Ueber das Verhalten von Fruchtsäften verschiedenen Alters gegen Reagentien.

Von

F. von Lepel.

(Hierzu Tafel I.)

In Bezug auf Nahrungsmittel und Genussmittel ist das consumirende Publicum seit Jahren vielfachen Täuschungen ausgesetzt. Es gibt kein einziges Gebiet, in welches sich nicht der Betrug eingeschlichen hätte und mehr oder weniger sein Unwesen triebe, — das Publicum ist lange daran gewöhnt und lässt die Täuschungen über sich ergehen, ja in manchen Fällen hat es wohl ganz vergessen, wie sich das Echte von dem Verfälschten unterscheidet. — Während Weine und Fruchtsäfte unter dem Einfluss einer solchen verfälschenden Chemie längst schon den Credit allgemein echter Waaren verloren haben, kauft und genießt das Publicum dennoch die verfälschten Getränke, oft unbekümmert um den Schaden, welchen die Gesundheit nehmen kann, und den Betrug, dem es mit seinem Gelde verfällt.

Der Genuss der Fruchtsäfte ist in dieser Beziehung noch viel risicanter geworden, als der der Weine, denn hier hat sich doch bereits von wissenschaftlicher Seite eine gewisse Reaction Bahn gebrochen, welche durch analytische Controlen in vielen, wenn auch selbstredend nicht in allen Fällen, die Gewissheit an die Hand gibt, einen bestimmten Wein als echt kaufen oder als verfälscht zurückweisen zu dürfen. Anders mit den Fruchtsäften. Das Publicum, besonders in den grösseren Städten, consumirt davon bekanntlich nicht geringe Quantitäten. Aber es fehlt nicht an eclatanten Belegen dafür, dass es, obgleich ihm Himbeeren, Kirschen, Erdbeeren und Johannisbeeren zu unterscheiden ganz geläufig ist, die Säfte derselben verwechselt oder gar nicht einmal kennt. Leider sind daher die Fabrikanten noch Herren der Situation. Denn das Publicum können sie durch mannigfache Behauptungen, z. B. dass die Farbe nicht immer etwas mit der Echtheit zu thun habe, oder dass sie sich mit dem Alter des Saftes verändere, leicht weiter täuschen. — Und von wissenschaftlicher Seite sind bisher leider wenig Versuche gemacht, durch ein vergleichendes Studium der Fruchtsäfte und ihrer Reactionen*) jener sträflichen Verfälschungs-Chemie

*) Prof. Vogel beschreibt in seinem Handbuch der Spectralanalyse die Spectra von Erdbeersaft und Johannisbeersaft nicht und das von Kirschsaft

ein Ziel zu setzen und das an Leib und Gut geschädigte Publicum zu schützen. Man ist zu wenig orientirt und deshalb ebenfalls in der Hand der Fälscher.

Das weite Gebiet der Obst-Fruchtsäfte muss, was den Consum und die Verfälschungen betrifft, etwas beschränkt werden. Daher sollen, den alltäglichen Verhältnissen entsprechend, im Folgenden, wie schon angedeutet, unter »Fruchtsäften« diese vier: Himbeersaft (von *Rubus Idaeus*), Kirschsaft (von *Prunus Cerasus*), Erdbeersaft (von *Fragaria vesca*) und Johannisbeersaft (von *Ribes rubrum*) verstanden sein. Es muss schliesslich noch vorausgeschickt werden, dass die Früchte vom Jahrgange 1878 in völlig reifem Zustande vom Verfasser selbst gepflückt und ausgepresst worden sind. Die in den Haushaltungen nach bewährten Methoden »eingemachten« Säfte konnten nach vorherigen vergleichenden Versuchen ebenfalls in den Bereich der Untersuchungen gezogen werden. Daher glaubte der Verfasser, mit Fug und Recht auch ältere Jahrgänge dieser Art als vollständig gleichwerthig mit den im Laboratorium bereiteten Lösungen rechnen zu dürfen, denn ein Zweifel an der Echtheit dieser, theils hieselbst, theils in benachbarten ländlichen Haushaltungen eingemachten Säfte von den Jahren 1875—78 waltet nicht im geringsten ob.

Die Untersuchungen wurden unter der Voraussetzung begonnen, dass die Säfte, einfach durch Auspressen der Früchte bereitet, sich in analytischer Beziehung anders verhalten dürften, als die mit Wasser eingekochten, dass ferner der Einfluss von Rohrzucker, die Art der Aufbewahrung im Licht oder im Dunkeln von Wichtigkeit, dass endlich das Alter des Saftes für die Beschaffenheit desselben wesentlich sein dürfte. Bei allen verschiedenen Darstellungs- und Conservirungs-Methoden sollten im Laufe der Zeit Farbe, Geruch, Geschmack verändert, oder die Zersetzung der Säfte verursacht werden.

Um zuverlässige Kriterien für die Eigenschaften der Säfte zu gewinnen, wurde das Spectroskop in Verbindung mit einer Anzahl Reagentien benutzt, und durch vergleichende Versuche das Verhalten der Absorptionsspectren und ihrer Veränderungen festgestellt. Beobachtungsinstrument war ein Browning'sches Taschen-Spectroskop, welches auf

(p. 292) nur insofern, als die Reactionen dieses Saftes bei den Wein-Untersuchungen von Belang sein können. Ueber die Untersuchung des Himbeersaft-Spectrums (Himbeersyrup, p. 304) vergl. meine Anmerkung unten, mit welcher die übrigen Publicationen (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 1431) des genannten Forschers über Himbeersaft-Reactionen berührt sein dürften.

dem vom Verfasser construirten Universalstativ (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 263) angebracht war. (Man vergleiche auch das Vogel'sche Universalstativ a. a. O. **10**, 1428 u. diese Zeitschr. **17**, 187). Die Aufzeichnung der Absorptionsstreifen geschah nach der graphischen Methode, über deren Wesen man vergl. Vogel's Handbuch der Spectralanalyse, S. 214 u. diese Zeitschr. **15**, 327.

I. Reine, frisch bereitete Fruchtsäfte.

Himbeersaft. Es ist hier nur von der rothen und nicht von der blass-gelben Modification der Himbeerfrucht die Rede. Die rothen Beeren geben ihren stark färbenden Saft beim Pressen oder bei kalter Digestion mit destillirtem Wasser leicht ab. Die Lösung besitzt eine prachtvoll rubinrothe bis weinrothe Färbung und den eigenthümlichen Himbeer-Geruch. Das Färbungsvermögen ist ungefähr das doppelte von Kirschsafft oder Johannisbeersafft und das vierfache von Erdbeersafft. Eine schwach bläuliche Fluorescenz lässt sich in concentrirter Lösung beobachten. Durch Kochen wird die Farbe erst dann nach Schmutzigg-braun geändert, wenn der Saft bis zur Syrupdicke eingedampft wird. Dann verschwindet auch das Aroma. Das Spectrum des reinen Himbeersaftes bietet im Vergleich zu denen der übrigen genannten Säfte wie auch zu denen der meisten rothen Beeren und Früchte der verschiedensten Art nichts Eigenthümliches dar. Man beobachtet bei einiger Concentration einen Schatten von $D \frac{E}{4}$ bis F, der sich beim Verdünnen mit Wasser in zwei ziemlich stark in einander laufende Streifen auflösen lässt (Fig. 1 auf Taf. I). Das Minimum der Verdunkelung ist auf Eb. Eine End-Absorption des rothen oder blauen Theiles ist nicht zu beobachten. *)

Kirschsafft. **) Der leicht zu gewinnende Saft der sauren

*) Im Handbuch der Spectralanalyse von Prof. Vogel ist p. 304 das Spectrum des reinen Himbeersaftes durch einen Streifen zwischen D und E, der mit dem Fuchsinstreifen zusammenfällt, und eine End-Absorption bei G charakterisirt — abgesehen von der durch NH_3 hervorgebrachten Farben-Änderung. Durch mehrfache mündliche und briefliche Erörterungen sind Herr Vogel und der Verfasser zu der Ueberzeugung gekommen, dass der im Handbuch beschriebene Saft unächt gewesen sein und daher das betreffende Spectrum einer anderen Substanz zukommen müsse. Näheres später.

**) Die gleichfalls untersuchten Modificationen der Glas- und Herz-Kirschen mögen, weil sie seltener und weniger allgemein im Saft-Handel vorkommen, an diesem Orte übergangen werden.

Kirsche, welcher wie der vorige schon in der Kälte sich dem Wasser in grosser Menge mittheilt, hat die eigenthümliche kirschrothe Farbe, keine Fluorescenz und ein nicht sehr starkes Aroma. Durch längeres Kochen verändert der Saft Farbe und Spectrum nicht. Letzteres ist das vom Himbeersaft. Es besteht aus einem Schatten auf Eb bis F (Fig. 1), der sich beim Verdünnen in zwei sehr unscharf getrennte Streifen theilt. Auch der Kirschsaff zeigt keine Absorption bei C, wohl aber in stärkerer Concentration oder in dickeren Schichten eine geringe End-Absorption bei G.

Erdbeersaft. Die rothen Früchte der Garten-Varietäten geben einen Saft von schön rosa Färbung. Derselbe besitzt einen deutlichen Stich in's Orange und eine äusserst geringe Fluorescenz nach Violettblau. Kochen ändert diese Eigenschaften nicht. Der unverkennbare orange Farbenton ist für jeden Erdbeersaft charakteristisch. Im Spectrum beobachtet man leicht (Fig. 1), dass der Absorptionsschatten zwischen b und F sich nach D zu über E hinaus allmählich verliert, während er hinter F plötzlich aufhört. Eine Theilung dieses Schattens in zwei Streifen wurde beim Verdünnen nicht beobachtet, sondern es nahm die Intensität der Absorption gleichmässig ab; dagegen wurde eine geringe Verdunkelung bei G constatirt.

Johannisbeersaft. Auch hier ist nicht von der blassen, fleischfarbigen Modification die Rede. Der Extract der rothen Beeren unterscheidet sich im concentrirten Zustande von den vorigen Säften dadurch, dass er nach längerem Stehen eine gallertartige, steife Masse bildet, welche sich nur mühsam filtriren lässt. Die Farbe ist rosa und wird durch Kochen nicht verändert. Eine Fluorescenz nach Violett ist nicht zu übersehen. Das Spectrum ist das vom Kirschsaff. Da aber der Farbstoff der Beeren sehr intensiv ist, so muss man stark verdünnen, um zwei Streifen zu erblicken (Fig 1).

Ueberhaupt wurden die Säfte bei der Untersuchung soweit mit Wasser verdünnt, bis die Absorption auf E bis F jene beiden unscharf getrennten Schatten-Streifen zeigte.

Die Zahl der Reagentien musste in Rücksicht auf andere Pflanzen-Farbstoffe etwas gross gewählt werden.

Das Verhalten dieser frischen Fruchtsaft-Lösungen mag nun aus folgender Tabelle entnommen werden.

	Himbeere.	Kirsche.	Erdbeere.	Johannisbeere.
Säuren $\text{HN}\Theta_3$; H_2SO_4 ; HCl ; H_3PO_4 ; $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$; $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$; $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$. Fig. 4. Alkalien, kaustische. Fig. 5.	Bei sämmtlichen Proben intensivere Farbe und Verstärkung der Absorptionsstreifen, deren Lage aber unverändert bleibt; beim Kochen zerstört $\text{HN}\Theta_3$ allmählich die rothe Farbe.			
	bei Zusatz von Spuren, besser noch wenn freie Säure vorhanden, eine tief blaue bis violette Färbung. Veränderlich, je nach der Menge des hinzugefügten Reagens, nach Schmutzigblau, Blaugrün, Grünblau und wird bei Zusatz von viel Reagens sofort grünblau bis grüngelb und gelbgrün; zuletzt orange gelb. Diese Farbe auch nach dem Erhitzen bei wenig Zusatz. Vgl. die Absorptions-Spectra auf Taf. I.		keine blaue Färbung bei vorsichtiger Neutralisation. Farbe schmutzigroth mit dunkelrothem Reflex. Die Absorption auf D verschwindet bei mehr Zusatz von Alkali fast ganz. Farbe dann orange mit Reflex nach Dunkel-orange.	wie Himbeere und Kirsche.
Kali- u. Ammoniakalaun. Fig. 6.	Farbe intensiver. Absorptionsstreifen etwas nach Roth verschoben und unscharf begrenzt. — Heiss: violett, Absorption von D—F mit 2 Maxim.	violett. Spectrum: ein Streifen, reicht bis D und F. Heiss: ebenso.	kalt und heiss in der Farbe unverändert, nur intensiver. Absorptionsstreifen ebenso.	kalt: unverändert, — heiss: Ausdehnung der Absorption bei D mit unscharfer Rändern. Farbe et was weinroth. Fluorescenz nach Violett
Essigsäure Thonerde. Fig. 7.	tief veilchenblau. Absorption bei D mit Abschattung nach E. — Heiss: flockiger Niederschlag.	blauviolett. Absorption auf D bis d, nicht zwischen b u. F, — violetter Reflex. Heiss: ebenso.	zwei Schatten von D—F, rothviolette Farbe. Niederschlag weisslich, gallertartig. Heiss: viel stärker.	blau mit starke Fluorescenz nach Violett. Absorption bei $\frac{D}{3}$. E. Heiss: Opalesiren. Schäum beim Kochen.
Kupfer-Sulfat. Fig. 8.	intensivere Färbung, End-Absorption bei C, sonst unverändert.	violetter Ton. End-Absorption bei C. Heiss: noch deutlicher. Plötzlicher Farbenwechsel: orange. Feiner, farbloser Niederschlag. Absorption bei C u. G.	intensiver, schärfer begrenzter Streifen. Heiss: ebenso und gallertartiger Niederschlag.	Farbe stumpf-rosa End-Absorption bei C. Heiss: blassviolett. Absorption schwächer. — Bei G hell.

	Himbeere.	Kirsche.	Erdbeere.	Johannisbeere.
od in Jodkalium. Fig. 9.	violette Farbe. Schatten auf D, nach E zu abgeschattirt. Schatten von $\frac{bF}{2}$ bis G. Heiss: Saftspectrum und End-Absorption bei G. Laut Zeichnung.	Farbe: mattviolett. Absorption wie bei Himbeere. Heiss: Zerstörung der beiden Streifen.	Farbe: rothviolett. Absorpt. von D—F mit 2 Maxim., rother Reflex. Heiss: gelb u. Zerstörung der Streifen.	Farbe: rubinroth bis hellviolett. — Absorption plötzlich nach D—E verlegt. Maxim. anfangs bei D, später bei E, auf E—b hell. Absorpt. auf $\frac{bF}{2}$. Rother Reflex. Bei viel Zusatz von K J auch Absorption bei G.
Blei-Acet. Fig. 10.	blaue Farbe. Absorption auf D. Hell bei C. Schwächer, grossflockiger Niederschlag.	hellblaue-blaugrüne Farbe, flockige Trübung. Spectrum: unscharfes Band auf D bis d u. Absorption des Roth. Heiss: ebenso.	Ausfällung des Farbstoffes, gallertartig, schwach rosa, wird allmählich farblos.	weisser, käsiger Niederschl., blaues Filtrat. Absorpt. auf D u. ganz schwach im Roth.
Blei-Nitrat. Fig. 11.	nur intensivere Färbung, kein Niederschlag, sonst unverändert. Heiss: ebenso.	kein Niederschlag. Kalt und heiss unverändert.	gallertartiger, weisslicher Niederschlag. Farbe u. Spectrum unverändert.	weisslicher Niederschlag, der sich beim Erhitzen löst. Spectrum unverändert.
Silber-Nitrat. Fig. 12.	nach dem Erhitzen mit 1 Tropfen HN_3 Fluorescenz nach Hellblau. Spectrum und Farbe stets unverändert.	wie Erdbeere. Fluorescenz schwach.	heiss: Fluorescenz nach Schmutzigrün. Absorpt. des blauen Theiles bis E mit 2 Maxim.	heiss: Aenderung der Farbe nach Orange. Ganz schwache Fluorescenz nach Grün. Absorpt. wie Erdbeere.
Eisen-Chlorid. Fig. 13.	Anfangs violett. Streifen auf $\frac{DE}{2}$ und $\frac{bF}{2}$. Dunkel bei C und G. — Allmählich gelbgrün. Nur End-Absorption bei G. Heiss: orange u. flockiger Niederschlag.	vorübergehend violettroth. Mit starker Absorption zwischen D und E—F. Beiderseitige End-Absorption. Bald aber gelbe Farbe mit End-Absorption bei G. Heiss: ebenso.	Streifen bleibt. Dazu kommt End-Absorpt. bei C u. G, haltbarer als die übrigen. — Heiss: Zerstörung d. Streifen, Gelbe Farbe. Niederschlag.	kalt: Stich in's Violette, α wird stärker als β . Absorpt. bei G. — Heiss: Farbe strohgelb, nur Endabsorption.
Tannin.	heiss und kalt unverändert.			
Uran-Nitrat.	flockiger, farbloser Niederschl., sonst unverändert.	intensivere Färbung. Feiner Niederschlag. Sonst unverändert.	Fluorescenz nach Orange, intensivere Färbung, sonst unverändert.	kein Niederschlag, nur intensivere Färbung, sonst unverändert.

	Himbeere.	Kirsche.	Erdbeere.	Johannisbeere
Kaliumbichromat. Fig. 14.	heiss: Zerstörung der Streifen.	wie Erdbeere und Himbeere.	ausser der End-Absorption bei G unverändert.	in concentr. Lösung rother Reflex u. gar schwacher Schatten auf $\frac{D}{4}$ E. Heiss: Zerstörung dieser Erscheinung. Nur Endabsorption.
Manganchlorid. Fig. 15.	kalt: unverändert. Heiss: farbloser, flockiger Niederschlag u. blassere Färbung.	nach einiger Zeit Stich in's Violette. Absorption reicht bis D. Ebenso heiss.	kalt und heiss unverändert.	
Leimlösung.	geringe Trübung.	trübt.	trübt.	trübt.
Fauré's Reagens.*)	fällt nicht.	fällt nicht.	fällt nicht.	fällt etwas.
Amyl-Alkohol. Fig. 16.	der Farbstoff aus saurer Lösung mehr als aus neutraler Lösung aufgenommen; nichts aus alkalischer Lösung. Farbe wenig geändert.	der Farbstoff nur aus saurer Lösung etwas aufgenommen. — Spectrum wie Saft plus Säure.	Farbstoff nur aus saurer od. neutraler Lösung aufgenommen. Farbe unverändert.	nur aus saurer Lösung ein geringer Theil des Farbstoffes aufgenommen. Spectrum wie Saft plus Säure.
Aethyl-Alkohol. Fig. 17.	gelatinirt. Farbe und Spectrum geändert. Streifen zwischen D u. E.	Farbe: fuchsinroth. Absorption nach D verschoben. Feiner, farbloser Niederschlag.	Farbe: etwas mehr orange. — Absorption bei F stärker.	Farbe: rothviolet Trübung. Absorption stark zwischen D und E.
Aether.	nimmt nichts auf. Der Saft wird trübe.	nimmt nichts auf. Farbe allmählich etwas blasser.	nimmt nichts auf.	
Chloroform.	nimmt nichts auf. Probe bleibt roth mit etwas C_2H_5OH .	nimmt nichts auf. Probe bleibt klar mit etwas C_2H_5OH .	Probe trübt sich bei Gegenwart von etwas C_2H_5OH . Chocoladenfarbig. Mit H_2O schwächere Färbung.	nimmt nichts auf. Probe bleibt klar mit etwas C_2H_5OH .
Benzol.	nimmt nichts auf.		wie Chloroform.	nimmt nichts auf.

Man ersieht, wenn man diese Tabelle und die Tafel der Absorptionsspectra prüft, dass sich folgende Charakteristika für die verschiedenen Säfte finden.

*) Diese Zeitschr. 9, 122 u. 15, 485.

Himbeersaft: Verhalten gegen

$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$; AgNO_3 ; Fe_2Cl_6 ; Mn_2Cl_6 .

Kirschsafft: Verhalten gegen Alaune;

$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$; Fe_2Cl_6 ; Mn_2Cl_6 ; Aether.

Erdbeersaft: Verhalten gegen Alkalien

$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; CHCl_3 ; C_6H_6 .

Johannisbeersaft: Verhalten gegen essigs. Thonerde;

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; Fauré's Reagens.

In Gemengen von diesen Säften lässt sich nach obiger Tabelle jeder einzelne qualitativ so erkennen: Zunächst achte man genau auf Farbe, Spectrum, Geschmack und Geruch des fraglichen Saftes. Dann aber nehme man folgende Versuche vor. Zu einer Probe von 2 cc wird 1 Tropfen verdünnter HCl gesetzt und darauf vorsichtig mit NH_3 , oder besser mit KOH , neutralisirt. Sofortige tiefblaue bis violette Färbung und Absorption auf D mit End-Absorption deuten auf Himbeere, Kirsche oder Johannisbeere. Entsteht im Reflex noch Dunkelroth bei schmutzig rother Farbe und liegt die Absorption bei D nach E zu, so ist viel Erdbeersaft zu vermuthen. — Man prüft darauf weiter mit $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ und in einer concentrirten Probe mit CHCl_3 . Durch diesen letzten Versuch wird eventuell die Gegenwart von Erdbeeren erwiesen. Grössere Mengen Johannisbeersaft zeigt die Probe mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ an. Der entstandene Niederschlag muss sich beim Kochen lösen. (Unterschied von dem Erdbeer-Niederschlag).

Himbeersaft lässt sich in einem Gemenge durch AgNO_3 und Erwärmen mit 1 Tropfen HNO_3 nachweisen. Es entsteht das verzeichnete Spectrum und die hellblaue Fluorescenz. Man prüfe auch mit $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, ob der entstehende Niederschlag flockig (Himbeere), oder fein (Kirsche) ist, ebenso mit Mn_2Cl_6 , ob in der Hitze ein Niederschlag entsteht (Himbeere) und mit Alaun. Verschiebt sich bei diesen beiden letzten Versuchen die Absorption nach D, so ist Kirsche in dem Gemenge. Wird endlich beim Schütteln mit Aether die Probe nach einiger Zeit blasser, so deutet dies gleichfalls auf Kirsche.

Die vorstehend empfohlenen Reactionen wurden an einem Gemenge aller vier Säfte controlirt. Es blieb indessen die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die unter Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln angefertigten Beeren-Extracte sich Reagentien gegenüber anders verhalten würden, als die in den Haushaltungen gewonnenen, sogenannten eingemachten Säfte; denn in diesen letzteren hat man oft stark zuckerhaltige und oft

mit gewöhnlichem — hartem — Wasser eingekochte Substanzen vor sich. Wie sich aber herausstellte, ist die Verwendung von Zucker und von hartem Wasser ohne Einfluss auf die oben angegebenen Reactionen. Es wurden nach dieser Richtung hin mit demselben Resultate verschiedene Versuchsreihen angestellt, deren Aufführung hier nichts als eine Wiederholung der obigen Tabelle wäre. —

Für spätere Erörterungen bei älteren Fruchtsäften ist es erforderlich, hier das Verhalten gegen Alkalien besonders zu betonen.

Es wirken nicht alle Alkalien gleich stark, sondern Kali steht voran, während die Art der Reaction bei allen dieselbe ist. Die neutralen Salze der Alkalien, ausser den Chlor-Verbindungen, welche Säure sie auch enthalten, wirken bei Berücksichtigung der Concentration, wenn auch etwas langsamer, wie die kaustischen Alkalien. Eigenthümlich ist meistens die Wirkung minimaler Spuren von Alkali. Es wurde z. B. bei Himbeeren die Beobachtung gemacht, dass eine vorher mit HCl versetzte, also rosa gefärbte, Saftlösung durch Zusatz von sehr wenig KOH oder NH_3 tiefblau gefärbt wird. Ein Alkali allein übt diese Wirkung nur dann aus, wenn es in sehr stark verdünnter Lösung (1:50) in ganz geringer Menge (1 Tropfen auf 2 cc des Beobachtungssaftes) angewendet wird. Sonst wird die Probe sofort grün. Die Art der Säure ist ohne Einfluss auf das Gelingen des Versuches. Je nachdem man den Säure- oder Alkali-Zusatz bemessen wird, hat man es in der Gewalt, jede beliebige Farben-Nüance vom Säure-Roth durch Violett-roth, Tiefviolett, Tiefblau, Blaugrün, Grünblau, Grün, Grüngelb, Gelbgrün, Gelb, Orange herzustellen — also alle Farben des Spectrums in der Reihenfolge, dass Roth und Violett gleichsam zusammenstossen und einen Kreis mit den übrigen Farben schliessen. Dieselbe Erscheinung beobachtet man bei den meisten blauen und rothen Blüthen-Farbstoffen.

Man hat es unter dieser Voraussetzung offenbar in der Gewalt, dem Absorptions-Schatten jede beliebige Lage zu geben und kann mit einem Blüthen- oder Frucht-Extract, einer Säure und einem Alkali die mannigfachsten Spectra bilden. Verfasser fand bei den Untersuchungen auf diesem Gebiete die Vogel'sche Behauptung, »dass nicht jeder Körper sein eigenes Spectrum habe«, *) auf das Sicherste unterstützt. —

So viel über das Verhalten der Alkalien gegen Fruchtsäfte jüngeren Alters. Bisweilen, doch äusserst selten, benutzt man NH_3 in der Praxis zum Abstumpfen der freien Säure in den Säften. Es fehlte dem Verfasser

*) Vergl. diese Zeitschrift 17, 478.

das brauchbare Material zur Beurtheilung der Frage, bis zu welchem Grade ein solcher Zusatz die Haltbarkeit der Säfte beeinflusst. Meistens verwendet man Rohrzucker sowohl zum Conserviren als auch zum Süßmachen von Früchten und Fruchtsäften. Die üblichen Mengen sind auf 500 *g* Saft beiläufig 375—500 *g* bei Himbeeren und Kirschen, 375 *g* bei Erdbeeren, 500 *g* bei Johannisbeeren. Doch schwanken die Angaben in der Praxis und den betr. Kochbüchern etwas. Die Säfte werden in den meisten ländlichen Haushaltungen in grösserer Menge eingemacht, so dass es möglich ist, einen Theil davon für das folgende oder die folgenden Jahre aufzubewahren. Im Handel aber trifft man ein- oder mehrjährige Fruchtsäfte deshalb nicht leicht an, weil die Nachfrage das Angebot bei Weitem übersteigt. Fruchtsäfte älterer Jahrgänge sind daher meist unbekannte Artikel, und es wird deshalb dem Fabrikanten leicht, manche künstlichen Veränderungen dem Käufer und Consumenten gegenüber mit der Veränderung durch das »Alter« des Saftes zu entschuldigen.

II. Aeltere Fruchtsäfte.

Mit der Zeit verändert sich auch der vorzüglichst eingemachte und conservirte Saft.

Selbstredend wird hier von gewaltsamen Zersetzungen abgesehen, wie sie im Laufe weniger Monate durch Schimmel-Pilz-Bildungen entstehen, und es ist nur die Rede von der normalen Farben- und Stoff-Veränderung, welche jeder Saft unter Licht- und Luft-Abschluss durchzumachen hat. *)

Aus verschiedenen Jahrgängen wurden zur Verfolgung dieser Zersetzungen mehrere Proben vergleichenden Prüfungen unterworfen, deren Resultate hier tabellarisch zusammengestellt sein mögen. Die bezüglichen veränderten Absorptions-Spectra sind aus Tafel I zu ersehen.

*) Durch zu starkes Eindampfen, so dass der Saft „anbrennt“, wird natürlich die Farbe geändert. Verf. kaufte in einer Conditorei derartigen Saft (Kirsche und Himbeere). Derselbe zeigt eine braunrothe Farbe und ein Spectrum, in welchem der blaue Theil ausgelöscht und die Saftstreifen sehr schwach und unscharf markirt sind.

A. Himbeersaft.

	Haushaltung: Wieck und Greifswald. 1877.	Haushaltung: Jagetzow und Greifswald. 1876.
Farbe, Geruch	geringer Stich in's Orange. Geruch wie 1878.	Stich in's Orange. Färbungsvermögen geringer.
Spectrum	geringe End-Absorpt. bei G. Schatten nach D zu ausgedehnt.	stärkere End-Absorpt. bei G. Band von F bis fast nach D mit Maximum auf $\frac{bF}{2}$.
Kupfer-Sulfat	schwache Trübung.	orange; bräunl. Niederschl. Absorpt. bei C.; hell bei E.
Alaune	wie 1878.	Farbe: schmutzig-violett. Heiss: Trübung.
Essigsäure Thonerde	Absorpt. auf D u. $\frac{bF}{3}$. End-Absorption.	weisslicher Niederschl. Das Filtrat fast farblos mit bläulichem Schein.
Blei-Acetat	wie 1878.	weisslicher Niederschl. Das Filtrat rosa.
Blei-Nitrat	bräunlich-missfarbiger Niederschlag.	wie 1878. desgl.
Jod in Jodkalium Säuren Alkalien	wie 1878.	keine blaue Färbung bei wenig Reagens.
Silber-Nitrat Tannin Eisenchlorid	kein Niederschlag.	wie 1878. desgl.
Uran-Nitrat	desgl.	nicht violett, sondern tieforange; später gelbgrün. Kein bestimmter Schatten.
Kalium-Bichromat	heiss: Absorption bei D, orange mit rothem Reflex.	orange. Keine Aenderung. Reaction stärker als 1877. Heiss: Stich in's Grünliche und grüne Fluorescenz. wie 1877.
Mangan-Chlorid	kein Niederschlag beim Erhitzen.	wie 1877.
Fauré's Reagens	wie 1878.	fällt etwas.
Amyl-Alkohol	nimmt etwas auf, besonders aus saurer Lösung.	nimmt etwas mehr auf, besonders aus saurer Lösung. Absorption bei G.
Aethyl-Alkohol	Schatten etwas nach Roth verschoben. Vgl. die Spectra.	wie 1878.
Aether, Chloroform, Benzol Leimlösung	trübt.	trübt stark.

B. Kirschsaft.

	1877 aus den Haushaltungen in Wieck und Jagetzow.	1876 aus Wieck.
Farbe und Geschmack	wie 1878. Färbungs-Vermögen stärker.	
Spectrum	Absorpt. bei G u. Schatten bis D.	wie 1877.
Säuren	wie 1878.	
Alkalien	wie 1878.	bei wenig nicht tiefblau. End-Absorption bei C.
Alaune	Absorption auf D u. bei G schwach.	wie 1877.
Essigsäure Thonerde	wie 1878.	
Kupfer-Sulfat	es nimmt die Absorpt. α stark ab und β zu. Absorpt. bei C stärker. Farbe schmutzig orange-violett. Heiss: kein Niederschlag.	
Jod-Lösung	Absorption bei C. Heiss: Absorption α schwächer ge- worden, bei Jahrgang 1876 mehr.	
Blei-Acetat.	wie 1878.	weisslicher Niederschlag.
Blei-Nitrat	}	wie 1878.
Silber-Nitrat		
Eisenchlorid		
Tannin		
Uran-Nitrat	kein Niederschlag.	
Kalium-Bichromat	heiss: schmutzig-blass-oran- ge. Absorpt. auf D ist ge- ring. Beiderseits End-Ab- sorption; hell bei E. Reflex orange.	intensiver und schon in der Kälte wie 1877. Heiss: Farbe gelbgrün.
Mangan-Chlorid	keine Verschiebung der Streifen und kein Stich in's Violette.	
Leimlösung	Trübung.	
Fauré's Reagens	wie 1878.	
Amyl-Alkohol	Spur aus neutraler Lösung aufgenommen.	etwas mehr aufgenommen.
Aethyl-Alkohol	}	wie 1878.
Chloroform, Benzol		
Aether	kein Blasserwerden beobachtet.	

C. Erdbeerensaft.

1875.	
Haushaltungen Schmoldow und Zarrentin.	
Geschmack, Geruch, Farbe	Färbung etwas mehr orange, sonst wie 1878.
Spectrum	End-Absorption bei G.
Säuren	ausser der End-Absorption bei G wie 1878.
Alkalien	grün, gelbgrün. Trübung.
Alaune	wie 1878.
Essigsäure Thonerde	schmutzig violettgrün. Absorption auf D.
Kupfer-Sulfat	grünlicher Farbenton. Absorpt. bei C. Niederschlag.
Jodlösung	kein rother Reflex.
Blei-Acetat	grünlich-weisser, schwerer Niederschlag. Filtrat farblos.
Blei-Nitrat	missfarbiger, flockiger Niederschlag. Filtrat rosa.
Silber-Nitrat	Fluorescenz tritt sehr viel langsamer ein, als bei 1878.
Eisen-Chlorid	Nach einer Stunde tiefrothe Farbe. Absorpt. bis D.
Tannin	Zerstörung von Saftstreifen und Farbe tritt schon in der Kälte und bei wenig Reagens ein.
Uran-Nitrat	wie 1878.
Kalium-Bichromat	Absorption auf D, bei C und von G—E. Farbe tief orange.
Mangan-Chlorid	wie 1878.
Leimlösung	stärkere Reaction wie 1878.
Fauré's Reagens	desgl.
Amyl-Alkohol	nimmt selbst aus saurer Lösung nichts auf.
Aethyl-Alkohol	wie 1878.
Aether	
Chloroform	nur eine unscharfe braune Trübung, aber nicht die charakteristische chocoladenfarbige Reaction.
Benzol	

D. Johannisbeersaft.

	1877	1875
	aus Wieck.	aus Zarrentin.
Farbe	Stich in's Orange.	
Geruch, Geschmack, Fluorescenz	wie 1878.	
Spectrum	End-Absorption bei G.	
Säuren	wie 1878.	
Alkalien	wie 1878.	bei wenig Reagens nicht rein blau.
Alaune	wie 1878.	

	1877 aus Wieck.	1875 aus Zarrentin.
Essigsäure Thonerde	Absorption auf D und $\frac{bF}{2}$, Niederschlag.	End-Absorpt. bei C und G.
Kupfer-Sulfat	Niederschlag violett.	Niederschlag schmutzig- violett.
Jodlösung	wie 1878.	
Blei-Acetat	weisser Niederschlag und Filtrat farblos.	
Blei-Nitrat	wie 1878.	
Silber-Nitrat		
Eisen-Chlorid	bei etwas mehr Zusatz: grün bis gelbgrün. etwas orange.	braungrün.
Tannin	desgl. vgl. Spectra.	wie 1877.
Uran-Nitrat	Farbe orange, Absorpt. bei D u. bei G. Heiss: schwache Absorpt. auf D. Vgl. Zeich- nung.	Farbe orange, Absorpt. auf D ist in der Hitze nicht vorhanden.
Kalium-Bichromat	wie 1878.	
Mangan-Chlorid	trübt stark.	trübt stärker.
Leimlösung	fällt nichts.	
Fauré's Reagens	wie 1878.	nimmt nichts auf.
Amyl-Alkohol	farbloser, gelatinöser Nieder- schlag, der sich beim Kochen löst und beim Erkalten wie- der ausscheidet. Absorption laut Zeichnung.	ganz unverändert.
Aethyl-Alkohol		
Aether, Benzol	wie 1878.	
Chloroform		

Wenn man diese Tabellen älterer Säfte mit denen der ganz frischen vergleicht, so dürfte man zu folgendem Resultat kommen.

Im Speciellen:

- 1) Der Himbeersaft verliert im Laufe der Jahre von seinem Färbungs-Vermögen. Es tritt ferner eine Aenderung der Reactionen mit Metallsalzen in der Art ein, dass die farbigen Niederschläge entweder an Intensität ($Pb(C_2H_3O_2)_2$) oder an Bestimmtheit der Farbe und Absorption verlieren ($CuSO_4$) oder endlich, dass der beim frischen Saft entstehende Niederschlag ganz fehlt (Fe_2Cl_6 und $UO_2(NH_3)_2$ und Mn_2Cl_6). Von anderen Reagentien verdient der Amylalkohol Erwähnung, der von älteren Säften *) etwas

*) Vgl. auch H. W. Vogel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 1431.

mehr aufnimmt, als von jüngeren und das Fauré'sche Reagens, welches den Farbstoff des alten Saftes theilweise ausfällt.

- 2) Der Kirschsafft zeigt nach drei Jahren noch eine sehr starke Färbung und scheint überhaupt in Bezug auf Haltbarkeit mit dem Johannisbeersafft *) an der Spitze zu stehen. Die Metallsalze reagiren in älteren Jahrgängen oft ebenso wie im ersten, ausgenommen Cu SO_4 , $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cr}_2\text{K}_2\text{O}_7$. Das charakteristische Reagens für jungen Saft — Mn -Salze — versagt bei älteren seinen Dienst. Es mag hier beiläufig erwähnt werden, dass der Kirsch-Farbstoff sich mit dem Niederschlage von Thonerdehydrat ausfällen lässt. Die Untersuchung über diesen Gegenstand wird fortgesetzt.
- 3) Die Erdbeeren im 4. Jahre haben mit wenigen Ausnahmen andere Reactionen, als im 1. Jahre gegeben. Die Bestimmtheit der Farben verliert bei diesen Proben und die charakteristische Reaction mit Chloroform oder Benzol gilt nur für ganz jungen Saft.
- 4) Die Färbung des Johannisbeersaftes ist, obgleich etwas in's Orange spielend, sehr intensiv und seine Haltbarkeit eine sehr grosse. Von den Reactionen mit Metallsalzen gilt fast dasselbe, wie beim Himbeersafft. Es verschwinden die vorher beobachteten Farben bei $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, ändern sich bei Cu SO_4 , Fe_2Cl_6 , $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, während Mn_2Cl_6 keine Verschiedenheit verursacht. Das Fauré'sche Reagens fällt nichts vom älteren Farbstoff, Amyl-Alkohol nimmt nichts davon auf, Aethyl-Alkohol ist ohne alle Wirkung auf den Saft.

Im Allgemeinen muss Folgendes hervorgehoben werden:

Sämmtliche Fruchtsäfte erhalten im Laufe der Zeit eine End-Absorption bei G und einen mehr oder weniger deutlichen Stich in's Orange. Die Absorption bei E—F wird nach D zu noch weniger scharf und dehnt sich in dieser Richtung etwas mehr aus. Sonst bleiben Farbe und Fluorescenz, wo sie bei jungen Säften waren, im Grossen und Ganzen unverändert.

Die Reaction gegen Säuren ist bei sämmtlichen Proben unverändert wie bei jungen Säften. Aber in einer für alle Säfte charakteristischen Weise reagiren die Alkalien. Es gelingt nämlich auch bei dem sorgfältigsten Zusatz von Alkalien nicht mehr, die tief violett-blaue Färbung

*) Eine in der Praxis wohlbekannte Thatsache.

hervorzubringen, bezw. bei Erdbeeren den tief orange-rothen Ton mit rothem Reflex. Ebensowenig kann man durch vorherigen Säure-Zusatz und darauf folgende Neutralisation mit Alkali die blaue Neutralisationsfarbe zeigen. Es tritt vielmehr bei den Erdbeeren eine grüne bis gelbgrüne Färbung unter gleichzeitiger Trübung der Probe ein, bei den übrigen dagegen erscheint eine grünliche, allmählich grün bis gelbgrün werdende Farbe. — Eine durchweg beobachtete Reaction ist die mit Ag NO_3 , welches mit Himbeersaft eine blaue, mit den übrigen eine schmutziggrüne Fluorescenz und bei viel Zusatz des Reagens eine Reduction zu Silber verursacht. Allgemein ist auch die Reaction mit $\text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$, welches die Saft-Absorption nach D verlegt. Vgl. betreffs der Unterschiede die Spectral-Tafel. Tannin färbt nur alten Johannisbeersaft etwas mehr orange, ist aber sonst ohne Wirkung auf die Fruchtsäfte. Dagegen trübt eine Leimlösung die älteren Proben durchweg stärker, als die frischen. Das Verhalten von Amyl-Alkohol ist bei den älteren Säften nicht immer gleichartig. Von Himbeer- und Kirschsafft wird etwas, von Erdbeer- und Johannisbeersaft dagegen nichts aufgenommen. Niemals wird aus alkalischer Lösung der Farbstoff abgegeben. Die Reactionen schliesslich gegen Aethyl-Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol sind, mit Ausnahme der vorhin bereits erwähnten, durchweg dieselben.

Die angeführten Versuche begründen schliesslich die Behauptung, dass jeder der vier Farbstoffe ein eigenartiger sei. —

So mannigfach nun aber auch die Reactionen sind, es bieten sich doch für die Unterscheidung der einzelnen Fruchtsäfte resp. Farbstoffe in einem Gemenge nicht unbedeutende Schwierigkeiten dar. — Denn, wie aus der Tabelle ersichtlich, fallen für ältere Säfte folgende charakteristische Reactionen fort:

Bei Himbeersaft: mit $\text{Pb} (\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}_2)_2$, $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$ und $\text{Mn}_2 \text{Cl}_6$;
es bleibt Ag NO_3 .

Bei Kirschsafft: mit $\text{Mn}_2 \text{Cl}_6$ und Aether;
es bleiben $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$, Alaun, $\text{Pb} (\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}_2)_2$.

Bei Erdbeersaft: mit Alkalien, Amyl-Alkohol, Chloroform, Benzol;
es bleibt $\text{Pb} (\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}_2)_2$.

Bei Johannisbeersaft: mit essigs. Thonerde und Fauré's Reagens;
es bleibt $\text{Pb} (\text{NO}_3)_2$.

Es mag bemerkt werden, dass sich mit Hülfe dieser Reactionen mit ziemlicher Sicherheit auf das Vorhandensein des einen oder anderen

Saftes in einem Gemenge schliessen lässt. Die oben aufgestellten Tabellen geben Aufschluss über das Verhalten der verschiedenen Reagentien.

Für die Handels-Chemie ist es wohl nicht immer von Belang, durch analytische Methoden die einzelnen Säfte neben einander nachweisen zu können, denn die Verfälschungen beziehen sich meistens auf Surrogate der Fruchtsäfte. Es kommt aber auch vor, dass man einen werthvolleren Saft, z. B. von Himbeeren, mit einem geringeren, z. B. von Kirschen, versetzt, und daher dürfte das angegebene Verfahren für gewisse Combinationen doch auch einigen Vorthail bieten. Die Beschreibung der Reactionen einiger Fruchtsaft-Surrogate wird in kurzer Frist publicirt werden.

III. Allgemeine Erörterungen.

Nach dem Vorhergehenden scheint es noch nöthig, einen Blick auf die Tabellen zu werfen, um über die Art und den Eintritt der Veränderungen, welche die Fruchtsäfte durchmachen, sich zu orientiren.

Es ist ersichtlich, dass folgende, offenbar nur die Bestandtheile der Flüssigkeit und nicht speciell der Farbstoffe angehende Reaction eintritt. Leimlösung trübt die sämmtlichen Proben älteren Datums in Folge der vermehrten Gerbsäure. Silbernitrat, welches bekanntlich, in ganz geringer Menge zu einer Tanninlösung gesetzt, eine Bräunung und Fluorescenz veranlasst, zeigt diese Erscheinung auch in allen Frucht- und andern Pflanzen-Farbstoff-Säften. Daher bleibt ein Zusatz von Tannin ohne Wirkung auf Farbe und Spectrum. Das doppelt chromsaure Kali, welches von Senio *) als Reagens auf Gerbstoffe angegeben ist, bewährt sich, wie die Tabellen zeigen, in dem vorliegenden Falle nicht minder.

Dass sich auch der Saft-Farbstoff verändert, zeigt die Alkali-Reaction auf das Deutlichste. Sie ist ein sicheres Erkennungsmittel für die trotz aller Conservirungs-Mittel eingetretene Veränderung. Die Reaction **) tritt, wie die Tabelle lehrt, bei älteren Säften und wenig Alkali in der Weise ein, wie bei jüngeren nach Zusatz von viel Alkali. Daher wird man zu der Vermuthung getrieben, dass im Laufe der

*) Botan. Ztg. 1863, 17.

**) Ueber den Unterschied zwischen Kali und den übrigen Alkalien vgl. oben.

Man hat ähnliche Reactionen bei älteren Wein-Jahrgängen gefunden (vgl. Erdmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 1870).

Zeit ein alkalisch auf den Farbstoff wirkender Körper im Saft entstanden ist, welcher anfangs zwar jene tief blau-violette Alkali-Reaction nur abschwächt, später dagegen dieselbe ganz verhindert und schon ohne Zusatz von Alkali den Saft verfärbt. Daher auch der Stich in's Orange und die End-Absorption bei G an allen älteren Säften. Der Umstand aber, dass man nach vorherigem Säure-Zusatz durch Neutralisation mit Alkali die blaue Farbe auch nicht erhalten kann, spricht dafür, dass nicht nur eine leichte Verfärbung, sondern eine tiefere Veränderung des Farbstoffes eingetreten ist. Vielleicht ist dieselbe ähnlich derjenigen bei jüngeren Säften, welche man 12 Stunden lang mit einer die Grünblau-Färbung hervorbringenden Menge Alkali versetzt hatte. Auch hier ist es nach dieser Zeit unmöglich, durch Säure-Zusatz und eine nachfolgende Neutralisation die blaue Farbe zu beobachten.

Wodurch wird eine Veränderung des Farbstoffes bewirkt?

Der Einfluss des Lichtes scheint nach den bisherigen Ermittlungen unbedeutend, wenn nicht Null zu sein. Verfasser hat einen Himbeersaft und einen Johannisbeersaft 12 Monate lang am Fenster dem directen Sonnenlicht ausgesetzt, ohne nach dieser Zeit eine andere Farbe oder Färbungs-Intensität, als bei einer im Dunkeln aufbewahrten Control-Probe zu beobachten. Meistens werden die Säfte übrigens auch im Dunkeln aufbewahrt, so dass die Veränderung der Farbe durch andere Umstände als durch die chemische Wirkung des Lichtes veranlasst werden muss.

Es scheint vielmehr die Annahme begründet zu sein, dass die Gährung, welche jeder Saft durchmacht, die Entstehung eines alkalisch wirkenden Körpers bedingt.

Verfasser folgte theils seinen eigenen Beobachtungen, theils dem Urtheil des französischen Forschers S. de Luca *), welcher unter anderem zu folgenden Resultaten über die Zersetzung der Früchte gekommen ist.

Die Früchte erleiden ohne Mitwirkung eines Fermentes in geschlossenen Gefässen eine langsame Gährung unter Entwicklung von CO_2 , N und in wenigen Fällen von $\text{H}^{**})$ mit Bildung von $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Die Spaltung des Zuckers bleibt gewöhnlich stehen und die Früchte können sich während einer bestimmten Zeit unvollkommen

*) Ann. des sciences naturelles (Botanique) [Ser. 6] 6, 236.

**) Die Entwicklung von H, welche einige Früchte zeigen, stammt nach de Luca von der Spaltung des Mannits her, den manche Früchte in grosser Menge enthalten.

in ihren Formen und ihren äusseren Charakteren conserviren, während Geruch, Geschmack (und Farbe [Verf.]) sich durch die Umwandlung ihrer organischen Bestandtheile verändern. Diese Beobachtungen sind für die Säfte ebenfalls zutreffend. Nicht ohne Einfluss auf die Zersetzung dürfte auch hier der starke Gasdruck in den wohlverschlossenen Flaschen sein.

Es mag auch nicht ausgeschlossen bleiben, dass in Folge der Gährung mannigfache Zersetzungen der Eiweissstoffe eintreten, welche Ammonium-Verbindungen von alkalischer Wirkung liefern können.

Von grossem Einfluss auf die Haltbarkeit des Saftes und seiner Farbe ist bekanntlich der Zucker-Zusatz. Die Saftfarbe wird nach dem Zucker-Zusatz unter dem Einfluss des Lichtes nicht verändert. Man glaubte früher zwar mit Raoult *), dass der Rohr-Zucker unter dem Einfluss des Lichtes invertirt würde; doch hat U. Kreusler **) diese Ansicht widerlegt und gefunden, dass sich Zuckerlösungen bei vollständigem Abschluss der Luft im Lichte lange unverändert halten. Ist aber Luft zugegen, d. h. sind hier die Saftflaschen nicht ganz gefüllt, so tritt allerdings leichter eine Invertirung ein. Verfasser beobachtete aber bei Proben, die nur invertirten Zucker enthielten, keine Aenderung der Saftfarbe.

Wenn nun trotz des Zuckers im Laufe der Zeit eine Verfärbung und Zersetzung des Saftes eintritt, so kann dies vielleicht auf folgende Weise geschehen.

In der Praxis wird viel Rohrzucker zu den Fruchtsäften hinzugefügt und mehr oder weniger lange damit gekocht. Derselbe bleibt dabei nicht, was er ist, sondern wird durch die vorhandenen organischen Säuren beim Kochen invertirt. Nun weiss man aber von Verbindungen der Dextrose mit Metalloxyden, Salzen und Säuren (R. Sachsse: Die Chemie der Farbstoffe, Kohlenhydrate etc. Leipzig 1877, S. 202) und ebenso kennt man von der Levulose zwei Verbindungen mit Kalk. Da ferner die Früchte und Säfte viel Invertzucker enthalten und sehr reich an Alkalien und alkalischen Erden sind ***), so muss man annehmen,

*) Compt. rend. **73**, 1049.

) Diese Zeitschr. **14, 197.

***) Es enthalten z. B. (E. Wolff, 1871. Aschen-Tabellen, S. 126 und 127) in 100 Thln. Asche

	$K_2 O$	$Na_2 O$	$Ca O$	Reinasche
Prunus Cerasus	51,85	2,19	17,47	2,2 %
Fragar. vesca	21,07	28,48	4,21	3,40 „

Wird hartes Wasser zum Einmachen benutzt, so vermehrt sich der Kalk-Gehalt noch bedeutend.

dass der Invertzucker an der Bildung von Salzen Theil nimmt. — Die Gährung, welche jeder Saft durchmacht, lässt aus den Invertzucker-Verbindungen Alkohol (später Essigsäure) und Kohlensäure entstehen. Die Moleculé sind gespalten und das Gleichgewicht gestört. Das Auftreten des Alkohols veranlasst neue Veränderungen in der Zusammensetzung der Flüssigkeit, ebenso die Kohlensäure, die sich unter starkem Gasdruck in den Gefässen befindet. Dadurch mag es geschehen, dass die vorhandenen Säuren das Alkali der Zucker-Verbindungen ganz oder theilweise neutralisiren. Die Farbe der Säfte wird aber durch solche Alkali-Salze ebenso beeinflusst, wie durch die kaustischen Alkalien allein, das lehrten Versuche mit kohlensauren, essigsauren, weinsauren, schwefelsauren und salpetersauren Alkalien. — Während dieser Periode also tritt die Veränderung des Saft-Farbstoffes ein und wird durch eine grössere Säuremenge, welche später entstehen mag (Essigsäure, Gerbsäure), nicht wieder aufgehoben: der Farbstoff bleibt geändert.

Die conservirende Wirkung des Zucker-Zusatzes liegt also darin, das Auftreten von einfachen Alkali-Salzen zu verzögern.

Bis zu einem gewissen Grade wird die Farbe des Saftes auch durch ein Zersetzungs-Product, die Essigsäure, wie durch alle übrigen Säuren conservirt. Aber die schliessliche Verfärbung kann nur so lange hingehalten werden, als die Alkalien noch nicht aus der Verbindung mit dem Zucker getrieben sind. — Auch die Gerbsäure, welche sich bei älteren Säften in grösserer Menge findet, als bei jüngeren, ist als eine die Farbe conservirende Substanz anzusehen. Es bleibe dahin gestellt, auf welche Weise sie entsteht, ob als Zersetzungs-Product, oder durch Freiwerden aus Verbindungen. Jedenfalls conservirt sie als Säure die Farbe des Saftes und schlägt gewisse Protein-Substanzen darin nieder — den Bodensatz in allen älteren Säften. Aehnlich wirkt auch der entstehende Alkohol. Als solcher mag er conserviren, weil er, wie die Gerbsäure, Proteinkörper fällt. Ist er aber im Laufe der Zeit zu Essigsäure oxydirt, so wird er wie diese sich verhalten.

Es wirken, das scheint unzweifelhaft, in jedem Saft entgegengesetzte Kräfte. Die einen suchen ihn zu conserviren, dahin gehören die Saccharate, Säuren und Alkohol, die anderen mächtigeren, werden von den Eiweiss-Substanzen und den Alkali-Verbindungen gebildet, sie zersetzen den Saft und verändern seine Farbe. Trotz der vorwiegenden Säure im älteren Saft sind jene zersetzenden Körper doch von derartigem Einfluss auf den Farbstoff, dass sie denselben verändern.

Aeussere Kennzeichen dafür sind: ein Stich in's Orange, eine entsprechende Absorption im Spectrum und die Alkali-Reaction.

Die Frage nun, wann die beschriebenen Reactionen bei den Fruchtsäften eintreten, lässt sich wohl schwerlich genau beantworten. Es spielen dabei mannigfache Factoren, z. B. Alter der Früchte beim Einmachen, Methode, Flaschen-Verschluss, Aufbewahrungsort und Füllung der Flaschen wesentliche Rollen. Daher kann ein schlecht behandelter Saft nach einem Jahre die Reaction mit Alkali geben, wie ein gut behandelter nach drei Jahren. Die Tabellen zeigen, dass ein Zeitraum von 2 bis 3 Jahren genügt, um bei allen Fruchtsäften wenigstens den Beginn der Alkali-Reaction hervorzurufen.

Vorläufig mag es genügen, dies Resultat erhalten zu haben. Die Versuche werden indessen in der bisher verfolgten Richtung mit noch älterem Material fortgesetzt werden. — Man beachte vorläufig auch die Thatsache, dass jeder Fruchtsaft seine charakteristischen Reactionen für den Chemiker auf eine Reihe von Jahren behält. Es muss mit allem Nachdruck darauf hingewiesen werden, dass der Chemiker es in seiner Hand hat, sich durch wenige und leicht anzustellende Versuche von der Echtheit oder der Uechtheit eines Fruchtsaftes zu überzeugen.

Die unzähligen, oder nach Mittheilung des kaiserl. statistischen Amtes leider richtiger ungezählten Fabriken von Fruchtsäften produciren in einer einzigen Stadt wie Berlin, wenn man alle Conditoreien und Destillationen in Anschlag bringt, offenbar ein ganz enormes Quantum von Säften. Möge es gelingen, von amtlicher Seite den Handel damit zu controliren und die Ausschreitungen des Betruges an's Licht zu bringen.

Wieck b. Gützkow, Juli 1879.