Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 3.

1. Februar 1901.

4. Jahrgang.

**Ueber Fruchtsäfte (besonders Himbeersaft) und deren
Untersuchung.**

II. Erkennung und Nachweis von mit Wasser vermischten Säften.

Von

Dr. Eduard Spaeth.

Mittheilung aus dem Laboratorium der Kgl. Untersuchungsanstalt für
Nahrungs- und Genussmittel in Erlangen.

Bereits im vorigen Jahre auf der 18. Jahresversammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie in Würzburg¹⁾ habe ich darauf hinweisen können, dass die naheliegende und ja auch bekannte, aber doch zu wenig beachtete Verfälschung des Himbeersyrupes, die Verwendung eines manchmal in ausserordentlichem Maasse mit Wasser verdünnten Rohsaftes viel häufiger gehandhabt wird als man glaubt; eine grosse Anzahl von Säften erwies sich bei der eingehenden Prüfung in dieser angegebenen Art verfälscht und es ist diese Art der Verfälschung wohl als eine der am meisten gewinnbringenden zu bezeichnen. Während andere fremde Zusätze, seien es Farbstoffe, Ersatzmittel für Zucker oder Konservierungsmittel, ganz abgesehen von Kunsterzeugnissen überhaupt, die ja leicht von echten Säften unterscheidbar sind, sich nicht dem Nachweis entziehen können, ist die in Rede stehende Art der Verfälschung keineswegs so einfach, als es den Anschein haben könnte, erkennbar.

Ich habe nun, um gerade diese Verfälschung mit Sicherheit nachzuweisen, sowohl eine grosse Reihe von Untersuchungen von reinem Himbeersaft (Succus), als auch von reinen nach dem deutschen Arzneibuche hergestellten Himbeersyrupen vorgenommen und darf auf Grund dieser Untersuchungsergebnisse behaupten, dass man eine derartige Verfälschung, die Verwendung eines mit Wasser in stärkerem Maasse verdünnten Rohsaftes zur Darstellung von Himbeersyrup, nunmehr nachzuweisen in der Lage sein wird. Das Untersuchungsmaterial war mir theils aus den verschiedensten Gegenden des deutschen Reiches von mir bekannten Herren zur Verfügung gestellt, theils von mir selbst aus den Früchten hergestellt worden. Ich lasse die Untersuchungsergebnisse einer grösseren Anzahl nicht nur von den reinen vergohrenen Rohsäften (Himbeersuccus) und von reinen Himbeersyrupen, sondern auch von gefälschten Himbeersyrupen sogleich in den nachstehenden Tabellen folgen, um später auf die einzelnen Zahlenwerthe hinweisen

---

¹⁾ Diese Zeitschrift 1899, 2, 717.

zu können. Diese Ergebnisse liefern auch zugleich über die Zusammensetzung echter Fruchtsäfte werthvolle Anhaltspunkte bei der Beurtheilung derselben.

I. Reine vergohrene Himbeersäfte (Himbeersuccus).

No.	Specif. Gewicht	Trocken- substanz %	Freie Säure		Flüchtige Säure		Asche %	Alkalität der Asche; Verbrauch an cem N.-Säure
			in cem N.-Kalilauge	als Apfelsäure berechnet %	in cem N.-Kalilauge	als Essigsäure berechnet %		
1	1,0168	3,88	27,6	1,85	6,8	0,408	0,526	6,8
2	1,017	3,98	26,2	1,76	6,3	0,378	0,517	6,5
3	1,016	3,48	18,0	1,21	5,6	0,336	0,496	5,6
4	1,019	4,38	31,2	2,09	4,4	0,264	0,512	6,4
5	1,020	4,19	30,0	2,01	3,6	0,216	0,598	7,6
6	1,0196	5,76	33,6	2,25	4,0	0,240	0,684	7,6
7	1,017	3,55	21,6	1,44	4,2	0,252	0,506	6,4
8	1,019	4,69	32,0	2,14	5,0	0,300	0,356	6,4
9	1,019	4,44	32,4	2,17	4,8	0,288	0,630	6,4
10	1,018	3,59	23,2	1,55	10,4	0,624	0,496	6,6
11	1,020	4,44	23,8	1,93	3,4	0,202	0,550	6,0
12	1,018	4,30	25,1	1,68	4,9	0,294	0,500	6,2
13	1,021	4,25	29,0	1,94	6,2	0,372	0,468	7,2
14	1,022	4,14	28,6	1,92	14,4	0,864	0,466	7,2
15	1,019	4,67	28,6	1,92	4,2	0,252	0,568	6,4
16	1,021	4,84	32,4	2,17	6,0	0,360	0,470	7,2
17	0,0178	4,07	26,8	1,79	5,6	0,336	0,512	6,8
18	1,0138	4,23	24,2	1,62	6,8	0,408	0,510	6,5
19	1,016	3,98	22,9	1,53	5,6	0,336	0,430	6,3
20	1,017	4,60	26,1	1,75	7,4	0,444	0,500	6,8

II. Reine Himbeersyrupe.

No.	Tro- cken- sub- stanz %	Freie Säure		Flüchtige Säure		Z u c k e r			P o l a r i s a t i o n in 10%-iger Lösung (Schmidt und Haensch)			Asche %	Alka- lität, Asche. Ver- brauch an cem N.- Säure
		in cem N.- Kali- lauge %	als Aepfel- säure be- rechnet %	in cem N.- Kali- lauge %	als Essig- säure be- rechnet %	direkt redu- ci- rend %	nach der Inver- sion redu- cirend. Ge- sammt- zucker (Invert- zucker) %	Rohr- zucker %	direkt	nach der Inversion	nach der Ver- gäh- rung		
1	68,80	7,2	0,482	0,15	0,009	29,28	67,14	35,96	+ 3° 50'	— 2° 25'	± 0	0,20	2,3
2	70,17	7,75	0,519	0,20	0,012	58,56	68,12	9,08	± 0	— 2° 27'	± 0	0,22	2,4
3	56,85	12,5	0,837	0,30	0,018	32,40	54,90	21,37	+ 0° 30'	— 2° 08'	± 0	0,28	2,95
4	70,50	8,55	0,573	0,20	0,012	33,82	68,90	33,32	+ 3° 10'	— 2° 44'	± 0	0,33	2,60
5	66,40	11,80	0,790	0,25	0,015	10,54	64,90	51,64	+ 6° 42'	— 2° 20'	± 0	0,255	3,20
6	68,00	11,0	0,740	0,22	0,013	5,02	66,36	58,27	+ 7° 39'	— 2° 38'	± 0	0,255	2,65

No.	Tro- cken- sub- stanz o _o	Freie Säure		Flüchtige Säure		Z u c k e r			P o l a r i s a t i o n in 10%-iger Lösung (Schmidt und Haensch)			Asche o _o	Alka- lität der Asche. Ver- brauch an cem N.- Säure
		in cem N.- Kali- lauge o _o	als Apfel- säure be- rechnet o _o	in cem N.- Kali- lauge o _o	als Essig- säure be- rechnet o _o	direkt redu- ci- rend o _o	nach der Inver- sion redu- cierend. Ge- samt- zucker (Invert- zucker) o _o	Rohr- zucker o _o	direkt	nach der Inversion	nach der Ver- gäh- rung		
7	69,00	10,5	0,700	0,20	0,012	5,10	67,20	58,99	+ 7° 20'	— 2° 40'	± 0	0,27	2,7
8	70,50	6,80	0,455	0,21	0,013	3,72	69,08	62,09	+ 8° 15'	— 2° 36'	± 0	0,30	2,65
9	72,10	11,7	0,784	0,30	0,018	24,98	70,04	42,80	+ 5° 04'	— 2° 34'	± 0	0,32	3,10
10	69,15	11,0	0,737	0,25	0,015	23,50	67,28	41,59	+ 5° 12'	— 2° 42'	± 0	0,262	2,50
11	71,50	11,0	0,737	0,20	0,012	14,60	69,20	51,87	+ 7° 10'	— 2° 42'	Spur links	0,215	2,60
12	69,05	6,7	0,449	0,25	0,015	25,60	67,04	39,36	+ 5° 28'	— 2° 34'	± 0	0,265	2,20
13	66,27	6,80	0,455	0,30	0,018	13,42	64,32	48,35	+ 7° 24'	— 2° 35'	Spur links	0,30	3,0
14	67,90	6,4	0,428	0,35	0,021	23,70	66,00	40,18	+ 5° 18'	— 2° 28'	± 0	0,26	2,5
15	72,30	11,0	0,737	0,20	0,012	28,96	70,96	39,90	+ 4° 31'	— 2° 45'	± 0	0,40	3,3
16	68,92	9,7	0,649	0,25	0,015	23,36	66,72	41,19	+ 5° 16'	— 2° 30'	± 0	0,32	3,3

III. Gefälschte Himbeersyrupe.

1	64,40	4,0	0,268	0,30	0,018	46,12	63,30	16,32	— 0° 20'	— 2° 13'	± 0	0,110	1,35
2	70,39	4,1	0,274	0,55	0,033	12,46	69,56	54,24	+ 4° 32'	— 2° 36'	± 0	0,150	1,70
3 ¹⁾	66,90	4,4	0,295	0,35	0,021	35,76	66,14	28,86	+ 3° 15'	— 2° 28'	± 0	0,154	1,60
4 ¹⁾	57,70	8,4	0,563	0,25	0,015	44,44	56,60	11,55	+ 0° 42'	— 1° 52'	± 0	0,190	2,00
5 ²⁾	60,45	7,0	Enthielt Weinsäure.		—	—	60,04	—	—	— 2° 0'	± 0	0,065	0,50
6 ³⁾	69,47	5,45	0,365	0,15	0,009	4,76	68,60	60,64	+ 7° 43'	— 2° 40'	± 0	0,130	1,37
7 ³⁾	68,05	7,70	0,516	0,20	0,012	7,33	66,92	56,61	+ 7° 27'	— 2° 28'	± 0	0,175	1,87
8 ⁴⁾	67,05	7,80	0,523	0,20	0,012	25,66	55,00	27,87	+ 8° 40'	+ 4° 06'	+ 2° 08'	0,240	1,80
9 ⁵⁾	67,45	3,2	0,214	0,30	0,018	—	66,50	—	+ 6° 38'	— 2° 25'	± 0	0,150	1,00
10 ⁵⁾	68,80	3,1	0,207	0,35	0,021	—	67,70	—	—	— 2° 29'	± 0	0,100	0,78
11 ⁵⁾	67,60	4,20	0,281	0,20	0,012	—	66,50	—	—	— 2° 25'	± 0	0,160	1,00
12 ⁵⁾	64,90	6,3	Enthielt Weinsäure.		—	—	64,60	—	—	— 2° 16'	± 0	0,045	0,35

1) Enthielt Salicylsäure.

2) Kunstprodukt.

3) Selbst dargestellt aus mit Wasser verdünntem Rohsaft.

4) Unter Zusatz von Stärkesyrup und Rohsaft; letzterer nur schwach mit Wasser verdünnt.

5) Aus mit Wasser verdünntem Succus hergestellte Säfte.

In erster Linie muss kurz die Litteratur, die sich mit dieser Frage bereits früher beschäftigt hat, hier angeführt werden.

K. Amthor und J. Zink¹⁾ beobachteten, dass der stark mit Wasser versetzte

1) Zeitschr. Nahrungsm., Hygiene u. Waarenk. 1893, 7, 130.

Saft mit Malvenfarbstoff oder Kirschsaft aufgefärbt wird; die Fälschung durch Wasserzusatz kann durch die Bestimmung des Säuregehaltes, sowie des Aschen- und Phosphorsäuregehaltes erkannt werden. Die Genannten haben aus verschiedenen Jahrgängen Himbeersäfte in dieser Richtung untersucht und sind zu folgenden Ergebnissen gekommen: der Gehalt an Säure, auf Weinsäure berechnet, bewegt sich zwischen 0,63—1,35 ‰, auf Aepfelsäure berechnet zwischen 0,562—1,206 ‰, an Asche zwischen 0,1516—0,409 ‰ und an Phosphorsäure zwischen 0,007—0,0312 ‰.

E. Utescher¹⁾ erkannte die Verfälschung des Himbeersyrups durch Zusatz von Zuckerlösungen ebenfalls an einem niederen Säuregehalte; auch will er ein Mittel in dem Bleiessig gefunden haben, je nachdem mehr oder weniger ccm Bleiessig zum Abstumpfen der Säuren verbraucht werden; er fand für mehrere Proben reiner Himbeersyrup mit 64—66 ‰ Zucker einen Verbrauch von 3,5—4,0 ccm Bleiessig, bis kein Niederschlag mehr entstand.

Nach Py²⁾ ist von Werth für die Beurtheilung der Fruchtsyrup die Bestimmung des zuckerfreien Extraktes (Gesamtextrakt vermindert um den Rohrzucker- und Invertzuckergehalt); bei reinen Fruchtsyrupen beträgt derselbe etwa 1,2—1,5 ‰. Nach Py genügt zur Bestimmung der Saccharose und des Invertzuckers die Titration mit Fehling'scher Lösung und die optische Prüfung; die letztere wird in einer 25 ‰-igen Lösung des Fruchtsyrupes nach dem Entfärben mit Bleiessig vorgenommen; der Rohrzucker wird mit 10 ‰ Salzsäure invertirt; unter Umständen kann man die Titration nach Fehling umgehen und nur eine optische Prüfung vor und nach dem Invertiren vornehmen. Nicht ganz klar ist es mir, wie man mit Hilfe dieser Verfahren zu vollkommen genauen Zahlen kommen will.

Hier verdienen auch die Untersuchungsergebnisse von Himbeersäften bzw. von Produkten aus solchen angeführt zu werden. J. König³⁾ giebt für Himbeersäfte bzw. -syrup folgende Zusammensetzung an:

Nähere Bezeichnung	Spec. Gew.	Wasser	Trauben- zucker	Rohr- zucker	Asche	Kali	Phosphor- säure
Himbeersaft aus einer Apotheke . . .	1,2971	39,00	20,50	39,95	0,383	0,164	0,016
desgl. aus einem Haus- halt	1,1513	54,40	21,18	24,34	0,062	0,023	0,007
desgl. aus einer Kon- ditorei	1,2867	41,59	22,54	35,50	0,123	0,041	0,028

A. Petermann⁴⁾ giebt für Himbeerwein einen Gehalt von 0,23 ‰ Asche und 0,009 ‰ Phosphorsäure an.

Nach H. Unger⁵⁾ gaben gute Spessarthimbeeren bei 100° getrocknet 83,208 ‰ Feuchtigkeit; die Asche betrug 0,561 ‰, das spezifische Gewicht des Saftes 1,016 bis

¹⁾ Apoth. Ztg. 1894, 9, No. 101.

²⁾ Journ. Pharm. Chim. 1895 [6], 2, 488.

³⁾ Chemie der menschlichen Nahrungs- u. Genussmittel 3. Aufl. 1889, 1, 783.

⁴⁾ Bull. d. l. Stat. agronom. d. l'État à Gembloux; Chem.-Ztg. 1895, 19, Rep. 307.

⁵⁾ Jahresbericht der Pharmacie 1889, 470.

1,022. Im Jahre 1889 gab filtrirter Saft von wilden Spessarthimbeeren einen Trockenrückstand von 5,31 %, der Gehalt an Asche betrug 0,659 %; das specifische Gewicht bei 18° 1,019; Gartenhimbeeren gaben einen Saft mit 1,022 spec. Gew., 5,16—5,90 % Trockenrückstand und 0,605—0,639 % Asche.

Die zuerst erwähnten 3 Arbeiten beschäftigten sich also im Wesentlichen mit dem hier in Frage stehenden Nachweise. Wie aus den angeführten Zahlen ersichtlich ist, liegen die Gehalte an Säure, an Asche und besonders an Phosphorsäure allerdings in zu weiten Grenzen, als dass jede Bestimmung für sich allein eine brauchbare Verwendung finden könnte und dürfte; immerhin geben aber der Säure- und besonders der Aschengehalt, wie ich zeigen werde, für die Beurtheilung der Fälschung eines Rohsaftes durch starken Wasserzusatz werthvolle Anhaltspunkte. Das Verfahren von E. Utescher berücksichtigt lediglich den Säuregehalt; den Verbrauch an Bleiessig als Massstab für die Erkennung eines mit Wasser verdünnten Saftes zu nehmen, dürfte wohl kaum angehen, da ein Bleiessig von stets gleicher Alkalität nicht gut zu beschaffen ist, ausserdem auch Fällungen der verschiedenen im Saft vorhandenen Stoffe mit dem Bleiessig veranlasst werden.

Nach meinen Versuchen, die ich im Vorjahre mit reinen Fruchtsäften angestellt hatte, erschien mir der Vorschlag von Py, eine Verdünnung des Rohsaftes dadurch nachzuweisen, dass man von zuckerfreiem Extrakt ausgeht, sehr brauchbar und empfehlenswerth; ich muss nun aber, nachdem ich eine grosse Reihe von Säften untersucht habe, gestehen, dass ich der Bestimmung des zuckerfreien Extraktes im Himbeersaft und damit einer aus dieser Bestimmung abzuleitenden Grenzzahl nicht mehr so das Wort zu reden vermag wie früher, weil die Bestimmungen des Zuckers und des Trockenrückstandes mit ganz ausserordentlicher Genauigkeit vorgenommen werden müssen und weil beide trotzdem niemals aus Gründen, die ich alsbald erörtern will, wirklich sichere Zahlen liefern können.

Was die Ausführung der für die Gewinnung des zuckerfreien Extraktes nöthigen Verfahren anbetrifft, so führt man die Trockensubstanzbestimmung selbst genau nach dem bei der Süssweinanalyse üblichen Verfahren aus und darf auch hier nicht mehr als 1 g getrocknetes Extrakt zur Wägung kommen. Das Eintrocknen von grösseren Mengen Saft mit Sand ist nicht zu empfehlen und würde zu unrichtigen Ergebnissen führen; man kann diese Art der Trockensubstanzbestimmung dann vornehmen, wenn man nur den Wassergehalt eines Fruchtsyrupes kennen lernen will, wobei es auf einige Zehntelprocente nicht ankommt. Am besten wendet man für die Trockensubstanzbestimmung folgende Verdünnung an: 100 g Saft verdünnt man mit Wasser auf genau 1 l; von dieser Lösung werden 50 ccm genau abpipetirt und auf 500 ccm verdünnt; von dieser Verdünnung werden 50 ccm wie bei der Extraktbestimmung im Wein eingedampft und auch in gleicher Weise getrocknet.

Ebenso peinlich, wie die Trockensubstanzbestimmung müssen die Zuckerbestimmungen, also die Bestimmung des schon gebildeten Invertzuckers und des noch vorhandenen Rohrzuckers vorgenommen werden. Am besten stellt man sich eine 20%-ige Lösung des zu untersuchenden Saftes her; man verdünnt

200 g genau abgewogenen Saft auf 1000 ccm mit Wasser; diese Lösung findet direkt Verwendung zur Bestimmung des Säuregehaltes, eines Gehaltes an Stärkesyrup, an Konservierungsmitteln, an Ersatzstoffen für Zucker, an fremden Säuren und Farbstoffen. Zur Zuckerbestimmung (direkte Bestimmung) verdünnt man je nach dem Invertzuckergehalte 25—100 ccm der 20⁰/o-igen Lösung auf 500 ccm und bestimmt genau nach der Meissl'schen Vorschrift den Invertzuckergehalt. Um den Rohrzuckergehalt kennen zu lernen, werden 25 ccm von der 20⁰/o-igen Syruplösung mit 2,5 ccm einer 20⁰/o-igen Salzsäure 15 Minuten bei 62° in einem Wasserbade unter öfterem Umschütteln des Kölbchens erwärmt, alsdann erkalten gelassen, 2,5 ccm einer auf die 20⁰/o-ige Salzsäure eingestellten Kalilauge hinzugesetzt und dann auf 500 ccm mit Wasser verdünnt. Von dieser Lösung werden 25 ccm für die Zuckerbestimmung entnommen, die nach Meissl¹⁾ vorzunehmen ist. Mit dem Kjeldahl'schen Verfahren erhielt ich keine brauchbaren Ergebnisse.

Rohrzucker (berechnet aus Gesamtinvertzucker — Invertzucker direkt bestimmt) und Invertzucker von dem gefundenen Trockensubstanzgehalt in Abzug gebracht, ergeben den zuckerfreien Extraktgehalt. Diese drei Bestimmungen sind wohl ganz einfach und, wenn sie genau ausgeführt worden sind, sollte man nur vollkommen sichere Ergebnisse erhalten; dass dem aber nicht so ist, hat mir ausser den Ergebnissen der praktischen Versuche auch schon die Theorie erklärt. Reine Himbeersyrupe, nach der Vorschrift des deutschen Arzneibuches eingekocht, enthalten etwa 68—72% Trockensubstanz und etwa 66—70% Gesamtinvertzucker, letzterer als Invertzucker berechnet; der Gehalt an Rohrzucker und bereits invertirtem Rohrzucker in den Fruchtsyrupen wechselt stark, je nachdem die Rohsäfte mehr oder weniger Säure zeigen, je nachdem das Einkochen kürzere oder längere Zeit in Anspruch genommen hat und endlich je nach dem Alter der Fruchtsyrupe. Bereits R. Hundrieser²⁾ hat zur Frage der Bildung von Invertzucker in Frucht- und anderen Syrupen der russischen Pharmakopöe Beiträge geliefert. Er suchte durch eine grössere Anzahl von Analysen die Abhängigkeit festzustellen, welche zwischen der Umwandlung des Rohrzuckers in Invertzucker und der Wirkungskdauer der in gegohrenen Beerensäften enthaltenen Säure besteht und zwar sowohl beim Kochen dieser Säfte mit Zucker, als auch beim Aufbewahren ihrer Syrupe bei gewöhnlicher Temperatur.

¹⁾ Sehr wichtig ist das richtige Füllen der zur Zuckerbestimmung nothwendigen Allihn'schen Filterröhrchen. Vollkommen zu verwerfen ist das Einfüllen von Glaswolle aus den nun bereits zur Genüge in der Litteratur erörterten Gründen. Es ist kaum begreiflich, wie man zu dieser unglücklichen Idee kommen konnte, Glaswolle als Unterlage für den Asbest zu nehmen. Ich folge jetzt dem altbewährten Verfahren, wie es in J. Schulz „Zuckerindustrie“ (Braunschweig 1891 S. 78) angegeben ist und benütze als Unterlage für den Asbest ein Platinnetzchen: hat man ein gutes hartes Glas, so kann man unendlich viele Bestimmungen in einem und demselben Röhrchen vornehmen. Alle neuen Aenderungen an dem Allihn'schen Filterrohre sind unnöthig; dasselbe leistet in seiner alten Form die besten Dienste.

²⁾ Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1890, 39, 33.

Die mit Himbeer-, Kirsch-, rothem und schwarzem Johannisbeer- und Berberissyrup vorgenommenen Versuche bestätigten die allgemein bekannte Thatsache, dass der Säuregrad der Säfte, die Dauer der Einwirkung der Säure auf den Rohrzucker, sowie die hohe Temperatur die Bildung einer grösseren oder geringeren Menge von Invertzucker in den Syrupen befördern. Dagegen lässt sich aus den Ergebnissen meiner Versuche keine Gesetzmässigkeit in der Zunahme der Invertzuckermenge und dem Abnehmen des Säuregehaltes feststellen. Dieser nimmt vielmehr in denselben Syrupen mit der Dauer des Kochens unregelmässig ab und ist bedeutenden Schwankungen unterworfen. Auch beim Aufbewahren der Syrupe in Kellerräumen erfolgt noch, wie die angestellten Versuche ergaben, eine ziemlich bedeutende Invertirung des Rohrzuckers. Es betrug nämlich der procentige Gehalt an Invertzucker und freier Säure (als Apfelsäure berechnet):

Dauer des Kochens Minuten	Kirschsaft		Himbeersaft		Johannisbeer- saft r o t h		Johannisbeer- saft s c h w a r z		Berberissaft	
	Freie Säure %	Invert- zucker %	Freie Säure %	Invert- zucker %	Freie Säure %	Invert- zucker %	Freie Säure %	Invert- zucker %	Freie Säure %	Invert- zucker %
Im gegohrenen unge- kochten Saft . . .	1,59	—	2,08	—	2,91	—	3,48	—	4,29	—
Einmal aufgekocht	0,79	3,13	1,03	4,17	1,41	5,95	1,74	7,87	1,98	5,51
5 Minuten gekocht	0,78	6,17	1,00	8,33	1,31	17,86	1,72	20,00	1,93	22,73
10 " "	0,76	9,10	0,97	16,12	1,31	26,31	1,71	34,48	1,86	33,78
15 " "	0,75	15,15	0,92	43,47	1,29	31,25	1,68	43,48	1,72	50,30
20 " "	0,74	16,40	0,90	50,00	1,25	43,10	1,63	55,55	—	—
30 " "	0,71	30,33	0,90	50,00	1,17	53,65	1,57	62,50	—	—

Betrachtet man die folgenden Zahlenwerthe, so erhellt aus diesen zur Genüge, dass auch beim Lagern, beim Aelterwerden der Syrupe der Invertzucker-gehalt zunimmt; ich fand z. B. in frischen und alten Fruchtsyrupe folgende procentigen Gehalte an Invertzucker:

A. Frische Syrupe

3,72   5,02   4,76   7,33   10,54   12,46   23,50   24,98   29,28 %

B. Alte Syrupe

33,82   35,76   44,44   46,12   58,56   69,80   64,92 %

In einem nach Vorschrift der belgischen Pharmakopöe mit Rohrzucker hergestellten Citronensyrup war nach einem Jahre fast sämmtlicher Rohrzucker invertirt. Die gleiche Erscheinung beobachtete ich bei mehreren Himbeersyrupe, die ich ein Jahr lang auf meinem Arbeitstische im Laboratorium stehen hatte. Es sind dies ja bekannte Erscheinungen, allein gerade für die Frage einer richtigen Trockensubstanzbestimmung sind dieselben von grosser Tragweite und

vermögen uns dieselben zu erklären, warum dieser Bestimmung, wenn es auf sehr genaue Zahlenwerthe anzukommen hat, keine besondere Bedeutung beizulegen ist. Aber trotz dieser in der Litteratur längst bekannten Thatsachen findet man noch hie und da die Ansicht verbreitet, dass ein reiner Himbeersyrup nicht in grösserer Menge Fehling'sche Lösung reducirende Stoffe enthalten dürfe, da sonst der Verdacht bestehe, dass Stärkesyrup einem solchen Saft zugesetzt sei. Doch dies Letztere nur nebenbei! Allein nicht nur infolge der vorerwähnten Ursachen, sondern, was für unsere Frage von tief einschneidender Bedeutung ist, schon beim Eindampfen einer ganz verdünnten Lösung eines Fruchtsaftes behufs Bestimmung der Trockensubstanz sehen wir eine solche Invertirung von Rohrzucker zu Invertzucker vor sich gehen. So besitzt die nach dem S. 101 angegebenen Verfahren der Trockensubstanzbestimmung erhaltene und zur Wägung gebrachte Himbeersyruplösung nicht mehr die gleiche Zusammensetzung in den beiden Zuckerarten, wie solche im Syrupe vorhanden sind, denn es ist eben beim Eindampfen und Trocknen ein weiterer Theil des Rohrzuckers invertirt worden und diese Invertirung ist um so stärker, je mehr Säure der Fruchtsyrup enthält. So zeigte ein Himbeersyrup einen Invertzuckergehalt von 10,54%, im getrockneten Extrakte waren schon 29,16% vorhanden; die nicht ganz zum Trocknen eingedampfte Lösung enthielt 21,45% Invertzucker; eine mit einigen Tropfen Essigsäure behandelte und zur Hälfte concentrirte Saftlösung enthielt schon 26,60%. Derartige Beispiele könnte ich noch mehr anführen. Die gleiche Erfahrung machte W. Fresenius¹⁾ bei der Untersuchung einer alkoholischen Flüssigkeit, deren Natur soweit ermittelt werden sollte, um entscheiden zu können, ob es ein Likör sei oder nicht. Die Flüssigkeit enthielt neben einer beträchtlichen Menge Rohrzucker Invertzucker und freie Säure; bei der Destillation zur Alkoholbestimmung wirkte diese Säure — es berechnete sich in 100 cem Flüssigkeit 0,203 g Apfelsäure — selbstverständlich derart invertirend, dass sich die Menge der gelösten festen Stoffe durch die Bildung von Invertzucker aus Rohrzucker um 0,77% erhöhte. W. Fresenius fügt am Schlusse seiner Abhandlung an, dass in den Fällen, in denen alkoholische, Säuren und Rohrzucker enthaltende Flüssigkeiten vorliegen, aus dem ursprünglichen specifischen Gewicht und dem des Destillates das specifische Gewicht für die Extraktbestimmung zu berechnen ist.

Eine Extraktbestimmung aus dem specifischen Gewichte einer Himbeersyruplösung von bekanntem Gehalte führt auch zu falschen Ergebnissen; der Succus enthält nämlich von der Vergährung des in den Himbeeren vorhandenen Zuckers — Himbeeren haben nach J. König einen Zuckergehalt von 3,86% im Mittel — Alkohol, der auch beim Kochen des Syrups nur in geringem Maasse entfernt wird. Weiter hat man in Betracht zu ziehen, dass der Rohsaft, d. h. der aus den frischen Beeren abgepresste Saft nicht zu selten unter Zuckerzusatz vergohren wird, da auf diese Weise die Gährung schneller vor sich gehen soll,

¹⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 1899, 38, 35.

also bei dieser Behandlung noch eine weitere Vermehrung des Alkohols eintritt; endlich wird zu dem fertigen Rohsaft Alkohol zur Konservirung hinzugesetzt, da der Rohsaft erst nach Bedarf mit Zucker zu Syrup eingekocht wird. Es bliebe also nur übrig, aus dem ursprünglichen specifischen Gewicht einer Syruplösung (z. B. einer 20 $\frac{0}{0}$ -igen) und aus dem des Destillates das specifische Gewicht für die Extraktbestimmung zu berechnen. In Himbeersyrupeu fand ich einen Alkoholgehalt von 1,3—5,0 $\frac{0}{0}$.

Ich habe derartige Versuche ebenfalls und mit der peinlichsten Genauigkeit, stets doppelt, vorgenommen; ich habe auch bei den einzelnen Bestimmungen vollkommen gleiche Ergebnisse erzielt, allein dieselben waren nicht zu verwenden, da nach Abzug des Zuckers von dem berechneten Extrakte sich falsche Extraktreste ergaben, was ich mir übrigens schon im Voraus sagte.

Nach dem deutschen Arzneibuche wird Himbeersyrupe hergestellt durch einmaliges Aufkochen von 35 Theilen Rohsaft mit 65 Theilen Rohrzucker. Unter Zugrundelegung der im Rohsaft gefundenen Extraktwerthe würden sich für den daraus hergestellten Himbeersyrupe folgende Zahlen an zuckerfreiem Extrakte ergeben:

Zuckerfreies Extrakt in	Rohsaft bezw. Syrup									
	No. 1 $\frac{0}{0}$	No. 2 $\frac{0}{0}$	No. 3 $\frac{0}{0}$	No. 4 $\frac{0}{0}$	No. 5 $\frac{0}{0}$	No. 6 $\frac{0}{0}$	No. 7 $\frac{0}{0}$	No. 8 $\frac{0}{0}$	No. 9 $\frac{0}{0}$	No. 10 $\frac{0}{0}$
I. 100 Thln. Rohsaft	3,88	3,98	3,48	4,19	5,76	4,69	4,44	4,30	4,14	4,25
II. 35 „ „	1,36	1,39	1,28	1,46	2,01	1,64	1,55	1,50	1,45	1,49
III. dem aus 35 Thln. Rohsaft hergestellten Syrup . . .	1,50	1,62	1,47	1,50	2,10	1,87	2,30	2,01	1,60	1,60
Differenz zwischen III und II	0,14	0,23	0,19	0,04	0,09	0,23	0,75	0,51	0,15	0,11

Reine Himbeersyrupe.

No.	Trocken- substanz $\frac{0}{0}$	Gesamt- zucker $\frac{0}{0}$	Zuckerfreies Extrakt $\frac{0}{0}$	No.	Trocken- substanz $\frac{0}{0}$	Gesamt- zucker $\frac{0}{0}$	Zuckerfreies Extrakt $\frac{0}{0}$
1	68,80	67,14	1,66	9	72,10	70,04	2,06
2	70,17	68,12	2,05	10	69,15	67,28	1,87
3	56,85	54,90	1,75	11	71,50	69,20	2,30
4	70,50	68,90	1,60	12	69,05	67,04	2,01
5	66,40	64,90	1,50	13	66,27	64,32	1,95
6	68,00	66,36	1,74	14	67,90	66,00	1,90
7	69,00	67,20	1,80	15	72,30	70,96	1,34
8	70,50	69,08	1,42	16	68,92	66,72	2,20

Gefälschte Himbeersyrupe.

No.	Trocken- substanz %	Gesamt- zucker %	Zuckerfreies Extrakt %	No.	Trocken- substanz %	Gesamt- zucker %	Zuckerfreies Extrakt %
1	64,40	63,30	1,10	7	68,05	66,92	1,13
2	70,39	69,56	0,83	8	67,05	55,00	12,05 ¹⁾
3	66,90	66,14	0,76	9	67,05	66,50	0,95
4	57,70	56,60	1,10	10	68,80	67,70	1,10
5	60,45	60,04	0,36	11	67,60	66,50	1,10
6	69,47	68,60	0,80	12	64,90	64,60	0,30

¹⁾ Ist der mit Stärkesyrup verfälschte Saft.

Die Extraktreste (zuckerfreies Extrakt) in den Himbeersyrupen wurden durch Abzug des Gesamtzuckers (Invertzucker) von dem direkt durch Wägung erhaltenen Trockensubstanzgehalte gewonnen. Es ist aus diesen Zahlen ersichtlich, dass die Extraktreste bei den reinen Säften nicht unter 1,3 sinken, während bei den als gefälscht erkannten und absichtlich gefälschten dieser Werth unter 1,3 liegt, falls nicht eine Verfälschung durch Zusatz von Stärkesyrup stattgefunden hat. Aus allen im Vorhergehenden erörterten Gründen finde ich es noch am zweckmässigsten, zumal unter Bezugnahme auf die in reinen Säften gewonnenen Zahlen, die mit den im Rohsaft vorhandenen Extrakten annähernd übereinstimmen und weiter unter Berücksichtigung der Thatsache, dass beim Eindampfen der Lösung eine starke Invertirung stattfindet, dass man den Gesamtzuckergehalt als Invertzucker in Rechnung stellt und diesen von dem erhaltenen direkt bestimmten Extrakte in Abzug bringt, wobei ich nochmals erwähne, dass dieser Bestimmung allein eine ausschlaggebende Bedeutung nicht zugemessen werden soll, wenn es sich um die Entscheidung der Frage handelt, ob ein mit Wasser verdünnter Rohsaft zur Himbeersyrupbereitung Verwendung gefunden hat; hierzu müssen noch die Ergebnisse anderweitiger Bestimmungen in Betracht gezogen werden.

Ich habe seinerzeit bei Untersuchungen von Bieren gefunden, dass die Alkalität der aus diesen hergestellten Asche sich nur in wenig auseinander liegenden Grenzen bewegt; diese Bestimmung habe ich sowohl beim Rohsaft wie auch bei den Fruchtsyrupen vorgenommen und wie ich zu zeigen im Stande bin, ebenfalls mit positiven Ergebnissen, so dass wir in diesen beiden Bestimmungen — also der Bestimmung des Aschengehaltes und der für die Neutralisation der Asche nöthigen Säuremenge — werthvolle und sichere Anhaltspunkte haben für den Nachweis einer Fälschung des Saftes mit einer grösseren Menge Wasser.

Man verascht in bekannter Weise 20—50 g Fruchtsaft, giebt zur Asche, nachdem dieselbe gewogen ist, 5 ccm N.-Schwefelsäure, spült mit heissem Wasser in ein Becherglas, erhitzt schwach 5—10 Minuten, nachdem man zur Verhütung des Stossens eine Platinspirale zugegeben hat und titirt nach dieser

Zeit die nicht verbrauchte Säure mit N.-Kalilauge zurück. Die gewonnenen Zahlen sind in der S. 88 und 89 aufgeführten Tabelle bereits mitgetheilt. Stellt man die Ergebnisse zusammen, so findet man, dass die zur Sättigung der alkalischen Reaktion in der Asche nothwendigen Mengen Säure sich in engen Grenzen bewegen, wenn auch im Aschengehalte selbst grössere Unterschiede sich zeigen. So schwanken die Gehalte der Asche im reinen Himbeersyrup von 0,20—0,32, die Alkalität beträgt 2,2—3,3 ccm N.-Säure; im Rohsaft bewegt sich der Aschengehalt zwischen 0,35—0,68, die zur Neutralisation nöthige Säuremenge zwischen 5,6—7,6 ccm. Betrachten wir die gefälschten Fruchtsyrupe, also die mit Wasser verdünnten, so sehen wir einen Aschengehalt von 0,10—0,19% und einen Verbrauch an Säure zwischen 0,75—2,0 ccm. Aus diesen Zahlen dürfte mit Sicherheit zu entnehmen sein, dass diesen Bestimmungen ein wirklicher Werth beigelegt werden muss und dass sie als ausschlaggebend zur Erkennung der in Frage stehenden Fälschung herbeigezogen werden müssen.

Man darf daher wohl folgende Regel für die Beurtheilung aufstellen:

In reinen Himbeersyrupen beträgt der Gehalt an Mineralbestandtheilen nicht unter 0,20 g, die zur Neutralisation der alkalischen Reaktion der Asche erforderliche Säuremenge, auf ccm N.-Säure berechnet, nicht unter 2 ccm.

Was die für den in Frage stehenden Nachweis ebenfalls empfohlene Bestimmung der Säure betrifft, so ist dieser ebenfalls ein gewisser Werth beizulegen; es muss dieser Befund durch die vorgenannten bestätigt sein.

Ein niedriger Säuregehalt, ein Gehalt an zuckerfreiem Extrakt unter 1,3 g, vor Allem aber ein Aschengehalt unter 0,20 g und ein geringerer Säureverbrauch für die Asche als 2 ccm N.-Säure sprechen deutlich für die Verwendung eines durch Wasserzusatz gefälschten Himbeerrohsaftes zur Darstellung des Syrups.

Kürzere Mittheilungen aus der Praxis.

Branntweinschärfen.

Von

Adolf Beythien und Paul Bohrisch.

Mittheilung aus dem chemischen Untersuchungsamte der Stadt Dresden.

Um bei der jetzt vielfach von den Gastwirthen selbst durch einfaches Verdünnen von Spiritus mit Wasser vorgenommenen Herstellung der billigeren Trinkbranntweine an Alkohol sparen zu können, hat sich bekanntlich vielfach der Brauch eingebürgert, dem Gemisch von Wasser und Spiritus fuselölhaltige Essenzen oder scharf schmeckende alkoholische Pflanzenauszüge von Paprika, Pfeffer, Paradieskörnern etc. zuzusetzen, weil das von denselben verursachte