

Studien über das Reifen der Kirschfrucht, über die Producte der Gährung des Kirsch- und Johannisbeersaftes und über den Farbstoff von *Ribes nigrum* und *Ribes rubrum*.*)

Von

Wilhelm Keim.

(Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institute und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.)

Hierzu Tafel II.

Ueber die Reifungsvorgänge der Früchte, sowie über die chemische Zusammensetzung reifer Früchte liegen bereits zahlreiche Arbeiten vor. Ich komme auf die wesentlichsten Ergebnisse einiger derselben bei der Besprechung der von mir erhaltenen Resultate unten zurück und muss im übrigen hinsichtlich der früheren Publikationen auf diesem Gebiete auf die ausführliche Zusammenstellung in meiner Dissertation verweisen.

Die meisten der bisherigen Untersuchungen befassen sich fast stets mit der Bestimmung der Gesamtsäure, der Zuckermenge, des Wassers, Stickstoffs, Aschengehalts etc. und bringen diese Untersuchungen an zahlreichen Früchten zu einer vergleichenden Uebersicht zur Ausführung.

Bei der vorliegenden Arbeit, zu welcher mein hochverehrter Lehrer, Herr Hofrath Professor Dr. Hilger, mich anregte und bei der er mich mit seinen reichen Erfahrungen gütigst unterstützte, soll im Gegensatz zu den schon ausgeführten Arbeiten das Material ein eng begrenztes sein,

*) Auszug aus des Verfassers Jnauguraldissertation: Studien über die chemischen Vorgänge bei der Entwicklung und Reife der Kirschfrucht, sowie über die Producte der Gährung des Kirschsafte und Johannisbeersafte mit Einschluss des Farbstoffes von *Ribes nigrum* und *Ribes rubrum*, zur Erlangung der Doctorwürde vorgelegt der philosophischen Facultät der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen. Wiesbaden, Verlag von J. F. Bergmann, 1891.

dabei aber mehr auf die Natur der Säuren und des Zuckers eingegangen werden, um dann auch auf Grund dieser Kenntniss Gährungsversuche mit dem Saft der reifen Frucht anzustellen und die Veränderungen zu studiren, welche durch die in verschiedenster Weise angeregte Gährung hervorgerufen werden.

Aus rein praktischen Gründen wurden die Früchte von *Prunus Cerasus* und zwar die sogenannten Früh-Weichselkirschen als Versuchsmaterial in Benutzung gezogen.

Um die Veränderungen in den verschiedenen Wachstumsstadien in chemischer Beziehung festzustellen, wurde eine Versuchsweise unternommen, nach welcher die sich entwickelnden Früchte von Anfang ihrer sichtbaren Existenz bis zur völligen Reife in Zwischenräumen von 7 bis 10 Tagen einer Untersuchung unterzogen werden konnten.

Gleichzeitig fanden in den verschiedenen Stadien mikroskopische Untersuchungen statt, die sich auf alle Theile der Frucht, sowie die des Stieles erstreckten.

Die mit dem Saft der reifen Früchte ausgeführten Gährversuche wurden sowohl mit dem reinen Saft als auch mit solchem, welcher Zusätze von Hefe, Zucker, Wasser einzeln oder in passenden Combinationen erhalten hatte, zur Ausführung gebracht; es konnten auf diese Weise einige nutzbringende Beiträge auf dem Gebiete der Gährungschemie geliefert werden.

Diese letzten Versuche führte ich in ausgedehnter Weise mit dem Saft der rothen Johannisbeeren (*Ribes rubrum*) aus; gleichzeitig charakterisirte ich den rothen Farbstoff etwas näher, sowohl durch einige chemische Reactionen, als auch in optischer Hinsicht und zog in das Bereich dieser Untersuchungen auch den Saft der schwarzen Johannisbeeren (*Ribes nigrum*).

Das Material, das ich zum ersten Theil der Arbeit verwendete, stammte aus dem auf dem Rathsberg bei Erlangen gelegenen Garten des Gutsbesitzers Herrn Lieutenant Beckh, der mir in gütiger Weise einen stattlichen, sehr reich mit Früchten beladenen Baum zur Verfügung stellte, so dass es mir ermöglicht war, bei der ganzen Versuchsreihe ein Material zu erhalten, das durch sämmtliche Entwicklungsstadien hindurch unter denselben Bedingungen und gleichen Verhältnissen herangereift war.

I. Die chemischen Vorgänge bei der Entwicklung und Reife der Kirschfrucht.

A. Gang der Untersuchung über die Reife der Frucht.

Das Durchschnittsgewicht von je 10 Kirschen, der Wassergehalt, der Gehalt an Trockensubstanz, Rohr- und Invertzucker, die Gesamtacidität, sowie der Aschengehalt wurden in erster Linie berücksichtigt.

Die Trockensubstanz, sowie der Wassergehalt wurden bestimmt, indem die entstieltten Früchte in einem Wasser-Trockenkasten fünf bis sechs Stunden bis nahe zur Gewichtsconstanz getrocknet wurden.

Die Gesamtmenge der freien Säuren wurde festgestellt mit $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge unter Anwendung der Tüpfelmethode mit frisch bereitetem zuverlässigem Lakmuspapier.

Das Material bereitete ich zu dieser Bestimmung in der Weise vor, dass ich eine abgewogene Menge vorsichtig zerquetschte, bei den reifen Früchten auch die zuvor gut abgewaschenen Kerne entfernte, das Ganze auf ein bestimmtes Volumen auffüllte und einen aliquoten Theil titrirte.

Die Berechnung führte ich auf Aepfelsäure aus, da diese unzweifelhaft in vorherrschender Menge vorhanden war.

Zur Zuckerbestimmung wurde eine abgewogene Menge in ähnlicher Weise wie oben behandelt, dann aber sogleich mit frisch gefälltem, kohlensaurem Kalk zur Neutralisation der freien Säuren, um eine etwaige Inversion zu verhüten, versetzt und auf ein bestimmtes Volumen gebracht.

Nach öfterem Umschütteln wurde filtrirt, ein bestimmter Theil des Filtrats stark eingeeengt und mit 70—80 procentigem Alkohol wiederholt ausgezogen. Die vereinigten Auszüge wurden durch Abdampfen vom Alkohol befreit, mit Wasser aufgenommen und auf das Volumen des entnommenen Theils der Lösung aufgefüllt.

Eine Entfärbung mit Thierkohle war nur in den späteren Perioden nothwendig, obgleich die Resultate durch den Farbstoff nur wenig oder gar nicht beeinflusst wurden.

Die so hergestellte Lösung benutzte ich zum Theil direct zur Glykosenbestimmung nach Allihn, während ich einen anderen Theil erst nach der Inversion auf gleiche Weise untersuchte.

Um auch in den verschiedenen Entwicklungsstadien eine Kenntniss der vorhandenen Zuckerarten zu erhalten, verwandte ich zur Isolirung derselben jeweilig grössere Mengen des Materials und verarbeitete dies nach folgendem Verfahren:

Die zerquetschten im reifen Stadium auch von ihren Kernen befreiten Früchte erwärmte ich, nachdem die Säuren durch frisch gefällten kohlensauren Kalk neutralisirt waren, wiederholt mit passenden Mengen Wasser, um dann schliesslich noch schwach auszupressen.

Die Auszüge wurden mit Bleiacetat gefällt, durch Schwefelwasserstoff entbleit, mit Thierkohle möglichst entfärbt und endlich im Vacuum so weit wie möglich zur Trockne gebracht und nun mit absolutem Methylalkohol ausgezogen.

Durch dieses Verfahren geht fast ausschliesslich nur die anwesende Dextrose in Lösung, während Lävulose und Inosit, welch' letzterer noch berücksichtigt werden muss, zurückbleiben.

Den klaren Auszug liess ich verdunsten, überliess ihn im Exsiccator der Krystallisation und krystallisirte aus absolutem Methylalkohol um.

Die erhaltenen Krystallmassen wurden zur Identificirung der Dextrose auf ihren Reductionswerth untersucht, sowie durch die Bestimmung des Schmelzpunktes der Glykosazon-Verbindung näher charakterisirt. Ausserdem wurde die rechtsdrehende Wirkung auf polarisirtes Licht festgestellt und bestimmt.

Durch den Beweis der Anwesenheit von Dextrose ist natürlich derjenige der Lävulose erbracht, da beide nur zusammen als Invertzucker vorkommen.

An eine Isolirung eventuell vorhandenen Rohrzuckers konnte nicht gedacht werden, da dieser, wie aus der quantitativen Bestimmung hervorgeht, in zu geringer Menge vorhanden war.

Die in Methylalkohol unlöslichen Theile brachte ich nach Entfernung des noch anhaftenden Methylalkohols mit Wasser in Lösung und behandelte das klare Filtrat mit basisch essigsaurem Bleioxyd.

Der entstandene Niederschlag wurde nach 12 stündigem Stehen gesammelt, gewaschen, in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

Das klare, von Schwefelwasserstoff befreite, auf einen kleinen Rest eingeengte Filtrat versetzte ich mit dem dreifachen Volumen Alkohol und überschichtete in einem geeigneten Cylinder den Alkohol vorsichtig mit Aether.

Die ausgeschiedenen krystallinischen Massen gaben die Inosit-Reactionen.

Es wurden weiter in allen Wachstumsstadien die freien Säuren identificirt und zwar — nach einer vorläufig nur allgemeinen Orientirung,

welche Säuren anwesend seien — eine Isolirung dieser zur Ausführung gebracht.

Der Weg, den ich zu diesem Zwecke einschlug, war folgender:

Um die Säuren zunächst möglichst von den sie im Saft begleitenden Substanzen zu befreien, versetzte ich den ersteren mit frisch gefälltem kohlensaurem Kalk in nicht zu grossem Ueberschuss, engte das Ganze stark ein und fügte ein gleiches Volumen Alkohol hinzu, wodurch eine ziemlich vollständige Abscheidung der pflanzensauren Kalksalze erfolgte.

Den von der Flüssigkeit getrennten Niederschlag behandelte ich zu wiederholten Malen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron bei Siedhitze, wodurch ich nun die Säuren an Natron gebunden in Lösung erhielt.

Weinsäure und Oxalsäure waren nicht zu berücksichtigen, erstere konnte nur in den späteren Stadien in sehr geringen Mengen nachgewiesen werden.

Dagegen handelte es sich um eine Trennung von Aepfelsäure, Citronensäure und Bernsteinsäure.

Die durch Essigsäure neutralisirte Lösung wurde, um Aepfelsäure und Bernsteinsäure in Lösung zu halten, mit Ammoniumacetat versetzt und darauf mit Calciumacetat bei Siedhitze behandelt.

Der entstandene Niederschlag wurde filtrirt und unter Zuhülfenahme von Essigsäure gelöst, mit Bleiacetat gefällt, filtrirt, gewaschen, in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

Das Filtrat wurde verdunstet, mit 90procentigem Alkohol ausgezogen und die Lösung abermals zur Trockne gebracht.

Mit der auf diese Weise isolirten Citronensäure konnten die charakteristischen Reactionen ausgeführt werden.

Die von dem citronensauren Calcium getrennte Flüssigkeit wurde zur Scheidung von Aepfelsäure und Bernsteinsäure auf einen kleinen Rest eingeengt und mit Bleiacetat gefällt. Durch das schon vorher zugesetzte Ammoniumacetat blieb das gebildete Bleisuccinat in Lösung, während Bleimallat auf Hinzufügen des doppelten Volumens Alkohol völlig zur Abscheidung gebracht ward.

Der durch eine Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Wasser ausgewaschene Niederschlag wurde in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

Das Filtrat wurde auf einen kleinen Rest eingeengt, mit Alkohol aufgenommen, verdunstet und unter der Luftpumpe zur Trockne gebracht.

Mit dieser so hergestellten freien Aepfelsäure konnte ausser den üblichen Blei-, Silber- und Calciumreactionen die Ueberführung in die gut krystallisierende schwerlösliche Fumarsäure bewerkstelligt werden.

Das Filtrat, in dem sich das Bleisuccinat in Lösung befand, wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt und nach Zusatz von Salzsäure auf dem Wasserbade eingeeengt, um möglichst die Essigsäure zu entfernen; hierauf mit Ammoniak genau neutralisirt und mit neutraler Eisenchloridlösung gefällt. Nach 12stündigem Stehen wurde filtrirt, mit Schwefelsäure gelöst und mit Aether ausgeschüttelt. Die eingedampften Auszüge liessen die freie Säure zurück.

Diese zeigte unter dem Mikroskop deutlich monokline Prismen. Beim Erhitzen im Platinlöffelchen schmolzen die Krystalle, um dann unter Entwicklung der charakteristischen stechend riechenden Dämpfe sich zu verflüchtigen.

Um eventuell vorhandene flüchtige Säuren zu erkennen, unterwarf ich eine passende Menge des frischen Saftes der Destillation zunächst ohne Zusatz, später mit verdünnter Schwefelsäure zusammen. In beiden Fällen destillirte eine deutlich saure Flüssigkeit über, welche salpetersaures Silberoxyd reducirte und, mit Alkali zur Trockne gebracht, beim Erhitzen mit Arsentrioxyd einen deutlichen Kakodylgeruch entwickelte.

Ameisensäure und Essigsäure werden als vorhanden anzunehmen sein.

Bei einer Destillation im Kohlensäurestrom gewann ich gleichfalls ein saures Destillat, welches ebenfalls auf Silbernitratlösung reagierte; eine Reaction auf aldehydartige Körper war nicht zu erhalten.

Hier muss ich jedoch erwähnen, dass ich bei dem mit dem Johannisbeersaft ausgeführten Verfahren ein Destillat erhielt, das neben saurer Reaction auch die für Aldehyde charakteristische Fuchsinreaction gab.

In verschiedenen Stadien des Wachsthum's der Früchte wurden auch die Blätter einer Untersuchung auf Zucker unterworfen und zwar verfuhr ich hierbei in einer unten näher beschriebenen Weise. Es trat hierbei die interessante Thatsache hervor, dass erst nach der Inversion eine Reaction auf Fehling'sche Lösung eintrat.

Zur quantitativen Bestimmung wurden 50 g fein zerschnittene Blätter wiederholt mit 60procentigem Weingeist ausgekocht, die erhaltenen Lösungen im Wasserbade beinahe zur Trockne gebracht, mit Wasser aufgenommen, mit Bleiessig behandelt, dieser wieder mit kohlensaurem

Natron entfernt und endlich das Filtrat annähernd mit Salzsäure neutralisirt und auf ein Volumen von 250 cc aufgefüllt.

Diese Lösungen konnten dann nach der Inversion, da vorher keine Reaction eintrat, der quantitativen Zuckerbestimmung nach Allihn unterworfen werden.

Bei der Aschenbestimmung wurde in der Weise verfahren, dass eine gewogene Anzahl Früchte, meist die, welche schon zur Trockensubstanzbestimmung benutzt waren, sehr langsam über einer kleinen Flamme zur Verkohlung gebracht und später etwas stärker der Glühhitze ausgesetzt wurden. Hierauf folgte ein Ausziehen der Asche mit Wasser und abermaliges starkes Glühen der ungelöst gebliebenen Theile unter zeitweiligem Zusatz von wenig kohlensaurem Ammonium bis die Kohle vollständig verbrannt war. Nach Vereinigung beider Theile war eine kohlenfreie Asche erzielt worden.

Zur quantitativen Analyse der Asche wurden grössere Mengen in der angedeuteten Weise behandelt, und nach den Angaben von Bunsen*) in Wasser suspendirt, mit Kohlensäure gesättigt, dann zur Trockne gebracht und einige Zeit der Temperatur von 160° ausgesetzt, um gebildete Bicarbonate wieder zu zerstören.

Nachdem das Gewicht festgestellt und der in Salzsäure nicht gelöste Theil in Abzug gebracht war, wurde sie in folgender Weise weiter als »Reinasche« behandelt, wobei das Bunsen'sche Verfahren in Bezug auf den in Salzsäure löslichen Theil verlassen wurde, um die vereinfachte Methode nach Professor Dr. Hilger anzuwenden.

a) Analyse des in Wasser löslichen Theils.

Schwefelsäure, Chlor etc. wurden in der gewöhnlichen Weise bestimmt, die Phosphorsäure nach einem von Wagner**) mitgetheilten Verfahren und die Summe der Alkalien nach Entfernung der Phosphorsäure durch Baryumhydroxyd, worauf das Kalium als Platindoppelsalz ausgeschieden und das Natrium aus der Differenz bestimmt wurde.

Die Kohlensäure wurde nach Bunsen aus der zur Neutralisation der gefundenen Basen fehlenden Säuremenge durch Berechnung gefunden.

*) Bunsen, Anleitung zur Analyse der Aschen und Mineralwasser.

**) Diese Zeitschrift 21, 289.

b) Analyse des in Salzsäure löslichen Theils.

Dieselbe basirt im wesentlichen auf der verschiedenen Löslichkeit der Phosphate in verdünnter Essigsäure.

Der durch Wasser ungelöst gebliebene Theil wurde mit Salzsäure behandelt und nach Abscheidung der Kieselsäure mit Ammoniak in nicht zu grossem Ueberschuss versetzt, wodurch die Phosphate des Calciums, Magnesiums, Eisens und Aluminiums gefällt werden, während im Filtrat das ursprünglich als Carbonat vorhandene Calcium und Magnesium gelöst bleiben. Diese letzteren waren in der Frucht an Pflanzensäuren gebunden.

Die gefällten Phosphate wurden nun auf dem Filter mit warmer verdünnter Essigsäure behandelt, wodurch Calcium- und Magnesiumphosphat in Lösung gehen, während die übrigen Verbindungen der Phosphorsäure ungelöst zurückbleiben.

Dieser Theil der Analyse zerfällt daher in drei getrennte Untersuchungen; (vergl. Tabellen.)

Neben diesen chemischen Untersuchungen führte ich in den einzelnen Wachstumsperioden mikroskopische Prüfungen der Früchte und Fruchtsiele aus, wodurch ich speciell das Auftreten der Stärke in den einzelnen Theilen zu erkennen bezweckte.

Ich komme hierauf im Kapitel »Rückblick« zurück.

B. Resultate der Untersuchung der Kirschfrucht.

I. Sammlung vom 15. Mai 1890.

Die Früchte hatten ungefähr die Grösse einer Erbse mit einem Durchschnittsgewicht von 6,375 g für 10 Stück.

Die procentische Zusammensetzung vergl. Tabelle I.

Von Säuren waren anwesend:

Äpfelsäure, Citronensäure und Bernsteinsäure; erstere in vorherrschender Menge; Spuren von Ameisen- und Essigsäure.

Mikroskopischer Befund: Im inneren Fruchtfleisch war keine Stärke nachweisbar, in den äusseren grünen chlorophyllhaltigen Schichten selbstverständlich. Auf dem Längsschnitt des Stieles waren dagegen in den drei bis vierreihigen parenchymatischen Zellschichten, welche die den Stiel durchsetzenden Gefässbündel nach aussen abgrenzen, ebenso in der einreihigen Zellschicht, welche die Gefässbündel von dem Mark

trennt, deutlich kleine Stärkekörner, allerdings in geringer Menge, zu erkennen. Im Fruchtfleisch sowohl, wie im Stiel waren zahlreiche Calcium-oxalatdrusen vorhanden.

II. Sammlung vom 21. Mai 1890.

An Grösse und Umfang hatten die Früchte nur wenig zugenommen, dagegen war eine deutliche Kernbildung zu bemerken, indem das Endocarpium, welches bei der vorhergehenden Sammlung sich nur wenig von dem Mesocarpium makroskopisch unterschied, jetzt schon eine Holzbeschaffenheit angenommen hatte.

Das Durchschnittsgewicht betrug 8,259 g für 10 Früchte.

Die procentige Zusammensetzung vergl. Tabelle I.

An Säuren wurden nachgewiesen:

Äpfelsäure, Citronensäure, sowie Bernsteinsäure. Erstere in überwiegender Menge. Spuren von Ameisen- und Essigsäure.

An Zuckerarten wurden gefunden: Dextrose, Lävulose, Inosit.

Für die isolirte Dextrose fand ich einen Reductionswerth für Kupfer bei Anwendung von 0,125 Substanz von 0,241. Die Glykosazonverbindung hatte nahe bei 204° ihren Schmelzpunkt. Das polarisirte Licht wurde durch eine 1procentige Lösung im 200 mm-Rohr um 1,01° (Wild) nach rechts abgelenkt.

Aschenanalyse vergl. Tabelle II.

Mikroskopischer Befund: Das Resultat ist dem bei Sammlung 1 gefundenen ganz gleich.

III. Sammlung vom 28. Mai 1890.

An Umfang hatten die Früchte zugenommen, ihre Farbe war noch grün, hier und da schwache Färbungen, Kernbildung deutlich.

Das Durchschnittsgewicht von 10 Früchten betrug 13,21 g.

In Betreff der übrigen Bestimmungen vergl. Tabelle I.

An Säuren wurden nachgewiesen:

Äpfelsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure, erstere wieder vorherrschend. Spuren von Ameisen- und Essigsäure.

An Glykosen: Dextrose und Lävulose, sowie Inosit.

Der Reductionswerth der isolirten Dextrose betrug für 0,125 = 0,240 Cu. Der Schmelzpunkt der Glykosazonverbindung lag nahe bei 204°. Das polarisirte Licht wurde durch eine 1procentige Lösung im

200 mm-Rohr um $0,99^{\circ}$ (Wild) rechts abgelenkt, also sehr nahe kommend der Drehung für reine Dextrose.

Aschenanalyse vergl. Tabelle III.

Mikroskopischer Befund: Die Ansammlung der Stärke hatte eine Zunahme erfahren.

IV. Sammlung vom 10. Juni 1890.

Die Früchte hatten starke Färbung angenommen, sie waren annähernd reif.

Das Durchschnittsgewicht von 10 Stück betrug 30,8 g.

Die übrigen Bestimmungen vergl. Tabelle I.

Von Säuren waren anwesend: Aepfelsäure, sowie Citronensäure; Bernsteinsäure war nicht mehr nachzuweisen. Spuren Ameisensäure und Essigsäure.

Mikroskopischer Befund: Die Stärke hatte in den Stielen bedeutend zugenommen, in den Früchten war solche nicht zu entdecken.

V. Sammlung vom 19. Juni 1890.

Die Früchte befanden sich im völligem Reifestadium. Das Durchschnittsgewicht für 10 Stück betrug 37,19 g.

Die procentische Zusammensetzung zeigt Tabelle I.

Von Säuren wurden nachgewiesen: Aepfelsäure, Citronensäure, sowie Spuren Ameisensäure, Essigsäure.

An Glykosen: Dextrose und Lävulose. Schwache Reactionen auf Inosit traten ebenfalls ein.

Für die Dextrose wurden annähernd dieselben Werthe, wie früher angegeben, gefunden.

Aschenanalyse vergl. Tabelle IV.

Mikroskopischer Befund: In der Frucht war keine Stärke zu entdecken, einige Drusen von oxalsaurem Kalk waren sichtbar.

Im Fruchtsiel dagegen waren im Vergleich zu den Beobachtungen in den früheren Wachstumsstadien grosse Anhäufungen von Stärke an denselben Ablagerungsorten zu constatiren.

C. Rückblick.

Siehe Uebersichtstabelle der gefundenen Resultate. (Tabelle I).

Im Anfang der Entwicklung sehen wir constant den Wassergehalt der Früchte sinken und Trockensubstanz sich vermehren, wie das An-

steigen der letzteren von 11,12 g auf 17,87 g zeigt, hier beginnt aber plötzlich ein enormes Wachsthum der Früchte, es steigt das Durchschnittsgewicht für 10 Stück von 13,21 auf 30,80, also eine Gewichtsvermehrung von 17,59 g, welche der Hauptsache nach durch eine erneute vermehrte Wasserzufuhr und grosse Production von Zucker — nahezu 5% — hervorgerufen wird. Im letzten Stadium ist wieder ein Sinken des Wassergehaltes zu constatiren.

Der Säuregehalt nimmt in progressivem Maasse zu, in den letzten Entwicklungsstadien etwas langsamer. Es ist also wohl kaum anzunehmen, dass auf Kosten der Säuren sich Zucker bilde, wie von einigen Forschern die Ansicht ausgesprochen wird.

Die stetige langsame Zunahme des Säuregehaltes entspricht der von Beyer*) ausgeführten Untersuchung an Stachelbeeren, wie auch den erhaltenen Resultaten Berards**), während Neubauer***) auf Grund seiner Forschungen eine Abnahme des Säuregehaltes beim Reifen der Weintrauben constatirt. Die Thatsache, dass die Früchte trotz Zunahme der freien Säuren beim Reifen nicht mehr in dem Grade für unseren Geschmack sauer erscheinen, wie anfangs, ist wohl lediglich der Ansicht Berards gemäss der Vermehrung des Zuckers zuzuschreiben, durch welchen die Säuren verdeckt werden.

Sehr interessant ist die Thatsache, dass in den ersten Stadien der Entwicklung Bernsteinsäure nachgewiesen wurde. Durch den Beweis der Anwesenheit dieser Säure lässt sich wohl die Ansicht aussprechen, dass die beim Reifezustand vorhandenen Säuren sich im Laufe der Entwicklung synthetisch aus Oxalsäure und Bernsteinsäure aufgebaut haben.

Das spätere Verschwinden der Bernsteinsäure beim Wachsthum der Früchte ist ausserordentlich unterstützend für die ausgesprochene Ansicht. Die Nachweisung der Bernsteinsäure im Saft unreifer Trauben wurde ebenfalls geführt durch W. Brunner und R. Brandenburg†). Von Goldschmidt††) wurden in Excretbehältern von Maulbeerbäumen grosse Mengen Calciumsuccinat erkannt.

Bemerkenswerth ist die Art der Entwicklung des Zuckers. In den ersten Anfängen sehen wir nur eine geringe procentische Zunahme, aber

*) Landw. Versuchsstationen 1865, S. 355.

**) Annales de Chim. et de Pharm. XVI.

***) Versuchsstationen 1869, S. 416.

†) Zeitschrift für Chemie u. Pharmacie 1864.

††) Monatshefte für Chemie 3, 136.

mit dem Stadium der plötzlichen Volumvergrößerung der Frucht beginnt ein Ansteigen des Zuckergehalts von 4,42 auf 10,29.

In diesen Stadien der grossen Zuckervermehrung ergaben die Untersuchungen der Blätter ebenfalls einen Zuckergehalt und zwar steigend mit der Zunahme in den Früchten und abnehmend im Reifezustand derselben, ein Ergebniss, das auch schon bei der Untersuchung der Blätter der Weinrebe von Neubauer*) sowie von A. Hilger**) erhalten wurde.

Eine wichtige Thatsache ist es, dass in diesem Material der Zucker nur als Rohrzucker erkannt wurde, also an dem Orte seiner Entstehung, an welchem keine Säuren anwesend sind und folglich eine Invertirung nicht stattfinden kann, erscheint er uns in dieser Form, so dass wir berechtigt sind, die Rohrzuckerform als die erst entstandene ansehen zu dürfen. Eine weitere Unterstützung dieser Ansicht bietet das wechselnde Auftreten von Rohrzucker in der Frucht selbst. Es ist hier besonders der Umstand hervorzuheben, dass Rohrzucker in den ersten Stadien gefunden wurde, als die Säuremenge noch sehr gering war; im weiteren Verlauf der langsamen Zuckervermehrung war solcher nicht mehr nachzuweisen. Anders dagegen während des starken Ansteigens des Zuckergehalts von 4,42 auf 10,29, hier konnte wieder solcher nachgewiesen werden.

Durch die periodischen Untersuchungen, die ich mit dem Mikroskop ausführte, gelangte ich zu dem bemerkenswerthen Resultat, dass in allen Stadien eine rege Wanderung der Stärke in den Fruchtstielen zu beobachten ist, und zwar liessen sich in unverkennbarer Weise kleine Stärkekörner in den die Gefässbündel umschliessenden Zellreihen nachweisen, ausser ihnen fanden sich noch zahlreiche Drusen von oxalsauerm Kalk vor.

Die Menge der abgelagerten Stärke war in den unreifen Stadien eine geringe, im Reifezustand dagegen eine ziemlich bedeutende.

Fremy***) constatirte bei der Untersuchung von Aepfeln ebenfalls eine Stärke-Ansammlung.

Famintzin†) fand desgleichen Stärke in den Stielen der Weintrauben, er beobachtete jedoch eine Abnahme derselben der Menge nach

*) Landwirthsch. Versuchsstationen 1873, S. 427.

**) Landwirthsch. Versuchsstationen 1874, S. 245.

***) Annal. de Chim. et de Physique 3. sér. T. 24.

†) Annalen der Oenologie 1872, S. 242.

beim Reifen der Früchte, während ich bei der Kirschfrucht entschieden das Gegentheil, eine Zunahme in diesem Stadium, feststellen konnte.

Eine Erklärung für diese Thatsache wäre vielleicht darin gefunden, dass die in Wanderung begriffene Stärke durch die übergrosse Anfüllung der Fruchtzellen mit Zucker etc. im Stiele wieder rückgebildet wird und als Stärke sich niederschlägt, während in den Wachstumsperioden die Bedingungen für diese Stärkeablagerung nicht in dem Maasse vorhanden sind, in Folge dessen eine nur spärliche Menge zu beobachten ist.

Aus den Aschenanalysen, welche bei der 2., 3. und 5. Sammlung vorgenommen wurden und deren Ergebnisse in den Tabellen II, III und IV des näheren angegeben sind, können wir ein stetiges Wachsen der in Wasser löslichen Bestandtheile und somit also eine Zunahme aller in Wasser löslichen Salze constatiren, insbesondere ist es das Kalium, das eine grössere Zunahme erfährt, auch die Phosphorsäure, an Alkali gebunden, zeigt ein procentisches Ansteigen in den reiferen Stadien. In den in Wasser unlöslichen Theilen ist es der Kalk, der gemeinsam mit Magnesia in der grünen Frucht an Pflanzensäuren gebunden war, welcher eine Verschiebung in seinen Mengenverhältnissen erfährt, indem eine Zunahme in der Mitte der Entwicklung festzustellen ist, während im Reifestadium die Mengen procentisch abnehmen. Diese Thatsachen stimmen mit den gefundenen Resultaten der vorhandenen Säuremengen überein, da deren Zunahme im Anfang eine grosse ist, und in Folge dessen sich auch die betreffenden Salzmengen vermehren müssen, während in den letzten Stadien die Säurevermehrung eine nur unbedeutende ist und durch die gleichzeitig zunehmende Volumenvergrösserung die Menge der pflanzensauren Salze nothwendig abnehmen muss.

Die Eisenphosphate vermehren sich mit der Reife der Frucht. Diejenigen des Calciums und Magnesiums gehen dagegen in ihrem Procentgehalt etwas herunter.

II. Die Producte der Gährung des Kirsch- und rothen Johannisbeersaftes.

Die Bedeutung des näheren Studiums der Producte, welche bei der alkoholischen Gährung der Fruchtsäfte gebildet werden, steht ausser allem Zweifel.

Insbesondere ist es für das Gebiet der Gährungschemie von Werth, derartige Untersuchungen zu unternehmen, um auf diesem schwierigen

Gebiete weitere Stützpunkte zu schaffen und Kenntniss davon zu erlangen, in welcher Weise die Gährung die in den Säften vorhandenen Körper verändert, beziehungsweise deren Mengenverhältnisse verschiebt etc.

Das Material, welches ich verwandte, war Kirsch- und Johannisbeersaft. Ersteren lieferte mir dieselbe Kirschenqualität, die ich auch zur vorhergehenden Arbeit zur Verwendung brachte, während ich den Johannisbeersaft aus prächtigen Beeren, die mir in freundlicher Weise durch die Obstkelterei des Herrn Dr. O. Krafft in Schierstein a./Rh. überlassen wurden, herstellte.

Nachdem ich mit dem frischen Saft die Bestimmung des specifischen Gewichts, des Extractgehaltes, der Asche und der Gesamtsäure ausgeführt hatte, diente derselbe nun zu folgenden Versuchen:

Kirschsaft I.

- 1) 1 Liter Saft wurde in einem sterilisirten Kolben ohne Zusätze bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, in derselben Weise
- 2) 1 Liter Saft mit 30 *g* gut ausgewaschener Bierhefe vermischt,
- 3) 1 Liter Saft, welcher mit Hülfe von Rohrzucker in seinem Gehalt an Zucker auf 20 % gebracht war.

Kirschsaft II.

- 1) 1 Liter Saft wurde mit dem dazu gehörigen Fruchtfleisch aber ohne Kerne in einem sterilisirten, mit Watte verstopften Kolben sich überlassen, ebenso
- 2) 1 Liter Saft mit 30 *g* Bierhefe gemischt,
- 3) 1 Liter Saft, welcher mit Rohrzucker auf einen Zuckergehalt von 20 % gebracht und mit 30 *g* Hefe versetzt war.

Rother Johannisbeersaft.

- 1) 1 Liter wurde mit den zugehörigen Schalen ohne Zusätze sich selbst überlassen, ebenso
- 2) 1 Liter reiner Saft ohne Schalen und Zusätze,
- 3) 1 Liter Saft, dessen Zuckergehalt auf 20 % erhöht war,
- 4) 1 Liter Saft, welcher mit 30 *g* Hefe versetzt war,
- 5) 1 Liter Saft, welcher mit 500 *g* Wasser verdünnt und auf einen Zuckergehalt von 20 % gebracht war,

- 6) Dieselbe Mischung wie No. 5 mit 45 g Hefe versetzt,
- 7) 1 Liter Saft, welcher mit kohlensaurem Kali auf zwei Drittel der Gesamtsäure abgestumpft, auf 20 % Zuckergehalt gebracht und mit 30 g Hefe versetzt war.

Die Gährung verlief ausserordentlich verschieden.

Bei den mit Hefe versetzten Säften war dieselbe am raschesten beendigt, indem nach 2—3 Tagen schon die Kohlensäureentwicklung aufhörte.

Die sämmtlichen anderen Säfte waren in den sterilisirten, mit Watte verstopften Kolben selbst im constanten Wasserbad bei 25—30° nicht, oder sehr unmerklich zur Gährung zu bringen.

Nach Entfernung des Wattedropfens verlief der Process bei den gezuckerten Säften in 4—5 Tagen, während diejenigen ohne Zusätze sehr langsam und wenig heftig vergohren, sie brauchten etwa 5 bis 7 Tage.

Nach Beendigung der Gährung wurden die Säfte am Rückflusskühler bis zum mehrmaligen Aufkochen erhitzt, nach dem Erkalten in Flaschen gefüllt und gut verstopft in liegender Stellung dem Keller übergeben.

Nach 3 Monaten wurden nun die so hergestellten Weine untersucht und zwar auf:

- 1) specifisches Gewicht,
- 2) Extractgehalt,
- 3) Mineralbestandtheile,
- 4) fixe Säuren,
- 5) flüchtige Säuren,
- 6) Glyceringehalt,
- 7) Alkoholgehalt,
- 8) Einwirkung auf das polarisirte Licht,
- 9) Zuckergehalt,
- 10) Phosphorsäuregehalt.

Bei diesen Untersuchungen wurden die Methoden zur Anwendung gebracht, welche in den Reichsvereinbarungen für die Weinanalyse zum Ausdruck gebracht wurden.

Die beigegebenen Tabellen V und VI liefern ein übersichtliches Bild der erhaltenen Resultate.

Das specifische Gewicht, der Extractgehalt, sowie die Mineralbestandtheile wurden den obwaltenden Verhältnissen entsprechend, d. h.

also durch den schwächeren, beziehungsweise grösseren Alkoholgehalt, sowie durch das Auftreten von unvergohrenem Zucker in natürlicher Weise beeinflusst.

Sehr auffallend ist die Thatsache, in welcher eigenthümlicher Weise die fixen Säuren in ihrer Menge durch den Gährungsprocess herabgesetzt werden. Aus der Tabelle ersehen wir, dass speciell bei den mit Hefe versetzten Säften die Säuremenge am meisten vermindert ist und am wenigsten bei solchen ohne Zusätze, so dass wir für die Kirschsaftgährung die Behauptung aufstellen können: Je lebhafter die Gährung von statten geht, desto mehr wird die vorhandene Säuremenge herabgesetzt.

Die Menge der flüchtigen Säuren scheint lediglich von der Gährungsdauer, beziehungsweise von der Länge der Lufteinwirkung auf den Saft abhängig zu sein.

Ueber die Bedingungen, welche den Glyceringehalt bestimmen, lassen sich absolut keine näheren Schlüsse aus den Resultaten ziehen; auffallend ist in jedem Falle der Umstand, dass ein 20 % Zucker enthaltender Saft eine nur wenig grössere Menge Glycerin zeigt, als der 12 % Zucker enthaltende.

Wenn man, wie es als Regel angenommen wird, 5 % des Zuckers als Material zur Bildung von Glycerin, Bernsteinsäure etc. ansieht, so müsste doch der Glyceringehalt bei dem mit 20 % Zucker zur Vergährung gebrachten Saft beinahe die doppelte Menge betragen.

Bei den Gährungsproducten des Johannisbeersaftes ist diese eigenthümliche Erscheinung noch mehr in's Auge fallend.

Der Alkoholgehalt wird offenbar nicht durch die verschiedenen Gährungsverhältnisse beeinträchtigt, höchstens in der Weise, dass die vorhandenen Zuckermengen nicht zur vollständigen Zersetzung gelangen und demzufolge die Alkoholmenge eine geringere wird, wie dies bei den ohne Zusätze zur Gährung gelangten Säften stattfand.

Der Zucker, welcher nicht zur Vergährung kam, erwies sich als linksdrehender Invertzucker ohne Rohrzucker. Dieser Umstand ist aber eventuell dadurch zu erklären, dass die vergohrenen Säfte vor ihrer Lagerung am Rückflusskühler aufgeköcht wurden, wodurch auf alle Fälle die kleinen, eventuell noch vorhandenen Rohrzuckermengen invertirt wurden.

Die Phosphorsäuremengen werden, wie die Mineralbestandtheile überhaupt, durch das Steigen des Alkoholgehalts beeinträchtigt, während Hefezusatz die Menge in unverkennbarer Weise vermehrt.

Die Anwesenheit der Fruchtschalen bei der Gährung hatte einen ähnlichen Einfluss auf den Phosphorsäuregehalt.

Bei der Gährung des Johannisbeersaftes gelten die Beobachtungen ganz in derselben Weise, wie die Tabelle über diese Untersuchungen zeigt; nur in dem Verhalten der fixen Säuren ist ein erheblicher Unterschied zu constatiren; während die Mengen derselben in der lebhaften Kirschsaftegährung erheblich abnehmen, ist hier nur ein kleiner Rückgang festzustellen. Eine Erklärung für diese Thatsache ist wohl lediglich in der Art der Zusammensetzung der vorhandenen Fruchtsäuren zu suchen.

Während in der Kirschfrucht vorwaltend Aepfelsäure zugegen ist, hat man bei den Johannisbeeren Citronensäure als überwiegend vorhanden zu betrachten.

Die erstgenannte Säure scheint offenbar leichter einer Zersetzung anheimzufallen, während die Citronensäure den Gährungseinflüssen als widerstandsfähiger entgegenzutreten scheint.

Die Glycerinbildung ist hier, worauf ich schon oben hingewiesen habe, eine ganz auffallende. Der reine Saft mit 5,2 % Zucker lieferte mit oder ohne Hefezusatz 0,379 beziehungsweise 0,349 g Glycerin, der 20 % Zucker haltende Saft zeigt dagegen nur ein Steigen auf 0,6005, während wir doch etwa einen Gehalt von 1,2—1,4 % analog der Glycerinbildung im reinen Saft bei der Vergährung erwarten müssten.

III. Charakteristisches Verhalten der Fruchtsäfte von *Ribes rubrum* und *nigrum* in chemischer und optischer Hinsicht.

Wie aus der unten folgenden Tabelle VII hervorgeht, liess ich auf den frischen, klaren Saft der oben genannten Früchte die verschiedensten Reagentien einwirken und erzielte mit sämmtlichen mehr oder minder gleiche Reactionen oder wenigstens solche, welche darauf hindeuten, dass die den Säften eigenthümlichen Farbstoffe in naher Beziehung zu einander stehen. Zum Vergleich mit den Reactionen anderer Pflanzenfarbstoffe habe ich diejenigen von Heidelbeer-, Kirsch-, Malven- und Phytolaccasaft eingereiht. *)

*) Die Reactionen der vier letztgenannten Pflanzenfarbstoffe sind aus „Hilger, Mittheilungen a. d. pharm. Inst. und Labor. f. angew. Chemie, Erlangen“ entnommen.

Sehr auffallend trat diese Erscheinung in dem optischen Verhalten der Säfte uns entgegen.

Zu diesen spectroscopischen Untersuchungen diente ein Kirchhoff'scher Spectralapparat mit Millimeterscala und als Lichtquelle eine Gaslampe.

Die Untersuchungsobjecte befanden sich in geeigneten Glaströgen, deren Raum eine Dicke von 4 mm besass.

Um sowohl Maximal- als Minimalabsorption beobachten zu können, wurde der Saft in ursprünglicher Form sowohl als auch in concentrirtem und verdünntem Zustand untersucht und dabei der Einfluss des Zusatzes von Salzsäure, beziehungsweise Ammoniak constatirt.

Um einen directen Vergleich zu erzielen, stellte ich die Farbenintensität der Säfte mit Hilfe des Wolff'schen Colorimeters ein, und zwar benutzte ich als Einstellungslösung eine 30 procentige Kobaltnitratlösung. Der rothe Saft bedurfte hierbei einer Concentration, während der schwarze Saft mit Wasser eine Verdünnung benöthigte.

Ein Vergleich lässt sich durch folgende Verhältnisse feststellen:

$$\begin{array}{rcl} 100 \text{ cc schwarzer Saft} & = & 250 \text{ cc Kobaltnitratlösung.} \\ 100 \text{ cc rother Saft} & = & 28 \text{ cc} > \end{array}$$

Ersterer stellt also hiernach beinahe die 10fache Concentration des zweiten rothen Saftes dar.

In den Spectren sehen wir auch in der That derartige Beziehungen zwischen beiden obwalten. Hier verweise ich auf Tafel II.

Die Stärke der Absorption ist durch die Ordinate, die Ausdehnung der Absorptionsbänder durch die Abscisse angegeben.

Wir finden bei den eingestellten Säften beinahe vollständig gleiche Absorption, während die Zusätze von Ammoniak und Salzsäure bei allen beiden analoges Eindringen der Absorption nach dem Roth des Spectrums bewirken.

Auch hier habe ich zur vergleichenden Uebersicht die schon genannten Säfte von Heidelbeeren, Kirschen, Malven und Phytolacca herangezogen und deren Einwirkung auf's Spectrum, welche ebenfalls in der genannten Arbeit festgestellt wurde, graphisch auf Tafel II aufgenommen und verweise ich des Näheren auf diese Arbeit.

Beim Vergleich der Absorptionsbänder mit denen von Rothweinen zeigt sich eine absolute Verschiedenheit, indem das Band bei diesen

meistens zwischen E und F des Spectrums zum Theil mehr oder weniger gelöscht ist, um dann von F ab nach Violett von Neuem zu erscheinen.

Ammoniak- und Salzsäurezusatz bewirken dagegen ebenfalls ein Vergrößerung der Absorption nach und über D hinweg.

Zur Erklärung der Tafel II bemerke ich, dass dieselbe folgende Spectra darstellt:

- Fig. 1: Rother Saft ursprünglich.
 „ 2: „ „ eingestellt.
 „ 3: „ „ ursprünglich + H Cl.
 „ 4: „ „ „ + NH₃.
 „ 5: Schwarzer Saft ursprünglich.
 „ 6: „ „ eingestellt.
 „ 7: „ „ ursprünglich + H Cl.
 „ 8: „ „ „ + NH₃.
 „ 9: „ „ 1:10 verdünnt + NH₃.
 „ 10: Heidelbeersaft.
 „ 11: „ + H Cl.
 „ 12: „ + NH₃.
 „ 13: Kirschsaft.
 „ 14: „ + H Cl.
 „ 15: „ + NH₃.
 „ 16: Malve.
 „ 17: „ + H Cl.
 „ 18: „ + NH₃.
 „ 19: Phytolacca.
 „ 20: „ + H Cl.
 „ 21: „ + NH₃.
 „ 22: Fuchsin.
 „ 23: Ponceau.
 „ 24: Roccelin.

Tabelle I.

Schematische Zusammenstellung

der bei der Untersuchung der Kirschfrucht in den einzelnen Entwicklungsstadien gefundenen Resultate.

	Durchschnittsgewicht für 10 Früchte	Wassergehalt %	Trocken- substanz %	Gesamt- säure berechnet als Äpfel- säure %	Invert- zucker %	Rohr- zucker %	Asche- gehalt %	Die anwesenden Säuren waren:	An Glykosen waren vorhanden:	Stärke	Reife- stadium
Sammlung I. 15. Mai 1890	6,375	88,88	11,12	0,213	2,74	0,187	0,478	Äpfelsäure, Citronensäure und Bern- steinsäure	wurde hier nicht zur Ausführung gebracht	Stärke im Stiel mässig vorhanden	vollständig grün, Grösse: die einer Erbse.
Sammlung II. 21. Mai 1890	8,259	83,73	16,27	0,310	3,13	— in Blättern 0,436	0,516	Äpfelsäure, Citronensäure und Bern- steinsäure	Dextrose, Lävulose und Inosit	Stärke im Stiel mässig vorhanden	nur wenig grösser wie bei I.
Sammlung III. 28. Mai 1890	13,21	82,13	17,87	0,412	4,14	0,28 in Blättern 1,465	0,646	Äpfelsäure, Citronensäure und Bern- steinsäure	Dextrose, Lävulose und Inosit	Stärke im Stiel mässig vorhanden	an Umfang gewachsen, Farbungen traten auf.
Sammlung IV. 10. Juni 1890	30,80	83,63	16,35	0,421	9,12	1,17 in Blättern 1,321	0,656	Äpfelsäure und Citronen- säure	wurde hier nicht zur Ausführung gebracht	Stärke hatte im Stiel bedeutend zugenommen	die Früchte waren annähernd reif.
Sammlung V. 19. Juni 1890	37,19	81,223	18,777	0,462	10,26	— in Blättern 0,813	0,739	Äpfelsäure und Citronen- säure	Dextrose und Lävulose, Spuren von Inosit	Grosse Men- gen Stärke waren noch zu constatiren	Die Früchte waren völlig reif,

Uebersicht des Ganges der Analyse
und Zusammenstellung der dabei gewonnenen Resultate von der Asche aus Sammlung II.

Tabelle II.

		91,535 g Lösung gaben:	1,3948 g Reinasche gaben:	100 Theile Reinasche gaben:
Rohasche 1,456, in Salzsäure unlöslich 0,0612, folglich Reinasche 1,3948.	In Wasser löslich 0,8760, auf eine Lösung von 91,535 g gebracht = 62,805 %.	Es gaben: 19,1816 = 0,0082 AgCl = 0,00208 HCl 17,9050 = 0,0234 BaSO ₄ = 0,0080 SO ₃ 30,1222 = 0,0180 Mg ₂ P ₂ O ₇ = 0,01152 P ₂ O ₅ 24,3240 = 0,24033 NaCl + KCl = 0,0085 NaCl = 0,0048 Na ₂ O = 0,23183 KCl = 0,14661 K ₂ O	0,00993 HCl 0,04090 SO ₃ 0,03500 P ₂ O ₅ 0,01700 Na ₂ O 0,55037 K ₂ O 0,21100 CO ₂	0,712 HCl 2,934 SO ₃ 2,509 P ₂ O ₅ 1,217 Na ₂ O 39,459 K ₂ O 15,125 CO ₂
	In Wasser unlöslich, in Salzsäure löslich 0,5188 g = 37,195 %.	Im Filtrat vom Ammoniak- Niederschlag In dem in Essigsäure löslichen Theil des Am- moniak-Niederschlags In dem in Essigsäure unlöslichen Theil des Ammoniak-Nieder- schlags	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0314 \text{ CaO} \\ 0,0827 \text{ Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0,0299 \text{ MgO} \\ 0,0575 \text{ CO}_2 \end{array} \right.$ $\left\{ \begin{array}{l} 0,0778 \text{ CaO} \\ 0,1072 \text{ Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0,0387 \text{ MgO} \\ 0,16608 \text{ P}_2\text{O}_5 \end{array} \right.$ 0,1099 Gesamtgewicht von FePO ₄ + AlPO ₄ 0,0128 Fe ₂ O ₃ 0,0357 Al ₂ O ₃ 0,0628 P ₂ O ₅	0,0314 CaO 0,0299 MgO 0,0575 CO ₂ 0,0778 CaO 0,0387 MgO 0,1660 P ₂ O ₅ 0,0128 Fe ₂ O ₃ 0,0357 Al ₂ O ₃ 0,0628 P ₂ O ₅

Tabelle III.

Uebersicht des Ganges der Analyse

und Zusammenstellung der dabei gewonnenen Resultate von der Asche aus Sammlung III.

			118,198 g Lösung gaben:	1,3900 g Reinasche gaben:	100 Theile Reinasche gaben:
Ro h a s c h e 1,4100, in Salzsäure	In Wasser löslich 0,9970, gelöst zu 118,198 g = 65,095 %	Es gaben:	0,0210 SiO ₂	0,0210 SiO ₂	1,510 SiO ₂
		22,847 = 0,0044 AgCl = 0,00114 HCl	0,0059 HCl	0,0059 HCl	0,424 HCl
		26,560 = 0,0370 BaSO ₄ = 0,0127 SO ₃	0,05648 SO ₃	0,05648 SO ₃	4,063 SO ₃
		23,248 = 0,0147 Mg ₂ P ₂ O ₇ = 0,0094 P ₂ O ₅	0,04778 P ₂ O ₅	0,04778 P ₂ O ₅	3,438 P ₂ O ₅
		45,543 = 0,3611 NaCl + KCl = 0,0135 NaCl = 0,00714 Na ₂ O = 0,3476 KCl = 0,2193 K ₂ O	0,01850 Na ₂ O 0,5685 K ₂ O 0,2060 CO ₂	0,01850 Na ₂ O 0,56350 K ₂ O 0,20600 CO ₂	1,331 Na ₂ O 40,900 K ₂ O 14,831 CO ₂
unlöslich 0,0400, folglich Reinasche 1,3900.	In Wasser unlöslich, in Salzsäure löslich 0,481 g = 34,905 %	Im Filtrat vom Ammoniak- Niederschlag	0,0492 CaO 0,0749 Mg ₂ P ₂ O ₇ = 0,02702 MgO 0,06837 CO ₂	0,04920 CaO 0,02702 MgO 0,06837 CO ₂	3,540 CaO 1,949 MgO 4,919 CO ₂
		In dem in Essigsäure löslichen Theil des Am- moniak-Niederschlags	0,0600 CaO 0,1327 Mg ₂ P ₂ O ₇ = 0,04791 MgO 0,1611 P ₂ O ₅	0,06000 CaO 0,04791 MgO 0,16110 P ₂ O ₅	4,316 CaO 3,446 MgO 11,590 P ₂ O ₅
		In dem in Essigsäure unlöslichen Theil des Ammoniak-Nieder- schlags	0,0560 Gesamtmenge FePO ₄ + AlPO ₄ 0,0160 Fe ₂ O ₃ 0,0111 Al ₂ O ₃ 0,0289 P ₂ O ₅	0,01600 Fe ₂ O ₃ 0,01110 Al ₂ O ₃ 0,02890 P ₂ O ₅	1,151 Fe ₂ O ₃ 0,800 Al ₂ O ₃ 2,018 P ₂ O ₅ 100,226

Uebersicht des Ganges der Analyse

Tabelle IV.

und Zusammenstellung der dabei gewonnenen Resultate von der Asche aus Sammlung V. (Reife Frucht.)

			179,959 g Lösung gaben:	2,2396 g Reinasche gaben:	100 Theile Reinasche gaben:
Rohasche 2,3516, in Salzsäure	In Wasser löslich 1,6268, gelöst zu 179,959 = 72,63 %	Es gaben: 46,770 = 0,0034 AgCl = 0,00077 HCl 37,234 = 0,0460 BaSO ₄ = 0,01579 SO ₃ 38,001 = 0,0428 Mg ₂ P ₂ O ₇ = 0,02738 P ₂ O ₅ 57,954 = 0,5204 KCl + NaCl = 0,0096 Na ₂ O = 0,5023 KCl = 0,3169 K ₂ O	0,04150 SiO ₂ 0,00276 HCl 0,071210 SO ₃ 0,12130 P ₂ O ₅ 0,02800 Na ₂ O 0,98410 K ₂ O 0,34200 CO ₂	0,04150 SiO ₂ 0,00276 HCl 0,071210 SO ₃ 0,12130 P ₂ O ₅ 0,0280 Na ₂ O 0,98410 K ₂ O 0,34200 CO ₂	1,8420 SiO ₂ 1,2340 HCl 3,1800 SO ₃ 5,4034 P ₂ O ₅ 1,3420 Na ₂ O 44,2090 K ₂ O 15,3060 CO ₂
	In Wasser unlöslich 0,112, folglich Reinasche 2,2396.	Im Filtrat vom Ammoniak- Niederschlag In dem in Essigsäure löslichen Theil des Am- moniak-Niederschlags In dem in Essigsäure un- löslichen Theil des Am- moniak-Niederschlags	{ 0,0715 CaO 0,0959 Mg ₂ P ₂ O ₇ = 0,03458 MgO 0,09422 CO ₂ 0,0448 CaO 0,1902 Mg ₂ P ₂ O ₇ = 0,06915 MgO 0,1795 P ₂ O ₅ 0,1120 Gesamtgewicht 0,0377 Fe ₂ O ₃ 0,0182 Al ₂ O ₃ 0,0568 P ₂ O ₅	{ 0,07150 CaO 0,03458 MgO 0,09422 CO ₂ 0,0448 CaO 0,06915 MgO 0,1795 P ₂ O ₅ 0,0377 Fe ₂ O ₃ 0,0182 Al ₂ O ₃ 0,0568 P ₂ O ₅	{ 3,1926 CaO 1,5441 MgO 4,2071 CO ₂ 2,0003 CaO 3,0876 MgO 8,0174 P ₂ O ₅ 1,6521 Fe ₂ O ₃ 0,8126 Al ₂ O ₃ 2,5361 P ₂ O ₅ 99,5663

Zusammenstellung der Resultate bei der Vergärung des Kirschsafes. Tabelle V.

	Speci- fisches Ge- wicht	Extract- gehalt o/o	Mineral- bestand- theile o/o	Ge- sammt- säure- gehalt o/o	Fixe Säuren o/o	Flüch- tige Säuren o/o	Gly- cerin o/o	Alkohol Gew.-Vol.- o/o	Polari- sation 200 mm Rohr Wild	Invert- Zucker o/o	Phos- phor- säure P ₂ O ₅ o/o
Vor der Ver- gärung	Kirschsaff No. I	1,051	17,226	0,555	0,687	—	—	—	4,166°	12,5	—
Nach der Vergärung	Solcher ohne Zusätze	1,024	6,9044	0,4978	—	0,4989	0,2875	3,18	3,98	2,32	0,04061
	1 l Saft und 30 g Hefe	1,0045	3,5268	0,4734	—	0,2599	0,0550	5,12	6,4	—	0,04203
	1 l Saft auf 20 o/o Zucker	1,0022	4,354	0,468	—	0,4335	0,4095	8,5	10,56	—	0,03665
Vor der Vergärung	Kirschsaff No. II	1,0525	17,916	0,6375	0,4289	—	—	—	4,30°	13,23	—
Nach der Vergärung	Kirschsaff mit Fruchtfleisch	1,0189	6,43	0,5298	—	0,3400	0,3095	3,65	4,56	0,224	0,04478
	1 l Saft und 30 g Hefe	1,0090	4,6496	0,4984	—	0,2519	0,3086	5,44	6,78	—	0,04606
	1 l Saft auf 20 o/o Zucker u. 30 g Hefe	1,0046	4,786	0,4836	—	0,1728	0,3645	8,71	10,82	—	0,04030

Zusammenstellung der Resultate bei der Gährung des Johannisbeersaftes. Tabelle VI.

	Speci- fisches Ge- wicht	Extract- gehalt o/o	Mineral- bestand- theile o/o	Ge- samt- säure- gehalt o/o	Fixe Säu- ren o/o	Fluch- tige Säuren o/o	Gly- cerin o/o	Alkohol Gew.- Vol.- o/o	Polari- sation 200 mm Rohr Wild	In- vert- zucker o/o	Phos- phor- säure P ₂ O ₅ o/o
Vor der Vergährung	Johannisbeersaft	1,0425	14,56	0,562	2,35	—	—	—	2,060	5,236	—
Nach der Ver- gäh- rung	Solcher ohne Schalen, keine Zusätze	1,011	3,848	0,4442	—	2,920	0,0527	3,29	4,12	—	0,02686
	Mit Schalen, keine Zusätze	1,012	3,8804	0,4410	—	2,018	0,0347	2,83	3,55	—	0,03096
	1 l auf 20 o/o Zucker	1,0091	6,083	0,4210	—	2,169	0,0912	8,71	10,82	1,634	0,02239
	1 l Saft 20 g Hefe	1,012	3,785	0,460	—	2,108	0,0432	3,06	3,83	—	0,03519
	1 l Saft + 500 Wasser auf 20 o/o Zucker	0,9993	3,6734	0,2884	—	1,482	0,0767	9,14	11,35	0,610	0,01856
	1 l Saft + 500 Wasser + 45 g Hefe auf 20 o/o Zucker	0,9970	3,091	0,293	—	1 510	0,0339	9,5	11,79	—	0,0192
	1 l Saft + 30 g Hefe mit K ₂ CO ₃ auf 1,6% Säure	1,0061	4,854	1,270	—	1,476	0,0300	9,21	11,44	—	0,0336

Das Verhalten einiger Pflanzensäfte

	Säuren	Ammoniak	Kalkwasser	Bleiacetat	Aetzbaryt	Amylalkohol	Kupfersul
Rother Johannis- beersaft	conc. HCl gelbroth, HNO ₃ un- verändert, grössere Mengen Entfär- bung	violett, später braun, KOH grün	violett, grössere Mengen braun	violett- blaue Fällung, Filtrat farblos	vorüber- gehend violetter Nieder- schlag gelbgrün werdend, Filtrat hellgrün	entzieht dem ange- säuerten Saft etwas Farbstoff	unver- ändert durch v. Zusatz violett
Schwarzer Johannis- beersaft	conc. HCl hochroth, HNO ₃ gelbbraun dann ver- schwin- dend	dunkel schwarz- blau, KOH dunkel- blau	dunkel violett	violett- blaue Fällung, Filtrat farblos	violetter Nieder- schlag blaugrün werdend, Filtrat grün	entzieht reichlich einen dun- kelrothen Farbstoff, beim Ansäuern ebenso	bleibt unver- ändert
Heidel- beersaft	conc. HCl carmoisin- roth, HNO ₃ entfärbt langsam	bei gering. Zusatz violett, dann roth- braun, bei längerem Stehen missfarben	vorerst violett, dann roth- braun, bei längerem Stehen miss- farben	grünblaue Flocken, Filtrat farblos	grünblaue Flocken, Filtrat schmutzig grün	entzieht dem ange- säuerten Saft roth- violetten Farbstoff	violett
Kirschsafft	conc. HCl hochrothe Färbung, HNO ₃ entfärbt langsam	tief dunkel- blau	violett, dann rothbraun	blaue Flocken, Filtrat gelb	tiefgrüne Flocken, Filtrat hellgrün	entzieht dem ange- säuerten Saft roth- violetten Farbstoff	violett
Malven	HCl violett bis tief rosa	grün, bei längerem Stehen gelb	grün, bei längerem Stehen schmutzig gelb	grün, bei längerem Stehen blaugrün	gelbgrüne Flocken	entzieht keinen Farbstoff	blau
Phytolacca	gelbroth	blau, bei längerem Einwirken blauroth	blau- violett mit Aus- scheidung rother Flocken	roth- violetter Nieder- schlag	blau- violette Flocken	entzieht keinen Farbstoff	blau unter Floeken aussche- dung

zu verschiedenen Reagentien.

Tabelle VII.

Zn + HCl	Glycerin + Alkohol	Aether	Quecksilber- oxyd	Mangan- hyperoxyd	Brech- weinstein	Mennige	Bleioxyd
entfärbt langsam, an der Luft er- scheint die Farbe wieder	roth violett, ange- säuert fuchsin- roth	entzieht kein Farbstoff	Filtrat vollstän- dig farblos	Filtrat hellgelb gefärbt	blau violette Färbung	entzieht nur zum Theil den Farbstoff	entzieht nur wenig Farbstoff
entfärbt langsam, erscheint zum Theil an der Luft wieder	dunkel- roth violett, ange- säuert fuchsin- roth	entzieht wenig rothen Farbstoff	Filtrat violett	Filtrat gelb	dunkel violette Färbung	entzieht nur wenig Farbstoff	entzieht unvoll- ständig, Filtrat hellroth
entfärbt voll- kommen, Filtrat beim Stehen rothgelb							
entfärbt voll- kommen, Filtrat an der Luft roth							
entfärbt voll- ständig, Filtrat sofort intensiv roth							
entfärbt voll- ständig, Filtrat bleibt farblos							