, bevor sich die ersten Schimmelpilze zeigen, nach welcher Zeit gewöhnlich ein Wasserverlust von 60 bis 70% zu konstatieren war.

Frisch geschälte, jedoch nicht geschwefelte Zwetschen unter den gleichen Bedingungen aufbewahrt, wurden bereits nach 12 Stunden von Schimmelpilzen befallen.

Demnach ist ersichtlich, daß ohne Sonne oder künstliche Wärme das vollständige Trocknen der Zwetschen nur durch ein wiederholtes Schwefeln ermöglicht werden kann.

Beim Trocknen der Zwetschen wurde ferner konstatiert, daß durch die Einwirkung der organischen Säuren nur ein Teil des vorhandenen Rohrzuckers in Invertzucker übergeht, während bei den geschwefelten Prünellen die Umsetzung immer eine vollständige ist, wie folgende Versuche ergeben:

	Wasser %	Invert- zucker %	Rohr- zucker %	In der Trockensubstanz	
				Invert- zucker-	Rohr- zucker
1. Frische Zwetschen (Fruchtfleisch)	83·7	6·90	2·56	42·46	16·75
2. Obige Muster nicht geschwefelt und an der Sonne getrocknet	26·4	36·98	6·33	50·20	8·60
3. Muster 1 geschwefelt und an der Sonne getrocknet	27·1	43·80	—	60·00	—

b) Einfluß des Schwefelns und Trocknens auf den Gehalt der Prünellen an schwefliger Säure. Die geschälten Zwetschen, den Schwefeldämpfen ausgesetzt, absorbieren — wie bereits gesagt — erhebliche Mengen schwefliger Säure. Dieselbe ist im Anfang im freien Zustande vorhanden und geht

während des Trocknens größtenteils mit den Wasserdämpfen ab. Ein kleiner Teil wird langsam zu Schwefelsäure oxydiert und nur ein verhältnismäßig kleiner Rest bleibt als schweflige Säure zurück.

Versuchsreihe. Bei zwei frisch geschwefelten Zwetschenmustern¹⁾ wurden nach der Jodtitrationmethode sowohl die freie als die gesamtschweflige Säure bestimmt und bei Muster Nr. I stellte man ferner durch die Titration der entsprechenden frischen, ungeschwefelten Zwetschen den durch fremde Substanzen bedingten Jodverbrauch fest.

Die Zwetschen-, beziehungsweise die Prünellenauszüge wurden in diesem Falle immer mit derselben Menge Substanz, auf Trockensubstanz berechnet, bereitet.

Nr.		Wasser %	In 100 g Substanz sind mg			Von 100 g Gesamt- schweflige Säure a) sind gebunden
			a) Ge- samt- schweflige Säure	freie schweflige Säure	Gesamt- schweflige Säure	
				Nach dem Titrationsverfahren		
	Muster I.					
1	Frischegeschälte Zwetschen	83.0	—	1.5	7.8	—
2	Dieselben 2 Std. hindurch geschwefelt und gleich untersucht	83.1	135.0	133.0	137.0	2.0
3	Dieselben nach 48 Std. halbgetrocknet	53.6	46.0	22.0	51.0	52.0
4	Dieselben nach 4 Tagen normal getrocknet	28.2	26.0	9.0	38.0	65.0
	Muster II.					
5	Frische Zwetschen 1/2 Std. geschwefelt und gleich untersucht	84.0	52.0	58.0	55.0	0

¹⁾ Es sei hier gleich bemerkt, daß bei allen in dieser Arbeit angeführten Versuchen die gesamtschweflige Säure — wenn nicht ausdrücklich erwähnt — immer nach dem Destillationsverfahren bestimmt wurde. (Siehe Untersuchung der Prünellen.) Um spätere Wiederholungen zu vermeiden, wurden ferner in die folgenden einzelnen Tabellen gleichzeitig auch die nach der Jodtitrationmethode erhaltenen Resultate der gesamt- und der freien schwefligen Säure eingetragen.

Unter freier und organisch gebundener schwefliger Säure sind jene Mengen zu verstehen, welche in dem wässerigen Auszuge der Prünellen durch direkte Titration mit Jodlösung unter Zusatz von Schwefelsäure, beziehungsweise nach der Verseifung mit Lauge bestimmt wurden. (Siehe Untersuchung der Prünellen.)

Wie die Versuche 2 und 5 zeigen, enthalten die frischen, unter normalen Verhältnissen geschwefelten Zwetschen nur freie schweflige Säure und erst beim fortschreitenden Trocknen ist die Bildung von organisch gebundener schwefliger Säure im Fruchtfleische nachweisbar.

Im allgemeinen behalten normal geschwefelte und getrocknete Prünellen mehr schweflige Säure zurück als die Ringäpfel, welche bei einer gleichen Behandlung, jedoch bei einer viel stärkeren Austrocknung bedeutend weniger schweflige Säure enthalten. (Siehe Tabelle.)

*Nr.	Bereitungsweise der Ringäpfel	Wasser o/o	In 100 g Substanz schweflige Säure in mg
1	FrISChe Ringäpfel, 1/2 Stunde geschwefelt . . .	86.0	68
2	Dieselben an der Sonne getrocknet	11.4	2
3	Dieselben in einem Dörrapparate getrocknet .	13.5	4
4	Ringäpfel, 1 Stunde lang geschwefelt und in einem Dörrapparate getrocknet	13.2	4

Dies läßt sich dadurch erklären, daß bei den Ringäpfeln unter gleichen Bedingungen die Austrocknung viel schneller und vollständiger als bei den Prünellen vor sich geht und infolgedessen beinahe die ganze Menge der vorhandenen schwefligen Säure als solche mit den Wasserdämpfen entweicht.¹⁾

Eine irrige Anschauung ist ferner die, daß je länger das frische Obst den Schwefligsäuredämpfen ausgesetzt wird — selbstverständlich innerhalb der in der Praxis üblichen Zeitdauer — desto haltbarere Produkte sich ergeben.

Diesbezügliche Versuche mit frisch geschälten Zwetschen, welche unter gleichen Bedingungen, aber durch eine verschiedene Zeitdauer hindurch geschwefelt und dann an der Sonne ohne weiteres normal getrocknet wurden, ergaben, daß ein all-

¹⁾ Die geringen Mengen schwefliger Säure, bis 4 mg, welche in Ringäpfeln gefunden wurden, veranlaßte nun irrtümlicherweise manche unserer Nahrungsmittelchemiker, die Vermutung auszusprechen, daß dieses Dörrobst nicht geschwefelt wird. (Siehe unter anderem A. Beythien, Vortrag über die Verwendung der schwefligen Säure als Konservierungsmittel etc., Zeitschrift für Nahrungs- und Genußmittel 1904, S. 46; Schmidt, Arbeiten aus dem kais. Gesundheitsamte XXI, 1904, S. 246.) Allerdings sei hier nicht unerwähnt, daß einige Apfelsorten auch ohne Schwefel oder sonstige Bleichmittel im Dörrapparate schöne, lichte Produkte geben, so daß in diesen Fällen ein Schwefeln des Obstes tatsächlich ganz zwecklos ist.

zulanges Schwefeln des frischen Obstes, wie dies in der Praxis gewöhnlich geschieht, auf den schwefligen Säuregehalt der normal getrockneten Prünellen belanglos ist.

Versuchsreihe	Einwirkungsdauer des Schwefelns	Untersucht	Zusammensetzung der Prünellen				
			Wasser %	Gesamt- säure als Aepfel- säure %	In 100 g Substanz sind mg		
					Gesamt- schweflige Säure	freie	Gesamt-
						schweflige Säure nach dem Titrationsverfahren	
I	1. Nicht geschwefelt .	gleich nach deren Bereitung	31.8	3.30	—	—	—
	2. 1/4 Std. geschwefelt .		23.6	4.50	34	—	—
	3. 1/2 " " .		24.8	4.64	32	—	—
	4. 3/4 " " .		26.2	4.07	22	—	—
	5. 1 " " .		25.6	4.58	32	—	—
II	1. 1/2 Std. geschwefelt .	2 Monate nach der Bereitung	30.2	—	5	2	9
	2. 1 " " .		28.7	—	3	4	9
	3. 2 " " .		—	—	4	3	9
III	1. 1/2 Std. geschwefelt .	1 Monat nach der Bereitung	28.0	—	10	5	11
	2. 2 " " .		28.2	—	14	4	13
IV	4 Std. geschwefelt .	1 Monat nach der Bereitung	28.7	—	6	6	15

Bei rationell bereiteten Prünellen, welche nur einmal, und zwar in der Dauer von 1/4 bis 1/2 Stunde geschwefelt werden, schwankt der Schwefligsäuregehalt innerhalb verhältnismäßig engen Grenzen, und zwar nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen zwischen 6 bis 35 mg.

Anders verhält es sich hingegen, wenn man die Prünellen schon nach dem ersten Stadium der Trockenheit wiederholt schwefelt, in welchem Falle je nach dem Trockenzustande der Frucht und nach der Einwirkungsdauer des Schwefelns neue Mengen schweflige Säure vom Fruchtfleische absorbiert werden, welche — wie wir später sehen — beim weiteren Trocknen nur teilweise mit den noch übrigen Wasserdämpfen abgehen, beziehungsweise zu Schwefelsäure oxydiert werden, der größere Teil aber als schweflige Säure zurückbleibt.

Versuch I. Ein Muster vorjähriger Prünellen wurde heuer zum zweiten Male noch $\frac{1}{4}$ Stunde geschwefelt und einige Stunden an der Sonne gelassen.

	Ursprüngliches Muster	Das neuerdings geschwefelte Muster
Schweflige Säure, Milligramm in 100 g Substanz	2·0	17·0
Gesamtsäure, in Prozenten	2·78	3·00
Wasser, „ „	28·10	27·50

Versuch II. Ein Muster frisch geschälter Zwetschen wurde $\frac{1}{4}$ Stunde hindurch geschwefelt und dann zum Trocknen an die Sonne gelegt. Am zweiten Tage, nachdem die Prünellen bereits 63% Wasser verloren hatten, wurde die Hälfte des Musters einer abermaligen Schwefelung von $\frac{1}{2}$ Stunde unterzogen und dann beide Muster unter den gleichen Bedingungen an der Sonne weiter getrocknet.

Versuch III. Gleichwie der Versuch Nr. 2 ausgeführt, jedoch mit dem Unterschiede, daß die zweite Schwefelung erst am dritten Tage vorgenommen wurde, als die Prünellen bereits ungefähr 75% Wasser verloren hatten.

Versuch IV. Ein Muster frisch geschälter Zwetschen wurde am 26. Oktober ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde geschwefelt, dann in zwei Teile geteilt, wovon der eine Teil ohne weiterer Schwefelung an der Sonne, der zweite Teil aber in einem luftigen Raume im Schatten langsam (innerhalb 5 Tagen) getrocknet und während des Trocknens noch am 2. und 7. November je $\frac{1}{2}$ Stunde den Schwefeldämpfen ausgesetzt wurde. Das auf diese Weise genügend getrocknete Produkt wurde zuletzt vor der Untersuchung noch einige Zeit an der Luft gelassen.

	Versuch II		Versuch III		Versuch IV	
	geschwefelt		geschwefelt		geschwefelt	
	einmal	zweimal	einmal	zweimal	einmal	dreimal
Wasser in Prozenten	27·5	27·0	28·4	29·0	28·1	26·4
Schweflige Säure mg in 100 g Substanz	6	60	17	35	10	66
Gesamte schweflige Säure	—	—	—	—	11	63
Freie „ „	—	—	—	—	5	30

Versuch V. Eine Partie halbgetrockneter Prünellen wurde nochmals stark geschwefelt; ein Teil von dieser sogleich untersucht, ein zweiter Teil nur unvollständig, ein dritter Teil aber an der Sonne vollständig getrocknet und der Untersuchung zugeführt.

Versuch VI. Eine Partie halbgetrockneter Prünellen wurde nochmals stark geschwefelt; ein Teil davon gleich untersucht, ein zweiter Teil an der Sonne getrocknet, ein dritter Teil künstlich bei 60 bis 70° C 5 Stunden im Luftstrom getrocknet.

Versuch		Untersucht am	Wasser in %	In 100 g Prünellen mg		
				gesamte schweflige Säure	freie	gesamte
					schweflige Säure	
					nach dem Titrationsverfahren	
V	1. Halbgetrocknete nochmals geschwefelte Prünellen	18./10.	46·0	130·9	53	138
	2. Dieselben einige Stunden an der Sonne getrocknet	18./10.	36·0	146·0	48	151
	3. Dieselben an der Sonne vollständig getrocknet .	27./10.	27·5	60·0	19	76
VI	1. Halbgetrocknete, nochmals geschwefelte Prünellen	16./11.	46·7	192·0	57	199
	2. Dieselben in trockenem Zustande	30./11.	28·7	56·7	15·6	66
	3. Nr. 1, im Luftstrome bei 60 bis 70° C getrocknet (5 Stunden)	17./11.	24·9	44·4	13·4	62

Das Ergebnis dieser verschieden angelegten Versuchsreihen lehrt:

1. Daß, wenn die Prünellen in einem bereits weit fortgeschrittenen Stadium der Trockenheit ein zweites Mal, jedoch nur kurze Zeit geschwefelt werden und zu allerletzt bis zum normalen Trockenzustand an der Sonne oder an der Luft liegen, sich deren Gehalt an schwefliger Säure nur um ein geringes erhöht. Dieser Fall ist eben in der Praxis der häufigste, da die Produzenten gewöhnlich nach dem Entkernen — allerdings unnützerweise — eine zweite leichte Schwefelung des Produktes vornehmen.

2. Wenn die Prünellen in sehr nassem Zustande wiederholt geschwefelt werden, dann weisen dieselben auch nach ihrer vollständigen Trocknung an der Luft einen bedeutend höheren Schwefligsäuregehalt auf, und zwar gleichviel ob sie zu allerletzt an der Sonne oder nur an der Luft vollständig getrocknet wurden; nach unseren Versuchen bis 60 auch 70 *mg* schweflige Säure pro 100 *g* Substanz.

Dieser Fall tritt in der Praxis gewöhnlich dann ein, wenn die Produzenten bei anhaltend schlechter Witterung gezwungen sind, die Prünellen bereits im ersten Stadium des Trocknens öfter, wenn auch nur durch kurze Zeit, zu schwefeln.

3. Daß besonders im letzten Stadium des Trocknens die größte Menge schweflige Säure aus den Prünellen entfernt wird (Versuch V, 1. 2. 3), so daß auch mit Rücksicht auf diesen Umstand eine stärkere Trocknung der Prünellen sehr vorteilhaft und daher empfehlenswert ist.

4. Daß auch bei dem künstlichen Trocknen der Prünellen nicht mehr und nicht weniger schweflige Säure aus dem Fruchtfleische zu entfernen möglich ist, als durch das natürliche Trocknen an der Sonne. (Versuch VI, 2. 3.)

Die wiederholt geschwefelten Prünellen (frische Ware) erkennt man gewöhnlich am Geruche nach schwefliger Säure, sowie an einem unangenehmen Nachgeschmack.

Im allgemeinen fanden wir, daß frische, normal getrocknete Prünellen, welche mehr als einmal geschwefelt wurden, gewöhnlich einen Gehalt an schwefliger Säure von über 40 *mg* pro 100 *g* Substanz aufweisen.

Die oben angeführten Zahlen gelten natürlich nur für normal geschwefelte (15 bis 30 Minuten) und normal getrocknete Ware. — Aus naheliegenden Gründen können halb- und überhaupt ungenügend getrocknete Prünellen einen bedeutend höheren schwefligen Säuregehalt als die oben angeführten aufweisen, wie wir später auch aus der Analyse minderwertiger Marktware ersehen werden.

Versuch		Wasser %	In 100 g Substanz mg		
			Gesamt-	freie	Gesamt-
			schweflige Säure		
			Titrationsverfahren		
I	1. Ungenügend getrocknete, mehrmals geschwefelte Prünellen (Zuckergehalt 44·40/0)	34·6	—	34·0	104·6
	2. Nr. 1, weitere 12 Stunden geschwefelt und 4 Stunden an der Luft gelassen	34·0	—	91·0	218·0
	3. Nr. 1, sechs Monate später, sehr trocken, weiters 12 Std. geschwefelt und 4 Std. an der Luft gelassen	28·0	94·4	42·5	99·5
	4. Nr. 1, acht Monate später, sehr trocken, weitere 24 Stunden geschwefelt und einige Stunden an der Sonne gelassen	28·0	—	105·7	213·7
	5. Nr. 1, acht Monate später, sehr trocken, weitere 36 Stunden geschwefelt und einige Stunden an der Sonne gelassen	28·0	—	109·7	258·3
II	1. Ungenügend getrocknete Prünellen einmal geschwefelt (Zuckergehalt 43·40/0)	34·9	19·7	5·8	20·6
	2. Dieselben weitere 12 Stunden geschwefelt und 4 Stunden an der Luft gelassen	34·1	56·0	25·0	63·0
	3. Nr. 1, sechs Monate später, schwach gegoren, weitere 12 Stunden geschwefelt	34·0	—	30·0	79·6
III	1. Ungenügend getrocknete Prünellen	33·0	71·5	31·5	78·5
	2. Dieselben weitere 12 Stunden geschwefelt, dann einige Stunden an der Sonne gelassen	32·1	—	311·4	421·4
IV	1. Prünellen stark in Gärung übergegangen	39·2	18·9	4·3	26·0
	2. Dieselben 3 Stunden geschwefelt und einige Stunden an der Luft gelassen	39·2	—	91·0	214·0
	3. Nr. 2, weitere 12 Stunden geschwefelt und nachher einige Stunden an der Luft gelassen .	39·0	—	168·0	302·0
	4. Nr. 3, weitere 12 Stunden geschwefelt und nachher einige Stunden an der Luft gelassen . .	—	—	194·6	516·4

Bezüglich der Einwirkungsdauer des Schwefelns wäre hier noch zu erwähnen, daß durch ein außerordentlich langes, mehrstündiges (6 bis 12 Stunden) Schwefeln die getrockneten und besonders die halbgetrockneten Prünellen allerdings noch erheblichere

Mengen schweflige Säure absorbieren können, als die oben angeführten, welche auch durch ein späteres anhaltendes Trocknen an der Luft und an der Sonne nicht mehr so leicht zu entfernen möglich sind, besonders dann, wenn die Prünellen bereits einen gewissen Grad der Trockenheit erreicht hatten.

Die Ursache dieses Verhaltens liegt, wie wir später sehen werden, in der direkten Bildung von großen Mengen organisch gebundener schwefliger Säure im Fruchtfleische, welche Verbindungen für sich viel beständiger und nur in belangloser Menge flüchtig sind, wie die eigentliche freie schweflige Säure, und sich daher beim Trocknen viel schwerer entfernen, beziehungsweise zu Schwefelsäure oxydieren lassen.

Diese letztangeführten Versuche beweisen ferner:

1. Daß Prünellen verschiedener Provenienz, jedoch mit ungefähr gleichem Wasser- und Zuckergehalte, wenn auch unter denselben Bedingungen geschwefelt, nicht die gleiche Menge von schwefliger Säure zu binden vermögen. (Versuche I, 2 und II, 2.)

2. Daß die Aufnahme schwefliger Säure um so rascher vor sich geht, je höher der Wassergehalt der Prünellen ist; demzufolge schreitet diese Aufnahme bei stark getrockneten Prünellen verhältnismäßig sehr langsam fort (Versuch I), während dieselbe bei feuchten Prünellen viel intensiver erfolgt. (Versuche I, 1. 2. III.)

3. Daß, je länger die Prünellen den Schwefligsäuredämpfen ausgesetzt werden, desto mehr schweflige Säure -- bis zu einem gewissen Grade -- absorbieren. (Versuch I, 3. 4. 5.) Gut getrocknete Ware müßte jedoch außerordentlich lange geschwefelt werden, um so hohe Gehalte an schwefliger Säure zu erreichen, wie einige Chemiker im Dörrobst gefunden haben;¹⁾ leider aber wurde bei diesen letzten Angaben unterlassen, auch den jeweiligen Trockenzustand der Waren anzuführen, welcher in diesem Falle vor allem zu berücksichtigen gewesen wäre.

¹⁾ A. Beythien: Vortrag über die Verwendung der schwefligen Säure als Konservierungsmittel etc. (Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel 1904, S. 46), fand im geschwefelten Obst schweflige Säure bis zu 0.362%.

Der praktische Wert dieser Versuchsergebnisse liegt jedoch, unserer Meinung nach, darin:

1. Die Prünellenproduzenten darauf aufmerksam zu machen und zu überzeugen, daß überhaupt ein unvorsichtiges zu langes Schwefeln der halbgetrockneten Prünellen, unter Umständen, eine unnötige, jedenfalls schädliche Vermehrung der schwefligen Säure im Fruchtfleische zu verursachen imstande ist.

2. Wie es überhaupt irrationell und bei schlechtgetrockneten Waren sogar verwerflich ist, die Prünellen vor dem Versand in Kisten oder Fässern, wie es hie und da vorkommt, nochmals stark zu schwefeln, da dadurch besonders im letzteren Falle das Obst mit großen Mengen schwefliger Säure bereichert wird, welche nicht mehr so leicht zu entfernen sind.

Auch durch das Nachschwefeln von bereits verdorbenen und in Gärung übergegangenen Waren — wodurch hauptsächlich das Verdecken des üblen Geruches und ein besseres Aussehen derselben bezweckt werden soll — erhöht sich leicht um Beträchtliches der Schwefligsäuregehalt der Prünellen (Versuch IV). Diese Waren sind jedoch — wie wir später sehen werden — an ihrem verhältnismäßig hohen Gehalt an flüchtigen organischen Schwefligsäureverbindungen zu erkennen.

Ueberblickt man nun das Ergebnis aller in diesem Kapitel angeführten Versuche, so wird man ersehen:

1. Daß nur ein tadelloses reifes, jedoch nicht überreifes Obst erforderlich ist, um gute, haltbare Prünellen bereiten zu können.

2. Daß es nur dann möglich ist, wirklich handelsfähige haltbare Produkte zu erzeugen, wenn die Prünellen normal getrocknet werden, d. h. wenn der Wassergehalt 25 bis 30%, höchstens 31% beträgt.

3. Waren mit einem höheren Wassergehalte als 31% sollten von dem Export als leicht verderblich ausgeschlossen werden.

4. Daß das Schwefeln des Obstes bei der Görzer Prünellenindustrie, wenn es mit Maß und Ziel angewendet, als ein unentbehrliches, technisches Mittel

angesehen werden muß, nicht vielleicht um das trockene Obst haltbarer zu machen, oder um dasselbe bloß zu bleichen, sondern um überhaupt die typische Görzer Prünelle erzeugen zu können.

5. Wie die Produzenten, welche bis jetzt rein empirisch arbeiteten, oft mit dem Schwefeln irrationell vorgegangen sind, besonders wie nutzlos, sogar nachteilig das bis jetzt übliche Verfahren ist, das frische Obst 2 bis 3 Stunden hindurch zu schwefeln, da durch diese viel kostspieligere und umständliche Operation nur ein Saft-, beziehungsweise Zuckerverlust stattfindet.

6. Wie nutzlos und schädlich es ist, das Obst auch bei günstiger Witterung wiederholt zu schwefeln, da man dadurch unter Umständen Produkte mit überflüssig hohen Gehalten an schwefliger Säure erhalten kann, welche später auch durch ein anhaltendes Trocknen nicht mehr so leicht zu entfernen gelingt.

7. Daß, selbst im Falle einer anhaltenden Regenperiode, wenn das Obst behufs Konservierung öfters geschwefelt werden muß, von diesem Mittel nur der allernotwendigste Gebrauch gemacht werden darf, um das Obst nicht unnützerweise mit schwefliger Säure zu bereichern.

8. Wenn die Prünellen rationell bereitet werden, weisen diese gleich nach der Erzeugung einen Schwefligsäuregehalt von 6 bis 35 *mg* auf, welcher sich nur in ungünstigen Jahren mit anhaltenden Regenperioden (bei mehrmaligem Schwefeln) bis auf 60 bis 70 *mg* pro 100 *g* Substanz steigern kann.

9. Ein Nachschwefeln des normal getrockneten Obstes vor dem Versand ist, wenn nicht sogar nachteilig, zum mindesten überflüssig: ein Nachschwefeln von ungenügend getrockneter Ware ist aber jedenfalls unzulässig, da eine solche Ware nur vorübergehend haltbar gemacht werden kann. Schadhafte oder gar bereits verdorbene Ware zu schwefeln, ist unbedingt strafbar.

Nach allem bisher Gesagten können wir bezüglich des Schwefelns den Prünellenproduzenten nur folgendes Vorgehen dringend empfehlen:

1. Das Obst womöglich nur einmal und da nur während ungefähr 20 bis 30 Minuten zu schwefeln, in welcher Zeit man mit ungefähr $\frac{1}{2}$ kg Schwefel 5 bis 6 q geschälte Zwetschen gleichmäßig bis zum Kerne zu lockern und zu bleichen vermag, ohne dabei einen Saftverlust befürchten zu müssen und ohne denselben eine übermäßige Menge schwefliger Säure einzuverleiben.

2. Bei anhaltenden Regenperioden womöglich das Obst künstlich zu trocknen und in Ermangelung der hierzu erforderlichen Anlagen dasselbe während der Regenzeit in gut ventillierten Räumen aufzubewahren und nur alle 4 bis 5 Tage einmal, und zwar nicht länger als $\frac{1}{4}$ Stunde zu schwefeln, mit der weiteren Vorsicht, das Obst nachher noch einige Zeit an der Sonne oder wenigstens an der Luft frei liegen zu lassen und nur in genügend getrocknetem Zustande aufzubewahren.

3. Für den Versand müssen die Prünellen unbedingt normal getrocknet sein und dürfen vor demselben nicht mehr geschwefelt werden.

4. Einfluß des Lagerns und Alterns auf den Schwefligsäuregehalt der Prünellen.

Die früher angeführten Daten über den Schwefligsäuregehalt der Prünellen gelten nur für frisch bereitete oder höchstens einige Wochen alte Ware, da auch die normal geschwefelten Prünellen während des Lagerns und beim Altern stets schweflige Säure verlieren; auch die in den Prünellen vorhandene organisch gebundene schweflige Säure zersetzt sich allmählich und verflüchtigt als freie Säure, zum Teile aber wird sie zu Schwefelsäure oxydiert und gebunden. Auch bei normal getrockneten Prünellen schreitet dieser Prozeß verhältnismäßig rasch vor und ist, wie die folgenden Versuche beweisen werden, nicht so belanglos, wie Schmidt¹⁾ in seiner Arbeit behauptet, besonders dann, wenn die Ware in trockenen luftigen Räumen und nicht in allzu großen Massen zusammengepreßt aufbewahrt wird, da in diesem Falle, wie bereits

¹⁾ Schmidt: Arbeiten aus dem kais. Gesundheitsamte, XXI. Bd. 1904, S. 284.

erwähnt, die Prünellen infolge ihrer Hygroskopizität leicht Feuchtigkeit abgeben, beziehungsweise aufnehmen, wodurch die Entfernung der vorhandenen freien schwefligen Säure begünstigt wird.

Versuch	Eigenschaften des Musters und Art der Aufbewahrung	Untersucht am	Wasser %	In 100 g Substanz sind mg				
				schweflige Säure		freie	Gesamt-	
				Ge- samt	Verlust in %	schweflige Säure	Titrations- verfahren	
I	Prünellen, Ernte 1901, zweimal geschwefelt	VIII. 02	28·1	2·0	—	—	—	—
II	Prünellen, Ernte 1902, in einer handelsüblichen Kiste (12½ kg) und in einem luftigen Raume aufbewahrt	1./IX. 02	26·7	31·0	—	—	—	—
		20./XII. 02	26·2	24·0	22·5	—	—	—
III	Prünellen, Ernte 1903, in Kistchen aufbewahrt	30./XI. 03	28·7	56·7	—	15·6	66·0	
	dto.	30./XII. 03	29·0	28·7	49·0	10·5	41·0	
	dto.	11./III. 04	27·2	14·2	74·9	4·7	21·4	
	dto.	24./X. 04	27·8	2·2	96·1	1·1	8·8	
IV	Prünellen, Ernte 1903, in Kistchen aufbewahrt	12./XI. 03	31·8	44·0	—	11·8	49·6	
	dto.	14./XII. 03	30·7	31·9	27·0	14·0	38·4	
	dto.	10./XI. 04	28·4	1·6	96·3	1·9	13·2	
V	Prünellen, Ernte 1902, in offenen Kistchen	8./IX. 02	29·2	73·5	—	—	—	
	dto.	20./X. 02	24·5	44·0	40·0	17·6	49·0	
VI	Muster naß, Ernte 1903, in offenen Kistchen	24./X. 03	32·0	10·2	—	4·0	16·0	
	dto.	30./XII. 03	29·0	4·0	60·0	3·0	9·0	
VII	Prünellenmuster, sehr wasserhaltig, im Glasgefäß aufbewahrt	16./XI. 03	46·7	192·0	—	66·0	199·6	
	dto.	16./XII. 03	46·1	188·0	2·0	59·0	190·6	
VIII	Prünellenmuster, sehr wasserhaltig, im Glasgefäß aufbewahrt	21./XI. 03	40·4	98·8	—	31·0	101·2	
	dto.	25./I. 04	39·6	77·2	22·0	27·0	89·5	
IX	Prünellenmuster, sehr wasserhaltig, im Glasgefäß aufbewahrt	24./XI. 03	39·7	37·1	—	13·0	48·0	
	dto. (bereits gärend)	28./VI. 04	38·6	15·3	58·0	4·3	26·2	

Bei obiger Versuchsreihe waren die Versuche Nr. III und IV so angelegt, daß von jedem Muster die einzelnen

Prünellen in vier gleiche Teile geschnitten und die auf diese Weise erhaltenen vier gleichen Muster in kleinen Holzkistchen unter denselben Bedingungen im Zimmer aufbewahrt und zu verschiedenen Zeiten untersucht wurden.

Bereits nach einem Monat verlieren frisch bereitete Prünellen, welche frei lagern und in nicht zu großen Massen aufbewahrt werden, 22 bis 49%, nach 2 bis 3 Monaten sogar bis zu 75% von ihrem ursprünglichen Schwefligsäuregehalt. Bei einem Muster, welches in einer üblichen Handelskiste von 12½ kg verpackt war, verminderte sich nach 3 Monaten die ursprüngliche schweflige Säure um 22·5%.

Nach ungefähr einem Jahre kann sogar die schweflige Säure der Prünellen ganz oder beinahe vollständig verschwinden, wie wir auch bei alten Handelsmustern wahrnehmen konnten (siehe Versuch Nr. I, III, IV, Tab. S. 35), so daß in solchen Fällen durch den gewöhnlichen analytischen Gang allein nicht mehr festzustellen möglich ist, ob die Prünellen überhaupt geschwefelt waren.

Wenn jedoch die Prünellen stark wasserhaltig sind und in geschlossenen Räumen in großen Massen zusammengepreßt aufbewahrt werden, kann sich der Schwefligsäuregehalt auch nach längerer Zeit nicht wesentlich ändern (Versuch VII, S. 35).

Versuch	Muster und Art der Aufbewahrung	Untersucht nach	Wasser %	In 100 g Substanz mg		Schweflige Säure Verlust in %
				freie	gesamt-	
				schweflige Säure	Titration-verfahren	
I	Nasse Prünellen, 12 Stunden geschwefelt, dann einige Stunden an der Luft gelassen	—	38·2	194·6	516·0	—
	dto., weiter an der Luft aufbewahrt	24 Std.	37·5	145·4	370·8	28
II	Prünellen, 12 Stunden geschwefelt, dann einige Stunden an der Luft gelassen	—	31·1	311·0	421·4	—
	dto., weiter an der Luft aufbewahrt	4 Tagen	30·0	186·7	261·5	38

Es wurde ferner beobachtet, daß stark geschwefelte Prünellen (überschwefelte), besonders im nassen Zustande, kurze Zeit nach dem Schwefeln, oder im Glasgefäße aufbewahrt, beim

Lüften bereits nach 1 bis 2 Tagen, selbst ohne einen nennenswerten Wasserverlust zu beobachten, verhältnismäßig große Mengen, bei unserem Versuche bis zu 38% schweflige Säure, verlieren. (Siehe Tab. S. 36.)

Diesen Umstand wollen wir hier nur deswegen erwähnen, weil auch in der Praxis ähnliche Fälle vorzukommen pflegen, was übrigens auch von anderen Chemikern ohne Angabe einer plausiblen Erklärung konstatiert wurde¹⁾ — welche unter Umständen leicht zu divergierenden Untersuchungsergebnissen führen könnten.

Diesen Fall kann man besonders dann beobachten, wenn das für den Export bestimmte, noch zu nasse Dörrobst knapp vor dem Verpacken in Fässern oder Kisten nochmals geschwefelt wird. Durch dieses unerlaubte Verfahren bleiben die zusammengepreßten Prünellen in den gut verschlossenen Gefäßen mit schwefliger Säure gesättigt wie in einer Schwefelkammer, so daß bei Luftzutritt bereits kurze Zeit nach dem Oeffnen der Fässer und nach der Probenahme eine starke Verflüchtigung der vorhandenen freien schwefligen Säure stattfindet, was gleichzeitig einen raschen Verfall der organisch gebundenen schwefligen Säure bedingt und somit ein beträchtliches Zurückgehen der gesamtschwefligen Säure zur Folge hat.

Auf diese Behandlung des Obstes sind wahrscheinlich die außerordentlich hohen Säurebefunde, sowie die diesbezüglichen stark divergierenden Untersuchungsergebnisse einzelner Nahrungsmittelchemiker zurückzuführen.

Nicht mit Unrecht empfiehlt Marpan den Händlern vor allem den Inhalt der Kisten zu lüften und dann das Obst umzupacken, weil tatsächlich durch diese Behandlung — entgegen der von Dr. Schmidt²⁾ vorgebrachten Bedenken. — bei Waren, welche vor dem Verpacken stark geschwefelt wurden und zu naß waren, bereits nach 24 Stunden eine starke Herabsetzung der schwefligen Säure erzielt werden kann, und zwar ohne dadurch den Verkaufswert der Früchte im mindesten zu verringern.

¹⁾ Marpan, Süddeutsche Apotheker-Zeitung 1902. — Dr. Schmidt (l. c. S. 277) erklärt die später eintretende Verzögerung in der Abnahme der schwefligen Säure damit, daß die Obststücke bald an der Oberfläche trocknen und daher das Innere mehr geschützt wird.

²⁾ Ebendort, S. 277.

Während des Trocknens entweicht die schweflige Säure meistens als solche, wie man an dem intensiven Geruch leicht erkennen kann, welcher in der Nähe der künstlichen, als auch der natürlichen Trockenanlagen wahrzunehmen ist, und nur eine verhältnismäßig geringe Menge der Säure wird hierbei zu Schwefelsäure oxydiert. Einen wesentlichen Unterschied im Schwefelsäuregehalt zwischen Waren, welche künstlich, und solchen, welche an der Sonne getrocknet wurden, konnten wir bei dem von uns angestellten Versuch Nr. 11 (Tab. S. 38) nicht beobachten.

Aber auch während des Lagerns der Prünellen, wenn dieselben in luftigen Räumen und nicht gepreßt aufbewahrt werden, findet gleichzeitig mit einer Verflüchtigung eine Oxydation der schwefligen Säure statt.

Daß das erstere tatsächlich geschieht, kann man sich leicht überzeugen, wenn normal getrocknete, jedoch stark schweflige Säure haltige Prünellen in einem Glasgefäß, worin ein feuchter, mit Kaliumjodatlösung imprägnierter Papierstreifen hängt, aufbewahrt werden. Infolge der Bildung von freien Schwefligsäuredämpfen bemerkt man nach einiger Zeit eine blaue Färbung des Reagenspapiers. Ebenso wenn normal getrocknete Prünellen durch lange Zeit in einem gut verschlossenen Glasgefäß aufbewahrt werden, ist gleich nach Lüften des Stopfels ein Geruch nach schwefliger Säure wahrnehmbar.

Zum Beweise, daß auch während des Lagerns eine teilweise Oxydation der schwefligen Säure stattfindet, wurden von einer Partie sehr nasser, wiederholt geschwefelter Prünellen die einzelnen Stücke in vier möglichst gleiche Teile geteilt und die somit erhaltenen ziemlich gleichen Muster in Kistchen aufbewahrt und zu verschiedenen Zeiten auf ihren Aschen- und Schwefelsäuregehalt untersucht.

Um aber eine Differenzierung besser hervortreten zu lassen und um den Versuch von dem Wassergehalte der Muster unabhängig zu machen, wurde die gefundene Menge an Schwefelsäure in Prozenten der Asche berechnet. (Siehe Tab. S. 40.)

Dieser letzte Versuch würde ferner darauf hindeuten, daß sich während des Trocknens, besonders im ersten Stadium, die Hauptmenge der schwefligen Säure verflüchtigt und nur geringe Mengen davon oxydiert werden; während hingegen beim Lagern infolge der

hygroskopischen Eigenschaften des Dörrobstes bei der Spaltung der organisch gebundenen schwefligen Säure eine nennenswerte Bildung von Schwefelsäure stattfindet.¹⁾

	Untersucht am	Wasser %	Schweflige Säure in 100 g Substanz mg	Asche %	Schwefel- säure in der Asche %
1. Partie, gleich unter- sucht	16./11. 1903	46·7	191·0	1·70	10·08
2. Partie	30./11. 1903	28·7	56·7	2·34	10·94
3. "	30./12. 1903	29·0	28·7	2·34	11·96
4. "	24./10. 1904	27·8	2·2	2·48	13·30

VII. Vorkehrungen um das künstliche Trocknen der Prünellen bewerkstelligen zu können.

Wie wir nun zu sehen Gelegenheit hatten, hängt die Görzer Prünellenindustrie in ihrem jetzigen primitiven Zustande ganz und gar von der Gunst der Witterung ab, weshalb im Falle eintretender langer Regenperioden, welche sich glücklicherweise zu jener Jahreszeit nur selten einstellen, die Produzenten nolens volens zum wiederholten Schwefeln Zuflucht nehmen müssen, um ihre Ware vom sicheren Verderben zu retten.

Um daher den Obstproduzenten aus der Zwangslage, manchmal übermäßig schwefeln zu müssen, zu befreien, wäre es unumgänglich notwendig, daß in den einzelnen wichtigsten Produktionsorten des Landes Dörranlagen errichtet würden,²⁾ um das

1) Schmidt (l. c. Seite 277) versuchte ebenfalls diese Frage zu lösen, indem er bei einem Versuche mit zerkleinerten, an der Luft aufbewahrten Aprikosen zunächst den Destillationsrückstand eindampfte, veraschte und auf den Schwefelsäuregehalt untersuchte; er konnte jedoch keine Regelmäßigkeit in den gefundenen Zahlen beobachten, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß Schmidt trotz der zu erwartenden geringen Differenzierung entweder dem jeweiligen Wassergehalte oder die gleichmäßige Zusammensetzung des Musters oder endlich der Art der Einäscherung nicht genügend Rücksicht genommen hat.

2) Die Görzer Handels- und Gewerbekammer (siehe Vorschriften für das administrativ-technische Komitee zur Gründung einer Dörranstalt für Obst und Gemüse der Handels- und Gewerbekammer in Görz 1887) versuchte bereits im Jahre 1887 durch Gründung einer kleinen Musterdörranstalt in Görz, besonders für Obst und Gemüse die Obstproduzenten mit der Technik des künstlichen Dörrsystems vertraut zu machen und dasselbe speziell für den Kleinbetrieb einzuführen und zu verbreiten.

Trocknen des Obstes auch bei ungünstiger Witterung ohne Verzug fortsetzen zu können und selbst auf jenen Grad der Trockenheit zu bringen, welcher von einer handelsfähigen Ware erfordert wird.

Jedoch mit Rücksicht auf das Wesen und den Charakter der Görzer Prünellenindustrie müßten diese Dörranlagen von großer Leistungsfähigkeit sein, um in kurzer Zeit das große Quantum Obst bewältigen zu können; anderseits aber müßten dieselben auch einfach und mit verhältnismäßig geringen Kosten hergestellt werden, da erstens die jährliche Zwetschenproduktion heute noch eine sehr schwankende ist und zweitens, weil diese Anlagen nur im Ausnahmefalle, d. h. bei ungünstiger Witterung, in Tätigkeit zu treten hätten.

Unseres Erachtens nach würden sich einfache „Trockenkammern“, bei deren Anlage nicht soviel auf Erzeugung hoher Temperaturen, als vielmehr auf eine gute Luftventilation Rücksicht zu nehmen wäre, für diese Industrie am besten eignen.

Allerdings könnten diese Dörranlagen, welche auf genossenschaftlichem Wege, z. B. durch Gründung pomologischer Vereine, zu schaffen wären, auch zu anderen Zwecken, wie zum Dörren verschiedener Obstsorten und Gemüse und anderer landwirtschaftlicher Produkte dienen, was zur Hebung des gesamten Obst- und Gemüsebaues nur beitragen könnte und eine bessere Ausnutzung der Anlagen mit sich brächte.

VIII. Die organisch gebundene schweflige Säure in den Prünellen.

1. Einleitung: Bereits im Jahre 1902 machte Farnsteiner die vorläufige Mitteilung, daß es ihm gelungen sei, nach der Schmitt-Ripperschen Methode in dem geschwefelten amerikanischen Dörrobst organisch gebundene schweflige Säure nachzuweisen und fand, daß man nach dieser Methode ebenso genaue Resultate erzielen kann, wie nach dem Destillations-

Es wurden 4 Dörrapparate, System Alden, Ryder (mittlere Größe), Geisenheim (kleine Apparate) angeschafft und damit im ersten Jahre bereits verschiedene praktische Versuche angestellt und für Private, Händler und Landwirte zirka 85 q verschiedene Obst- und Gemüsesorten gedörrt.

Leider war dieser löbliche Versuch der Handelskammer damals aus verschiedenen Gründen nicht von dem erwünschten Erfolge begleitet.

verfahren. Er gab ferner der Vermutung Ausdruck, daß dieselbe wahrscheinlich an den Zucker gebunden sei.¹⁾

Später waren es Fresenius und Grünhut,²⁾ welche in einigen Dörrobstmustern (Apfelringe, Pflaumen, Birnen, Aprikosen und Pfirsiche) nach demselben Verfahren den Gehalt an freier und organisch gebundener schwefliger Säure ermittelten und dabei zu nachfolgender Schlußfolgerung gelangten:

1. Daß im Dörrobst nur der kleinste Teil der gesamtschwefligen Säure frei oder in Form ihrer durch Schwefelsäure direkt zerlegbaren Salze vorhanden ist, während ein großer Teil in einer anderen, wohl organischen Bindung auftritt, aus der sie erst durch kalte Verseifung mit wässriger Lauge oder durch Kochen mit Wasser abgespalten wird.

2. Daß die nach der Jodtitration gewonnenen Zahlen für gesamtschweflige Säure mit denen des Destillationsverfahrens ausreichend übereinstimmen, so daß die erste Methode sowohl zur Bestimmung der freien als der gebundenen schwefligen Säure für Zwecke der Marktkontrolle empfohlen werden kann.

Fresenius und Grünhut schlagen folgendes titrimetrische Verfahren vor:

50 g feingewiegtes Dörrobst werden in einen Maßkolben von 500 cm³ Inhalt gebracht, mit 400 cm³ ausgekochtem, kaltem, destilliertem Wasser übergossen und eine halbe Stunde lang mit Hilfe der Schüttelmaschine geschüttelt, dann mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, nochmals kräftig geschüttelt und durch ein großes Faltenfilter filtriert. Das etwas gefärbte, trübe Filtrat dient zu folgenden Bestimmungen:

a) Gesamte schweflige Säure. In eine Stöpselflasche werden 50 cm³ Normalnatronlauge gebracht und 100 cm³ obiger Lösung derart hinzugefügt, daß die Pipettenspitze während des Auslaufens in die Lauge eintaucht. Nach mehrmaligem vorsichtigen Umschwenken läßt man die Mischung 15 Minuten stehen. Hierauf fügt man zu der alkalischen Flüssigkeit 20 cm³ verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) und Stärkekleister hinzu und titriert die Flüssigkeit mit einer Jodlösung, die 1 g Jod im Liter enthält, bis die blaue Farbe der Jodstärke nach

1) Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, 5. Bd., 1124.

2) Zeitschrift für analyt. Chemie, 1903. Bd. 42, 33.

vier- bis fünfmaligem Umschütteln bestehen bleibt und mindestens eine halbe Minute lang anhält.

b) Freie schweflige Säure: Man versetzt 100 cm^3 des kalt bereiteten Obstauszuges mit 10 cm^3 verdünnter Schwefelsäure (1:5) und titriert sofort in der oben beschriebenen Weise mit Jodlösung.

A. Beythien und Bohrisch¹⁾ stellen in einer Erwiderung die Brauchbarkeit des Jodometrischen Verfahrens für Zwecke der Marktkontrolle in Abrede, da nach dieser Methode weit niedrigere Resultate als nach dem Destillationsverfahren erhalten werden sollen, und empfehlen daher zur Bestimmung der gesamtschwefligen Säure im Dörrobste die Destillationsmethode.

Anlässlich einer umfangreichen Untersuchung über die aldehydschweflige Säure stellte auch Kerp²⁾ Versuche über diesen Gegenstand an. Aus dem Verschwinden der Blaufärbung nach der direkten Titration eines mit Stärkelösung versetzten Auszuges aus geschwefelten Früchten mit Jodlösung schloß Kerp auf die Gegenwart von organisch gebundener schwefliger Säure und sprach auf Grund eines ähnlichen Versuches mit schweflige Säure enthaltender Glykoselösung die Vermutung aus, daß Zucker die Ursache dieser Bildung sei. Kerp betrachtete ferner diese Frage unter dem Gesichtspunkte der Lehre des chemischen Gleichgewichtes, indem er den Zerfall der aldehydschwefligen Säure in wässriger Lösung auf eine hydrolytische Spaltung zurückführte, bei welcher sich ein Gleichgewichtszustand zwischen schwefligsaurem Natrium, Aldehyd und aldehydschwefligsaurem Natrium herstellt. Dieses Gleichgewicht hängt aber von der Temperatur und der Konzentration der Lösung ab, bleibt jedoch solange konstant, als sich die beiden genannten Faktoren nicht ändern.

In einer später erschienenen Arbeit³⁾ bestätigte Farnsteiner an der Hand einer großen Anzahl von Versuchen, daß einige Zuckerarten, darunter als wichtigste die Glykose, ein

¹⁾ Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, 6. Bd., 356 (1903).

²⁾ (Vorläufige Mitteilung), Ebendort. S. 66.

³⁾ Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, 7. Bd. 449 (1904).

mehr minder starkes Bindungsvermögen für schweflige Säure besitzen, ferner fand er:

1. Daß die Grenze des Bindungsvermögens, d. h. das Maximum des Verhältnisses von organisch-gebundener schwefliger Säure zur gesamtschwefligen Säure in erster Linie von der Konzentration der Glykoselösung abhängt und mit letzterer steigt, ohne jedoch derselben proportional zu sein.

2. Daß von geringem Einfluß auf dieses relative Maximum die Konzentration der schwefligen Säure ist, dagegen das absolute Maximum, im Einklang mit dem Gesetze des chemischen Gleichgewichtes, von der Konzentration der schwefligen Säure abhängt.

3. Auf die Geschwindigkeit, mit welcher das Maximum der Bindung erreicht wird, ist der Gehalt an freier Säure von verzögerndem Einfluß.

4. In stark konzentrierten Glykoselösungen findet eine sehr weitgehende Bindung statt.

5. Daß im geschwefelten Dörrobst ohne Zweifel eine organische Bindung der schwefligen Säure vorliegt.

6. Daß in natürlichen Produkten beträchtliche Mengen von schwefliger Säure enthalten sind, welche aber an andere Stoffe als die Glykose organisch gebunden sein müssen; daher der Frage nach der Natur der in Betracht kommenden Stoffe zurzeit eine positive Antwort nicht gegeben werden kann.

7. Daß durch die Einwirkung von Wasser ein Zerfall der Schwefligsäureverbindungen stattfindet und erst nach einer gewissen Zeit die einzelnen Komponenten sich langsam zu dem neuen durch die Verdünnungsverhältnisse bedingten endgiltigen Gleichgewichtszustand gruppieren.

8. Je länger daher die Extraktion der Früchte mit Wasser dauert, desto mehr freie schweflige Säure wird der Auszug enthalten, so daß selbst bei der kürzesten Dauer der Extraktion nach Fresenius, Grünhut ($\frac{1}{2}$ Stunde) eine Spaltung der organischen, Schwefligsäureverbindungen zu erwarten sei.

9. Daß es zurzeit noch keinen Weg gibt, den wahren Gehalt der geschwefelten Früchte an freier und gebundener schwefliger Säure zu ermitteln und lediglich der jeweilige Zustand festgestellt werden kann, in welchem sich die schweflige Säure in den aus den Früchten erhaltenen Auszügen befindet.

Bezüglich des jodometrischen Verfahrens zur Bestimmung der freien und organisch gebundenen schwefligen Säure in natürlichen Produkten, beziehungsweise Auszügen aus Früchten u. dgl., kam Farnsteiner zu folgenden Ergebnissen:

1. Daß bei einem niedrigen Gehalte an schwefliger Säure dem Verfahren kein allzu großes Maß von Genauigkeit zuzuerkennen ist, da eine ganze Reihe der verschiedenen Fehlerquellen bald in positivem, bald in negativem Sinne Störungen verursachen können. Fast alle Auszüge aus Früchten nahmen, auch wenn sie keine schweflige Säure enthielten, Jod auf, besonders nach der Verseifung. Der hierdurch entstehende Fehler kann bis zu 10 mg schweflige Säure auf 100 cm³ betragen. Andererseits fand er, daß, wenn die zu titrierende Flüssigkeit mit einer Mineralsäure angesäuert wird, die Titration, besonders der gebundenen schwefligen Säure, zu niedrig ausfallen kann, was Farnsteiner auf eine Autooxydation zurückführt, da die meisten natürlichen Produkte Stoffe enthalten, welche mit Mineralsäuren Jod frei machen. Bloß in den Fällen, wo die Auszüge stark pektinhaltig waren, hat er die Dauer der Verseifung von 1½ bis 2 Minuten nur auf 5 bis 10 Minuten ausgedehnt.

Trotz der oben genannten möglichen Fehlerquellen kann jedoch, nach Farnsteiner, bei hohem Gehalte an schwefliger Säure, durch das titrimetrische Verfahren eine hinreichende Genauigkeit erzielt werden.

In letzter Zeit veröffentlichte das kaiserliche Gesundheitsamt eine Reihe von sehr interessanten Abhandlungen über das Verhalten der schwefligen Säure in Nahrungs- und Genußmitteln,¹⁾ wovon wir hier speziell die Arbeit Dr. H. Schmidt „Ueber das Vorkommen der schwefligen Säure im Dörrobste und einigen anderen Lebensmitteln“ anführen und nachstehend die Schlußsätze mitteilen wollen, in welchen er die Ergebnisse seiner Versuche zusammengefaßt hat:

1. Zum Nachweis der schwefligen Säure in Nahrungsmitteln eignet sich am besten das Verfahren, an einem Uhrglase einen Tropfen sehr verdünnter Kaliumjodat-Stärkelösung

¹⁾ Arbeiten aus dem kaiserlichen Gesundheitsamte, 21. Bd., 2. Heft, 1904. Der Abhandlungen von Kerp: „Zur Kenntnis der geb. schwefligen Säure“ wird — soweit diese Arbeit mit unseren Versuchen im Zusammenhange steht — im Laufe dieses Kapitels Erwähnung getan.

über das zerkleinerte und in einem Glasschälchen mit Phosphorsäure angesäuerte Untersuchungsobjekt zu bringen.

2. Die Bestimmung der schwefligen Säure erfolgt am sichersten nach dem Destillationsverfahren. Da einzelne Naturerzeugnisse, nach diesem Verfahren untersucht, mitunter die Gegenwart von schwefliger Säure vortäuschen, ohne daß dieser Stoff vorhanden ist, muß bei der Beurteilung eine gewisse Vorsicht walten. Werden nach dieser Untersuchungsmethode nur sehr geringe Mengen von Baryumsulfat gefunden, so bleiben diese am besten unberücksichtigt.

3. Die schweflige Säure wird den Nahrungsmitteln meistens in der Absicht zugesetzt, ihnen ein schönes Aussehen zu verleihen: insbesondere trifft dies bei dem Dörrobste zu.

4. Die schweflige Säure kommt im geschwefelten Dörrobste in gebundener Form vor. Das Verhalten bei der hydrolytischen Spaltung und gegenüber verdünntem Alkali spricht dafür, daß sie an aldehyd- oder ketonartige Stoffe, und zwar wahrscheinlich an Glykose, gebunden ist.

5. Wie im geschwefelten Wein und in den geschwefelten Früchten ist wahrscheinlich auch in anderen Nahrungs- und Genußmitteln die schweflige Säure in gebundener Form vorhanden. Die bisherigen Beobachtungen sprechen dafür, daß auch Eiweißstoff und Zellulose die Säure anzulagern vermögen.

6. Ein Beweis dafür, daß die schweflige Säure im geschwefelten Dörrobste außer in gebundenem Zustande auch in freier Form vorhanden ist, konnte bisher nicht erbracht werden. Wo die freie Säure bei solchen Waren beobachtet wurde, ist ihr Auftreten auf eine hydrolytische Spaltung der gebundenen Säure zurückzuführen.

7. Der Gehalt an schwefliger Säure geht beim Lagern des geschwefelten Dörrobstes an der Luft allmählich zurück. Die Abnahme findet jedoch so langsam statt, daß in der Praxis durch ein Lüften der Gehalt der Früchte an schwefliger Säure in nennenswertem Maße nicht herabgesetzt werden kann.

8. Bei der küchenmäßigen Zubereitung des geschwefelten Dörrobstes verringert sich der Gehalt an schwefliger Säure. Diese Verminderung hängt hauptsächlich von der zum Wässern und Kochen benutzten Wassermenge ab. Je größer die Wassermenge ist, um so mehr sinkt der Gehalt an schwefliger Säure in den zubereiteten Früchten.

Schon Ende des Jahres 1902 war vorliegende Arbeit¹⁾ in ihrem ganzen Umfange — jedoch ohne besondere Rücksichtnahme auf die organisch gebundene schweflige Säure — für den Druck bereit, als Fresenius und Grünhut²⁾ ihre Arbeit: „Ueber geschwefeltes Dörrobst und seine Beurteilung“ veröffentlichten, welche Arbeit wichtige Gesichtspunkte sowohl für die technische Begründung der Prünellenindustrie, als auch für die Beurteilung ihrer Produkte zu schaffen versprach.

Daraufhin wurde damals von der Veröffentlichung dieser Arbeit abgesehen, um dieselbe durch weitere Studien auch in dieser Richtung zu vervollkommen, was natürlich eine Wiederholung der meisten praktischen Versuche mit sich brachte und überhaupt spezielle Studien über die Brauchbarkeit und Genauigkeit des jodometrischen Titrierverfahrens für die Bestimmung der freien und organisch gebundenen schwefligen Säure in den Prünellenauszügen, sowie über das Wesen und Verhalten der in den Prünellen bereits konstatierten organischen Verbindungen der schwefligen Säure erforderte.

Die umfangreichen und wichtigen Arbeiten, welche in letzterer Zeit — besonders über organisch gebundene schweflige Säure in Dörrobst — erschienen, konnten wir, nahe am Abschlusse unserer Versuche, leider nicht mehr eingehend berücksichtigen. Nur soweit die Ergebnisse dieser Arbeiten, besonders jener Dr. Schmidts,³⁾ sich mit unseren Versuchen nicht ganz decken oder sogar im Widerspruche stehen, haben wir dieselben zitiert oder einer kurzen Besprechung unterzogen.

2. Die jodometrische Titriermethode zur Bestimmung der freien und organisch gebundenen schwefligen Säure in den Prünellenauszügen.

Noch sehr geteilt sind die Meinungen der Chemiker über die Brauchbarkeit dieses Verfahrens im allgemeinen, sowie über dessen praktischen Wert, was unserer Meinung nach hauptsächlich darauf zurückzuführen ist, daß man bis jetzt noch zu wenige Erfahrungen gesammelt hat und der Erprobung

1) Bericht an das k. k. Ackerbauministerium, Januar 1903.

2) a. a. O.

3) Schmidt, l. c. S. 226.

dieses Verfahrens noch zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt wurde.

Besonders Schmidt¹⁾ gab, ohne die erforderlichen Untersuchungen anzustellen, ein abschlägiges Urteil über dieses Verfahren, und zwar deswegen, weil man damit unter Umständen nicht unerhebliche Mengen schweflige Säure in Gegenständen findet, die überhaupt keine enthalten; er führt als einziges Beispiel an, daß „die aus frischen Aepfeln bereiteten wässerigen Auszüge, je nach der Menge des Obstes, bis zu mehreren Kubikzentimetern Jod verbrauchen“. Der gewichtigste Umstand jedoch, welcher nach Schmidt gegen die Brauchbarkeit des jodometrischen Verfahrens spricht, wäre, weil „die Menge der beim Behandeln des Dörrobstes mit Wasser in dieses übergehenden schweflige Säuren von der Menge des Wassers selbst abhängt“.

Als Beweis führte er folgenden Versuch an:

Von einer Aprikosensorte mit 0.181% schwefliger Säure wurden je 100 g unzerkleinerte Früchte a) mit 300 cm³ Wasser und b) mit 1500 cm³ Wasser übergossen, und 42 Stunden unter häufigem Umrühren stehen gelassen. Dann wurde die Flüssigkeit abgossen, der Rückstand mehrmals mit Wasser schnell abgespült, durch Zerdrücken zerkleinert und nach dem Ansäuern mit Wasser destilliert. Bei Versuch a) lieferte der Rückstand noch 0.1045 g (80%), bei Versuch b) 0.0367 g (42%) schweflige Säure.

Auf Grund dieses Versuches erklärte nun Schmidt, daß es Fresenius und Grünhut bei ihren Versuchen nicht gelungen wäre, die ganze schweflige Säure aus den Früchten zu entziehen.

Daß unter den angeführten Umständen, nämlich bei einer so starken Konzentration (Versuch a) und bei Anwendung von unzerkleinerten Früchten, Schmidt unmöglich zu günstigen Resultaten gelangen konnte, ist nicht zu wundern; wir werden jedoch sehen, wie unter normalen Verhältnissen — wie solche in ähnlichen Fällen bei Ausführung von chemischen Untersuchungen allgemein üblich sind — für die Untersuchung des Dörrobstes ganz brauchbare Auszüge erhalten werden können.

Wie allgemein bekannt, läßt sich die schweflige Säure in verdünnten, reinen wässerigen Lösungen durch direkte Titration mit einer Jodlösung hinreichend genau bestimmen, und zwar

1) Schmidt, l. c. S. 259.

auch dann, wenn die Lösung mit Schwefelsäure schwach angesäuert wird.

Eine praktische Anwendung dieses für sich so einfachen Verfahrens zur Bestimmung der freien und organisch gebundenen schwefligen Säure in Dörrobstauszügen ist jedoch mit manchen Umständen verbunden, welche eine Anzahl von Fehlerquellen in der Gehaltsbestimmung voraussehen ließen, die entweder im positiven oder im negativen Sinne störend wirken können und deren Feststellung daher als notwendig erschien, um diese Methode zur Ausführung der nachfolgenden Studien, eventuell auch für die Nahrungsmittelkontrolle brauchbar machen zu können.

A. Bereitung der wässerigen Prünellenauszüge.

1. Bei der Auslaugung der Prünellen mit kaltem, ausgekochtem, destilliertem Wasser findet eine teilweise Zersetzung der darin vorhandenen organisch gebundenen schwefligen Säure in freie statt, was gleichzeitig eine partielle Oxydation der freien schwefligen Säure in der Lösung zur Folge hat. Der erste Prozeß schreitet — wie wir später sehen werden — besonders im Anfang sehr rapid vor, und zwar je mehr der Auszug verdünnt ist, so daß bei der Titration der freien schwefligen Säure nur der jeweilige Gehalt eines Prünellenauszuges an freier schwefliger Säure ermittelt werden kann. Drei aufeinander folgende direkte Titrationsen von je 100 cm^3 eines frisch bereiteten Prünellenauszuges (80 g Substanz auf 1000 cm^3) verbrauchten der Reihenfolge nach Kubikzentimeter Jodlösung¹⁾ 22.8 , 24.0 , 25.0 cm^3 , entsprechend: 57.4 , 60.4 , 63.0 mg schweflige Säure in 1000 cm^3 .

2. Der Oxydationsprozeß schreitet in der Lösung unaufhaltsam und besonders während der Bereitung des Auszuges um so rascher und stärker vor, je verdünnter die Lösung ist und je rascher die Zersetzung der organisch gebundenen schwefligen Säure vor sich geht, wie aus folgenden Versuchen ersichtlich ist.

Diese Fehlerquelle bei der Bestimmung der gesamtschwefligen Säure im Dörrobste muß selbstverständlich auch

1) Zur Titration der schwefligen Säure wurde bei allen Versuchen stets eine Jodlösung: $1\text{ cm}^3 = 0.000252\text{ g SO}_2$, verwendet.

dem Destillationsverfahren¹⁾ anhaften und wahrscheinlich in noch größerem Maße, so daß jedenfalls auch durch diese Methode immer niedrigere Gehalte erzielt werden, als in Wirklichkeit vorhanden sind.

Auf Grund vergleichender Versuche fanden wir z. B., daß bei der Bereitung von wässerigen Auszügen in der Konzentration von 40 g auf 500 cm³ ungefähr 10 mg schweflige Säure durch Oxydation verloren gehen.

Bereitungsweise der Prünellenauszüge bei 2stündiger Digestion	Unter- sucht nach Stunden	In 100 g Substanz mg			Von 100 mg gesamt- schwefli- ger Säure sind frei
		gesamt- schwef- lige Säure	gesamt-	freie	
			schweflige Säure nach Titration		
Muster A:					
1. Auszug: 40 g auf 500 cm ³ mit Wasser	gleich	133.1	141.0	63.5	45.0
2. Auszug: 40 g auf 500 cm ³ mit Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure	gleich		142.0	34.0	24.0
3. Auszug: Nr. 2 nach 48 Stunden untersucht	48		125.5	57.3	46.0
4. Auszug: 7 g auf 500 cm ³ mit Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure	gleich		129.5	37.0	28.5
5. Auszug: 7 g auf 500 cm ³ mit Wasser	gleich		108.0	68.4	63.0
Muster B:					
1. Auszug: 50 g auf 500 cm ³ mit Wasser	gleich	77.2	89.0	27.0	30.0
2. Auszug: 25 g auf 500 cm ³ mit Wasser	gleich		78.0	29.0	37.0

Mit Rücksicht auf diese Fehlerquelle ist es daher notwendig, um vergleichende Resultate erzielen zu können, die Bestimmung der schwefligen Säure im Dörrobste sowohl nach dem jodometrischen, als auch nach dem Destillationsverfahren immer unter denselben Bedingungen auszuführen und speziell bei Anwendung des ersteren Verfahrens womöglich schnell und mit konzentrierten Lösungen zu arbeiten.

¹⁾ Versuche, um diesen Fehler auch bei dem Destillationsverfahren wenigstens annähernd festzustellen, und zwar durch eine gleichzeitige Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes der Prünellen, als auch des Destillationsrückstandes, führten zu keinem brauchbaren Resultate, da auch bei einer noch so vorsichtigen Einäscherung der Substanz ein Teil der schwefligen Säure oxydiert wird.

3. Bei der Auslaugung der fein gewiegten Prünellen mit kaltem Wasser wurde ferner beobachtet, daß dieselben infolge ihres Gehaltes an Pektin und sonstigen harzähnlichen Stoffen verhältnismäßig langsam aufquellen und nur durch Anwendung von nicht zu starken Konzentrationen und bei längerem Digerieren unter oftmaligem Schütteln eine vollständige Extraktion der Verbindungen der schwefligen Säure, beziehungsweise der schwefligen Säure aus dem Fruchtfleische gelingt

Wie folgende Versuche zeigen, ist in den meisten Fällen die von Fresenius und Grünhut¹⁾ angegebene Extraktionsdauer von $\frac{1}{2}$ Stunde nicht hinreichend, anderseits jedoch fanden wir, daß auch die von Farnsteiner²⁾ empfohlene Extraktion des Dörrobstes durch Zerreiben der vorher zerkleinerten und aufgequollenen Früchte im Mörser — abgesehen davon, daß dieses Verfahren irrationell wäre — nicht notwendig ist. Eben- sowenig ausschlaggebend ist die Höhe, welche der Extraktgehalt der Lösung erreicht, da die Schwefligsäureverbindungen viel rascher diffundieren und aufgelöst werden als viele andere Extraktivstoffe des Fruchtfleisches.

Der Umstand, daß Fresenius und Grünhut bei einigen Mustern durch das Titrationsverfahren annähernd übereinstimmende Resultate wie durch die Destillationsmethode erhielten, ist jedenfalls nicht, wie Schmidt³⁾ angibt, darauf zurückzuführen, weil die zwei von ihm angegebenen Fehler — nämlich zu hoher Jodverbrauch infolge des Gehaltes an jodabsorbierenden Stoffen und zu geringer Jodverbrauch für die Oxydation der schwefligen Säure wegen mangelhafter Auslaugung — sich annähernd aufheben, da in diesem Falle die Resultate Fresenius' und Grünhuts unbedingt kleiner als nach der Destillationsmethode hätten ausfallen müssen.

Wenn in diesem Falle eine Fehlerkompensation stattfand, so geschah diese, wie wir aus den nachfolgenden Versuchen ersehen werden, hauptsächlich zwischen dem Minderbefund infolge der etwas unvollständigen Auslaugung des Obstes und des Titrationsfehlers bei der Verseifung und dem Mehrbefund infolge der in der Lösung vorhandenen jodabsorbierenden Stoffe.

¹⁾ a. a. O. S. 38.

²⁾ Zeitschrift für Nahrungs- und Genußmittel 1904, S. 469.

³⁾ a. a. O. S. 260.

Nach einer Anzahl von Versuchen, welche wir mit verschiedenen Prünellenmustern ausführten und gleichzeitig mit dem Destillationsverfahren verglichen haben, konnten wir uns überzeugen, daß nach einer $1\frac{1}{2}$ - bis 2stündigen Digestion der fein gewiegten Prünellen — einerlei, welchen Trockenzustandes — immer eine vollständige Extraktion der Schwefligsäureverbindungen erreicht wird, wenn die Auszüge in einer Konzentration von höchstens 40 g Substanz¹⁾ auf 500 cm³ bereitet werden und der mit ausgekochtem, destilliertem Wasser bis zur Marke gefüllte Kolben in der Zeit häufig (alle 5 bis 10 Minuten) geschüttelt wird.

Extraktionsverfahren nach Fresenius und Grünhut	Dauer der Digestion	In 100 g Substanz sind mg		
		gesamt-	freie	gesamt- schweflige Säure Destillat. Verfahren
		schweflige Säure nach Titration		
1. Frisch geschwefelte Zwetschen . . .	30 Min.	119	113	135
2. Prünellenmuster mit 30% Wasser .	30 „	57	24	73
3. Muster mit 29 ⁰ / ₀ Wasser:				
a)	30 Min.	48	19	61
b) Erst vor dem Filtrieren einmal gut geschüttelt	1 Std.	50	21	
4. Muster mit 46 ⁰ / ₀ Wasser:				
a)	30 Min.	121	46	131
b)	1 Std.	136	53	
c)	1½ Std.	138	58	
5. Muster, stark getrocknet, mit 26 ⁰ / ₀ Wasser:				
a)	30 Min.	57	24	73
b)	1 Std.	68	30	
c) 40 g auf 500 cm ³	1½ Std.	80	42	
d) 40 g auf 500 cm ³	2 Std.	78	45	

4. Eine weitere Fehlerquelle, welche wir bei der Bereitung der wässerigen Auszüge beobachteten, liegt in der Filtration der schwefligsäurehaltigen Lösungen, welche je nach ihrer Konzentration durch dieses Verfahren immer einen kleinen Verlust an schwefliger Säure erleiden.

Als Beispiel hierfür wurden folgende Schwefligsäurelösungen sowohl vor als auch nach der Filtration durch ein gewöhnliches Faltenfilter (Schleicher & Schüll) filtriert:

1) Ähnliche Versuche mit Aepfelringen ergaben z. B., daß die oben angegebene Konzentration zu stark ist und höchstens solche von 30 g auf 500 cm³ genügen.

	mg schweflige Säure in 100 cm ³		Differenz in mg
	vor der Filtration	nach der Filtration	
1. Reine wässrige Schwefligsäure- lösung	1·89	1·71	0·18
2. dto.	8·26	8·10	0·16
3. dto.	11·54	11·00	0·54
4. dto.	12·40	11·46	0·94
5. dto.	14·46	13·46	1·00
6. Prünellenauszug	24·60	24·56	0·04
7. Dieselbe Lösung, zweimal filtriert .	—	24·38	0 22

Aus diesen Versuchen ersieht man, daß, wenn die Lösung in 100 cm³ ungefähr 14 mg schweflige Säure enthält, durch das Filtrieren ein Verlust an schwefliger Säure von 1 mg stattfindet.

Bei den Prünellenauszügen, worin die schweflige Säure zum größten Teile gebunden ist, erweist sich dieser Fehler allerdings geringer, dessenungeachtet empfiehlt es sich, auch solche Auszüge womöglich nicht allzu konzentriert zu bereiten, um sie leicht filtrieren zu können.

B. Die eigentliche Ausführung der Titration der Prünellenauszüge. Sowohl die direkte Titration als auch die nach erfolgter Verseifung der Lösung, nach Fresenius und Grünhut, verlaufen, besonders bei Anwendung verdünnter Lösungen, genügend scharf und der Endpunkt der Titration ist erreicht, wenn die blaue Färbung nach mehrmaligem Umschütteln mindestens $\frac{1}{4}$ Minute lang anhält. Eine Störung in dem Verlauf der Titration bei Gegenwart von Schwefelsäure, wenn diese in geringem Ueberschuß zugesetzt wird, konnten wir nicht beobachten. Allerdings erhält man bei Bereitung der Prünellenauszüge mit verdünnter Schwefelsäure niederere Zahlen für freie schweflige Säure als in wässrigen Auszügen gleicher Konzentration. Diese Erscheinung ist jedoch nicht auf einen Titrationsfehler zurückzuführen, sondern wird von einem anderen Umstande bedingt, auf welchen wir später noch zurückkommen werden.

1. Zur Verseifung der organisch gebundenen schwefligen Säure darf man nicht allzu verdünnte, respektive zu wenig Lauge, anwenden, da sonst die Titrationsergebnisse zu niedrig ausfallen könnten (siehe folgenden Versuch 4); wir fanden jedoch, daß in allen Fällen die von Fresenius und

Grünhut angegebene Menge von 50 cm^3 Normalnatronlauge zur Verseifung von 50 bis 100 cm^3 der Prünellenauszüge voll- auf genügt.

Versuch	Zur Titra- tion ver- wendete cm^3 der Lösung	Die Verseifung (Dauer 15 Minuten) und das Ansäuern der Lösung mit Schwefelsäure (1:5) wurden vorgenommen mit	Zur Titra- tion ver- brauchte cm^3 Jod- lösung	mg schwef- lige Säure in 100 cm^3 der Lösung
1	50	50 cm^3 Lauge und 20 cm^3 Schwefelsäure .	25.59	13.08
2	50	25 cm^3 " " 10 cm^3 " .	26.00	13.10
3	100	50 cm^3 " " 20 cm^3 " .	52.26	13.25
4	100	25 cm^3 " " 10 cm^3 " .	51.30	12.93

2. Hingegen wurde, nach der für die Bestimmung der gesamtschwefligen Säure erforderlichen Verseifung der Auszüge mit Normallauge, ein kleiner Verlust an schwefliger Säure konstatiert, und zwar auch dann, wenn diese Operation mit den reinsten Reagentien und mit aller Vorsicht ausgeführt wird, z. B. indem man die Pipettenspitze während des Auslaufens in die Lauge eintaucht, die Lösung nachher vorsichtig durchmischt und erst nach 15 Minuten titriert.

Man sieht, daß sich der Verlust an schwefliger Säure mit der Konzentration der Lösung steigert, was eben beweist, daß die Ursache dieses Fehlers nicht ausschließlich von geringen Verunreinigungen der Lauge oder vielleicht von einer Oxydation¹⁾ der schwefligsauren Salze in alkalischer Lösung während der Verseifungsdauer (Versuch 7 und 11, Seite 539) herrührt, sondern hauptsächlich durch eine bei der Verseifung, nämlich bei der Bindung und späterem Freiwerden der schwefligen Säure stattfindenden partiellen Oxydation der Säure, bedingt wird.²⁾ Will man daher mit dem Titrationsverfahren möglichst genaue Resultate erhalten, so muß man unbedingt diesem Fehler Rechnung tragen und womöglich mit nicht zu konzentrierten Schwefligäurelösungen arbeiten.

1) Bei sehr schwefligsäurehaltiger Lösung findet allerdings auch während der Einwirkungsdauer der Lauge ein erheblicher Säureverlust durch Oxydation statt (Versuch 11, Seite 55).

2) Kerp (Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel 1904, S. 54) fand ebenfalls nach dem Verfahren von Ripper in einer wässerigen Lösung von aldehydschwefligsaurem Natrium für gesamtschweflige Säure zu niedrige Werte, was er aber der Geschwindigkeit der Vereinigung von Azetaldehyd und schwefliger Säure zuschreibt.

Lösung Nr.	Zur Titration genommene cm^3	Die Verseifung (Dauer 15 Minuten) wurde mit 50 cm^3 Normallauge vorgenommen und die Lösung nachher mit 20 cm^3 verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) versetzt	cm^3 Jodlösung		Differenz cm^3	entsprechend mg SO_2		Differenz mg
			vor	nach		vor	nach	
			der Verseifung					
I. Reine schweflige Säure- lösungen.								
1	100		7.51	7.49	0.02	1.89	1.89	0.00
2	100		9.20	9.10	0.10	2.32	2.30	0.02
3	100		14.77	14.35	0.42	3.72	3.62	0.10
4	100		28.05	27.10	0.95	7.07	6.83	0.24
5	100		50.25	47.90	2.35	12.66	12.07	0.59
5	50		24.66	23.70	0.96	6.21	5.98	0.23
6	50		16.50	15.50	1.00	4.16	3.91	0.25
7	50		35.21	33.24	1.97	8.87	8.38	0.49
7	50	nach der Verseifung gleich titriert	—	33.16	—	—	—	0.51
8	50		44.33	41.90	2.43	11.18	10.56	0.62
9	50		47.90	44.90	3.00	12.07	11.32	0.75
10	50		63.30	57.00	6.30	15.96	14.36	1.60
11	50		85.00	77.50	7.50	21.42	19.53	1.89
11	50	nach der Verseifung gleich titriert	—	79.11	—	—	—	1.48
12	50		89.10	79.10	10.0	22.46	19.94	2.52
II. Auszug aus getrockneten Zwetschen. (40 g auf 500 cm^3)								
a)	50	Zwetschenauszug mit schwefliger Säure versetzt	16.56	17.75	+ 1.19	4.17	4.47	
b)	50	Zwetschenauszug für sich	0.25	2.10	+ 1.85	0.06	0.53	
		Wirklicher schwefliger Säuregehalt des Ausguges				4.19	3.94	0.17

Dieser Verlust ist bei einem niedrigen Schwefligsäuregehalte der Lösung verhältnismäßig gering, kann jedoch bei höherem Gehalte einen Titrationsfehler über 2 mg schweflige Säure ergeben.

Ganz beträchtliche Differenzen ergeben sich aber, wenn zur Verseifung nicht absolut chemisch reine Lauge (Natrium hydric. puriss. e Natrio) verwendet wird. Diesem Umstande wurde jedenfalls bis jetzt bei der jodometrischen Bestimmung der gebundenen schwefligen Säure zu wenig Rechnung getragen und er war sicher eine der Ursachen der nach diesem Verfahren oft erzielten zu niedrigen Resultate. Als Beispiel wollen wir hier nur einige Resultate anführen, welche bei reinen schwefligen Säurelösungen und bei Anwendung folgender 2 Präparate erhalten wurden, nämlich einer Lauge, bereitet aus Natrium hydricum depuratum (Merck) (Versuch I) und aus Natrium hydricum purum (Alkoh. depur. in bacill.) (Merck) (Versuch II), welche letztere Lauge für gewöhnlich verwendet wird.

Versuch	Lösung	Zur Titration verwendete cm^3 der Lösung	Die Verseifung (Dauer 15 Minuten) und das nachherige Ansäuern mit verdünnter Schwefel- säure wurden vorgenommen mit:	Schweflige Säure in mg		Differenz in mg
				vor	nach	
				der Verseifung		
I	1					
	a)	50	25 cm^3 Lauge und 10 cm^3 Schwefelsäure (1:5)	4.36	1.64	2.72
	b)	50	50 cm^3 " " 20 cm^3 " (1:5)	4.36	1.21	3.15
	c)	100	25 cm^3 " " 10 cm^3 " (1:5)	8.65	4.13	4.52
	d)	100	50 cm^3 " " 20 cm^3 " (1:5)	8.65	3.88	4.77
II	2					
		100	50 cm^3 " " 20 cm^3 " (1:5)	7.44	6.78	0.66
	3	100	100 cm^3 " " 20 cm^3 " (1:5)	11.14	9.04	2.10

3. Aber auch die Dauer der Verseifung ist auf die Bestimmung der gesamtschwefligen Säure von großem Einflusse. Es hat sich nämlich gezeigt, daß bis zu einem gewissen Grade, je länger die Lauge einwirkt, desto höhere Resultate bei der Titration erhalten werden, anderseits aber, daß die Verseifung nicht zu lange fortgesetzt werden darf, ohne erhebliche Säureverluste befürchten zu müssen.

Die von Fresenius angegebene Einwirkungsdauer von 15 Minuten für die Untersuchung der Prünellen ist eher zu gering als zu hoch bemessen und eine Verseifungsdauer von

nur 5 bis 10 Minuten, wie sie Farnsteiner¹⁾ bei stark pektinhaltigen konzentrierten Auszügen wählte, ist für die Prünellenauszüge entschieden zu kurz, wie folgender Versuch beweist.

Versuch: Von einem Prünellenauszuge (40 g Prünellen auf 500 cm³) wurden je 50 cm³ mit 50 cm³ Normalnatronlauge verseift und

	cm ³ Jodlösung	Entsprechend mg schweflige Säure	In 100 g Substanz mg schweflige Säure
a) gleich unter Zusatz von 10 cm ³ Schwefelsäure (1:5) titriert	23.1	5.83	146.0
b) nach 12 Minuten mit 10 cm ³ Schwefelsäure versetzt und titriert	25.8	6.50	162.0
c) nach 15 Minuten	26.1	6.58	164.5
d) " 20 "	26.3	6.63	165.7
e) " 30 "	25.5	6.45	161.0
(Nach dem Destillationsverfahren) . . .	—	—	153.0

Einstweilen wollen wir aber die Frage, wie lange mindestens die Normallauge auf die Prünellenauszüge einwirken muß, um eine vollständige Zersetzung der organisch gebundenen schwefligen Säure zu bewirken, unberührt lassen, und hier nur bemerken, daß die angeführten Erscheinungen, sowie die früher festgestellten Minderbefunde bei Anwendung von zu verdünnter Lauge in nicht geringem Maße auch von anderen Umständen, namentlich von den in den Prünellen vorhandenen jodbindenden Stoffen, bedingt werden.

4. Eine der Hauptfehlerquellen des jodometrischen Verfahrens für die Bestimmung der schwefligen Säure in den Prünellenauszügen ist die auch von Farnsteiner,¹⁾ bei reinen Fruchtsäften und Auszügen aus Früchten beobachtete Jodaufnahme, welche jedenfalls von gewissen, auch in nichtgeschwefelten Zwetschen vorhandenen Extraktivstoffen bedingt wird.

Die störende Wirkung dieser jodbindenden Extraktivstoffe äußert sich allerdings bei der direkten Titration der mit

¹⁾ Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel 1904, S. 452.

ungeschwefeltem Obst bereiteten Auszüge als sehr gering, hingegen nach der Verseifung ziemlich stark, nämlich bei der Bestimmung der gesamt-schwefligen Säure. Nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen würde der hierdurch entstehende Fehler im ersten Falle einem Schwefligsäuregehalte von nur 1 bis 3 *mg*, daher viel geringer als bei den Aepfelringen, im zweiten Falle aber von 10 bis 29 *mg* pro 100 *g* Substanz entsprechen.¹⁾

Weitere Versuche haben jedoch gezeigt, daß sich die jodbindenden Stoffe bei der direkten Titration der Prünellenauszüge anders verhalten, als in den Auszügen aus ungeschwefeltem Obste, da im ersten Falle auch bei der direkten Titration unter Umständen ein verhältnismäßig erheblicher Jodverbrauch zu konstatieren ist, besonders dann, wenn zur Titration sehr verdünnte Auszüge gelangen, wie z. B. bei folgendem Versuch III (Seite 60) ersichtlich ist.

Bezüglich des weiteren Verhaltens dieser Stoffe in wässrigen Auszügen fanden wir ferner:

1. Daß die Menge der in Lösung übergehenden jodbindenden Stoffe der Konzentration der Lösung nicht ganz proportional ist; in verdünnteren Auszügen gehen von diesen Stoffen verhältnismäßig mehr in Lösung über.

2. Daß das Jodbindungsvermögen dieser Stoffe bis zu einem gewissen Grade von der Konzentration und Einwirkungs-dauer der zur Verseifung verwendeten Lauge beeinflusst wird und mit letzterem sich entsprechend erhöhen kann.

I. Versuch: Einfluß der jodbindenden Stoffe in wässrigen Obstauszügen auf das Ergebnis der Titration.

Wässrige Auszüge aus frisch geschälten, sowie aus getrockneten Zwetschen und Aepfelringen von der Konzentration von 40 *g* auf 500 *cm*³.

Zur Titration verwendet: je 100 *cm*³. Zur Verseifung 50 *cm*³ Normallauge, Dauer 15 Minuten.

1) Auch nach dem Destillationsverfahren erhielt man mit reinen getrockneten Zwetschen, unabhängig von der Reinheit der Reagentien, immer gewisse Mengen von schwefelsaurem Baryt, welche durchschnittlich 2 bis 3 *mg* schwefliger Säure pro 100 *g* Substanz entsprechen, wenn das Destillat am Wasserbade unter Benutzung einer Gasflamme eingeengt wird.

	Jodlösung <i>cm</i> ³		Entsprechend <i>mg</i>		Gesamt- <i>SO</i> ₂ nach destil- lationsver- fahren
	vor	nach	freie	gesamt-	
			schweflige Säure		
			In 100 <i>g</i> Substanz		
1. Frische Zwetschen	0.47	2.47	1.5	7.8	2.0
2. Zwetschen an der Sonne ge- trocknet	0.95	3.18	3.0	10.0	3.0
3. Zwetschen an der Sonne ge- trocknet	0.80	9.05	2.5	28.5	2.8
4. Zwetschen an der Sonne ge- trocknet	0.50	4.20	1.6	13.2	2.5
5. Nr. 4 bei einer Konzentration von 20 <i>g</i> Substanz auf 500 <i>cm</i> ³ .	0.24	2.20	1.5	13.8	2.5
6. Reine Aepfelringe an der Sonne getrocknet	—	—	6.0	13.0	2.0
7. Blinder Versuch mit destilliertem Wasser	0.20	0.30	—	—	—

II. Versuch: Einfluß der Konzentration und der Einwirkungsdauer der Lauge bei der Verseifung auf das Jodbindungsvermögen der organischen Stoffe.

Wässriger Auszug, bereitet aus geschälten getrockneten Zwetschen. Konzentration: 40 g auf 500 cm^3	Zur Titrati- on benutzt cm^3 der Lösung	Versetzt mit cm^3 Normal- lauge	Einwir- kungsdauer der Lauge	Zur Titrati- on ver- brauchte cm^3 Jod- lösung	Entspre- chend mg schweflige Säure für 100 g Subst.
	100	50	15 Min.	4.20	13.2
	50	50	dto.	2.20	13.8
	50	25	dto.	1.80	11.3
		+ 25 cm^3 Wasser			
	50	50	gleich titriert	0.90	5.7
	50	50	25 Min.	2.36	14.8

Mit Rücksicht auf die Natur der Fehlerquellen des jodometrischen Verfahrens, welche hiermit studiert und soweit es möglich war auch bezüglich ihrer Grenze festgestellt wurden, ersieht man nun, daß:

1. das gegenwärtige jodometrische Verfahren zur Bestimmung der freien und der gebundenen schwefligen Säure mit verschiedenen Fehlern behaftet ist, welche die Genauigkeit der Methode wesentlich beeinträchtigen;

III. Versuch: Einfluß der Konzentration der Prünellenauszüge auf das Jodbindungsvermögen der organischen Stoffe bei Gegenwart von schwefliger Säure:

Bereitungsweise der Auszüge	A. Auszug: 80 g auf 1000 cm ³				B. Auszug: 20 g auf 1000 cm ³							
	Verbrauchte Jodlösung cm ³		Differenz	Mehrbefund an schwefliger Säure bei direkter Titration in 1000 cm ³	Verbrauchte Jodlösung cm ³		Differenz	Mehrbefund an schwefliger Säure bei direkter Titration in 1000 cm ³				
	vor	nach			vor	nach						
		der Verseifung				der Verseifung						
	für je 50 cm ³				für je 100 cm ³							
1. Wässrige schweflige saure Lö- sung	8.90	8.50	0.40		17.10	15.75	1.35					
2. Wässriger Zwetschenauszug mit ungefähr derselben Menge schwefliger Säure versetzt wie Lösung 1	7.70	9.80	—		16.66	13.90	—					
3. Ursprüngliche wässrige Zwet- schenauszug	0.25	2.85	—		0.30	2.00	—					
Differenz 2 und 3	7.45	6.95	—		16.36	11.90	—					
Entsprechender Titrationsfehler durch die Verseifung		+ 0.40				+ 1.35						
Richtiggestellter Befund	7.45	7.35	0.10	0.5 mg	16.36	13.25	3.11	7.84 mg				

2. die zwei Hauptfehlerquellen der Methode erstens in der Wirkung der jodbindenden Substanzen, welche sowohl bei der Bestimmung der gesamt- als auch der freien schwefligen Säure, höhere Resultate ergeben, zweitens in dem durch die Verseifung stattfindenden Verlust an schwefliger Säure bestehen. Diese zwei Fehler können nun bei der Bestimmung der gesamtschwefligen Säure einer den anderen überwiegen oder sich kompensieren, je nach dem Gehalte der Lösung. Nimmt man aber bei der Ausführung der jodometrischen Methode auf die angeführten Fehlerquellen genügend Rücksicht und trachtet man möglichst immer unter denselben Bedingungen zu arbeiten, dann lassen sich mit diesem Verfahren gut vergleichbare Resultate erzielen. Wir konnten das von Fresenius und Grünhut angeführte Verfahren auch zu unseren Versuchen mit Vorteil benutzen; nur zur Auslaugung des Obstes wurden statt $\frac{1}{2}$ Stunde, 2 Stunden verwendet und nach dem Gehalt des Auszuges an schwefliger Säure je 50 cm^3 oder je 100 cm^3 titriert.

Bei einigen der wichtigsten und für unsere Versuche ausschlaggebendsten Bestimmungen wurden ferner, um ganz einwandfreie Resultate zu erhalten, auch die oben bezeichneten Fehler des Titrationsverfahrens in der Weise ermittelt, daß man mit den entsprechenden Prünellenmustern nach Entfernung der vorhandenen schwefligen Säure — was durch Monate langes Liegenlassen an der Luft bewerkstelligt werden kann — unter Anwendung einer titrierten Schwefligsäurelösung die Wirkung der jodbindenden Substanzen bei der Titration bestimmt, während zur Feststellung des durch die Verseifung erfolgten Säureverlustes, reine Schwefligsäurelösungen benutzt wurden.

Die auf diese Weise ermittelten Titrationsfehler sind in der Tabelle X verzeichnet, wobei mit *a*) der von den jodbindenden Substanzen verursachte Fehler, mit *b*) der Verseifungsfehler, kurzweg bezeichnet wurden.¹⁾

1) Nur die richtiggestellten Verhältnis-, beziehungsweise Gleichgewichtszahlen der Auszüge wurden der Uebersichtlichkeit halber auch in den einzelnen Tabellen unter den betreffenden aus dem Titrationsbefund ermittelten Zahlen in Klammern eingetragen. (Siehe auch Note Seite 74.)

Am Schlusse dieses Kapitels angelangt, wollen wir nicht unerwähnt lassen, daß mit Rücksicht auf die Natur der von uns ermittelten Fehlerquellen, einer Verbesserung des jodometrischen Verfahrens zu einer einfachen und genauen Bestimmungsmethode der gesamtschwefligen Säure in den Obstauszügen keine besonderen technischen Schwierigkeiten entgegenstehen und nach den bereits gesammelten Erfahrungen hoffen wir auch diese Frage demnächst befriedigend lösen zu können.

Das jodometrische Verfahren für die Marktkontrolle.

Der praktische Wert dieses Verfahrens zur Bestimmung der gesamtschwefligen Säure in den Prünellen zum Zwecke der Marktkontrolle haben wir nun durch vergleichende Versuche mit dem Destillationsverfahren geprüft und zu diesem Zwecke eine große Anzahl von Prünellenmustern verschiedener Provenienz, Alter und Trockenheit untersucht. Obwohl bei einigen der früheren Versuche der Schwefligsäuregehalt der Muster sowohl nach dem Titrations- als auch nach dem Destillationsverfahren angegeben wurde, so führen wir doch der Uebersichtlichkeit halber nachfolgend das Ergebnis einer kleinen Reihe diesbezüglicher Versuche an, welche genau nach der von uns empfohlenen Modifikation des jodometrischen Verfahrens (s. Untersuchung der Prünellen) ausgeführt wurden und aus welchen zu ersehen ist, daß:

1. das jodometrische Verfahren etwas höhere Resultate als das Destillationsverfahren ergibt, und zwar durchschnittlich um 7 mg schweflige Säure mehr pro 100 g Substanz;
2. der höchste sich ergebende Mehrbefund beträgt 17.6 mg schweflige Säure;
3. nur in drei Fällen fand man etwas niedere Resultate, und zwar 1.0 bis 3.7 mg schweflige Säure, als nach dem Destillationsverfahren.

Nr.	Eigenschaften der untersuchten Muster	In 100 g Substanz sind mg schweflige Säure		Nr.	Eigenschaften der untersuchten Muster	In 100 g Substanz sind mg schweflige Säure		Differenz mg
		Titra- tions- verfahren	Destilla- tions- verfahren			Titra- tions- verfahren	Destilla- tions- verfahren	
1	Sehr trocken	15.0	6.7	16	Mehrmals geschwefelt, sehr naß	101.0	93.8	+ 8.3
2	" " " " " " " "	9.7	5.6	17	dto.	89.0	77.0	+ 4.1
3	" " " " " " " "	9.8	3.0	18	Mehrmals geschwefelt, Wasser- gehalt 46%	138.0	131.0	+ 6.8
4	" " " " " " " "	16.0	10.2	19	Nr. 18, normal getrocknet . .	76.0	60.5	+ 5.8
5	Bereitet aus einer Partie	11.4	10.1	20	Mehrmals geschwefelt, Wasser- gehalt 47%	199.0	192.0	+ 1.3
6	Zwetschen aus Böhmen be- zogen, mit verschiedenen	13.3	17.0	21	Nr. 20, normal getrocknet . .	66.0	56.7	- 3.7
7	SO ₂ -Gehalt	63.6	66.0	22	Scharf getrocknet, künstlich .	62.0	44.4	- 2.4
8	Importierte Ware	20.6	19.6	23	Gut getrocknet	41.0	29.0	+ 1.0
9	Dieselbe Ware, aber noch- mals geschwefelt	63.0	56.0	24	Stark getrocknet	21.4	14.2	+ 7.0
10	Importierte Ware, sehr naß	99.5	94.4	25	Importierte Ware, normal ge- etrocknet	49.6	44.0	+ 5.1
11	dto., sehr trocken	49.0	44.0	26	Nr. 25, zwei Monate später untersucht	38.4	31.9	+ 9.0
12	Importierte Ware, nochmals geschwefelt, sehr naß . . .	190.6	188.0	27	Importierte Ware, naß . . .	50.7	51.7	+ 2.6
13	Nr. 12, mehr trocken	130.5	128.0	28	dto., sehr naß	48.0	37.0	+ 2.5
14	Sehr trocken	17.0	7.8	29	Naß	78.5	71.5	+ 9.2
15	Sehr trocken	9.4	4.2	30	Naß und gärend	26.2	15.3	+ 5.2

Berücksichtigt man jedoch, daß auch nach dem Destillationsverfahren selbst bei ungeschwefelten Zwetschen, stets ein Schwefligsäuregehalt von 1 bis 3 *mg* auf 100 *g* Substanz gefunden wird (siehe Note Seite 542), so stellen sich die Ergebnisse des jodometrischen Verfahrens in Wirklichkeit nur um soviel höher, keinesfalls aber niedriger, als die richtig gestellten Resultate, welche nach dem Destillationsverfahren erhalten werden.

Dieser letzte Umstand aber, sowie die großen Vorzüge des jodometrischen Verfahrens in bezug auf die einfache und rasche Ausführung, genügen vollauf, um diese Methode für Zwecke der Marktkontrolle der Prünellen ohne weiteres empfehlen zu können, und zwar in der Weise, daß alle Waren, welche nach diesem Verfahren den gesetzlichen Anforderungen entsprechen ohne weiterer Kontrolle dem Konsum frei gegeben werden können.

3. Das chemische Verhalten der in den Prünellen vorhandenen schwefligen Säure in wässerigen Auszügen und in den Prünellen selbst.

Am Eingang dieses Hauptkapitels führten wir in aller Kürze die wichtigsten Untersuchungsergebnisse über das Vorkommen und Verhalten der organisch gebundenen schwefligen Säure im Dörrobst an, welche uns bis jetzt aus den Arbeiten verschiedener Forscher bekannt sind und bereits damals bemerkten wir, daß gerade die Ergebnisse einer der jüngst erschienenen und wegen ihres Umfanges wichtigsten Arbeiten — nämlich jene Dr. Schmidts¹⁾ — mit unseren Beobachtungen nicht in gutem Einklange steht.

Aus diesem Grunde, sowie wegen der großen Bedeutung welche diese Frage gegenwärtig erlangt hat, wird es nicht ohne Interesse sein, wenn wir vor allem die Versuche Schmidts einer kurzen Besprechung unterziehen.

Ohne auf die merkwürdigen Anschauungen Schmidts über die Diffusionsvorgänge bei der Bereitung der wässerigen Dörrobstauszüge, sowie auf die verschiedenen Versuche, welcher bereits anderwärts Erwähnung getan wurde, einzugehen, dürfte

¹⁾ Schmidt, l. c. S. 227.

es genügen, wenn wir uns hier nur im allgemeinen mit den rein experimentellen Untersuchungen Schmidts über die Bindungsform der schwefligen Säure im geschwefelten Dörr-obst befassen, da sich die näheren Beweise für unsere Behauptungen von selbst aus den Resultaten unserer diesbezüglichen Versuche ergeben werden.

Schon beim Durchlesen der Schmidtschen Abhandlung konnten wir uns leicht überzeugen, daß er bei den experimentellen Untersuchungen über die Bindungsform der schwefligen Säure, eben dem von ihm selbst zitierten Umstande, daß bei einer solchen Arbeit die Vorgänge sich nicht so glatt abspielen, wie es bei den rein wässerigen Lösungen der organisch schwefligsauren Salze der Fall ist, nicht genügend Rechnung getragen hat. Leider unterließ er die Vorgänge auch quantitativ zu verfolgen, wie er selbst schreibt, im Hinblick auf die Umständlichkeit der Bestimmung der schwefligen Säure nach dem Destillationsverfahren und bei der Ausstellung seiner vergleichenden Versuche unter Anwendung des Titrationsverfahrens verabsäumte er sich zu überzeugen, ob die erhaltenen Zahlen tatsächlich relativ richtig waren.

Dr. Schmidt führte folgende Versuche an:

1. Ueber die Abspaltung schwefliger Säure aus geschwefelten Aprikosen durch wechselnde Wassermengen.

2. Ueber Jodverbrauch wässeriger Auszüge, die aus gleichen Mengen ungeschwefelten Obstes mit wechselnden Wassermengen hergestellt werden.

3. Ueber den nachträglichen Jodverbrauch einiger mit Wasser hergestellten Auszüge aus geschwefelten Aprikosen nach der ersten Titration.

4. Ueber die Einwirkung verschieden großer Wassermengen auf einen wässerigen Auszug, der aus geschwefeltem Dörrobste hergestellt wurde.

5. Ueber das Verhalten verschieden starker Auszüge aus geschwefelten Aprikosen gegenüber einem nachträglichen Wasserzusatz.

6. Ueber die Abspaltung schwefliger Säure aus geschwefelten Aprikosen durch wechselnde Mengen eines mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers.

7. Ueber die Oxydation der schwefligen Säure bei der Bereitung der Auszüge.

8. Ueber den Einfluß der Zeitdauer der Berührung mit dem Wasser auf den Zerfall der organisch gebundenen schwefligen Säure bei der Bereitung der Auszüge.

9. Ueber den Einfluß der Temperatur auf den Zerfall der organisch gebundenen schwefligen Säure in den Lösungen.

10. Ueber den verschiedenen Einfluß reinen Wassers und verdünnter Lauge auf die Abspaltung der schwefligen Säure aus geschwefelten Aprikosen.

Als merkwürdig möchten wir vor allem hier hervorheben, daß Dr. Schmidt, nachdem er zuerst das jodometrische Titrierverfahren als ganz unbrauchbar bezeichnet,¹⁾ so daß er gewissermaßen auch die wichtigen Ergebnisse Fresenius und Grünhut über das Vorhandensein organisch gebundener schwefliger Säure im Dörrobst in Frage stellt und immer nur von „hypothetischen Verbindungen“ spricht, sich nun auf einmal bei seinen experimentellen Untersuchungen desselben Verfahrens bedient und von den früher angeführten Fehlern der Methode entweder keine Erwähnung tut oder diese als irrelevant bezeichnet.

Noch näher auf die Versuche Schmidts eingehend, finden wir, daß er überhaupt unterlassen hat sich zu vergewissern, ob tatsächlich bei den wässerigen Auszügen — besonders bei den hochkonzentrierten — die ganze schweflige Säure in Lösung übergegangen war, da selbstverständlich nur unter diesen Bedingungen von vergleichenden Resultaten die Rede sein kann.

So glauben wir nach einer, allerdings nur oberflächlichen Berechnung, annehmen zu dürfen, daß dies bei den Versuchen²⁾ 1 (S. 262) und 6 (S. 266), wo geringe Wassermengen in Anwendung kamen (100 cm^3) nicht der Fall war und daher auch der „beobachtete bedeutende Zerfall der Verbindungen“ hauptsächlich auf eine unvollständige Auflösung der im Dörrobste vorhandenen schwefligen Säure zurückzuführen ist.

Gegen den Versuch Nr. 2 (S. 264), dessen Ergebnis, nebenbei bemerkt, in einem kleinen Widerspruch zu den früheren

1) Schmidt l. c. S. 259 u. f.

2) Der Einfachheit halber wurden die einzelnen Versuche Schmidts nach den fortlaufenden Nummern der angeführten Versuchsgruppen, unter gleichzeitiger Anführung der Textseite, bezeichnet.

Behauptungen Schmidts¹⁾ steht, wäre einzuwenden, daß die mit Aepfelringen erhaltenen Resultate, streng genommen, für die Versuche mit Aprikosen nicht beweisend sind.

Aber auch andere wichtige Momente ließ Dr. Schmidt außer acht, so daß manche seiner Versuchsergebnisse bloß vom Zufall bedingt waren und daher manchmal widersprechend erscheinen.

So unterließ er z. B. zu bestimmen, wieviel organisch gebundene schweflige Säure in die verschiedenen Lösungen übergegangen war und somit konnte er sich von den chemischen Vorgängen, welche tatsächlich bei der Bereitung der Auszüge vor sich gehen, keine richtige Vorstellung machen.

Darum fand er für die Versuchsergebnisse 1 (S. 262) und 4 (S. 265) keine plausible Erklärung und gelangte zur irrigen Schlußfolgerung, daß „über eine bestimmte Grenze hinaus die Verdünnung auf die Spaltung der gebundenen schwefligen Säure, welche im Dörrobste enthalten ist, nicht mehr von merkbarem Einflusse ist.“

Ebenso bei dem Versuch Nr. 6 (S. 266) mit verdünnter Schwefelsäure konnte er auf die wahre Ursache der beobachteten geringeren Schwefligsäureabspaltung nicht gelangen und daher gab er für die gefundenen, verhältnismäßig großen Differenzen in der Titration die wenig stichhaltige Erklärung, „daß in der Schwefelsäurelösung eine schnellere Oxydation der schwefligen Säure stattfindet, als in der wässerigen.“ Aus demselben Grunde gelangt er auch bei dem Versuche Nr. 7 (S. 267), zu der uns ganz unverständlichen, jedenfalls aber ganz falschen Schlußfolgerung, „daß die Ergebnisse dieses Versuches als neue Stütze für die Annahme anzusehen sind, daß die schweflige Säure in den Früchten in einer dem aldehydschwefligsauren Natrium ähnlichen Verbindung vorhanden ist, nachdem wie bei der wässerigen Lösung dieses Salzes auch hier der Zerfall immer nur bis zu einer gewissen Grenze geht und erst dann zum Stillstand kommt. Erst wenn die frei gewordene schweflige Säure fortgenommen wird, was in diesem Falle durch das Abgießen der Flüssigkeit und Zugießen neuen Wassers direkt geschieht, geht der Zerfall weiter.“

¹⁾ a. a. O. S. 259.

Ebensowenig sind seine Schlußfolgerungen über den Einfluß der Zeitdauer der Berührung mit Wasser bei den Versuchen 7 und 8 (S. 268) zutreffend, weil die von ihm gemachten Beobachtungen, daß nach 2 bis 3 Stunden eine Konstanz der Lösung eintritt, nur bedingungsweise richtig zu nennen sind.

Bei den Versuchen 5 (S. 265), 6 (S. 266) und 10 (S. 271) suchte Schmidt allerdings den Beweis zu erbringen, daß bei großen Verdünnungen die Spaltung der schwefligen Säure vollständig war, indem er den Rückstand zuerst auslaugte und nach dem Destillationsverfahren auf schweflige Säure prüfte. Durch diesen Versuch aber führte Schmidt nur den Beweis der vollständigen Extraktion der Schwefligsäureverbindungen aus dem Fruchtfleisch herbei, aber mehr jedenfalls nicht.

Ein weiterer wichtiger Moment — welchen Schmidt experimentell nicht genügend festgestellt hat — war der Verlust an schwefliger Säure, welcher bei der Auslaugung durch Oxydation stattfinden kann.

Diesem Umstande sind, unserer Meinung nach, die niedrigen Werte zuzuschreiben, welche Schmidt bei dem Versuche Nr. 1 (S. 262) mit den sehr verdünnten Lösungen von 3000 bis 4000 cm^3 fand, und nicht einem unvermeidlichen Titrationsfehler allein, wie er angibt. Auch der scheinbare Widerspruch zwischen seinen Vermutungen über die Säureverluste durch Oxydation bei den Versuchen Nr. 5 (S. 265) und 9 (S. 269) und dem Ergebnisse seines doppelt angeführten Versuches Nr. 7 (S. 267), hätte sich dann von selbst aufgeklärt.

Ohne auf die anderen Versuche Schmidts Nr. 3 (S. 264), 9 (S. 269) und 10 (S. 271) weiter einzugehen, von welchen übrigens die beiden ersten, wie er selbst angibt, zu keinem oder nur zu einem scheinbaren Resultate führten und durch den letzteren bloß eine bereits erwiesene Tatsache bestätigt wird, glauben wir mit den wenigen angeführten Beispielen unsere frühere Behauptung genügend begründet zu haben, daß die experimentellen Untersuchungen Schmidts über die Bindungsform der schwefligen Säure im geschwefelten Dörr Obst nicht als einwandfrei zu betrachten und zu einseitig sind, um einen klaren Einblick in diese Frage zu gestatten. Diese Frage steht heute, unseres Erachtens nach, mehr oder weniger auf demselben Standpunkte, wie nach den

Arbeiten von Fresenius und Grünhut und später von Farnsteiner, welche Forscher das Vorhandensein von organisch gebundener schwefliger Säure im Dörrobste einwandfrei bewiesen haben.

Wir werden jedenfalls noch Gelegenheit finden, auf die Schmidtsche Arbeit zurückzukommen, nachzuweisen, daß manche seiner Schlußfolgerungen entweder nicht zutreffend oder durch seine Versuche nicht genügend bewiesen sind.

Bereits bei den früher mitgeteilten Vorstudien über die Brauchbarkeit der jodometrischen Titriermethode zur Bestimmung der freien und der organisch gebundenen schwefligen Säure in den Prünellenauszügen, sowie bei den weiteren Versuchen mit diesem Verfahren, womöglich einen näheren Einblick in die chemischen Vorgänge, welche durch das Schwefeln des Obstes erfolgen, zu gewinnen, konnten wir gleichzeitig über das chemische Verhalten der organisch gebundenen schwefligen Säure manche interessante Beobachtung anstellen, die als wertvolle Anhaltspunkte zur weiteren Erforschung dieser Frage auf experimentellem Wege gedient haben.

1. Ueber die chemische Natur dieser Verbindungen liegen bisher noch zu wenige Erfahrungen vor und lassen sich bloß Vermutungen aufstellen. Bis heute ist es noch nicht gelungen, dieselben zu isolieren und in einwandfreier Weise zu identifizieren.

Auf Grund der interessanten Versuche Farnsteiners und später Kerps wissen wir heute allerdings, daß es eine große Reihe von Substanzen (aldehyd- und ketonartigen Stoffen), darunter speziell die Zuckerarten, gibt, welche mit schwefliger Säure organische Verbindungen eingehen, sich gegen Jod ähnlich verhalten und in wässrigen Lösungen mehr oder weniger ebenso unbeständig sind, wie jene, welche sich im geschwefelten Dörrobst vorfinden. Ob aber beim Schwefeln und Trocknen des Obstes einer oder der andere dieser Stoffe oder ein noch unbekannter, an der Bindung der schwefligen Säure teilnimmt, ist heute noch nicht bekannt. Kerp und Schmidt nehmen allerdings aus naheliegenden Gründen an, daß die schweflige Säure im Dörrobst an Glykose gebunden sei, allein ein direkter Beweis für diese

Behauptung wurde von den obgenannten Forschern noch nicht erbracht; ja es ließe sich sogar eine Reihe von Beobachtungen anführen, welche gegen diese letzte Behauptung sprechen würden.

Wir konnten uns leider mit dem Studium dieser Frage, nämlich der Identifizierung dieser organischen Verbindungen, noch nicht näher befassen, obgleich dieselbe von großem wissenschaftlichen Interesse wäre.¹⁾

Zur Lösung unserer Aufgabe war uns jedoch in erster Linie darum zu tun, das chemische Verhalten dieser Substanzen zu erforschen, und zwar hauptsächlich mit Rücksicht auf das technische Verfahren der Prünellenbereitung und auf die Bedeutung dieses Artikels als Nahrungsmittel.

2. Bildung von organisch gebundener schwefliger Säure in den Prünellen.

In frisch geschwefelten Zwetschen findet sich die schweflige Säure, wie wir bereits gesehen haben, nur im freien Zustande vor und erst, wenn das Fruchtfleisch durch das Trocknen eine gewisse Konzentration erreicht hat, läßt sich darin auch schweflige Säure in gebundener Form nachweisen.

Ist dieser günstige Konzentrationszustand vorhanden, dann wird die schweflige Säure vom Fruchtfleische schon beim Schwefeln gleich gebunden, und zwar in um so größerem Maße, je länger das Obst den Schwefeldämpfen ausgesetzt wird. (Versuche Tabelle Seite 30.) Auf alle Fälle aber steht die absorbierte Schwefligsäuremenge in keinem Verhältnis zu dem Glukosegehalt der Zwetschen und ebenso kann die Aufnahmefähigkeit des Obstes verschiedener Provenienz, bei ungefähr gleichem Wasser- und Zuckergehalt und unter denselben Bedingungen geschwefelt, stark variieren (Versuch Nr. I₂, II₂, Seite 30).

Diese Tatsachen würden dahin deuten, daß bei der Bindung der schwefligen Säure in den Prünellen auch andere Umstände als die uns bis jetzt bekannten, mitwirken müssen. Das Bindungsvermögen der Prünellen für

1) Eine Identifizierung dieser Stoffe mit der von Kerp dargestellten Glukoseverbindung konnten wir auf Grund der Kerpschen Beobachtungen nicht vornehmen. Nach dem Ergebnisse unserer Untersuchungen wird jedoch der Lösung dieser Aufgabe — die wir uns vorbehalten — keine besondere Schwierigkeit mehr im Wege stehen.

schweflige Säure hängt, bis zu einem gewissen Grade, von ihrem Wassergehalte ab. Bei gut getrockneten Prünellen, welche noch 26 bis 28% Wasser enthalten, ist die Säureaufnahme, auch bei lange anhaltendem Schwefeln, merkwürdigerweise sehr gering, was eben hindeutet, 1. daß zur Bindung der schwefligen Säure das Vorhandensein einer gewissen Menge Wassers im Fruchtfleische erforderlich ist, 2. daß in gut getrockneten Zwetschen das vorhandene Wasser bereits größtenteils gebunden sein muß.

3. Verhalten der organisch gebundenen schwefligen Säure bei der Destillation der wässerigen Auszüge.

Wenn man wässerige Prünellenauszüge für sich oder auch unter Zusatz einer Mineralsäure (Phosphorsäure) in einem Kohlensäurestrom der Destillation unterwirft oder wenn man über stark wasserhaltige Prünellen bei niedriger Temperatur, zirka 60° C, einen Kohlensäurestrom durchleitet und die kondensierten Wasserdämpfe sammelt, so findet man im Destillate, beziehungsweise in dem Kondensationswasser, immer einen kleinen Teil der schwefligen Säure als gebunden vor. (Siehe Tabelle I.) Die Prünellen enthalten daher in sehr geringen Mengen mit Wasserdämpfen flüchtige Stoffe, welche mit schwefliger Säure organische Verbindungen einzugehen vermögen und sich bereits beim Trocknen der Prünellen bei 60° C teilweise aus dem Fruchtfleische verflüchtigen. Diese Verbindungen finden sich für gewöhnlich in größerem Maßstabe bei Prünellen vor, welche, nachdem sie in Gärung übergegangen, geschwefelt wurden. Dieser Umstand kann daher für die Beurteilung von wieder aufgefrischter, bereits verdorbener Ware als wichtiger Anhaltspunkt dienen, wie aus dem Untersuchungsergebnisse (Tabelle Nr. I, Versuche 5, 6, 9) ersichtlich ist. Während wir bei normalen Mustern im Destillate höchstens 10 mg gebundene schweflige Säure fanden, erreichte diese bei verdorbener Ware die Höhe bis zu 29.9 mg, auf 100 g Substanz berechnet. Allerdings kann es vorkommen, wie die Versuche 2 und 3 ergeben, daß auch bei frischen Prünellen der Gehalt an flüchtigen Schwefligsäureverbindungen 10 bis 13 mg beträgt, was wir in diesen besonderen 2 Fällen nur dem Umstande zuschreiben, daß diese Waren aus importiertem Rohobst bereitet wurden, welches bereits vor dessen Ver-

arbeitung etwas gegoren hatte. Das Vorhandensein dieser Verbindungen beweist, daß die schweflige Säure im Dörr-
obste nicht bloß an eine Substanz gebunden ist. Diese
flüchtigen Verbindungen rühren nicht vielleicht von einer parti-
iellen Verflüchtigung der sonst im Dörrobst vorhandenen Schwef-
ligsäureverbindungen her, sondern sind vielmehr eigenartige
und verschiedene Stoffe, was aus der Konstanz der Destillations-
ergebnisse und aus dem Verhalten dieser Verbindungen in
wässriger Lösung hervorgeht. Man findet dieselben bereits
in frischem Destillate, jedoch nicht immer sogleich im Gleich-
gewichtszustande vor. Dieser erfolgt erst nach mehreren
Stunden und beweist, daß solche Verbindungen nicht ganz
unzersetzt destillieren. Sie zeigen jedoch in wässrigen Lösungen
eine viel größere Beständigkeit als die übrigen schweflig-
sauren Verbindungen der Prünellen, wie folgende Versuche
beweisen:

Destillate aus der voran- gehenden Versuchsreihe (Tab. I) Nr.	1. gleich untersucht	c) auf 100 g Sub- stanz berech- net mg	2. nach 24 Stunden	c) auf 100 g Sub- stanz berech- net mg	3. nach 48 Stunden	c) auf 100 g Sub- stanz berech- net mg
	a) gesamt- b) freie c) organ. gebund. $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \text{SO}_2$		a) gesamt- b) freie c) organ. gebund. $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \text{SO}_2$		a) gesamt- b) freie c) organ. gebund. $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \text{SO}_2$	
	mg in 50 cm ³		mg in 50 cm ³		mg in 50 cm ³	
6	a) 7·21 b) 5·91 c) 1·30	18·6	a) 7·24 b) 5·73 c) 1·51	21·4	—	—
7	a) 2·14 b) 1·34 c) 0·80	9·6	a) 2·07 b) 1·26 c) 0·81	9·6	—	—
8	a) 6·50 b) 5·98 c) 0·52	7·6	—	—	a) 6·38 b) 5·77 c) 0·61	8·8
9	a) 12·31 b) 10·63 c) 1·68	25·9	—	—	a) 12·18 b) 10·24 c) 1·94	29·9

4. Verhalten der organisch gebundenen schwef- ligen Säure in wässrigen Auszügen.

Bei der Besprechung des jodometrischen Verfahrens sahen
wir, daß bei der direkten Titration der frisch bereiteten Prünellen-
auszüge kein konstantes Resultat zu erzielen ist, da in der

Lösung eine stete Zunahme der freien schwefligen Säure stattfindet, was auf eine allmähliche Zersetzung der organisch gebundenen hindeutet. Um diesen Vorgang näher zu verfolgen, wurde ein Prünellenauszug (Konzentration 80 g auf 1000 cm³) in verschiedene Fläschchen gefüllt, bei Zimmertemperatur im Dunkeln aufbewahrt und zu verschiedenen Zeiten unter denselben Bedingungen auf den gesamt- und freien Schweflige-säuregehalt untersucht, welche Daten sich in der nachfolgenden Tabelle vorfinden:

80 g Prünellen auf 1000 cm ³ (je 50 cm ³ titriert)	Untersucht nach Stunden	1000 cm ³ Lösung enthalten mg SO ₂ als						Von 100 mg Ge- samt- SO ₂ sind frei
		gesamt-	Diffe- renz von Lösung 1	freie	Diffe- renz von Lösung 1	organ. gebun- dene	Diffe- renz von Lösung 1	
1. Frische Lösung .	—	132·6	—	57·4	—	75·2	—	43·2
2. Nach 6 Stunden	6	130·0	— 2·6	81·6	+ 24·2	48·4	— 26·8	62·7
3. Nach weiteren 6 Stunden . . .	22	124·6	— 8·0	87·4	+ 30·0	37·2	— 38·0	70·1
4. Nach weiteren 8 Stunden . . .	30	124·8	— 7·8	87·4	+ 30·0	37·4	— 37·6	70·0
5. Nach weiteren 15 Stunden . .	45	118·6	— 14·0	83·6	+ 26·2	35·0	— 40·2	70·4
6. Nach weiteren 9 Stunden . . .	54	118·6	— 14·0	82·8	+ 25·4	35·8	— 39·4	69·8
7. Nach weiteren 24 Stunden . .	78	114·8	— 17·8	78·2	+ 20·8	36·6	— 38·6	68·1
8. Nach weiteren 24 Stunden . .	102	109·8	— 22·8	75·2	+ 17·8	34·6	— 40·6	68·4
9. Nach weiteren 3 × 24 Stunden .	174	100·8	— 31·8	65·8	— 8·4	35·0	— 40·2	65·2

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß in den frisch be-reiteten wässerigen Auszügen tatsächlich eine allmähliche Zer-setzung der organisch gebundenen schwefligen Säure zu freier Säure¹⁾ vor sich geht, und zwar solange, bis letztere eine gewisse Höhe erreicht hat. Von diesem Moment an bleibt das Verhältnis zwischen organisch gebundener und freier Säure in der Lösung konstant (Gleichgewichtszustand) und nur infolge des mit diesem Prozesse gleichzeitig und unaufhaltsam fort-laufenden sekundären Oxydationsprozesses durch den Luft-

1) Es sei hier nochmals erwähnt, daß unter freier schwefliger Säure solche Säure zu verstehen ist, welche sich in angesäuerten wässerigen Auszügen mit Jodlösung direkt bestimmen läßt.

sauerstoff nimmt die freie schweflige Säure in der Lösung nach und nach ab, während die organisch gebundene eine Zeitlang unzersetzt bleibt. Die organisch gebundene schweflige Säure scheint daher in wässerigen Auszügen nur in einem bestimmten Verhältnisse zur freien schwefligen Säure bestehen zu können, um sich in der Lösung mit jener im Gleichgewichtszustande¹⁾ zu erhalten. Der Gleichgewichtszustand der Lösung kann als erreicht angenommen werden, wenn gleichzeitig, und zwar ungefähr in gleichem Maße eine Abnahme der gesamt- und der freien schwefligen Säure beginnt.

5. Verhalten der organisch gebundenen schwefligen Säure in schwefelsäurehaltigen Auszügen.

Wenn man zur Bereitung der Prünellenauszüge schwefelsäurehaltiges Wasser anwendet, findet man bei der Titration dieselbe Menge an gesamtschwefliger Säure wie in dem entsprechenden wässerigen Auszüge, hingegen eine viel geringere Menge freier schwefliger Säure.

	Bereitungsweise der Prünellenauszüge	Nach dem Titrationsverfahren			Von 100 mg Gesamt- SO_2 sind frei
		gesamt-	freie	organisch gebundene	
		schweflige Säure mg in 100 g Substanz			
1	Auszug: 25 g auf 500 cm ³ mit Wasser	109.0	44.3	64.7	40.6
2	Auszug: 20 g auf 500 cm ³ unter Zusatz von 5 cm ³ Schwefelsäure (1:5) . .	108.0	25.2	82.8	23.3
3	Auszug: 25 g auf 500 cm ³ sonst wie Nr. 2	108.4	26.0	82.4	23.9
4	Auszug: 25 g auf 500 cm ³ unter Zusatz von 10 cm ³ Schwefelsäure (1:5) .	108.8	25.0	83.8	22.9

Die Ursache dieser Erscheinung liegt in dem Verhalten der organisch Schwefligsäureverbindungen, welche in solchen

¹⁾ In der Folge werden wir der Einfachheit halber mit „Verhältniszahl“ die in einer Lösung von organisch gebundener schwefliger Säure vorhandene freie schweflige Säure in Prozent der gesamtschwefligen Säure ausgedrückt bezeichnen, während die Verhältniszahl einer Lösung, welche sich bereits im Gleichgewichtszustande befindet, „Gleichgewichtszahl“ heißt.

Versuche über Verhalten der organisch gebundenen schwefligen Säure in einem schwefelsäurehaltigen Auszuge.

	Untersucht nach Stunden	Gesamt- SO_2	Differenz von Lösung 1	Freie SO_2	Differenz von Lösung 1	Organisch gebundene SO_2	Differenz von Lösung 1	Von 100 mg Gesamt- SO_2 sind frei
mg in 1000 cm^3								
I	Prinellenauszug: 80 g auf 1000 cm^3 bereitet unter Zusatz von 10 cm^3 Schwefelsäure (1:5). In Flaschen aufbewahrt.							
1	Frische Lösung	—	—	32.2	—	124.0	—	20.6
2	Nach 41 Stunden	41	— 11.4	46.6	+ 14.5	98.2	— 25.8	32.1
3	Nach weiteren 24 Stunden	65	— 16.2	52.0	+ 19.8	88.0	— 36.0	37.1
4	" " 24 "	89	— 21.6	53.4	+ 21.2	81.2	— 42.8	39.7
5	" " 29 "	118	— 25.4	56.6	+ 24.4	74.2	— 49.8	43.2
6	" " 42 "	160	— 32.2	59.4	+ 27.2	64.6	— 59.4	47.8
7	" " 24 "	184	— 33.6	59.4	+ 27.2	63.2	— 60.8	48.4
II	Dasselbe Muster in wässrigem Auszuge: (80 g auf 1000 cm^3).							
1	Frische Lösung	—	—	64.4	—	97.8	—	39.7
2	Im Gleichgewichtszustande	36	— 6.0	110.4	+ 46.0	45.8	— 52.0	70.6
III	Prinellenauszug: 80 g auf 1000 cm^3 unter Zusatz von 0.2 g SO_2 .							
1	Derselbe	gleich	—	19.1	—	41.3	—	31.7
2	Derselbe	24	—	24.0	—	36.6	—	39.6
IV	Versuch III wiederholt.							
1	Auszug: 80 g auf 1000 cm^3	—	—	20.2	—	41.8	—	32.5
2	Derselbe	24	—	25.4	—	34.2	—	42.6

Lösungen¹⁾ sich viel langsamer zersetzen und viel niedrigere Gleichgewichtszahlen aufweisen als in wässerigen Auszügen.

Bei dem Versuch I (siehe Tabelle S. 75) sehen wir z. B., daß in dem schwefelsäurehaltigen Prünellenauszug die Gleichgewichtszahl von nur 48·4 erst nach 184 Stunden erreicht wurde, während das gleiche Muster in einem wässerigen Auszuge gleicher Konzentration bereits nach 36 Stunden die Gleichgewichtszahl von 70·6 erreichte.

Es genügt eine geringe Menge freier Schwefelsäure, wie sich solche manchmal in stark geschwefelten und sehr wasserhaltigen Prünellen vorfindet, um eine merkliche Aenderung der Verhältniszahlen bei Bereitung der wässerigen Auszüge zu verursachen, wie die Versuche III und IV zeigen.

Ein ähnliches Verhalten konnten wir auch bei Anwendung von schwachen phosphorsäurehaltigen Lösungen beobachten, was wir hier nur deswegen erwähnen, weil — wie wir später sehen werden — andere Erscheinungen in dem Verhalten der organisch gebundenen schwefligen Säure auf diesen Umstand zurückzuführen sind.

6. Einfluß der Wassermenge bei Bereitung der Auszüge auf die Spaltung der organisch gebundenen schwefligen Säure.

Aus den vorhergehenden Versuchen sahen wir, daß mit der Konzentration der Auszüge auch die relative Menge der freien schwefligen Säure zunahm. Um die Ursache dieser Erscheinung zu ergründen, wurden aus einigen Prünellenmustern Auszüge verschiedener Konzentration bereitet und damit eine Reihe von Parallelversuchen angestellt, bei welchen der jeweilige Zersetzungsgrad der organisch gebundenen schwefligen Säure bis zur Erlangung des Gleichgewichtszustandes der Lösung von Zeit zu Zeit bestimmt wurde.

Versuch I. Mit einem Prünellenmuster wurden 3 Auszüge verschiedener Konzentration bereitet und gleich nach dem Filtrieren auf deren Gehalt an gesamt- und freier schwefliger Säure untersucht.

¹⁾ Schmidt, a. a. O. S. 267, glaubte, daß die Minderbefunde in schwefelsäurehaltigen Auszügen von einer rascheren Oxydation der schwefligen Säure durch den Luftsauerstoff bei der Bereitung solcher Auszüge herrühren.

	Konzentration des Auszuges	Gesamt-	Freie	Verhältnis- zahlen	mg schwef- lige Säure in 100 g Substanz
		schweflige Säure			
1	200 g auf 1000 cm ³	176·4	65·4	37·0	—
2	100 g „ 1000 cm ³	97·4	38·4	39·4	97·4
3	20 g „ 1000 cm ³	13·8	8·1	58·6	69·0

Obwohl bei dem Auszuge Nr. 1 infolge zu hoher Konzentration keine vollständige Auslaugung erreicht werden konnte, ersieht man aus den Verhältniszahlen, daß auch in frisch bereiteten Auszügen die relative Menge der schwefligen Säure mit der Verdünnung der Lösung zunimmt.

Die folgenden Versuche (siehe Tabelle Nr. II) wurden mit 3 Prünellenmustern ausgeführt, und zwar:

Versuch I. Mit einem stark wasser- und schwefligsäurehaltigen Prünellenmuster. Die Auszüge in der Konzentration von 80, beziehungsweise 40 und 20 g auf 1000 cm³ waren in Fläschchen aufbewahrt und wurden zu gleicher Zeit der Titration unterzogen.

Versuch II. Mit demselben Muster, welches jedoch durch langes Liegen an einem feuchten Orte ungefähr den gleichen Wasser- aber einen viel niedrigeren Schwefligsäuregehalt aufwies.

Versuche III, IV, V. Es wurde ein stark schwefligsäurehaltiges Muster gewählt, die Versuche jedoch so zu verschiedenen Zeiten angestellt, daß der Schwefligsäuregehalt des Musters von 421 mg auf 261 und endlich auf 3 bis 4 mg in 100 g Substanz gesunken war.

Versuche VI, VII, VIII wurden hingegen mit einem Prünellenmuster ausgeführt, welches durch wiederholtes Schwefeln immer höhere Schwefligsäuregehalte aufwies.

Sowohl bei dieser Versuchsreihe, als auch bei den folgenden sind einige der wichtigsten Titrationsergebnisse durch Ermittlung der Titrationsfehler richtiggestellt worden (siehe Tabelle Nr. X). Das Resultat dieser Versuche war:

1. Der Einfluß der Zeitdauer auf den Zerfall der gebundenen schwefligen Säure bis zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes ist nicht so unbedeutend, wie Schmidt¹⁾ behauptet.

¹⁾ Schmidt, a. a. O. S. 269.

Die Geschwindigkeit in dem Zerfalle der organisch gebundenen schwefligen Säure ist im Anfange beträchtlich und nimmt dann allmählich ab. Dieselbe hängt jedenfalls zum Teile von der Zusammensetzung der Prünellen selbst ab (Versuch I, 1a, III, 1) wird aber hauptsächlich von dem Verdünnungsgrade des Auszuges bedingt. (Versuch Nr. I, 1, 2, 3.)

Bei stark geschwefelten und wasserhaltigen Mustern beobachtet man einen viel trägeren Verlauf des Zerfalles, als bei gut getrockneten, was sehr wahrscheinlich auf das Vorhandensein von geringen Mengen freier Schwefelsäure zurückzuführen ist. Man sieht z. B., daß er bei Auszügen in der Konzentration von 80 g auf 1000 cm³ aus gut getrockneten Prünellen der Gleichgewichtszustand bereits nach 18 bis höchstens 36 Stunden erreicht wird, während derselbe bei Auszügen aus nassen, stark geschwefelten Mustern gleicher Konzentration erst nach 96 Stunden eintritt. (Versuch I.)

In sehr verdünnten Lösungen erfolgt der Zerfall bis zum Gleichgewichtszustande bereits in einigen Stunden. (Versuch VI, VIII.)

2. Die Gleichgewichtszahlen, der mit den einzelnen Mustern bereiteten Auszüge verschiedener Konzentration, nehmen mit der Verdünnung des Auszuges zu.

Auch durch Wasserzusatz wird der Gleichgewichtszustand eines Auszuges zerstört, indem eine weitere Spaltung der vorhandenen organisch gebundenen schwefligen Säure entsteht. (Versuch VIII, 1b, 3a.)

Die Gleichgewichtszahlen der aus normal getrockneten Prünellen bereiteten Auszüge in der Konzentration von 80 g auf 1000 cm³ schwanken zwischen 70 und 75.

Jedoch die wichtigsten, bis jetzt noch nicht bekannten Tatsachen, welche sich aus diesen Versuchen ergeben haben, sind folgende:

1. Durch eine weitgehende Verdünnung¹⁾ der Auszüge findet ein vollständiger Zerfall der Schwefligsäureverbindungen zu freier schwefliger Säure statt, und zwar unabhängig von dem Schwefligsäuregehalt der Lösung, d. h. mit

¹⁾ Kerp behauptet auf Grund seiner Versuche mit reinen organisch schweflige Säuren Salzen, daß der Dissoziationsgrad von dem Gehalte der Lösung an solchen Verbindungen abhängt.

anderen Worten: Unterhalb eines bestimmten Konzentrationsgrades des Auszuges (Extraktgehalt) kann die gebundene Schwefligsäure nicht mehr bestehen.

2. Der Dissoziationsgrad der gebundenen schwefligen Säure in den wässerigen Obstauszügen hängt entweder gar nicht oder bloß in einem kaum bemerkbaren Grade von dem Gehalte der Lösung an Schwefligsäureverbindungen ab.¹⁾

3. Dieser Zerfall wird hingegen von anderen im Obste vorhandenen Stoffen besonders Zucker und organischen Säuren — welche wir kurzweg als Extraktivstoffe bezeichnen wollen — beeinflußt.

Manche bis jetzt unaufgeklärte Erscheinung über das chemische Verhalten der organisch gebundenen schwefligen Säure in Dörrobstauszügen findet somit ihre Erklärung.

Aber auch für die pharmakologische Beurteilung dieser Verbindungen sind die angeführten Tatsachen von Bedeutung, da nun festgestellt ist, daß die im Dörrobst vorhandenen organischen Schwefligsäureverbindung um so beständiger sind, je konzentrierter der Auszug ist, während dieselben rasch und vollständig zu freier Säure zerfallen, wenn die Auszüge einen gewissen Verdünnungsgrad erreichen.

7. Einfluß der Wassermenge auf den Zerfall der organischen Schwefligsäureverbindungen in schwefelsäurehaltigen Auszügen.

Auch bei Prünellenauszügen, welche mit schwefelsäurehaltigem Wasser bereitet werden, findet durch eine weitere Verdünnung immer eine entsprechende Erhöhung der Gleichgewichtszahlen statt, jedoch in geringerem Maßstabe als bei wässerigen Lösungen gleicher Konzentration (siehe Tabelle Nr. III). Ist jedoch die Hauptbedingung (Extraktgehalt) für den Bestand dieser Verbindungen in wässerigen Auszügen nicht vorhanden, dann läßt sich deren vollständiger Zerfall auch durch einen Schwefelsäurezusatz nicht hintanhalten.

8. Einfluß des Zucker- und Säuregehaltes des Auszuges auf den Zerfall der organisch gebundenen schwefligen Säure.

¹⁾ Siehe Note S. 78.

Durch die Verdünnung der wässerigen Auszüge findet — wie wir früher bewiesen haben — immer eine entsprechende Erhöhung der Gleichgewichtszahlen statt, welche jedoch in keinem Verhältnisse zu der Konzentration der Lösungen an Schwefligsäureverbindungen steht, wie Kerp bei seinen Versuchen mit reinen, organisch gebundenen schwefligsauren Salzen beobachtete. In Anbetracht der bedeutenden Verdünnung jedoch, welche die Schwefligsäureverbindungen in den Prünellenauszügen erreichen, war eigentlich vorauszusehen, daß die Ursache dieser Erscheinung, nämlich die Gleichgewichtsstörung, von der Wirkung anderer, in den Prünellen in weit größerer Menge vorhandener wasserlöslicher Stoffe, bedingt sein mußte. Aus naheliegenden Gründen versuchten wir vor allem den Einfluß des Traubenzuckers und der Aepfelsäure, zweier wichtiger Bestandteile der Prünellen, auf die Gleichgewichtszahlen zu ermitteln. Zu diesem Zwecke bereiteten wir aus drei Prünellenmustern Auszüge verschiedener Konzentration, und zwar mit reinem Wasser sowie mit Lösungen von reinem Traubenzucker und Aepfelsäure. Die für die einzelnen Versuche bestimmten Auszüge wurden in gleicher Weise und zu gleichen Zeitintervallen titriert.

Da aber bei diesen Versuchen die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, daß einerseits durch kleine Verunreinigungen der angewendeten Präparate größere Titrationsfehler, besonders nach der Verseifung, entstehen könnten, anderseits, daß die Traubenzuckerlösung für sich möglicherweise eine weitere Bindung der in dem Auszuge vorhandenen freien schwefligen Säure bewirken könnte, ergab sich die Notwendigkeit, einige Vorversuche mit reinen Schwefligsäurelösungen anzustellen.

Wie aus der nachstehenden Tabelle zu entnehmen ist, erfolgt unter den angeführten Versuchsbedingungen, durch Traubenzucker keine weitere Bildung von organisch gebundener schwefliger Säure, hingegen verursachen sowohl Traubenzucker als Aepfelsäure beträchtliche Fehler in der Titration, besonders nach der Verseifung, welche bei den Hauptversuchen unbedingt berücksichtigt werden müssen.

Nummer	Zur Titration verwendete		Verbrauchte cm^3 Jodlösung		Entsprechende mg schweflige Säure		Differenz in mg
	Lösung	cm^3	a) vor	b) nach	c)	d)	
			der Verseifung				
1	Reine Aepfelsäurelösung (2 g auf 1000 cm^3)	je 100	0·15	0·24	—	—	—
2	Reine Traubenzuckerlösung (37 g auf 1000 cm^3)	„ 100	0·20	0·25	—	—	—
3	Traubenzuckerlösung mit schwefliger Säure versetzt und gleich untersucht . .	„ 50	20·5	19·1	5·17	4·82	0·35
4 a	Lösung Nr. 3 nach 24 Stunden untersucht	„ 50	20·8	19·1	5·24	4·83	0·41
4 b	dto.	„ 100	42·6	39·4	10·73	9·93	0·80
5	Reine schweflige Säurelösung	„ 50	21·8	20·8	5·50	5·24	0·26
6	dto.	„ 100	48·2	45·6	12·15	11·49	0·66
7 a	Lösung: 27 g Traubenzucker und 1·5 g Apfelsäure auf 1000 cm^3 mit verschiedenen Mengen schwefliger Säure versetzt	„ 100	7·25	1·82	1·83	0·46	1·37
7 b	dto.	„ 100	11·03	5·20	2·78	1·31	1·47
7 c	dto.	„ 100	16·00	9·75	4·03	2·46	1·57

Die Hauptversuche, deren Ergebnisse in der Tabelle Nr. IV verzeichnet sind, wurden in folgender Weise ausgeführt:

Versuch I A wurde mit zwei Auszügen (Konzentration 80 g auf 1000 cm^3) angestellt. Der Auszug Nr. 1 war ein wässriger, Nr. 2 aber ein mit einer Lösung von Traubenzucker und Aepfelsäure bereiteter, in welcher Lösung diese Stoffe ungefähr in gleicher Menge wie im Auszug Nr. 1 enthalten waren.

Versuch I B wurde mit vierfach verdünnten Auszügen als Nr. I A ausgeführt, und zwar Nr. 1 mit Wasser, Nr. 2 mit Traubenzucker, Nr. 3 mit Aepfelsäure und Nr. 4 mit einer Lösung beider Substanzen. Die Konzentration der Lösungen war so bemessen, daß die betreffenden Auszüge ungefähr die gleiche Menge dieser Stoffe enthielten wie bei dem Versuch Nr. I A 1.

Bei den Versuchen II und III wurde dieselbe Anordnung getroffen.

Das Resultat dieser Versuche war nun, daß sowohl der Traubenzucker als auch die Aepfelsäure für sich die Gleichgewichtszahlen der Auszüge leicht zu unterdrücken vermögen, und zwar um so mehr, je konzentrierter die Lösungen sind, die zur Anwendung gelangen.

Eine Lösung beider Salze in jenem Verhältnisse, wie diese in den Prünellen enthalten sind, bedingt ungefähr denselben Gleichgewichtszustand der organisch gebundenen schwefligen Säure wie der Extraktgehalt eines Prünellenauszuges gleicher Konzentration. Damit ist der Beweis erbracht, daß der Dissoziationsgrad der Schwefligsäureverbindungen in den Auszügen nicht oder nur in geringem Maße von dem Verdünnungsgrade dieser Verbindungen abhängt: derselbe wird vielmehr von dem Konzentrationsgrad der in Lösung übergegangenen Extraktivstoffe (hauptsächlich Traubenzucker und organische Säure) der Prünellen bedingt. Demzufolge kann ein wässriger Prünellenauszug mit einer beliebigen Menge Wasser verdünnt werden, ohne daß gleichzeitig eine Erhöhung der Gleichgewichtszahl stattfindet, wenn man bei Bereitung der Lösung darauf bedacht ist, durch entsprechende Zusätze den Zucker- und Säuregehalt der Lösung konstant zu erhalten. Diese Dissoziationerscheinung der Schwefligsäureverbindungen in den Prünellenauszügen stimmt übrigens auch mit den Versuchsergebnissen Farnsteiners überein. Er fand nämlich in reinen Glykoselösungen, „daß die Konzentration der schwefligen Säure auf das Maximum der Verhältnisse zwischen organisch gebundener schwefliger Säure zur gesamtschwefligen Säure von geringem Einflusse ist und daß bei gleicher Konzentration der Glykose nahezu unabhängig von der wechselnden Konzentration der schwefligen Säure ist“. In dieser Hinsicht würden sich daher die Schwefligsäureverbindungen der Prünellen, ähnlich wie die Glykose, schweflige Säure verhalten.

9. Verhalten wässriger Prünellenauszüge verschiedener Konzentration bei fortgesetzter Titration mit Jodlösung.

Kerp¹⁾ war der erste, der auf die hydrolitische Spaltung der organischen Schwefligsäureverbindungen in wässrigen Lösungen aufmerksam machte und hierbei zu nachstehenden Schlußfolgerungen gelangte:

„Die gebundene schweflige Säure und ihre Salze befinden sich in wässriger Lösung in einem Zustande der hydrolitischen

¹⁾ Vorläufige Mitteilung — Zeitschr. f. Untersuch. der Nahrungs- und Genußmittel 1903, S. 66.

Dissoziation, welche abhängig ist einerseits von der Stärke der Bindung zwischen der schwefligen Säure und den Aldehyden oder Ketonen, und anderseits von der Temperatur und der Konzentration der Lösung. Für jedes dieser Salze ist in wässriger Lösung ein Gleichgewichtszustand zwischen nicht dissoziiertem Anteil einerseits, Aldehyd oder Keton und Natriumbisulfit anderseits vorhanden, welche durch die Temperatur und Konzentration bestimmt ist; und zwar nimmt die Dissoziation mit steigender Temperatur zu, dagegen mit steigender Konzentration der Lösung ab."

Als Ursache des raschen Verschwindens der Blaufärbung bei der Jodtitration der organisch gebundenen schwefligen Säure in wässriger Lösung gibt Kerp den stufenweisen Zerfall dieser Verbindungen an, welcher infolge der Störung des Gleichgewichtszustandes durch das Entfernen der freien schwefligen Säure stattfindet.

Farnsteiner¹⁾ hält auf Grund einiger Beobachtungen die angeführte Erscheinung über den Rückgang der Jodstärkefärbung nach Absättigung der freien schwefligen Säure eher für eine Wirkung des durch die Jodlösung bedingten Wasserzusatzes als die Folge der Entfernung der freien Säure.

In seiner später erschienenen ausführlicheren Arbeit hält jedoch Kerp²⁾ an seiner ursprünglichen Anschauung fest und schildert diesen chemischen Vorgang folgendermaßen:

Durch Zusatz von Jod wird das in einer im Gleichgewichtszustande befindlichen Lösung von organisch gebundenen schwefligen Säuren vorhandene Natriumbisulfit oxydiert und es bilden sich, entsprechend des Massenwirkungsgesetzes, durch Zerfall des schwefligsauren Salzes neue Mengen Natriumbisulfit, bis das neue Gleichgewicht erreicht wird. Sobald dies geschehen ist, kann man mit dem Jodzusatz fortfahren, bis schließlich die ganze vorhandene Menge des Salzes zerlegt ist.

Speziell über das Verhalten des reinen glykoseschwefligsauren Natriums in wässrigen Lösungen verschiedener Konzentration bei fortgesetzter Titration mit Jodlösung sagt Kerp,³⁾ daß: „wie beim azetonschwefligsauren Natrium, auch hier die

1) Zeitschrift f. Untersuch. der Nahrungs- und Genußmittel 1904, S. 470.

2) Kerp, Zur Kenntnis der gebundenen schwefligen Säuren, Arbeiten des kaiserlichen Gesundheitsamtes 1904, S. 183.

3) Daselbst S. 214 bis 215.

„blaue Endreaktion bei der Titration bestehen blieb, ehe nach dem Verbrauch an Jodlösung scheinbar die Gesamtmenge des Salzes zersetzt war. Auch sind daher die in der Spalte 3 (Tabelle 15) angeführten Zahlen über die Gesamtmenge des dissoziiertenglykoseschwefligsauren Natriums nach der jeweiligen Titration ausgedrückt in Prozent des anfangs in Lösung befindlichen Salzes alle um etwa 10% zu niedrig, dürften jedoch den stufenweisen Zerfall des glykoseschwefligsauren Natriums, wenigstens am Anfang, annähernd richtig wiedergeben.“ Besonders charakteristisch fand Kerp den großen Zerfall des Salzes am Anfang und die in der Folge nur ganz geringe Zunahme der Dissoziation.

Nicht ohne wissenschaftlichem Interesse und pharmakologischem Wert schien uns die Lösung dieser Frage für die Beurteilung der Schwefligsäureverbindungen im Dörrobste, um so mehr die vorhergehenden Beobachtungen über das Verhalten dieser Verbindungen uns zu neuen Anschauungen, als die bis jetzt geltenden, berechtigten.

Bereits bei dem Versuch (S. 73) wurde bemerkt, daß in einer im Gleichgewichtszustande befindlichen Lösung eine allmähliche Oxydation, beziehungsweise Abnahme der freien schwefligen Säure stattfand, ohne daß hierbei ein weiterer Zerfall der organisch gebundenen Säure zu beobachten gewesen wäre. Dieser Versuch konnte damals aber in dieser Richtung nicht fortgesetzt werden und für die angeführte Erscheinung ließe sich am Ende eine plausible Erklärung auch in einem momentanen „Uebergleichgewichtszustand“ der Lösung finden.

Um auf experimentellem Wege die Einflußnahme der freien schwefligen Säure auf den Gleichgewichtszustand einer Lösung zu studieren, wurde in einem Prünellenauszuge nach verschiedenen Zeitabschnitten die gesamt- und die freie schweflige Säure bestimmt und gleichzeitig durch Nachtitrieren mit Jodlösung die allmählich frei werdende schweflige Säure, bis zum Beständigbleiben der Reaktion ermittelt. (Siehe folgende Tabelle.)

Bei letztem Verfahren wurde der Auszug behufs Titrierung ebenfalls mit etwas verdünnter Schwefelsäure sehr schwach angesäuert.

Das Ergebnis dieses Versuches war, daß durch das Forttitrieren der freien schwefligen Säure ein Zerfall der organisch gebundenen Säure erfolgt, und zwar im Anfang ungefähr in

	Titriert nach Stunden									Summe
	frische Lösung	6	22	30	45	54	78	102	174	
Prüfellenauszug: 80 g auf 1000 cm ³										
100 cm ³ verbrauchten bei fortgesetzter Titration cm ³ Jodlösung	22.8	7.0	4.8	2.0	2.8	1.4	2.2	1.6	0.0 blau	44.6
Entsprechend mg schweflige Säure in 1000 cm ³ Lösung	57.4	17.6	12.1	5.0	7.1	3.8	5.5	4.0	0.0	112.5
In 1000 cm ³ des ursprünglichen Auszuges fand man (nach Titration) mg:										
a) gesamtschweflige Säure	132.6	130.0	124.6	124.8	—	—	—	—	100.8	—
b) freie schweflige Säure	57.4	81.6	87.4	87.4	83.6	82.8	78.2	75.2	65.8	—
Zunahme an freier schwefliger Säure bis zum Gleich- gewichtszustande	57.4	24.2	5.8							87.4

Richtigstellung der obigen Titrationsergebnisse.

	Gesamtschweflige Säure				Freie schweflige Säure		Richtiggestellte Resultate			Von 100 g gesamt- schweflige Säure sind frei gefunden
	In 1000 cm ³									
	Titrationsergebnis	Titrationfehler a) b)	Titrationsergebnis	Titrationfehler a)	gesamt-	freie	schweflige Säure in 1000 cm ³			
1. Frischer Auszug	132.6	a) — 12.4 b) + 5.2	57.4	— 1.0	125.4	56.4			44.9	
2. dto., im Gleichgewichtszustande nach 22 Stunden	124.6	a) — 12.4 b) + 5.1	87.4	— 1.0	117.3	86.4			73.6	
3. Durch Nachtitrieren bestimmte freie schweflige Säure	—	—	112.6	— 5.0	125.4 ¹⁾	107.6			85.0	

¹⁾ Der ursprüngliche Gehalt der Lösung.

demselben Verhältnisse, wie in der ursprünglichen Lösung bis zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes. Später aber ist der Zerfall sehr gering und träge. Im vorliegenden Falle z. B. sind bis zum Eintreten der Endreaktion 174 Stunden verlaufen. Durch Forttitrieren wurden 107·6 *mg* schweflige Säure, d. i. 21 *mg* mehr als die im Gleichgewichtszustande befindliche Lösung an freier schwefliger Säure (86·4 *mg*) enthielt, gefunden. Der Gesamtbefund entspricht jedoch ungefähr 85·8% des ursprünglichen Gesamtschwefligsäuregehaltes der Lösung.

Dieser Minderbefund würde nun darauf hindeuten, daß auch durch das Forttitrieren eine vollständige Spaltung der Schwefligsäureverbindungen in Prünellenauszügen nicht erreicht werden kann; es war jedoch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß dieser Schwefligsäureverlust einzig und allein von dem durch Luftsauerstoff bedingten Oxydationsprozeß während des tagelangen Aufbewahrens der Lösung herrühre.

Es wurden nun mit einem Prünellenmuster drei Auszüge verschiedener Konzentration bereitet und der Versuch durch Fortsetzen der Titration wiederholt und soweit ergänzt, daß man nach Einstellung der Endreaktion und nach Abstumpfung der freien Schwefelsäure die Lösung auf einen eventuellen Gehalt an organisch gebundener schwefliger Säure prüfte. Hierbei wurden nach dem bewußten Verfahren die entsprechenden Titrationsfehler ermittelt. (Siehe Tabelle Nr. V.)

Bei der Lösung Nr. 1 (Konzentration 80 *g* auf 1000 *cm*³) fand man nun durch Nachtitrieren ungefähr denselben Prozentsatz (86·2%) von der Gesamtschwefligsäure an freier Säure wie bei dem früheren Versuch. Der ermittelte Minderbefund (5·7 *mg*) rührte aber nur zum Teile von einem Schwefligsäureverlust durch den Luftsauerstoff her, während der größere Teil (3 *mg*) von noch unzersetzter, in der Lösung vorhandener organisch gebundener schwefliger Säure bedingt war.

Bei den Lösungen Nr. 2 und 3 hingegen gelang es durch Nachtitrieren beinahe die Gesamtmenge der in den ursprünglichen Auszügen vorhandenen schwefligen Säure als freie zu finden, was auch die nachträglich ermittelten Verseifungszahlen dahin bestätigten, daß der Zerfall der organisch gebundenen schwefligen Säure in diesen zwei Lösungen ein vollständiger war.

Das Ergebnis dieser Versuche ist daher folgendes:

1. Durch das Nachtitrieren der freien schwefligen Säure in den Prünellenauszügen geht der Zerfall der organisch gebundenen schwefligen Säure ungefähr in demselben Verhältnisse vor sich, wie in den entsprechenden wässerigen Auszügen, bis zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes. Nur infolge des Schwefelsäuregehaltes der Lösung verläuft der Dissoziationsprozeß etwas träger und ist auch etwas weitgehender als der Gleichgewichtszustand der Lösung für sich erfordern würde. Diese letztere Erscheinung glauben wir auf die durch Nachtitrieren eingetretene Verdünnung der ursprünglichen Lösung, hauptsächlich aber auf die Entfernung der freien schwefligen Säure zurückführen zu können, welche jedenfalls einen günstigen Einfluß auf den Bestand der organisch gebundenen schwefligen Säure in wässerigen Auszügen auszuüben vermag.

2. Die organisch gebundene schweflige Säure kann unter Umständen sogar ohne Vorhandensein von freier schwefliger Säure in Lösung bestehen, wenn hierfür die bereits ermittelten Bedingungen (Extraktgehalt etc.) gegeben sind.

3. Nur im Falle, daß diese Bedingungen für das Bestehen der organisch gebundenen schwefligen Säure in wässriger Lösung fehlen sollten, tritt durch fortgesetzte Titration der freien schwefligen Säure deren vollständiger Zerfall ein.

Es ist nicht zu leugnen, daß auch die freie schweflige Säure einen gewissen Einfluß auf den Gleichgewichtszustand der Schwefligsäureverbindungen ausübt. Die Frage aber, ob die freie Säure hierbei nur eine ähnliche Rolle spielt, wie dies bei anderen Mineralsäuren bereits beobachtet wurde, oder ob dieselbe mit den organisch schwefligsauren Salzen in chemischer Verbindung steht (z. B. als saure Salze), welche Verbindungen in wässriger Lösung möglicherweise eine größere Beständigkeit besitzen oder schließlich, ob diese Erscheinung auf das Massenwirkungsgesetz zurückzuführen sei, ebenso die Frage, ob und in welchem Grade unter Umständen die Gegenwart der freien Säure zur Erhaltung der Schwefligsäureverbindungen in wässriger Lösung unentbehrlich sei, wollen wir als für unsere Aufgabe zu weit führend unberücksichtigt lassen, und wir begnügen uns hiermit, den Beweis erbracht zu haben

1. Daß in den Prünellenauszügen die vorhandene schweflige Säure eliminiert werden kann, ohne dadurch den vollständigen Zerfall der organisch gebundenen Säure zur Folge zu haben.

2. Die von Kerp angeführten Behauptungen über den Zerfall der organisch gebundenen schwefligen Säure bei fortgesetzter Titration der freien schwefligen Säure wurden durch unsere Versuche bei den Prünellenausgüssen nicht bestätigt gefunden. Bei einer näheren Prüfung der Kerpschen Versuche, die er mit einem glykoseschwefligsauren Natrium anstellte, fanden wir allerdings, daß dieselben nicht ganz einwandfrei ausgeführt wurden und demzufolge auch für die daraus gezogene Schlußfolgerung nicht zwingend sein können. Sehr auffallend ist es, daß Kerp bei seinen Versuchen über das Verhalten wässriger Lösungen, verschiedener Konzentration von glykoseschwefligsaurem Natrium (Tabelle 15) unterlassen hat, sich zu überzeugen, ob beim Eintreten der Endreaktion die Gesamtmenge des Salzes tatsächlich zerlegt war, besonders bei den Versuchen mit den Lösungen $1/1\ N$ und $1/10\ N$. Er nahm bei seinen Versuchen ebenfalls zu wenig Rücksicht auf die besonders im Anfang durch Nachtitrieren entstandene große Verdünnung der Lösung, welche für sich schon nach jeder Titration einen neuerlichen Zerfall der organischen Verbindungen verursachen mußte. So wurden z. B. bei dem Versuche $1/1\ N$ zur Titration von $2.5\ cm^3$ der Salzlösung bei der ersten Titration $21.5\ cm^3$, bei der zweiten sogar $44.2\ cm^3$ Jodlösung verbraucht, was einer 9-, beziehungsweise 27maligen Verdünnung der Lösung entsprach. Letzterer Umstand war jedenfalls auch die Hauptursache des von Kerp im Anfang der Titration beobachteten rapiden Zerfalles des Salzes und wahrscheinlich auch ein Grund, weshalb bei der Lösung $1/1\ N$ eine so weitgehende Dissoziation stattfand.

Kerp unterließ ferner sich näher zu überzeugen, ob und in welchem Maße im Laufe des Versuches durch den Luft-sauerstoff eine Oxydation der schwefligen Säure stattfindet. Daher können, unserer Meinung nach, auch die von Kerp in der Spalte 3, Tabelle 15 angegebenen Werte nicht der richtige Ausdruck „für die Gesamtmenge des dissoziierten glykoseschwefligsauren Natriums in Prozenten des anfangs in Lösung befindlichen Salzes nach der jeweiligen Titration“ sein.

10. Einfluß der Temperatur auf den Zerfall der organisch gebundenen schwefligen Säure.

a) In wässrigen Lösungen. Die diesbezüglichen Versuche (Tabelle Nr. VI) erstreckten sich nur auf das Verhalten

der Schwefligsäureverbindungen in wässrigen Lösungen bei Temperaturen von 37°C (Bluttemperatur) und bei 100°C und wurden in folgender Weise angestellt:

Versuch I. Von einem Prünellenmuster wurden unter sonst gleichen Bedingungen zwei wässrige Auszüge, a) bei Zimmertemperatur, b) bei 37°C bereitet und gleichzeitig auf freie und gebundene schweflige Säure geprüft.

Versuche II, III, IV. Wässrige Auszüge verschiedener Konzentration, deren Gleichgewichtszahl bekannt war, wurden in Kölbchen mit Rückflußkühler eine Stunde in kochendem Wasser erhitzt, rasch abgekühlt und gleich untersucht. Man benutzte dazu Kölbchen, aus welchen vorher die Luft durch Kohlensäure verdrängt war.

Versuch V. (Parallelversuch mit IV.) Von demselben gewiegten Muster wurden 1. 40 g, 2. 20 g mit je 150 cm^3 Wasser, wie oben angeführt, erhitzt, abgekühlt, sodann 1. auf 500 cm^3 , 2. auf 250 cm^3 verdünnt und das Filtrat sowohl gleich, als auch nach 24 Stunden untersucht.

Versuch VI. (Parallelversuch mit IV.) Von demselben Muster wurden unter sonst gleichen Bedingungen 1. 40 g, 2. 20 g in gleichen Porzellanschalen mit je 150 cm^3 Wasser versetzt und am Sandbade unter fortwährender Ergänzung des abgedampften Wassers eine Stunde gekocht, abgekühlt und 1. auf 500 cm^3 , 2. auf 250 cm^3 verdünnt und untersucht.

Versuch VII. Mit einem stark schwefligsäurehaltigen Muster wurde ein wässriger Auszug Nr. 1 von der Konzentration 80 g auf 1000 cm^3 bereitet und sofort, sowie nach 96 Stunden im Gleichgewichtszustand untersucht. Gleichzeitig wurden 40 g und 20 g des gewiegten Musters mit je 100 cm^3 Wasser, wie oben angeführt, in einer Schale eine halbe Stunde gekocht, sodann mit Wasser auf 500 cm^3 , beziehungsweise auf 250 cm^3 verdünnt (Auszüge 3 und 4) und sowohl gleich als auch nach 72 Stunden untersucht. Die Auszüge 1 und 4 wurden ferner mit Wasser stark verdünnt und erst im Gleichgewichtszustande untersucht.

Es hat sich nun gezeigt, daß der Dissoziationsgrad der organisch gebundenen schwefligen Säure in wässrigen Auszügen bei Bluttemperatur ungefähr derselbe bleibt wie bei Zimmertemperatur. Durch das Erhitzen der Auszüge bei 100°C findet hingegen ein rapider Zerfall statt, welcher jedoch

nicht ein vollständiger ist. Der Dissoziationsgrad ist in diesem Falle nur um ein geringes höher, als es dem Gleichgewichtszustande der Lösung entsprechen würde. Es tritt nämlich ein unbedeutender Uebergleichgewichtszustand bezüglich der freien Säure in der Lösung ein.

Bei dem Versuch VII in offener Schale, wo dem Entweichen der freien schwefligen Säure nichts im Wege steht, findet man, daß unter sonst gleichen Bedingungen aus den verdünnten Lösungen, nämlich solchen mit höheren Gleichgewichtszahlen, relativ größere Mengen schwefliger Säure entweichen. (Versuch VI und VII.) Bei dem Versuch VII z. B. betrug dieser Verlust beim Auszug 3 zirka 63%, beim Auszug 4 (verdünnter) jedoch 77% der vorhandenen gesamtschwefligen Säure.

Hingegen erweist sich der Konzentrationsgrad der Lösung an freien organischen Säuren von geringer Bedeutung.

Durch das Kochen im offenen Gefäße, beziehungsweise Destillieren der wässerigen Auszüge läßt sich daher die organisch gebundene schweflige Säure allmählich, jedoch vollständig, spalten und aus der Lösung entfernen. Nur die Verhältniszahlen verhalten sich in solchem Falle ganz anders als bei dem Versuch mit dem Rückflußkühler, indem die verdünnten Lösungen nach dem Kochen anstatt größere, niedrigere Verhältniszahlen als die konzentrierten Lösungen aufweisen. Dieser scheinbare Widerspruch findet aber im nachstehenden Verhalten der erhitzten Auszüge seine Erklärung.

Beim Erhitzen der wässerigen Auszüge bei 100° C wurde die interessante Beobachtung gemacht, daß die organisch gebundene schweflige Säure nach dem Erhitzen der Lösung eine weit größere Beständigkeit aufweist. So sieht man z. B. bei den Versuchen V und VII, daß die vorher erhitzten Auszüge bis zu einem gewissen Grade eine weitere Verdünnung vertragen können, ohne ihre Verhältniszahlen besonders zu ändern. Wir führen diese Erscheinung — worüber später die Rede sein wird — hier nur deswegen kurz an, weil wir das eigentümliche Verhalten der Verhältniszahlen der in offenen Schalen gekochten Auszüge darauf zurückzuführen glauben.

b) In Auszügen, welche Mineralsäuren enthalten. Wir haben bereits gesehen, wie bei Gegenwart von geringen Mengen Mineralsäuren die Prünellenauszüge, bei gewöhnlicher Temperatur, viel niedrigere Gleichgewichtszahlen als die wässerigen aufweisen.

Wenn man aber solche Auszüge in einem Kölbchen mit Rückflußkühler bei 100° C erhitzt, tritt — entgegen den bis jetzt geltenden Anschauungen — ein vollständiger Zerfall der organisch gebundenen schwefligen Säure nicht ein. Die Dissoziation geht vielmehr ungefähr in demselben Verhältnisse vor sich, wie in den wässerigen Lösungen. Die diesbezüglichen Versuche, welche in derselben Weise wie die vorherigen angestellt wurden, sind in der Tabelle Nr. VII verzeichnet.

Die organisch gebundene schweflige Säure weist daher auch in der Wärme eine große Beständigkeit gegenüber Mineralsäuren auf. Dieses Verhalten widerspricht allerdings der allgemein bekannten Tatsache, nämlich, daß bei der Destillation der Obstauszüge durch Zusatz von nicht flüchtigen Mineralsäuren eine leichtere und schnellere Spaltung, beziehungsweise Trennung der freien schwefligen Säure erfolgt. Wie aus nachfolgenden Beobachtungen hervorgeht, ist es jedoch höchst wahrscheinlich, daß die schweflige Säure, welche in den im Gleichgewichtszustande befindlichen Auszügen als freie Säure bezeichnet, beziehungsweise bestimmt wird, in Wirklichkeit nicht als solche vorhanden sei, sondern vielmehr, daß dieselbe in einer gewissen chemischen Verbindung zu der organisch gebundenen stehe.

Unter dieser Voraussetzung ließe sich gerade in dem früher bezeichneten Verhalten der Schwefligsäureverbindungen in mineralsäurehaltigen Auszügen auch eine Erklärung für die oben erwähnte Erscheinung finden. Durch das Erhitzen der mineralsäurehaltigen Auszüge tritt nämlich — im Gegensatze zu den wässerigen — eine, über das Gleichgewicht weit hinausgehende, Spaltung der organisch gebundenen schwefligen Säure ein, was in der Lösung einen bedeutenden Uebergleichgewichtszustand bezüglich der freien Säure bedingt. Infolgedessen geht auch die Entfernung der freien schwefligen Säure viel leichter als aus reinen wässerigen Lösungen vor sich.

11. Versuche über die Geschwindigkeit der Bindung der freien schwefligen Säure in wässerigen Auszügen.

Schon die praktischen Versuche mit dem Schwefeln des Obstes ergaben, daß sich unter normalen Verhältnissen im frischgeschwefelten Fruchtfleische nur freie Säure vorfindet und nur in halbgetrocknetem und getrocknetem Obst erfolgt gleich beim

Schwefeln eine partielle Bindung der freien Säure, welche um so größer ist, je länger man das Obst den Schwefeldämpfen aussetzt.

Diese Erfahrung lehrt nun, daß die Geschwindigkeit der Bindung der freien schwefligen Säure unter sonst gleichen Bedingungen von der Konzentration des Auszuges abhängt und mit dieser bis zu einem gewissen Grade steigt. Bei einem Extraktgehalt der Lösung von 16 bis 18%, gleichwie im Fruchtfleische der Prünellen, erweist sich die Bindung der freien schwefligen Säure noch als sehr träge. Um die Bindungskraft der freien schwefligen Säure in verdünnten wässerigen Zwetschenauszügen zu studieren, benutzten wir einen Auszug (Konzentration 80 g auf 1000 cm³), welcher mit einer schwachen Schwefligsäurelösung (zirka 84 mg schweflige Säure auf 1000 cm³) bereitet war. Derselbe wurde zu verschiedenen Zeitintervallen untersucht. (Siehe Tabelle Nr. VIII.) Nach Richtigstellung der Titrationsergebnisse dieses Versuches ersieht man, daß die Bindung der schwefligen Säure in verdünnten Zwetschenauszügen sehr langsam vor sich geht. Im vorliegenden Falle war eine Stunde nach der Bereitung noch keine Bildung von organisch gebundener schwefliger Säure wahrzunehmen und erst nach 94 Stunden erreichte die Lösung den Gleichgewichtszustand, mit der Gleichgewichtszahl 71·5.

Diese Tendenz der freien schwefligen Säure sich in wässerigen Auszügen zu binden, und zwar bis der der Konzentration des Auszuges entsprechende Gleichgewichtszustand erreicht wird, tritt natürlich auch dann hervor, wenn der Gleichgewichtszustand eines Auszuges, z. B. durch Erwärmen, momentan zerstört wird. Nach Erkaltung der Lösung tritt auch dann allmählich wieder eine Bindung der frei gewordenen schwefligen Säure ein, und zwar bis der ursprüngliche Gleichgewichtszustand wieder erreicht wird. Diese Erscheinung kann man eben bei den früher angeführten Versuchen Nr. II, 2b, Tabelle Nr. VI und Nr. I, 1d, 2c, II, 1d, 2c, III, 2b, Tabelle VII wahrnehmen.

Die angestellten Beobachtungen ergaben daher: Die Bindung der freien schwefligen Säure in wässerigen Zwetschenauszügen geht sehr langsam, jedoch soweit vor sich, bis die freie Säure zu der gebundenen in einem bestimmten Verhältnisse steht (Gleichgewichtszustand), welches von der Konzentration der Lösung an Extraktivstoffen bedingt wird.

Befindet sich ein Auszug im „Untergleichgewichtszustande“ — z. B. durch vorheriges Erwärmen einer Lösung, welche sich früher im Gleichgewichtszustande befand — dann tritt immer eine weitere partielle Bindung der freien schwefligen Säure ein.

12. Der durch den Oxydationsprozeß (durch Luftsauerstoff) bedingte Schwefligsäureverlust in wässerigen Prünellenauszügen.

Bei den meisten vorangehenden Versuchen läßt sich der durch den Luftsauerstoff bedingte Schwefligsäureverlust verfolgen und dabei beobachten, wie dieser Prozeß, wenn auch in geringem Maße, doch unaufhaltsam auch dann fortschreitet, wenn die Auszüge mit ausgekochtem Wasser bereitet und in gut verschlossenen vollgefüllten Flaschen im Dunklen aufbewahrt werden. Besonders in frisch bereiteten Auszügen ist der Schwefligsäureverlust stark bemerkbar, und je verdünnter die Auszüge sind, um so stärker verläuft im Verhältnisse der Oxydationsprozeß. (Siehe Versuch Nr. I, Tabelle II.) Eine Erklärung hierfür könnte möglicherweise in dem Umstande zu suchen sein, daß in verdünnten Lösungen gleich im Anfange verhältnismäßig größere Mengen schweflige Säure frei werden, welche Säure „in statu nascendi“ viel reaktionsfähiger. Bei höherer Temperatur ist der durch den Luftsauerstoff bedingte Schwefligsäureverlust ein viel größerer. In wässerigen Auszügen erfolgt die Oxydation jedenfalls nur auf Kosten der freien Säure, während die organisch gebundene, wie wir gesehen haben, sich gegen Oxydationsmittel sehr widerstandsfähig erweist.¹⁾ (Siehe auch Versuch S. 83.)

Auch der Schwefligsäureverlust, welchen man beim Lagern normal getrockneter Prünellen beobachtet, wird ebenfalls durch die Oxydation der freien Säure bewirkt, welche sich allmählich aus der organisch gebundenen frei macht.

¹⁾ Der von Dr. Kerp (a. a. O., S. 215) angeführte Versuch, welcher als Beweis dienen sollte, daß das glykoseschweflige Natrium durch den Luftsauerstoff, entgegen der anderen Salze, ganz erheblich oxydiert wird, ist unserer Meinung nach nicht zutreffend, da durch Streichenlassen eines lebhaften Luftstromes durch eine sehr verdünnte Lösung von glykoseschwefligsaurem Natrium nicht das Salz selbst, sondern die bereits abgespaltete schweflige Säure oxydiert wird. Der Versuch beweist bloß, daß das bezeichnete Salz in wässerigen Lösungen einem größeren Zerfall ausgesetzt ist, als die anderen untersuchten schwefligsauren Salze.

13. Einfluß des Erhitzens der Prünellen bei 100° C auf das Verhalten der organisch gebundenen schwefligen Säure in wässerigen Auszügen.

Bei den vorhergehenden Versuchen wurde nur erwähnt, daß durch Erhitzen der wässerigen Auszüge gleichzeitig mit dem Gleichgewichtszustande der Lösung eine größere Beständigkeit der organisch gebundenen schwefligen Säure zu beobachten ist. Letztere Tatsache erschien uns einer näheren Erforschung besonders wichtig, um zu sehen, ob sich aus diesem Verhalten der schwefligsauren Verbindungen möglicherweise neue Anhaltspunkte, besonders für die pharmakologische Beurteilung der Prünellen, ergeben würden. Unsere diesbezüglichen Studien erstrecken sich vorläufig nur auf das Verhalten der organisch gebundenen schwefligen Säure in wässerigen Auszügen verschiedener Konzentration, welche vorher auf 100° C erhitzt wurden. Hierbei wurde der Beständigkeitsgrad, den die Schwefligsäureverbindungen gegenüber einer nachträglichen Verdünnung der Lösung mit Wasser, sowie nach Entfernung der freien schwefligen Säure aufweisen, beobachtet. Durch das Erhitzen eines Auszuges schreitet, wie bereits bekannt, der Zerfall der Schwefligsäureverbindungen nur um ein geringes weiter vor als der Gleichgewichtszustand der Lösung erfordert und erweist sich derselbe um so geringer, je extraktreicher der Auszug ist.

Für unsere Versuche benutzten wir als konzentriertesten Auszug die normal getrockneten Prünellen selbst, welche vorher 1 bis 2 Stunden im Trockenschrank bei 100° C ohne Wasserverlust erhitzt wurden und zur Bereitung der verschiedenen wässerigen Auszüge dienten.

Aus den Ergebnissen dieser Versuchsreihe, welche in der Tabelle Nr. IX verzeichnet sind, läßt sich ersehen, daß durch Erhitzen der Auszüge, beziehungsweise der Prünellen selbst, ein der Konzentration der Auszüge, beziehungsweise Wassergehalt der Prünellen, entsprechender Gleichgewichtszustand der organisch gebundenen schwefligen Säure herbeigeführt wird, welcher jedoch auch durch eine nachträglich ziemlich weitgehende Verdünnung der Lösung durch Wasserzusatz nur verhältnismäßig wenig verschoben wird. So sieht man z. B. bei Versuch III (wobei die wichtigsten Titrationsergebnisse richtig gestellt sind), wie der aus erhitzten Prünellen bereitete Auszug eine bedeutend niedere Gleichgewichtszahl (23.6) als

der entsprechende wässerige Auszug (66·4) aufweist, ferner wie der erste Auszug auch durch eine nachträgliche Verdünnung nur einen verhältnismäßig geringen Zerfall der Schwefligsäureverbindungen erleidet. Während der erhitzte Auszug Nr. 6 *a* bei einer Verdünnung (1 : 100) eine Gleichgewichtszahl von 76·4 ergab, zeigte der gleiche, aber nicht erhitzte Auszug 1 *a* bereits bei einer viel geringeren Verdünnung (8 : 100) eine nur um etwas geringere Gleichgewichtszahl (66·4) und bei einer noch weiteren Verdünnung bis zu (2·7 : 100) sogar die Gleichgewichtszahl = 100, nämlich den vollständigen Zerfall der organisch gebundenen schwefligen Säure in der Lösung. Daß die Schwefligsäureverbindungen in solchen Prünellen auch nach Entfernung der freien Säure widerstandsfähiger sind, geht aus folgendem Versuch hervor. In dem Auszuge vom Versuche III, 3 *a*, Tabelle IX, wurde durch Fortsetzen der Titration bis zur Endreaktion die freie schweflige Säure bestimmt und durch eine nachherige Verseifung die noch vorhandene gebundene Säure ermittelt.

In 100 cm^3 des Auszuges wurden:

A. Durch Fortsetzen der Titration als freie schweflige Säure bestimmt:

	Summe
Titriert am: 15./5., 16./5., 18./5., 20./5., 22./5., 24./5.,	
cm^3 Jodlösung: 15·40, 6·14, 4·80, 3·20, 2·40, 1·40,	
Titriert am: 26./5., 28./5., 30./5., 1./6., 3./6. . . = 19 Tage	
cm^3 Jodlösung: 1·20, 0·80, 0·80, 0·60, 0·60 . . = 37·34 cm^3	
Es ergeben sich daher in 1000 cm^3 des Auszuges	
schweflige Säure	84·00 <i>mg</i>
ab Titrationsfehler, siehe Tabelle X, Versuch IX,	
III, 3 <i>b</i>	<u><i>a</i>) = 7·60 <i>mg</i></u>
tatsächlich als freie schweflige Säure gefunden . .	74·40 <i>mg</i>

B. Durch nachherige Verseifung als organisch gebundene schweflige Säure bestimmt:

Verbrauchte cm^3 Jodlösung . . . 21·00 cm^3

Ermittelte Titrationsfehler . . . 7·00 cm^3

Differenz . = 14·00 cm^3 = 35·40 *mg* SO_2 .

In 1000 cm^3 des Auszuges als organisch gebundene schweflige Säure gefunden 35·40 *mg*.

Es wurden somit von der in der Lösung im Gleichgewichtszustande vorhandenen 98 mg gebundenen schwefligen Säure (siehe Tabelle IX, beziehungsweise X, Versuch III, 3 b) — 35.4 mg (entsprechend 36%) als solche wieder gefunden. In diesem Falle blieb daher ein größerer Teil der organisch gebundenen Säure unzersetzt zurück, als bei dem Auszuge gleicher Konzentration, welcher mit gewöhnlichen Prünellen bereitet war.

Obwohl diese Versuche noch nicht als abgeschlossen zu betrachten sind und über die Ursache dieser Erscheinung noch Unklarheit schwebt, so läßt sich doch daraus entnehmen:

1. Daß durch das Erhitzen der Prünellenauszüge (z. B. bei Kompottbereitung) gleichzeitig mit einer Herabminderung des Schwefligsäuregehaltes auch eine größere Beständigkeit und Widerstandsfähigkeit der vorhandenen organisch gebundenen schwefligen Säure erzielt wird, und zwar sowohl gegen eine weitgehende Verdünnung mit Wasser, als auch gegen Oxydationsmittel.

2. Der letzte Umstand würde aber hindeuten, daß die Ursache dieser Erscheinung nicht auf einen äußeren Einfluß, wie z. B. auf chemische Veränderungen in der Zusammensetzung des Extraktgehaltes beruht, sondern vielmehr auf eine molekulare Umsetzung der schwefligen Säureverbindung in eine viel beständigere zurückgeführt werden muß.

14. In welcher Form kommt eigentlich die schweflige Säure in den Prünellen vor?

Bereits Fresenius und Grünhut¹⁾ erbrachten den Beweis, daß die schweflige Säure im Dörrobste zum größten Teile als organisch gebundene vorkommt. Ebenso wurde von mehreren Autoren die Beobachtung gemacht, daß beim Oeffnen der Kisten oder Gläser, in welchen geschwefeltes Dörrobst aufbewahrt wird, sich die schweflige Säure durch den Geruch zu erkennen gibt und daß sich das Kaliumjodatstärkepapier beim Einlegen in die Behälter bläut. Nur Schmidt²⁾ schrieb auf Grund seiner Versuche folgendes:

„Die Möglichkeit, daß freie schweflige Säure in den Früchten vorhanden ist, erscheint nicht ausgeschlossen, da selbst die Früchte etwa 30% Wasser enthalten und somit die in den Früchten enthaltene glykoseschweflige Säure bis zu einem

1) a. a. O.

2) Schmidt, l. c. S. 274, 284.

gewissen Betrage hydrolytisch zerlegt sein kann. Der folgende Versuch scheint indessen darauf hinzudeuten, daß nachweisbare Mengen an freier schwefliger Säure nicht vorhanden sind.”

Schmidt¹⁾ führte seinen Versuch in folgender Weise aus:

Er spaltete eine stark schwefligsäurehaltige Aprikose und drückte sofort einen mit Kaliumjodat- und Stärkelösung befeuchteten Filtrierpapierstreifen auf die frische Schnittfläche und fand, daß das Papier mitunter bis zu 5 oder 10 Minuten die Farbe nicht ändert. Erst nach dieser Zeit traten einzelne blaue Flecken auf.

Er kam daher zu der Schlußfolgerung: „Ein Beweis dafür, daß die schweflige Säure im geschwefelten Dörrobst außer im gebundenen Zustande auch in freier Form vorhanden ist, konnte bisher nicht erbracht werden. Wo die freie Säure bei solchen Waren beobachtet wurde, ist ihr Auftreten auf eine hydrolytische Spaltung der gebundenen Säure zurückzuführen.”

Unverständlich ist es aber, wie Schmidt nur das Ergebnis des angeführten Versuches berücksichtigen konnte, welches unserer Meinung nach etwas zu problematisch erscheint, während er seine früheren Beobachtungen bei dem Versuche Nr. 3 auf S. 278 nun ganz außer acht ließ. Dieser Versuch bestand nämlich darin, über feingeschnittene Aprikosen einen reinen trockenen Wasserstoffstrom bei gewöhnlicher Temperatur streifen zu lassen und denselben nachher in eine Volhardsche, mit Jodlösung beschickte Vorlage einzuleiten. Hierbei konnte er nachweisen, daß ein Teil der schwefligen Säure in die Vorlage übergeht.

Durch diesen Versuch war unstreitig der Beweis erbracht, daß das untersuchte Aprikosenmuster tatsächlich freie schweflige Säure enthielt, ferner, daß in Anbetracht der eingehaltenen Versuchsbedingungen diese freie Säure nicht etwa von einer während des Versuches eingetretenen hydrolytischen Spaltung der gebundenen Säure herrühren konnte, sondern im Obste selbst vorhanden war.

Wir haben bereits gesehen, daß unter normalen Verhältnissen in frisch geschwefeltem Obst nur freie schweflige Säure vorhanden ist und daß erst während des Trocknens eine Bildung von organisch gebundener schwefliger Säure erfolgt. Es wurde ferner erwiesen, daß für den Bestand der organisch

1) Schmidt, l. c. S. 274, 278.

gebundenen schwefligen Säure ein gewisser Konzentrationsgrad des Extraktes erforderlich ist, sowie daß mit steigender Konzentration desselben immer relativ geringere Mengen freier schwefliger Säure aus diesen Verbindungen abgespaltet werden.

Es ist einleuchtend, daß mit dem Fortschreiten des Trocknens bis zum normalen Trockenzustande der Beständigkeitsgrad der Schwefligsäureverbindungen im Fruchtfleische immer mehr zunimmt, andererseits daß die vorhandene freie schweflige Säure durch die Verdunstung und durch den Luftsauerstoff schnell abnehmen muß.

Die Frage, welche noch zu beantworten wäre und ein gewisses wissenschaftliches Interesse besitzt, ist die, ob bei einem hohen Konzentrationsgrade des Fruchtfleisches, wie z. B. bei gut getrockneten Prünellen, welche 26 bis 30% Wasser¹⁾ enthalten, die vorhandene gebundene schweflige Säure eine solche Beständigkeit erlangen kann, um nach dem Verschwinden der freien Säure noch unzersetzt fortbestehen zu können; mit anderen Worten, ob die schweflige Säure in gut getrockneten Prünellen trotz eines verhältnismäßig hohen Wassergehaltes nur in gebundener Form vorhanden sei. Nach der Gesetzmäßigkeit, welche die organischen Schwefligsäureverbindungen in wässerigen Auszügen bei dem Zerfall, beziehungsweise bei der Bildung aus ihren Komponenten aufweisen, fiel die Lösung dieser Frage auf experimentellem Wege nicht mehr schwer.

Aus den vorhergehenden Versuchen wissen wir, daß jeder Prünellenauszug eine konstante Gleichgewichtszahl besitzt, welche (abgesehen von der Temperatur) der Zusammensetzung des Musters und dem Konzentrationsgrade des Auszuges entspricht. Ferner, daß besonders in verdünnten Auszügen die Bindung der freien schwefligen Säure, wenn dieselbe nur in geringem Ueberschusse vorhanden ist, sehr träge verläuft, so daß erst nach einigen Stunden eine nennenswerte Bildung von organisch gebundener schwefliger Säure nachweisbar wird.

Wenn man nun zum Auslaugen der Prünellen anstatt Wasser eine reine Schwefligsäurelösung anwendet, deren

1) Wie wir bereits an anderem Orte die Vermutung auszusprechen Gelegenheit fanden, ist es nicht ausgeschlossen, daß der größte Teil des in normal getrockneten Prünellen vorhandenen Wassers nicht frei, sondern chemisch gebunden sei und demzufolge im Fruchtfleische keine Spaltung der organisch gebundenen schwefligen Säure entstehe.

Konzentration so bemessen ist, daß im Auszuge die im vor-
hinein zugesetzte freie schweflige Säure zu der Gesamtschweflig-
säure der Prünellen in demselben Verhältnisse steht, wie die
Gleichgewichtszahl eines gleichen wässerigen Auszuges, dann
müßten sich in dem fertigen Auszuge selbst (wenigstens für
einige Stunden) die aus den Prünellen ausgelaugte schweflige
Säure in demselben Zustande vorfinden, wie dieselbe im Frucht-
fleische tatsächlich vorhanden war.

Versuch: Mit einem gut getrockneten und abgelagerten
Prünellenmuster von bekanntem Schwefligsäuregehalte wurde
ein wässeriger Auszug von der Konzentration 25 g auf 500 cm³
bereitet und sowohl im frischen als auch im Gleichgewichtszustande
auf freie und gesamtschweflige Säure untersucht. Dasselbe
Muster diente nun dazu, um zwei weitere Auszüge von ange-
führter Konzentration zu bereiten, wozu anstatt Wasser reine
Schwefligsäurelösungen verschiedener Konzentration (Lösung A
und B) benutzt wurden. Der Schwefligsäuregehalt dieser
Lösungen war so bemessen, daß in dem fertigen Auszuge A
die zugesetzte freie schweflige Säure zu der aus dem Muster
ausgelaugten gesamtschwefligen Säure ungefähr in demselben
Verhältnisse stand wie die gebundene zur freien schwefligen
Säure in dem im Gleichgewichtszustande befindlichen wässerigen
Auszuge, während im Auszuge B die zugesetzte Säure etwas
mehr als bei dem Auszuge A betrug. Mit Rücksicht auf die
bekannten Fehlerquellen des jodometrischen Verfahrens wurde
nicht ermangelt, mit den Lösungen A und B sowohl bei der
Bereitung als bei der Titration so vorzugehen, wie es mit den
Auszügen selbst geschah. (Siehe nachstehende Tabelle.)

Aus den angeführten Daten ersieht man, daß in den mit
schwefligsauren Lösungen bereiteten Auszügen A und B bei-
nahe die ganze Menge der aus dem Fruchtfleische ausgelaugten
schwefligen Säure als organisch gebundene vorhanden ist und
nur sehr geringe Mengen (Spuren) davon sich als freie Säure
vorfinden.

Hiermit ist nun der Beweis erbracht worden, daß im
Fruchtfleische normal getrockneter Prünellen die schweflige
Säure sich als organisch gebunden vorfindet, jedoch daß sehr
geringe Mengen (Spuren) davon immer auch als freie Säure
vorhanden sind, wie auch die vorangehenden Beobachtungen
vollauf bestätigen.

	Auszug von der Konzentration 80 g auf 1000 cm ³ bereitet mit	100 cm ³					Von 100 mg gesamt- schwefliger Säure sind frei
		verbrauchen cm ³ Jodlösung		entsprechen mg			
		nach	vor	gesamt	freie	organ. gebund.	
		der Verseifung		schwefliger Säure			
1 a	Wässriger Auszug frisch . .	20.46	8 80	5.15	2.21	—	42.9
1 b	Im Gleichgewichtszustande .						67.0
2	Auszug bereitet mit schweflig- säurehaltigem Wasser (Lösung A) frisch	47.00	32.85	11.844	8.279	—	69.9
	Lösung A	29.56	32.16	7.449	8.104		
	Aus den Prünellen ausgelaugt			4.395	0.175	4.220	
3	Auszug bereitet mit schweflig- säurehaltigem Wasser (Lösung B) frisch	60.50	45.80	15.250	11.540		75.6
	Lösung B	43.00	45.64	10.836	11.501		
	Aus den Prünellen ausgelaugt			4.414	0.039	4.375	

Schlußsätze:

Die Ergebnisse der vorangegangenen Untersuchungen lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Die von Schmidt angeführten Untersuchungen über die Bindungsform der schwefligen Säure im geschwefelten Obste sind nicht als einwandfrei anzunehmen, und daher sind seine diesbezüglichen Schlußfolgerungen entweder nicht ganz zutreffend oder sie werden durch seine Versuche nicht genügend bewiesen.

2. Im Fruchtfleische normal getrockneter Prünellen findet sich die schweflige Säure als organisch gebunden vor, nur sehr geringe Mengen (Spuren) davon sind stets als freie Säure vorhanden.

3. Die in den Prünellen gebildeten Verbindungen der schwefligen Säure verhalten sich in mancher Richtung, besonders bezüglich ihrer Beständigkeit gegen Oxydationsmittel und ihres leichten Zerfallens in oxydierbare Schwefligsäureverbindungen durch Wasserzusatz, ähnlich wie die von Farnsteiner und Kerp untersuchten Verbindungen aus der Aldehydgruppe und aus den Zuckerarten. Der Beweis jedoch,

daß dieselben mit der glykoseschwefligen Säure identisch seien, ist noch nicht erbracht worden.

4. Ein kleiner Teil der im Fruchtfleische der Prunellen vorhandenen schwefligen Säure ist an mit Wasserdämpfen flüchtige Stoffe gebunden. Diese Verbindungen zeigen in wässriger Lösung eine größere Beständigkeit als die übrigen.

5. Die im Dörrobste vorhandenen Schwefligsäureverbindungen können in wässrigen Obstauszügen bei gewöhnlicher Temperatur nur dann bestehen, wenn der Extraktgehalt (Zucker- und Säuregehalt) der Lösung eine bestimmte Konzentration besitzt.

6. Das Bindungsvermögen und die Geschwindigkeit der Bindung dieser Stoffe hängen von dem Konzentrationsgrad der wässrigen Auszüge, beziehungsweise des Fruchtfleisches ab. Sie steigen mit letzterem bis zu einem gewissen Grade.

7. Der Dissoziationsgrad und die Geschwindigkeit des Zerfalles der aus dem Dörrobste ausgelaugten Verbindungen hängen von dem Verdünnungsgrad des Auszuges ab und steigen mit letzterem. Sie werden jedoch von dem Schwefligsäuregehalt des Obstes nicht beeinflußt.

8. Kleine Mengen Mineralsäuren, so auch organische Säuren, wenn auch im geringeren Grade, wirken bei gewöhnlicher Temperatur wesentlich verzögernd auf den Zerfall der Verbindungen der schwefligen Säure in wässrigen Auszügen, so daß solche Lösungen einen geringeren Dissoziationsgrad und eine geringere Geschwindigkeit des Zerfalles aufweisen. Sie können jedoch deren vollständige Spaltung nicht hintanhaltend, wenn der Auszug nicht die erforderliche Konzentration besitzt.

9. Durch Entfernung der freien schwefligen Säure aus den wässrigen Auszügen durch Jodlösung gelingt es nicht, eine vollständige Spaltung der Schwefligsäureverbindungen zu erzielen.

10. Durch Erwärmen der wässrigen Auszüge bei Bluttemperatur ändert sich der Gleichgewichtszustand kaum; bei hoher Temperatur (100° C) findet ein rapider,

jedoch nicht vollständiger Zerfall der Schwefligsäureverbindungen statt. Der Dissoziationsgrad geht auch in diesem Falle nur um ein Geringeres höher, als es dem Gleichgewichtszustande der Lösung entsprechen würde. In mineralsäurehaltigen Auszügen erreicht man dadurch ungefähr denselben Dissoziationsgrad wie in den wässerigen.

11. Sowohl in den Prünellen selbst, als auch in wässerigen Prünellenauszügen schreitet der Oxydationsprozeß allmählich, aber unaufhaltsam vor, und zwar immer auf Kosten der freien schwefligen Säure.

12. Durch das Erhitzen der Prünellen, beziehungsweise der wässerigen Auszüge erlangen die Schwefligsäureverbindungen eine größere Beständigkeit sowohl gegen einen Wasserzusatz als auch gegen Oxydationsmittel.

4. Einfluß der Bereitungsweise, Aufbewahrung und küchenmäßigen Zubereitung der Prünellen auf den Gehalt an schwefliger Säure, beziehungsweise an organisch gebundener schwefliger Säure.

A. Verhalten bei der Bereitung und Aufbewahrung: Das Fruchtfleisch des Obstes stellt eigentlich einen konzentrierten wässerigen Auszug dar und verhält sich daher bezüglich der aufgenommenen schwefligen Säure ähnlich, wie wir bei diesen gesehen haben. Beim Fortschreiten des Trocknens, beziehungsweise des Konzentrationsgrades des Obstes findet einerseits eine rapide Verflüchtigung und gleichzeitige Oxydation der freien schwefligen Säure statt, andererseits eine stete Abnahme der Gleichgewichtszahl entsprechend der Konzentration des Fruchtfleisches, bis dieselbe in normal getrockneten Prünellen beinahe gleich Null wird. Die Prünellen enthalten dann beinahe nur ausschließlich gebundene schweflige Säure. So findet man z. B., daß langsam getrocknete Prünellen für gewöhnlich ärmer an schwefliger Säure sind als ein rasch an der Sonne getrocknetes Obst. Diese Erscheinung kann man auch in der Praxis beobachten, nämlich dann, wenn das geschwefelte Obst infolge minder günstiger Witterungsverhältnisse etwas länger als sonst getrocknet werden muß.

Aus demselben Grunde erzielt man eine Verminderung des Schwefligsäuregehaltes durch das bereits erwähnte, hier übliche Trockenverfahren, wonach das Obst im letzten Stadium der Trockenheit anstatt an der Sonne im Schatten, dafür aber etwas länger getrocknet wird. Der leichte Zerfall der organisch gebundenen schwefligen Säure in stark wasserhaltigem Obst verursacht ferner, daß schlecht getrocknete Prünellen trotz einer starken Schwefelung keine haltbare Ware geben und deswegen wiederholt geschwefelt werden müssen.

In normal getrockneten Prünellen verhält sich die organisch gebundene schweflige Säure wie die Alkalibisulfatsalze, welche, wie allgemein bekannt, bei Luftzutritt allmählich ihre freie schweflige Säure abspalten. Infolgedessen spielen diese organischen Verbindungen beim Aufbewahren der Prünellen eine wichtige Rolle, indem zweifellos diese geringen Mengen genügen, um das Dörrobst trotz seiner Hygroskopizität und eines verhältnismäßig hohen Wassergehaltes (bis zu 30%) für längere Zeit noch haltbarer als sonst zu machen. Bei gut getrockneten Prünellen geht der Zerfall, beziehungsweise der Verlust der organisch gebundenen schwefligen Säure allerdings auch um so stärker vor sich, je mehr das Obst Feuchtigkeitsschwankungen ausgesetzt ist. Nach unseren Beobachtungen wird für gewöhnlich der Schwefligsäurevorrat der Prünellen erst ungefähr nach einem Jahre verbraucht.

B. Die küchenmäßige Bereitung der Prünellen. Viele Angaben über die Schwefligsäureverluste, welche bei Anwendung verschiedener Verfahren zur Kompottbereitung beobachtet wurden, finden sich bereits in der Literatur vor.¹⁾ Besonders Schmidt²⁾ beschäftigte sich eingehend mit dieser Frage und trachtete dieselbe auf Grund seiner Anschauungen „über den Einfluß wechselnder Wassermengen auf das geschwefelte Obst“ zu lösen. Er führte als Beweis hierfür folgenden Versuch an: „Je 50 g Aprikosen (welche 224 mg schweflige Säure in 100 g enthielten) wurden mit 100 cm³ und 1000 cm³ Wasser übergossen und 24 Stunden lang stehen gelassen. Die

1) Beythien und Bohrisch, a. a. O., S. 405. — Marpmann, a. a. O., S. 881. — Farnsteiner, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 1902, 1904, S. 466. — Hermann Matthes und F. Müller, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 1905, S. 610.

2) Schmidt, a. a. O., S. 279.

völlig aufgequollenen Früchte wurden nach dem Abgießen des Einweichwassers abgespült und mit Zucker und 100 cm^3 neuem Wasser $\frac{1}{4}$ Stunde lang gekocht. Die Kompottmenge betrug 160 bis 170 g. Das Kompott aus dem wenig gewässerten Obst lieferte 49.3 mg, das aus dem stark gewässerten Obst 16.6 mg schweflige Säure. Im ersten Falle waren also 44%, im zweiten Falle 15% der Gesamtmenge zurückgeblieben.”

Obwohl Schmidt mit diesem Versuche nicht mehr als den Beweis erbrachte, daß, je mehr Wasser man zum Wässern des Obstes benutzt, desto mehr schweflige Säure aus dem Fruchtfleische naturgemäß entfernt wird, lautete seine diesbezügliche Schlußfolgerung:

„Bei der küchenmäßigen Zubereitung des geschwefelten Dörrobstes verringert sich der Gehalt an schwefliger Säure. Diese Verminderung hängt hauptsächlich von der zum Wässern und Kochen benutzten Wassermenge ab. Je größer die Wassermengen sind, um so mehr sinkt der Gehalt an schwefliger Säure in den zubereiteten Früchten.”

Nach den im vorhergehenden Kapitel mitgeteilten Studien fällt es nicht mehr schwer, auch über das Verhalten der schwefligen Säure bei der küchenmäßigen Bereitung der Prünellen eine richtige Erklärung zu geben, nur darf dabei das praktische und wirtschaftliche Moment nicht außer acht gelassen werden.

Bei der Kompottbereitung aus gedörrtem Obst muß man vor allem bedacht sein, ein appetitliches, wohlschmeckendes, nahrhaftes und dabei möglichst ökonomisches Gericht zu bereiten. Zu diesem Zwecke muß das Obst vor allem mit etwas kaltem Wasser kurze Zeit gewaschen und gereinigt werden. Ein Wässern des Obstes, wie die meisten Versuchsansteller anwendeten,¹⁾ würde nur eine unnutze Entwertung des Obstes verursachen und ist daher dieses Verfahren zu verwerfen, da hierdurch das Obst von seinen wertvollen Bestandteilen beraubt wird und dabei der beabsichtigte Zweck, nämlich die Entfernung der schwefligen Säure, nur sehr unvollkommen erreicht werden kann. Hingegen erscheint uns ein vorheriges Einweichen des Obstes in jenem Wasser, in welchem es später eingekocht werden soll, als sehr zweckmäßig, weil dadurch

¹⁾ Schmidt, a. a. O., S. 279, 281.

möglichst viel von den Schwefligsäureverbindungen aus dem Fruchtfleische ausgelaugt werden, welche dann beim Kochen leichter zu entfernen möglich ist. Zu diesem Zwecke genügt es aber nicht, das Obst mit möglichst viel Wasser und durch längere Zeit — wie die meisten Autoren angeben¹⁾ — in Berührung zu lassen, sondern es ist ein öfteres Umrühren der Masse unbedingt erforderlich, wenn man eine reichliche Auslaugung erlangen will. Die Anwendung von warmem Wasser ist hierbei jedenfalls vorzuziehen.

Die Anschauung Schmidts, daß bei der küchenmäßigen Bereitung der Verlust an schwefliger Säure von der Wassermenge abhängt, und zwar wegen der hydrolytischen Spaltung der schwefligen Säureverbindungen, entbehrt jeder praktischen Bedeutung.

Wir dürfen nicht vergessen, daß zum Einweichen des Obstes nicht über eine bestimmte Wassermenge hinaus gegangen werden darf, wenn das Wasser einkochen soll. In der Praxis genügt es gewöhnlich, dem Obste die zwei- bis dreifache Menge Wasser zuzusetzen. Die konzentrierten Auszüge,²⁾ die man dabei erreicht, zeigen aber, wie die früheren Versuche bewiesen haben, voneinander wenig differierende Gleichgewichtszahlen, so daß unter solchen Umständen auch die durch das Kochen des Kompotts erreichten Schwefligsäureverluste von dem Wasserzusatz nur sehr wenig abhängig sind. Wie aus dem Versuch Nr. VII 3a 4a, Tabelle VI und X zu ersehen ist, wurde z. B. unter den günstigsten Verhältnissen durch Zusatz einer doppelten Wassermenge, unter sonst gleichen Bedingungen, nach dem Kochen ein Mehrverlust von nur 12% der gesamtschwefligen Säure konstatiert.

Es ist jedenfalls eine bewiesene Tatsache, daß je länger der Auszug (Kompott) gekocht wird, desto größere Mengen schweflige Säure daraus entfernt werden können, allein nachdem aus naheliegenden Gründen auch die Kochdauer nicht zu lange fortgesetzt werden darf und für gewöhnlich eine viertel bis halbe Stunde genügt, so läßt sich in der Praxis durch das Kochen des Kompotts nicht soviel schweflige Säure abtreiben, wie

1) Siehe Schmidt, a. a. O., S. 280, beziehungsweise 267.

2) Bei der Kompottbereitung wird außerdem dem Obste auch etwas Zucker zugesetzt.

bei einem Laboratoriumsversuche mit gewiegtem Obst erreicht werden kann.

Versuche: Je 100 g eines stark geschwefelten, gut getrockneten Prünellenmusters (Schwefligsäuregehalt 239.9) wurden zur küchenmäßigen Bereitung von Kompott verwendet:

Kompott A: Ohne das Obst zu waschen, mit zweifacher Menge Wasser versetzt, und nach fünfstündiger Digestion eine halbe Stunde gekocht:

Schwefligsäuregehalt auf 100 g ursprüngliche Substanz berechnet, 73.2 mg, entsprechend einem Schwefligsäureverlust von 69.4%.

Kompott B: Ohne das Obst zu waschen, mit dreifacher Menge Wasser versetzt, nach vierstündiger Digestion eine halbe Stunde gekocht:

Schwefligsäuregehalt, auf 100 g ursprüngliche Substanz berechnet, 45.7 mg, entsprechend einem Schwefligsäureverlust von 80.9%.

Nach dem angeführten praktischen Versuch gehen daher bei der Kompottbereitung ungefähr drei Viertel der im Obste vorhandenen schwefligen Säure verloren.

Enthalten jedoch die Prünellen nur geringe Mengen schweflicher Säure, dann findet man im fertigen Kompott überhaupt bloß Spuren dieser Säure.

Nach dem Kochen befindet sich die organisch gebundene schweflige Säure im Kompott im Uebergleichgewichtszustande und tritt nach dem Abkühlen keine weitere nennenswerte Zersetzung von gebundener Säure ein. Im fertigen Kompott erreichen die Schwefligsäureverbindungen durch das Kochen eine weit größere Beständigkeit gegen eine Verdünnung mit Wasser und auch gegen Oxydationsmittel, als im ungekochten Auszuge der Fall ist.

Schlußfolgerungen:

A. Bezüglich der Bereitung und Aufbewahrung der Prünellen.

1. Die frisch geschwefelten Zwetschen enthalten nur freie schweflige Säure und erst beim Trocknen wird ein Teil derselben organisch gebunden.

2. Besonders im letzten Stadium des Trocknens werden vom Fruchtfleisch größere Mengen schwefliger Säure gebunden, und zwar um so mehr, je länger dasselbe den Schwefeldämpfen ausgesetzt wird.

3. Im letzten Stadium des Trocknens empfiehlt es sich, das Obst womöglich langsam zu trocknen und z. B. bei schöner Witterung die letzten Tage das Trocknen lieber im Schatten als an der Sonne vorzunehmen, da sich hierdurch größere Mengen gebundener schwefliger Säure abspalten und als freie Säure leichter entfernt werden.

4. Auch durch eine starke Schwefelung werden schlecht getrocknete Prünellen nicht haltbar gemacht, weil in diesem Falle eine rasche Zersetzung der gebundenen schwefligen Säure stattfindet.

5. Beim Altern zersetzt sich die gebundene schweflige Säure in gut getrockneten Prünellen nur allmählich zu freier Säure, so daß dieselben ungefähr nach einem Jahre nur Spuren davon enthalten.

6. Die geringen Mengen gebundener schwefliger Säure, welche sich in gut getrockneten Prünellen vorfinden, wirken, wenn auch in geringem Grade, auf längere Zeit hinaus antiseptisch und tragen zur besseren Konservierung des Obstes jedenfalls bei.

B. Bezüglich der küchenmäßigen Bereitung der Prünellen:

1. Die von Schmidt angeführten Behauptungen über die Verminderung des Schwefligsäuregehaltes durch größere Wasserzusätze sind von keiner praktischen Bedeutung.

2. Zur Kompottbereitung empfiehlt es sich, das Obst mit nur wenig kaltem Wasser zu waschen und zu reinigen, dann mit der 2- bis 3fachen Menge warmen Wassers einige Stunden unter öfterem Umrühren einzuweichen und erst dann in demselben Wasser zirka eine halbe Stunde einzukochen. Auf diese Weise werden aus dem Obst ungefähr drei Viertel der vorhandenen schwefligen Säure entfernt, während von der zurückbleibenden Menge sich ungefähr die Hälfte als gebunden vorfindet, welche eine viel größere Beständigkeit gegen

eine weitere Verdünnung der Kompottmasse mit Wasser sowie gegen Oxydationsmittel besitzt.

Bei einem geringen Schwefligsäuregehalt des Obstes gelingt es sogar durch die Kompottbereitung die ganze schweflige Säure aus dem Obste zu entfernen.

IX. Das Schwefeln der Prünellen vom sanitätspolizeilichen Standpunkte und im Lichte der Nahrungsmittelkontrolle beurteilt.

Einleitung. Seit altersher findet der Schwefel in der Praxis zur Bereitung von Dauerobst, besonders beim natürlichen Trocknen der Frucht seine Verwendung und bereits in älteren Lehrbüchern über Obstkonservierung findet man nähere Angaben über dieses Verfahren. Es war daher für den Techniker seit jeher kein Geheimnis, daß das geschwefelte Obst und somit auch die Görzer Prünellen (auch italienische Prünellen genannt) mehr oder weniger schweflige Säure enthalten dürften. Trotz alledem wurde dieses Dörrobst aber gerne gekauft und mit Vorliebe als Genußmittel verwendet und wurden speziell die Prünellen seit Jahren sowohl im In- als auch im Auslande als ein feines vorzügliches Obst anerkannt, ohne daß je von irgend einer Seite Bedenken über eventuelle gesundheitsschädliche Eigenschaften entstanden wären. Erst in neuerer Zeit, als die amerikanischen Erzeugnisse die deutschen Märkte, unter Verdrängung der einheimischen Produktion, zu überschwemmen drohten, schenkte man von Seite der Nahrungsmittelchemiker auch diesem Importartikel ein besonderes Augenmerk.

Es war vor allem das hygienische Institut in Hamburg, welches in einigen Partien importierten, gebleichten Dauerobstes beträchtliche Mengen schweflige Säure fand und daher deren Genuß vom gesundheitlichen Standpunkte als bedenklich erscheinen ließ.¹⁾ Dieser Veröffentlichung folgten nun eine ganze Reihe diesbezüglicher Arbeiten, worunter, wie bereits erwähnt, die von Beythien und Bohrisch, von Fesenius und Grünhut und zuletzt die vom kaiserlichen Gesundheitsamte als die interessantesten und wichtigsten genannt werden müssen.

¹⁾ Bericht des hygienischen Institutes, Hamburg 1898/99.

Auch die kompetenten Sanitätsbehörden ermangelten nicht auf Grund eingeholter medizinischer Gutachten besondere Verordnungen über die Zulässigkeit der schwefligen Säure im Dörrobste zu erlassen.

Das Hamburger Medizinalamt entschied, daß „der Beurteilung des Obstes der Gehalt der frischen Früchte an schwefliger Säure zugrunde zu legen sei, weil dieselben auch im rohen Zustande genossen werden“ und erklärte „Proben mit mehr als 0·125⁰/₁₀₀ schwefliger Säure für gesundheitsschädlich“.

Hingegen wurden bereits Mengen von 80 bis 100 *mg* schwefliger Säure in einem Gutachten der wissenschaftlichen Deputation für das Medizinalwesen in Berlin¹⁾ für gesundheitsschädlich erklärt und die Festsetzung einer Grenzzahl als untunlich bezeichnet.

Das königlich sächsische Ministerium ließ auf Grund eines ersten Gutachtens des sächsischen Landesmedizinalkollegiums vom 5. Juni 1902 den Kreishauptmannschaften die Anweisung zugehen, die Bevölkerung vor dem Genusse schwefligsäurehaltigen Dörrobstes in geeigneter Weise zu warnen und darauf hinzuweisen, daß der Verkauf des letzteren unter die Strafvorschriften von § 12 des Nahrungsmittelgesetzes fallen würde.

Infolge des lebhaften Widerstandes jedoch, welchen diese Verordnung in den Handelskreisen hervorrief, fand sich das genannte Ministerium veranlaßt, von dem Landes-medizinischen Kollegium ein zweites Gutachten einzuholen und auf Grund dessen eine neue Verordnung vom 21. November 1902 zu erlassen. In dieser Verordnung erklärte man bis auf weiteres den Gehalt von 0·125⁰/₁₀₀ schwefliger Säure noch als zulässig, jedoch mit dem ausdrücklichen Bemerken, daß die schweflige Säure als unzulässiges Konservierungsmittel angesehen werden muß. Gleichlautende Beschlüsse faßten nach und nach das großherzoglich badische Ministerium 1903 und der preußische Kultusminister und der Minister für Handel und Gewerbe 1904, welche letztere die Bekanntmachung erließen, daß „im Interesse eines möglichst gleichmäßigen Verfahrens, nach dem Vorgange anderer Bundesstaaten bis auf weiteres ein Zusatz von schwefliger Säure bei Dörrobst bis zu dem Höchstbetrage

¹⁾ Konservenzzeitung 1901, S. 340, auch Beythien, Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel 1904, S. 46.

von 0.125% nicht zu beanständen sei. Bei einem höheren Gehalte sei jedoch in allen Fällen das Strafverfahren herbeizuführen“.

Diesbezügliche Beschlüsse für die Beurteilung des geschwefelten Obstes sind in Oesterreich noch nicht erlassen worden.¹⁾

Auch vom Standpunkte der Nahrungsmittelchemiker Deutschlands wurde die Frage des Schwefelns des Obstes verschieden beurteilt. So findet man unter den Beschlüssen der auf Anregung des kaiserlichen Gesundheitsamtes einberufenen Kommission deutscher Nahrungsmittelchemiker zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungsmitteln, Genußmitteln sowie Gebrauchsgegenständen im Kapitel Gemüse und Fruchtdauerware folgenden Passus: „Die schweflige Säure ist auf alle Fälle zu beanständen.“

Auch die freie Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker befaßte sich eingehend mit der Frage des geschwefelten Obstes und im Jahre 1904, anlässlich der in Stuttgart stattgefundenen Jahresversammlung, war Dr. A. Beythien mit diesem Referate betraut, welcher in einem ausführlichen Vortrag²⁾ der Versammlung folgende Schlußsätze zur Erwägung, beziehungsweise Beschlußfassung unterbreitete:

1. Das Schwefeln des Dörrobstes erscheint nicht erforderlich, um haltbare Waren zu erzielen, sondern es ermöglicht in erster Linie, den Erzeugnissen den Anschein besserer Beschaffenheit zu verleihen, beziehungsweise nach langdauernder Aufbewahrung zu erhalten, und ist daher als eine Verfälschung im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes zu beurteilen.

1) Nur über das Schwefeln der Nüsse und Mandeln liegt ein vom obersten Sanitätsrate in Wien abgegebenes Gutachten vor, welches in der Zeitschrift „Das österreichische Sanitätswesen“ 1903 veröffentlicht wurde (siehe Zeitschrift für Nahrungsmitteluntersuchung, Hygiene 1903, S. 418) und besagt, daß beim Genuß mäßiger Quantitäten derartiger geschwefelten Nuß- und Mandelkerne eine Schädigung der Gesundheit des Konsumenten nicht zu besorgen sei, daß aber die Aufmerksamkeit des Publikums darauf gelenkt werden müsse, daß durch diesen Schweflungsprozeß der alten verdorbenen Ware ein gleiches Aussehen wie der frischen und die Möglichkeit gegeben wird, verdorbene alte Nüsse und Mandeln in den Handelsverkehr zu bringen.

2) „Ueber die Verwendung der schwefligen Säure als Konservierungsmittel, insbesondere der jetzige Stand der Beurteilung geschwefelten Dörrobstes“, Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel 1894, S. 36.

2. Die Bestimmung auf S. 114 II der Vereinbarungen: „Schweflige Säure ist auf alle Fälle zu beanstünden“ ist daher aufrecht zu erhalten.

3. Die Tatsache, daß die schweflige Säure des Dörrobstes zum großen Teile oder gänzlich an Zucker gebunden ist, genügt nicht zur Entscheidung ihrer physiologischen Wirkung. Vielmehr ist an letztere im Hinblick auf das Vorkommen reichlicher Mengen freier schwefliger Säure in den wässerigen Auszügen und die leichte Dissoziierbarkeit der organischen Schwefligsäureverbindung durch praktische Versuche zu ermitteln.

4. Unter Berücksichtigung des stetig wachsenden Konsums und der zunehmenden Bedeutung des geschwefelten Obstes für die Volksernährung empfiehlt es sich, an den Herrn Reichskanzler das Ersuchen zu richten, beim kais. Gesundheitsamte¹⁾ Untersuchungen über die etwaige Gesundheitsschädlichkeit des geschwefelten Dörrobstes anzuregen und je nach dem Ausfalle derselben geeignete Maßnahmen zu treffen.

Ueber Antrag von Dr. W. Fresenius und Dr. Kerp beschloß jedoch die Versammlung ohne Widerspruch, von einer Stellungnahme vorerst abzusehen. Bei der Diskussion trat besonders W. Fresenius einer endgiltigen Formulierung der Frage entgegen, weil die Frage des physiologischen Verhaltens noch nicht abgeschlossen sei, und bei der Gelegenheit betonte er ebenfalls die Notwendigkeit einer Revision des in den „Vereinbarungen“ enthaltenen, bereits erwähnten Beschlusses über die schweflige Säure, welcher jedoch erst auf Grund eingehender Versuche erfolgen soll.

Aus dieser kurzen Schilderung der Sachlage ersieht man, daß die Frage der hygienischen Beurteilung der schwefligen Säure im Dörrobste heute nichts weniger als spruchreif ist. Mit Rücksicht darauf, sowie mit Rücksicht auf die Wichtigkeit und Schwierigkeit dieser Frage verhielten sich bis jetzt auch die kompetenten Fachkreise und Sanitätsbehörden bei der Urteilsfällung sehr vorsichtig und zurückhaltend, dabei immer

¹⁾ Schon gelegentlich dieser Versammlung erstattete Dr. Kerp einen kurzen Bericht über das Ergebnis seiner, sowie Dr. Schmidt, respektive Dr. Rost und Dr. Franz im kais. Gesundheitsamte bereits ausgeführten Untersuchungen. (Kerps Bericht, Zeitschrift für Untersuch. der Nahrungs- und Genußmittel 1904, S. 53.)

darauf hindeutend, daß ein eingehendes Studium dieser Frage noch unbedingt notwendig sei. Alle Bundesstaaten fanden es für angemessen, bis auf weiteres das Hamburger Gutachten anzunehmen und als zulässige Maximalgrenze des Schwefligsäuregehaltes im Dörrobste 0.125% festzustellen.

Auch im Kreise der Nahrungsmittelchemiker verhält man sich diesbezüglich ebenfalls sehr abwartend und reserviert, und vom Standpunkte der amtlichen Nahrungsmittelkontrolle liegt bisher noch keine Entscheidung vor, ob das gebleichte, geschwefelte Dörrobst im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes tatsächlich als gefälscht zu beanstanden sei.

Eine Ausnahme unter den Fachgenossen machte allerdings der früher zitierte Referent Dr. Beythien, welcher bereits in einer früheren, gemeinschaftlich mit Bohrisch herausgegebenen Publikation¹⁾ in dieser wichtigen Frage eine merkwürdige Stellung einnahm, indem er ohne weiteres die Frage von seinem Standpunkte aus als gelöst betrachtete und in seinen Schlußfolgerungen leider nicht immer die erforderliche Objektivität bewahrte, so daß wir uns veranlaßt sehen, an dieser Stelle, bevor wir noch auf den sachlichen Teil der Frage übergehen, den genannten Herren einige Worte der Erwiderung zu widmen.

Auf Grund vereinzelter Wahrnehmungen hielten sich die genannten Herren für berechtigt, nicht nur die kompetenten Sanitätsbehörden und das konsumierende Publikum auf die abnorme Menge schwefliger Säure, welche diese in einigen Dörrobstmustern fanden, pflichtgemäß aufmerksam zu machen, sondern sie erachteten es gleichzeitig für dringend geboten, dem importierten geschwefelten Obst im allgemeinen den Krieg zu eröffnen, indem sie alle solche Erzeugnisse ohne weiteres als gesundheitsschädlich annehmen und das Publikum vor dessen Genusse warnen. Dieses Vorgehen begründen die Autoren erstens dadurch, daß „die medizinischen Sachverständigen aller Wahrscheinlichkeit nach sich für die Gesundheitsschädlichkeit der geschwefelten Kompottfrüchte aussprechen würden“, zweitens, „daß es sehr wohl denkbar wäre, daß bei der Unmöglichkeit, alle importierten Vorräte fortlaufend auf ihren Gehalt an schwefliger Säure zu prüfen und bei der bekannten Rück-

1) Zeitschrift für Untersuch. der Nahrungs- und Genußmittel 1902, S. 401.

sichtslosigkeit der ausländischen Fabrikanten noch weit stärker geschwefelte Waren als die beobachteten in den Handel gelangen können."

Weiters stellten dieselben sogar die Behauptungen auf, daß „das vortreffliche Aussehen dieser ausländischen Erzeugnisse, durch welches unser kaufendes Publikum bestochen wird, nicht etwa auf Verwendung auserlesener Früchte oder sorgfältiger Verarbeitung derselben, sondern einfach auf rücksichtslosestes Schwefeln zurückzuführen ist", und fanden es bereits damals für angemessen, darauf hinzuweisen, „daß einem entschiedenen Einschreiten der Behörden gegen diese neue Erfindung (nämlich das Schwefeln des Obstes) kaum irgendwelche wirtschaftliche Bedenken entgegenstehen dürften, und daß übergroße Zartheit den rücksichtslosen Ausländern gegenüber durchaus unangebracht ist".

Aus dem soeben Angeführten ist es wohl leicht begreiflich, daß sich auch die Prünellenproduzenten, welche ihre Erzeugnisse zu schwefeln gezwungen sind, schwer getroffen fühlen müssen, erstens nach dem Urteile der genannten Herren, als „gewissenlose Ausländer" an den Pranger gestellt zu werden, und zweitens zu hören, daß „das vortreffliche Aussehen ihrer Erzeugnisse einfach durch ein rücksichtsloses Schwefeln bewerkstelligt werde".

Ob sich ein solches Vorgehen nur auf eine strenge Handhabung des Nahrungsmittelgesetzes zurückführen läßt, wollen wir dahingestellt sein lassen! Unbegreiflich erscheint uns aber, wie ein so anerkannt tüchtiger Fachmann wie Beythien, ohne sich vorher mit der Sache eingehender zu befassen, bloß auf Grund einiger analytischen Ergebnisse, solche unzutreffende, ungerechte Anschuldigungen in die Oeffentlichkeit bringen konnte, welche gerade, weil allgemein gehalten, dazu angetan sind, auch über einer reellen und gesunden Industrie den Stab zu brechen und derselben großen Schaden zuzufügen.

1. Das Schwefeln der Prünellen vom Standpunkte der Nahrungsmittelkontrolle.

Es wurde bereits erwähnt, daß einige Nahrungsmittelchemiker die Frage bezüglich des Schwefelns des Obstes in dem Sinne beantworten, daß diese Behandlung des Obstes als unzulässig zu bezeichnen sei. Als Gründe hierfür führt z. B. das hygieni-

sche Institut zu Hamburg¹⁾ an, daß gut getrocknete, zuckerreiche Früchte erfahrungsgemäß ohne Konservierungsmittel genügend haltbar sind. Ebenso glaubte Beythien²⁾ aus dem Umstande, daß er in den Pflaumen und Aepfelringen keine schweflige Säure vorfand, schließen zu können, „daß das Schwefeln nicht nur für die Haltbarkeit des getrockneten Obstes, wie bei den Pflaumen, entbehrlich ist, sondern daß sich sogar, wie bei den Ringäpfeln klar ersichtlich ist, auch ohne dieses nicht unbedenkliche Hilfsmittel tadellos weiße Produkte erzielen lassen“; aus einer weiteren Erwägung, nämlich, „daß diese geschwefelten Produkte dem dunklen, einheimischen Backobst keineswegs an Geschmack und Aroma, sondern lediglich an schönerer Färbung überlegen sind“, hatte Beythien den weiteren Schluß gezogen, daß dieselben nicht eine bessere Beschaffenheit, sondern nur den täuschenden Anschein einer solchen besitzen. Das ist aber nach dem Autor „das Tatbestandsmerkmal der Verfälschung, denn gleichwie bei der künstlichen Färbung der Wurst, kommt es nicht darauf an, ob das Mittel sofort den Schein besserer als der wirklichen Beschaffenheit geben solle, oder bezweckt, daß später, wenn die Ware durch Altern im regelmäßigen Verlaufe unansehnlich zu werden pflegt, der Anschein noch frischer Ware erhalten werden soll“.

Nach dem Erachten Beythiens ist die Schwefelung der Früchte weit mehr zu verwerfen als diejenige des Fleisches, da der bei letzterem im gewissen Grade vorhandene Notstand nicht besteht!

Auch Schmidt³⁾ schließt sich im allgemeinen den Anschauungen Beythiens an, nur glaubt er, daß durch das Schwefeln zu mindestens die Möglichkeit bestehe, minderwertigem Obste ein besseres Aussehen zu verleihen und darauf hin die Frage zu untersuchen sei, ob darin nicht ein Verstoß gegen die allgemeinen Bestimmungen des Nahrungsmittelgesetzes erblickt werden muß.

Zieht man nun die verschiedenen Gründe, welche vom Standpunkte der Nahrungsmittelkontrolle gegen das Schwefeln des Obstes vorgebracht wurden, in Erwägung, so muß man

1) Bericht des Hyg. Institutes Hamburg 1898/99.

2) Zeitschrift für Untersuch. der Nahrungs- und Genußmittel 1904, S. 45.

3) a. a. O., S. 282.

wieder einmal zur Ueberzeugung gelangen, daß zur Lösung gewisser Fragen der Nahrungsmittelkontrolle unbedingt auch einschlägige chemisch-technische Erfahrungen erforderlich sind.

Im Laufe dieser Arbeit wurde zur Genüge der Beweis erbracht, daß zur Bereitung der Prünellen und überhaupt bei dem natürlichen Trockenverfahren das Schwefeln des Obstes ein unentbehrliches technisches Hilfsmittel ist, ohne welchem so wertvolle typische Produkte nicht erzeugt werden können.

Diese Produkte finden nicht nur zur Kompottbereitung ihre Verwendung, sondern werden auch in rohem Zustande gerne genossen und sind wegen ihrer vorzüglichen Eigenschaften gerne gesucht und gut bezahlt.

Auch Beythien, wie aus seinem Referate zu entnehmen ist, erhielt seinerzeit nach Befragung ausländischer Gewährsleute den Bescheid, „daß es ohne schweflige Säure überhaupt nicht geht“, aber trotz alledem glaubte er auf Grund seiner früher erwähnten Beobachtungen, beziehungsweise Feststellungen, daß Pflaumen und Ringäpfel keine schweflige Säure enthalten, auf diesen Bescheid kein besonderes Gewicht legen zu müssen. Hätte jedoch Beythien auch über diesen Umstand einen Obsttechniker befragt, so hätte er diesbezüglich andere Aufschlüsse erhalten.

Die Pflaumen werden nicht auf natürlichem, sondern auf künstlichem Wege getrocknet. Pflaumen und Prünellen stellen daher auch bezüglich ihrer Qualität zwei ganz verschiedene Produkte der Dörrobstindustrie dar.

Auch bei der Bereitung der Prünellen könnte man am Ende das Obst ohne zu schwefeln im Dörrapparate zu Dauerware trocknen. Ein solches Produkt aber wäre, was die Qualität betrifft, weit davon entfernt, die Prünellen zu ersetzen und könnte nur als minderwertige Ware um billigen Preis trotz erhöhter Erzeugungskosten in den Handel gelangen. Bezüglich der Aepfelringe wäre einzuwenden, daß erstens der größte Teil der im Handel vorkommenden Ware tatsächlich geschwefelt ist und nur wegen des geringen Gehaltes an schwefliger Säure von vielen Nahrungsmittelchemikern als nicht geschwefelt erklärt wird. Zweitens, daß die Aepfelringe wegen ihrer chemischen Zusammensetzung und wegen ihrer Struktur sich auch ohne Schwefeln viel leichter und vollständiger trocknen

und auch mit anderen chemischen Mitteln — manche Obstsorten sogar ohne besonderer Beihilfe — schön bleichen lassen, was bei den Zwetschen, Aprikosen etc. bis jetzt noch nicht gelungen ist.

Ebenso ist uns zu beweisen gelungen, daß die in normal getrockneten Prünellen vorhandene schweflige Säure nicht als Konservierungsmittel im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes angesehen werden kann, nachdem eine gut getrocknete Ware mit 28 bis 30% Wasser und frei von schwefliger Säure sich gut und auf lange Zeit konservieren läßt, während schlecht getrocknete Prünellen auch mit hohem Gehalte an schwefliger Säure keine Dauerware zu geben vermögen. Demzufolge ist auch das Schwefelverfahren beim Dörrobste unter einem ganz anderen Gesichtspunkte zu beurteilen, als das von den Fleischern aus ganz anderen Gründen übliche Versetzen des Hack- und Schabefleisches, sowie gewisser Wurstfüllungen mit Konservsalz. Somit wird auch die weitere Behauptung, daß das Schwefeln des Obstes deswegen als Verfälschung zu erklären sei, weil dadurch bloß der Anschein der Frische zu erhalten bezweckt werden soll, hinfällig. Diese Behauptung würde übrigens, strenge genommen, auch der Tatsache widersprechen, da, wie jeder Praktiker weiß, das gebleichte Obst durch das Altern immer dunkler wird, und dadurch im Vergleiche zum Backobst sein Alter leicht verrät. Durch Behandlung des frischen Obstes mit Schwefligsäuredämpfen wird dasselbe naturgemäß gebleicht; es bekommt eine gleichmäßige lichte, die Prünellen eine goldgelbe Farbe, welche jedenfalls dazu beiträgt, die Ware viel appetitlicher und sauberer erscheinen zu lassen. Bei normal geschwefeltem Obst kann der Praktiker sogar auch aus dem Aussehen der Ware die Qualität besser beurteilen, als beim gewöhnlichen Dörrobst der Fall ist.

Aber, sowie der Praktiker, läßt sich auch der kleine Konsument bei seinem Einkaufe von der Farbe des Obstes allein nicht irreführen und erfahrungsgemäß macht er auch von der Kostprobe gerne und ausgiebigen Gebrauch, bevor er seine Wahl trifft. Durch diese fällt es aber dem Konsumenten nicht schwer, die Qualität des Obstes zu beurteilen und zur Ueberzeugung zu gelangen, daß gerade diese verpönten Erzeugnisse sowohl im Geschmack als im Aroma viel feiner sind, als das dunkle Backobst; ja in der Qualität weit besser sind, als dasselbe Obst, welches künstlich ohne Schwefeln gedörrt

wurde. Ein maßgebendes Urteil darüber braucht nicht erst der Fachmann zu geben, dasselbe wurde bereits vom konsumierenden Publikum selbst gefällt. Man sieht daher, daß das Schwefeln des Obstes ebensowenig eine Vortäuschung ist, wie z. B. bei der Zuckerindustrie das Zusetzen von Ultramarin in den verkochten Klärsel, behufs Erhöhung der weißen Farbe des Zuckers oder die Anwendung des Kochsalzes usw. zum Bleichen gewisser Dörrobstsorten, als eine Verfälschung bezeichnet werden kann.

Wollte man auch den Anschauungen Beythiens und Schmidts beipflichten, daß durch das Schwefeln die Möglichkeit bestehe, minderwertigem Obst ein besseres Aussehen zu verleihen, dann müßte man zu der logischen Schlußfolgerung gelangen, daß auch das einfache Dörren des Obstes zu verbieten sei, da dadurch das Obst eine solche Farbe annimmt, daß eine Unterscheidung der Qualität nach dem Aussehen zur Unmöglichkeit wird.

Alle bis jetzt ins Treffen geführten Argumente sind daher bei einer noch so strengen Handhabung des Nahrungsmittelgesetzes nicht genügend, um das rationell bereitete geschwefelte Dörrobst im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes als gefälscht beanstanden zu können.

2. Ergebnisse der in den Jahren 1902 und 1903 ausgeführten Kontrolle über die Erzeugnisse der Görzer Prünellenindustrie. Anhaltspunkte zu deren Beurteilung.

Es gilt, wie bereits erwähnt, als eine alte Regel, daß im allgemeinen ein besseres Obst auch ein besseres Dörrprodukt liefert. Dies trifft zweifellos bei dem geschwefelten Obste, speziell aber bei den Prünellen zu.

Es ist daher leicht begreiflich, daß die Erzeugnisse dieser Hausindustrie je nach dem Ausfalle der Ernte und nach dem Produktionsorte in der Qualität verschieden seien und auch nach der Bereitungsweise, besonders was das Schwefeln und Trocknen des Obstes anbelangt, im Schwefligsäuregehalte variieren können. Um bei dem jetzigen Stande der Industrie die Beschaffenheit der Prünellenerzeugnisse, sowohl bezüglich der Qualität, als auch des Schwefligsäuregehaltes, richtig beurteilen zu können, unterzogen wir seinerzeit die Gesamtproduktion dieser Industrie einer eingehenden Kontrolle und mit Rücksicht auf die Verschiedenheit des zur Verarbeitung

gelangten Rohmaterialen, wählten wir hierzu die Kampagnen 1902 und 1903.

Die Zwetschenernte war im Jahre 1902, wie bereits erwähnt, qualitativ wie quantitativ eine außerordentlich günstige, während im Jahre 1903 infolge der Fehlernte, zur Prünellenbereitung ausschließlich importiertes Obst aus Krain, Kroatien und Slawonien verwendet wurde.

Behufs Ausführung dieser Kontrolle wurden von allen wichtigen Erzeugungsorten des Landes bei Groß- und Kleinproduzenten, sowie auch am Marktplatz und bei großen Exporteuren Muster entnommen und noch im frischen Zustande auf ihren Gehalt an Wasser, schwefliger Säure, Gesamtsäure und Zucker geprüft. Die diesbezüglichen wichtigsten Resultate sind in den Tabellen Nr. XI und XII verzeichnet.

Wie vorausszusehen war, zeigte sich vor allem ein gewaltiger Unterschied in der Qualität der Produktion der Jahre 1902 und 1903, nämlich zwischen jener Ware, welche aus einheimischen und jener, welche aus importiertem Obst erzeugt worden war.

Dem vorzüglichen Rohmaterial, welches der Industrie im Jahre 1902 zur Verfügung stand, war auch die Ware, welche trotz einer intensiven Produktion, trotz der notwendigen Inanspruchnahme wenig geschulter Arbeitskräfte, am Markt gebracht wurde, durchaus entsprechend.

Fast alle untersuchten Muster, einerlei ob von Groß- oder Kleinproduzenten stammend, waren in der Qualität tadellos, normal getrocknet und geschwefelt. Der Schwefligsäuregehalt der untersuchten Partien, worunter viele auch zweimal geschwefelt waren, schwankte zwischen 6 und 45 *mg* pro 100 *g* Substanz. Der Höchstbefund war 45 *mg*, der durchschnittliche Gehalt etwa 50 verschiedener Muster 25 *mg*. Der Wassergehalt schwankte zwischen 26 bis 34%. Aus dem Gesamtsäuregehalte der Muster war ferner zu ersehen, daß, obwohl beim Trocknen ein Teil der schwefligen Säure in Schwefelsäure übergeht, der Gesamtsäuregehalt der Prünellen nicht bedeutend erhöht wurde.

Anders gestaltete sich die Prünellenproduktion im Jahre 1903 durch die Verarbeitung fremden minderwertigen Obstes. Die meisten Waren, besonders jene nicht im Lande selbst verarbeiteten, waren ungenügend getrocknet, darunter einige Partien so wasserhaltig, daß diese sich unmöglich als „haltbare Ware“ für den Konsum eigneten.

Infolge eines mangelhaften Trocknens zeigten die meisten Partien auch einen verhältnismäßig hohen Schwefligsäuregehalt, welcher sich jedoch, mit wenigen Ausnahmen, immer noch innerhalb der erlaubten Grenzen, d. h. unter 125 *mg* pro 100 *g* Substanz bewegte. Nichtsdestoweniger aber stellte ein großer Teil dieser Produkte keine handelsfähige Ware dar und im großen und ganzen waren die aus dem importierten Obste bereiteten Prünellen in der Qualität weit minderwertiger als die einheimischen Erzeugnisse, welche die Industrie für gewöhnlich auf den Markt zu bringen pflegt.

Das Ergebnis dieser einfachen Kontrolle hat nun einerseits bewiesen, daß unsere alte, bis jetzt rein empirisch arbeitende Hausindustrie auch bezüglich des Schwefelns nicht „gewissenlos“ vorgeht und der gute Ruf ihrer Erzeugnisse tatsächlich begründet, anderseits aber, daß die Industrie in technischer und hygienischer Richtung noch vieler Verbesserungen bedürftig ist, zu deren Ausführung die Ergebnisse der vorliegenden wissenschaftlichen und praktischen Versuche den Fingerzeig geben. Ferner, daß die Einführung einer angemessenen Marktkontrolle auch im Interesse der Industrie gelegen wäre.

Anhaltspunkte für die Beurteilung der Prünellen bezüglich ihres Schwefligsäuregehaltes. In vollem Einverständnis schließen wir uns der Ansicht unserer deutschen Kollegen an, indem wir der Notwendigkeit beipflichten, daß die Erzeugnisse der Dörrobst- und speziell der Prünellenindustrie, als Hausindustrie, unbedingt einer angemessenen, dabei aber strengen Kontrolle unterzogen werden müssen, um verhindern zu können, daß sowohl von Seite der Produzenten, als auch der Händler Waren dem Konsum übergeben werden, welche den Anforderungen der Hygiene und des Handels nicht vollauf entsprechen und nur den guten Ruf der Industrie schädigen würden. Dies gilt aber besonders für den Trockenzustand und den Schwefligsäuregehalt des Obstes. Es sollte daher in erster Linie streng darauf gesehen werden, daß nur normal getrocknete Waren in den Handel gebracht werden, da erstens das Obst sonst überflüssigerweise bedeutende Mengen schweflige Säure enthalten kann und, wie wir oft betont haben, ein ungenügend getrocknetes Obst auch durch starkes Schwefeln

keine Dauerware liefert und nur allzuleicht zu unlauteren Manipulationen Veranlassung gibt.

Prünellen mit mehr als 31% Wassergehalt sollten daher unbedingt zum Konsum nicht zugelassen werden. Bezüglich des Schwefelns des Obstes sollte dieses Verfahren nur in dem Maße, als es für die rationelle Bereitung der verschiedenen Dörrobstsorten erforderlich ist, erlaubt sein und dementsprechend sollten auch für die verschiedenen Erzeugnisse der Industrie nur solche Schwefligsäuregehalte als zulässig angenommen werden, welche, abgesehen von den gestellten Anforderungen der Hygiene, durch eine rationelle Bereitungsweise des Obstes selbst bedingt werden. Auf diese Weise würde man auch jedem Mißbrauch mit dem Schwefeln, sei er beabsichtigt oder unbeabsichtigt, den Riegel verschieben. Speziell für die Prünellenindustrie als Hausindustrie darf man allerdings bei Feststellung dieser Grenze nicht unberücksichtigt lassen, daß dieselbe manchmal mit ungünstigen Witterungsverhältnissen zu kämpfen hat und unter solchen Umständen auch der Schwefligsäuregehalt der Prünellen etwas höher als sonst ausfallen muß. Nach unseren Erfahrungen aber läßt sich unter normalen Verhältnissen durch eine rationelle Anwendung des Schwefelverfahrens der Schwefligsäuregehalt gut getrockneter, frischer Ware von 60 bis höchstens 35 *mg* herunterbringen und nur bei ungünstigen Witterungsverhältnissen, während der Trockenperiode, kann derselbe auf 60 bis höchstens 70 *mg* pro 100 *g* Substanz steigen.

Zu diesen günstigen Resultaten könnte aber auch die Industrie gelangen, wenn die Produzenten über das Wesen des Schwefel- und Trockenverfahrens entsprechend belehrt und auf die Nachteile und eventuellen Gefahren, die ein übermäßiges Schwefeln mit sich bringt, aufmerksam gemacht werden würden. Für die Bedürfnisse dieser Industrie und gleichzeitig als deren Schutz genügt daher vollauf die höchst zulässige Grenze für den Schwefligsäuregehalt der Prünellen mit 60 bis höchstens 70 *mg* pro 100 *g* Substanz festzustellen.

3. Die schweflige Säure in den Prünellen vom hygienischen Standpunkte aus beurteilt.

Die Lösung dieser wichtigen Frage fällt naturgemäß der ausschließlichen Kompetenz der maßgebenden medizinischen

Sachverständigen zu, welche bereits festgestellt haben, daß die schweflige Säure und ihre Salze, sowohl für Menschen als Tiere unter Umständen giftig¹⁾ seien, auch wenn dieselben in Lösung in den Magen gelangen, jedoch sind sie darüber noch nicht einig, ob und bis zu welchem Maße die praktisch in Frage kommenden Mengen schwefliger Säure, welche in einigen unserer wichtigsten Nahrungsmitteln enthalten sind, ohne Schaden dem Organismus zugeführt werden können. Diese Frage ist auch mehrmals Gegenstand der Erörterung gewesen, und wurde in letzterer Zeit um so komplizierter und schwieriger, als sich nach den Untersuchungen Schmidts²⁾ und Rippers,³⁾ von Farnsteiner,⁴⁾ Fresenius und Grünhut⁵⁾ und Kerp,⁶⁾ ergab, daß in vielen Nahrungsmitteln die schweflige Säure nicht nur als freie Säure, sondern auch organisch gebunden vorkommt; und in diesem Zustande sich diese Säure chemisch anders verhält als in den schwefligsauren Salzen; ferner als nach den Beobachtungen von Marischler⁷⁾ und Leuch⁸⁾ erwiesen wurde, daß speziell im Wein eine dieser Verbindungen, die aldehydschweflige Säure, für den menschlichen Organismus bei weitem unbedenklicher ist, als die freie Säure.

1) Aeltere therapeutische Versuche von Bernatzig und Braun (Wien. Medizinische Wochenschrift 1869) mit schwefliger Säure ergaben, daß davon 80 bis 109 mg, auf 24 Stunden verteilt, von Menschen sehr schlecht vertragen werden.

L. Pfeiffer wies zuerst nach, daß die schweflige Säure ein spezifisches Gift für die nervösen Elemente des menschlichen Körpers ist und daß mehrere gesunde Leute bereits nach dem Genuß von 125 mg schwefliger Säure deutliche Störungen des Wohlbefindens zeigten. Kienke (Zeitschrift für Hyg. und Infektionskrankheiten 1896) fand ebenfalls, daß bereits kleine Mengen von 0.025% schweflige Säure im Fleische im Laufe der Zeit schwere Schädigungen verschiedener Organe hervorriefen.

A. Schulze (Deutsche Medizinische Wochenschrift 1902) hat in letzter Zeit durch Tierversuche nachgewiesen, daß 75 bis 175 mg schweflige Säure gesundheitsschädlich wirken.

2) Schmidt (Die Weine des herzoglichen Kabinettkellers 1892).

3) Ripper (Jour. prakt. Chem. 1892, S. 428).

4) Farnsteiner (Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel 1903, S. 1124 und 1904 S. 449).

5) Fresenius und Grünhut (Zeitschrift für analyt. Chem. 1903. S. 33).

6) Kerp (Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel 1903, S. 66 und Arbeiten des kaiserlichen Gesundheitsamtes XXI, 1904).

7) Marischler (Wiener Klinische Wochenschrift 1896).

8) Leuch (Korr.-Blatt für Schweizer Aerzte 1895).

Zu nicht minder interessanten Ergebnissen über die pharmakologische Wirkung dieser Verbindungen gelangten in letzterer Zeit Dr. Rost und Dr. Franz¹⁾ durch ihre Versuche mit einigen im Laboratorium des kaiserlichen Gesundheitsamtes bereiteten chemisch reinen Verbindungen von

Formaldehyd-schwefligsaurem Natrium		
Acetaldehyd-	"	"
Glukose-	"	"
Aceton-	"	"

Nachstehend die Schlußfolgerungen der genannten Autoren:

1. Das hauptsächliche Ergebnis vorliegender Versuche ist zunächst die Feststellung, daß die schweflige Säure durch ihre Anlagerung an Aldehyde, Zucker und Aceton ihre giftigen Eigenschaften für alle Verhältnisse keineswegs verliert. Die Additionsprodukte sind weder unwirksam, wie von mancher Seite behauptet worden ist, noch kommt ihnen eine eigenartige, von den Eigenschaften der Einzelbestandteile unabhängige Wirkung zu, sondern sie wirken ihrem Wesen nach nicht anders als das schwefligsaure Natrium, beziehungsweise die schweflige Säure.

2. Die Lösung der in den gebundenen schwefligen Säuren vorhandenen organischen Bindung ist die notwendige Voraussetzung für den Eintritt der Wirkung. Die Schnelligkeit, mit der diese Zerlegung vor sich geht, bedingt die Menge und die Konzentration des sich abspaltenden wirksamen, für alle untersuchten Verbindungen einheitlichen Bestandteiles und damit die Stärke der Giftwirkung und die Schnelligkeit des Eintrittes derselben.

3. Die unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen festgestellte Giftigkeitsreihe verläuft gleichsinnig der Reihe, in welche sich die betreffenden vier Verbindungen nach ihrem in wässriger Lösung stufenweise vor sich gehenden Zerfall einordnen, gemessen an dem durch Jodlösung (bei gewöhnlicher Temperatur) titrierbaren Anteil der gebundenen schwefligen Säure.

¹⁾ Arbeiten aus dem kaiserlichen Gesundheitsamte XXI, 1904, S. 312.

Nach dieser kurzen Schilderung der Sachlage, ist es einerseits ein Gebot der Vorsicht, andererseits aber recht und billig, solange man durch exakte klinische Versuche die physiologische Wirkung der schwefligen Säure, beziehungsweise deren organischen Verbindungen, nicht genau ermittelt hat, daß vom gesundheitlichen Standpunkte, bei der Feststellung der noch zulässigen Maximalgrenzen für schweflige Säure in Nahrungsmitteln — unter Zugrundelegung der bis jetzt auf hygienischem Gebiet gesammelten Erfahrungen — von folgenden allgemeinen Grundsätzen ausgegangen werde:

1. Daß [das Schwefeln der Nahrungsmittel, wenn es zur Darstellung und Konservierung nicht unbedingt notwendig ist, verboten werde.

2. Nur bei Nahrungsmitteln, zu deren Darstellung und Konservierung sich die Anwendung der schwefligen Säure als eine absolute technische Notwendigkeit erwiesen hat, sollte das Schwefelverfahren gestattet sein, jedoch bloß in solchem Maße, daß die Produkte nicht höhere Gehalte an freier, beziehungsweise an gebundener schwefliger Säure aufweisen, als sie sich durch eine rationelle Bereitungsweise von selbst ergeben.

Erfreulicherweise ist nun zu konstatieren, daß auch die meisten medizinischen Sachverständigen und die Sanitätsbehörden bis jetzt bei der gesundheitlichen Beurteilung der noch zulässigen Schwefligsäuremengen in Nahrungsmitteln diese Grundsätze nicht ganz unberücksichtigt ließen und somit bestrebt waren, soweit als möglich die Anforderung der Hygiene mit den Bedürfnissen des Handels und der Industrie in Einklang zu bringen.

Ein leuchtendes Beispiel hiefür bieten uns die für sich sonst sehr strenge gehaltenen zwei Gutachten „über die Beurteilung des Weines“ der Wiener medizinischen Fakultät vom Jahre 1887, beziehungsweise des Obersten Sanitätsrates,¹⁾ welche Gutachten sich hauptsächlich auf die therapeutischen Versuche Bernatzig und Braun, beziehungsweise auf später bekannt gewordene Forschungen stützen, jedoch auf Grund eingeholter Gutachten von maßgebenden Oenotechnikern wurde der zu-

1) Oesterr. Chemiker-Zeitung 1899, S. 33.

lässige Gehalt des Weines an freier schwefliger Säure mit nur 8 mg pro Liter festgestellt, beziehungsweise im zweiten Gutachten der Maximalgehalt an organisch gebundener schwefliger Säure mit 200 mg pro Liter angenommen. Letzterer hauptsächlich mit Rücksicht darauf, daß eventuell leicht Verfälschungen mit künstlicher aldehydschwefliger Säure erfolgen könnte. Nur Medizinalweine dürfen keine schweflige Säure enthalten.

Zweifellos gingen auch die deutschen Sanitätsbehörden bei Bestimmung des Maximalgehaltes des Dörrobstes an schwefliger Säure von denselben Anschauungen aus, nur zogen sie, unserem Dafürhalten nach, wahrscheinlich infolge der damals noch zu wenig vorliegenden Erfahrungen, die Maximalgrenze etwas zu hoch, d. h. höher als die Industrie im allgemeinen tatsächlich erfordert.

Zur Lösung der Frage, speziell was das geschwefelte Dörrobst betrifft, hat daher nicht nur der Hygieniker, sondern auch der Chemiker noch ein Wort zu sprechen, letzterer nämlich insoweit es sich darum handelt, die Frage vom rein chemischen, beziehungsweise chemisch-technischen Standpunkte aus richtig zu beleuchten. Dies war auch eine der Aufgaben unserer Arbeit, selbstverständlich insoweit diese die Görzer Prünelnindustrie betrifft.

A. Bezüglich des chemischen Verhaltens der schwefligen Säure in den Prünellen läßt sich aus dem im vorstehenden Kapitel gelieferten Beitrag zum Studium der organisch gebundenen schwefligen Säure im Dörrobste entnehmen, daß im geschwefelten und normal getrockneten Dauerobst, die schweflige Säure, abgesehen von Spuren freier Säure, nur in organischen Verbindungen vorkommt, über deren nähere Zusammensetzung noch nichts Positives bekannt ist, in ihrem chemischen Verhalten jedoch bereits soweit erforscht sind, um wichtige Anhaltspunkte für das weitere Studium der physiologischen Frage zu gewähren.

Diese Verbindungen gehören jedenfalls der Gruppe der aldehydschwefligen Säure an, sie besitzen dieselben Eigenschaften, nämlich gegen Oxydationsmittel sehr beständig zu sein und durch Wasserzusatz in oxydierbare schweflige Säureverbindungen leicht zu zerfallen. Ihre Beständigkeit aber in wässriger Lösung scheint unter Umständen eine geringere

als die bei der aldehydschwefligen Säure beobachtete zu sein und in dieser Beziehung reihen sich diese Verbindungen eher der glukoseschwefligen Säure¹⁾ an.

Die letzterwähnte Eigenschaft dieser Stoffe scheint aber für deren pharmakologisches Verhalten von eminenter Bedeutung zu sein, da Dr. Rost bei Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen erwiesen hat, daß die physiologische Wirkung von ähnlichen rein dargestellten Verbindungen lediglich von dem abgespalteten wirksamen Bestandteil, der schwefligen Säure, abhängt, und daher die Stärke der Giftwirkung und die Schnelligkeit des Eintrittes derselben von der Schnelligkeit, mit der diese Zerlegung vor sich geht, bedingt wird. Unter dieser Voraussetzung lassen sich aus dem chemischen Verhalten der im Obste vorkommenden Schwefligsäureverbindungen manche neue und wichtige Momente gewinnen, welche auch die physiologische Frage von einem neuen Gesichtspunkte erscheinen lassen, und unserer Meinung nach, auch bei Anlegung klinischer Versuche nicht unberücksichtigt bleiben dürfen.

Der Dissoziationsgrad und die Geschwindigkeit in der Zersetzung der im Dörrobste vorkommenden Verbindungen werden, wie wir gesehen haben, von vielen bis jetzt noch unbekannt gewesenen äußeren Faktoren wesentlich beeinflusst, welche auch mit dem Ernährungsprozesse in einem gewissen Zusammenhange stehen. Als besonders wichtig wollen wir hier zuerst den Einfluß des Extraktgehaltes der wässerigen Obstauszüge auf den Beständigkeitsgrad der Schwefligsäureverbindungen in verdünnten Lösungen erwähnen, welcher Einfluß sogar so weit geht, daß das Bestehen dieser Verbindungen überhaupt davon abhängig ist. Demzufolge müßten sich diese Verbindungen beim Obstgenusse pharmakologisch ganz anders verhalten, als wenn dieselben in reiner wässriger Lösung — angenommen, daß die Darstellung dieser Stoffe gelingen würde — in den Magen gelangen.

Nicht minder wichtig sind die Beobachtungen, daß der Dissoziationsgrad der Schwefligsäureverbindungen in Dörr-

¹⁾ Damit ist aber noch nicht bewiesen, daß die im Dörrobst vorkommenden Verbindungen mit der glukoseschwefligen Säure identisch seien. Wir betonen dies hier nochmals, da Dr. Rost in seinen Schlußbetrachtungen (Seite 352) es als eine gewissermaßen erwiesene Tatsache hinstellt.

obstauszügen nicht vom Gehalte an gebundener Säure abhängt, sondern daß derselbe, entgegen den jetzigen Anschauungen, durch das Vorhandensein von organischen Säuren, speziell aber von Mineralsäuren, stark herabgedrückt wird: ein Moment, welches auf das Schicksal dieser Verbindungen bei dem Verdauungsprozeß jedenfalls auch bestimmend wirkt.

Wir sahen ferner, daß, wenn die Konzentration der Auszüge für den Bestand der Schwefligsäureverbindungen hinreichend ist, der Zerfall, gleichgiltig, ob bei normaler oder Bluttemperatur, viel langsamer vor sich geht, als angenommen wird, so daß der Gleichgewichtszustand erst nach vielen Stunden erreicht wird. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß diese langsam vor sich gehende Abspaltung des wirksamen Bestandteiles auch im Organismus stattfindet, was die schädliche Wirkung dieser Verbindungen jedenfalls stark herabmindern würde.

Die von Dr. Rost wiederholte Kerpsche Behauptung, daß bei aceton- und glukoseschwefliger Säure sich der „stufenweise Zerfall“ bis zu Ende führen läßt — was jedenfalls auch ein wichtiges Moment wäre — konnten wir bei Obstauszügen nicht bestätigt finden, da auch durch Fortsetzen der Titration mit Jodlösung ein Teil der Schwefligsäureverbindungen nicht oder bloß in belanglosen Mengen weiter zersetzt werden kann, selbstverständlich immer unter der Voraussetzung, daß der erforderliche Extraktgehalt vorhanden sei.

Durch Anwendung höherer Temperaturen erreicht man, wie unsere Versuche gezeigt haben, allerdings einen schnelleren Zerfall der organischen Verbindungen, jedoch keinesfalls einen vollständigen, wie bis jetzt behauptet wurde, da auch in diesem Falle die Spaltung ungefähr nur so weit fortschreitet, bis der Gleichgewichtszustand im Auszuge erlangt ist. Dieser Erscheinung aber, in Verbindung mit dem weiteren Verhalten der gebundenen schwefligen Säure, nämlich nach dem Erhitzen eine größere Beständigkeit gegen Wasser und Oxydationsmittel zu erlangen, kann man eine gewisse praktische Bedeutung nicht absprechen, wenn man bedenkt, daß diese Prozesse bei der Kompottbereitung tatsächlich vor sich gehen und die schweflige Säure erst in diesem Zustande dem Organismus zugeführt wird.

Durch praktische Versuche trachteten wir auch das Schicksal der gebundenen schwefligen Säure bei der Bereitung der Prünellen als Kompott zu verfolgen und dabei gelang es uns

festzustellen, daß bei der Kompottbereitung nach unseren Angaben durch das Kochen ungefähr $\frac{3}{4}$ der Gesamtschwefligsäure entfernt wird, während von der übrig bleibenden Menge zirka 50% noch immer organisch gebunden sind und eine verhältnismäßig große Beständigkeit gegen eine weitere Verdünnung mit Wasser besitzen.

Nach dieser kurzen Schilderung des chemischen Verhaltens der organisch gebundenen schwefligen Säure in den Prünellen selbst, sowie in wässerigen Auszügen und bei der Kompottbereitung, ferner aus den Betrachtungen, welche wir über den möglicherweise vorhandenen Zusammenhang zwischen diesen chemischen Vorgängen und dem physiologischen Prozeß angestellt haben, ist zu ersehen, daß bezüglich des geschwefelten Dörrobstes die hygienische Frage sich als viel komplizierter und schwieriger als beim Wein gestaltet und zur Feststellung der pharmakologischen Wirkung der im Dörrobste vorhandenen Schwefligsäureverbindungen noch vielseitige exakte klinische Versuche erforderlich sind, welche jedoch unter denselben Bedingungen angestellt werden müßten, wie diese Stoffe tatsächlich mit dem Obste dem Organismus zugeführt werden.

B. Die chemisch-technische Seite der Frage glauben wir im Laufe dieser Arbeit zur Genüge erörtert zu haben, um ohne weiteres zu dem Ergebnisse zu gelangen, daß:

1. das Schwefeln des Obstes bei der Bereitung der Prünellen ein unentbehrliches technisches Hilfsmittel ist, welches, rationell angewendet, nur geringe Mengen schwefliger Säure im Obste hinterläßt. Ein nachträgliches Schwefeln von bereits getrockneten Prünellen soll nicht erlaubt sein.

2. Bei einer rationellen Bereitungsweise enthalten Prünellen im frischen Zustande höchstens 70 mg Gesamtschwefligsäure auf 100 g Substanz, so daß die Industrie, bei Feststellung dieser Zahl als Maximalgehalt, gar nicht beengt, sondern vielmehr geschützt wäre. Die jetzt geltende Grenze von 125 mg auf 100 g Substanz ist daher für die Prünellen und unserem Erachten nach für das geschwefelte Dörrobst im allgemeinen als zu hoch gehalten.

3. Höhere Schwefligsäuregehalte beweisen, daß das Obst entweder ungenügend getrocknet war, oder daß man mit dem Schwefeln nicht richtig hauszuhalten verstand, oder daß unter Umständen mit demselben unerlaubte Manipulationen vorgenommen wurden.

4. Für die hygienische Beurteilung der Prünellen sollte auch ihr Wassergehalt maßgebend sein, da sonst Waren in den Handel gesetzt werden können, welche dem sicheren Verderben anheim fallen müssen und somit das Erhalten derselben leicht zu einer neuerlichen Schwefelung verleiten könnte.

5. Durch das Lagern vermindert sich allmählich der Schwefligsäuregehalt der Prünellen, so daß unter Umständen im Notfalle für die Gesamtschwefligsäure noch etwas niedrigere Grenzzahlen als die oben angeführten festgestellt werden könnten.

6. Bei der küchenmäßigen Zubereitung der Prünellen vermindert sich der Schwefligsäuregehalt der Früchte ungefähr um $\frac{3}{4}$, wenn nach den angeführten Weisungen vorgegangen wird, während sich die Prünellen hingegen durch die Wasseraufnahme bei der Kompottbereitung ungefähr um das Doppelte vermehren.

7. Zur Bestimmung der Gesamtschwefligsäure im Dörrobste besitzen wir noch keine Methode, welche den strengen Anforderungen der Hygieniker vollauf entspreche. Unter den jetzigen Verfahren kann nur die Destillationsmethode empfohlen werden, doch erhält man auch nach dieser Methode weit niedrigere Gehalte an schwefliger Säure als im Obste tatsächlich vorhanden sind.

Zur Marktkontrolle eignet sich hingegen die jodometrische Methode ganz gut.

X. Untersuchung und Beurteilung der Prünellen.

Mit Rücksicht auf die Bereitungsweise der Görzer Prünellen, welche eine leichte Schwefelung erfordert und auf deren oft stark variierenden Wassergehalt, wodurch nicht nur

der reelle Wert, sondern auch die Haltbarkeit der Ware abhängt, ferner in Anbetracht dessen, daß solche Ware, besonders wenn sie schlecht bereitet, beziehungsweise schlecht aufbewahrt wurde, leicht dem Verderben ausgesetzt ist und leicht zu unlauteren Manipulationen Veranlassung geben könnte, erscheint es unumgänglich notwendig, daß auch dieser Handelsartikel einer Kontrolle von Seite der Nahrungsmitteluntersuchungsämter unterzogen werde.

Die Qualität des Dörrobstes läßt sich am besten nach dem Aussehen und durch eine Kostprobe beurteilen, während die Fragen, ob das Dörrobst genügend getrocknet und nicht übermäßig geschwefelt wurde, nur durch die chemische Analyse beantwortet werden können, wie auch nur durch eine mikroskopische Untersuchung festgestellt werden kann, ob die Ware nicht bereits von Schimmelpilzen oder Fermenten befallen wurde.

Gut bereitete Prünellen müssen gleichmäßig gebleicht sein, nicht, oder — wenn in geschlossenen Gefäßen aufbewahrt — nur sehr schwach nach schwefliger Säure riechen, ebenso im Geschmacke die schweflige Säure nicht erkennen lassen. Eine Handvoll davon gepreßt, darf sich nicht zusammenballen, geschweige denn Wasser abgeben.

Waren, welche von Milben und sonstigen Insekten angegriffen oder schimmelig sind, oder bereits in Gärung oder Fäulnis übergegangen sind, müssen vom Verkehre unbedingt ausgeschlossen werden.

Die für die Untersuchung bestimmten Muster muß man vollgefüllt in gut verschließbaren Glasgefäßen aufbewahren.

Die chemische Untersuchung erstreckt sich hauptsächlich auf die Bestimmung des Wasser-, eventuell des Zucker- und Gesamtsäuregehaltes, sowie auf den Schwefligsäure-, respektive Schwefelsäuregehalt der Prünellen.

Bestimmung des Wassergehaltes. Da die Prünellen sehr schwer ihr Wasser vollständig abgeben und beim Trocknen sehr leicht eine Zersetzung erfolgen kann, so empfiehlt es sich, für diese Bestimmung 20 g recht fein geschnittene Prünellen in einer Glasschale ungefähr 12 Stunden hindurch in einem Wassertrockenschrank ununterbrochen zu trocknen, zu wägen und dann wieder je zwei Stunden weiter zu trocknen, bis der Gewichtsverlust nicht mehr als 0.2% beträgt. Gut getrocknete

Prünellen enthalten 25 bis 30% Wasser. Der Wassergehalt der Prünellen sollte 31% nicht übersteigen, da sonst dieselben leicht dem Verderben ausgesetzt sind. Die Bestimmung des Wassergehaltes ist daher in vielen Fällen für die Beurteilung der Prünellen sowohl als Handelsware als auch vom hygienischen Standpunkte ebenso wichtig wie die Bestimmung der schwefligen Säure selbst.

Zuckerbestimmung. Da der in den frischen Zwetschen vorhandene Rohrzucker durch das Trocknen der bereits geschwefelten Früchte vollständig invertiert wird, genügt es, den Zucker direkt in dem Wasserauszug nach Meißl zu ermitteln und als Invertzucker zu berechnen. Der Zuckergehalt gut getrockneter Prünellen beträgt durchschnittlich 43 bis 44%.

Die Bestimmung der Gesamtsäure wurde in der Weise ausgeführt, daß 20 g der fein geschnittenen Prünellen öfter mit Wasser ausgekocht und unter Zusatz einer starken neutralen Lackmuslösung mit $\frac{1}{4}$ Normallauge titriert wurden. Der Säuregehalt guter Prünellen, als Aepfelsäure berechnet, schwankt innerhalb der Grenzen: 2.5 bis 4%.

Die Bestimmung der schwefligen Säure. Die bis jetzt als beste erkannte Methode für die Bestimmung der schwefligen Säure im Dörrobst ist das Destillationsverfahren,¹⁾ welches ähnlich wie bei der Weinuntersuchung am besten in folgender Weise ausgeführt wird:

Man versetzt 50 g der fein geschnittenen Substanz in einem ungefähr $\frac{5}{4}$ l fassenden Kolben mit zirka 500 cm³ destilliertem Wasser und etwa 5 cm³ sirupdicker Phosphorsäure (Dichte 1 : 7) und läßt sie im Kohlensäurestrom unter Anwendung eines Kühlers am Sandbade destillieren, nachdem vorher alle Luft aus dem Apparate verdrängt wurde. Als Vorlage dient ein Erlenmeyer-Kolben, welcher mit einem Varrentrap-Will-Rohr versehen wird. In allen Fällen genügt es, den Kolben mit 30 bis 35 cm³, die Röhre mit 5 cm³ Jodlösung (bereitet durch Auflösen von 5 g reinem Jod und 7.5 g Jodkalium in Wasser zu 1 l) zu beschicken. Die Destillation ist beendet, wenn unge-

¹⁾ In letzterer Zeit wurde von Schuhmacher und Feder (Zeitschrift für Untersuch. der Nahrungs- und Genußmittel 1905, S. 649) eine Modifikation des Destillationsverfahrens zur Bestimmung der schwefligen Säure in einigen Nahrungsmitteln empfohlen, welche wir zu überprüfen nicht mehr Gelegenheit hatten und die daher hier nur erwähnt werden soll.

fähr 250 cm^3 überdestilliert sind. Obwohl sich bereits in den ersten 150 cm^3 beinahe die ganze Menge der schwefligen Säure vorfindet, so muß die Destillation doch bis auf zirka 250 cm^3 Destillat fortgesetzt werden, damit die letzten Säurereste übergehen, was im ganzen ungefähr $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden dauert.

Versuch: 50 g fein geschnittene Prünellen wurden mit 600 cm^3 aq. und 5 cm^3 sirupdicker Phosphorsäure der Destillation unterworfen:

1. Destillat bis 150 cm^3 . . .	$Ba\ SO_4 = 0.1936$
	ab blind = 0.0034
	0.1902 g entsprechend $SO_2 = 0.05221\text{ g}$
2. Destillat bis 250 cm^3 . . .	$Ba\ SO_4 = 0.0092$
	ab blind = 0.0034
	0.0058 g entsprechend $SO_2 = 0.00159\text{ g}$
3. Destillat bis 350 cm^3 . . .	$Ba\ SO_4 = 0.0040$
	ab blind = 0.0034
	0.0006 g entsprechend $SO_2 = 0.00016\text{ g}$
	Summa . . . 0.05396 g

Das noch braune Destillat wird am Wasserbade mit Spirituslampe unter Zusatz von etwas Salzsäure stark eingengt, wenn notwendig filtriert und daraus die Schwefelsäure mit Chlorbaryum ausgefällt. Auf diese Weise geht die Fällung des Baryumsulfates auch bei geringem Schwefelsäuregehalte sehr schnell und glatt vor sich, ohne daß, wie Schmidt angibt,¹⁾ ein mehrstündiges Stehen in der Wärme erforderlich sei.

Da die besonders aus Marmor bereitete Kohlensäure gewöhnlich Schwefelwasserstoff enthält, ist es selbstverständlich, daß dieselbe vorher durch eine Kupfersulfatlösung gereinigt werden soll.

Nichtsdestoweniger ist es unerläßlich, mit den vorhandenen Reagentien auch einen blinden Versuch auszuführen, da, wie wir uns überzeugten, manchmal selbst mit den Reagentien allein sich Destillate mit 0.004 g schwefelsaurem Baryt, entsprechend 0.001 g schweflige Säure, ergaben.

Ungeschwefelte, frisch getrocknete Zwetschen der Destillation unterworfen, geben für sich keine oder nur eine unbedeutende Menge schweflige Säure ab.

¹⁾ a. a. O. S. 234.

Einmal geschwefelte und normal getrocknete frische Görzer Prünellen enthalten höchstens 35 *mg* schweflige Säure. Prünellen, welche wegen ungünstiger Witterung während des Trocknens zwei- bis dreimal schwach geschwefelt, zu allerletzt jedoch normal getrocknet wurden, enthalten im frischen Zustande 60 bis höchstens 70 *mg* schweflige Säure auf 100 *g* Substanz. Ein höherer Säuregehalt deutet schon auf eine übermäßige Schweflung hin, sei es im letzten Stadium des Trocknens oder zu einer späteren Zeit.

Beim Altern vermindert sich allmählich der schweflige Säuregehalt der Prünellen, so daß, ungefähr nach einem Jahre, dieselben nur Spuren davon enthalten.

Für die Marktkontrolle eignet sich jedoch das bis jetzt angewendete in seiner Ausführung sehr einfache titrimetrische Verfahren der schwefligen Säurebestimmung nach folgender Modifikation: 40 *g* feingewiegten Obstes werden in einen 500 *cm*³ Kolben gebracht, mit destilliertem, ausgekochtem Wasser bis zur Marke übergossen. Die Mischung bleibt während 2 Stunden unter häufigem Umschütteln in dem verschlossenen Gefäße bei Zimmertemperatur stehen und wird nachher durch ein Faltenfilter filtriert. Zur Titration werden in eine Stöpselflasche 50 *cm*³ Normalnatronlauge gebracht und 100 *cm*³ (von stark geschwefelten Prünellen genügen 50 *cm*³) des obigen Filtrates derart hinzugesetzt, daß die Pipettenspitze während des Auslaufens in die Lauge eintaucht. Nach zirka dreimaligem vorsichtigen Umschwenken läßt man die Mischung 15 Minuten stehen. Hierauf setzt man zu der alkalischen Flüssigkeit 20 *cm*³ verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) und 2 *cm*³ Stärkekleisterlösung hinzu und titriert die Flüssigkeit mit einer zirka $\frac{1}{100}$ Normal-Jodlösung, bis die blaue Farbe der Jodstärke nach einem kräftigen Schütteln mindestens $\frac{1}{4}$ Minute lang anhält. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Resultate fallen immer um etwas höher, bis zu 18 *mg*, aus, als nach dem Destillationsverfahren. Demzufolge können alle jene Prünellenmuster, welche nach diesem Verfahren einen unter der erlaubten Grenzzahl stehenden schwefligen Säuregehalt aufweisen, ohne weiteres dem Konsume zugelassen werden.

Die Muster hingegen, deren schweflige Säuregehalt die zulässige Grenze bis zu 18 *mg* (auf 100 *g* Substanz) überschreiten, müssen als verdächtig einer genaueren

Untersuchung zugeführt werden, während alle Waren mit einem noch höheren Schwefligsäuregehalt ohne weiteres als für den Konsum ungeeignet zu beanstanden sind.

Im Zertifikate muß jedenfalls neben dem Schwefligsäuregehalte auch der Tag der Untersuchung des Musters angeführt werden.

Bestimmung der flüchtigen Verbindungen der schwefligen Säure. 40 g der fein gewiegten Substanz werden, wie früher angegeben, jedoch ohne Phosphorsäurezusatz der Destillation unterworfen. Das Destillat wird in einem 250 cm³ Meßkolben gesammelt, bis zur Marke gefüllt und erst nach 24 Stunden auf organisch gebundene schweflige Säure untersucht. Bei normal bereiteten tadellosen Prünellen findet man im Destillat 2 bis höchstens 13 mg (auf 100 g Substanz berechnet) schweflige Säure als organisch gebundene vor, während bereits verdorbene und durch Schwefeln wieder aufgefrischte Waren gewöhnlich über 12 mg gebundene schweflige Säure enthalten

Bestimmung der Schwefelsäure in der Asche. Es kommt manchmal vor, daß ungeschwefeltes Dörrobst auch geringe Mengen schweflige Säure enthält, wenn dasselbe mit geschwefeltem Obste zusammen getrocknet, oder neben demselben aufbewahrt wurde, was bei einer Kontrolle leicht zu Kontroversen führen könnte.

Wir fanden z. B. bei solchen Mustern einen Schwefligsäuregehalt von 0·002 bis 0·006 % vor, welcher Gehalt, wie wir sahen, auch bei geschwefelter, besonders älterer Ware vorkommen kann.

Um in solchen Fällen den sicheren Beweis erbringen zu können, daß das Obst wirklich geschwefelt wurde, genügt daher nicht immer die Bestimmung der schwefligen Säure allein, sondern es ist notwendig, noch den Schwefelsäuregehalt der Asche zu ermitteln, welcher, wie die folgenden Versuche (siehe Tabelle S. 134) zeigen, bei geschwefeltem Obste immer um Bedeutesendes höher gefunden wird.

Um jedoch mit diesem Verfahren brauchbare Resultate erzielen zu können, ist es unumgänglich notwendig, daß das Obst nicht über einer Gasflamme, wie üblich, sondern über einer Spiritusflamme eingeäschert werde.

Versuch: Einfluß des Einäscherns über eine Gasflamme auf den Schwefelsäuregehalt der Asche.

Der Schwefelsäuregehalt der Asche von ungeschwefeltem und von geschwefeltem Obste.

Nr.	Muster	Untersucht am	Wasser- gehalt	Asche	Schwefel- säure in der Asche	Schwefel- säure mg in 100 g Substanz	Schweflige Säure	Anmerkung
1	Getrocknete, geschälte Zwetschen, nicht geschwefelt	—	28.0	2.00	1.05	21	—	Dunkelbraun.
2	Getrocknete, geschälte Zwetschen, nicht geschwefelt	—	26.4	1.98	1.41	28	—	Dunkelbraun.
3	Getrocknete, geschälte Zwetschen, nicht geschwefelt	frisch bereitet	31.1	2.10	1.62	34	6	In der Nähe geschwe- felter Zwetschen ge- trocknet.
4	Prinellenernte 1901	VIII. 1902	28.1	2.55	10.36	264	2	
5	Prinellenernte 1903, aus Kroatien	VI. 1904	25.9	2.58	10.93	329	2	
6	Prinellenernte 1902, aus Ver- toiba	1902	27.3	2.39	4.41	105	8	1/4 Stunde geschwefelt.
7	Prinellenernte 1903	1903	35.8	2.21	13.21	292	147	Wiederholt geschwefelt, ungenügend getrocknet.
8	Prinellenernte 1902, aus St. Florian	1902	31.1	1.99	8.64	172	45	
9	Prinellenernte 1902	1902	26.8	2.07	9.46	196	26	Mit einer 20/60igen Lö- sung von Natriumbisulfit (4 Minuten) bereitet.
10	Prinellen, in einem Dörrofen künstlich getrocknet	—	26.6	1.90	5.68	128	26	1/4 Stunde geschwefelt.

Je 10 g eines alten Prünellenmusters, bereits frei von schwefliger Säure und mit einem Aschengehalt, von 1·79%, wurden in verschiedener Weise eingeäschert und darin, wie gewöhnlich, die Schwefelsäure bestimmt.

Art der Einäscherung:	Schwefelsäure in der Asche %	Berechnet auf 100 g Prünellen mg Schwefelsäure
1. Ueber einer Gasflamme zirka 8 Stunden . . .	23·11	414·5
2. " " " " 3 " . . .	16·36	293·5
3. " " Spirituslampe	7·15	128·0

Daraus ersieht man, daß der Schwefelsäuregehalt nicht geschwefelter getrockneter Zwetschen höchstens 28 mg (1·5% der Asche) beträgt, während bei den Prünellen derselbe meistens 100 mg, auf 100 g Substanz berechnet (10% der Asche), übersteigt. Bei dem Muster Nr. 3 ersieht man ferner, daß trotz des erheblichen Gehaltes an schwefliger Säure dasselbe nicht geschwefelt war, was der Tatsache auch entsprach.

Die in dieser Arbeit ausgeführten sonstigen Untersuchungen wurden nach den üblichen Verfahren angestellt.

Anhang.

Obzwar wir nach den gemachten Erfahrungen zur Ueberzeugung gelangten, daß es nicht so einfach sein wird das Schwefelverfahren bei der Görzer Prünellenindustrie durch ein anderes ebenso wirksames, gleichzeitig aber auch einfaches und billiges Mittel zu ersetzen, ohne daß diese Industrie vom Grunde aus eine Umgestaltung erfahren müßte, und obzwar momentan gar keine Veranlassung vorhanden ist, gegen eine — natürlich rationelle — Anwendung des Schwefelns, weder mit Rücksicht auf die Anforderungen der Hygiene, noch die des Handels, Stellung zu nehmen, unterließen wir bei dieser Gelegenheit dennoch nicht Versuche anzustellen, ob die besonders bei der amerikanischen Dörrobstindustrie bis jetzt gemachten Erfahrungen gebleichtes Dörrobst — besonders Aepfelschnitten — ohne Schwefeln zu erzeugen, sich nicht auch für die Görzer Prünellenindustrie mit Erfolg zur Anwendung bringen ließe.

Es wurden z. B. Versuche mit Kochsalz und Alaunlösungen verschiedener Konzentration angestellt, jedoch ohne damit günstige Resultate zu erzielen. Desgleichen war eine Reihe

von Versuchen mit verschiedenen Salzlösungen und sonstigen Mitteln, welche sowohl mit geschältem als mit ungeschältem Obste ausgeführt wurden, bis jetzt von keinem praktischen Erfolg begleitet. Der Vollständigkeit halber stellten wir ferner auch einige Versuche mit verschiedenen Lösungen von Sulfiten und Disulfiten an, hauptsächlich um zu ersehen, ob sich bei einer entsprechend günstigen Wirkung ein vielleicht noch geringerer Schwefligsäuregehalt des Obstes erzielen ließe. Aber auch dieses Verfahren, welches in Amerika sehr verbreitet ist — besonders die Anwendung von Natriumbisulfit¹⁾ — ist nicht zu empfehlen, da abgesehen von manchen technischen Nachteilen im Vergleiche zum Schwefeln, die Anwendung desselben für den Kleinbetrieb viel umständlicher und kostspieliger ist, ohne dadurch eine nennenswerte Verminderung der schwefligen Säure in den Prünellen zu erzielen.

Es sei hier als Beispiel nur das Ergebnis einiger dieser Versuche angeführt:

1. Mit einer 1⁰/₁₀igen Natriumbisulfitlösung bei einer Einwirkungszeit von 4 Minuten gelang es uns allerdings im Aussehen ganz tadellose Prünellen zu erzeugen, jedoch mit einem Schwefligsäuregehalt von 0.026⁰/₁₀, bei einem Wassergehalte von 26.8⁰/₁₀.

2. Ein ähnlicher Versuch, wobei die mit Bisulfit behandelten Zwetschen nachher mit Wasser gewaschen wurden, ergab ein ungünstiges Resultat.

3. Mit einer 2⁰/₁₀igen Natriumsulfitlösung bei 4 Minuten Einwirkungszeit blieb das getrocknete Obst ganz braun und zeigte einen Schwefligsäuregehalt von 0.008⁰/₁₀.

4. Durch direktes Schwefeln der ungeschälten Zwetschen wurde ein günstiges Resultat erzielt, doch betrug der Schwefligsäuregehalt der Prünellen auch in diesem Falle nicht weniger als 0.020⁰/₁₀ bei einem Wassergehalte von 25.1⁰/₁₀.

¹⁾ Hoesch (Verfahren zur Herstellung weißer, beziehungsweise naturfarbiger Dörrprodukte aus Kernobst, Gemüse etc.) empfiehlt anstatt Natriumbisulfit, Kalziumbisulfit. Wir fanden aber, daß das erstere Salz sich hiezu besser eignet und wenn in der erforderlichen Menge angewendet, das Dörrobst keinen unangenehmen, bitteren Geschmack erhält.

Tabelle Nr. I. Die durch Destillation bestimmbaren flüchtigen organischen Schwefligsäure-Verbindungen.

Versuchs-Nummer	Die Destillation wurde ausgeführt mit	Destillat-Menge	Zur Titration verwendet	Verbrauchte cm^3 Jodlösung a) nach der Verseifung b) bei der direkt. Titrat.	Entsprechend schwefeliger Säure mg	Von 100 mg gesamt-schweflige Säure sind frei	In 100 g Substanz sind flüchtige schweflige Säureverbindungen mg
		cm^3					
1.	35 g Prünellen, Muster 1903, normal, mit 500 cm^3 aq. + 3 cm^3 sirupdicker Phosphorsäure .	250	je 50	a) 5·6 b) 4·4	1·41 1·12	79·6	4·1
2.	50 g Prünellen, stark geschwefelt, ungenügend getrocknet, jedoch frisch, in Kroatien bereitet, + 700 cm^3 aq. . .	500	je 100	a) 50·6 b) 50·2	12·75 12·65	99·2	1·0
3.	50 g Prünellen, sehr wasserhältig (40% Wasser), minderwertig, aus importiert. Zwetschen bereitet und nach 6 Monaten untersucht + 700 cm^3 aq.	500	je 100	a) 25·9 b) 20·8	6·50 5·20	80·0	13·0
4.	50 g Prünellen, schlecht getrocknet, wiederholt geschwefelt, minderwertig, + 500 aq. + 5 cm^3 Phosphorsäure . .	250	je 50	a) 27·1 b) 23·6	6·84 5·95	86·9	8·9
5.	35 g Prünellen, gärig u. nachträglich geschwefelt, + 700 aq. + 10 cm^3 Phosphorsäure	500	je 50	a) 23·2 b) 20·9	5·85 5·28	90·2	17·0
6.	35 g Muster 5 nach 6 Monaten wiedergeschwefelt, + 500 cm^3 aq. + 5 cm^3 Phosphorsäure	250	je 50	a) 28·6 b) 23·4	7·21 5·91	81·0	18·6
7.	42 g Prünellen, schlecht getrocknet, stark geschwefelt, + 500 cm^3 aq. + 2 cm^3 Phosphorsäure	250	je 50	a) 8·5 b) 5·3	2·14 1·34	62·0	9·6
8.	34·5 g Muster 7 nochmals geschwefelt, dann 48 St. an der Luft aufbewahrt, + 500 cm^3 aq. + 5 cm^3 Phosphorsäure	250	je 50	a) 25·8 b) 23·7	6·50 5·98	91·0	7·6
9.	35 g Muster stark gärig, nochmals geschwefelt und an der Luft aufbewahrt, + 500 cm^3 aq. + 5 cm^3 Phosphorsäure	250	je 50	a) 48·8 b) 42·2	12·31 10·63	86·3	25·9
10.	35 g Muster 6 + 700 cm^3 aq.	500	je 100	a) 28·3 b) 23·8	7·14 6·00	84·0	16·3
11.	140 g Prünellen mit 46 % Wasser jedoch frisch, im Luftstrome bei 60°C . getrocknet . .	Kondensations-wass.auf 100 cm^3 verdünnt	je 50	a) 7·3 b) 1·0	1·80 0·26	—	2·2
12.	200 g Prünellen Muster 11, wie oben, jedoch im Wasserstoffstrom getrocknet	Kondensations-wass.auf 180 cm^3 verdünnt	je 75	a) 8·0 b) 2·0	2·22 0·50	—	2·1

Tabelle Nr. II. Einfluß der Konzentration der wässerigen Auszüge auf die Spaltung der organisch gebundenen schwefligen Säure.

Versuchs-Nummer	Bereitungsweise der wässerigen Auszüge										Untersucht nach Stunden	Vergleichen mit dem Titrations-Ergebnis des Versuches Nr.	in 1000 cm ³						Gebundene schweflige Säure mg	Differenz mg	Von 100 mg ge- samtschwefli- ger Säure sind frei mg	mg Gesamtschwefl- säure berechnet auf 100 g Substanz
													Differenz in mg	freie schwef- lige Säure mg	Differenz in mg	Differenz mg	Differenz in mg					
I	Muster stark wasser- und schweflige Säure hältig. (Wasser = 45 ⁰ / ₁₀). Auszug: 80 g auf 1000 cm ³										gleich	1a	213.6	-0.8	70.8	+46.4	122.8	-47.2	33.1	267.0		
1a	detto										24	"	212.8	-3.2	117.2	74.0	95.6	77.2	55.0			
b	detto										48	"	210.4	72	144.8	84.6	65.6	88.0	68.8			
c	detto										72	"	210.2	4.5	155.4	88.6	49.7	93.1	76.2			
d	detto										96	"	209.1	6.0	159.4	87.4	49.4	93.4	(76.1)			
e	(Im Gleichgewichtszustande)											"	207.6	-12.2	158.2	-0.2	59.4	-12.0	37.2	236.5		
f	detto										120	"	94.6	12.4	61.6	+26.2	33.2	38.2	64.9			
2a	Auszug: 40 g auf 1000 cm ³										gleich	1a	94.8	12.0	75.6	40.2	18.8	52.6	80.0			
b	detto										24	"	94.4	12.4	75.6	40.2	18.8	52.6	80.0			
c	detto										48	"	94.8	12.0	81.8	46.4	13.0	58.4	86.2			
d	detto										72	"	94.8	12.0	81.8	46.4	13.0	58.4	86.2			
e	detto										96	"	93.8	13.0	84.4	49.0	9.4	62.0	89.9			
f	detto										120	"	94.0	12.8	85.2	49.8	8.8	62.6	90.6			
g	(Im Gleichgewichtszustande)											"	92.6	14.2	84.0	48.6	8.6	62.8	90.7			
3a	Auszug: 20 g auf 1000 cm ³										gleich	1a	42.7	-10.7	17.9	+0.2	24.8	-10.9	41.9	213.5		
b	detto										24	"	42.8	10.6	32.1	14.4	10.7	25.0	75.0			
c	detto										48	"	42.6	10.8	39.8	22.1	2.8	32.9	93.4			
d	detto										72	"	42.6	10.8	42.8	25.1	0.0	35.7	100.0			
e	(Im Gleichgewichtszustande)											"	42.6	10.8	42.8	25.1	0.0	35.7	100.0			
	detto										96	"	42.0	11.4	42.1	24.4	—	—	—	(100.0)		
II	Muster I, in einem feuchten Raum 2 Monate aufbewahrt (Wasser = 42 ⁰ / ₁₀). Auszug: 80 g auf 1000 cm ³										gleich	1a	68.4	-4.4	22.8	+7.4	40.6	-11.8	35.9	79.2		
1a	detto										24	"	59.0	-5.8	30.2	8.2	28.8	14.0	51.1			
b	detto										72	"	57.6	-5.8	31.0	8.2	26.6	14.0	53.8			
c	(Im Gleichgewichtszustande)											"							(67.5)			

d	96	1 a	57.2	6.2	30.3	7.5	26.9	13.7	52.9
III									
Muster stark geschwefelt, sonst normal.									
1. Auszug: 100 g auf 1000 cm ³ (Im Gleichgewichtszustande)	24		421.4		311.4		110.0		74.0 (69.6)
2. Auszug: 30 g auf 1000 cm ³	24	1	117.7	-8.7	111.4	+18.0	6.3	-26.7	94.6 (99.1)
IV									
Muster III nach einigen Monaten untersucht.									
1. Auszug: 80 g auf 1000 cm ³ (Im Gleichgewichtszustande)	24		209.2		152.8		56.4		73.0 (71.7)
2. Auszug: 20 g auf 1000 cm ³	24	1	43.2	-9.1	41.7	+3.5	1.5	-12.6	96.5 (100.0)
V.									
Muster III 10 Monate später untersucht, worin nunmehr Spuren von SO ₂ vorhanden waren.									
Auszug: 80 g auf 1000 cm ³ (Im Gleichgewichtszustande)	gleich		15.1		3.7		11.5		24.5
1 a	24	1 a	15.1	0.0	4.5	+0.8	10.6	-0.9	29.8
b	48	"	15.1	0.0	4.4	+0.6	10.8	-0.7	29.1
c									Spuren
VI									
Muster stark geschwefelt, sonst normal.									
1 a Auszug: 80 g auf 1000 cm ³	gleich		224.8		97.8		127.1		43.5
b	24	1 a	210.8	-14.0	157.2	+59.4	53.6	-73.4	74.6
c	gleich	"	49.2	-4.7	26.1	+2.7	23.1	-7.4	53.6
2 a Auszug: 20 g auf 1000 cm ³	18	2 a	46.3	-2.9	46.4	+20.3	0.0	-23.1	100.0
b	detto								281.0
VII									
Muster VI schwächer geschwefelt.									
1 a Auszug: 80 g auf 1000 cm ³	gleich		171.0		84.6		86.4		213.7
b	24	1 a	164.0	-7.0	114.8	+30.2	49.2	-37.2	70.0
2 a Auszug: 1 a mit Wasser verdünnt 1:1 (Im Gleichgewichtszustande)	24	1 b	77.6	4.4	62.4	5.0	15.2	9.4	80.4
VIII									
Muster VI noch schwächer geschwefelt.									
1 a Auszug: 80 g auf 1000 cm ³	gleich		79.6		34.0		45.6		99.5
1 b	20	1 a	66.2	-13.4	40.8	+6.8	25.4	-20.2	43.0
2 a Auszug: 1 a mit Wasser verdünnt (1:3) (Im Gleichgewichtszustande)	30								62.0
2 b	gleich	1 a	15.8	-3.6	9.5	+1.2	6.3	-4.6	70.9
3 a Auszug: 1 a mit Wasser verdünnt (1:3) detto	6	2 a	13.1	-2.7	13.2	+3.7	0.0	-6.3	60.0
b	gleich	1 b	12.8	-3.3	11.2	+1.2	1.6	-4.6	100.0
	6	3 a	11.8	-1.0	11.4	+0.2	0.0	-1.6	87.5
									100.0

1) Die Zahlen in Klammern wurden aus den richtiggestellten Resultaten berechnet. Siehe Tabelle X.

Tabelle Nr. III. Einfluß des Konzentrationsgrades der Prünellenauszüge auf den Zerfall der organisch gebundenen schwefligen Säure bei Gegenwart von Mineralsäuren.

Versuchs-Nummer	Prüfenauszüge, bereitet mit schwefelsäurehaltigem Wasser: 10 cm ³ Schwefelsäure (1:5) auf 1000 cm ³	Untersucht nach Stunden	Die Differenz bezieht sich a. d. Vergleich mit Lösung Nr.	Gesamt-SO ₂ mg	Differenz in mg	Freie SO ₂ mg	Differenz in mg	Organisch gebundene SO ₂ mg	Differenz in mg	Von 100 mg Gesamt-SO ₂ sind frei mg
I	Muster stark geschwefelt, sonst normal.									
1	Auszug: 80 g auf 1000 cm ³ mit verdünnter Schwefelsäure	gleich		113.8		27.2		86.6		23.9
2	Auszug: 14 g auf 1000 cm ³ mit verdünnter Schwefelsäure	"	1	18.1	-1.8	5.9	+1.1	12.2	-2.9	28.5
3	Auszug: 14 g auf 1000 cm ³ nur mit Wasser bereitet	"	2	15.1	-3.0	9.5	+3.6	5.6	-6.6	62.9
II	Muster Istärker geschwefelt.									
1a	Auszug: 80 g auf 1000 cm ³ mit verdünnter Schwefelsäure	gleich		171.4		45.4		126.0		26.5
1b	Derselbe	24	1a	158.8	-12.6	74.6	+29.2	84.2	-41.8	47.0
2	Auszug 1a mit Wasser verdünnt (1:1)	24	1b	75.6	-3.8	38.8	+1.5	36.8	-5.3	51.3
3a	Auszug: 80 g auf 1000 cm ³ mit Wasser bereitet	gleich		171.0		84.6		86.4		49.4
3b	Derselbe im Gleichgewichtszustande	24	3a	164.0	-7.0	114.8	+30.2	49.2	-37.2	70.0
4	Auszug 1a mit Wasser verdünnt (1:1) im Gleichgewichtszust.	24	3b	77.6	-6.4	62.4	+6.0	15.2	-11.4	80.4
III	Muster stark geschwefelt.									
1	Auszug: 80 g auf 1000 cm ³ mit verdünnter Schwefelsäure, im Gleichgewichtszustande	24		152.8		78.6		74.2		51.4
2	Auszug: 1 mit schwefelsäurehaltig. Wasser verdünnt (1:1)	gleich	1	76.4	0.0	44.8	+5.5	31.6	-5.5	58.6
IV	Muster stark wasser- und SO ₂ -haltig (Wasser = 40%)									
1a	Auszug: 20 g auf 1000 cm ³ mit verdünnter Schwefelsäure	gleich		30.5		8.0		22.5		26.4
b	Derselbe	72	1a	30.0	-0.5	16.4	+8.4	13.6	-8.9	54.6
c	Derselbe	120	"	29.5	1.0	18.4	10.4	11.1	11.4	62.3
d	Derselbe	192	"	28.7	1.8	22.1	14.1	6.6	15.9	77.0
2	Auszug: 20 g auf 1000 cm ³ mit Wasser bereitet, im Gleichgewichtszustande	72		29.8		29.6		0.2		100.0
V	Muster stark geschwefelt.									
1	Auszug: 26.66 g auf 1000 cm ³ mit Wasser, im Gleichgewichtszustande	96		47.8		43.8		4.0		91.6
2	Auszug 1 mit verdünnter Schwefelsäure versetzt (je 2 cm ³ auf 1000 cm ³)	96	1	41.3	-6.5	38.3	-5.5	3.0		92.7

Tabelle Nr. V. Verhalten wässriger Auszüge verschiedener Konzentration bei fortgesetzter Titration mit Jodlösung. (Zur Titration angewendet: von Auszügen I und II je 50 cm³, vom Auszug III 100 cm³).

Untersucht am	I Auszug: 20 g auf 250 cm ³					II Ausz.: 20 g auf 500 cm ³					III Ausz.: 20 g a. 1000 cm ³				
	mg in 250 cm ³					mg in 500 cm ³					mg in 1000 cm ³				
	Gesamt-SO ₂ Titration	Durch Nach- tieren bestim. Mengen freier SO ₂	In % der ur- sprünglich. Ge- samt-SO ₂			Gesamt-SO ₂ Titration	Durch Nach- tieren bestim. Mengen freier SO ₂	In % der ur- sprünglich. Gesamt-SO ₂			Gesamt-SO ₂ Titration	Durch Nach- tieren bestim. Mengen freier SO ₂	In % der ur- sprünglich. Gesamt-SO ₂		
gleich am	44.90	15.95	12.69	cm ³		40.20	16.66				35.50	19.15			
28./III		5.79	4.60				5.95					5.09			
30.		4.38	2.48				4.54					4.41			
1.		3.39	2.69				3.36					3.05			
3.		2.29	1.82				2.34					2.17			
5.		1.50	1.19				1.68					1.36			
7.		1.55	1.23				1.74					0.50			
10.		1.32	1.05				0.88								
13.		0.90	0.72				0.38								
15.		0.50	0.40												
17.		0.25	0.20												
18.															
Summe	44.9	37.8	84.1			40.2	37.5	93.2			35.5	35.7	100.0		
Ermittelte Titrationsfehler: a)	-5.6	-2.1				-6.8	-3.0				-7.4	-7.0			
b)	+2.1					+2.5					+0.9				
Richtiggestellte Resultate	41.4	35.7	86.2			35.9	34.5	96.1			29.0	28.7	98.9		
Nachträgliche Verseifung und Titration der durch Nachtitrieren von der freien SO ₂ befreiten Lösungen															
Ermittelte Titrationsfehler: a)		7.2					5.9					4.8			
Als organisch geb. schweflige Säure vorhanden		4.2					5.8					5.0			
In % der org. geb. SO ₂ , welche in der im Gleichgewichts- zustande befindlichen Lösung vorhanden war		3.0					0.0					0.0			
		29.1													

NB. Der Titrationsfehler a) wird durch die jodbindenden Substanzen, b) durch die Verseifung bedingt.

Tabelle Nr. IV. Einfluß des Zucker- und Säuregehaltes des Auszuges auf die Spaltung der organisch gebundenen schwefligen Säure.

Versuchs-Nummer	Bereitungsweise der Auszüge		Untersucht nach Stunden	Vergleichen mit dem Tritationsergebnis des Versuches Nr.	mg in 1000 cm ³						Differenz	Gebundene schweflige Säure	Differenz	Von 100 mg gesamt-schwefliger Säure sind frei (Verhältniszahlen)	
	g Substanz in 1000 cm ³	Lösungsmittel			Gesamt-schweflige Säure	Differenz	Freie schweflige Säure	Differenz	Gebundene schweflige Säure	Differenz					
I		Muster sehr wasser- und schweflige Säure reich. (Wasser 42%).													
A 1 a	80 g	Wässriger Auszug	gleich		172.0		43.4		128.6		25.2				
b		"	21	1 a	168.6	-3.4	97.8	+54.4	70.8	-57.8	58.0				
c		Im Gleichgewichtszustande	48		168.1		121.7		46.4		72.3				
2 a	"	Traubenzuckerlösung: (36 g auf 1000 cm ³) .	gleich		174.4		46.0		128.4		26.3				
b		detto	21	2 a	173.2	-1.2	85.6	+39.6	87.6	-40.8	49.4				
3 a	"	Aepfelsäurelösung: (2 g auf 1000 cm ³) . . .	gleich		170.0		42.0		128.0		24.7				
b		detto	21	3 a	169.0	-1.0	83.6	+41.6	85.4	-42.6	49.5				
B 1 a	20 g	Wässriger Auszug	gleich		34.3		12.9		21.4		37.6				
b		detto	21	1 a	33.1	-1.2	27.0	+14.1	6.1	-15.3	81.5				
c		Im Gleichgewichtszustande	48	"	33.0	-1.3	33.3	+20.4	0.0	-21.4	100.0				
2 a	"	Traubenzuckerlösung: (27 g auf 1000 cm ³) .	gleich		37.4		11.7		25.7		31.2				
b		detto	21	2 a	35.8	-1.6	23.9	+12.2	11.9	-13.8	66.7				
c		Im Gleichgewichtszustande	48	"	35.7	-1.7	27.5	+15.8	8.2	-17.5	77.0				

3a	20 g	Aepfelsäurelösung: (1·5 g auf 1000 cm ³) . .	gleich	33·6	10·4	23·2	30·9
b		detto	21	31·6	19·1	12·5	60·5
c		Im Gleichgewichtszustande	48	31·4	24·7	6·7	78·6
4a	"	Lösung aus Traubenzucker (27 g) + Aepfelsäure (1·5 g) auf 1000 cm ³	gleich	34·6	10·4	24·2	30·2
b		detto	21	34·1	17·6	16·5	51·7
c		Im Gleichgewichtszustande	48	33·8	23·4	10·4	69·2
II		Muster stark schweflige Säure hältig, sonst normal (Wasser 31 ⁰ / ₀).					
1	80 g	Wässriger Auszug im Gleichgewichtszustande	24	209·2	149·4	59·8	71·4
1b	20 g	detto	24	43·2	41·2	2·0	95·4
2	"	Aepfelsäurelösung (1·5 g auf 1000 cm ³) im Gleichgewichtszustande	24	42·7	33·4	9·3	78·2
3	"	Traubenzuckerlösung (27 g auf 1000 cm ³) im Gleichgewichtszustande	24	45·1	34·8	10·3	77·1
III		Muster stark wasser- u. schweflige Säure hältig (Wasser 43 ⁰ / ₀).					
1	80 g	Wässriger Auszug im Gleichgewichtszustande	90	152·6	109·4	43·2	71·6
2a	20 g	Lösung aus 27 g Traubenzucker und 1·5 g Aepfelsäure auf 1000 cm ³	gleich	34·8	11·6	23·2	(73·4)
b		detto	48	33·4	20·1	13·2	33·3
c		detto	90	32·3	21·4	11·9	60·4
d		Im Gleichgewichtszustande	138	32·0	21·9	10·3	66·2
						10·1	68·4
							(52·1)



Tabelle Nr. VI. Einfluß der Temperatur auf die Spaltung der organisch gebundenen schwefligen Säure in wässrigen Auszügen.

— 144 —

Bereitungsweise der Auszüge

Versuchs-Nummer		Untersucht nach Stunden	Vergleichen mit dem Titrationsergebnisse des Versuches Nr.	mg in 1000 cm ³						Von 100 mg Gesamtschwefliger Säure sind frei (Verhältniszahlen)
				Gesamtschweflige Säure	Differenz	Freie schweflige Säure	Differenz	Org. gebundene schweflige Säure	Differenz	
I	Versuch bei 37° C.									
a)	Auszug: 80 g auf 1000 cm ³ bei Zimmertemperatur 18° C. bereitet	gleich		55.4	+0.2	31.7	+0.5	23.7	-0.3	
b)	Detto, jedoch bei 37° C. bereitet	"		55.6		32.2		23.4		
II	Muster normal, nur stark geschwefelt.									
1a	Auszug: 80 g auf 1000 cm ³	gleich	1 a	181.4	-0.4	71.2	+55.1	110.2	-55.5	39.0
b	Derselbe im Gleichgewichtszustande	36		181.0		126.3		54.7		69.7
2	Auszug 1a: im kochenden Wasser mit Rückflußkühler									
2b	1 St. erhitzt und rasch abgekühlt	gleich	" 2	151.2	-30.2	116.0	+44.8	35.2	-75.0	76.7
III	Derselbe	24		148.8	-2.4	101.8	-14.2	47.0	+11.8	68.4
	Wiederholung des Versuches Nr. II mit demselben Muster.									
1a	Auszug: 80 g auf 1000 cm ³	gleich		162.2		64.4		97.8		39.7
b	Derselbe im Gleichgewichtszustande	36	1 a	156.2	-6.0	110.4	+40.0	45.8	-52.0	70.7
2	Auszug 1a wie oben 1 St. erhitzt und rasch abgekühlt	gleich	"	130.4	-31.8	99.0	+34.6	31.4	-66.4	75.9
IV	Muster normal.									
1a	Auszug: 80 g auf 1000 cm ³	gleich		188.0		75.2		112.8		40.0
b	Derselbe im Gleichgewichtszustande	24	1 a	184.4	-3.6	127.4	+52.2	57.0	-55.8	69.0
2	Auszug 1a, wie oben, 1 St. erhitzt etc.	gleich	1 a	162.2	-25.8	116.6	-41.4	45.6	-67.2	71.8

(78.4)

(73.1)

3 a	Auszug: 40 g auf 1000 cm ³	gleich	83·6	36·2	47·4	43·0
b	Derselbe im Gleichgewichtszustande	24	82·6	66·4	16·2	80·0
4	Auszug 3a, wie oben, erhitzt etc.	gleich	58·4	49·4	9·0	84·5
V	Parallelversuch mit Nr. IV und mit demselben Muster					
1 a	Auszug: 40 g mit 150 cm ³ Wasser mit Rückflußkühler 1 St. erhitzt, abgekühlt und auf 500 cm ³ verdünnt	gleich	152·2	74·2	78·0	48·0
b	Derselbe	24	150·2	—2·0	—1·0	48·7
2 a	Auszug: 20 g mit 150 cm ³ Wasser wie oben erhitzt, auf 250 cm ³ verdünnt	gleich	152·8	88·2	64·6	57·6
b	Derselbe	24	141·1	—11·7	—8·0	56·8
VI	Parallelversuch mit IV und mit demselben Muster.					
1 a	Auszug: 40 g mit 150 cm ³ Wasser in offener Schale 1 St. am Sandbade unter Ergänzung des Wassers gekocht, abgekühlt und auf 500 cm ³ verdünnt	gleich IV 1 a	30·2	—157·8	20·6	31·4
2	Auszug wie oben bereitet, jedoch mit nur 20 g und 150 cm ³ Wasser und nachträglicher Verdünnung auf 250 cm ³	"	22·2 (Spuren)	7·6 (Spuren)	14·6	33·9 (—)
VII	Muster stark geschwefelt, sonst normal.					
1 a	Auszug: 80 g auf 1000 cm ³	gleich	428·4	191·6	236·8	44·7
1 b	Derselbe im Gleichgewichtszustande	96	421·0	332·4	88·6	78·9 (72·1)
2	Auszug Nr. 1 a mit Wasser verdünnt (1:3), im Gleich- gewichtszustande	72	99·9	97·8	2·1	97·8 (100·0)
3 a	Auszug: 40 g und 100 cm ³ Wasser in offener Schale 1/2 St. am Sandbade unter Ergänzung des Wassers gekocht, abgekühlt und auf 500 cm ³ verdünnt	gleich	156·8	79·6	77·2	50·7 (44·3)
b	Derselbe	72	154·0	—274·4	70·6	54·1 (48·3)
4 a	Auszug: wie oben bereitet, jedoch mit 20 g und 100 cm ³ Wasser und nachheriger Verdünnung auf 250 cm ³	gleich	98·8	—329·6	57·5	41·8 (35·0)
b	Derselbe	72	94·4	39·3	55·1	41·6
5	Auszug Nr. 4 b mit Wasser verdünnt (1:1, entsprechend 40 g auf 1000 cm ³), im Gleichgewichtszustande	72	41·9	31·6	10·3	75·4 (72·5)

Tabelle Nr. VII. Einfluß der Temperatur auf die Spaltung der organisch gebundenen schwefeligen Säure in den Auszügen, welche Mineralsäuren enthalten.

Versuchs-Nummer	Bereitungsweise der Prüfnellen-Auszüge	Untersucht nach Stunden	Nummer des Versuches, worauf sich die Differenz bezieht	mg in 1000 cm ²					Differenz	Org. gebundene schwefelige Säure	Differenz	Von 100 mg Gesamtschwefeliger Säure sind frei
				Gesamt-SO ₂	Differenz	Freie SO ₂	Differenz	Org. gebundene schwefelige Säure				
I	Muster stark geschwefelt.											
1 a	Wässriger Auszug: 80 g auf 1000 cm ³	gleich		181.4		71.2		110.2				39.2
b	Derselbe im Gleichgewichtszustande	36	1 a	181.0	—0.4	126.3	+55.1	54.7	—55.5			69.7
c	Auszug 1 a am Wasserbad mit Rückflußkühler erhitzt und rasch abgekühlt	gleich	"	151.2	—30.2	116.0	+44.8	35.2	—75.0			76.7
d	Derselbe Auszug	24	1 c	148.8	—2.4	101.8	—14.2	47.0	+11.8			68.4
2 a	Auszug 1 a mit sirupdicker Phosphorsäure versetzt (2 cm ³ auf 100 cm ³)	gleich	1	177.2	—4.2	63.8	—7.4	113.4	+3.2			36.0
b	Auszug 2 a am Wasserbad mit Rückflußkühler erhitzt (1 Stunde), wie oben	gleich	2 a	126.0	—51.2	92.4	+28.6	33.6	—81.2			73.3
c	Derselbe Auszug	60	2 b	110.8	—15.2	48.4	—44.0	62.4	+28.8			43.6

II Muster I nach einem Monat untersucht. (SO₂ = 202 mg).

1 a	Wässriger Auszug: 80 g auf 1000 cm ³	gleich		162.2		64.4		97.8		39.7
b	Derselbe im Gleichgewichtszustande	36	1 a	156.2	—6.0	110.4	+46.0	45.8	—52.0	70.7 (74.0)
c	Auszug 1 a am Wasserbad mit Rückflußkühler 1 Stunde erhitzt wie oben	gleich	1 a	130.4	—31.8	99.0	+34.6	31.4	—66.4	75.9 (80.6)
d	Derselbe Auszug	24	1 c	128.0	—2.4	88.8	—10.2	39.2	+7.8	69.3
2 a	Auszug 1 a mit verdünnter Schwefelsäure (1:5) versetzt (1.5 cm ³ auf 100 cm ³)	gleich	1 a	160.2	—2.0	56.0	—8.4	104.2	+6.4	34.9
b	Derselbe Auszug am Wasserbad mit Rückflußkühler 1 St. erhitzt wie oben	gleich	2 a	105.4	—54.8	64.0	+8.0	41.4	—62.8	60.7 (70.8)
c	Derselbe Auszug	60	2 b	101.3	—4.1	39.2	—24.8	62.1	+20.7	38.6 (44.1)
3 a	Auszug 1 a mit sirupdicker Phosphorsäure versetzt (1 cm ³ auf 100 cm ³)	gleich		159.2		58.0		101.2		36.4
b	Derselbe Auszug am Wasserbad mit Rückflußkühler 1 St. erhitzt wie oben	gleich	3 a	123.0	—36.2	78.2	+20.2	44.8	—56.4	63.5
III	Muster stark geschwefelt.									
1	Wässriger Auszug: 80 g auf 1000 cm ³ im Gleichgewichtszustande	48		396.0		322.4		73.6		81.4 (76.8)
2 a	Auszug 1 mit 1 cm ³ Schwefelsäure für je 100 cm ³ versetzt und am Wasserbad mit Rückflußkühler 1 Stunde erhitzt wie oben	gleich	1	342.4	—53.6	279.0	—43.4	63.4	—10.2	81.4 (77.3)
b	Derselbe Auszug	72	2 a	338.2	—4.2	251.2	—27.8	87.0	+23.6	74.2 (70.6)

Tabelle Nr. IX. Einfluß des Erhitzens der Prünellen bei 100° C. auf das Verhalten der organisch gebundenen schwefligen Säure in wässrigen Auszügen.

Versuchs-Nummer	Beschaffenheit des Musters und Bereitungsweise der Auszüge	Untersucht nach Stunden	Verglichen mit den Titrationsergebnissen Nummer	mg in 1000 cm ³						Von 100 mg Gesamt-SO ₂ sind frei
				Gesamt-SO ₂	Differenz	Freie SO ₂	Differenz	Org. geb. SO ₂	Differenz	
I	Muster stark wasserhältig (H ₂ O = 36%).									
1 a	Auszug: 80 g auf 1000 cm ³	gleich		98.4		31.2		67.2		31.7
b	Im Gleichgewichtszustande	48	1 a	94.4	- 4.0	63.4	+ 32.2	31.0	- 36.2	67.5
2 a	Auszug: 40 g mit 150 cm ³ Wasser 1 St. am Wasserbad mit Rückflußkühler erhitzt, abgekühlt und mit Wasser auf 500 cm ³ versetzt	gleich		83.2		36.2		47.0		43.5
b	detto	24	2 a	80.6	- 2.6	32.3	- 3.9	48.3	+ 1.3	40.0
c	detto	48	"	79.6	- 3.6	31.4	- 4.8	48.2	+ 1.2	39.5
3	Auszug: 2 a mit Wasser verdünnt (1:1)	24	2 b	32.7	- 7.6	18.1	+ 2.0	14.6	- 9.5	55.3
4 a	Auszug: 80 g vorher in einem Wägefläschchen 1 St. bei 100° C. erhitzt, abgekühlt, dann mit Wasser auf 1000 cm ³ versetzt	gleich	1 a	77.4	- 21.0	20.9	- 10.3	56.5	- 10.7	27.0
b	detto	24	4 a	75.2	- 2.2	22.6	+ 1.7	52.6	- 3.9	30.1
c	detto	48	4 b	73.8	- 1.4	21.6	- 1.0	52.2	- 0.4	29.3

II Muster stark getrocknet. ($H_2O = 27\%$).									
1 a	Auszug: 80 g auf 1000 cm^3	gleich	95.6	32.8		62.8		34.3	
b	Derselbe im Gleichgewichtszustande	48	89.6	-6.0	49.9	+17.1	39.7	-23.1	55.6
c	detto	96	87.6	-2.0	47.9	-2.0	39.7	0.0	54.6
2 a	Auszug: 80 g vorher in einem Wäglefäschen 2 St. bei 100° C. erhitzt, wie oben, dann auf 1000 cm^3 verdünnt	gleich	88.8	-6.8	15.6	-17.2	73.2	+10.4	17.5
b	detto	48	88.2	-0.6	14.6	-1.0	73.6	+0.4	16.5
c	detto	96	85.4	-2.8	13.1	-1.5	72.3	-1.3	15.3
III Muster sehr stark geschwefelt. ($H_2O = 31\%$).									
1 a	Auszug: 80 g auf 1000 cm^3	gleich	179.2	86.6		92.6		48.3	
b	Im Gleichgewichtszustande	96	170.0	-9.2	110.9	+24.3	59.1	-33.5	65.2 (66.4)
2	Auszug 1 a mit Wasser verdünnt (1:2) im Gleichgewichtszustande	72	47.8		43.8		4.0		91.6 (100.0)
3 a	Auszug: 80 g vorher in einem Wäglefäschen 2 St. erhitzt bei 100° C., dann mit Wasser auf 1000 cm^3 versetzt	gleich	148.2	-31.0	38.8	-47.8	109.4	+16.8	26.1
b	detto	96	142.2	-6.0	38.0	-0.8	104.2	-5.2	26.7 (23.6)
4	Auszug Nr. 3 a mit Wasser verdünnt (1:2) im Gleichgewichtszustande	72	39.8		18.6		21.2		46.7 (57.4)
5	Auszug Nr. 3 a mit Wasser verdünnt (1:3) im Gleichgewichtszustande	72	30.7	-4.8	16.0	+6.5	14.7	-11.3	52.1 (32.3)
6 a	Auszug: 10 g Substanz wie bei Nr. 3 a behandelt, dann mit Wasser auf 1000 cm^3 versetzt	gleich	14.2		7.6		6.7		53.5 (71.4)
b	detto	48	12.6	-1.6	7.6	0.0	5.0	-1.7	60.3 (76.4)

Tabelle Nr. VIII. Bildung von organischen Schwefligsäureverbindungen in wässerigen Auszügen.

Zwetschenauszug mit einer Schwefligsäurelösung bereitet. Konzentration: 80 g Substanz auf 1000 cm³. Digestionsdauer 2 Stunden. In Fläschchen aufbewahrt.

Untersucht nach Stunden	1	4	22	46	94
50 cm ³ Auszug verbraucht cm ³ Jodlösung:					
a) vor der Verseifung	16·56	15·30	13·20	12·00	11·35
b) nach „ „	17·75	17·10	17·00	16·60	16·80
Differenz	1·19	1·80	3·80	4·60	5·45
Entsprech. Titrationsfehler für je 50 cm ³	1·00	1·00	1·00	1·00	1·00
Tatsächlicher Mehrverbrauch an Jodlösung nach der Verseifung cm ³ . . .	0·19	0·80	2·80	3·60	4·45
Entsprechend mg organisch gebundener schwefliger Säure	0·048	0·202	0·706	0·907	1·122
In 1000 cm ³ des Auszuges sind daher vorhanden:					
Gesamtschweflige Säure mg	83·4	80·2	79·6	77·6	78·6
Organisch gebund. schweflige Säure „	0·96	4·04	14·12	18·14	22·44
Von 100 mg gesamtschweflige Säure sind organisch gebunden mg	1·1	5·0	17·7	23·7	28·5
Bestimmung der Titrationsfehler:	Vor	Nach	Diffe-		
50 cm ³ der obigen schwefligen Säurelösung verbrauchen cm ³ Jodlösung .	der Verseifung		renz		
50 cm ³ des mit dem obigen Zwetschenmuster bereiteten wässerigen Auszuges verbrauchen cm ³ Jodlösung . .			cm ³		
Der obige Titrationsfehler beträgt somit					

Tabelle Nr. X. Richtigstellung einiger Titrationsergebnisse von den Versuchen: Tabellen Nr. II, III, IV, VI, VII, IX.

Tabellen-Nummer	Versuchs-Nummer	Gesamtschweflige Säure			Freie schweflige Säure			Organisch gebund. schweflige Säure		Von 100 mg gesamtschweflige Säure sind frei	
		Titrations- ergebnisse	Ermittelte Titrations- fehler a) — b) +	Richtig- gestellte Re- sultate	Titrations- ergebnisse	Ermittelte Titrations- fehler a) — b) +	Richtig- gestellte Re- sultate	Titrations- ergeb- nisse	Richtig- gestellte Resultate	Titrations- ergebnisse	Nach Richtigstellung der Resultate
mg in 1000 cm ³											
II	I 1 e	209·1	a) 20·4	198·5	159·4	—8·2	151·2	49·7	38·3	76·2	76·1
			b) 9·8								
	2 f	94·0	a) 13·8	85·8	85·2	—6·0	79·2	8·8	6·6	90·6	92·3
			b) 5·6								
	3 d	42·6	a) 7·8	36·0	42·8	—6·7	36·1	0·0	0·0	100·0	100·0
			b) 1·2								
	II c	57·6	a) 22·4	36·4	31·0	—6·4	24·6	26·6	11·8	53·8	67·5
			b) 1·2								
	III 1	421·4	a) 13·6	438·6	311·4	—5·0	306·4	110·0	132·2	74·0	69·6
			b) 30·8								
2	117·7	a) 13·1	110·5	111·4	—1·9	109·5	6·3	1·0	94·6	99·1	
		b) 5·9									
IV 1	209·2	a) 12·1	207·2	152·8	—4·2	148·6	56·4	58·6	73·0	71·7	
		b) 10·1									
2	43·2	a) 6·0	38·6	41·7	—2·6	39·1	1·5	0·0	96·5	100·0	
		b) 1·4									
V b	15·1	a) 12·0	3·1 (Spuren)	4·5	—1·2	3·3 (Spuren)	10·6	0·0	29·8	—	
		b) 0·0									
IV	III 1	152·6	a) 20·2	138·0	109·4	—8·1	101·3	43·2	36·7	71·6	73·4
			b) 5·6								
	2 d	32·0	a) 7·8	39·9	21·9	—1·1	20·8	10·1	19·1	68·4	52·1
			b) 15·7								
III	IV 1 d	28·7	a) 7·1	21·7	22·1	—1·0	21·1	6·6	0·7 (Spuren)	77·0	100·0
			b) 0·0								

Fortsetzung der Tabelle Nr. X.

Tabellen-Nummer	Versuchs-Nummer	Gesamtschweflige Säure			Freie schweflige Säure			Organisch gebund. schweflige Säure		Von 100 mg gesamtschweflige Säure sind frei	
		Titrations- ergebnisse	Ermittelte Titrations- fehler a) — b) +	Richtig- gestellte Re- sultate	Titrations- ergebnisse	Ermittelte Titrations- fehler a) — b) +	Richtig- gestellte Re- sultate	Titrations- ergeb- nisse	Richtig- gestellte Resultate	Titrations- ergebnisse	Nach Richtigstellung der Resultate
mg in 1000 cm ³											
III	2	29.8	a) 7.8 b) 0.3 7.5	22.3	29.6	—6.9	22.7	0.0	0.0	100.0	100.0
	V 1	47.8	a) 8.6 b) 2.0 6.6	41.2	43.8	—2.5	41.3	4.0	0.0	91.6	100.0
	2	41.3	a) 8.6 b) 2.0 6.6	34.7	38.3	—3.1	35.2	3.0	0.0	92.7	100.0
VI	IV 1b	184.4	a) 27.2 b) 8.0 19.2	165.2	127.4	—6.5	120.9	57.0	44.3	69.0	73.1
	2	162.2	a) 27.0 b) 5.4 21.6	140.6	116.6	—6.3	110.3	45.6	29.8	71.8	78.4
	VI 2	22.2	a) 21.3 a) 14.6 b) 52.4 37.8	0.9 (Spuren)	7.6	—7.0	0.6 (Spuren)	14.6	(Spuren)	33.9	—
VII	1b	421.0	a) 5.9 b) 3.1 2.8	458.8	332.4	—1.5	330.9	88.6	127.9	78.9	72.1
	2	99.9	a) 20.2 b) 6.8 13.4	97.1	97.8	—0.8	97.0	2.1	0.0	97.8	100.0
	3 a	156.8	a) 20.6 b) 6.0 14.6	143.4	79.6	—16.0	63.6	77.2	79.8	50.7	44.3
	b	154.0	a) 19.6 b) 5.6 14.0	139.4	83.4	—16.0	67.4	70.6	72.0	54.1	48.3
	4 a	98.8	a) 8.6 b) 1.0 7.6	84.8	41.3	—11.6	29.7	57.5	55.1	41.8	35.0
	5	41.9	a) 8.6 b) 1.0 7.6	34.3	31.6	—6.7	24.9	10.3	9.4	75.4	72.5

Fortsetzung der Tabelle Nr. X.

Tabellen-Nummer	Versuchs Nummer	Gesamtschweflige Säure			Freie schweflige Säure			Organisch gebund. schweflige Säure		Von 100 mg gesamtschweflige Säure sind frei	
		Titrations- ergebnisse	Ermittelte Titrations- fehler a) — b) +	Richtiggestellte Re- sultate	Titrations- ergebnisse	Ermittelte Titrations- fehler a) — b) +	Richtiggestellte Re- sultate	Titrations- ergeb- nisse	Richtiggestellte Resultate	Titrations- ergebnisse	Nach Richtigstellung der Resultate
mg in 1000 cm ³											
VII	II 1 b	156·2	a) 22·7 b) 5·3 17·4	138·8	110·4	—7·6	102·8	45·8	36·0	70·7	74·0
	c	130·4	a) 22·8 b) 5·1 17·7	112·7	99·0	—8·1	90·9	31·4	21·8	75·9	80·6
	2 b	105·4	a) 22·2 b) 5·0 17·2	88·2	64·0	—1·5	62·5	41·4	26·8	60·7	70·8
	c	101·3	a) 22·2 b) 5·0 17·2	84·1	39·2	—2·1	37·1	62·1	47·0	38·6	44·1
	III 1	396·0	a) 12·8 b) 35·2 22·4	418·4	322·4	—1·1	321·3	73·6	97·1	81·4	76·8
	2 a	342·4	a) 14·2 b) 31·1 16·9	359·3	279·0	—1·1	277·9	63·4	81·4	81·4	77·3
	b	338·2	a) 14·6 b) 30·6 16·0	354·2	251·2	—1·1	250·1	87·0	104·1	74·2	70·6
	III 1 b	170·0	a) 16·2 b) 8·6 7·6	162·4	110·9	—3·0	107·9	59·1	54·5	65·2	66·4
	2	47·8	a) 8·6 b) 2·0 6·6	41·2	43·8	—2·5	41·3	4·0	0·0	91·6	100·0
	3 b	142·2	a) 18·8 b) 5·0 13·8	128·4	38·0	—7·6	30·4	104·2	98·0	26·7	23·6
IX	4	39·8	a) 10·8 b) 1·3 9·5	30·3	18·6	—1·2	17·4	21·2	12·9	46·7	57·4
	5	30·7	a) 7·6	23·1	16·0	—1·6	14·4	14·7	8·7	52·1	62·3
	6 a	14·2	a) 6·5	7·7	7·6	—2·1	5·5	6·7	2·2	53·5	71·4
	b	12·6	a) 5·8	6·8	7·6	—2·4	5·2	5·0	1·6	60·3	76·4

Tabelle Nr. XI. Ernte 1902.

Nummer	Provenienz der Ware	Untersucht am	Prozent			Schweflige Säure in 100 g Substanz	Anmerkung
			Wassergehalt	Gesamtsäure	Zucker (Invertzucker)		
1	Görzer Marktware	September—Oktober 1902	34.1	4.00	—	12	Dunkel gefärbt, bald schimmelig geworden.
2	Medana		26.7	3.99	43.80	30	Einer großen Partie entnommen, lichter gebleicht.
3	St. Florian		27.7	3.91	43.61	25	Einer großen Partie entnommen, dunkler ge- färbt, gute Ware.
4	"		26.7	4.08	44.61	31	Lichter gebleicht, gute Ware.
5	Görzer Marktware		27.1	3.88	42.13	26	Einer großen Partie entnommen, dunkler ge- färbt, gute Ware.
6	"		31.5	3.91	43.50	27	Etwas zu wenig getrocknet, sonst gute Ware.
7	"		33.2	3.58	43.22	16	Einer großen Partie entnommen, zu wasser- hältig, wenig haltbar.
8	"		28.5	3.34	45.10	42	Als nicht geschwefelt gekauft, stark gebleicht.
9	Aus dem Indriotalo		27.4	3.86	42.59	9	Schön gebleicht, Primaware.
10	Bigliana		31.1	3.75	43.54	45	Stark gebleicht, zweimal geschwefelt.
11	Verloiba		27.3	2.97	44.06	8	Schön gebleicht, Primaware.
12	Görzer Marktware		29.3	3.95	42.95	12	Gut gebleicht, schöne Ware.
13	Vipolzano		25.9	3.37	44.30	32	Stark gebleicht, Primaware.
14	Görzer Marktware		31.2	2.68	43.49	28	Normal gebleicht, gute Ware.

Tabelle Nr. XII. Ernte 1903.

Nummer	Provenienz der Ware	Untersucht am	Wassergehalt			Gesamtsäure als Apfelsäure			Zucker (Invertzucker)		Gesamtschweiflige Säure mg in 100 g Substanz	Anmerkungen	Befund nach 5 monatlicher Aufbewahrung im Glase
			Prozent			Prozent							
1	Görzer Marktware (importiert)	X 1903	34.5	3.87	44.06	60.0	Ungenügend getrocknet, mittelmäßig gebleicht, kaum nach schwefliger Säure riechend, minderwertig	normal.					
2	In Kroatien verarbeitet	1903	46.0	4.22	33.60	131.0	Stark wasserhaltig, gut gebleicht, stark nach schwefliger Säure riechend	sauer, verdorben.					
3	Aus Krain importierte Zwetschen und in Medana verarbeitet	XI 1903	31.8	2.99	45.03	44.1	Gut gebleicht und getrocknet, nicht nach schwefliger Säure riechend, mittelmäßige Ware	normal.					
4	Aus Kroatien importierte Zwetschen und in Fleana verarbeitet	1903	34.2	3.44	44.21	51.7	Ungenügend getrocknet, sonst wie Nr. 3	normal.					
5	Aus Steiermark importierte Zwetschen und in Vipulzano verarbeitet . . .	1903	34.9	3.88	43.39	20.3	Ungenügend getrocknet, aus nicht ganz reifem Obst bereitet, minderwert. Ware.	in Gärung übergegangen, verdorben.					
6	In Haselbach bei Gurkfeld verarbeitet	1903	39.7	2.82	42.46	37.0	Sehr dunkel, stark wasserhaltig, nicht konservierbar.	stark in Gärung übergegangen, verdorben.					
7	Aus Steiermark importierte Zwetschen und in Medana verarbeitet . . .	1903	40.4	3.37	40.89	99.8	Stark wasserhaltig, gut gebleicht, stark nach schwefliger Säure riechend, minderwertige Ware.	normal.					
8	Görzer Marktware (importiert)	I 1904	31.6	3.29	44.40	98.0	Ungenügend getrocknet, gut gebleicht, nach schwefliger Säure riechend, minderwertige Ware.	normal.					



