

Brechungsvermögen und Gefriertemperaturen von Fruchtsäften in Abhängigkeit von der Konzentration.

Von
L. RIEDEL.

Mitteilung aus der Reichsforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung,
Karlsruhe.

Mit 4 Textabbildungen.

(Eingegangen am 19. Februar 1948.)

I. Das System Wasser-Rohrzucker.

Da die Vitamine als die wertvollsten Bestandteile der Fruchtsäfte bei der Hitze-sterilisierung stark geschädigt werden, wird man versuchen, das Verderben der Säfte auf andere Weise zu verhüten. Neben der Lagerung in gefrorenem Zustand bietet

sich als weitere Möglichkeit eine so starke Konzentrierung dar, daß den Bakterien durch den hohen Gehalt an Zucker und Mineralstoffen die zu ihrer Entwicklung nötige Feuchtigkeit entzogen wird, wodurch die Haltbarkeit auch bei normalen Temperaturen gewährleistet ist. Wenn man das Wasser aus den Säften durch Verdampfung entfernen will, muß man, um den Einfluß schädlicher Temperaturen zu vermeiden, im hohen Vakuum arbeiten, was zahlreiche Nachteile mit sich bringt. Daher dürfte das Verfahren der Konzentrierung von Fruchtsäften durch Gefrieren, das sich in neuerer Zeit immer mehr durchzusetzen beginnt, eine große Zukunft besitzen.

Die bei der Abkühlung einer wäßrigen Lösung auftretenden Verhältnisse lassen sich am klarsten in einem Temperatur-Konzentrationsdiagramm übersehen, wie es in Abb. 1 für das gründlich untersuchte System Wasser-Rohrzucker wiederge-

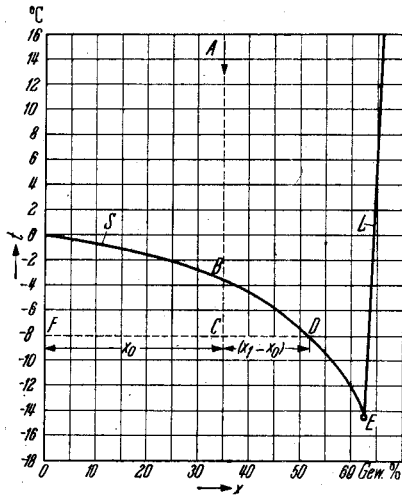


Abb. 1. Gefrierdiagramm des Systems Wasser-Rohrzucker¹.

Zuckers ebenso wie die Menge des (in Lösung befindlichen und gefrorenen) Wassers konstant bleiben muß, besteht eine Beziehung zwischen der Anfangskonzentration x_0 , der Menge m_E des jeweils vorhandenen Eises und der Menge m_L der restlichen Lösung von der Konzentration x_1 , die sich sehr anschaulich durch das sogenannte „Hebelgesetz der Phasenmengen“ ausdrücken läßt. Die in der Restlösung befindliche Zuckermenge von $100 \cdot m_L \cdot x_1$ Gramm ist gleich der Zuckermenge von $100 (m_E + m_L) \cdot x_0$ Gramm in $(m_E + m_L)$ Gramm der ursprünglichen Lösung der Konzentration x_0 %.

Bringt man diese Ausdrücke in eine Gleichung, so ergibt sich:

$m_L \cdot (x_1 - x_0) = m_E \cdot x_0$. Betrachtet man in Abb. 1 die Strecke FD als einen zweiarmigen Hebel mit dem Drehpunkt C, an dessen Enden F und D die Massen m_L der Restlösung bzw. m_E des Eises sitzen, so läßt sich die gewonnene Beziehung sehr anschaulich als Gleichgewichtsbedingung für diesen Hebel deuten (Gleichheit der Produkte: Gewicht \times Hebelarm). Man kann daher das Verhältnis der Menge des

¹ J. BABINSKY (Gefrierkurve): Zit. nach LANDOLT-BÖRNSTEIN: Physikalisch-chemische Tabellen. 5. Aufl., Erg.-Werk Bd. I, S. 798. Berlin: J. Springer 1923. — K. HERZFELD (Löslichkeit): Zit. nach LANDOLT-BÖRNSTEIN. (Daselbst Bd. I, S. 719).

gebildeten Eises zu der der restlichen Lösung aus dem Diagramm unmittelbar als Verhältnis der „Hebelarme“ CD zu FC abgreifen, was für praktische Zwecke außerordentlich bequem ist.

Die Konzentration der Lösung kann durch weiteres Abkühlen allerdings nicht beliebig gesteigert werden, sondern nur bis zu einem bestimmten Endwert, der durch die Löslichkeitsgrenze gegeben ist. Die Löslichkeit des Zuckers in Wasser nimmt mit fallender Temperatur gemäß der aus Abb. 1 ersichtlichen Löslichkeitskurve L ab. Diese schneidet die Gefrierkurve im eutektischen Punkt E, der nach KREMANN und EITEL¹ für das System Wasser-Rohrzucker bei einem Zuckergehalt von 62,5% und der Temperatur $-14,5^{\circ}\text{C}$ liegt. Ist dieser Punkt erreicht, so scheiden sich Eis- und Zuckerkrystalle gleichzeitig aus, bis alles erstarrt ist. Der Zuckergehalt einer beliebigen, verdünnten Lösung läßt sich also allein durch Abkühlung und Entfernung des gebildeten Eises grundsätzlich immer bis zur eutektischen Konzentration steigern. Wie man erkennt, stellt ein derartiges Gefrierdiagramm die wissenschaftliche Grundlage dieses Konzentrierungsverfahrens dar und gestattet, alle hierfür wichtigen Größen in einfacher Weise abzulesen.

2. Das System Wasser-Traubenzucker.

Da die Fruchtsäfte im allgemeinen neben Wasser hauptsächlich Zucker enthalten, wird man hier ähnliche Verhältnisse erwarten wie bei dem in Abschnitt 1 betrachteten System. Dabei ist allerdings zu beachten, daß dieser Zucker zum größten Teil aus Monosacchariden (Trauben- bzw. Fruchtzucker) besteht, während der Rohrzucker im allgemeinen nur einen verhältnismäßig kleinen, von Fall zu Fall verschiedenen Bruchteil ausmacht. Wegen der verschiedenen Molekülgröße der Mono- und Disaccharide wird man von vornherein mit stärkeren Unterschieden in den Gefrier- und Löslichkeitseigenschaften zu rechnen haben.

Abb. 2 zeigt das auf Grund vorhandener Unterlagen² und eigener ergänzender Messungen konstruierte Diagramm für das System Wasser-Traubenzucker. Nach JACKSON und SILSBEE³ liegt der eutektische Punkt hier bei einem Traubenzuckergehalt von 31,7% und $-5,3^{\circ}\text{C}$, also bei wesentlich niedrigeren Konzentrationen als bei Rohrzucker. Die Löslichkeit des Traubenzuckers beträgt bei 15°C nach einer Angabe von DE BRUYN⁴ 45%. Während sich die bei niedrigen Konzentrationen gegenüber Rohrzucker rund verdoppelte Gefrierpunktniedrigung wegen der etwa halb so großen Moleküle leicht verstehen läßt, ist die Lage des eutektischen Punktes, die natürlich mit der wesentlich geringeren Wasserlöslichkeit von Glucose gegenüber Rohrzucker zusammenhängt, zunächst außerordentlich überraschend. Nach unseren obigen Ausführungen hätte man daraus zu schließen, daß sich derartige Lösungen

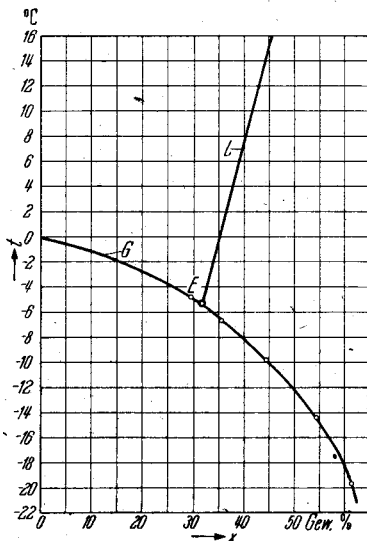


Abb. 2. Gefrierdiagramm des Systems Wasser-Traubenzucker (o Meßpunkte des Verfassers).

¹ R. KREMANN und M. EITEL: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 42, 39 (1923).

² W. A. ROTH: Zit. nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, vgl. S. 290, Anm. 1. (Daselbst Bd. II, S. 1458).

³ JACKSON und SILSBEE: Zit. nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, vgl. S. 290, Anm. 1. (Daselbst Erg.-Bd. I, S. 216.)

⁴ DE BRUYN: Zit. nach LANDOLT-BÖRNSTEIN; vgl. S. 290, Anm. 1. (Daselbst Bd. I, S. 719.)

durch Abkühlung nur bis auf einen Traubenzuckergehalt von etwa 32% konzentrieren lassen und daß unterhalb $-5,3^{\circ}\text{C}$ alles erstarrt ist. Damit wäre aber das Konzentrierungsverfahren durch Gefrieren für Fruchtsäfte, bei denen ja sehr ähnliche Verhältnisse erwartet werden müssen, nur sehr beschränkt anwendbar und seine Brauchbarkeit überhaupt in Frage gestellt.

Praktisch sieht die Sache aber etwas anders aus. Die in dem Diagramm dargestellten Verhältnisse beziehen sich nämlich auf den Fall des thermodynamischen Gleichgewichts, d. h. sie gelten nur, wenn hinreichend lange Zeit zur Einstellung des Endzustandes zur Verfügung steht. Die Dauer dieser Einstellung hängt aber von den speziell vorliegenden Verhältnissen ab und kann unter Umständen so groß sein, daß es nur mit Hilfe besonderer Methoden gelingt, den Endzustand zu realisieren und festzulegen. Etwas Ähnliches liegt auch in unserem Fall vor. Ganz im Widerspruch zu der geringen Löslichkeit, wie sie die aus Abb. 2 ersichtliche Löslichkeitskurve fordert, lassen sich bei hohen Temperaturen hergestellte, hochkonzentrierte Lösungen ohne Schwierigkeit weit unter die eutektische Temperatur abkühlen, ohne daß der Zucker ausfällt. Es scheiden sich vielmehr, genau wie bei verdünnten Lösungen, auch hier bei einer bestimmten Temperatur Eiskristalle aus, so daß die Fortsetzung der Eiskurve weit über den eutektischen Punkt hinaus verfolgt werden kann, wie die in Abb. 2 eingetragenen Meßpunkte des Verfassers (vgl. auch Abschnitt 3, Tabelle 1) zeigen, die bis zu einem Traubenzuckergehalt von 61,4% und der Temperatur $-19,7^{\circ}\text{C}$ reichen. Der Grund für die starke Hemmung der Zuckerkristallisation dürfte in dem komplizierten, unsymmetrischen Aufbau der Moleküle (die außerdem auch in verschiedenen Formen auftreten) zu suchen sein, wodurch die Zusammenlagerung mehrerer Moleküle zu einem Krystallkeim bzw. die Anlagerung an einen bereits vorhandenen Krystall außerordentlich erschwert ist. Da die Zähigkeit der Lösungen mit abnehmender Temperatur stark anwächst, verlieren die Zuckermoleküle bei der Abkühlung weitgehend ihre Beweglichkeit, so daß eine Keimbildung bei tieferen Temperaturen praktisch überhaupt nicht mehr möglich ist.

Einige Messungen von R. ABEGG¹ an wäßrigen Fruchtzuckerlösungen zeigen, daß die Gefrierkurve für dieses System sogar noch stärker von der Rohrzuckerkurve abweicht als die des Traubenzuckers. So fand ABEGG für eine 33,3-prozentige Lösung einen Gefrierpunkt von $-8,42^{\circ}\text{C}$ (gegenüber $-5,8^{\circ}\text{C}$ für Glucose bzw. $-3,2^{\circ}\text{C}$ für Saccharose).

3. Trockensubstanzgehalt und Brechungsvermögen der Fruchtsäfte.

Schon im Jahre 1907 zeigte H. MAIN², daß der Brechungsindex verschiedener Zuckerfabrikprodukte (Raffinerie-Sirupe, Füllmassen usw.) in derselben Weise vom Wassergehalt abhängt wie bei reinen Zuckerlösungen, so daß man aus dem Brechungsvermögen mit einer für praktische Zwecke völlig ausreichenden Genauigkeit den Wassergehalt bzw. den Trockensubstanzgehalt (Extraktgehalt) dieser Säfte bestimmen kann. Der Gedanke, daß ähnliche Zusammenhänge auch für die Fruchtsäfte bestehen könnten, lag daher nahe und schien gerade im Zusammenhang mit dem Problem der Gefrierkonzentrierung einer eingehenden Prüfung wert zu sein. Hier wird nämlich die Frage der Wahl eines geeigneten Konzentrationsmaßes und einer bequemen Bestimmungsmethode für die Praxis von großer Bedeutung. Die verhältnismäßig umständliche und größere Erfahrung voraussetzende chemische Bestimmung des Zuckergehaltes der Fruchtsäfte wird man möglichst zu vermeiden suchen.

¹ R. ABEGG: Zit. nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, vgl. S. 290, Anm. 1. (Daselbst Bd. II, S. 1459.)

² H. MAIN: Z. Ver. dtsh. Zuckerind. 57, 1008 (1907).

Aber auch die Ermittlung des Trockensubstanzgehaltes eines beliebig konzentrierten Saftes durch vollständiges Abdampfen des Wassers bis zur Einstellung eines konstanten Endgewichtes ist zeitraubend und für die Praxis wenig geeignet. Wenn man nun ähnlich wie bei den Zuckersirupen auch für beliebig konzentrierte Fruchtsäfte aus dem sehr leicht bestimmbar¹ Brechungsvermögen mit einiger Sicherheit auf den Trockensubstanzgehalt zurückschließen könnte, so wäre dies zweifellos für die Praxis eine wesentliche Arbeitserleichterung.

Nun wird man diese Fruchtsaftkonzentrate aus den obengenannten Gründen allerdings nicht mit Rohrzuckerlösungen vergleichen dürfen, wie dies für Zuckersirupe zulässig ist, sondern Lösungen von Traubenzucker als hierfür geeigneter ansehen müssen. Über das Brechungsvermögen derartiger Lösungen scheinen, soweit uns bekannt geworden ist, bisher keine Angaben im Schrifttum vorzuliegen, so daß zunächst hierzu einige Messungen gemacht wurden, deren, unmittelbare Ergebnisse in Tabelle 1 wiedergegeben sind. Diese Messungen lassen sich durch folgende quadratische Gleichung (1) innerhalb der Meßgenauigkeit darstellen, in der n den mit dem ABBE'schen Refraktometer gemessenen Brechungsindex bei 20° C und x den Glucosegehalt in Gewichtsprozenten bezeichnet:

$$n = 1,3330 + 1,383 \cdot 10^{-3} x + 6,5 \cdot 10^{-6} x^2. \quad (1)$$

Der Verlauf dieser Funktion wurde in Abb. 3 als ausgezogene Kurve dargestellt, während die gestrichelte Kurve die sehr genau bekannte¹ Konzentrationsabhängigkeit des Brechungsvermögens von Rohrzuckerlösungen wiedergibt. Die weitgehende

Tabelle 1. Brechungsvermögen n und Gefrierpunkt F von Glucoselösungen. (Meßergebnisse)

x %	n	x %	F °C
10,4	1,3481	29,5	— 4,8
21,0	1,3652	35,5	— 6,7
34,7	1,3888	44,5	— 9,8
46,5	1,4110	54,4	— 14,4
61,3	1,4422	61,4	— 19,7

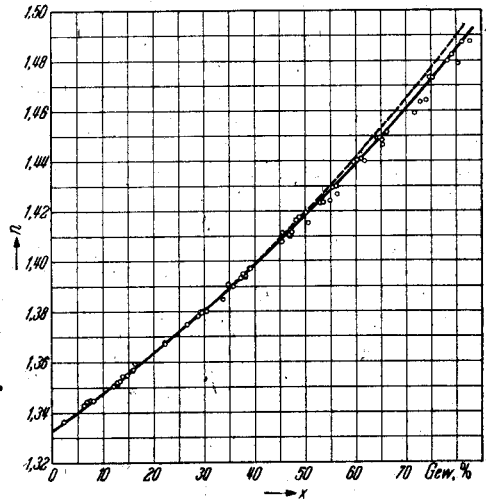


Abb. 3. Brechungsvermögen in Abhängigkeit von Trockensubstanzgehalt:
 — Glucoselösungen nach Messungen des Verfassers,
 - - - Rohrzuckerlösungen¹,
 o Meßpunkte für Fruchtsäfte verschiedener Art (vgl. Tabelle 3).

Übereinstimmung dieser Kurven deutet darauf hin, daß hier nicht wie bei der Gefrierpunktniedrigung die Zahl der in der Lösung vorhandenen Moleküle maßgebend ist, sondern daß in bezug auf die Erhöhung des Brechungsvermögens ein Rohrzucker-molekül etwa ebenso stark wirkt wie zwei der rund halb so großen Glucosemoleküle.

Um die entsprechenden Verhältnisse bei beliebigen Fruchtsäften zu prüfen, wurden von einer Anzahl zur Verfügung stehender Proben verschiedener Art und

¹ Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, vgl. S. 290, Anm. 1. (Dasselbst Bd. II, S. 991.)

Herkunft durch Eindampfen unter vermindertem Druck bei etwa 50° C verschiedene Konzentrate hergestellt und deren Brechungsvermögen mittels eines ABRESCHEN Refraktometers bei 20° C unter Berücksichtigung der üblichen Vorschriften gemessen. Durch vollständiges Eindampfen wurde zunächst der Trockensubstanzgehalt des ursprünglichen Saftes ermittelt. Daraus und aus der jeweils abgezogenen Wassermenge konnte dann weiterhin der Trockensubstanzgehalt beliebig stark eingedampfter Konzentrate berechnet werden. Die Ergebnisse dieser Messungen gibt Abb. 3 wieder, wobei auf eine Unterscheidung der zu den verschiedenen Säften gehörigen Punkte verzichtet werden konnte.

Abgesehen von einigen Ausnahmen bei stark konzentrierten Säften, die vermutlich auf die Unsicherheiten der Messung zurückzuführen sind, fallen die Punkte mit einer für praktische Zwecke ausreichenden Genauigkeit in der Tat auf die Glucosekurve. Dieses einfache Ergebnis ist sehr überraschend, wenn man berücksichtigt, daß

Tabelle 2. Brechungsindices wäßriger Traubenzuckerlösungen verschiedener Konzentration bei 20° C berechnet nach Gleichung (1).

Zucker %	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	1,3330	1,3344	1,3358	1,3372	1,3386	1,3401	1,3415	1,3430	1,3445	1,3460
10	1,3475	1,3490	1,3505	1,3521	1,3537	1,3553	1,3569	1,3585	1,3601	1,3617
20	1,3633	1,3649	1,3665	1,3682	1,3699	1,3717	1,3734	1,3751	1,3769	1,3787
30	1,3804	1,3822	1,3840	1,3858	1,3876	1,3894	1,3912	1,3931	1,3950	1,3969
40	1,3988	1,4007	1,4026	1,4045	1,4065	1,4085	1,4104	1,4124	1,4144	1,4164
50	1,4184	1,4205	1,4226	1,4246	1,4267	1,4288	1,4309	1,4330	1,4352	1,4373
60	1,4395	1,4416	1,4438	1,4460	1,4483	1,4505	1,4528	1,4550	1,4573	1,4595
70	1,4618	1,4641	1,4664	1,4688	1,4711	1,4735	1,4758	1,4782	1,4805	1,4829

der Anteil des Zuckers am Trockensubstanzgehalt für die verschiedenen Obstsaften in weiten Grenzen variiert, wie Tabelle 3 in Abschnitt 5 zeigt. Besonders bemerkenswert in dieser Hinsicht ist, daß auch Rhabarbersaft, dessen Zuckergehalt zu nur 0,5% bei einem Trockensubstanzgehalt von 2,29% bestimmt wurde, keine Ausnahme macht. Man darf daraus den Schluß ziehen, daß alle in den Fruchtsäften enthaltenen Stoffe hinsichtlich der Erhöhung des Brechungsvermögens in wäßriger Lösung ähnliche Übereinstimmung zeigen wie die Mono- und Disaccharide. Die Auswahl der untersuchten Säfte dürfte genügend mannigfaltig sein, um die Behauptung zu rechtfertigen, daß auch hier, ähnlich wie bei den von MAIN untersuchten Zuckersirupen, innerhalb einer für praktische Zwecke ausreichenden Genauigkeit ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Trockensubstanzgehalt und Brechungsvermögen besteht, der umgekehrt zur Bestimmung der Konzentration aus dem Brechungsindex dienen kann. Obwohl die Messungen an Glucoselösungen nur bis zu einem Zuckergehalt von 61,3% reichen, zeigt Abb. 3, daß die Extrapolation dieser Werte auf Grund von Gleichung (1) mit den Ergebnissen an hochkonzentrierten Fruchtsäften gut übereinstimmt, so daß die Anwendung der Gleichung bis zu Trockensubstanzgehalten von etwa 80% erlaubt sein dürfte. Auf Grund dieser Gleichung wurde schließlich die Tabelle 2 berechnet, die den Brechungsindex als Funktion des in ganzen Prozenten fortschreitenden Trockensubstanzgehaltes wiedergibt. Mit ihrer Hilfe kann man also für beliebige Konzentrate verschiedenster Fruchtsäfte aus dem gemessenen Brechungsvermögen bei 20° C mit hinreichender Genauigkeit (Zwischenwerte lassen sich linear interpolieren) den Trockensubstanzgehalt ermitteln. Da der Anteil des Zuckers am Trockensubstanzgehalt für einen bestimmten Saft stets derselbe ist, so kann man mit Hilfe des Brechungsindex auch

den Zuckergehalt beliebiger Konzentrate bestimmen, wenn man ihn für eine einzige Konzentration (beispielsweise für den ursprünglichen Saft) kennt.

Ähnlich wie das Brechungsvermögen scheint auch die Dichte der verschiedenen Fruchtsäfte im wesentlichen nur vom Trockensubstanzgehalt abzuhängen. So gibt A. MEHLITZ¹ eine „amtliche Extrakttafel“ an, mit deren Hilfe man aus gemessenen Werten für die Dichte unmittelbar auf den Trockensubstanzgehalt der Säfte schließen kann. Die von uns für die ursprünglichen Säfte ermittelten (in Tabelle 3 des Abschnitts 5 angeführten) Dichten liefern mit Hilfe dieser Tabelle tatsächlich Werte für den Trockensubstanzgehalt, die mit den unmittelbar gemessenen gut übereinstimmen. Abgesehen davon, daß diese Tafel nur für Konzentrate bis zu etwa 35% reicht, dürfte die Bestimmung eines Brechungsindex insbesondere bei den hochkonzentrierten, sehr zähflüssigen Säften wesentlich einfacher und daher für die Praxis geeigneter sein als eine Dichtemessung von entsprechend hoher Genauigkeit.

4. Gefrierkurven der Fruchtsäfte.

Während die Bestimmung des Gefrierpunktes einer einheitlichen Substanz im allgemeinen keine Schwierigkeiten macht, da hier die Temperatur während des Erstarrungsprozesses wegen der frei werdenden Schmelzwärme konstant bleibt, sind die Verhältnisse bei Mischsystemen nicht so einfach. Bei der Abkühlung einer Zuckerlösung wird zwar auch Wärme frei, solange Eiskristalle ausgeschieden werden, da aber gleichzeitig die Konzentration der restlichen Lösung zunimmt, sinkt der Gefrierpunkt stetig ab, und die während der Krystallisation frei werdende Wärme bewirkt nur eine Verringerung der Abkühlungsgeschwindigkeit. Verfolgt man die Temperatur während der Abkühlung einer derartigen Lösung in Abhängigkeit von der Zeit, so tritt daher beim Erreichen der Eiskurve ein von der Art der Lösung und den Versuchsbedingungen abhängiger mehr oder weniger scharfer Knick in der Abkühlungskurve auf, der zur Bestimmung des Gefrierpunktes dienen kann. Bei der Erwärmung zeigt sich natürlich das entgegengesetzte Verhalten: Hier ist die Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung geringer, solange ein Teil der von außen zugeführten Wärme zum Schmelzen der Eiskristalle verbraucht wird, und nimmt erst nach dem Verschwinden der letzten Eiskristalle plötzlich zu, was zu einem Knick in der Erwärmungskurve führt. Man wird nun bei derartigen Versuchen die Bedingungen so zu wählen haben, daß sich möglichst scharfe Knicke in den Temperatur-Zeitkurven ergeben, die eine exakte Bestimmung des Beginns bzw. Aufhörens der Eisbildung ermöglichen. Leider lassen sich die idealen Verhältnisse immer nur angenähert verwirklichen. Bei der Abkühlung derartiger Lösungen machen sich Unterkühlungserscheinungen sehr störend bemerkbar, so daß die Aufnahme von Erwärmungskurven vorzuziehen ist. Aber auch hier wird die Ausbildung eines scharfen Knicks durch den verhältnismäßig langsamen Temperaturausgleich innerhalb der Lösung verhindert. Zahlreiche Versuche, bei denen die Bedingungen mannigfach variiert wurden, ließen schließlich folgendes Verfahren brauchbar erscheinen: Man füllt ein gewöhnliches Reagensglas (Durchmesser etwa 12 mm) mit rund 10 cm³ der zu untersuchenden Lösung und führt zur Temperaturmessung ein feines Thermolement in deren Mitte ein. Dann kühlt man die Lösung ab, bis sich eine nicht zu geringe Menge Eis abgeschieden hat und setzt das Reagensglas in eine leere Thermosflasche, so daß die Temperatur des Saftes langsam ansteigt. Die auf diese Weise gewonnenen Erwärmungskurven zeigen verhältnismäßig scharfe Knicke, die die gesuchte Temperatur auf etwa 0,1° C genau festzulegen gestatten. Das Rühren der Lösung während der Aufnahme der Erwärmungskurven erwies

¹ A. MEHLITZ: Süßmost. 5. Aufl., S. 257. Braunschweig: Dr. Serger u. Hempel 1938.

sich als unzweckmäßig, da die hierbei unvermeidlichen geringen Schwankungen der Wärmeflußverhältnisse zu einer Streuung der Meßpunkte führten, die die sichere Bestimmung der Knicktemperatur verringerte.

In der geschilderten Weise wurden die in Tabelle I wiedergegebenen Gefrierpunkte für unterkühlte Glucoselösungen gewonnen. Zur Erhöhung der Sicherheit der Ergebnisse wurde in diesem Falle auch unmittelbar mit dem Auge das Verschwinden der letzten Eiskristalle in der in einem Thermostaten befindlichen Lösung beobachtet, wobei sich innerhalb der Meßgenauigkeit stets Übereinstimmung mit dem Knick in der Erwärmungskurve ergab. Dieses „Sichtverfahren“ ist wegen der gehemmten Gleichgewichtseinstellung allerdings sehr langwierig und bei den meist stark gefärbten, hochkonzentrierten Säften von vornherein unbrauchbar, so daß wir uns hier mit der Aufnahme der Erwärmungskurven begnügt haben.

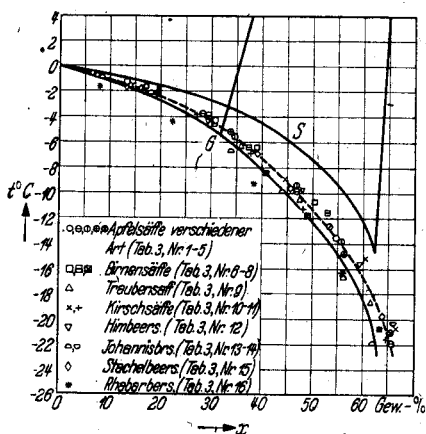


Abb. 4. Gefriertemperaturen in Abhängigkeit vom Trockensubstanzgehalt: Glucoselösungen (Kurve „G'"), Rohrzuckerlösungen (Kurve „S'") und Fruchtsäfte verschiedener Art (Meßpunkte, vgl. auch Tab. 3).

einander abweichen, ist es verständlich, daß diese mittlere Fruchtsaftkurve nicht mit der der Glucose zusammenfällt, sondern deutlich darüber liegt. Abb. 4 zeigt, daß die Gefrierpunkte einzelner Säfte häufig um rund $\pm 1^\circ\text{C}$ von der mittleren Kurve abweichen; dies ist somit etwa die Genauigkeit, mit der man den Gefrierpunkt eines nicht untersuchten Saftes aus dem Trockensubstanzgehalt vorhersagen kann¹.

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß es sich auch bei den hochkonzentrierten Fruchtsäften um thermodynamisch instabile Systeme handeln dürfte, wenn auch der eutektische Punkt im allgemeinen bei höheren Konzentrationen liegen wird als bei den Traubenzuckerlösungen. Da in den Fruchtsäften meist Stoffe gelöst sind, die die Zähigkeit stark erhöhen, und die Keimbildung und das Wachstum der Zuckerkrystalle (d. h. die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes) hemmen, dürfte für die Fruchtsäfte das über die Glucose-Lösungen Gesagte in verstärktem Maße zutreffen, so daß jedenfalls in dieser Hinsicht keine ernsthaften Bedenken gegen das Verfahren der Gefrierkonzentrierung erhoben werden können.

¹ In einer kürzlich veröffentlichten Untersuchung geben A. L. SCHROEDER und R. H. COTTON [Ind. Eng. Chem. 40, 804 (1948)] eine Gefrierkurve für Orangensaft an, die recht befriedigend mit unserer „mittleren Kurve“ übereinstimmt.

5. Zusammenstellung der Meßergebnisse.

In Tabelle 3 wurden alle an Fruchtsäften unmittelbar gewonnenen Meßergebnisse zusammengestellt. Über die Bestimmung der darin angeführten Werte für den Trockensubstanzgehalt, den Brechungsindex und den Gefrierpunkt der verschiedenen konzentrierten Säfte wurde bereits ausführlich gesprochen. Die für die ursprünglichen (nicht eingedickten) Säfte unter „Monosaccharidgehalt“ angeführten Werte bedeuten, streng genommen, den Gehalt an solchen Stoffen, die die FEHLINGsche Lösung reduzieren, berechnet als Invertzucker; während die unter „Disaccharidgehalt“ angegebenen Zahlen streng den Gehalt an nicht reduzierenden Zuckern darstellen. Unter der weitgehend zutreffenden Annahme, daß in den Fruchtsäften an Zuckern nur Glucose, Fructose und Saccharose in bemerkenswerten Mengen vorkommen, fallen diese Größen jedoch tatsächlich mit dem Mono- bzw. Disaccharidgehalt der Säfte zusammen¹.

Tabelle 3. Brechungsvermögen und Gefrierpunkte von Fruchtsäften. (Meßergebnisse).

Nr.	Art des Saftes	Dichte bei 20° C g/cm ³	Trockensubstanzgehalt Gew.-%	Monosaccharidgehalt Gew.-%	Disaccharidgehalt Gew.-%	Brechungsindex bei 20° C	Gefrierpunkt ° C
1	Apfelsaft „Gewürzluike“	1,0497	13,2	9,1	1,9	1,3523	— 1,4
			30,4			1,3800	— 4,3
2	Apfelsaft „Saure Luike“	1,0493	54,8	9,0	1,1	1,4242	—13,5
			88,0			1,505	—
3	Apfelsaft „Boskoop“	1,0571	13,1	8,5	3,6	1,3518	— 1,3
			29,1			1,3770	— 4,0
4	Apfelsaft „Trierer Weinapfel“	1,0482	46,7	8,3	1,6	1,4105	— 9,7
			65,3			1,4464	—22,0
5	Apfelsaft gemischt	1,0491	80,3	8,8	1,0	1,4790	—
			14,8			1,3548	— 1,5
6	Birnensaft „Sämling von Ein- siedel“	1,0643	34,8	10,6	0,3	1,3910	— 5,5
			47,0			1,4100	— 9,4
7	Birnensaft „Schweizer Wasser- birne“	1,0554	55,4	8,8	1,6	1,4297	—14,0
			12,9			1,3513	— 1,2
8	Birnensaft gemischt	1,0511	33,8	8,0	0,8	1,3850	— 5,2
			56,3			1,4270	—14,8
9	Birnensaft gemischt	1,0511	73,9	8,0	0,8	1,4645	—
			12,9			1,3520	— 1,4
10	Birnensaft gemischt	1,0511	53,5	8,0	0,8	1,4237	—12,6
			65,1			1,4488	—21,0
11	Birnensaft gemischt	1,0511	16,4	8,0	0,8	1,3592	— 1,6
			29,5			1,3795	— 3,9
12	Birnensaft gemischt	1,0511	38,8	8,0	0,8	1,3973	— 6,3
			50,0			1,4195	—10,5
13	Birnensaft gemischt	1,0511	14,0	8,0	0,8	1,3544	— 1,5
			28,8			1,3780	— 4,0
14	Birnensaft gemischt	1,0511	37,3	8,0	0,8	1,3932	— 6,3
			53,0			1,4238	—11,5
15	Birnensaft gemischt	1,0511	13,0	8,0	0,8	1,3524	— 1,5
			26,5			—	— 4,0
16	Birnensaft gemischt	1,0511	29,6	8,0	0,8	1,3790	—
			40,7			—	— 8,0
17	Birnensaft gemischt	1,0511	45,5	8,0	0,8	1,4080	—
			49,0			—	—11,8
18	Birnensaft gemischt	1,0511	61,1	8,0	0,8	1,4410	—
			63,4			—	—20,7
19	Birnensaft gemischt	1,0511	75,2	8,0	0,8	1,4732	—
			—			—	—

¹ Für die Bestimmung des Zuckergehaltes der Säfte bin ich Frau Dr. A. HEIMANN zu Dank verpflichtet.

Nr.	Art des Saftes	Dichte bei 20° C g/cm ³	Trocken- substanz- gehalt Gew.-%	Mono- saccharid- gehalt Gew.-%	Disaccha- ridgehalt Gew.-%	Brechungs- index bei 20° C	Gefrier- punkt ° C					
9	Traubensaft	1,0640	16,0	13,4	0,4	1,3569	- 1,95					
			35,9			1,3900	- 6,3					
			47,4			1,4118	-10,4					
			61,6			1,4399	-18,5					
			72,2			1,4635	-					
			78,2			1,4800	-					
			10			Kirschsafft „Schattenmorelle“	1,0542	13,7	-	-	1,3540	- 1,5
			28,8			1,3790	-					
			29,6			-	- 4,0					
			44,8			-	- 8,8					
			45,4			1,4114	-					
			60,2			-	-15,1					
			60,4			1,4405	-					
			66,5			-	-20,4					
			81,2			1,4875	-					
11	Kirschsafft „frühe Ludwigs-kirsche“	1,0495	12,7	-	-	1,3522	- 1,4					
			26,7			1,3750	- 3,9					
			37,6			1,3948	- 6,9					
			48,2			1,4164	-11,2					
			64,7			1,4493	-21,5					
12	Himbeersaft	1,0245	6,45	2,9	0,2	1,3429	- 0,7					
			12,9			1,3524	- 1,6					
			29,2			1,3805	- 4,2					
			47,3			1,4126	- 9,7					
			59,6			1,4395	-15,5					
			13			Johannisbeersaft (rot)	1,0325	8,2	4,9	0,0	1,3448	- 0,9
							15,6	1,3568			-	
							17,7	-			- 2,1	
							29,6	1,3806			-	
							34,0	-			- 6,6	
		44,0	-	- 9,8								
		48,8	1,4175	-								
		56,1	-	-16,6								
		62,3	-	-21,7								
		71,1	1,4592	-								
		82,6	1,4878	-								
14	Johannisbeersaft (schwarz)	1,0474	12,1	-	-	1,3519	- 1,9					
			30,2			1,3797	- 4,5					
			38,0			1,3934	- 6,5					
			66,1			1,4516	-20,2					
15	Stachelbeersaft	1,0265	7,0	4,3	0,03	1,3446	- 0,8					
			15,9			-	- 1,9					
			22,2			1,3685	-					
			37,6			-	- 6,7					
			46,7			-	- 9,7					
			50,5			1,4154	-					
			64,2			1,4492	-20,0					
	74,5	1,4735	-									
16	Rhabarbersaft	1,0082	2,29	0,5	0,0	1,3365	- 0,4					
			7,9			1,3450	- 1,6					
			22,2			1,3675	- 4,4					
			38,3			1,3941	- 9,1					
			56,0			1,4300	-16,3					
			79,0			1,4825	-					

Zusammenfassung.

Auf Grund ausführlicher Messungen wird gezeigt, daß die Abhängigkeit des Brechungsvermögens verschiedenster Fruchtsäfte vom Trockensubstanzgehalt in guter Näherung dieselbe ist wie für wäßrige Lösungen von Traubenzucker, so daß es möglich ist, aus den sehr rasch und einfach bestimmbaren Brechungsindices mit einer für die Praxis ausreichenden Genauigkeit den Trockensubstanzgehalt beliebig stark eingedickter Säfte zu ermitteln. Die für die Konzentrierung von Fruchtsäften durch Ausfrieren des Wassers grundlegenden Gefrierkurven werden ebenfalls für zahlreiche Säfte gemessen und mit den entsprechenden Kurven für Rohr- und Traubenzuckerlösungen verglichen. Dabei zeigt sich, daß auch die Gefrierpunkte verschieden konzentrierter Säfte in Abhängigkeit vom Trockensubstanzgehalt weitgehend übereinstimmen, so daß man eine universelle Gefrierkurve für Fruchtsäfte angeben kann, die allerdings nicht genau mit der Glucosekurve zusammenfällt, sondern, etwas nach höheren Temperaturen (in Richtung der Saccharosekurve) verschoben ist.