

Ripper unter diesen Umständen noch gar keine Reaction erzielte. Sogar bei Anwendung von 10 cc Lösung mit nur 0,1 mg Borsäure wurde bei Zusatz von 0,1 cc schon eine schwache Röthung des Papiers beobachtet. Mit 0,5 cc Salzsäure war die Röthung eben so stark, wie unter Zusatz von 5 cc. Daher sind auch Ripper's Angaben über die Empfindlichkeit der Reaction bei Beobachtung der älteren Methode nicht zutreffend.

Trotzdem stimme ich Ripper darin bei, dass es praktisch richtiger ist, lieber grössere als zu geringe Salzsäuremengen anzuwenden, denn ein Überschuss schadet nicht, wenn man nur Sorge trägt, dass die Flüssigkeit möglichst concentrirt ist; die bisherige Vorschrift: „schwach, aber deutlich sauer“ konnte wohl zur Verwendung nicht genügender Salzsäuremengen veranlassen.

Unzweckmässig fand ich die Verwendung eines nur ganz schwach gefärbten Curcupapiers; man kann sich leicht durch Prüfung derselben Flüssigkeit mit schwach oder stärker gefärbten Streifen überzeugen, dass die Färbung im letzteren Falle viel deutlicher ist. Die Gegenwart gewisser Salze in der Asche kann die Reaction insofern stören, als auch bei Abwesenheit von Borsäure braune oder röthliche Färbung des Papiers eintreten kann<sup>2)</sup>. Durch Anwendung schwach gefärbten Papiers wird dieser Fehler aber keineswegs umgangen, da dann auch die durch Borsäure verursachte Färbung weniger stark ist. Für die Borsäure allein charakteristisch ist nur der Übergang der röthlichen Färbung in einen blauschwarzen Farbenton, wenn man das Papier mit Sodalösung oder anderen Alkalien befeuchtet. Bleibt diese Farbänderung aus, so kann selbst eine stärkere Rothfärbung des Curcupapiers nicht als beweisend für die Gegenwart von Borsäure angesehen werden.

Die Empfindlichkeit der Borsäurereaction wird durch die Gegenwart von Salzen wesentlich beeinträchtigt. Selbst kleine Mengen von Chlorkalium und Chlornatrium üben in dieser Hinsicht einen grossen Einfluss aus. Daher ist die Prüfung von Aschen auf Borsäure viel weniger empfindlich, als wenn man reine Borsäurelösungen vor sich hat. Aus demselben Grunde ist es nicht möglich, aus der Stärke der bei Prüfung der Wein- asche erhaltenen Reactionen auf die Menge der vorhandenen Borsäure Schlüsse zu ziehen.

Der nachtheilige Einfluss der Salze tritt

erst dann ein, wenn in dem Papier freie Säure nicht mehr vorhanden ist. Man kann ihm entgegenwirken, wenn man der zu prüfenden Lösung neben Salzsäure kleine Mengen einer nicht flüchtigen Säure zusetzt. Besonders geeignet fand ich für diesen Zweck kleine Mengen reiner Phosphorsäure, die an sich mit dem Curcupapier keine störende Färbung gibt. Ich glaube einen solchen Zusatz zur Erhöhung der Empfindlichkeit der Borsäurereaction empfehlen zu können in allen den Fällen, wo ohne diesen Zusatz eine unzweideutige Reaction nicht erhalten wird.

Geisenheim, Chemische Versuchsstation der Kgl. Lehranstalt für Obst- und Weinbau.

## Obstanalysen.

Von

Dr. P. Kulisch.

Ein jeder, der häufige Veranlassung gehabt hat, sich mit der Chemie des Obstes zu beschäftigen, wird die Unzulänglichkeit der in der einschlägigen Litteratur<sup>1)</sup> vorliegenden, übrigens meist älteren Angaben mehr oder weniger empfunden haben. Ganz abgesehen davon, dass die damals benutzten Methoden der Untersuchung theilweise noch wenig genau waren, mindestens aber Resultate lieferten, die mit den Ergebnissen der gegenwärtig allgemein angenommenen Methoden nicht vergleichbar sind, ist bei der grossen Mehrzahl der hier in Betracht kommenden Analysen der Gehalt der Früchte an Rohrzucker nicht berücksichtigt worden. Da dieser sich in einzelnen Fruchtgattungen in ziemlich grossen Mengen findet, in mehreren sogar die Hauptmenge des vorhandenen Gesamtzuckers ausmacht, so ist das Bild, welches die älteren Analysen von der Zusammensetzung der verschiedenen Obstarten lieferten, gerade hinsichtlich des wichtigsten Bestandtheiles, des Zuckers, zum Theil ein völlig verkehrtes. Um diese Lücke auszufüllen, ist im Sommer 1893 in der chemischen Versuchsstation der Kgl. Lehranstalt eine grössere Zahl von Beeren-, Kern- und Steinobstsorten nach einem einheitlichen Verfahren untersucht worden. Die Arbeiten sind zum grösseren Theile durch den damaligen Assistenten der Versuchsstation, Herrn Dr. Hase, ausgeführt. Über das Ergebniss

<sup>2)</sup> Starke Salzsäure allein gibt bräunlich-schwarze, Eisensalze gelbbraune Farbentöne. Eine der Borsäurefärbung zum Verwechseln ähnliche Röthung, nicht aber die erwähnte Schwärzung gibt Zinkchlorid in einer gewissen Verdünnung.

<sup>1)</sup> Eine fast vollständige Zusammenstellung der Litteratur findet sich in König, die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel, I. Th., S. 769. Daher kann hier von einer solchen abgesehen werden.

derselben möchte ich nachstehend in Kürze berichten.

Die zur Untersuchung benutzten Früchte entstammten sämmtlich den Gärten der Kgl. Lehranstalt für Obst- und Weinbau. Leider ist die Entwicklung derselben in Folge der ausserordentlichen Trockenheit in den Monaten Februar bis Juni theilweise nicht ganz normal gewesen, wozu freilich auch der allgemein überreiche Behang der Bäume das Seinige beigetragen haben mag.

Insbesondere bei dem Frühobst zeigte sich dieser Übelstand: die betreffenden Sorten blieben klein und saftarm. Es wurden nur solche Früchte benutzt, welche an den Bäumen gut ausgereift waren. Die Untersuchung erfolgte unmittelbar nach der Ernte<sup>2)</sup>.

Was den Umfang der Analysen anbeht, so hielt ich es für wünschenswerth, auch die Bestimmung der einzelnen Mineralbestandtheile in der Asche auszuführen, da hierüber Untersuchungen bisher überhaupt kaum vorliegen. Die Ermittlung des sogenannten Pectingehaltes ist unterblieben, weil sicher die früher unter diesem Namen zusammengefassten Substanzen ein Gemenge sehr verschiedener Körper sind, daher deren Bestimmung kein wissenschaftliches Interesse mehr bot. Auch für die Praxis haben diese Zahlen nach meiner Ansicht gar keinen Werth. Zwar wird in allen Büchern über Obstverwerthung, z. B. bei der Besprechung der Geleebereitung, auf die Pectinstoffe Bezug genommen, doch ist es bei dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse mindestens als fraglich zu bezeichnen, ob zwischen dem chemisch ermittelten Pectingehalt der Fruchtsäfte und ihrer mehr oder weniger grossen Neigung zum Geliren eine directe Beziehung besteht.

Bei der Untersuchung wurde nach Entfernung der Stiele und etwa noch vorhandener Kelchreste das Gewicht einer Frucht durch Wägung einer grösseren Zahl, bei dem Steinobst auch das der frischen Kerne festgestellt. Bei den Beerenobstsorten wurden die ganzen Beeren einschliesslich der Kerne und Schalen zur Untersuchung benutzt, beim Stein- und Kernobst das Fruchtfleisch mit der Schale, aber ohne Kerne. Es liegt darin eine gewisse Willkür, aber eine völlige oder nur bei allen Früchten gleichmässige Trennung der Schale von dem eigentlichen Fruchtfleisch war schon nicht durchführbar, eine Sonderung der Kerne von den übrigen Theilen der Beerenfrüchte erst recht nicht. Eine Scheidung in der Weise, wie sie beim

Genusse der Früchte in der Regel üblich ist, würde noch weniger zu rechtfertigen gewesen sein.

Die zur Analyse bestimmten Theile der Früchte (etwa 1 k) wurden unter Vermeidung aller Verluste auf einer gut verzinnnten Fleischhackmaschine so fein zerkleinert, dass die ganze Masse einen gleichmässigen Brei darstellte. Um dieses Ziel zu erreichen, mussten die meisten Früchte die Maschine mehrfach durchlaufen. Von der so erhaltenen Masse wurden Durchschnittsproben zu den Einzelbestimmungen abgewogen. Über die bei letzteren befolgten Methoden sei Folgendes bemerkt.

**Trockensubstanz:** Etwa 10 g wurden in einer flachen Glasschale mit senkrechten Wänden ganz dünn ausgebreitet und nach einer längeren Vortrocknung 8 Stunden bei 110° im Luftbade erhitzt. Der erhaltene Rückstand ist als Trockensubstanz bezeichnet. Die gefundenen Zahlen dürften um Bruchtheile eines Procents zu hoch sein, da bei erneuter Trocknung noch eine geringe Gewichtsabnahme eintrat. Für den vorliegenden Zweck schien mir die verwendete Methode genau genug, da die Zahlen für den Gehalt an Trockensubstanz doch nur ganz allgemeine Schlüsse gestatten. Der Wassergehalt ist aus der Differenz berechnet.

**Zucker:** Ein vollständiges Auswaschen des Zuckers aus den festen Theilen der Früchte ist erst dann möglich, wenn die Zellen abgetödtet sind. Es war ausgeschlossen, dieses Ziel durch Temperaturerhöhung zu erreichen, da hierbei eine theilweise Inversion des etwa vorhandenen Rohrzuckers zu befürchten gewesen wäre. Auch die Neutralisation der Säure im Innern der festen Theilchen bietet Schwierigkeiten, wenn man nicht einen Überschuss von Alkali anwendet, was aus anderen Gründen ausgeschlossen ist. In der hiesigen Versuchsstation ist schon seit Jahren bei Untersuchung von Pflanzentheilen zu diesem Behufe die Behandlung mit starkem Alkohol in Anwendung. Der abgewogene Brei wird mit etwa dem dreifachen Gewicht 96proc. Alkohol vermischt und unter häufigem Umrühren 24 Stunden stehen gelassen. Die erhaltene Lösung wird auf einem grossen Trichter durch ein Leintuch abgossen und der auf letzterem zurückbleibende Brei mit den Händen über dem Trichter ausgepresst. Der Rückstand wird in einer geräumigen Schale wieder mit Wasser durchtränkt und von Neuem ausgepresst. Die Hände werden nach jedem Auspressen über der Schale mit Wasser sorgfältig abgespritzt. Dieses wird solange wiederholt, bis der Rückstand sicher zuckerfrei ist.

<sup>2)</sup> Die Pfirsiche waren an schrägen Cordons, alle übrigen Kern- und Steinobstsorten an Hochstämmen gewachsen.

Laufende Nummer	Bezeichnung der Sorte	Zeit der Ernte und Untersuchung	Gewicht einer Frucht ohne Stiel	Gewicht eines Kernes	In 100 g		
					Wasser	Trocken- substanz	Zucker direct reducirend als Invert- zucker berechnet
1	Erdbeere Roi d'Yvetot	5. Juni	3,66	—	86,5	13,5	7,16
2	Grosse, braunrothe Knorpelkirsche	15. Juni	3,80	0,36	85,5	14,5	11,99
3	Bettenburger Glaskirsche	19. Juni	4,50	0,31	78,6	21,4	15,38
4	Weisse holländische Johannisbeere	5. Juli	0,50	—	82,4	17,6	6,06
5	Grosse, rothe Kirsch-Johannisbeere	5. Juli	0,73	—	85,3	14,7	5,75
6	Schwarze Johannisbeere	10. August	0,73	—	79,0	21,0	9,45
7	Gartenbrombeeren, gemischt	29. Juli	1,80	—	84,9	15,1	6,46
8	Himbeere Hornet	8. Juli	1,45	—	82,0	18,0	7,60
9	Heidelbeere	3. August	0,43	—	86,6	13,4	6,28
10	Stachelbeere Ballon	8. Juli	2,79	—	84,7	15,3	7,31
11	Stachelbeere Maurers Sämling	8. Juli	3,43	—	85,1	14,9	7,67
12	Grosse frühe Aprikose	8. Juli	24,16	2,34	89,0	11,0	1,79
13	Amsden-Pfirsich	8. Juli	71,42	3,61	88,7	11,3	2,05
14	Pfirsich, Schöne von Doue'	21. August	57,97	3,91	89,1	10,9	2,14
15	Pflaume Kirke	17. August	25,00	1,50	83,4	16,6	9,42
16	Grosse grüne Reineclaude	10. August	19,00	1,05	85,1	14,9	5,54
17	Herrenhäuser Mirabelle	10. August	6,78	0,50	84,3	15,7	6,97
18	Italienische Zwetsche	17. August	20,34	1,29	83,4	16,6	5,88
19	Römische Schmalzbirne	3. August	46,45	—	84,6	15,4	6,85
20	Rother Astrachan-Apfel	3. August	56,20	—	88,7	11,3	6,84
21	Sommer-Nelkenapfel	21. August	42,96	—	89,0	11,0	8,77

Diese Arbeitsweise ist zwar ungewöhnlich, doch kann ich sie in allen den Fällen, wo es sich um schnelle Auslaugung von Pflanzentheilen mit wenig kaltem Wasser handelt, sehr empfehlen. Die Resultate fallen sehr genau aus, die Auslaugung ist bei Verwendung verhältnissmässig geringer Flüssigkeitsmengen so vollständig, wie bei keiner anderen Arbeitsweise.

Die erhaltenen Lösungen wurden auf ein bestimmtes Maass aufgefüllt und filtrirt. In abgemessenen Mengen wurde der Gesamtzucker nach der Inversion, der Trauben- und Fruchtzucker direct nach Allihn bestimmt. Der direct reducirende Zucker ist als Invertzucker, der erst nach dem Kochen mit Säuren gefundene Zucker als Rohrzucker berechnet. Diese Berechnung ist bis zu einem gewissen Grade willkürlich, da der direct reducirende Zucker aus Trauben- und Fruchtzucker in wechselndem Verhältniss besteht, auch nicht ausgeschlossen ist, dass neben Rohrzucker andere Substanzen beim Kochen mit Säuren reducirende Zuckerarten liefern. So weit unsere Kenntnisse über die in den Früchten vorkommenden Zuckerarten reichen, entspricht allerdings die obige Art der Berechnung noch am besten den Thatsachen.

Säure: Abgewogene Mengen des Fruchtbreis wurden, mit etwas Wasser verdünnt, auf 75° im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Brei ausgewaschen, wie bei der Zuckerbestimmung angegeben ist. Die erhaltene Lösung wurde auf ein bestimmtes Maass gebracht und dann filtrirt. In abgemessenen Mengen wurde die Säure

unter Anwendung empfindlichen Lackmuspapiers mit  $\frac{1}{10}$ -Kalilauge titrirt und als Äpfelsäure berechnet.

Stickstoff: Die zur Stickstoffbestimmung benutzte Substanz wurde in Kolben abgewogen, sterilisirt und nach dem Erkalten mit Spuren reiner Hefe geimpft. Erst nach völliger Vergärung des Zuckers wurde die Substanz getrocknet und der Rückstand in üblicher Weise nach Kjeldahl untersucht. Die vorherige Vergärung des Zuckers ermöglicht die Verwendung grösserer Substanzmengen und eine dementsprechend weiter gehende Genauigkeit. Stickstoffverluste sind dabei nicht zu befürchten<sup>3)</sup>.

Asche: Auch für die Aschenbestimmungen ist der Zucker vor dem Eindampfen durch Gärung entfernt. Vergleichende Bestimmungen vor und nach der Vergärung des Zuckers ergaben mir nur ganz unerhebliche Abweichungen, die innerhalb der Fehlergrenzen der Methode lagen. Für die Phosphorsäurebestimmung wurde die Veraschung unter Zusatz von Soda und Salpeter vorgenommen. Die Bestimmung der einzelnen Mineralbestandtheile ist nach den üblichen Methoden vorgenommen (Kali als Kaliumplatinchlorid, Kalk nach Fällung mit oxalsaurem Ammon als Calciumoxyd, Magnesia als pyrophosphorsaure Magnesia, Phosphorsäure in derselben Form nach vorheriger Trennung mit Molybdänsäure).

<sup>3)</sup> Vgl. Z. anal. Ch. 25, 149. Auch bei späteren vergleichenden Stickstoffbestimmungen vor und nach der Vergärung des Zuckers hat sich stets beste Übereinstimmung gezeigt.

Fruchtfleisch sind enthalten g									In 100 g Asche sind enthalten g			
Zucker, erst nach der In- version redu- cirt und als Rohrzucker berechnet	Saure, als Apfelsäure berechnet	Stick- stoff	Stickstoff- substanz als Eiweiss berechnet	Asche	Kali	Kalk	Magne- sia	Phos- phor- säure	Kali	Kalk	Magne- sia	Phos- phor- säure
—	1,56	0,166	1,037	0,667	0,313	0,070	0,043	0,084	46,9	10,4	6,4	12,6
0,46	0,51	0,201	1,256	0,376	0,197	0,033	0,022	0,046	52,3	8,7	5,8	12,2
—	0,99	0,182	1,137	0,413	0,198	0,022	0,019	0,056	47,9	5,3	4,6	13,5
—	1,70	0,250	1,563	0,606	0,255	0,039	0,041	0,118	42,0	6,4	6,7	19,4
—	2,15	0,231	1,444	0,585	0,258	0,037	0,041	0,104	44,1	6,3	7,0	17,8
—	3,61	—	—	0,951	0,343	0,156	0,050	0,132	36,1	16,4	5,2	13,8
0,48	1,35	0,239	1,619	0,608	0,200	0,089	0,053	0,069	32,8	14,6	8,7	11,3
0,95	1,73	0,263	1,644	0,611	0,216	0,070	0,053	0,105	35,3	11,4	8,6	17,1
—	1,09	0,133	0,831	0,319	0,105	0,028	0,019	0,041	32,9	8,7	5,9	12,8
—	1,44	0,142	0,888	0,559	0,295	0,080	0,022	0,065	52,7	14,3	3,9	11,6
—	1,76	0,141	0,881	0,439	0,198	0,049	0,020	0,058	45,1	11,1	4,5	13,2
4,30	1,23	0,104	0,650	0,519	0,208	0,029	0,020	0,044	40,0	5,6	3,8	8,4
5,52	0,52	0,177	1,106	0,415	0,208	0,036	0,020	0,053	50,1	8,6	4,8	12,7
5,72	0,50	0,130	0,813	0,617	0,320	0,012	0,017	0,046	51,8	1,9	2,7	7,4
2,67	1,04	0,102	0,637	0,320	0,153	0,021	0,016	0,033	47,7	6,5	5,0	10,3
4,81	1,29	0,120	0,750	0,432	0,199	0,030	0,019	0,038	46,0	6,9	4,3	8,8
4,65	0,60	0,127	0,794	0,386	0,193	0,024	0,016	0,031	50,0	6,2	4,1	8,8
5,73	1,16	0,138	0,862	0,391	0,225	0,025	0,015	0,045	57,5	6,4	3,8	11,6
1,40	0,21	0,086	0,537	0,246	0,095	0,016	0,014	0,029	38,6	6,5	5,6	11,8
1,62	0,61	0,055	0,344	0,194	0,076	0,020	0,009	0,019	39,0	10,3	4,6	9,8
0,88	0,48	0,070	0,437	0,201	0,090	0,015	0,011	0,019	44,7	7,4	5,5	9,4

Die Ergebnisse der Untersuchung sind in obiger Tabelle niedergelegt.

Bevor ich zur Besprechung der gefundenen Zahlen übergehe, seien einige allgemeine Bemerkungen vorausgeschickt. Bei der ausserordentlichen Verschiedenheit der einzelnen Sorten derselben Obstart, auch in chemischer Hinsicht, liegt es auf der Hand, dass die gefundenen Zahlen nur den Charakter von Beispielen haben können und nur mit grossen Einschränkungen Schlüsse bezüglich der Obstart als solcher gestatten. Und dies ist um so mehr der Fall, als auch die Zusammensetzung derselben Obstsorte in verschiedenen Jahren sehr grossen Schwankungen unterworfen ist<sup>4)</sup>. Soweit mir auf Grund sonstiger, gelegentlicher Untersuchungen darüber ein Urtheil möglich, werde ich bei der Besprechung der gefundenen Zahlen, wenigstens bezüglich des Zuckers und der Säure, erörtern, inwieweit dieselben als für die betreffende Obstart als charakteristisch gelten können. Zur Feststellung allgemeingiltiger Grenzwerte reichen unsere bisherigen Kenntnisse freilich bei Weitem nicht aus. Dazu würden sehr viel umfassendere Untersuchungen nothwendig sein, die daraus erwachsende Arbeit würde jedoch zu dem Nutzen derartig rein statistisch-analytischer Erhebungen in keinem richtigen Verhältniss stehen.

Von nicht unbedeutendem Einfluss auf das zahlenmässige Ergebniss der Untersu-

chungen ist auch der Umstand, dass diese sofort nach der Entfernung der Früchte von den Bäumen vorgenommen wurden. In den meisten Fällen liegt zwischen der Ernte und der Verwendung des Obstes zu Genusszwecken ein mehr oder weniger langer Zeitraum, während dessen das Obst nachreift. Dabei findet fast immer eine ziemlich beträchtliche Verminderung der Säure statt, worin, wenigstens theilweise, der beobachtete, durchschnittlich recht hohe Gehalt der Früchte an dieser Substanz seine Erklärung finden dürfte. Auch der Gehalt an Gesamtzucker, das Mengenverhältniss der einzelnen Zuckerarten und anderer Stoffe können dabei wesentliche Veränderungen erfahren<sup>5)</sup>.

Bei dem Sommerobst dauert die Periode des Nachreifens in der Regel nicht länger wie einige Tage, in Folge der herrschenden höheren Temperatur sind trotzdem die Umsetzungen und Zersetzungen in den Früchten zum Theil recht bedeutend.

Erdbeeren: Die Reife der Erdbeeren wurde durch die anhaltende Trockenheit sehr beeinträchtigt, daher der auffallend hohe Säuregehalt, der zum Theil allerdings durch die Eigenart der Sorte bedingt ist. Im Jahre 1890 fand ich den durchschnittlichen Säuregehalt der im Garten der Kgl. Lehranstalt angebauten Erdbeersorten zu 1, den Zuckergehalt zu etwa 8,5 Proc. der ganzen Frucht. Nach Buignet's<sup>6)</sup> Untersuchungen enthalten die Erdbeeren meist grössere Men-

<sup>5)</sup> Das. 1892, 871.

<sup>6)</sup> König: Nahrungs- und Genussmittel, 3. Aufl., S. 776.

<sup>4)</sup> Einige Belege hierfür finden sich in meinem Aufsatz, Landw. Jahrb. 1892, 431; vgl. d. Z. 1892, 500.

gen von Rohrzucker. Ich habe bisher in den von mir untersuchten Früchten kaum mehr als Spuren gefunden. Auch die Sorte Roi d'Yvetot enthielt keine quantitativ bestimmbaren Mengen.

Kirschen: Es gibt keine Obstart, deren verschiedene Sorten so viel Abweichungen in der Zusammensetzung zeigten, wie die Kirschen. Sehr arm an in Wasser unlöslichen Bestandtheilen (an eigentlichem „Fleisch“) sind die Glaskirschen und verwandte Sorten; den Gegensatz dazu bilden die hartfleischigen Knorpelkirschen. Auch der Zuckergehalt schwankt sehr. Am wenigsten davon enthalten die sehr schnell reifenden Frühsorten, deren Gehalt bis zu 5 Proc. heruntergeht. Die meisten Sorten enthalten im gut ausgereiften Zustande 9 bis 12 Proc., ausnahmsweise steigt der Gehalt bis über 15 Proc. Sauerkirschen sind in der Regel zuckerreich. Der süssere Geschmack der „Süsskirschen“ ist durch den niedrigeren Säuregehalt bedingt, der bis zu 0,3 Proc. sinkt, während selbst in vollreifen Weichseln unter Umständen mehr wie 2 Proc. sich finden. Rohrzucker ist in Kirschen mehrfach nachgewiesen, doch nehmen sie unter dem Steinobst insofern eine Ausnahmestellung ein, als der Rohrzucker niemals die vorwaltende Zuckerart zu sein scheint, sehr häufig in reifen Früchten auch ganz fehlt.

Johannisbeeren: Rohrzucker habe ich in Johannisbeeren niemals nachweisen können. Der Gesamtzuckergehalt bewegt sich bei ihnen zwischen 5 und 8 Proc.; zuckerreicher scheint diese Obstart nur sehr selten zu werden. Der Säuregehalt ist immer sehr hoch, selbst die im Allgemeinen säureärmeren weissen Sorten haben nur ausnahmsweise unter 1,3 Proc. Sehr säurereich ist besonders die viel angebaute grosse Kirschjohannisbeere, in der ich bei guter Reife bis 3 Proc. Säure beobachtet habe. Die schwarzen Johannisbeeren sind bisweilen etwas zuckerreicher, als oben angegeben, dafür aber auch diejenige Obstart, welche in reifem Zustande den höchsten Säuregehalt unter allen Früchten aufweist (3,6 Proc.). Ganz auffallend hoch ist bei ihnen auch der Aschengehalt (fast 1 Proc.).

Himbeeren: Sie enthalten entweder nur wenig oder gar keinen Rohrzucker. Ihr Gesamtzuckergehalt ist im Allgemeinen etwas höher als der der Johannisbeeren, steigt aber selbst in ausgesuchten Früchten kaum über 9 Proc. Der Säuregehalt bewegt sich meistens zwischen 1,4 und 1,8 Proc.

Brombeeren: Gesamtzucker 5 bis 7 Proc., Säure 1,0 bis 1,4 Proc. Rohrzucker

scheint immer nur in geringen Mengen darin vorzukommen.

Heidelbeeren: Rohrzucker habe ich in einigermaassen reifen Früchten niemals nachweisen können. Gesamtzucker wie bei Brombeeren. Säure 0,9 bis 1,2 Proc.

Stachelbeeren: Der Zuckergehalt schwankt zwischen 6 und 9 Proc., der an Säure zwischen 1,4 bis 2,0 Proc. Bezüglich des Rohrzuckers gilt das bei den Johannisbeeren und Heidelbeeren Gesagte.

Aprikosen: Die grosse Frühaprikose ist wie alle schnellreifenden Sorten geringwerthig; daraus erklärt sich vornehmlich der niedrige Zuckergehalt, zum Theil mag allerdings die übergrosse Trockenheit denselben verschuldet haben. Der Gesamtzuckergehalt von nur 6 Proc. mag der unteren Grenze ziemlich nahe kommen. Die Mehrzahl gut ausgereifter Sorten enthält 7 bis 10 Proc. Ein Zuckergehalt über 12 Proc. kommt in unserem Klima kaum vor, während er in wärmeren Ländern etwas ganz Gewöhnliches ist. Die Aprikosen enthalten, wie alle Steinobstsorten mit Ausnahme der Kirschen, in der Regel sehr grosse Mengen von Rohrzucker, meist ist dieser sogar die vorwaltende Zuckerart. Dies ergibt sich auch aus den niedrigen Zahlen über den Zuckergehalt, die bei denjenigen Analysen gefunden wurden, bei welchen auf einen Gehalt an Rohrzucker keine Rücksicht genommen wurde (in einzelnen Fällen kaum mehr wie 1 Proc.). Jene Zahlen haben daher nur für die Beurtheilung des Gehaltes an direct reducirendem Zucker noch Werth.

Pfirsiche: Auch die Pfirsiche erreichen in unserem Klima nur selten einen Zuckergehalt von 10 Proc., meist enthalten sie 7 bis 9 Proc., selbst wenn sie unter den günstigsten Bedingungen (an Mauerspaliere) gewachsen sind. Wenn auch das Aroma der Früchte sich unter diesen Verhältnissen sehr schön entwickelt, so beweist doch der Unterschied im Zuckergehalt im Vergleich zu den Producten südlicher Länder, dass es den Pfirsichen bei uns an Wärme fehlt. Bezüglich des Rohrzuckergehaltes gilt das bei den Aprikosen Gesagte.

Pflaumen: Alle Pflaumensorten sind ziemlich zuckerreich. Gut ausgereifte Früchte enthalten fast nie unter 10, meist 11 bis 12, bisweilen bis 14 Proc. Zucker. Reineclauden stehen in dieser Hinsicht stets den Mirabellen nach. Rohrzucker fand ich bisher in allen untersuchten Pflaumensorten in ziemlich grossen Mengen, oft machte er annähernd die Hälfte des Gesamtzuckers aus. Aus diesem Grunde geben alle älteren Analysen den Zuckergehalt viel zu niedrig an,

wenn auch der Fehler nicht so gross ist wie bei Aprikosen und Pfirsichen. Der Säuregehalt unterliegt grossen Schwankungen (etwa 0,5 bis 1,2 Proc.), ist aber durchweg viel niedriger als bei den meisten Beerenobstsorten. Die vorstehenden Angaben gelten auch für die verschiedenen Zwetschensorten.

Birnen: Die römische Schmalzbirne gehört zu den frühen Sorten. Daher ist der Zuckergehalt ein sehr niedriger. Die grosse Mehrzahl der Sorten hat 9 bis 11 Proc., ausnahmsweise steigt der Gehalt bis 14 Proc. Der Säuregehalt der Birnen ist allgemein gering. In vielen Sorten sinkt er bis 0,15 Proc., bisweilen auch noch tiefer. Dem grossen Durchschnitt entspricht ein Säuregehalt von 0,3 Proc., ein solcher über 0,4 Proc. ist selbst bei nur baumreifen Früchten selten. Rohrzucker kommt in den meisten Birnensorten vor, doch in erheblich geringerer Menge als in den Äpfeln. Früchte ohne Rohrzucker habe ich bei ersteren ziemlich häufig gefunden.

Äpfel: Auch die beiden untersuchten Äpfelsorten gehören zum Sommerobst. Der durchschnittliche Zuckergehalt der Äpfel beträgt 10 bis 11 Proc., doch sind höhere Zahlen keine Seltenheit. Manche Sorten, z. B. die graue Reinette, enthalten bis 17 Proc. Rohrzucker habe ich in baumreifen Äpfeln stets nachweisen können. Die Menge desselben ist bei den einzelnen Sorten sehr verschieden, auch in hohem Grade, wie übrigens wohl bei allen Früchten, abhängig von dem Reifezustande, doch macht er meist nicht mehr als die Hälfte des Gesamtzuckers aus. Die neben Rohrzucker vorhandene Zuckerart ist überwiegend Lävulose<sup>7)</sup>. An Säure sind die Äpfel durchweg reicher als die Birnen. Selbst die säureärmsten Sorten, die sogenannten Süssäpfel, enthalten kaum unter 0,3 Proc.; ein Gehalt von 0,5 bis 1 Proc. ist am gewöhnlichsten, ausnahmsweise steigt die Säure bis über 1,4 Proc.

Die übrigen, in der Tabelle niedergelegten Zahlen geben mir zu Bemerkungen keine Veranlassung.

Über den Werth des Obstes als Nahrungsmittel behalte ich mir eine besondere Mittheilung vor.

Geisenheim, chemische Versuchsstation der Kgl. Lehranstalt für Obst- und Weinbau.

<sup>7)</sup> Nähere Angaben in meiner oben erwähnten Abhandlg. über das Nachreifen.

## Das Verhalten von Coniferenhölzern zu den Halogensalz-Kupferextractionslaugen.

Von

Edmund Jensch.

Die elektrolytische Gewinnung des Kupfers nach dem Verfahren des D.R.P. 53782<sup>\*)</sup> besteht bekanntlich aus zwei völlig von einander geschiedenen Processen: der Entziehung des Kupfers aus den geschwefelten Erzen durch Behandlung mit heisser kupferchloridhaltiger Alkali- bez. Erdalkalichloridlösung unter Bildung von Kupferchlorür und der Gewinnung des Metalles aus dieser Chlorürlauge (vgl. d. Z. 1891, 160). Die Erwartungen, welche man an dieses Verfahren knüpfte, haben sich allerdings noch nicht verwirklicht, soviel Vorzüge die elektrolytische Metallgewinnung aus dem Chlorür auch zu bieten schien im Vergleich zu anderen Darstellungsweisen. Zwar ist das letzte Wort über dieses Verfahren noch nicht gesprochen, indessen ist wohl soviel klar, dass die Schwierigkeiten in der Durchführung des Verfahrens weniger auf dem elektrolytischen Gebiete liegen, als vielmehr in der noch unzweckmässigen, nur mangelhaft erprobten Apparatur des Auslaugesystems und der daher zu langsam erfolgenden Entkupferung der Erze.

Um nun die auf diesem Gebiete gesammelten Beobachtungen nicht gänzlich der Vergessenheit anheimfallen zu lassen, sollen nachfolgend einige Erfahrungen über das Verhalten der Holzgefässe zu diesen Laugen, welche der Verfasser im Betriebe zu sammeln Gelegenheit hatte, mitgetheilt werden.

Auf der Versuchsanlage in der Schwarzenberger Hütte im Erzgebirge erfolgte die Auslaugung der äusserst feingemahlenen kupferhaltigen Schwefelkiese, Kupfersteine u. s. w. (im Mittel durch Sieb No. 200 84,8 Proc., durch Sieb No. 100 96,3 Proc. Feinmehl) in vier rotirenden kegelförmigen Trommeln, von denen je zwei 0,8 cbm, die beiden andern rund 6,8 bez. 7,6 cbm Fassungsraum boten. Die mittlere und die beiden kleinen Auslaugetrommeln waren aus pitch-pine gefertigt, und da bei der Entkupferung hochgradige Chlorcalciumlösung als Trägerin des Kupferchlorids Verwendung fand, seitens des Fassfabrikanten für längere Zeit mit heisser Chlorcalciumlauge behandelt worden, um angesichts der wasserentziehenden Eigenschaft dieser Salzlösung die Gefässe in bereits betriebsfähigem Zustande anzuliefern. Abgesehen von der durch den gering bemes-

<sup>\*)</sup> S. d. Zft. 1890, 622 u. 1891, 160.