

Ameisensäurebestimmung in Fruchtsaft und Fruchtsirup

Autor(en): **Fellenberg, Th. von / Werder, J.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **27 (1936)**

Heft 4-5

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983301>

Nutzungsbedingungen

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

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

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

Haftungsausschluss

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

Conclusions générales.

Les germes recueillis dans l'air au cours de trois hivers consécutifs sont représentés surtout par des schizomycètes avec prédominance des formes microcoques et sarcines.

Aucune bactérie pathogène n'a été isolée soit dans un espace libre, soit sur un passage fréquenté par des malades.

La moyenne du pour cent d'humidité relative constatée n'est pas en relation avec la moyenne du nombre des microorganismes recueillis.

Le nombre des germes observé est beaucoup plus abondant lorsque le brouillard est opaque que lorsqu'il est faible.

Des émulsions de *B. prodigiosum* pulvérisées dans l'air ne se maintiennent pas en suspension, soit que l'air soit sec ou humide; les germes ne se dispersent pas sur une grande surface; une heure après la pulvérisation ils ont disparu de l'atmosphère.

L'air ne doit jouer qu'un rôle très effacé dans la transmission des maladies contagieuses; pour que l'infection puisse s'effectuer par l'intermédiaire de l'air, il faut des conditions très spéciales; espaces clos, voisinage immédiat des malades.

La création artificielle d'épidémies ou la diffusion artificielle de germes pathogènes par l'air doivent être considérées comme n'ayant aucune chance de succès. C'est pourquoi, la guerre microbienne par l'intermédiaire de l'air ne mérite pas d'être prise en considération.

Ameisensäurebestimmung in Fruchtsaft und Fruchtsirup.

Von Dr. Th. von FELLEBERG.

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Vorstand: Prof. Dr. J. Werder.)

Vor einiger Zeit hat *C. Zäch*¹⁾ in Anlehnung an die Methoden von *Finke*, *Auerbach* und *Zeglin*, *Wohack*, sowie *Hanak* und *Kürschner* eine Arbeitsvorschrift für die Ameisensäurebestimmung in Fruchtsäften ausgearbeitet, welche sich in der Praxis gut bewährt hat. Sie beruht auf der Destillation des Konservierungsmittels mit Wasserdampf, Oxydation mit Sublimat unter bestimmten Bedingungen und Wägen des ausgeschiedenen Mercurchlorids.

Ueber die Bestimmung in Fruchtsirup hatte *Zäch* keine genügenden Versuche angestellt. Wie uns durch Herrn *Meier*, Chemiker der Konservenfabrik Lenzburg, mitgeteilt worden ist, gibt die Anwendung der Methode auf Sirupe zu hohe und zudem unregelmässige Werte; es ist also Gefahr vorhanden, dass nach dieser Methode untersuchte zuckerreiche Erzeugnisse zu Unrecht beanstandet werden.

¹⁾ Mitt. 24, 35, 1933.

Da die zu hohen Werte offenbar durch Bildung von Ameisensäure aus Zucker während der Destillation zurückzuführen sind, empfiehlt es sich, die Destillation in Gegenwart von viel Zucker überhaupt zu vermeiden und die Ameisensäure durch Aetherextraktion zu isolieren. Man erhält dabei in der Regel ziemlich reine Extrakte, welche eine nachträgliche Wasserdampfdestillation zur endgültigen Reinigung nicht nötig haben.

Man kann entweder eine einmalige Extraktion vornehmen und aus dem darin bestimmten Anteil die Gesamtameisensäure berechnen oder man kann durch wiederholtes Ausschütteln oder mittels kontinuierlich wirkender Apparate die gesamte Ameisensäure in den Aether bringen, wobei allerdings auch mehr Verunreinigungen mit ausgezogen werden als durch ein einmaliges Ausäthern. Vor der Einwirkung des Mercurichlorids ist nach meinen Erfahrungen eine Reinigung des Aetherauszugs stets notwendig, wozu verschiedene Möglichkeiten vorliegen.

Sehr eingehende Untersuchungen über die Ameisensäurebestimmung durch Aetherextraktion sind von *Auerbach* und *Zeglin*²⁾, und *Auerbach* und *Beck*³⁾ ausgeführt worden, und zwar wählten sie den Weg der einmaligen Extraktion.

Wie ich auch bereits anlässlich der Bestimmung der einzelnen Säuren des Weines⁴⁾ festgestellt habe, wirkt ein Zusatz von Schwefelsäure bei der Extraktion durch Zurückdrängen der Dissoziation erhöhend auf die Extraktion der organischen Säuren und ebenso wirken auch Salze. *Auerbach* und seine Mitarbeiter fanden, dass auch Zucker und in noch höherm Grade Alkohol die Ausbeute an extrahierter Ameisensäure vermehrt. Ferner zeigten sie, dass die Verteilung zwischen der wässrigen Lösung und Aether mit steigendem Ameisensäuregehalt zugunsten des Aethers zunimmt, und zwar infolge Bildung von Doppelmolekülen. Die Verteilung ändert sich auch etwas mit der Temperatur. Bei den niedrigen Ameisensäuregehalten, mit welchen wir es bei Sirup und Fruchtsaft zu tun haben, kann jedoch die Änderung des Verteilungskoeffizienten mit der Konzentration vernachlässigt werden, und auch die Einhaltung einer ganz bestimmten Temperatur ist nicht notwendig; es genügt, einfach bei Zimmertemperatur, d. h. bei ungefähr 20° auszuschütteln.

Die äusserst genauen und mathematisch fein durchgearbeiteten Untersuchungen von *Auerbach* und seinen Mitarbeitern sollen hier nicht näher besprochen werden. Ihre Arbeitsweise dürfte für die Praxis etwas zu kompliziert sein. Ich suchte nach einer auf gleicher Basis beruhenden einfacheren Ausführung, nachdem ich dies Prinzip ja bereits vor *Auerbach* bei der Bestimmung der einzelnen Säuren des Weins angewendet hatte⁵⁾. Die Genauigkeit sollte dabei nicht weiter getrieben werden, als praktisch erforderlich ist.

2) Arb. Reichsges. Amt. 53, 633, 650, 672, 1923.

3) Ebendasselbst, 57, 24, 1926.

4) Mitt. 13, 1, 1922.

5) id.

Die neue Lebensmittelverordnung gestattet für Fruchtsäfte als Konservierungsmittel höchstens 2,5 g Ameisensäure auf 1 kg. Fruchtsirupe dürfen nicht mehr Ameisensäure enthalten, als dem verwendeten Fruchtsaft entspricht.

Nach der Schweizerischen Pharmakopöe wird Himbeersirup hergestellt, indem 38 Teile vergorener Saft mit 62 Teilen Zucker gekocht und mit heissem Wasser wieder auf 100 Teile gebracht werden. Die im Sirup erlaubte Ameisensäuremenge berechnet sich demnach zu 0,95 g im kg. Die Vorschrift der Pharmakopöe dürfte für die erlaubte Höchstgrenze als massgebend gelten, da kaum jemand mehr Fruchtsaft verwenden dürfte.

1. Bestimmung durch einmalige Aetherextraktion.

Vorversuche.

Als Ausgangsmaterial zu meinen Versuchen diene eine reine, 80%ige Ameisensäure des Handels, aus welcher eine ca. 0,1-n-Säure bereitet wurde, sowie einige Sirupe und Fruchtsäfte, welche ich teilweise der Freundlichkeit der Leitung der Konservenfabrik Lenzburg verdanke.

Der zum Ausschütteln benützte Aether wurde gereinigt, einerseits, um ihn von allfällig vorhandenen Spuren von Alkohol zu befreien, da dieser sehr störend wirkt, andererseits, um die Peroxyde, die ja in gestandenem Aether stets enthalten sind und sich durch Bläuung einer schwach angesäuerten Kaliumjodid-Stärkelösung zu erkennen geben, zu zerstören. Ohne es besonders festgestellt zu haben, wurde befürchtet, die Peroxyde könnten bei der Reduktion des Mercurichlorids stören.

Die Befreiung des Aethers von Alkohol geschieht zweckmässig mit Schwefelsäure. Es wurden 500 cm³ käuflicher Aether sorgfältig mit 10 cm³ konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt und 3mal mit je 10 cm³ Wasser gewaschen. Man trocknete kurz mit Natriumsulfat, um die suspendierten Tröpfchen niederzuschlagen und destillierte zur Zerstörung der Peroxyde über 2 g zerriebenem Ferrosulfat, welches mit 1 cm³ 10%iger Natronlauge befeuchtet worden war. Das Destillat wurde über Calciumchlorid aufbewahrt.

Die meisten Versuche wurden durch einmaliges Ausschütteln vorgenommen; zum Schluss versuchte ich dann auch noch die Totalextraktion. Es ist einleuchtend, dass der Analysenfehler beim einmaligen Ausschütteln um so mehr verringert wird, je grösser die Aethermenge gewählt wird. Eine 5fache Aethermenge erwies sich als ausreichend. Sie extrahiert, je nach dem vorhandenen Zuckergehalt ungefähr 60 bis 70% der vorhandenen Ameisensäure.

Die Ausschüttelungen wurden bei ungefähr 20° vorgenommen. Wenn die Zimmertemperatur wesentlich davon abwich, brachte man die Flüssigkeiten auf die erforderliche Temperatur. Auf 1 bis 2 Grade mehr oder weniger kommt es dabei nicht an. Ein 2- bis 300maliges kräftiges Schütteln, welches etwa 1 Minute erfordert, genügt zur Herstellung des Gleichgewichts; es ist

Die Erhöhung der Ausbeute pro g Zucker beträgt nach Versuch 5 1,23%, nach Versuch 7 1,26%. Sie ist also der Zuckermenge direkt proportional, was bereits von *Auerbach* angegeben worden ist.

Man entschied sich nach diesen Resultaten endgültig für einen Zusatz von 1 cm³ n-Schwefelsäure, entsprechend den Versuchen 1 und 5.

5 cm³ unserer Ameisensäurelösung ergaben, mit Mercurichloridreagens erhitzt, 0,2355 g Mercurchlorid. Durch Multiplikation mit dem erforderlichen Faktor 0,0975 erhielt man 0,02296 g Ameisensäure. Titrimetrisch wurden in guter Uebereinstimmung damit 0,0231 g gefunden.

Das Mercurichloridreagens wird nach der Vorschrift von *C. Zäch* (l. c.) hergestellt, indem man 10 g Mercurichlorid, 4 g Natriumchlorid und 10 g kristallisiertes Natriumacetat mit Wasser zu 100 cm³ löst und die Lösung eine Stunde im Wasserbad erhitzt und filtriert.

Es wurden nun einige Extraktionsversuche so ausgeführt, dass man die Ameisensäure im Aetherextrakt diesmal gravimetrisch bestimmte, was natürlich genauer ist als die Titration. Man legte auch ein besonderes Gewicht darauf, reinen Aether zu verwenden. Während zu den bisherigen Versuchen gewöhnlicher Aether verwendet worden war, wurde er nun sorgfältig gereinigt. Der bereits verwendete und durch Destillation wieder gewonnene Aether wurde mit etwas konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Ihm wurden 3 Teile über Natrium getrockneter Aether beigemischt.

Man führte einen Versuch in wässriger Lösung, einen in Saccharoselösung und einen mit Saccharose und Alkohol aus unter Verwendung von je 4 cm³ unserer ca. 0,1-n-Ameisensäure und erhielt dabei folgende Resultate:

Verwendet			Gefunden		
Ameisensäure	Saccharose	Alkohol	Ameisensäure		Differenz
g	g	cm ³	g	%	
0,01837	0	0	0,01112	60,5	} 10,4
0,01837	8,852	0	0,01296	70,9	
0,01837	8,852	0,2	0,01329	72,3	} 1,4

Wir finden also für jedes g Zucker auf 20 cm³ wässrige Flüssigkeit eine Erhöhung der Ausbeute von 1,18 und für jeden cm³ Alkohol auf 20 cm³ eine solche von 7,0% im Aetherauszug.

Da man den Sirup nicht gut in einer bestimmten Menge in einen Scheidetrichter einwiegen kann, da er aber auch nicht leicht unverdünnt abzumessen ist, ging ich so vor, dass ich 15 cm³ einer Lösung von 2 Volumteilen Sirup und 1 Teil Wasser, entsprechend 10 cm³ Sirup, in den Scheidetrichter einpipettierte und dazu 1 cm³ n-Schwefelsäure und 4 cm³ Wasser bzw. Ameisensäurelösung zusetzte und diese 20 cm³ mit 100 cm³ Aether ausschüttelte. Für jeden Versuch kommt also die Menge von 10 cm³ Sirup zur Extraktion. Wir müssen somit die in 10 cm³ Sirup enthaltene Zucker- und Alko-

holmenge kennen, um aus der im Aetherauszug gefundenen Ameisensäuremenge den Gesamtgehalt berechnen zu können.

Den Zucker- bzw. Extraktgehalt berechnen wir aus dem spezifischen Gewicht der verdünnten Lösung, und zwar genügt eine approximative Bestimmung durch Auswägen von 10 cm^3 des im Verhältnis von 2 Volumen zu 1 Volumen Wasser verdünnten Sirups unter bestimmten Kautelen, wie noch gezeigt werden soll. Aus dem spezifischen Gewicht dieser verdünnten Lösung entnimmt man den zugehörigen Zuckergehalt nach Tabelle 6, und zwar erhält man direkt g Zucker in der angewandten Menge von 15 cm^3 verdünntem bzw. 10 cm^3 unverdünntem Sirup. Durch Multiplikation mit 1,18 ergibt sich die Erhöhung der Ausbeute im Aetherextrakt gegenüber der Extraktion aus wässriger Lösung, also gegenüber 60,5%.

Falls Alkohol vorhanden ist, also bei allen vergorenen Sirupen, muss nun aber das spezifische Gewicht vor der Berechnung des Zuckergehaltes korrigiert werden, indem man für jedes Vol.% Alkohol 0,001 addiert. Die Korrektur ergibt sich daraus, dass nach den untersten Zahlen der Alkohol-tabelle je 1 Vol.% Alkohol das spezifische Gewicht um 0,0015 erniedrigt.

Die durch den Alkohol bewirkte Erhöhung der Ausbeute finden wir, indem wir die Vol.% Alkohol durch 10 dividieren und die so berechneten, in 10 cm^3 Sirup enthaltenen cm^3 Alkohol mit 7 multiplizieren oder, was dasselbe ist, indem wir den Alkoholgehalt mit 0,7 multiplizieren.

Falls nicht Sirup, sondern Fruchtsaft vorliegt, so wird das spezifische Gewicht in der unverdünnten Flüssigkeit bestimmt und der Zuckergehalt in der gewöhnlichen Extrakt-tabelle für Süsswein und Bier abgelesen. Die Korrektur bei vorhandenem Alkohol beträgt hier 0,0015 für jedes Vol.%.

Um schliesslich den Ameisensäuregehalt von g pro L in g pro kg umzurechnen, muss erstere Zahl mit dem spezifischen Gewicht multipliziert werden. Da wir bei den Sirupen das spezifische Gewicht nicht direkt bestimmt haben, berechnen wir es approximativ, indem wir bei dem gefundenen spezifischen Gewicht des verdünnten Sirups die Stellen nach dem Komma mit 1,5 multiplizieren. Die Werte sind nicht ganz genau, aber genügend.

Die Berechnung lässt sich folgendermassen auf Formeln bringen:

Wenn A = g Ameisensäure im Aetherextrakt von 10 cm^3 Ausgangsmaterial,
d = spezifisches Gewicht des unverdünnten Fruchtsafts, bzw. des verdünnten Sirups,

a = Vol.% Alkohol,

dkorr. = $d + 0,0015 a$ bei Fruchtsaft, $d + 0,001 a$ bei Sirup,

z = g Zucker in 10 cm^3 Ausgangsmaterial, nach dkorr. bei Fruchtsaft der Extrakt-tabelle des Lebensmittelbuchs, bei Sirup der Tabelle 6 entnommen, so ist:

$$\text{Ausbeute im Aetherextrakt} = 60,5 + 1,18 z + 0,7 a,$$

$$\text{g Ameisensäure im L} = \frac{10000 A}{60,5 + 1,18 z + 0,7 a}$$

$$\text{g Ameisensäure im kg} = \text{g Ameisensäure im L} \times d$$

Beispiel: Ein Himbeer-Johannisbeersirup ergab im Aetherextrakt von 10 cm³ 0,1347 g Hg₂Cl₂. Durch Multiplikation mit dem Faktor 0,0975 erhält man A = 0,01313 g Ameisensäure.

$$\begin{aligned} \text{Es ist} \quad d &= 1,197, \quad a = 0,79 \text{ Vol. } \%, \\ d \text{ korr.} &= 1,197 + 0,00079 = 1,198, \\ \text{daraus} \quad z &= 7,83. \end{aligned}$$

$$\text{Ausbeute im Aetherextrakt} = 60,5 + 1,18 \cdot 7,83 + 0,7 \cdot 0,79 = 70,3$$

$$\text{g Ameisensäure im L} = \frac{1313}{70,3} = 1,867$$

$$\text{g Ameisensäure im kg} = 1,867 \cdot 1,197 = 2,235.$$

Das Endresultat ist bei diesem Beispiel auf 3 Dezimalen angegeben worden; in der Praxis sind nur 2 Stellen anzugeben.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts giesst man eine bestimmte Menge Sirup, z. B. 40 cm³, bei gewöhnlicher Temperatur in einen bei dieser Marke kontrollierten Messzylinder mit Glasstöpsel, und zwar derart, dass die Wandungen nicht benetzt werden, gibt das halbe Volumen Wasser zu und mischt gut durch. Von dieser Lösung misst man nun bei gewöhnlicher Temperatur 10 cm³ in ein tariertes Kölbchen und wägt. Wenn die zum Abmessen verwendete Vollpipette mit Wasser auf eine Nachlaufszeit von 15 Sekunden geeicht ist, so muss man erfahrungsgemäss beim verdünnten Sirup 1 Minute nachlaufen lassen und dann abstreichen, um das richtige Resultat zu erhalten. Durch Division des Gewichtes durch 10 erhält man ohne weiteres das spezifische Gewicht mit genügender Genauigkeit; es werden nur 3 Stellen nach dem Komma verwendet.

Eine 66,7%ige Saccharoselösung wurde in dieser Weise verdünnt und dreimal 10 cm³ gewogen. Man erhielt

Gewicht von 10 cm ³	12,0766	12,0194	12,0170
Spez. Gewicht der verdünnten Lösung	1,2077	1,2019	1,2017
g Saccharose in 10 cm ³	8,02	7,99	7,98
% Saccharose = z/d	66,7	66,5	66,4
Fehler	0	— 0,2	— 0,3

Wenn wir den Fehler bedeutend grösser annehmen, wenn wir annehmen, man hätte 0,1 g weniger gewogen, also statt 12,0766 nur 11,977 g, so wäre der Zuckergehalt in 10 cm³ zu 7,807 g, der Prozentgehalt zu 65,3, also zu 1% weniger gefunden worden. Nehmen wir weiter an, die Ameisensäure im Aetherextrakt würde 0,0070 g betragen, so finden wir, je nachdem wir den richtigen oder unrichtigen Zuckergehalt einsetzen

bei 66,7% Zucker $60,5 + 1,82 \cdot 7,91 = 70,0\%$ Ausbeute im Aetherextrakt,
 bei 65,7% Zucker $60,5 + 1,82 \cdot 7,81 = 69,8\%$ Ausbeute im Aetherextrakt.

Man findet dann 1,000 oder 1,003 g Ameisensäure im L.

Durch den ziemlich groben Fehler von 1% im Saccharosegehalt bzw. 0,1 g beim Abwägen der Zuckerlösung ist ein Fehler von nur 0,003% ent-

standen. Das zeigt, dass die vorgeschlagene Methode zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes genügend genau ist.

Versuche mit Fruchtsaft und Sirup.

Vergorener Himbeersirup.

Nach den Vorversuchen mit Zuckerlösungen ging man nun zur Untersuchung von Sirup über. Vorerst wurde ein nach der Vorschrift der Pharmakopöe selbst hergestellter Himbeersirup verwendet. Das Hauptaugenmerk wurde auf die möglichst gute Reinigung der mit Mercurichlorid zu behandelnden Flüssigkeit gerichtet, da der Aether gewisse reduzierende Stoffe aus dem Sirup auszieht, welche störend wirken können.

Gemäss dem oben Gesagten wurden 15 cm³ einer Verdünnung von 2 Volumen Sirup mit 1 Volum Wasser, entsprechend 10 cm³ Sirup, mit 1 cm³ n-Schwefelsäure und 4 cm³ Wasser auf 20 cm³ verdünnt und mit 100 cm³ Aether ausgeschüttelt. Die Aetherlösung wurde mit 2 cm³ n-Natronlauge versetzt und abdestilliert und der Rückstand mit der entsprechenden Menge n-Schwefelsäure wieder angesäuert. Die Flüssigkeit war etwas trüb und gelblich gefärbt. Sie wurde in der Kälte mit 5 cm³ Sublimatreagens versetzt, wobei eine leichte Ausflockung entstand, von welcher abfiltriert werden konnte. Das Filtrat wurde 1 Stunde im Wasserbad erhitzt und gab dabei 0,0138 g eines bräunlich gefärbten, also unreinen Niederschlages, welcher nach Multiplikation mit dem Faktor 0,0975 einer Menge von 0,00134 g Ameisensäure entsprechen würde.

Das spezifische Gewicht des verdünnten Sirups ist $d = 1,195$, der Alkoholgehalt = 1,53 Vol.%. Die Berechnung ergibt: 7,77 g Zucker in 10 cm³, Ausbeute im Aetherextrakt = 70,8, g Ameisensäure im L = 0,189 g.

Ein entsprechend durchgeführter Versuch mit Zusatz von 2,296 g Ameisensäure zum L ergibt 0,1685 gelblich gefärbtes Mercurochlorid = 0,0164 g Ameisensäure oder 2,281 g Ameisensäure im L. Wir haben somit:

Berechnet	2,483 g im L
Gefunden	2,281 g im L
Fehler	— 0,202 g im L

Beim nächsten Versuch wurde die Aetherlösung im Scheidetrichter mit Natronlauge ausgezogen, statt dass sie mit der Lauge destilliert wurde. Die alkalische Lösung wurde durch Erhitzen vom Aether befreit, mit der entsprechenden Menge n-Schwefelsäure wieder angesäuert und mit etwas Kieselgur geschüttelt, um die Verunreinigungen aufzunehmen. Die Flüssigkeit wurde nun filtriert, mit wenig Wasser nachgewaschen und das Filtrat mit dem Sublimatreagens erhitzt. Man fand 0,0113 g eines immer noch dunkelgefärbten Niederschlages. Es macht dies 0,0011 g Ameisensäure oder 0,156 g Ameisensäure im L aus. Die Kieselgurbehandlung hat also reinigend gewirkt, aber nicht genügend.

Auerbach und *Zeglin* ziehen ihre Aetherlösung nicht mit Lauge, sondern mit Natriumacetatlösung aus. Die schwachen Säuren bleiben so im Aether

und man erreicht eine verhältnismässig gute Reinigung. Unser Sirup wurde nun in dieser Weise behandelt. Man fand 0,0123 g Mercurchlorid, entsprechend 0,012 g Ameisensäure oder 0,172 g Ameisensäure im L Sirup.

Die Reinigung mit Natriumacetat fiel also nicht besser, sondern eher etwas weniger gut aus als die mit Kieselgur. Beim nächsten Versuch zog man nun wieder mit Natronlauge aus, führte aber die Reinigung nicht mit Kieselgur, sondern mit 0,03 g reinsten Tierkohle Merk durch. Das Filtrat war absolut klar und farblos, der entstandene Niederschlag äusserst gering, sodass auf ein Abfiltrieren verzichtet wurde.

Der vorliegende Himbeersirup konnte also als ameisensäurefrei und die vorgenommene Reinigung als gelungen bezeichnet werden, vorausgesetzt, dass nicht etwa Ameisensäure durch die Tierkohle zurückgehalten worden war. Das sollte durch folgende zwei Versuche nachgeprüft werden.

0,02296 und 0,002296 g Ameisensäure, jedesmal in 5 cm³ Wasser gelöst, wurden mit je 0,03 g Tierkohle geschüttelt, durch ein Filterchen von 4 cm Durchmesser filtriert und im ganzen mit 6 cm³ Wasser (4 bis 5 Filterfüllungen) nachgewaschen. Das Filtrat wurde wie üblich weiterverarbeitet. Man fand:

Hg ₂ Cl ₂	0,2339	und	0,0226	g
Ameisensäure	0,0228	»	0,0022	g
Fehler	-0,0002	»	-0,0001	g

Eine irgendwie in Betracht fallende Adsorption findet demnach bei unserer Arbeitsweise nicht statt. Man blieb daher in Zukunft bei der Tierkohlebehandlung.

Das schliesslich bei unserm Himbeersirup erhaltene Resultat zeigt, dass weder in den Himbeeren Ameisensäure enthalten ist, noch solche bei sachgemässer Herstellung des Sirups entsteht, und dass schliesslich bei unserer Arbeitsweise keine Verunreinigungen auftreten, welche Ameisensäure vortäuschen.

Vergorener Himbeer-Johannisbeersirup.

Man ging nun zu einem Himbeer-Johannisbeersirup über, welcher in der eigenen Haushaltung ca. $\frac{1}{3}$ Himbeeren und $\frac{2}{3}$ Johannisbeeren in gleicher Weise hergestellt worden war, wie der Himbeersirup. Man fand:

Spezifisches Gewicht 1,197, Alkoholgehalt 0,79 Vol.%. Danach berechnet sich 7,79 g Zucker in 10 cm³, Ausbeute im Aetherextrakt = 70,3%.

Man erhielt bei gleicher Reinigung wie beim vorhergehenden Versuch keinen merkbaren Niederschlag; der Sirup ist somit ameisensäurefrei.

Nach Zusatz von 1,837 g Ameisensäure zum L Sirup fand man 0,1347 g Mercurchlorid = 0,01313 g Ameisensäure im Auszug von 10 cm³ oder 1,867 g Ameisensäure im L. Der Fehler beträgt +0,030 g im L.

Nun wurde zum gleichen Sirup wieder 1,837 g Ameisensäure pro L zugesetzt und zugleich der Alkoholgehalt auf 1,6 Vol.% erhöht. Die berechnete Ausbeute steigt dabei auf 70,8%.

Man fand 0,1376 g $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 = 0,01342$ g Ameisensäure im Aetherextrakt oder 1,895 g im L. Der Fehler beträgt hier $+0,058$ g im L.

Nun wurden nur 12 cm^3 des verdünnten Sirups statt 15 cm^3 genommen, um die Zuckermenge herabzusetzen und wieder dieselbe Menge Ameisensäure zugesetzt. Die berechnete Ausbeute fällt dabei auf 68,1%.

Man fand 0,1332 g $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 = 0,01300$ g Ameisensäure oder 1,894 g pro L, also betrug der Fehler 0,057 g im L.

Bei diesen 3 Versuchen unter Variation der Alkohol- und der Zuckermenge haben wir Fehler von $+0,030$, $+0,058$ und $+0,057$ g im L.

Konservierter, vergorener Himbeersaft.

Es wurde nun ein von der Konservenfabrik Lenzburg gelieferter vergorener, mit Ameisensäure konservierter, italienischer Himbeersaft untersucht.

Das spezifische Gewicht ist 1,0089, der Alkoholgehalt 3,44 Vol.-%.

Wir verarbeiten diesmal 20 cm^3 unverdünnten Saft. Das korrigierte spezifische Gewicht ist dann 1,014, der Extraktgehalt 32,0 g im L oder 0,64 g in 20 cm^3 .

Wir müssen berücksichtigen, dass in den 20 cm^3 Saft 0,2 Vol.-% Alkohol, also 0,688 cm^3 enthalten sind. Die Ausbeute im Aetherextrakt ist somit $60,5 + 1,18 \cdot 0,64 + 7,69 = 66,1\%$.

Die 20 cm^3 Saft lieferten 0,1500 g $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 = 0,01464$ g Ameisensäure im Extrakt von 20 cm^3 Saft oder 1,106 g im L bzw. 1,096 g im kg.

Aus diesem Saft wurde nun ein Sirup bereitet, indem 200 g Zucker in 100 g Saft sorgfältig auf dem Wasserbad gelöst wurden, sodass die Temperatur nicht über 52° stieg und nicht mehr als 0,1 cm^3 der Flüssigkeit verdampfte.

Der berechnete Extraktgehalt ist 67,7%, der berechnete Alkoholgehalt 1,15%. Gefunden wurde ein spezifisches Gewicht der verdünnten Lösung von 1,208 und ein Alkoholgehalt von 1,50%. Daraus berechnet sich eine Ausbeute von 71,3% im Aetherauszug.

Die Bestimmung ergab 0,0417 und 0,0419 g $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 = 0,004066$ und 0,004085 g Ameisensäure oder 0,560 und 0,562 g im L bzw. 0,463 und 0,465 g im kg.

Nach der Analyse des Saftes hätte man einen Gehalt von 0,365 g im kg erwarten sollen. Die mangelnde Uebereinstimmung erklärte sich dann bald dadurch, dass der Himbeersaft durchaus nicht steril war, sondern ameisensäureabbauende Bakterien enthielt. Dass ein solcher Abbau der Ameisensäure durch Bakterien gelegentlich vorkommt, wurde bereits durch A. Hanak⁶⁾ festgestellt. Unser Saft veränderte sich auch in den nächsten Tagen weiter und wies nach ungefähr 10 Tagen eine Kamhaut auf. Die Herstellung und Analyse des Sirups erfolgte einen Tag vor der Analyse des Saftes. Dabei hatte der Saft nach der Rechnung bereits um 0,296 g im

⁶⁾ Biochem. Ztschr. 221, 467.

kg abgenommen. In den nächsten Tagen wurden noch weitere Bestimmungen ausgeführt, wobei sich folgende Abnahmen zeigten:

Datum	8. Sept.	10. Sept.	11. Sept.	13. Sept.
g Ameisensäure im kg	1,10	0,58	0,26	0,04

Im Sirup wurde einstweilen eine solche Abnahme nicht beobachtet, obgleich er ohne Aufkochen (Maximaltemperatur bei der Herstellung = 52°) hergestellt worden war. Nach 11 Tagen fand man immer noch 1,086 g im kg.

Heiss sterilisierter Brombeersaft.

Ein uns von der Konservenfabrik Lenzburg zur Verfügung gestellter unvergorener, heiss sterilisierter Brombeersaft von 1935 ergab in unverdünntem Zustand ein spezifisches Gewicht von 1,0435, entsprechend einem Extraktgehalt von 112,9 g im L. Die Ausbeute im Aetherextrakt beträgt somit 61,8%.

Der Saft lieferte bei Verwendung der üblichen 0,03 g Tierkohle auf 10 cm³ Saft 0,0090 g leicht gelbes Mercurchlorid, entsprechend 0,000878 g Ameisensäure oder 0,142 g Ameisensäure im L.

Die Bestimmung wurde nun unter Verdopplung der Kohlenmenge wiederholt, wobei man 0,0039 g reines, farbloses Mercurchlorid = 0,0038 g Ameisensäure oder 0,062 g im L fand.

Diesmal war der Niederschlag weiss ausgefallen. Man hatte also keinen triftigen Grund, daran zu zweifeln, dass es sich hier wirklich um Ameisensäure handelte. Trotzdem war es ratsam, sich noch durch eine charakteristische Eigenschaft dieser Säure davon zu überzeugen.

Wie sich feste Körper in der Regel durch ihren Schmelzpunkt, Flüssigkeiten durch ihren Siedepunkt charakterisieren lassen, so lassen sich die Fettsäuren nach *Wiegner*⁷⁾ dadurch charakterisieren, dass sie in verdünnter wässriger Lösung ganz bestimmte Uebergangszahlen liefern. Destilliert man von einer verdünnten Ameisensäurelösung die Hälfte ab, so finden sich 26,7% der Säure im Destillat; destilliert man $\frac{3}{4}$ der Flüssigkeit ab, so gehen 46,4% über.

20 cm³ unseres Brombeersaftes wurden wie gewohnt mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgezogen, die Aetherlösung mit Natronlauge extrahiert und nach dem Ansäuern mit Tierkohle geschüttelt und filtriert. Von dem auf 20 cm³ verdünnten Filtrat wurden $\frac{3}{4}$ abdestilliert und darin die Ameisensäure bestimmt.

Man erhielt 0,0017 g Hg₂Cl₂ = 0,000166 g Ameisensäure. In dem ganzen Destillationsgut müssten 100/46,3 = 0,000358 g enthalten sein. Wenn wir wieder nach der berechneten Ausbeute im Aetherextrakt den Gesamtgehalt berechnen, kommen wir auf 0,00058 g in 10 cm³ oder 0,058 g im L Saft.

Der Wert macht 93,5% von demjenigen des vorhergehenden Versuchs aus. Man setzte nun zum Destillationsrückstand 0,0023 g Ameisensäure,

⁷⁾ Diese Mitt. 10, 156, 1919.

brachte auf das ursprüngliche Volumen, 20 cm³, und destillierte in genau gleicher Weise wie vorhin $\frac{3}{4}$ der Flüssigkeit ab. Man fand 0,0101 g Hg₂Cl₂, woraus sich eine Ausbeute von 92% ergibt.

Unter unsern Versuchsbedingungen, die nicht ganz mit denen von *Wiegner* übereinstimmen, destillieren also 92% der nach *Wiegner* berechneten Menge über. Die Uebereinstimmung mit den im Hauptversuch gefundenen 93,5% ist eine vorzügliche und zeigt uns, dass es sich bei den gefundenen 0,062 g im L wirklich um Ameisensäure und nicht um irgendwelche Verunreinigungen handelt, denn diese könnten wohl nicht dieselbe Uebergangszahl wie Ameisensäure besitzen.

Wir wissen nun allerdings nicht, ob die Ameisensäure bereits in den Brombeeren vorhanden war oder ob sie bei der Sterilisation des Saftes entstand. Für unsere Bestimmungsmethode ist dies jedoch belanglos.

Man setzt nun zu unserm Brombeersaft 0,23 g Ameisensäure pro L zu und findet 0,0177 g Hg₂Cl₂ = 0,001726 g Ameisensäure oder 0,279 g im L, während der berechnete Wert 0,292 ausmacht. Der Fehler beträgt 0,013 g im L.

Aus dem Brombeersaft wurde wieder ein Sirup bereitet durch Lösen von 200 g Zucker in 100 g Saft. Die berechnete Ausbeute im Aetherextrakt ist 71,5%. Man untersuchte den Sirup ohne und mit Ameisensäurezusatz und fand:

Ameisensäure-zusatz	Hg ₂ Cl ₂	Ameisensäure im Aetherextrakt	g Ameisensäure im L	Berechnet	Fehler
0	0,0011	0,000107	0,015	0,021	— 0,007
2,3 g im L	0,0194	0,001890	0,264	0,251	+ 0,013
1,837 g im L	0,1352	0,013182	1,844	1,858	— 0,014

Heiss sterilisierter Heidelbeersaft.

Es wurde nun ein unvergorener, heiss sterilisierter Heidelbeersaft der Konservenfabrik Lenzburg untersucht. Man stellte auch wieder einen Sirup aus 1 Gewichtsteil Saft und 2 Gewichtsteilen Zucker her und analysierte Saft und Sirup ohne und mit Zusatz von Ameisensäure. Man fand:

Heidelbeersaft, spezifisches Gewicht 1,0347, Extrakt 78,8 g im L, berechnete Ausbeute im Aetherextrakt 61,4%.

Heidelbeersirup, berechnete Ausbeute im Aetherextrakt 71,5%.

	Ameisensäure-zusatz	Hg ₂ Cl ₂	Ameisensäure im Aetherextrakt	g Ameisensäure im L	Berechnet	Fehler
Saft	0	0,0018	0,000175	0,029	—	—
»	0,23	0,0171	0,001667	0,272	0,259	+ 0,013
Sirup	0	0,0017	0,000166	0,023	0,010	+ 0,013
»	0,23	0,0180	0,001755	0,245	0,240	+ 0,005
»	1,837	0,1348	0,01314	1,838	1,830	+ 0,008

Die Resultate sind auch hier befriedigend. Auch der Heidelbeersaft scheint Spuren von Ameisensäure zu enthalten, aber weniger als der Brombeersaft. Nach der *Wiegner*-Destillation wurden 0,011 g im L gefunden.

In der folgenden Tabelle sind nun diejenigen Resultate, welche für die Beurteilung der Genauigkeit der Methode massgebend sind, nochmals zusammengestellt:

Tab. 2.
Ameisensäurebestimmungen in Fruchtsäften und Sirupen, durch einmalige Aetherextraktion bestimmt.

	g Ameisensäure im L		Fehler
	gefunden	berechnet	
1. Vergorener Himbeersirup	0	—	—
2. Vergorener Himbeer-Johannisbeersirup . .	0	—	—
3. Derselbe mit Ameisensäurezusatz	1,87	1,84	+ 0,03
4. Derselbe mit Alkoholzusatz	1,89	1,84	+ 0,05
5. Derselbe, $\frac{3}{4}$ des Sirups verwendet	1,89	1,84	+ 0,05
6. Unvergorener Brombeersaft	0,06	—	—
7. Derselbe mit Ameisensäurezusatz	0,28	0,29	— 0,01
8. Brombeersirup	0,02	0,02	0
9. Derselbe mit Ameisensäurezusatz	0,26	0,25	+ 0,01
10. Derselbe mit mehr Ameisensäure	1,84	1,86	— 0,02
11. Unvergorener Heidelbeersaft	0,03	—	—
12. Derselbe mit Ameisensäurezusatz	0,27	0,26	+ 0,01
13. Heidelbeersirup	0,02	0,01	+ 0,01
14. Derselbe mit Ameisensäurezusatz	0,25	0,24	+ 0,01
15. Derselbe mit mehr Ameisensäure	1,84	1,83	+ 0,01

Der Fehler beträgt meist etwa 0,01, im Höchstfall 0,05 g im L.

2. Bestimmungen durch Totalextraktion.

Das bisher angewendete Verfahren, die Ameisensäurebestimmung durch einmalige Aetherextraktion zu bestimmen, hat befriedigende Resultate ergeben. Hingegen erweist es sich als ein Uebelstand, dass in jedem Fall durch eine wenigstens approximative Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Extrakt und dass auch der Alkohol ermittelt werden muss und dass die ganze Berechnung etwas umständlich ist.

Falls man die Ameisensäure vollständig extrahiert, wird die Bestimmung des Extraktes und Alkohols überflüssig, und die Berechnung vereinfacht sich ganz wesentlich.

Wir haben gesehen, dass bei dem Ausäthern mit der 5fachen Aethermenge jeweilen ungefähr 70% der vorhandenen Ameisensäure in den Aether gehen. Die Rechnung zeigt, dass dabei eine 4malige Extraktion ungefähr 99% auszieht, wie folgende Zahlen zeigen:

Verteilung	im Aether	im Wasser
1. Extraktion	70	30
2. »	21	9
3. »	6,3	2,7
4. »	1,9	0,8

Bei einer Extraktion aus wässriger Lösung, wobei ca. 60% ausgezogen werden, genügen 4 Extraktionen nicht ganz, wohl aber 5 Extraktionen. Es

bleiben dabei 1,1% im Rückstand. Man wird also gut tun, bei Säften 5 Extraktionen vorzunehmen, während bei Sirup 4 Extraktionen genügen. Die Resultate werden in Wirklichkeit noch etwas besser, da eine Verdünnung vor der Extraktion unnötig ist. Eine besondere Reinigung des Aethers übrigst sich.

Ein Uebelstand bei diesen mehrfach wiederholten Extraktionen ist nun aber der, dass bedeutend mehr Verunreinigungen mit ausgezogen werden. Man läuft somit Gefahr, etwas zu hohe Werte zu erhalten. Um so weniger tut es, wenn die Extraktion streng genommen nicht ganz vollständig ist.

Man ging folgendermassen vor: In einen 10-cm³-Messzylinder werden 8 bis 10 cm³ Sirup eingefüllt und gewogen. Der Sirup wird nun in einen 100 cm³ fassenden Scheidetrichter gegossen und der Messzylinder zurückgewogen. Nach Zusatz von 0,2 cm³ Schwefelsäure (1+4) und eventuell einer bestimmten Menge Ameisensäurelösung wird die 5- bis 6fache Menge Aether zugegeben und geschüttelt. Nach kurzem Stehenlassen lässt man den Sirup ausfliessen und giesst den Aether oben ab durch ein Trichterchen in einen zweiten Scheidetrichter, setzt überschüssige 0,1-n-Natronlauge zu und schüttelt wieder, damit die Ameisensäure von der Lauge aufgenommen wird. Der gleiche Aether wird nun zu einer 2., 3. und 4., bei Fruchtsaft noch zu einer 5. Extraktion verwendet und jedesmal wieder mit der Lauge ausgeschüttelt. Die mit wenig Wasser nachgewaschene Lauge wird durch vorsichtiges Erhitzen vom gelösten Aether befreit und mit Tierkohle gereinigt und mit dem Sublimatreagens erhitzt.

Anfänglich wurde für jede Aetherextraktion neuer Aether verwendet, wonach die vereinigten Auszüge zusammen mit Natronlauge behandelt wurden.

Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tab. 3.

Ameisensäurebestimmungen in Fruchtsäften und Sirupen, durch Totalextraktion bestimmt.

	Ameisensäurezusatz g pro kg	Sirupmenge g	Hg ₂ Cl ₂ g	g Ameisensäure im kg		Fehler	
				gefunden	berechnet	A	B
1. Vergorener Himbeer-Johannisbeersirup	0	11,02	0,0022	0,02	—	—	+ 0,02
2. Derselbe	0,382	12,00	0,0495	0,41	0,40	+ 0,01	+ 0,03
3. Unvergorener Brombeersaft	0	10,17	0,0151	0,15	—	—	+ 0,07
4. Derselbe	0,458	10,03	0,0583	0,57	0,60	— 0,03	+ 0,02
5. Brombeersirup	0	10,31	0,0021	0,02	—	—	0
6. Derselbe	0,419	10,95	0,0046	0,42	0,44	— 0,02	— 0,02
7. Unvergorener Heidelbeersaft	0	10,02	0,0080	0,08	—	—	+ 0,05
8. Derselbe	0,450	12,20	0,0630	0,60	0,53	+ 0,07	+ 0,12
9. Heidelbeersirup	0	6,85	0,0042	0,06	—	—	+ 0,05
10. Derselbe	0,459	10,01	0,0540	0,53	0,52	+ 0,01	+ 0,03

Die Fehler sind auf zwei Arten berechnet, A derart, dass die bei den nicht mit Ameisensäure versetzten Säften gefundenen Werte als massgebend galten, B derart, dass die in der Tabelle 2 gefundenen Zahlen als richtig angesehen wurden. Die Kolonne A zeigt uns also, wieviel von der jeweiligen zugesetzten Ameisensäure wieder gefunden wurde, während Kolonne B die wirklichen Fehler angibt.

Der Fehler ist hier meist etwas grösser als bei der einmaligen Extraktion; bei Nr. 8 erreicht er sogar den Betrag von 0,12 g im L, was entschieden zu hoch ist. Ich untersuchte nun noch einige Sirupe des Handels, welche mir in freundlicher Weise durch Herrn Kantonschemiker Dr. von Weber zur Verfügung gestellt worden waren. Darauf brachte ich folgende Modifikation an der Methode an, indem ich wieder auf die Natriumacetatausschüttlung zurückgriff.

Die vereinigten Aetherausschüttlungen wurden mit 5 cm³ 10%iger Natriumacetatlösung ausgeschüttelt und 3mal mit 1 cm³ Wasser gewaschen. Die wässrige Lösung war jetzt hellgelb, bedeutend heller, als bei den Ausschüttlungen mit Natronlauge. Man säuerte sie mit 0,5 cm³ n-Schwefelsäure an, damit die darauffolgende Kohlenbehandlung besser wirkte, setzt 0,1 g Tierkohle zu, vertrieb den Aether vorsichtig im Wasserbad, setzte 5 cm³ einer vorher im Wasserbad 1 Stunde erhitzten und filtrierten Lösung von 10 g Mercurichlorid und 4 g Natriumchlorid zu 100 cm³ Wasser, also das bisher verwendete Reagens ohne Natriumacetat, zu und erhitze wie gewohnt 1 Stunde im Wasserbad.

Nach dieser Methode wurden nun zunächst Brombeer- und Heidelbeersaft ohne und mit Ameisensäurezusatz untersucht, wobei man folgende Resultate erhielt:

Tab. 4.

Totalextraktion unter Verwendung von Natriumacetat.

	Ameisensäurezusatz g pro kg	Fruchtsaftmenge g	Hg ₂ Cl ₂ g	g Ameisensäure im kg		Fehler	
				gefunden	berechnet	A	B
Unvergorener Brombeersaft	0	10,34	0,0057	0,05	—	—	— 0,01
Derselbe	0,954	9,63	0,0968	0,99	1,01	— 0,02	— 0,03
Unvergorener Heidelbeersaft	0	10,18	0,0087	0,08	—	—	+ 0,05
Derselbe	0	10,20	0,0084	0,08	—	—	+ 0,05
Derselbe	9,05	10,16	0,1000	0,96	1,00	— 0,04	+ 0,02

Die Resultate sind durch die Natriumacetatausschüttlung wirklich besser geworden, da gewisse störende Verunreinigungen in der Aetherlösung zurückbleiben.

Die folgende Tabelle bringt die Ameisensäurebestimmungen in den Handelssirupen einerseits unter Verwendung von Natronlauge, andererseits von Natriumacetat.

Tab. 5.

Untersuchung von Handelssirupen nach der Methode der Totalextraktion.

	Ausschütteln der Aetherlösung mit						Differenz
	Natronlauge			Natriumacetatlösung			
	Sirupmenge g	Hg ₂ Cl ₂ g	g Ameisensäure im kg	Sirupmenge g	Hg ₂ Cl ₂ g	g Ameisensäure im kg	
1. Zitronensirup I .	11,60	0,0120	0,10	11,76	0,0108	0,09	— 0,01
2. Zitronensirup II .	11,45	0,1016	0,87	10,68	0,0950	0,81	— 0,06
3. Himbeersirup I .	11,63	0,0319	0,27	10,24	0,0293	0,28	+ 0,01
4. Himbeersirup II .	11,63	0,0094	0,08	10,31	0,0087	0,08	0
5. Himbeersirup III	10,77	0,0358	0,32	10,29	0,0292	0,28	— 0,04

Wie erwartet werden konnte, hat die Ausschüttlung mit Natriumacetat in der Regel niedrigere und selbstverständlich richtigere Werte geliefert. Wo diese Differenzen nicht aufgetreten sind, wie bei den Himbeersirupen I und II, handelt es sich um geringe, beanstandete Ware, welche wenig Nebenbestandteile enthielt.

Nr. 1 und 4 dürften frei von zugesetzter Ameisensäure sein; vielleicht sind sie aber auch aus Säften hergestellt, deren Ameisensäure bereits weitgehend abgebaut war. Die übrigen enthalten alle zugesetzte Ameisensäure, die aber das erlaubte Mass von 0,95 g im kg nirgends überschreitet; einzig Nr. 2 nähert sich dieser Grenze.

Zum Schluss seien die beiden hier ausgearbeiteten Methoden im Zusammenhang beschrieben.

Methode der Ameisensäurebestimmung bei einmaligem Ausäthern.

Reagentien: Reiner, alkoholfreier Aether. Etwas zerriebenes Ferrosulfat wird mit 10% iger Natronlauge befeuchtet und der Aether darüber destilliert und über granuliertem Calciumchlorid aufbewahrt. Bereits zu dieser Bestimmung gebrauchter und daher alkoholhaltiger Aether wird entweder sehr sorgfältig fraktioniert oder er wird mit konzentrierter Schwefelsäure (10 cm³ auf 500 cm³ Aether) geschüttelt, 3mal mit wenig Wasser gewaschen und kurz mit Natriumsulfat getrocknet, um die suspendierten Tröpfchen zurückzuhalten und zum Schluss über Ferrosulfat und Natronlauge destilliert.

Mercurichloridreagens nach *Zöch*: 10 g Mercurichlorid, 4 g Natriumchlorid und 10 g kristallisiertes Natriumsulfat werden in Wasser zu 100 cm³ gelöst. Die Lösung wird eine Stunde im siedenden Wasserbad erhitzt und nach dem Erkalten filtriert.

Die Berechnung der Resultate erfordert die Kenntnis des Alkohol- und des Zucker- bzw. Extraktgehaltes.

Während Fruchtsaft direkt verarbeitet wird, stellt man von Sirup folgendermassen eine Verdünnung 2 + 1 Volumen her. Ein 50-cm³-Messzylinder mit Glasstopfen wird durch Einpipettieren von 40 cm³ Wasser bei dieser Marke geprüft und wieder getrocknet. Man giesst nun 40 cm³ Sirup derart

in den Zylinder, dass die Wandungen nicht benetzt werden, liest das genaue Volumen ab, gibt halb so viel Wasser hinzu und mischt.

Alkohol. Die Bestimmung kann entweder auf gewöhnlichem Weg oder durch Chromsäureoxydation erfolgen. In letzterem Fall werden 10 cm³ Saft mit 20 cm³ Wasser verdünnt und aus einem 200-cm³-Kolben in ein genaues 20-cm³-Messkölbchen überdestilliert, bis 18 cm³ übergegangen sind. Das Destillat wird wieder in ein Kölbchen gegossen und diesmal unter Zusatz von einem Kriställchen Silbernitrat und 1 Tropfen 10%iger Natronlauge in denselben Messzylinder überdestilliert, bis genau 10 cm³ übergegangen sind.

Von diesem Destillat werden geeignete Mengen, meist 0,2 bis 0,5 cm³, mit 2,5 cm³ 0,2-n-Bichromatlösung und 5 cm³ konzentrierter Schwefelsäure verbrannt⁸⁾, wobei 1 cm³ 0,1 n = 0,00145 cm³ Alkohol.

Extrakt. 10 cm³ des ursprünglichen Fruchtsaftes oder des verdünnten Sirups werden in ein tariertes Kölbchen eingewogen; durch Division des Gewichtes durch 10 erhält man das spezifische Gewicht.

Das spezifische Gewicht erfordert bei Anwesenheit von Alkohol eine Korrektur, die darin besteht, dass für jedes Vol.% Alkohol 0,0015 bei Fruchtsaft, 0,001 bei Sirup addiert wird. Aus dem korrigierten spezifischen Gewicht entnimmt man bei Fruchtsaft nach der Extraktionstabelle des Lebensmittelbuches, bei Sirup nach Tabelle 6 die in 10 cm³ unverdünntem Material enthaltenen g Zucker bzw. Extrakt.

Zur Ameisensäurebestimmung werden 10 Fruchtsaft bzw. 15 cm³ verdünnter Sirup in einen Scheidetrichter abgemessen, mit 1 cm³ n-Schwefelsäure versetzt und mit Wasser auf 20 cm³ verdünnt. Man setzt 100 cm³ Aether hinzu, schüttelt bei gewöhnlicher Temperatur 1 bis 2 Minuten lang kräftig durch und lässt 5 bis 10 Minuten lang absetzen. Nach dem Ablassen der wässrigen Flüssigkeit giesst man den Aether in einen Erlenmeyerkolben, reinigt das Scheidetrichter mit Wasser, bringt den Aetherauszug wieder hinein, spült den Kolben mit einigen cm³ Aether nach und schüttelt nun mit wenig überschüssiger 0,1-n-Natronlauge aus, indem man als Indikator 1 Tropfen alkalischer Phenolphthaleinlösung zusetzt. In der Regel genügen etwa 5 bis 10 cm³ 0,1-n-Lauge.

Die alkalische Lösung wird nun in ein 50-cm³-Erlenmeyerkölbchen abgelassen und der Aether zweimal mit je 1 cm³ Wasser nachgewaschen. Man kocht vorsichtig auf oder erhitzt im Wasserbad, um den gelösten Aether zu vertreiben, kühlt wieder ab und säuert mit der der verwendeten Natronlauge äquivalenten Menge n-Schwefelsäure an. Man fügt nun zu der gelblichen Lösung 0,06 g Carbo animalis purissimus siccus Merk, schüttelt ca. 1 Minute und filtriert durch ein Filter von 4 cm³ Durchmesser in ein geräumiges

⁸⁾ Vergl. *Th. von Fellenberg*, Mitt. 18, 290, 1927.

Reagensglas und wäscht mit 4 Filterfüllungen (6 bis 8 cm³) Wasser nach. Das farblose Filtrat wird mit 5 cm³ Sublimatreagens versetzt und 1 Stunde in einem siedenden Wasserbad gehalten. Man filtriert durch einen Glasfiltertiegel 10G4, wäscht mit viel Wasser und einer Füllung 95%igem Alkohol nach, trocknet 1/2 Stunde bei 103 bis 105^o und wägt. Durch Multiplikation mit 0,0975 erhält man die Menge der aus 10 cm³ ursprünglichem Material extrahierten Ameisensäure in g.

Berechnung:

Wenn A = g Ameisensäure im Aetherextrakt von 10 cm³ Ausgangsmaterial,

d = spezifisches Gewicht des verdünnten Fruchtsafts bzw. des verdünnten Sirups,

a = Vol. % Alkohol,

d_{korr.} = d + 0,0015 a bei Fruchtsaft, d + 0,001 a bei Sirup,

z = g Zucker in 10 cm³ Ausgangsmaterial, nach d_{korr.} bei Fruchtsaft der Extraktabelle des Lebensmittelbuches, bei Sirup der Tabelle 6 entnommen, so ist:

Ausbeute im Aetherextrakt = 60,5 + 1,18z + 0,7 a,

g Ameisensäure im L = $\frac{10000 A}{60,5 + 1,18 z + 0,7 a}$

g Ameisensäure im kg = g Ameisensäure im L × d.

Tab. 6.

Zuckertabelle für Sirup.

(Nach der Zuckertabelle der Norm. Eich. Kommission berechnet.)

d = spez. Gewicht des im Verhältnis 2 + 1 Vol. *verdünnten* Sirups bei 15°/15°.

Z = g Zucker bzw. Extrakt im L.

z = g Zucker bzw. Extrakt in 10 cm³ *unverdünntem* Sirup.

d	Z	z	d	Z	z
1,240	635,9	9,539	1,190	500,8	7,512
1,235	622,1	9,331	1,185	486,9	7,304
1,230	608,3	9,125	1,180	473,4	7,101
1,225	594,9	8,924	1,175	459,9	6,900
1,220	581,5	8,723	1,170	446,5	7,448
1,215	568,4	8,526	1,165	433,2	6,498
1,210	554,6	8,319	1,160	419,8	6,297
1,205	541,3	8,120	1,155	406,4	6,096
1,200	527,1	7,907	1,150	393,1	5,897
1,195	513,8	7,707	1,145	379,8	5,697

Methode der Totalextraktion.

Reagentien: Sublimatreagens, 10 g Mercurichlorid und 4 g Natriumchlorid werden zusammen zu 100 cm³ in Wasser gelöst und die Lösung 1 Stunde im siedenden Wasserbad erhitzt und nach dem Erkalten filtriert. 10% ige Natriumacetatlösung.

Ca. 10 g Fruchtsaft oder Sirup werden auf 2 Dezimalen genau in einen 100 cm³ fassenden Scheidetrichter eingewogen. Man gibt 0,2 cm³ Schwefelsäure (1 + 4) und 50 bis 60 cm³ Aether hinzu, schüttelt 1 Minute kräftig durch und lässt die wässrige Lösung nach kurzem Stehen in ein Kölbchen abfließen. Der Aether wird durch einen Trichter in einen zweiten Scheidetrichter gegossen und mit überschüssiger 0,1-n-Natronlauge und 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung geschüttelt. So von seiner Ameisensäure befreit wird er zu einer 2., 3. und 4., bei Fruchtsaft noch zu einer 5. Extraktion des Ausgangsmaterials verwendet und jedesmal wieder mit derselben Lauge, die, wenn nötig durch frische Lauge vermehrt wird, behandelt. Die alkalische Lösung wird nun, nachdem der Scheidetrichter mit wenig Wasser nachgespült worden ist, durch vorsichtiges Erhitzen vom darin gelösten Aether befreit, mit der der angewendeten Lauge entsprechenden Menge n-Schwefelsäure angesäuert, 1 Minute mit 0,1 g Carbo animalis purissimus siccus Merk geschüttelt, durch ein möglichst kleines Filter filtriert und mit 4 bis 5 Filterfüllungen Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wird mit 5 cm³ Sublimat-reagens 1 Stunde im siedenden Wasserbad erhitzt, durch einen Glasfiltertiegel 10G4 filtriert, mit viel Wasser und einer Füllung 95%igem Alkohol gewaschen, 1/2 Stunde bei 103 bis 105° getrocknet und gewogen. Es ist dann

$$\text{g Ameisensäure im kg} = \frac{97,5 \cdot \text{Hg}_2\text{Cl}_2}{\text{g}},$$

wobei $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{g}$ Mercurchlorid, $\text{g} =$ verwendetes Ausgangsmaterial.

Zusammenfassung.

Es werden zwei Methoden der Ameisensäurebestimmung in Fruchtsaft und Sirup beschrieben, welche sich auf die Methode von *Auerbach* und *Zeglin* stützen.

Bei der einen Methode wird eine einmalige Aetherextraktion vorgenommen und aus der in den Aether übergegangenen Ameisensäure die Gesamtmenge unter Berücksichtigung des Zucker- und Alkoholgehaltes berechnet.

Bei der andern Methode wird die Ameisensäure durch wiederholte Extraktion praktisch vollständig in den Aether gebracht und bestimmt.