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

Heft 18.

15. September 1901.

4. Jahrgang.

**Ueber den Nachweis von Kirschsaft in anderen Fruchtsäften,
insbesondere im Himbeersaft, sowie von Kirschwein im
Rothwein.**

Von

Dr. Karl Windisch.

Mittheilung aus der önochemischen Versuchsstation zu Geisenheim a. Rh.

Im Juli 1900 veröffentlichte O. Langkopf¹⁾ einen kurzen Aufsatz über den Nachweis von Kirschsaft im Himbeersaft. Er ging von dem Umstande aus, dass bei der Herstellung des Kirschsaftes die Kirschsteine zerstoßen und mit dem Fruchtfleisch zur Gährung gebracht werden. Aus dem in den Kernen enthaltenen Amygdalin entstehen Benzaldehyd und Blausäure, die in den Kirschsaft gelangen. Die Blausäure lässt sich in kleinsten Mengen mit Guajak tinktur und stark verdünnter Kupfersulfatlösung nachweisen, und diese äusserst empfindliche Reaktion kann dazu dienen, die Gegenwart von Kirschsaft in einem anderen Fruchtsafte, der nicht aus Steinobst hergestellt ist, festzustellen.

Bald darauf theilte W. Kaupitz²⁾ mit, dass dies nur für solchen Kirschsaft richtig sei, der mit den zerstoßenen Kernen zur Gährung angesetzt werde, nicht aber für Kirschsaft, der nur aus dem Fruchtfleisch mit Ausschluss der Kerne hergestellt worden sei. Ihm stand ein derartiger Kirschsaft, bei dessen Herstellung die Kirschsteine entfernt worden waren, zur Verfügung und in diesem Safte konnte er mit dem Guajak-Kupferreagens keine Blausäure nachweisen.

Hierzu ist Folgendes zu bemerken: Es ist schon seit sehr langer Zeit bekannt, dass in den Samen der Steinobstarten das Glykosid Amygdalin enthalten ist, das unter Wasseraufnahme leicht in Benzaldehyd und Blausäure bzw. bei niedriger Temperatur in die Verbindung beider, das Benzaldehydcyanhydrin, sowie in Glykose zerfällt. Werden nun die Kirschen zusammen mit den Kernen vergohren, so gelangen Benzaldehyd und Blausäure in die vergohrene Maische und bei der Destillation der letzteren auch in das Destillat, den Kirschbranntwein oder das Kirschwasser. Auch dies ist schon lange bekannt; so bestimmte z. B. F. Boudet³⁾ bereits im Jahre 1865 den Gehalt verschiedener

¹⁾ Pharm. Centrälh. 1900, 41, 421; diese Zeitschrift 1900, 3, 835.

²⁾ Pharm. Centrälh. 1900, 41, 665.

³⁾ Journ. Pharm. Chim. 1865, [4], 1, 33.

Kirschbranntweine an Blausäure quantitativ, ebenso J. Boussingault¹⁾ im Jahre 1866.

Bei einer umfangreichen Untersuchung über Kirschbranntwein, die im Jahre 1895 veröffentlicht worden ist²⁾, habe ich mich besonders eingehend mit dem Blausäuregehalte dieser Branntweinart befasst und bin dabei auch der Frage nach dem Ursprunge der Blausäure im Kirschbranntweine nachgegangen. Insbesondere kam es mir darauf an, festzustellen, ob thatsächlich der gesammte Blausäuregehalt des Kirschbranntweines aus den Kernen stammt oder ob auch in dem Fruchtfleische die Elemente der Blausäure enthalten sind.

Zu dem Zwecke wurden mit sieben Kirschensorten je drei verschiedene Gährversuche angestellt: Einmal wurden aus den Kirschen mit grösster Sorgfalt alle Steine ausgelesen und das reine Fruchtfleisch zerdrückt und vergohren. In der zweiten Versuchsreihe wurden die Kerne von dem Fruchtfleisch der Kirschen getrennt, das Fruchtfleisch zerdrückt, zu der Masse die sämtlichen unverletzten Kirschsteine hinzugegeben und die Mischung der Gährung überlassen. In der dritten Versuchsreihe wurden ebenfalls die Kirschsteine und das Fruchtfleisch getrennt; dann aber wurden die Kirschsteine in einem Mörser so zerdrückt, dass auch die Samen (Kerne) nach Möglichkeit zerquetscht wurden. Die zerdrückten Kirschsteine wurden dann mit dem zerquetschten Fruchtfleisch vereinigt und die Mischung zur Gährung gestellt. Nach Vollendung der Gährung wurden die Maischen durch Tücher gepresst, die trüben Säfte durch Papier klar filtrirt und eingehend untersucht. Die Prüfung der klaren, vergohrenen Maischen auf Blausäure hatte folgendes Ergebniss:

No.	Bezeichnung der Kirschensorte	Die Maischen wurden vergohren	Alkohol g im l	Blausäure mg im l	Blausäure auf 100 g Alkohol mg
1	Hellrothe Herzkirschen	Ohne Steine	59,5	0,7	1,2
2	" "	Mit den unverletzten Steinen	58,3	6,6	11,3
3	" "	" " zerquetschten "	58,9	6,0	10,2
4	Braunrothe Knorpelkirschen	Ohne Steine	88,4	1,7	1,9
5	" "	Mit den unverletzten Steinen	88,4	11,0	12,4
6	" "	" " zerquetschten "	86,3	9,2	10,7
7	Schwarze Süsskirschen	Ohne Steine	70,6	1,4	2,0
8	" "	Mit den unverletzten Steinen	69,3	7,9	11,4
9	" "	" " zerquetschten "	65,9	5,5	8,3
10	Merises ³⁾	Ohne Steine	67,3	5,3	7,9
11	"	Mit den unverletzten Steinen	57,6	22,1	38,4
12	"	" " zerquetschten "	55,4	21,3	38,4

¹⁾ Annal. Chim. Phys. 1866, [4], 8, 210.

²⁾ Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1895, 11, 285—389; auch als Sonderabdruck bei Julius Springer, Berlin, erschienen.

³⁾ Kleine, schwarze, wilde Kirschen, die im Reichslande und im östlichen Frankreich am meisten zur Bereitung von Kirschbranntwein verwendet werden. Sie waren aus Rufach im Elsass bezogen.

No.	Bezeichnung der Kirschenfarte	Die Maischen wurden vergohren	Alkohol g im l	Blausäure mg im l	Blausäure auf 100 g Alkohol mg
13	Fougerolles ¹⁾	Ohne Steine	61,2	8,8	14,4
14	"	Mit den unverletzten Steinen	56,8	24,1	42,4
15	"	" " zerquetschten "	16,8	29,7	176,8
16	Hellrothe saure Glaskirschen	Ohne Steine	41,1	3,4	8,3
17	"	Mit den unverletzten Steinen	36,9	10,9	29,5
18	"	" " zerquetschten "	37,5	8,8	23,5
19	Schwarzrothe Sauerkirschen	Ohne Steine	52,6	7,4	14,1
20	" "	Mit den unverletzten Steinen	9,54	17,3	34,9
21	" "	" " zerquetschten "	49,5	15,4	31,1

Aus den Gährversuchen mit dem von den Steinen vollkommen befreiten Fruchtfleisch der Kirschen ergibt sich, dass diese Maischen ohne Ausnahme Blausäure, wenn auch zum Theil nur sehr geringe Mengen, enthielten. Daraus folgt, dass in dem Fruchtfleisch aller untersuchten Kirschenarten die Elemente der Blausäure (jedenfalls Amygdalin) enthalten sind. Eine weitere Folgerung aus diesen Versuchen ist die, dass jeder frische Kirschsaff, selbst wenn er nur aus dem Fruchtfleisch mit Ausschluss aller Kirschsteine hergestellt worden ist, Blausäure enthalten muss. Allerdings ergeben die Gährversuche auch, dass die grösste Menge der in den Kirschsäften sich findenden Blausäure aus den Kirschkernen stammt, wie das auch nicht anders zu erwarten war. Von Interesse bei den vorstehenden Gährversuchen ist weiter noch die Beobachtung, dass das Zerstampfen der Kirschsteine und das Zerquetschen der Samen keinen erhöhten Blausäuregehalt der Maischen im Gefolge hat. Meist zeigten sogar die Maischen, die mit den unverletzten Kirschsteinen vergohren waren, einen etwas grösseren Gehalt an Blausäure; dies kann aber auch auf einem Zufalle beruhen.

Später konnte bei einer umfassenden Untersuchung über Zwetschenbranntwein²⁾ nachgewiesen werden, dass bei den Pflaumenarten und ganz allgemein bei allen Steinobstarten die Verhältnisse ganz ähnlich liegen. Alle Steinobstarten enthalten in ihrem Fruchtfleisch die Elemente der Blausäure; die daraus hergestellten Fruchtsäfte, Weine und Branntweine enthalten daher auch dann Blausäure, wenn sie ausschliesslich aus dem Fruchtfleisch mit Ausschluss aller Steine hergestellt sind, allerdings meist nur sehr geringe Mengen. Sobald bei ihrer Herstellung die Steine mit verwendet werden, wird ihr Blausäuregehalt bedeutend erhöht.

Aus den vorstehend mitgetheilten Versuchen könnte man schliessen, dass

¹⁾ Eine hellrothe Abart der Merises, ebenfalls aus dem Elsass bezogen.

²⁾ Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1898, 14, 309—407; auch als Sonderabdruck bei Julius Springer, Berlin, erschienen; vergl. diese Zeitschrift 1898, 1, 802.

erst eine Gährung vorausgehen müsste, um bei den Steinobstarten die Blausäure im Fruchtfleische zur Erscheinung zu bringen. Man könnte meinen, das Blausäure liefernde Glykosid müsse erst durch die Gährung gespalten werden, wobei Blausäure frei werde. Dies ist irrig. Bereits früher¹⁾ habe ich nachgewiesen, dass, wenn man das zerstampfte Fruchtfleisch oder den ausgepressten Saft von Pflaumen aller Art mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, im Destillate stets Blausäure nachgewiesen werden kann. Im laufenden Sommer habe ich diese Versuche auf alle Kirscharten, die ich aus dem Obstgarten der hiesigen Königlichen Lehranstalt für Wein-, Obst- und Gartenbau erhalten konnte, ausgedehnt. In allen Versuchen wurden die Steine sorgfältig entfernt, so dass nicht einer bei dem Fruchtfleische verblieb; das letztere wurde alsdann zerstampft, ausgepresst und der frische Saft sofort ohne jeden Zusatz destillirt; bei allen untersuchten Kirscharten wurde auf diese Weise Blausäure im Fruchtfleisch nachgewiesen, häufig allerdings nur sehr kleine Mengen; selbst die Pressrückstände des Fruchtfleisches enthielten noch kleine Mengen Blausäure.

Hiermit dürfte bewiesen sein, dass auch ein nur aus dem Fruchtfleische ohne alle Kerne hergestellter Kirschsaff im frischen Zustande mindestens Spuren von Blausäure enthält. Eine andere Frage ist die, ob die kleinen Mengen Blausäure in den Kirschsäften unverändert bleiben. Es ist bekannt, dass die Blausäure eine wenig beständige Verbindung ist, die sich in wässriger Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht zersetzt. Man sollte annehmen, dass diese Zersetzung in einer Kirschenmaische, die so vielen chemischen Veränderungen ausgesetzt ist, noch viel rascher vor sich ginge. Dies scheint aber nicht der Fall zu sein, vielmehr scheint die Blausäure im Kirschsaffte ziemlich beständig zu sein. Die Ursache hierfür ist in dem Umstande zu suchen, dass die Blausäure im Kirschsaffte zum grössten Theile nicht in freiem Zustande, sondern an Benzaldehyd gebunden vorhanden ist. Bei der Spaltung des Amygdalins in der Kälte entstehen nicht Benzaldehyd und Blausäure, sondern die Verbindung beider, das Benzaldehydcyanhydrin oder Mandelsäurenitril. Erst beim Erwärmen zerlegt sich diese Verbindung allmählich in ihre Bestandtheile; andererseits verbinden sich bei gewöhnlicher Temperatur Benzaldehyd und Blausäure freiwillig mit einander, sobald sie zusammentreffen¹⁾. Das Mandelsäurenitril ist nun wesentlich beständiger als die freie Blausäure, und diesem Umstande dürfte es zu danken sein, dass sich die Blausäure in Kirschsäften und Kirschweinen länger unverändert hält, als vorauszusehen war.

Um hierüber praktische Erfahrungen zu sammeln, habe ich alle in den Kellern der önochemischen Versuchsstation aufbewahrten Kirsch-Rohsäfte und Kirschweine auf ihren Blausäuregehalt geprüft. Diese Kirschenzeugnisse sind alle ohne Verwendung der Kirschsteine hergestellt worden. Bei ihrer Herstellung wurden die Kirschen auf einer Obstmühle gemahlen, dabei die Walzen der

¹⁾ Karl Windisch, Die Zusammensetzung des Zwetschenbranntweines. Berlin 1898 bei Julius Springer (Sonderabdruck). S. 56 ff.

Mühle aber so weit gestellt, dass höchstens einige Steine zerdrückt wurden. Die gemahlene Masse wurde dann sofort in einen Presssack gebracht und abgекeltert. Der auf diese Weise gewonnene Kirschenmost wurde dann weiter auf Kirschsafft und Kirschwein verarbeitet. Eine Auslaugung der Kirschsteine findet hierbei in nennenswerther Weise nicht statt, die Erzeugnisse können daher mit den nur aus dem Fruchtfleische bereiteten Säften und Weinen in Parallele gestellt werden.

Es standen folgende Erzeugnisse zur Verfügung:

1. Ein Dessertwein aus hellen Herzkirschen vom Jahre 1895.
2. Ein Rohsaft aus dunklen Sauerkirschen vom Jahre 1898.
3. Ein Kirschwein aus Sauerkirschen vom Jahre 1898.
4. Fünf Rohsäfte aus Sauerkirschen vom Jahre 1899; sie unterscheiden sich von einander durch den wechselnden Zuckerzusatz, der dem Moste vor der Vergärung gegeben worden ist (0 bis 200 g Zucker auf 1 l Most).
5. Zwei Kirschweine, ein Liqueurwein und ein Tischwein aus Sauerkirschen vom Jahre 1899.
6. Ein Rohsaft aus Sauerkirschen vom Jahre 1900.
7. Zwei Kirschweine, ein Liqueurwein und ein Tischwein aus Sauerkirschen vom Jahre 1900.
8. Rohsaft und Kirschwein aus Sauerkirschen und Ostheimer Weichselkirschen vom Jahre 1901: dieselben sind noch nicht ausgegohren und liegen noch auf der Hefe.

Diese sämtlichen Kirschenerzeugnisse ergaben bei der Prüfung einen deutlichen Blausäuregehalt. Bei den meisten Proben trat die Blausäurereaktion stark auf, bei einzelnen weniger stark; bei einem Rohsaft vom Jahre 1899 war sie ziemlich schwach, wenn auch noch sehr deutlich. Diese Ergebnisse lehren, dass die in Kirschenerzeugnissen, welche ausschliesslich aus dem Fruchtfleische hergestellt sind, enthaltenen kleinen Mengen Blausäure sich mehrere Jahre lang unzersetzt halten.

Nicht die Kirschrohsäfte, sondern die daraus bereiteten Kirschsyrupe bilden eine Handelswaare im Kleinverkauf. Zur Beurtheilung der Frage, ob auch die Kirschsyrupe noch Blausäure enthalten, ist es nothwendig, zu wissen, wie die Kirschsyrupe hergestellt werden. Folgende sind die hierbei anwendbaren Verfahren:

1. Die Kirschen werden mit den Steinen und Kernen zerstampft und theilweise vergohren, um die Stoffe, die später zu Trübungen der Säfte Veranlassung geben und den Saft fast unfiltrirbar machen, zu entfernen. Der theilweise vergohrene Saft wird filtrirt und das Filtrat mit Zucker eingekocht. Dieses Verfahren ist wohl das am meisten verbreitete; es wird u. a. im Arzneibuche für das Deutsche Reich vorgeschrieben. Ob dabei alle Steine oder nur ein grösserer oder kleinerer Theil derselben zerstampft wird, ist ohne Bedeutung für den Blausäuregehalt; selbst wenn alle Steine und Kerne unverletzt blieben, gelangen beträchtliche Mengen Blausäure in den Rohsaft.

Nicht unmöglich wäre es, nach diesem Verfahren auch Kirschsyrupe aus Kirschfleisch mit Ausschluss der Steine herzustellen. Im Grossbetriebe dürfte es jedoch gänzlich ausgeschlossen sein, alle Kirschsteine zu entfernen, da dies nur auf sehr umständlichem, zeitraubendem Wege möglich wäre; stets wird es

sich hier nur darum handeln, einen grösseren oder kleineren Theil der Kirschsteine zu entfernen. Ein solcher Rohsaft wird noch immer reichlich Blausäure enthalten.

2. Die Kirschen werden gemahlen und der Saft sofort abgepresst. Der erhaltene Kirschmost wird in verschiedener Art weiterbehandelt:

a) Er wird mit einer grösseren Menge Feinsprit versetzt, um ihn zu klären und haltbar zu machen; hierzu sind mindestens 15—16 Vol.-% Alkohol erforderlich. Bei der Herstellung von Kirschsyrup aus diesem Rohsaft wird er mit Zucker eingekocht, eventuell vorher der Alkohol abdestillirt. An Stelle von Sprit wird zur Konservirung in vielen Fällen auch Salicylsäure (mindestens 20 g auf 100 Liter frischen Saft) zugesetzt.

b) Nach dem Vorschlage von P. Kulisch¹⁾ wird der Rohsaft, gegebenenfalls nach Zusatz von Zucker, mit Hefe vollständig vergohren und der so erhaltene Rohsaft ganz wie Wein behandelt, d. h. wiederholt abgestochen, in spundvollen Fässern aufbewahrt u. s. w. Die vorher erwähnten Rohsäfte der önochemischen Versuchsstation wurden nach diesem Verfahren hergestellt. Zur Bereitung der Kirschsyrupe werden die Rohsäfte mit Zucker eingekocht.

Ob sich das von B. L. Kühn²⁾ für Beerenobstsyrup, speciell für Erdbeersyrup, beschriebene Herstellungsverfahren auch für Kirschsyrup eignet und bereits zu diesem Zwecke angewandt wird, ist mir nicht bekannt.

Nach dem früher Mitgetheilten müssen die nach allen soeben beschriebenen Verfahren bereiteten Kirschrohsäfte Blausäure enthalten, wenn auch theilweise nur geringe Mengen. Damit ist aber nicht gesagt, dass auch die Kirschsyrupe sämmtlich Blausäure enthalten. Denn da bei der Bereitung der letzteren die Kirschrohsäfte mit Zucker eingekocht werden, können sich kleine Mengen Blausäure sehr wohl verflüchtigen. Dies wird davon abhängig sein, wie viel Blausäure der Rohsaft enthält und wie lange der Rohsaft mit dem Zucker gekocht wird. Der Blausäuregehalt der Rohsäfte ist je nach der Herstellungsweise sehr verschieden, ebenso die Kochdauer bei der Bereitung des Syrups. Die dicke, ölige Konsistenz mancher Fruchtsyrup lässt darauf schliessen, dass sie mit Zucker stark eingekocht worden sind; an der Geisenheimer Obstverwerthungsstation werden dagegen die Rohsäfte mit Zucker nur einmal aufgekocht. Es lässt sich hiernach nicht von vornherein sagen, ob die Kirschsyrupe, wie die Rohsäfte, stets Blausäure enthalten oder nicht; dies kann nur die Erfahrung lehren.

Ich habe bereits im Jahre 1895, nachdem ich mich von der Gegenwart der Blausäure im Fruchtfleische der Kirschen überzeugt hatte, im chemischen Laboratorium des Kaiserlichen Gesundheitsamtes eine grössere Anzahl von Kirschsyrupen des Handels, die in Berliner Kaufläden und Destillationen eingekauft

¹⁾ Bericht der Königl. Lehranstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau zu Geisenheim a. Rh. für das Etatsjahr 1898/99. Wiesbaden 1899, S. 95.

²⁾ Mittheilungen der deutschen Landwirthschafts-Gesellschaft 1901, 16, 150.

worden waren, auf ihren Blausäuregehalt untersucht. Sie enthielten alle reichlich Blausäure und gaben die Guajak-Kupferreaktion sehr stark. Diese Prüfungen habe ich in Geisenheim an einigen weiteren Kirschsyrupen fortgesetzt, die für die Zwecke anderer Untersuchungen vor mehreren Jahren in Halle a. S. aufgekauft worden waren; auch sie enthielten alle reichlich Blausäure. Schliesslich habe ich auch die hier bereiteten Kirschsyrupen wiederholt auf Blausäure geprüft und dieselbe stets nachweisen können.

Hiermit dürfte festgestellt sein, dass die Kirschsyrupen des Handels in der Regel Blausäure in grösseren oder kleineren Mengen enthalten. Immerhin ist aber die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass es auch solche ohne eine Spur Blausäure giebt. Dieser Fall kann dann eintreten, wenn ein nach den vorher unter 2. genannten Verfahren hergestellter Rohsaft mit einem sehr geringen Blausäuregehalte längere Zeit mit Zucker gekocht worden ist. W. Kaupitz¹⁾ scheint einen solchen Kirschsyrup in den Händen gehabt zu haben. Nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen dürften jedoch solche gänzlich blausäurefreien Kirschsyrupen nur äusserst selten im Handel vorkommen; die nach der Vorschrift des deutschen Arzneibuches hergestellten Kirschsyrupen werden stets beträchtliche Mengen Blausäure enthalten.

Der in weitaus den meisten Fällen vorhandene Blausäuregehalt der Kirschsyrupen gestattet es, einen Zusatz der letzteren zu anderen Fruchtsäften mit grosser Leichtigkeit und Sicherheit nachzuweisen. Sobald man z. B. in einem Himbeersyrup Blausäure nachweisen kann, ist damit die Gegenwart von Kirschsaff bewiesen. Die Genauigkeit und Empfindlichkeit dieses Nachweises hängt naturgemäss von dem Blausäuregehalte des zugesetzten Kirschsaffes ab. Ich habe bereits in Berlin im Jahre 1895 eine Anzahl Versuche hierüber angestellt und gefunden, dass von den in dortigen Ladengeschäften gekauften Kirschsäften ein Zusatz von 1 Prozent, oft noch weniger, zu Himbeersyrup nachgewiesen werden konnte. Mit den in Geisenheim hergestellten, erheblich blausäureärmeren Kirschsäften habe ich einige ähnliche Versuche ausgeführt. Sie ergaben, dass ein Zusatz von 3 bis 5 % des Kirschsaffes zu Himbeersaff in der Regel nachweisbar war; von dem einen besonders blausäurearmen Kirschsaffte konnte jedoch ein Zusatz von 10 % nicht mit Sicherheit erkannt werden.

Fällt der Nachweis von Blausäure in einem nicht aus Steinobst hergestellten Fruchtsaffte negativ aus, so kann nicht mit Bestimmtheit behauptet werden, dem Saft sei kein Kirschsaff zugesetzt worden. Es kann vielmehr doch ein blausäurefreier oder sehr blausäurearmer Kirschsafft beigemischt sein; dieser Fall wird indessen selten sein.

Was die Beurtheilung des Zusatzes von Kirschsaff insbesondere zum Himbeersaffte — dieser allein hat eine grössere praktische Bedeutung — betrifft, so ist dabei grosse Zurückhaltung am Platze. Der Zweck, der mit diesem Zusatz verfolgt wird, ist der, dem Himbeersaffte eine dunklere rothe Farbe zu geben.

¹⁾ Pharm. Centralh. 1900, 41, 665.

Der aus schwarzen Sauerkirschen hergestellte Kirschsafft hat eine prachtvolle tiefrothe Farbe und besitzt ein grosses Färbevermögen. Ein starker Verschnitt von Kirsch- und Himbeersafft und Verkauf der Mischung als Himbeersafft ohne Kenntlichmachung des Kirschsafftzusatzes kann nicht als zulässig erachtet werden; denn die Himbeeren sind erheblich werthvoller und theurer als die Kirschen. Man hat auch darauf zu achten, dass künstlich aus Zucker und Aetherarten, ätherischen Oelen, Essenzen u. s. w. hergestellten Himbeersyrupen durch Zusatz von Kirschsafft die erforderliche rothe Farbe verliehen werden kann; der Verkauf solcher Kunstprodukte als „Himbeersyrup“ ist selbstverständlich auch nicht zulässig. Andererseits giebt es Himbeeren, die in Aroma und Geschmack vorzüglich, aber an Farbstoff sehr arm sind. Die aus solchen Himbeeren hergestellten Syrupe sind nur schwach gefärbt und werden trotz ihrer sonstigen guten Beschaffenheit von den Käufern mit Misstrauen betrachtet, da sie eine starke Verdünnung des Himbeersaftes mit Zuckersyrup vermuthen. Wenn man derartige, im Uebrigen einwandfreie Himbeersyrupe durch Zusatz einer kleinen Menge eines stark gefärbten Kirschsafftes in der Farbe verbessert, also den durch irgend einen zufälligen Umstand fehlenden natürlichen Farbstoff durch einen anderen natürlichen Pflanzenfarbstoff ersetzt, so kann ich darin eine Uebervorthellung des Käufers nicht finden. Empfehlenswerther würde es allerdings in einem solchen Falle sein, den schwach gefärbten Himbeersafft mit einem stark gefärbten zu verschneiden oder den Zusatz von Kirschsafft zu deklariren, da anderenfalls hierin unter Umständen doch eine Verfälschung gesehen werden könnte.

Weiter wird zu beachten sein, dass schon bei der Herstellung der Fruchtsäfte durch Zufall Kirschsafft in den Himbeersafft gelangen kann. Die Zeit der Herstellung der Rohsäfte ist eine sehr beschränkte, da die reifen Früchte unbedingt stets sofort verarbeitet werden müssen, wenn man ein tadelloses, leicht verkäufliches Erzeugniss erzielen will. Es ist verständlich, dass sich in den Fruchtpressereien zu dieser Zeit die Arbeiten ausserordentlich drängen und dass auch verschiedene Fruchtarten neben einander auf Saft verarbeitet werden müssen, wie sie gerade von den Obstproduzenten eingeliefert werden. Wenn unter diesen Umständen einmal ein Kübel Kirschsafft in den Himbeersafft gelangt, so braucht das keineswegs eine absichtliche Verfälschung zu sein. Erklärlich ist es auch, wenn Gefässe und Geräthschaften, die eben zur Herstellung von Kirschsafft gedient haben, unmittelbar darauf zur Bereitung von Himbeersafft benutzt werden, ohne dass vorher durch eine peinliche Reinigung jede Spur von Kirschsafft entfernt worden ist; dadurch können aber nachweisbare Mengen Blausäure in den Himbeersafft gelangen.

Besondere Vorsicht ist am Platze, wenn es sich um Himbeersyrup handelt, der in Ladengeschäften offen, d. h. nicht in geschlossenen Flaschen verkauft wird. Die Kleinhändler, die meist Himbeer- und Kirschsyrup, seltener auch Johannisbeersyrup verkaufen, bedienen sich meist zum Abmessen aller Fruchtsäfte desselben Messgefässes, das keineswegs nach jedem Gebrauche abgespült wird; man lässt sie vielmehr in der Regel nur abtropfen. Wenn dann mit diesem Gefäss

eben Kirschsafft und darauf Himbeersafft abgemessen wird, so wird letzterer zweifellos kleine Mengen Kirschsafft aufnehmen und kann dadurch blausäurehaltig werden. Ich habe im Jahre 1895 zahlreiche Himbeersafftproben, die in Berliner Ladengeschäften „offen“ angekauft worden waren, auf Blausäure geprüft. Keine einzige Probe war ganz frei von Blausäure. Es wäre durchaus verfehlt, hieraus zu schliessen, dass allen diesen Himbeersyrupen absichtlich Kirschsyrup zugesetzt worden sei; die Gegenwart kleiner Mengen Blausäure erklärt sich vielmehr zwanglos aus dem Abmessen der Säfte in ein und demselben Messgefässe. Die Guajak-Kupferprobe auf Blausäure ist so empfindlich, dass sie selbst äusserst geringe Spuren von Blausäure anzeigt.

Die Ausführung der Probe ist sehr einfach. Sie geschieht wie folgt:

Man destillirt von 20—30 ccm Fruchtsafft unter guter Kühlung etwa 2 ccm ab, versetzt das Destillat mit einem Tropfen Guajak tinktur (erhalten durch Ausziehen von Guajakholzspänen mit Alkohol von etwa 50 Vol.-%) und einem Tropfen stark verdünnter Kupfersulfatlösung. Eine auftretende Blaufärbung zeigt Blausäure an. Die blaue Farbe ist nur wenig beständig. Ist die Reaktion undeutlich, so setzt man nach dem Vorschlage von A. A¹⁾ etwas Chloroform hinzu und schüttelt um. Das Chloroform nimmt den blauen Farbstoff auf, der dadurch concentrirt wird und noch erkannt werden kann, wenn er in der Flüssigkeit selbst nicht mehr sicher wahrnehmbar ist.

An mehreren Stellen habe ich darauf hingewiesen, dass ich bereits im Jahre 1895 erkannt hatte, dass man auf Grund des Blausäuregehaltes des Kirschsafftes diesen letzteren im Himbeersaffe nachweisen kann; ich erwähnte auch, dass ich damals eine grössere Anzahl von Versuchen in dieser Richtung ausgeführt habe. Von einer Veröffentlichung nahm ich indessen Abstand, da ich aus der Litteratur ersah, dass bereits im Jahre 1881 von E. Mylius²⁾ dieses Verfahren zum Nachweise des Kirschsafftes, allerdings nicht im Himbeersaffe, sondern — was aber auf dasselbe hinauskommt — im Preisselbeersaffe empfohlen worden ist. Ich habe mich darauf beschränkt, im Jahre 1896 in meinem Buche über Weinuntersuchung³⁾ gelegentlich darauf hinzuweisen, dass es möglich sei, Kirschsafft im Rothweine durch eine Prüfung auf Blausäure nachzuweisen. Nachdem aber im Jahre 1900 dieses Verfahren neu entdeckt wurde, glaubte ich mit meinen Erfahrungen in dieser Sache hervortreten zu sollen.

¹⁾ Zeitschr. analyt. Chemie 1870, 9, 101.

²⁾ Pharm. Centralh. 1881, 22, 433.

³⁾ Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurtheilung des Weines. Berlin 1896 bei Julius Springer. S. 289.