IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Untersuchung und Beurteilung von Fruchtsäften und Obstkonserven. E. Spaeth[1]) hat sich als Erster näher mit der Erkennung jener Verfälschung des Himbeersirupes beschäftigt, die in der Verwendung eines mit Wasser verdünnten Rohsaftes beruht. Er versuchte zuerst, das zuckerfreie Extrakt als Kriterium heranzuziehen. Hierbei ergaben sich zunächst Schwierigkeiten, weil eine exakte Bestimmung des Gesamt-Extraktes sich kaum durchführen lässt. Die gewichtsanalytische Ermittlung versagt, weil beim Eindampfen des Sirups Rohrzuckerinversion eintritt, und auch die indirekte Ermittlung aus der Dichte einer Siruplösung und ihres Destillates — was aus den von W. Fresenius[2]) angeführten Gründen der Ermittlung aus der Dichte des Destillationsrückstandes vorgezogen werden muss — führte nach Abzug des Zuckers zu »falschen Extraktresten.«

Die Fehler der Bestimmung des Extraktes fallen aber für diejenige des zuckerfreien Extraktes weg, wenn man diesen durch Abzug des Gesamtzuckers (berechnet als Invertzucker) von dem direkt durch Wägung erhaltenen Trockensubstanzgehalte ermittelt. Für die Trockensubstanzbestimmung verdünnt Spaeth 100 *g* Sirup mit Wasser auf genau 1 *l*; von dieser Lösung werden 50 *cc* genau abpipettiert und auf 500 *cc* verdünnt; von dieser Verdünnung werden 50 *cc* wie bei der Extraktbestimmung im Wein eingedampft und auch in gleicher Weise getrocknet.

Als ein wesentlich wichtigeres Hilfsmittel zur Erkennung der Verwendung verdünnter Rohsäfte, erwies sich die Bestimmung der Asche und der Aschenalkalinität. Die Aschengehalte schwanken nach Spaeth's Ermittelungen im reinen Himbeersirup von 0,20 bis 0,32 Gewichtsprozent, die Alkalinität beträgt zwischen 2,2 und 3,3 *cc* Normalsäure; im Rohsaft bewegt sich der Aschengehalt zwischen 0,35 und 0,68 %, die zur Neutralisation nötige Säuremenge zwischen 5,6 und

---

1) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **4**, 97

2) Diese Zeitschrift **38**, 35.

7,6 *cc*. Gefälschte Sirupe enthielten 0,10 bis 0,19 % Asche und verbrauchten 0,75 bis 2,0 *cc* Normalsäure.

Spaeth gelangt auf Grund seiner Untersuchungen zu folgender Regel für die Beurteilung: »Ein niedriger Säuregehalt[1]), 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 *cc* Normalsäure, sprechen deutlich für die Verwendung eines durch Wasserzusatz gefälschten Himbeerrohsaftes zur Darstellung des Sirups.«

In einer folgenden Arbeit fügt E. Spaeth[2]) diesen Beurteilungsnormen hinzu, dass reiner Himbeersirup weder fremde Farbstoffe noch Konservierungsmittel enthalten darf, und dass auch Stärkesirup oder künstliche Süssstoffe bei seiner Bereitung nicht verwendet werden dürfen. Über die beim Einkochen verwendete Zuckermenge gibt die Polarisation vor und nach der Inversion am besten Aufschluss. Gegen die Verwendung von Alkohol zur Konservierung des Rohsaftes hat der Verfasser nichts einzuwenden; beim Einkochen derartiger gespriteter Säfte verbleibt im Sirup ein Alkoholgehalt von 1,3 bis 5 %.

Stärkesirup weist der Verfasser durch die Polarisation der mit Presshefe vergorenen Siruplösung (20 *g* Sirup und 150 *g* Wasser) nach. Der Gärrückstand muss vor der Polarisation mit genügenden Mengen Bleiessig behufs Entfernung der Äpfelsäure ausgefällt und alsdann mit Natriumphosphat entbleit werden. Auch die Methoden von E. Beckmann[3]) werden empfohlen. — Saccharin kann nach der beim Wein vorgeschriebenen Methode[4]), Dulcin nach E. Morpurgo[5]) nachgewiesen werden.

Zur quantitativen Bestimmung der Salizylsäure bewährte sich das von W. Fresenius und L. Grünhut[6]) empfohlene Verfahren von Freyer. Man kann sie aber auch durch zweimaliges Ausschütteln mit einer Mischung von 3 Teilen leicht siedendem Petroläther und

---

[1]) In den untersuchten reinen Rohsäften betrug die Gesamt-Azidität, berechnet als Äpfelsäure, 1,44 bis 2,25 %, in den reinen Sirupen 0,43 bis 0,84 %. Bei verfälschten Sirupen lagen die Werte zwischen 0,21 und 0,56 %.

[2]) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **4**, 920.

[3]) Diese Zeitschrift **35**, 263.

[4]) Vergl. diese Zeitschrift **35**, A. V. u. E. *22*.

[5]) Vergl. diese Zeitschrift **35**, 104.

[6]) Diese Zeitschrift **38**, 298.

2 Teilen Chloroform quantitativ in besonderer Reinheit gewinnen[1]). Man destilliert aus den Ausschüttelungsflüssigkeiten das Lösungsmittel vorsichtig ab, löst den Rückstand nochmals in etwas Chloroform, filtriert in ein gewogenes Kölbchen, destilliert das Chloroform ab, verjagt die letzten Reste durch Einblasen von Luft, trocknet kurze Zeit auf dem Wasser-Trockenschrank und wiegt nach zweistündigem Stehen über Schwefelsäure.

Um auf Benzoësäure zu prüfen, zieht Spaeth die mit Sand eingedampfte Siruplösung nach dem Ansäuern mit Äther aus, verdunstet die Ätherlösung, reinigt den Rückstand durch mehrmaliges Auflösen in Wasser und wiederholte Extraktion mit Äther und verfährt weiter nach den Angaben von E. Meissl[2]).

Borsäure kann nach den bekannten volumetrischen Methoden[3]) ermittelt werden.

Ein Zusatz der aus Himbeeren gewonnenen Fruchtessenz[4]) oder ein solcher von künstlichen Fruchtäthern lässt sich nicht nachweisen; da aber reiner Fruchtsirup kaum mit derartigen Substanzen parfümiert wird, so wird man mit ihnen verfälschte Ware meist an anderen Merkmalen als solche erkennen und deshalb beanstanden können.

In einer grösseren Arbeit beschäftigt sich auch A. Beythien[5]) mit Fruchtsäften und Marmeladen. Er beginnt mit der Feststellung, dass unter Himbeersirup von »normaler Beschaffenheit« ein Gemisch des roten ausgepressten Saftes der Himbeeren lediglich mit Rohrzucker zu verstehen ist. Nicht jede Abweichung vom Normalen ist als eine

---

[1]) In einer neueren Arbeit (Allgemeine Chemiker-Zeitung **6**, 123) hat E. Spaeth dieses Ausschüttelungsmittel auch zum qualitativen Nachweis der Salizylsäure, und zwar ganz allgemein in Fruchtsäften, Essig, Wein und Obstwein empfohlen. Es besitzt vor der üblichen Äther-Petroläthermischung den Vorzug, von den, die Eisenchlorid-Reaktion störenden Stoffen, wie Essigsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Gerbstoff, nichts aufzunehmen. Man schüttelt die zu prüfende Flüssigkeit mit der angegebenen Mischung — wenn nötig wiederholt — aus und schüttelt diese abgetrennte Lösung mit einigen Kubikzentimetern Wassern durch, denen man 1 bis 2 Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung oder Eisenalaunlösung (1 : 100) zugesetzt hat. Bei Gegenwart von Salizylsäure färbt sich die wässrige Schicht violett.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **21**, 531.

[3]) Vergl. diese Zeitschrift **42**, 119.

[4]) Vergl. diese Zeitschrift **38**, 721.

[5]) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **6**, 1095.

Verfälschung anzusehen, und eine solche erblickt der Verfasser im vorliegenden Falle auch nicht in dem Zusatze von Salizylsäure in den bislang festgestellten Mengen (etwa 0,02 %). Um so energischer tritt er dafür gegen Zusätze von künstlichen Farben und von Stärkesirup auf.

Für die amtliche Nahrungsmittelkontrolle genügt zunächst, neben der Prüfung auf Färbung und künstliche Süssstoffe, die Bestimmung des spezifischen Gewichtes, die Polarisation der invertierten Lösung und die Fällung mit Alkohol, da hierdurch schon eine hinreichend sichere Auslese etwa verdächtiger Proben ermöglicht wird. Das spezifische Gewicht der Lösung 1 + 2 sinkt bei einem, normaler Weise, 60 bis 70 % Extrakt enthaltenden Himbeersirup nicht unter 1,0800 und zeigt bei geringeren Werten eine unzulässige Verdünnung mit Wasser an. Eine niedrigere Links-Polarisation als — 2° Wild oder gar eine Rechtsdrehung der invertierten 10-prozentigen Lösung im 200 *mm*-Rohr muss als Anzeichen des Vorhandenseins von Stärkesirup angesehen werden, dessen Gegenwart durch das Auftreten einer zähklebrigen Fällung beim Versetzen mit Alkohol näher bestätigt wird.

Für eine Schätzung des Stärkesirupgehaltes bedient sich der Verfasser der folgenden Berechnungsweise, deren Motivierung man im Original nachlesen möge, und die auf der Voraussetzung beruht, die Prozentgehalte des Stärkesirups an Dextrose und an Dextrin seien einander gleich, sowie auf der weiteren Voraussetzung, 1 *g* Dextrin zu 100 *cc* gelöst drehte im 200 *mm*-Rohr + 10,4° Ventzke.

Man bestimmt zunächst den prozentischen Rohrzuckergehalt nach Clerget und bezeichnet den so gefundenen Wert mit R. Ist ferner der nach der Zoll-Inversion gewichtsanalytisch bestimmte Gesamtzuckergehalt = Z, die Inversionspolarisation der 10-prozentigen Lösung im 200 *mm*-Rohr in Kreisgraden = P, und bezeichnet man den prozentischen Gehalt des Himbeersirups an fertig gebildetem Invertzucker (vor der Inversion) mit x, denjenigen an Dextrose (aus Stärkesirup stammend) mit y, und — nach obiger Voraussetzung — denjenigen an Dextrin gleichfalls mit y, so gelten die beiden folgenden Gleichungen:

$$x + y = Z - \frac{R}{0{,}95},$$

$$-0{,}1323\,x + 1{,}346\,y = \frac{P}{0{,}346} - \frac{R}{2{,}6048}.$$

Aus diesen beiden Gleichungen lässt sich sowohl x als auch y berechnen.

Für den Nachweis der Verwendung von verdünntem Saft oder von Nachpresse benutzt der Verfasser die Spaeth'schen Normen für Asche und Aschenalkalinität; er meint man könnte höchstens fragen, ob nicht eine Herabsetzung des Aschenminimums auf etwa 0,18 am Platze wäre.

Nach einem neuen Verfahren zur Herstellung von Himbeersaft soll derselbe nicht, wie üblich, aus gegorenen Früchten bereitet werden, sondern die Früchte werden angeblich frisch gepresst und die abfliessende Flüssigkeit soll, nach ziemlicher Klärung, mit 15 bis 16 % Alkohol versetzt und von dem entstandenen Niederschlage abfiltriert werden. Die ausfallenden Pektinstoffe sollen nun, so wurde behauptet, einen Teil der Mineralstoffe mit niederreissen und somit die Anwendbarkeit der Spaeth'schen Normen unmöglich machen. Beythien prüfte diese Behauptung experimentell nach und fand sie unrichtig; die Mineralstoffe und ihre Alkalinität werden tatsächlich nicht weiter vermindert, als wie es der Verdünnung des Saftes durch den Alkoholzusatz entspricht.

Die Arbeit gibt dann noch einige Analysen von selbst bereiteten Erdbeer- und Johannisbeersäften, die als Material für die Beurteilung entsprechender Fruchtsirupe dienen können. Ein Vergleich ihrer Zusammensetzung mit Erdbeer- und Johannisbeersirup des Handels lehrte, dass auch letztere aus verdünnten Rohsäften bereitet werden.

Im dritten Teile wendet sich Beythien schliesslich den Marmeladen zu, die er definiert als Erzeugnisse, die aus zerkleinerten Früchten und Rohrzucker entweder durch kaltes Mischen oder durch Einkochen bis zur halbfesten Konsistenz bereitet werden. Mit Rücksicht auf die durch P. Degener[1]) geschilderten Verhältnisse, soll ein Kapillärsirupzusatz von 10 %, falls er deklariert ist, geduldet werden.

Zur Untersuchung und quantitativen Schätzung des Dextringehaltes dienen die für Himbeersaft angegebenen Verfahren; ein Stärkesirupzusatz gilt bei Marmeladen für erwiesen, wenn die Inversionspolarisation der 10-prozentigen Lösung im 200 *mm*-Rohr weniger als 1° Wild nach links beträgt oder wenn gar Rechtsdrehung auftritt.

Zum Nachweis der Verwendung ausgepresster Obsttrester bestimmt der Verfasser unter Verwendung einer Einwage von 25 *g* die

---

[1]) Zur Frage der Jam- und Marmelade-Industrie. Berlin 1899.

in Wasser unlöslichen Stoffe. Aus der Zusammensetzung frischer Früchte lässt sich berechnen, dass für normale Marmeladen der Gehalt hieran nicht überschreiten darf.

bei	Gartenerdbeeren	1,85 %
«	Johannisbeeren	4,08 «
«	Walderdbeeren	5,23 «
«	Himbeeren	6,14 «

Eine deutliche Überschreitung dieser Werte in der Handelsware würde für Verwendung von Trestern bei deren Bereitung sprechen.

Über Untersuchung und Beurteilung der Fruchtsäfte, speziell des Himbeersaftes, erstatteten A. Juckenack und R. Pasternack[1]) ein ausführliches Referat auf der dritten Jahresversammlung der freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker. Für den Nachweis der Verwendung gewässerter Rohsäfte in Himbeersirupen ziehen die Verfasser mit Spaeth und Beythien den Aschengehalt und die Aschenalkalinität heran; sie machen aber darauf aufmerksam, dass die von diesen Autoren angegebenen Grenzzahlen sich auf normale Sirupe mit etwa 65 bis 67 Gewichtsprozent Extrakt (Zucker), also etwa 33 bis 35 % Fruchtsaft beziehen. Da auch erheblich zuckerärmere Sirupe (mit 45 Gewichtsprozent Extrakt) im Handel vorkommen, so ist es erforderlich, die betreffenden Analysenzahlen entsprechend umzurechnen. Dies geschieht, indem man das Gesamtextrakt von 100 abzieht und Asche, sowie Aschenalkalinität in Prozenten dieses Restes ausdrückt. Nach Meinung der Verfasser kann man sagen, dass ein Himbeersirup, dessen Mineralstoffgehalt — in vorstehender Weise auf 100 *g* Saft (Succus) berechnet — 0,5 Gewichtsprozent und weniger beträgt, und bei dem für die Aschenalkalinität 5 *cc* Normalsäure und weniger gebraucht werden, als gewässert zu bezeichnen ist, und dass für normale Säfte als untere Grenzwerte die Zahlen 0,57 und 5,7 zutreffen. Die Verfasser weisen ausdrücklich darauf hin, dass bei dieser Beurteilungsweise ein etwaiger Mineralstoffgehalt des zum Einkochen verwendeten Zuckers dem Succus zu gute kommt.

Konservierungsmittel halten die Verfasser in der Fruchtsaftindustrie für völlig entbehrlich, da nach ihren Informationen ein Pasteurisieren der Säfte auch in grossen Betrieben sich durchführen lässt. Die Verwendung von Salizylsäure, Flusssäure — die den Roh-

---

1) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel 8, 10.

säften als »Frut« zugesetzt wird und später vor dem Einkochen der Säfte mit Zucker durch Zusatz von Kalkverbindungen wieder quantitativ entfernt werden soll — sowie die Benutzung von Ameisensäure ist zu beanstanden. Verhältnismäfsig unbedenklich erscheint hiergegen ein Alkoholzusatz, obwohl er den Nachteil einer Verdünnung des Rohsaftes um etwa 15 Volumprozent mit sich bringt, wozu sich bei dem partiellen Wegkochen des Alkohols beim späteren Verkochen auf Sirup technische Nachteile, wie Aromaverlust, gesellen.

Auch eine Färbung, selbst eine solche mit Kirschsaft, ist nach den Verfassern unzulässig. Die Erfahrung hat gelehrt, dass es in der Regel nur mit Wasser, Nachpresse oder Stärkesirup hergestellte Sirupe sind, die gefärbt werden. Mischungen reinen Himbeersaftes mit reinem Kirschsaft sollten als solche deklariert werden.

Stärkesirup verschwindet nach Juckenack und Pasternack immer mehr aus den Fruchtsirupen des Handels und es »behauptet heute niemand ernsthaft, dass der Stärkesirup zur Verhinderung des Auskristallisierens des Zuckers notwendig sei«. Die Ermittelung des Stärkesirupgehaltes gründen die Verfasser auf das spezifische Drehungsvermögen der invertierten Trockensubstanz. Dasselbe schwankt bei reinen Himbeersirupen nur zwischen -18^0 und $-21{,}5^0$, entspricht also fast immer nahezu demjenigen des reinen Invertzuckers. Andererseits ist das spezifische Drehungsvermögen der Stärkesiruptrockensubstanz $= +134{,}1^0$. Bezeichnet man nun mit $[\alpha]_D$ das an einem Fruchtsirup beobachtete spezifische Drehungsvermögen (bezogen auf Trockensubstanz), so enthält diese Trockensubstanz $\frac{21{,}5 + [\alpha]_D}{1{,}556}$ Prozente Stärkesirup-Trockensubstanz [1]). Setzt man den mittleren Wassergehalt des Stärkesirups zu $18\,^0/_0$, so lässt sich aus diesem Wert die Menge des zugesetzten Stärkesirups berechnen.

Die Extraktbestimmung erfolgt indirekt unter Benutzung der Tabelle von Windisch. 50 *cc* Saft werden mit 100 *cc* Wasser verdünnt und von dem Gemisch werden 100 *cc* abdestilliert. In dem Destillat wird der Alkoholgehalt bestimmt; der Destillationsrückstand wird auf 100 *cc* aufgefüllt, worauf man sein spezifisches Gewicht ermittelt. — Behufs Bestimmung der Inversionspolarisation werden

[1]) Im Original ist statt dieser Formel eine ausführliche, mit ihrer Hilfe berechnete Tabelle mitgeteilt. — Vergl. auch weiter unten S. 389.

10 *cc* Saft auf 75 *cc* verdünnt, nach der Zollvorschrift invertiert, auf 100 *cc* aufgefüllt, mit Tierkohle geklärt, filtriert und im 200 *mm*-Rohr polarisiert. Aus dem abgelesenen Drehungswinkel α und dem, wie eben angegeben, gefundenen Extrakt e findet man das zur Berechnung des Stärkesirups nach obiger Methode erforderliche spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = \frac{500\,\alpha}{e}$.

Die Arbeit enthält eine grosse Anzahl von Analysen und schliesst mit dem Abdruck des Gutachtens der kgl. preussischen wissenschaftlichen Deputation für das Medizinalwesen, welches den Zusatz von Salizylsäure zu Fruchtsäften für eine Verfälschung erklärt.

Die durch die vorstehend referierten Arbeiten geschaffenen Grundlagen zum Nachweis einer Wässerung des Rohsaftes erfuhren zuerst durch F. Evers[1]) Anfechtung. An 15 verschiedenen selbstgepressten Säften aus Himbeeren, die bei trockener Witterung gesammelt waren, fand er den Aschengehalt zwischen 0,39 und 0,53 %, im Mittel 0,43 % und die Aschenalkalinität zu 1,9 bis 2,8 *cc*, im Mittel 2,3 *cc*. Würde man diese Rohsäfte im üblichen Verhältnis 7 : 13 mit Zucker zu Sirup verkochen, so ergäbe sich für die fertige Ware: Asche 0,14 bis 0,19 %, im Mittel 0,15 %, Aschenalkalinität 0,7 bis 1,0 *cc*, im Mittel 0,8 *cc*. Man würde also, unter Zugrundelegung von Spaeth's Normen, in allen Fällen die Sirupe beanstandet haben, während sie doch tatsächlich rein waren. Diese an selbstgepressten Säften gewonnenen Ergebnisse fanden durchaus Bestätigung bei der Analyse von 10 aus dem Handel bezogenen, garantiert reinen Himbeer-Rohsäften, und Evers meint deshalb, die von Spaeth untersuchten Säfte müssten von ganz abnormen Himbeeren stammen.

Im übrigen weist Evers noch darauf hin, dass der Aschengehalt des zum Einkochen verwendeten Raffinadezuckers durchaus nicht vernachlässigt werden darf. Er fand in demselben Aschenmengen von 0 bis 0,15 % neben Alkalinitäten von 0 bis 0,9 *cc* Normalsäure.

Diesen Angaben von Evers sind nun eine ganze Reihe von Forschern entgegengetreten und es konnte gezeigt werden, dass sie keinesfalls der Norm entsprechen, wahrscheinlich aber geradezu fehler-

---

[1]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **10**, 319; Chemiker-Zeitung **28**, 1004, 1096, 1133.

haft sind. Insbesondere wiesen zunächst E. Spaeth[1]), A. Beythien[2]), A. Juckenack und R. Pasternack[3]), und H. Lührig[4]) nach, dass weder das früher publizierte noch neu hinzugekommenes und in diesen Erwiderungen veröffentlichtes Analysenmaterial zu Gunsten der Richtigkeit von Evers Behauptung spricht. Auch zeigen alle Analysen ein wesentlich höheres Verhältnis von Alkalinität zu Gesamtasche als dasjenige, das Evers bei den seinigen fand. Beythien weist sogar darauf hin, dass eine relativ (das heisst im Verhältnis zur Gesamtasche) so niedrige Aschenalkalinität unmöglich dem entsprechen kann, was sich auf Grund des bekannten Gehaltes der Himbeersaftasche an Kaliumkarbonat vorausberechnen lässt, und er hat später in einer besonderen Arbeit[5]) an der Hand von 18 vollständigen Analysen und alsdann[6]) nochmals an 13 weiteren Analysen von Fruchtsaftaschen den vollgiltigen Beweis für diese Behauptung erbracht. Ever's Alkalinitätswerte müssen also unrichtig, und zwar zu niedrig, sein, und als Ursache des Minderbefundes geben Beythien sowohl als auch Lührig die Einwirkung der Verbrennungsprodukte schwefelhaltigen Leuchtgases auf die Asche an[7]). Ersterer empfiehlt deshalb die Verwendung von Spiritusbrennern bei der Herstellung der Asche, während letzterer durch Versuche zeigt, dass es genügt, die Platinschale beim Einäschern, entsprechend G. Lunge's[8]) Vorschlag, in eine gelochte Asbestpappe einzusetzen.

Lührig befürwortet im übrigen in der zitierten Arbeit »aus Zweckmäfsigkeitsgründen« eine Herabsetzung des Spaeth'schen Aschengrenzwertes auf 0,165 % für normal zusammengesetzte Himbeersirupe (7 Teile Succus und 13 Teile Zucker), während die Alkalinitätsgrenze von 2,0 *cc* beibehalten werden kann. Für Himbeer-Rohsaft der Ernte von 1904 kann ein Mindestaschengehalt von 0,5 *g*

---

1) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel 8, 538; Chemiker-Zeitung **28**, 1043.

2) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **8**, 544.

3) Ebenda **8**, 548.

4) Ebenda **8**, 657.

5) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **10**, 339.

6) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **10**, 728.

7) Vergl. hierzu die älteren Mitteilungen von R. Woy, Zeitschrift f. öffentliche Chemie **8**, 389 und von A. Beythien, Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **6**, 497.

8) Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 4. Auflage **1**, 224.

und eine Alkalinität von 6,0 *cc* verlangt werden. Eine Probe Lompenzucker, wie sie zum Einkochen der Früchte dient, gab 0,054 % Asche und eine Alkalinität von 0,5 *cc*.

Ein Beregnen der Beeren während der Ernte kann nach übereinstimmenden Versuchen von Beythien und von Lührig keine weitergehende Verdünnung des Rohsaftes als um 10 % hervorrufen. Da bei gerichtlichen Vernehmungen vielfach geltend gemacht wurde, eine nachgewiesene Verdünnnng des Himbeersaftes rühre nicht von Wasserzusatz oder Nachpresse, sondern von einem behufs Nachdunkeln der Ware vorgenommenen Verschnitt mit Kirschsaft her, nahm Lührig Veranlassung, Analysen von solchem vorzunehmen. Es ergab sich, dass er sich in Beziehung auf Aschengehalt und Alkalinität nicht wesentlich von Himbeersaft unterscheidet.

Aus Lührig's Arbeit ist endlich noch hervorzuheben, dass er bei der Bestimmung der Inversionspolarisation der Bleiessigklärung den Vorzug vor der Tierkohleentfärbung gibt, weil letztere den störenden Einfluss der Äpfelsäure nicht zu eliminieren vermag[1]).

Mit ähnlichen Gründen, wie sie in den vorstehend referierten Abhandlungen enthalten sind, trugen auch P. Buttenberg[2]) einerseits und H. Matthes, F. Müller und O. Rammstedt[3]), andererseits zur Wiederlegung von Evers bei. Buttenberg legt besonderen Wert auf das Verhältnis zwischen Aschenalkalinität und Asche und er berechnet, nach Analogie des von mir[4]) in die Weinanalyse eingeführten Alkalinitätsfaktors, eine Alkalinitätszahl, das heisst die auf 1 *g* Asche umgerechnete Aschenalkalinität. Ich entnehme Buttenberg's Arbeit die folgende Übersicht der quantitativen Ergebnisse der im vorstehenden bereits referierten Arbeiten:

---

[1]) Diese Angabe trägt aber andererseits den schon vor längerer Zeit von Bittmann (vergl. diese Zeitschrift **37**, 153) und anderen gemachten Beobachtungen über die starke Beeinflussung des spezifischen Drehungsvermögens von Invertzucker durch Bleiessig keine Rechnung. L. G.

[2]) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **9**, 141.

[3]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **10**, 480.

[4]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **5**, 338; diese Zeitschrift **38**, 496; Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **6**, 928.

a) Himbeersaft[1]).

Analytiker.	Zahl der Proben	Jahrgang	Extrakt, direkt	Mineralstoffe	Alkalinität	Alkalinitätszahl
E. Spaeth	20	1900	4,27	0 5147	6,64	12,9
A. Beythien . . .	4	1903	4,68	0,587	6,88	11,7
A. Juckenack und R. Pasternack .	5	1903 und 1904	4,53	0,597	6,52	10,9
A. Beythien . . .	7	1904	—	0,654	6,67	10,2
H. Lührig	25	1904	5,11	0,5668	7,18	12,6
P. Buttenberg . .	5	1904	4.80	0,684	8,17	11,9
Mittel . .	56	**1900—1904**	**4,68**	**0,6006**	**7,01**	**11,7**
Evers	26	1904	3,60 (!)	0,4423(!)	2,37 (!)	5,36 (!)

b) Nachpresse.

H. Lührig	2	1904	2,50	0,307	3,84	12,5
P. Buttenberg . .	3	1904	1,49	0,266	3,18	11,9
Mittel . .	5	1904	1,99	0.286	3,51	12,2

Aus der Arbeit von Matthes, Müller und Rammstedt hebe ich noch hervor, dass sie eine Reihe vergleichender Untersuchungen von Rohsaft und Nachpresse enthält, die aus denselben Beeren gewonnen wurden, und dass sie sich nicht nur auf Himbeersaft, sondern auch auf Johannisbeer-, Kirsch-, Erdbeer- und Heidelbeersaft erstreckt.

Endlich ist zu erwähnen, dass auch E. Lepère[2]) mit ähnlichen Gründen, wie die vorgenannten Autoren, Evers entgegengetreten ist. Seine Arbeit wirft aber noch ein neues und wesentliches Moment in die Diskussion. Er weist nach, dass Spaeth bei Aufstellung seiner Grenzzahl von 0,20 %, die später von Beythien auf 0,18 % erniedrigt wurde, für den Aschengehalt lediglich die von ihm ausgeführten Analysen von 16 normalen Sirupen zu Grunde gelegt, seine eigenen Rohsaftanalysen aber gar nicht mit berücksichtigt hat. Wäre dies geschehen, so würde sich ein wesentlich anderes Resultat ergeben haben.

Bei den von Spaeth untersuchten 20 reinen Himbeer-Rohsäften schwankte der Aschengehalt zwischen 0,35 und 0,68 %. Von diesen

[1]) Die Zahlen bedeuten bei Beythien und Lührig *g* in 100 *cc*, bei den übrigen Analytikern *g* in 100 *g*.

[2]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **10**, 406.

20 Säften enthielten 7 (= 30 %) unter 0,50 % Asche, würden also Sirupe mit weniger als 0,18 % Asche liefern. Bei dem von Spaeth unter Nummer 8 aufgeführten Rohsaft mit 0,356 % Asche und 6,4 *cc* Aschenalkalinität käme man sogar auf einen normalen Sirup mit 0,12 % Asche. Auch Juckenack, der sich seine Grenzwerte für normale Rohsäfte: 0,57 % Asche und 5,7 *cc* Normalsäure aus den Spaeth-schen Zahlen für Sirupe rückwärts konstruiert, scheint es entgangen zu sein, dass von den vier anscheinend reinen Rohsäften, die er selber untersucht hat, drei dieser seiner Anforderung an Asche nicht genügen.

Man wird also berücksichtigen müssen, dass niedriger Aschengehalt, sogar abnorm niedriger Aschengehalt bis 0,12 %, noch kein Beweis für Wässerung zu sein braucht. Letztere kann erst als erwiesen gelten, wenn auch eine entsprechend niedrige Alkalinität hinzukommt (denn gegen den Grenzwert 2,0 *cc* ergab sich bis zu des Verfassers Arbeit noch keinerlei Einwand). Da unter diesen Umständen eine Reihe unzweifelhaft gewässerter Sirupe durchschlüpfen würde, so muss man in solchen Fällen den Extraktgehalt und Extraktrest heranziehen.

Die gleichen Betrachtungen über das Spaeth'sche grundlegende Analysen-Material stellte R. Hefelmann[1]) an. Wenn im Gegensatz zu den Rohsaftanalysen Spaeth's Analysen von Sirupen seinen Grenzwert von 0,2 % Asche zu rechtfertigen scheinen, so muss dennoch auch diese Grenzzahl — und mit ihr jede analoge — für unberechtigt erklärt werden, weil sie eine variable Unbekannte, den Aschengehalt des Zuckers, einschliesst. Diese Variable gereicht aber dem reellen Fabrikanten, der besten, das heisst möglichst aschefreien Zucker verwendet, zum Nachteil, während sie einem unredlichen Fabrikanten, der Raffinade geringerer Qualität verwendet, zum unberechtigten Vorteil gereichen kann. Dieselbe Variable verhindert aber auch eine richtige Zurückberechnung der Zusammensetzung des ursprünglichen Rohsaftes, wie sie Juckenack und Pasternack vorgeschlagen hatten. Eine Anzahl durchgeführter Rechenbeispiele beweisen die Richtigkeit dieser Deduktionen.

In einer weiteren Arbeit zeigt dann R. Hefelmann[2]), wie sehr diese letzt erwähnte Zurückberechnung noch weiter dadurch erschwert wird, dass über die Grösse eines beim Einkochen zum Sirup erfolgenden Verdampfungsverlustes, beziehungsweise über einen etwaigen partiellen oder

[1]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **11**, 281.

[2]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **11**, 329.

vollständigen Ersatz desselben durch Wasserzusatz dem Analytiker, der den Sirup begutachten soll, nichts bekannt ist. Da andererseits die Kenntnis des Verhältnisses zwischen Rohsaft und Zucker für die sachgemäfse Beurteilung von Bedeutung ist, hält es der Verfasser für erforderlich, dass die Fabrikanten sich auf ein ganz bestimmtes, ein für allemal einzuhaltendes Verhältnis zwischen Rohsaft und Zucker, beziehungsweise, bei Bedarf, auf etwa zwei zulässige derartige Rezepte, einigten. Hefelmann hält die Durchführung eines solchen Vorschlages für möglich.

Endlich hat R. Hefelmann[1]) darauf hingewiesen, dass die 1905er Himbeersäfte ganz besonders aschearm sind, so dass für sie die Spaeth'schen Grenzzahlen unzweifelhaft nicht mafsgebend sind. 18 Rohsäfte dieses Jahrganges, davon 8 aus sächsischen und 10 aus Werder'schen Beeren, ergaben im Mittel

Asche	0,437 %
Alkalinität der Asche	5,64 *cc*
Freie Säuren, berechnet als Äpfelsäure .	1,561 %
(Gärungs-)Alkohol	2,99 %.

Würden die erwähnten 18 Rohsäfte im Arzneibuchverhältnis zu Sirup verkocht, so berechneten sich folgende Werte für Himbeersirup:

	Mittel	Maximum	Minimum
Asche	0,153 %	0,170 %	0,134 %
Alkalinität der Asche .	1,97 *cc*	2,42 *cc*	1,73 *cc*.

Man muss zugeben, dass eine Fruchtsaft-Statistik über den Jahrgang 1905, zu welcher Beiträge von H. Lührig[2]), von A. Beythien und L. Waters[3]), von A. Juckenack[4]), von E. Baier[5]), von F. Morschöck[6]) und von R. Krźiźan und W. Plahl[7]) vorliegen, diese abnorme Beschaffenheit der letzten Ernte durchaus bestätigt hat.

Die Ergebnisse dieser Statistik vereinige ich in folgender Tabelle, zu welcher ich zunächst bemerke, dass sich die Zahlenwerte von Juckenack und von Baier auf *g* in 100 *g* Saft, diejenigen der anderen Autoren auf *g* in 100 *cc* beziehen.

---

1) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **11**. 261.
2) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **10**, 714.
3) Ebenda **10**, 726.
4) Ebenda **10**, 729.
5) Ebenda **10**, 731.
6) Ebenda **10**, 733.
7) Ebenda **11**, 205.

Fruchtsaft-Statistik 1905.

Bezeichnung	Zahl der untersuchten Proben		Extrakt aus dem spezifischen Gewicht berechnet	Extrakt direkt ermittelt	Freie Säuren, ber. als Äpfelsäure	Asche	Aschenalkalinität cc Normalsäure	Alkalinitätszahl	Alkohol	Autor
Saft von roten Johannisbeeren	12.	Mittel	6,45	5,87	2,53	0,558	6.04	10,85	2,23	Lührig
		Maximum	9,39	9,02	2,71	0,628	6,90	12.68	3,89	
		Minimum	4,86	4,49	2,40	0,462	4,40	9,52	0,80	
Saft von schwarzen Johannisbeeren	2.	Mittel	10,21	9,82	3,77	0,742	9,55	12,93	2,16	Lührig
Kirschsaft	8.	Mittel	17,70	17,96	0,54	0,604	6,39	10,59	2,43	Lührig
		Maximum	19,50	20,08	0,75	0,737	7,50	11,20	2,74	
		Minimum	13,48	13,99	0,36	0,477	5,10	10,18	1,79	
Heidelbeersaft	10.	Mittel	9,55	9,56	1,10	0,273	3,27	11,93	0,47	Lührig
		Maximum	11.26	11,51	1,26	0,290	3,50	12,94	2,16	
		Minimum	6,79	7,08	0,93	0,257	3,00	10,90	0,08	
Brombeersaft	14.	Mittel	5,48	5,01	1,25	0,442	5,83	13,19	1,64	Lührig
		Maximum	8,17	7,75	1,53	0,501	6,35	14,15	2,72	
		Minimum	4,00	3,48	0,82	0,398	5,15	11,68	0,58	
Himbeersaft	25.	Mittel	4,44	4,00	1,76	0,445	5,72	12,85	2,95	Lührig
		Maximum	5,48	5.06	2,40	0,559	6,95	14,36	3,99	
		Minimum	3,56	3,19	1,30	0.348	5,00	10.65	2,16	
	22.	Mittel	—	—	—	0,483	5,81	12,0	—	Beythien und Waters
		Maximum	—	—	—	0,602	7,64	13,6	—	
		Minimum	—	—	—	0,400	5.16	10,2	—	
	11.	Mittel	4,42	—	1,70	0,472	5,38	—	2,53	Juckenack
		Maximum	5,25	—	2,15	0,519	6.61	—	3,43	
		Minimum	3,77	—	1.50	0,407	4,21	—	1.68	
	7.	Mittel	—	—	—	0,417	4,95	11,8	—	Baier
		Maximum	—	—	—	0,477	5,90	13,2	—	
		Minimum	—	—	—	0,361	3,92	10.9	—	
	10.	Mittel	—	—	1,34	0,417	5,03	—	3,12	Morschöck
		Maximum	—	—	1,90	0,483	5,90	—	3,64	
		Minimum	—	—	1,12	0,383	4,52	—	2,88	
	16.	Mittel	—	4,70	—	0,500	6,36	12,7	2,51	Krźiźan und Plahl
		Maximum	—	5,19	—	0,565	7,44	14,5	3,19	
		Minimum	—	3,57	—	0,385	5,05	11,3	1,89	

Wenn man die 91 in dieser Statistik enthaltenen Himbeerrohsäfte unter Ersatz des verdampfenden Wassers mit aschefreiem Zucker im Verhältnis 7 : 13 zu Sirup verkochen würde, so würden, wie eine von mir vorgenommene Auszählung ergab, 46 dieser Sirupe weniger als 0,165 % Asche besitzen, also noch unter der niedrigsten der bisher aufgestellten Grenzzahlen zurückbleiben, und 41 Sirupe hätten eine Aschenalkalinität von weniger als 2,0 *cc.* Lührig kommt seinerseits zu dem Ergebnis, dass sich der 1905er Himbeersaft, gegenüber demjenigen des Jahres zuvor, als um rund $^1/_5$ seines Volumens verdünnter erweist.

Ich für meine Person glaube, dass man angesichts dieser Tatsachen den Schluss ziehen muss, dass man eine Beanstandung von Himbeersirup wegen Verwendung gewässerten Rohsaftes, beziehungsweise Nachpresse, auf Grund der bisher herangezogenen Kriterien in Zukunft nur dann aussprechen kann, wenn man weiss, welchem Jahrgang der verwendete Rohsaft entstammt.

In ihrem, im vorstehenden mit verwerteten Bericht über die 1905er Himbeersäfte kommen A. Beythien und L. Waters[1]) nochmals auf den Aschengehalt des Zuckers zurück. Hefelmann's in dieser Beziehung geäusserte Bedenken erscheinen den Verfassern für die Nahrungsmittelkontrolle belanglos, weil der Aschengehalt für den Produzenten günstig ist. Zu einer ungerechten Beanstandung können wir durch denselben nicht geführt werden, sondern höchstens zu einer unberechtigten Nichtbeanstandung. Vor der sind wir aber bei keinem Erzeugnis der Nahrungsmittelindustrie sicher. 10 verschiedene Zuckersorten des Handels (Raffinade, Lompen und Würfelzucker) gaben Aschengehalte von 0,007 bis 0,030 %, bei Alkalinitäten von 0,03 bis 0,30 *cc.*

Schliesslich muss ich noch zwei Arbeiten, die eine von A. und M. Dominikiewicz[2]), die andere von W. Ludwig[3]) erwähnen. In beiden ist je eine grössere Zahl von Himbeersaft- und Sirup-Analysen, ausgeführt im wesentlichen nach den hier bereits referierten Methoden, mitgeteilt; beide versuchen aber auch noch ausserdem über das bisher Gebräuchliche hinauszugehen. So haben A. und M. Dominikiewicz Viskositätsbestimmungen in Sirupen ausgeführt. Sie sind dabei zu dem Resultat gelangt, dass die Viskosität der reinen Sirupe mit dem Extraktgehalt wächst und dass die Viskosität der Sirupe mit Stärke-

[1]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **10**, 729.
[2]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **10**, 735.
[3]) Ebendas. **11**, 212.

sirupzusatz grösser ist, als diejenige reiner Sirupe mit demselben Extraktgehalt[1]). Weiter ergab sich, dass bei stärkesiruphaltigen Himbeersirupen die Viskosität nicht mehr dem Gesamtextrakt proportional ist, sondern von dem Verhältnis zwischen Stärkesirup und Zucker abhängt. Ähnliche Beziehungen ergaben sich auch in Betreff der Refraktometerzahl.

W. Ludwig sucht Beziehungen zwischen der Aschenalkalinität und dem zuckerfreien Extrakt in Himbeerrohsäften und glaubt, dass das Verhältnis beider Werte nur wenig um 0,63 : 1 schwanke. Er vergleicht den auf Grund dieser Verhältniszahl vorausberechneten Wert des zuckerfreien Extraktes in Sirupen mit dem analytisch bestimmten und findet gute Übereinstimmung. — Ludwig erwähnt ferner, dass die von Hefelmann nachgewiesenen Differenzen zwischen dem nach Juckenack und Pasternack zurückberechneten Aschenwert des im Sirup enthaltenen Rohsaftes und dem wirklichen Aschengehalt des letzteren nur zum kleineren Teil auf den Aschengehalt des Zuckers zurückzuführen sind. Ihre Hauptursache sind vielmehr unvermeidliche Analysenfehler bei der Bestimmung der Asche, bedingt durch deren starke Hygroskopizität. — Endlich werden Versuche mitgeteilt, denen zufolge ein Einfluss des Leuchtgases auf Menge und Alkalinität der Asche nicht wahrzunehmen war. Diese Versuche beweisen natürlich nur, dass das vom Verfasser benutzte Leuchtgas praktisch schwefelfrei war.

An dieser Stelle muss endlich erwähnt werden, dass Untersuchungen von Kunz[2]) ergeben haben, dass unter den organischen Säuren des Himbeersaftes die Zitronensäure vorwaltet. R. Krźiźan und M. Plahl[3]) bestätigten dies und gingen deshalb ihrerseits dazu über, die Azidität des Himbeersaftes als Zitronensäure zu berechnen.

In einer Arbeit über die Untersuchung von Zitronensaft bespricht E. Spaeth[4]) hauptsächlich die Methoden zur quantitativen Bestimmung der Weinsäure neben Zitronensäure. Die Methode von A. Bornträger[5]) war, wenn nicht zu geringe Mengen Weinsäure vorlagen, sehr gut brauchbar; bei geringen Mengen Weinsäure erwies es sich als vorteilhaft, bei der Fällung Alkohol zuzusetzen. Ein anderes, von E. Fleischer[6]) herrührendes Verfahren lieferte un-

---

1) Vergl. auch J. König, diese Zeitschrift **39**, 522.
2) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **43**, 749.
3) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **11**, 207.
4) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **4**, 529.
5) Diese Zeitschrift **37**, 477.
6) Vergl. diese Zeitschrift **13**, 328.

befriedigende Resultate, sehr gute hingegen die in der Weinanalyse übliche Methode von Halenke und Möslinger[1]). Spaeth hat schliesslich eine Bestimmungsweise angewendet, bei der das lästige Auswaschen mit konzentrierten Salzlösungen fortfällt und an deren Stelle Alkohol tritt.

10 *cc* Zitronensaft, besser noch das, wie nachfolgend beschrieben, vorbereitete Filtrat von der Bleifällung, werden mit Normal-Kalilauge neutralisiert, mit 2,5 *cc* Eisessig, 2 *cc* 20-prozentiger Kaliumazetatlösung und 40 *cc* einer 20 bis 25-prozentigen Chlorkaliumlösung versetzt, worauf man durch Reiben mit dem Glasstab die Abscheidung des Weinsteins einleitet. Alsdann werden noch 50 *cc* 96-prozentiger Alkohol zugegeben; man rührt nochmals kräftig um, lässt 12 bis 18 Stunden stehen, filtriert, wäscht zweimal mit 50-prozentigem, dann mit absolutem Alkohol aus, löst den Filterinhalt in heissem Wasser und titriert.

Für noch zweckmäfsiger hält es der Verfasser, da verschiedene Stoffe, wie Zucker, Pektin etc., die Ausfällung des Weinsteins beeinflussen, 10 *cc* Saft mit Wasser auf 50 *cc* zu verdünnen, 50 *cc* Alkohol hinzuzufügen und mit 5 bis 10 *cc* Bleiessig zu fällen. Der Niederschlag wird auf einem Saugfilter abfiltriert, mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und alsdann in einem Erlenmeyerkolben in Wasser suspendiert und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zerlegt. Man verdrängt den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch einen kräftigen Luftstrom, filtriert von dem ausgeschiedenen Bleisulfid ab, engt das Filtrat auf 10 *cc* ein und benutzt es dann in der vorher beschriebenen Weise zur Weinsäurebestimmung.

In natürlichen Zitronensäften ist nach dem Verfasser Weinsäure niemals enthalten.

Den Aschengehalt des reinen Zitronensaftes gibt Spaeth im Mittel zu 0,40 *g* in 100 *cc* an, und es würde nach ihm sich für den Zitronensirup ein Gehalt an Mineralbestandteilen von etwa 0,14 % ergeben, die etwa 1,7 *cc* Normal-Säure zur Neutralisation der Alkalinität erfordern würden. Es würden demnach Sirupe aus Säften, die mit Wasser oder mit Zitronensäurelösungen verdünnt zur Sirupdarstellung verwendet worden wären, Zahlen geben, die unter diesen Grenzzahlen liegen.

Aschengehalt und Alkalinität der Asche benutzt auch R. Sendtner[2]) zur Beurteilung der Reinheit von Zitronensäften,

[1]) Diese Zeitschrift **34**, 279; **35**, A. V. u. E. *18*.

[2]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **4**, 1133.

zieht daneben vor allem aber auch den Extraktrest heran. Reine Säfte enthalten stets einen »beträchtlichen« Extraktrest (Extrakt minus Zitronensäure und Asche); in der Regel weisen sie bei einem spezifischen Gewichte von 1,034 bis 1,039 8 bis 10 % Extrakt auf, wovon 6 bis 9 % auf Zitronensäure und 0,3 bis 0,5 % auf Mineralbestandteile treffen. Der nach Abzug dieser beiden verbleibende Extraktrest besteht zum grossen Teil aus Fehling'sche Lösung reduzierendem Zucker, der auch in den gegorenen Säften des Handels niemals ganz verschwunden ist.

Das Extrakt bestimmt der Verfasser durch Eindampfen von 20 *cc* Saft und $2^1/_2$-stündiges Trocknen im Weintrockenschrank. Eine Bestimmung aus dem spezifischen Gewicht unter Benutzung einer für Zitronensäure giltigen Tabelle[1]) hält der Verfasser für unzulässig.

Die Wahrnehmung, dass ein grosser Teil der im Handel befindlichen Zitronensäfte nichts anderes als Gemische aus Zitronensäurelösung mit wenig Zitronensaft oder reine Kunstprodukte aus Zitronensäurelösung sind, gab K. Farnsteiner[2]) Veranlassung zu umfassenden Studien über die Analyse und Zusammensetzung des Zitronensaftes.

Was zunächst die Extraktbestimmung betrifft, so ergab sich im Gegensatz zu Bornträger[3]), Spaeth und Sendtner, dass die gewichtsanalytische Methode durchaus unbrauchbar ist. Beim Trocknen eingedampfter Zitronensäurelösungen von bekanntem Gehalt im Weintrockenschrank ergab sich, dass nach der üblichen Trockendauer von $2^1/_2$ Stunden weder die Säure $C_6H_8O_7 + H_2O$, noch diejenige $C_6H_8O_7$ vorlag, und ferner, dass bei fortgesetztem Trocknen zwar schliesslich alles Kristallwasser entwich, dass aber auch dann noch Gewichtskonstanz nicht erreicht war. Es ist also unbedingt nötig, zur indirekten Extraktbestimmung überzugehen, und, um hierfür eine geeignete Grundlage zu besitzen, ermittelte der Verfasser — da die vorliegende Tabelle von Gerlach[4]) in ihrem für unseren Zweck wichtigsten Teil (bis 10 %) lediglich auf Interpolation beruhte — eine neue Tabelle auf experimentellem Wege, die ich zunächst wiedergebe. Die spezifischen Gewichte sind bei 15° C. bestimmt und auf Wasser von derselben Temperatur bezogen, die Zitronensäuregehalte beziehen sich auf Gramme

---

[1]) Vergl. Gerlach, diese Zeitschrift **8**, 269, 295; **26**, 510.

[2]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **6**, 1.

[3]) Vergl. diese Zeitschrift **38**, 722.

[4]) Diese Zeitschrift **8**, 269, 295; **26**, 510.

kristallwasserfreie Säure ($C_6H_8O_7$)[1]) in 100 wahren Kubikzentimetern, gemessen bei 15° C.

$S\frac{15^0}{15^0}$	In 100 *cc* $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$ $C_6H_8O_7$ *g*	$S\frac{15^0}{15^0}$	In 100 *cc* $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$ $C_6H_8O_7$ *g*	$S\frac{15^0}{15^0}$	In 100 *cc* $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$ $C_6H_8O_7$ *g*	$S\frac{15^0}{15^0}$	In 100 *cc* $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$ $C_6H_8O_7$ *g*
1,020	4,762	1,030	7,165	1,040	9,582	1,050	12,015
21	5,001	31	7,406	41	9,825	51	12,259
22	5,241	32	7,647	42	10,068	52	12,503
23	5,481	33	7,888	43	10,311	53	12,748
24	5,721	34	8,130	44	10,554	54	12,992
25	5,961	35	8,372	45	10,797	55	13,237
26	6,202	36	8,614	46	11,040	56	13,482
27	6,442	37	8,856	47	11,284	57	13,727
28	6,683	38	9,098	48	11,528	58	13,972
29	6,924	39	9,340	49	11,771	59	14,217

Für wässrige Zitronensäurelösungen oder für alkoholfreie Zitronensäfte kann die Tabelle direkt benutzt werden. Für alkoholhaltige Säfte ist entweder das direkt ermittelte spezifische Gewicht des entgeisteten Saftes oder die für den Wein vorgeschriebene indirekte Methode, nach welcher $S_E = 1 + S - S_A$ ist[2]), zu benutzen. Zwischen beiden Bestimmungsmethoden ergibt sich eine Differenz von 0,05 bis 0,15 *g*, um welchen Betrag der indirekt gefundene Wert niedriger zu sein pflegt.

Für stark zuckerhaltige Säfte — und es kommen im Handel solche mit Zuckerzusätzen bis zu 10 % vor — ist diese Tabelle nicht zu benutzen, ebensowenig aber auch eine Zuckertabelle oder gar das gewichtsanalytische Verfahren. Hier hilft sich der Verfasser mit einem neuen, eigenartigen Kunstgriff. Es sei S_C das spezifische Gewicht einer Lösung von C *g* $C_6H_8O_7$ in 100 *cc*, S_Z das spezifische Gewicht einer Lösung von Z *g* Zucker in 100 *cc* und S_{C+Z} das spezifische Gewicht einer Lösung von C *g* $C_6H_8O_7$ und Z *g* Zucker in 100 *cc*, so ist praktisch innerhalb der in Frage kommenden Konzentrationen

$$S_{C+Z} = S_C + S_Z - 1.$$

[1]) Es sei an dieser Stelle im voraus bemerkt, dass Farnsteiner es im Gegensatz zu den früheren Autoren für richtiger hält, den Extraktgehalt des Zitronensaftes und die durch Titration ermittelte freie Säure auf kristallwasserfreie Zitronensäure zu beziehen, worin man ihm nur beipflichten kann.

[2]) S bedeutet das spezifische Gewicht des Saftes, S_A dasjenige des Destillates, S_E dasjenige des entgeisteten Saftes.

Da C und Z direkt bestimmbar sind, so können S_C und S_Z aus den entsprechenden Tabellen entnommen und somit der Wert für S_{C+Z} abgeleitet werden. Bei reinen Lösungen von Zitronensäure und Zucker wird $S_{C+Z} = S_E$ sein, enthält dagegen die Lösung noch andere Extraktstoffe, so wird S_E grösser sein als S_{C+Z}; der Wert $S_E - S_{C+Z} + 1$ wird das spezifische Gewicht der Lösung dieser Extraktstoffe (S_e) darstellen. Sucht man den S_e entsprechenden Wert in der Zitronensäuretabelle auf, so hat man in diesem ein Maſs für den Gehalt des Saftes an zucker- und säurefreiem Extrakt.

Beispiel: Gefunden $S_E = 1{,}0475$; Zucker = 4,93 *g* in 100 *cc*; freie Säure 5,18 *g* in 100 *cc*. Hieraus ergibt sich $S_Z = 1{,}0191$ (nach Windisch), $S_C = 1{,}0217$ und folglich $S_{C+Z} = 1{,}0217 + 1{,}0191 - 1 = 1{,}0408$. Daraus folgt weiter $S_e = 1{,}0475 - 1{,}0408 + 1 = 1{,}0067$. Für diese Zahl findet man durch Extrapolation aus der oben wiedergegebenen Tabelle einen Extraktrest von 1,60 in 100 *cc* Saft.

Von sonstigen analytischen Methoden ist zu erwähnen, dass die Bestimmung der freien Säure, die auf kristallwasserfreie Zitronensäure ($C_6H_8O_7$) zu berechnen ist, durch Titration bei gewöhnlicher Temperatur unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator erfolgte. Bei älteren, nachgedunkelten Säften ist Verdünnung mit Wasser erforderlich. — Zur Bestimmung der in Esterform vorhandenen Zitronensäure (diese findet sich in älteren alkoholhaltigen Säften) wurden 10 *cc* Saft in einem Kölbchen mit so viel $^1/_2$-Normallauge versetzt, dass noch 10 *cc* Lauge im Überschuss vorhanden waren; alsdann wurde, nach zweistündiger Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur in dicht verschlossenen Kölbchen, mit $^1/_2$-Normal-Salzsäure nach Zusatz von Phenolphtaleïn zurücktitriert. — Die Berechnung der veresterten Zitronensäure erfolgt gleichfalls als $C_6H_8O_7$. — Die Bestimmung des freien Alkohols, der Mineralstoffe und des Zuckers geschieht nach bekannten Methoden.

Für die Beurteilung der Zitronensäfte zieht nun Farnsteiner nicht nur den Extraktrest heran, dessen Ableitung eben beschrieben wurde, und den er Extraktrest a nennt, sondern weiter auch — unter Berufung auf einen von mir[1]) gegebenen Hinweis auf die Verwertung des »totalen« Extraktrestes in der Weinanalyse — einen »Extraktrest b«. Derselbe wird erhalten durch Abzug von Zitronensäure, Zucker, Mineralstoffen und an letztere gebundener Zitronensäure

[1]) Vergl. L. Grünhut. Die Chemie des Weines. Stuttgart 1897, S. 123. — Ferner diese Zeitschrift **37**, 241; Verhandlungen der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte. 73. Versammlung zu Hamburg 1901 **2**, I, 175.

vom Extrakt. — Diese an Mineralstoffe gebundene Zitronensäure lässt sich aus der Alkalinität der Asche berechnen, andererseits darf dann aber beim Abzug der Mineralstoffe deren Kohlensäuregehalt, der ja doch aus der Zitronensäure beim Einäschern hervorging, nicht mit abgezogen werden. Für jedes Gramm-Äquivalent Kohlensäure, das durch Zitronensäure substituiert wird, tritt eine Gewichtsvermehrung von $^1/_3\, K_3 C_6 H_5 O_7 - {}^1/_2\, K_2 CO_3 = 33$ ein. Man hat mithin die bei der Neutralisation der Asche von 100 *cc* Saft verbrauchten Kubikzentimeter Normalsäure mit 0,033 zu multiplizieren, den gefundenen Betrag den Mineralstoffen zuzuzählen, und diese Summe von dem Extraktrest a abzuziehen, um den Extraktrest b zu finden.

Für reine Säfte gibt der Verfasser auf Grund der bisherigen Erfahrungen folgende Zusammensetzung an:

Extraktrest a	1,53—2,76 *g* in 100 *cc*
Extraktrest b	1,0—1,9 « « « «
Zucker (in unvergorenen Säften) . .	1—2 « « « «
Mineralstoffe	0,38—0,59 « « « «
Alkalinität derselben	4,9—6,9 *cc* Normal-Säure
Stickstoff	0,055—0,093 *g* in 100 *cc*
Flüchtige Säuren	Spuren
Weinsäure	0

Bei »Glyzerin«-Bestimmungen nach einem der Weinanalyse analogen Verfahren kamen Substanzmengen zur Wägung, die einem Gehalte von etwa 0,2 bis 0,4 *g* in 100 *cc* Saft entsprachen.

Vergorene oder gespritete Zitronensäfte erfahren — wie erwähnt — bei der Lagerung eine Veränderung durch Esterbildung und einen ihr entspechenden Rückgang an freier Zitronensäure. Die Menge der veresterten Zitronensäure wird, wie oben angegeben, bestimmt; durch Multiplikation mit 0,742 ergibt sich hieraus — entsprechend der Formel $C_6 H_5 O_7 (C_2 H_5)_3$ — die Menge des gebundenen Alkohols. Da Zitronensäureester ein wesentlich niedrigeres spezifisches Gewicht besitzen als die Zitronensäure und da sie beim Abdampfen bei der indirekten Extraktbestimmung sich nicht verflüchtigen, müssen bei Gegenwart wesentlicher Mengen von Estern Korrekturen bei der Extraktbestimmung angebracht werden. Bezeichnet man mit S_a das dem gebundenen Alkohol entsprechende spezifische Gewicht und versteht unter S, S_E und S_A dasselbe wie oben, so ergibt sich

$$S_E = 2 + S - S_A - S_a.$$

Mit Hilfe dieses korrigierten Wertes von S_E ist das Extrakt in der oben angegebenen Weise zu berechnen, und es ist andererseits für die Ermittlung des Extraktrestes b die veresterte Zitronensäure noch in Abzug zu bringen.

Mit Beziehung auf die Verfälschung von Zitronensaft teilt Farnsteiner mit, dass seit dem Erscheinen von Spaeth's Arbeit[1]) verfälschte Ware durch Zusatz von Aschenbestandteilen vielfach auf normalen Gehalt an Mineralstoffen und Aschenalkalinität gebracht wird, so dass als Erkennungsmerkmal lediglich die niedrigen Extraktreste bleiben. Aber auch die Extraktreste setzt man in betrügerischer Weise hinauf, indem man dem Safte Glyzerin hinzufügt. Behufs Bestimmung des Glyzerins in solchen Säften macht der Verfasser 50 *cc* der Probe in einer Porzellanschale mit Kalkmilch stark alkalisch, kocht einige Minuten und dampft auf dem Wasserbade fast zur Trockne. Der Rückstand wird wie bei der Weinanalyse mit Alkohol verrieben, beziehungsweise ausgekocht, die Auskochungen werden in einem 200 *cc*-Kolben vereinigt, darin auf Volumen gebracht und filtriert. Von dem Filtrat verarbeitet man 170—180 *cc* in bekannter Weise weiter.

Die von Farnsteiner geschaffenen Normen sind auch von A. Beythien und P. Bohrisch[2]) an acht, aus verschiedenen Zitronensorten selbst gepressten Säften nachgeprüft und bestätigt worden, und es ergab sich insbesondere, dass für die Bestimmung des Extraktes ausschliesslich die indirekte Methode Farnsteiner's zulässig ist. Im übrigen fanden es die Verfasser vorteilhaft, die Zusammensetzung alkoholhaltiger Zitronensäfte generell auf alkoholfreie Substanz umzurechnen. Nach dieser Umrechnung ergeben sich für die selbstgepressten Säfte folgende Werte:

Extrakt nach Farnsteiner . . .	8,19—11,27 *g* in 100 *cc*
Extraktrest a	1,55—2,27 « « « «
Extraktrest b	0,94—1,43 « « « «
Zitronensäure, wasserfrei	6,43—7,71 « « « «
Mineralstoffe	0,40—0,60 « « « «
Alkalinität derselben	4,99—7,47 *cc*
Stickstoff	0,038—0,073 *g* « « «
Phosphorsäure	0,019—0,031 « « « «

Nur der Stickstoffgehalt ist demnach von den Verfassern wesentlich niedriger gefunden worden, als von Farnsteiner.

---

[1]) Vergl. oben S. 359.
[2]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **9**, 449.

An der Hand der so gewonnenen Normen haben die Verfasser die Kontrolle des Zitronensafthandels ausgeübt und bei der Analyse von aus dem Handel bezogenen Proben die Erfahrung gemacht, dass der Gehalt an Zitronensäure zwischen 4,26 und 6,21 *g* in 100 *cc* liegt und durchweg niedriger ist, als in den von Farnsteiner und den Verfassern selbst hergestellten Säften. Auch die Mineralstoffe (0,356—0,557) und ihre Alkalinität (3,96—6,38) blieben zum Teil hinter den ermittelten Grenzwerten zurück, so dass in einigen Fällen die Vermutung eines geringen Wasserzusatzes nahe lag. Da jedoch Stickstoff, Phosphorsäure und Extraktreste normale Werte aufwiesen, liess sich nach dem jetzigen Stande unseres Wissens ein sicherer Beweis für diese Annahme nicht erbringen.

Die Verfasser prüften auch die sogenannte Ammoniakprobe auf ihre Brauchbarkeit, die von S. Küttner und Chr. Ulrich[1]) angegeben wurde, und die darin besteht, dass man 20 *g* Saft mit 3,5 *g* Salmiakgeist versetzt. Reine Säfte werden hierbei rotbraun, verdünnte nehmen nur hellbraune Färbung an, reine Zitronensäurelösungen bleiben unverändert. Da die angegebene Ammoniakmenge nicht immer zur Neutralisation der Zitronensäure ausreicht, führen die Verfasser die Reaktion in der Weise aus, dass sie 5 *cc* Zitronensaft zunächst mit 1 *cc* 10-prozentigem Ammoniak durchschütteln und, wenn hierauf noch keine Braunfärbung eintritt, nochmals 1 *cc* Ammoniak zusetzen. Die Reaktion, die sich bei Handelsprodukten zunächst als brauchbar erwiesen hatte, blieb zur Überraschung der Verfasser bei den meisten der selbstgepressten Säfte aus. Sie wurde bei diesen aber deutlicher, wenn die Säfte auf höhere Temperaturen erhitzt wurden, und es scheint demnach, als ob hierbei entstehende Zersetzungsprodukte Träger der Braunfärbung sind. Jedenfalls ist die Ammoniakprobe hiernach mit Vorsicht zu benutzen.

Der Beurteilung der Zitronensäfte legen die Verfasser folgende Definition zu Grunde: »Als echt und normal zusammengesetzt hat ein Zitronensaft zu gelten, welcher aus Früchten gepresst, eventuell der Gärung überlassen, dann nach Zusatz von Alkohol oder Specksteinpulver filtriert und schliesslich durch Erhitzen keimfrei gemacht worden ist«. Die nach diesem Verfahren gewonnenen Erzeugnisse, und das sind von den im Dresdener Handel befindlichen die meisten, entsprechen der von Farnsteiner und den Verfassern ermittelten Zusammensetzung. Neben ihnen finden sich aber alle Typen verfälschter und nachgemachter Ware: Mischungen von Zitronensaft mit wässriger Zitronensäurelösung, glyzerin-

[1]) Zeitschr. f. öffentl. Chemie **9**, 282; vergl. auch folgende Seite dieses Referates.

haltige Produkte, reine Zitronensäurelösungen, und schliesslich auch geschickter hergestellte Nachahmungen, die völlig normale Werte für Mineralstoffe, Alkalinität und Phosphorsäure aufwiesen, und nur mit Hilfe von Farnsteiners Methode als Kunstprodukte charakterisiert werden konnten.

Die Verwendung geringer Mengen Salizylsäure oder Ameisensäure als Konservierungsmittel bezeichnen die Verfasser nicht als Verfälschung, suchen aber auf eine Deklaration solcher Zusätze hinzuwirken. Gegen den sehr üblichen Alkoholzusatz besteht das Bedenken, dass Zitronensaft häufig von Abstinenzlern zur Bereitung von Getränken bevorzugt wird. Doch glaubten die Verfasser gegen Zusätze von 8 bis 10 Volumprozent Alkohol einstweilen nicht einschreiten zu können; sie empfehlen aber zu verlangen, dass die Säfte bei höherem Alkoholgehalt als »gespritet« bezeichnet werden.

S. Küttner und Chr. Ulrich[1]) berichten über Zitronensaft von normalem Gesamtaschengehalt (0,38 *g* in 100 *cc*), der aber doch, auf Grund der von Farnsteiner aufgestellten Normen für Extraktrest, mit Sicherheit als Kunstprodukt erkannt werden konnte. Die Ware war ausserdem durch ihren geringen Phosphorsäuregehalt (0,011 % gegenüber 0,09 bis 0,1 % in natürlichen Säften) hinreichend gekennzeichnet.

H. Matthes und F. Müller[2]) beobachteten einen stärkesiruphaltigen Zitronensaft, der wohl auch im übrigen ein völliges Kunstprodukt war.

A. Beythien[3]) zeigte, dass dem natürlichen Zitronensaft durch Eindicken, Fällen mit Alkohol, Filtrieren, Abdestillieren des Alkohols, Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser und Kochen mit Tierkohle zwar erhebliche Mengen Stickstoffsubstanz entzogen werden, aber bei weitem nicht die gesamte Stickstoffsubstanz. Die Untersuchung war dadurch veranlasst, dass gegenüber der Beanstandung eines von Stickstoffsubstanzen gänzlich freien Zitronensaftes behauptet worden war, er sei nach dem eben skizzierten Verfahren hergestellt. — Im übrigen ergab sich, dass durch die erwähnte Behandlungsweise die Mineralstoffe, einschliesslich der Phosphorsäure nahezu vollständig verschwunden waren.

Tritt in den vorstehend referierten Arbeiten zumeist das Bestreben in den Vordergrund, nur reine Fruchtsäfte und Sirupe im Handel zuzulassen, so findet man demgegenüber in einer Reihe älterer Arbeiten

---

1) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **9**, 282.

2) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **11**, 20.

3) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **11**, 101.

Vorschläge, die auf eine Zulassung von Fruchtessenzen und Fruchtäthern zur Herstellung solcher Sirupe abzielen, die in der Brauselimonaden- und Bonbonindustrie Verwendung finden sollen. In diesem Sinne hat sich ausser R. Hefelmann[1]) auch W. Rassmann[2]) geäussert. Letzterer macht folgende Vorschläge: Der Name einer Frucht, zum Beispiel Himbeer-, in Verbindung mit dem Worte Saft oder Sirup, ist nur zulässig für ein reines, eventuell mit Zucker eingekochtes Naturprodukt. Der Name einer Frucht in Verbindung mit dem Worte »Limonadensaft« diene zur Bezeichnung einer künstlichen Mischung aus Zucker, Wasser, Alkohol, organischen Säuren, Aroma, Farbstoff u. s. w. Ein derartiges Produkt ist nicht zu beanstanden, sobald die Bestandteile als nachteilig für die Gesundheit nicht anzusehen sind. Fremde Zuckerarten sind zu deklarieren. Mischungen beider Arten von Säfte sind nur als »Limonadensaft« zulässig oder ganz zu untersagen.

Sogenannte Zitronenlimonadeessenzen werden entweder aus Zitronenöl oder aus Zitronenschalen bereitet. Analytisch ergeben sich nach Th. Wetzke[3]) folgende Unterschiede. Aus Öl bereitete Essenzen riechen stark und aromatisieren stark, scheiden beim Eindampfen rasch reichliche Mengen Öl ab und hinterlassen einen der Menge nach geringen Rückstand, der wesentlich aus den bei Wasserbadtemperatur nicht flüchtigen Anteilen des Zitronenöls besteht. Extraktivstoffe sind in nachweisbarer Menge nicht vorhanden. Die Aschenmenge des Rückstandes ist gering, in der Asche ist keine Phosphorsäure. Öl-Essenzen zeigen eine geringere Wasserlöslichkeit, wie Schalenessenzen; die Gemische mit Sirup neigen zum Trüb- nnd Ranzigwerden um so mehr, je stärker der zur Bereitung verwendete Alkohol war.

Eine aus frischen Fruchtschalen bereitete Essenz riecht und aromatisiert verhältnismäfsig schwach; beim Eindampfen scheidet sie Öl erst gegen Schluss der Operation ab. Die Menge des in ihr enthaltenen Öles wächst augenscheinlich mit der Grädigkeit des zur Extraktion der Schalen benutzten Alkohols. Mit dem steigenden Ölgehalt vermindert sich die Löslichkeit der erhaltenen Essenz in Wasser. Eine aus Schalen hergestellte Essenz enthält im Verdampfungsrückstand Extraktivstoffe und hinterlässt beim Glühen eine phosphorsäurehaltige Asche.

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **38**, 721.
2) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **3**, 213.
3) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **7**, 57.

K. Farnsteiner[1]) hat sein oben[2]) angegebenes Verfahren zur indirekten Extraktbestimmung später noch verallgemeinert. Die Angabe, das spezifische Gewicht einer wässrigen Lösung sei zum Beispiel 1,0325, drückt aus, dass das Gewicht eines Kubikzentimeters dieser Flüssigkeit um 32,5 *mg* schwerer ist, als das Gewicht eines Kubikzentimeters Wasser. Diesen Gewichtsüberschuss, ausgedrückt in Milligrammen, bezeichnet der Verfasser allgemein mit a. Es besteht dann die Beziehung $1000\ (S-1) = a$[3]).

Sind eine Reihe bekannter Körper, nämlich die Körper 1, 2, 3 .... in bestimmten Mengen zu gleicher Zeit in einer Lösung vorhanden, so ergibt sich aus des Verfassers Untersuchungen, dass eine etwa durch die Mischung bedingte Kontraktion für praktisch-analytische Zwecke vernachlässigt werden darf. Es ist demnach

$$A = a_1 + a_2 + a_3 \ldots\ldots,$$

wobei unter A der Wert 1000 (S—1) der Gesamtlösung verstanden werden muss. Enthält die Lösung noch einen chemisch nicht bestimmten Körper, den wir x nennen wollen, so lautet unsere Gleichung

$$A = a_1 + a_2 + a_3 \ldots\ldots + a_x,$$

und hieraus folgt

$$a_x = A - (a_1 + a_2 + a_3 \ldots\ldots).$$

Kennen wir von dem Körper x das spezifische Gewicht, so können wir mit Hilfe des gefundenen Wertes von A seine Menge aus einer entsprechenden Tabelle entnehmen. In der Praxis stellt x den totalen Extraktrest dar. Das Gesamtextrakt berechnet sich dann weiter aus der Summe $1 + 2 + 3 \ldots + x$.

Die praktische Anwendung dieses Prinzipes geschieht mit Hilfe einer sogleich folgenden Tabelle. In dieser Tabelle ist in Spalte I der a-Wert enthalten, welcher 1 *g* der betreffenden Substanz entspricht und man findet also a_1, a_2, a_3 ...., indem man die analytisch festgestellten Konzentrationen von 1, 2, 3 ... (bezogen auf Gramm in 100 *cc*) mit den betreffenden Faktoren dieser Spalte I multipliziert. Spalte II enthält die inversen Werte der in Spalte I enthaltenen Faktoren; mit ihnen muss man a_1, a_2, a_3 ... multiplizieren, wenn diese bekannt sind und aus ihnen die Konzentrationen von 1, 2, 3 .... berechnet werden sollen.

---

[1]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **8**, 393.

[2]) Vergl. S. 378.

[3]) S bedeutet das spezifische Gewicht.

	Spalte I a	Spalte II $\frac{1}{a}$
Zitronensäure, wasserfrei	4,27	0,234
Weinsäure	4,40	0,23
Äpfelsäure	4,00	0,250
Milchsäure	2,50	0,400
Glyzerin	2,39	0,42
Saccharose	3,90	0,257
Invertzucker	3,90	0,257
Maltose, wasserfrei	3,93	0,255
Laktose (wasserhaltig?)	3,04	0,33
Glukose	3,90	0,257
Fruktose	3,90	0,257
Kaliumzitrat, wasserfrei	6,85	0,146
Kaliumtartrat, wasserfrei	6,40	0,16
Kaliumnatriumtartrat, wasserfrei	6,55	0,15
Natriummalat	6,15	0,16
Mineralstoffe plus gebundene Zitronensäure aus Zitronensaft	7,17	0,14
Mineralstoffe plus gebundene Zitronensäure aus Apfelsinensaft	7,29	0,137
Albumin	2,60	0,38

Zu dieser Tabelle ist noch hinzuzufügen, dass der Faktor für Mineralstoffe plus gebundene Zitronensäure von dem in der Tabelle angegebenen abweicht, wenn ein Überschuss an freier Zitronensäure neben den zitronensauren Salzen zugegen ist. Er beträgt dann im Mittel 7,15, und diesen Wert benutzt Farnsteiner deshalb auch bei der Analyse von Zitronensäften und Apfelsinensäften. — Für die Ermittlung des totalen Extraktrestes aus dem Werte a_x bedient sich der Verfasser jetzt der Zuckertabelle.

In einer besonderen Arbeit hatten K. Farnsteiner und W. Stüber[1]) die Analyse zweier Apfelsinensäfte mitgeteilt und die Extraktreste a und b[2]) in der vorstehend geschilderten Weise berechnet[3]).

[1]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 8, 603.

[2]) Vergl. S. 378.

[3]) Ich möchte nicht versäumen, ausdrücklich darauf hinzuweisen, dass bei einer etwaigen Anwendung dieser abgeänderten Berechnungsweise auf Zitronensaft sich andere Grenzwerte ergeben müssen, als diejenigen sind, die weiter oben (S. 379 und 380) auf Grund von Farnsteiner's und Beythien's Arbeiten mitgeteilt sind. L. G.

Das eben angegebene Verfahren Farnsteiner's wurde durch E. Lepère[1]) einer Nachprüfung unterzogen, bei der sich, neben einer Bestätigung der Richtigkeit im allgemeinen, eine Fehlerquelle herausstellte. Die Veränderung des Faktors für Mineralstoffe bei Gegenwart überschüssiger Zitronensäure hatte bereits Farnsteiner wahrgenommen; Lepère fand nun weitere Schwankungen je nach dem Verhältnis zwischen Mineralstoffen und freier Säure, und zwar Schwankungen von 5,0 bis 7,1. Man darf also nicht mit dem konstanten Faktor 7,15 rechnen, sondern muss im Einzelfalle für das eben vorliegende Mineralstoff-Säureverhältnis den Faktor an einem entsprechend hergestellten Gemisch von Kaliumzitrat und Zitronensäure bestimmen.

Lepére hat nun gefunden, dass sich bei Berücksichtigung einer derartigen Korrektur bei Zitronensaft eine gute Übereinstimmung zwischen indirekter Extraktbestimmung einerseits und direkter gewichtsanalytischer Ermitttelung andererseits ergab, und will daher auch beide Methoden zur gegenseitigen Kontrolle herangezogen wissen. Beim Apfelsinensaft liegen wegen des höheren Zuckergehaltes die Bedingungen für die direkte Bestimmung schon ungünstiger, wie beim Zitronensaft.

Bei der quantitativen Bestimmung der Salizylsäure in Fruchtsäften, Konserven, Wein, Bier ist nach W. Schmitz-Dumont[2]) das beste Ausschüttelungsmittel Chloroform. Für alle Fälle, in denen Neigung zu Emulsionsbildung vorhanden ist, empfiehlt der Verfasser die von A. Hilger und K. Jansen[3]) einerseits, sowie von R. Kobert andererseits beschriebenen Kunstgriffe, das heisst Eintrocknen der zu extrahierenden Masse auf gebranntem Gips, beziehungsweise Aufschichten der Flüssigkeit auf mehrfach zu erneuerndes Chloroform mit möglichst grosser Berührungsfläche. Nimmt das Chloroform lediglich Salizylsäure auf, so kann dieselbe durch direktes Titrieren oder durch Verdampfen des Chloroforms und 10 bis 20 Minuten langes Trocknen bei 60° C. und Wägen bestimmt werden. In allen anderen Fällen zieht der Verfasser das von W. Fresenius und mir[4]) empfohlene Verfahren von Fr. Freyer heran.

Über die Frage der Zulässigkeit der Salizylsäure als Konservierungsmittel hat neuerdings der Verein Deutscher Fruchtsaftpresser ein besonderes Schriftchen[5]) herausgegeben. Dasselbe

[1]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **12**, 1.
[2]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **9**, 21.
[3]) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 344.
[4]) Diese Zeitschrift **38**, 292.
[5]) Die Salizylsäure als Konservierungsmittel für Fruchtsäfte.

kommt zu dem Schlusse, dass es für festgestellt gelten kann, dass Salizylsäure in so geringen Mengen, wie sie der Fruchtsaftpresser zu Konservierungszwecken verwendet, für die menschliche Gesundheit durchaus unschädlich ist Da ein ausdrückliches gesetzliches Verbot der Verwendung von Salizylsäure zur Konservierung von Fruchtsäften nicht vorliegt, und da andererseits mit jener eben erwähnten Feststellung die Handhabe zum Einschreiten auf Grund des Nahrungsmittelgesetzes oder des § 367 No. 7 des Strafgesetzbuches entzogen ist, so kann die Verwendung der Salizylsäure in dieser Industrie als strafbare Handlung nicht angesehen werden.

R. Otto und B. Tolmacz[1]) sowohl, als auch R. Hoffmann[2]) berichten über Konservierungsmittel für Fruchtsäfte, die unter dem Namen Werderol, beziehungsweise Fruktol in den Handel gebracht werden, und die in der Hauptsache aus 10- bis 13-prozentigen Ameisensäurelösungen bestehen. Das von den erstgenannten Autoren untersuchte Präparat schien auch mit etwas Fruchtsaft und Fruchtäther versetzt zu sein. Die Präparate sollen in Mengen von 1 *kg* auf 100 *kg* Saft verwendet werden und üben in dieser Konzentration tatsächlich konservierende Wirkungen aus.

Saponin, welches den Brauselimonaden behufs Erzeugung eines bleibenden Schaumes zugesetzt wird, kann man nach Frehse[3]) nachweisen, indem man die Limonade möglichst zur Trockne eindampft und den Rückstand mit Essigäther extrahiert. Nach Verdunstung des letzteren erhält man einen Rückstand, der bei Anwesenheit von Saponin einerseits mit konzentrierter Schwefelsäure eine schöne Rotfärbung gibt, andererseits durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in Sapogenin übergeführt wird, wobei ein Geruch nach Zedernholz auftritt. Wie derselbe Verfasser[4]) später fand, werden an Stelle von saponinhaltigen Stoffen auch Süssholzauszüge oder Glyzyrrhizinlösungen zur Hervorbringung des Schäumens benutzt. Sie zeigen gleichfalls die eben beschriebenen Reaktionen des Saponins, und es bedarf besonders komplizierter Manipulationen, um eine qualitative Unterscheidung zu ermöglichen. Ich verweise wegen derselben auf das Original.

[1]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **7**, 78.

[2]) Apotheker-Zeitung **19**, 78.

[3]) Journ. pharm. chim. [6. sér.] **10**, 13; durch Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **2**, 939.

[4]) Journ. pharm. chim. [6. sér.] **10**, 347; durch Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **3**, 365.

In anderer Weise, nämlich mit Hilfe der Ausschüttelung durch Phenol, führt Brunner[1]) den Nachweis des Saponins. Brauselimonadenpulver wird in siedendem Wasser gelöst, nach dem Abkühlen mit Alkohol von 96 Volumprozent vermischt und, wie sogleich angegeben, weiter behandelt. Wein und Bier wird, nach Übersättigung mit Magnesiumkarbonat, auf $^1/_{10}$ des ursprünglichen Volumens eingedampft und gleichfalls mit Alkohol von 96 Volumprozent vermischt. Nach einer halben Stunde wird filtriert, das Filtrat mit Wasser und Tierkohle versetzt, der Alkohol abgedunstet, abermals filtriert, und die so erhaltene Flüssigkeit mit so viel Acidum carbolicum liquefactum ausgeschüttelt, dass ungefähr 5 *cc* Phenol ungelöst bleiben. Das Phenol, welches das Saponin aufgenommen hat, wird im Scheidetrichter abgetrennt, wobei die Abscheidung durch Zusatz von Ammonsulfat beschleunigt werden kann. Der Phenollösung werden die Saponine durch Schütteln mit Äther, dem das halbe Volumen Petroläther zugesetzt ist, entzogen und aus dieser Ätherlösung endlich wieder mit Wasser ausgeschüttelt. Die wässrige Lösung verdunstet man auf dem Wasserbad; ihr Rückstand gibt mit konzentrierter Schwefelsäure die Saponinreaktion sehr schön.

Ich erwähne im Anschluss hieran, dass sich W. Lohmann[2]) neuerdings, im Gegensatz zur Anschauung anderer Forscher, auf Grund physiologischer Versuche für die Unschädlichkeit des Saponins ausgesprochen hat.

E. Ewers[3]) hat bei der Prüfung von Fruchtsäften auf Stärkezucker nach der in Anlage E der Ausführungsbestimmungen vom 18. Juni 1903 zum Zuckersteuergesetz[4]) vorgeschriebenen Methode dieselbe Schwierigkeit aufgefunden, der früher bereits J. Mayrhofer[5]) bei der Untersuchung verzuckerter Früchte begegnet ist. Seine Untersuchungen führten ihn, der sichtlich Mayrhofer's Arbeit nicht gekannt hat, auch zu demselben Ausweg, den jener bereits eingeschlagen hatte, und er gibt folgende Arbeitsvorschrift: »Zur Untersuchung der Fruchtsirupe ist zunächst eine Prüfung auf Invertzucker vorzunehmen. Falls über 2 % Invertzucker gefunden werden, muss der Gesamtzucker ermittelt und das Vorhandensein von Stärkezucker angenommen werden, wenn auf 100 % Gesamtzucker, als Rohrzucker

[1]) Chemiker-Zeitung **26**, 920.
[2]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **9**, 320.
[3]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **11**, 374.
[4]) Vergl. diese Zeitschrift **42**, A. V. und E. *59*.
[5]) Vergl. diese Zeitschrift **35**, 624.

berechnet, die Linksdrehung einer invertierten Lösung von 26,00 *g* Sirup auf 100 *cc* im 200 *mm*-Rohr polarisiert 28° Ventzke oder weniger ergibt.«

Den Auseinandersetzungen von E. Ewers traten H. Matthes und F. Müller[1]) bei. Sie zeigen, dass die aufgefundene Schwierigkeit auch behoben wird, wenn man zur Prüfung der Fruchtsäfte auf Stärkesirup sich des Verfahrens von Juckenack und Pasternack[2]) bedient, dessen Grundlagen die Verfasser nochmals nachprüften. Sie fanden als Durchschnittswert des spezifischen Drehungsvermögens der invertierten Extrakte reiner Fruchtsirupe — 20°, als Durchschnittswert desjenigen der Stärkesiruptrockensubstanz + 126° auf und modifizieren auf Grund dieser Konstanten die Grundformel von Juckenack und Pasternack. Bezeichnet man auch hier wieder mit $[\alpha]_D$ das an einem Fruchtsirup beobachtete spezifische Drehungsvermögen (bezogen auf Trockensubstanz), so enthält diese Trockensubstanz $\frac{+20\,[\alpha]_D}{1{,}46}$ Prozente Stärkesirup-Trockensubstanz, beziehungsweise $\frac{+20\,[\alpha]_D}{1{,}20}$ Stärkesirup von 18 % mittlerem Wassergehalt.

Trotz der scheinbar grossen Schwankungen des spezifischen Drehungsvermögen der verschiedenen Stärkesirupe des Handels begeht man bei der Untersuchung von Fruchtsirupen bei Anwendung dieser auf Durchschnittswerten beruhenden Formel im konkreten Fall nur geringe absolute Fehler. Kennt man übrigens im Einzelfalle die Zusammensetzung des reinen Fruchtsirups und des als Zusatz verwendeten Stärkesirups, also auch die spezifischen Drehungsvermögen J des invertierten Fruchtsiruptrockensubstanz und St der Stärkesiruptrockensubstanz und den Wassergehalt W des Stärkesirups, so treten an Stelle der obigen allgemeinen Formeln die Spezialformeln $\frac{100\,([\alpha]_D - J)}{St - J}$; beziehungsweise $\frac{10000\,([\alpha]_D - J)}{(100 - W\,(St - J)}$.

Über die quantitative Bestimmung des Stärkesirups in eingekochten Beeren und Fruchtmarmeladen liegt eine Arbeit von E. von Raumer[3]) vor. Die auf Alkoholfällung beruhenden Methoden sind zu verwerfen, da einerseits die Dextrine von geringerer Molekular-

[1]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **11**, 73.

[2]) Vergl. S. 365.

[3]) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **6**, 481.

grösse nur unvollständig gefällt und andererseits Pektinstoffe mitgefällt werden, und auch Zucker durch Einhüllung mit in die Fällung eingehen kann. Es bleibt also als brauchbare Methode lediglich die Vergärung, die Invertierung des Gärrückstandes und anschliessend die Glukosebestimmung mittels Fehling's Lösung übrig.

v. Raumer gibt für Gärversuche der Presshefe in der analytischen Praxis unbedingt den Vorzug vor Reinzuchthefen oder aus dem Betriebe stammenden Bierhefen. Der bekannten Tatsache, dass Presshefe die Stärkesirupdextrine angreift [1]), trägt er insofern Rechnung, als er feststellt, sein Verfahren gestatte nicht die Bestimmung der Gesamtdextrine, sondern diejenige der »schwer vergärbaren« Dextrine. Von solchen fand er bei seiner Arbeitsweise im Stärkesirup zwischen 28 und 35 %, im Mittel etwa 30 %, auf, und mit diesen Zahlen wird aus dem gefundenen Dextrin der Sirupgehalt der zu untersuchenden Präparate berechnet.

Die Vergärung von Marmeladen und Preisselbeeren wird wie folgt ausgeführt. 20 *g* Substanz werden zu 150 *cc* gelöst und $^1/_2$ Stunde gekocht; dann werden 15 *g* Presshefe, in Wasser aufgeschlämmt, zugesetzt, und nun vergärt man $3^1/_2$ Tage bei 30° C. Die vergorene Masse wird mit Tonerdehydrat und Wasser zu 200 *cc* aufgefüllt, 150 *cc* werden durch ein Faltenfilter abfiltriert, eingedampft und unter Zusatz von 5 *cc* Bleiessig auf 50 *cc* aufgefüllt. Von dieser Flüssigkeit werden 25 *cc* abfiltriert, mit 2,5 *cc* Natriumphosphatlösung entbleit, filtriert und im 220 *mm*-Rohr polarisiert. Ferner werden 13,75 *cc* der Polarisationsflüssigkeit (entsprechend $^3/_{16}$ der Einwage) zur Dextrinbestimmung nach bekannter Methode verwendet.

Da nach des Verfassers Beobachtungen das spezifische Drehungsvermögen dieser schwergärigen Dextrine zwischen $[\alpha]_D = 151°$ und $+ 182°$ liegt, so entspricht die Polarisations-Ablenkung in 30-prozentiger Lösung (das heisst Dextrine aus 30 *g* Marmelade zu 100 *cc* gelöst) im 200 *mm*-Rohr in Kreisgraden, d. h. der in eben beschriebener Weise gefundene Wert, nahezu dem Prozentgehalt der Marmeladen an Dextrin, so dass die Polarisation allein schon ein orientierendes quantitatives Ergebnis liefert.

Was die Beurteilung stärkesiruphaltiger Obstprodukte betrifft, so steht der Verfasser sichtlich auf dem Standpunkt, Deklaration zu fordern. Wird der Zusatz nur zur Verhinderung der Kristallisation

[1]) Vergl. W. Fresenius, diese Zeitschrift **30**, 669; L. Medicus und C. Immerheiser, ebendas. **30**, 665.

gegeben, so wird mit 10 % Sirup auszukommen sein; soll jedoch gleichzeitig eine »Milderung des Geschmackes« erstrebt werden, so müssten bis zu 20 % Sirup zugesetzt werden. Waren mit derartigem Sirupgehalt können, wenn der Zusatz im übrigen deklariert ist, unter dem Namen einer Fruchtart gehandelt werden. Für Waren mit höherem Sirupgehalt scheint, auch bei Deklaration, der Name »Fruchtmarmelade« oder auch »Marmelade« nicht mehr zulässig; sie müsste eher Kapillärmus oder Sirupmus heissen.

A. Juckenack und H. Brause[1]) wenden sich gegen die vielfach übliche Bereitung von Obstkonserven aus — oft durch Nachpresse wiederholt erschöpften — Obsttrestern und Stärkesirup. Bezeichnungen wie »Kaiser-«, »Bismarckmarmelade« etc. oder auch »Pomolade«, »Pomolose« decken nicht derartige Fabrikate, da solche Namen immer noch wirkliche Marmeladen, aber keine Kunstprodukte erwarten lassen. Eine grössere Reihe mitgeteilter Analysen lehrt, dass der Stärkesirupgehalt der Handelswaren von 0 bis 85 % schwankt. »Dass bei der Verwendung der Stärkesirupmengen von mehr als 10 % nicht die Absicht bestanden haben kann, die Waren zu konservieren oder vor dem Auskristallisieren des Zuckers zu schützen[2]), liegt klar auf der Hand, zumal wenn man berücksichtigt, dass selten unter 20 % Stärkesirup gefunden werden.«

Zur Analyse stellt man sich einen Auszug von 25 *g* Marmelade her, indem man dieselbe mit 150 *cc* Wasser übergiesst und unter häufigem Umrühren etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Man filtriert dann durch einen getrockneten, gewogenen Wattebausch in einen Messkolben und wäscht mit Wasser bis zu 250 *cc* aus. Die Watte wird mit den unlöslichen Bestandteilen zurückgewogen. Das Filtrat dient zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes, beziehungsweise des Extraktes, sowie (50 *cc*) zur Zollinversion und Polarisation. Aus beiden Daten ermittelt man, wie oben bei den Fruchtsirupen beschrieben (S. 388) den Stärkesirupgehalt. Wegen des Gehaltes der Obstkonserven an Pektinstoffen lassen sich Stärkesirupmengen bis zu 6 % im vorliegenden Falle noch nicht mit Sicherheit nachweisen. Ferner ist zu

---

[1]) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genussmittel **8**, 26.

[2]) F. Strohmer (Österreich.-ungar. Zeitschrift f. Zuckerindustrie und Landwirtschaft **34**, 1) tritt gleichfalls der Behauptung entgegen, dass zur Herstellung haltbarer, nicht auskristallisierender Marmeladen ein Stärkesirupzusatz unbedingt notwendig sei.

beachten, dass im Pflaumenmus[1]) anscheinend der Gehalt an Dextrose den an Lävulose überwiegt, oder dass das Pflaumenmark sehr arm an Zucker ist — diese Frage ist noch nicht einwandfrei geklärt —, und dass in den Süssäpfeln der Gehalt an Lävulose denjenigen an Dextrose wesentlich übersteigt.

Nach E. Baier[2]), der dieses Verfahren für Fruchtsirup brauchbar fand, beträgt die Menge Stärkesirup, die nach demselben in Marmeladen oder Pflaumenmus sich der Nachweisung entziehen kann, sogar 10 bis 15 %.

Über die Technik der Marmeladenindustrie liegen zwei Abhandlungen von E. Hotter[3]) vor, die auch zahlreiche Analysen von einschlägigen Erzeugnissen enthalten. L. M. Tolman, L. S. Munson und W. D. Bigelow[4]) veröffentlichten vergleichende Analysen von Obstsäften und daraus hergestellten Gelees und Jams. Endlich erwähne ich noch eine Abhandlung von Truchon und Martin-Claude[5]), welche gleichfalls Analysen von Obstsäften enthält, die zur Herstellung von Obstkonserven dienen.

Zum Nachweis von Gelatine in Obstgelees etc. zog A. Bömer[6]) den Stickstoffgehalt der Alkoholfällung heran, der bei gelatinehaltigen Präparaten etwa 1 %, bei reinen Gelees nur 0,2 bis 0,3 % beträgt. 5 *g* Marmelade werden in Wasser gelöst und filtriert, das Filtrat wird auf 10 *cc* eingeengt und mit 100 *cc* absolutem Alkohol gefällt. Den Niederschlag sammelt man auf gewogenem Filter, trocknet, wiegt ihn und analysiert ihn schliesslich nach Kjeldahl.

O. Henzold[7]) setzt zu der heiss bereiteten, eventuell filtrierten Lösung des Gelees 10-prozentige Kaliumbichromatlösung »im Überschusse« hinzu, kocht auf und kühlt sofort durch Einstellen in kaltes Wasser ab. Zu der erkalteten Lösung gibt man 2 bis 3 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure, wobei darauf zu achten ist, ja nicht mehr zuzusetzen, da sonst der entstandene Niederschlag wieder in Lösung geht. Bei Gegenwart von Gelatine entsteht ein weisser, feinflockiger Niederschlag, der sich nach einiger Zeit zusammenballt. Die Konzentration

---

1) Über die Zusammensetzung des Pflaumenmus vergl. R. Woy, Zeitschrift f. öffentliche Chemie **8**, 270.

2) Bericht des Nahrungsmittel-Untersuchungsamtes der Landwirtschaftskammer für die Provinz Brandenburg 1904, S. 23; durch Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **10**, 763.

3) Zeitschrift f. landwirtschaftl. Versuchswesen in Österreich **6**, 597; **7**, 689.

4) Journal of the American chemical Society **23**, 347.

5) Journ. de Pharm. et de Chim. (6. sér.) **13**, 171; durch The Analyst **26**, 102.

6) Chemiker-Zeitung **19**, 552.

7) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **6**, 292.

der Lösung ist gleichgiltig, da die Reaktion sowohl bei starker Verdünnung, wie bei starker Konzentration gleich scharf auftritt. Sämtliche von Pflanzen stammenden Gallertstoffe, wie zum Beispiel Agar-Agar, Isländisch Moos, Karagaheen, verhalten sich gegen diese Reaktion indifferent.

Den Nachweis von Agar-Agar, beziehungsweise den daraus hergestellten Präparaten Gelose und Gelinose gründete G. Marpmann[1]) auf die Auffindung der charakteristischen Diatomeen des Agars. Das Fruchtgelee wird mit 5-prozentiger Schwefelsäure gekocht, man fügt einige Kristalle Kaliumpermanganat hinzu und stellt die dünnflüssige Masse zum Absitzen bei Seite. Im Sediment können dann die Kieselpanzer der Diatomeen aufgefunden werden. Eine kurze Besprechung und Abbildungen der wichtigsten Formen dieser Diatomeen veröffentlichte auch E. Senft[2]).

Da neuerdings besonders gereinigte und infolge dessen diatomeenfreie Gelose Verwendung findet, so arbeitete A. Desmoulières[3]) ein anderes Verfahren zum Nachweis aus.

20 *g* Fruchtgelee werden mit 100 *cc* 90-prozentigem Alkohol gefällt und der Niederschlag dekantiert. Ein Teil des Niederschlages dient zunächst zur Prüfung auf Gelatine. Bei Gegenwart derselben gibt seine wässerige Lösung mit Tanninlösung und mit Pikrinsäurelösung Niederschläge; der trockene Niederschlag selbst entwickelt beim Erhitzen mit Ätzkalk Ammoniak. Der Rest des Niederschlages wird nunmehr in kochendem Wasser gelöst und auf Gelose geprüft. Man macht mit Kalkwasser alkalisch, kocht 2 bis 3 Minuten und filtriert durch feine Leinwand. Dann neutralisiert man mit Oxalsäure, engt auf dem Wasserbade ein, versetzt mit Formaldehyd und dampft zur Trockne. Den Rückstand kocht man einige Minuten mit Wasser; alsdann filtriert man mit Hilfe des Heisswassertrichters. Das Filtrat wird unter Umrühren auf 7 bis 8 *cc* eingedampft, in ein Reagensglas gegossen und abgekühlt. Bei Gegenwart von Gelose erstarrt es zur steifen Gallerte. — Ist keine Gelatine vorhanden, so fällt die Behandlung mit Formaldehyd fort.

---

[1]) Zeitschrift f. angewandte Mikroskopie **2**, Heft 9; durch Pharm. Zentralhalle **38**, 138.

[2]) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **40**, 229.

[3]) Répert. pharm. (3. sér.) **14**, 337; durch Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **6**, 763.

Über neuerdings im Handel befindliche »Gelee-Extrakte« äussert sich A. Bömer[1]). Dieselben bestehen je aus zwei Pulvern und einem Fläschchen mit Flüssigkeit; das eine Pulver ist gefärbte Gelatine, das andere Zitronensäure oder Weinsäure, das Fläschchen enthält einen, je nach der bezeichneten Frucht verschiedenen, künstlichen Fruchtäther. Bömer steht auf dem Standpunkt, dass an derartige Gelee-Extrakte dieselben Anforderungen gestellt werden müssen, wie an wirkliche Fruchtgelees, das heisst, dass Farbe, Aroma und Geschmack nur von den Früchten herrühren dürfen, deren Namen die Speise trägt. Der Einwand, dass Gelee-Extrakte keine Genussmittel seien, sondern Präparate, aus denen der Käufer ein Genussmittel herstellen könne, dass sie also auch nicht nach § 10 des Nahrungsmittelgesetzes beurteilt werden können, ist hinfällig, denn ein solcher Einwand würde beispielsweise auch auf Mehl zutreffen.

Zur Untersuchung von Zuckersirup hat man sich vielfach — insbesondere wenn es sich um den Nachweis und die Bestimmung des Stärkesirups handelte — ganz ähnlicher Methoden bedient, wie sie im vorstehenden Referat über Fruchtsirupe beschrieben sind. Derartige Speisesirupe werden aus Raffinerie-Abläufen bereitet, und enthalten neben Rohrzucker und Invertzucker, ausser Wasser, noch Mineralstoffe und geringe Mengen organischen Nichtzucker; doch werden sie vielfach durch Zusatz von Stärkesirup verfälscht. Nach R. Bodmer, N. Leonard und H. M. Smith[2]) besitzen reine Sirupe ein mittleres spezifisches Drehungsvermögen[3]) von $+ 16^0$, Stärkesirupe ein solches von $+ 110^0$; man erhält also nach diesen Autoren für einen zur Untersuchung vorliegenden Speisesirup aus dessen spezifischem Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ den Gehalt an Stärkesirup in erster Annäherung nach der Formel $\frac{100\,([\alpha]_D - 16)}{110 - 16}$.

Für eine nähere Untersuchung bestimmen die genannten Autoren nach bekannten Methoden die Trockensubstanz aus dem spezifischen Gewichte der 10-prozentigen Lösung, ferner das spezifische Drehungsvermögen, den Reduktionswert gegen Fehling's Lösung, berechnet als Dextrose, und

[1]) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **4**, 1130.

[2]) The Analyst **24**, 253.

[3]) Es ist zu beachten, dass hier das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = \frac{100\,\alpha}{l\,c}$ der ganzen Sirupe, nicht der Siruptrockensubstanz (wie oben bei Juckenack und Pasternack) herangezogen ist.