Um einen eventuellen Zusatz eines ätherlöslichen und alkoholunlöslichen Farbstoffes nachzuweisen, werden die Teigwaren mit starkem Alkohol auf dem Wasserbade wiederholt ausgezogen, und zuletzt mit Äther behandelt. Wurden die Teigwaren durch Alkohol nicht ganz entfärbt, wohl aber durch Äther, so lag mit Sicherheit ein ätherlöslicher Farbstoff vor.

Dieses Verfahren gab bei selbstverfertigter Ware, welche mit den verschiedensten Farbstoffen gefärbt wurde (Naphtholgelb, Martiusgelb S, Orleans, Safran, Viktoriagelb), sehr gute Resultate.

September 1904.

Über die Untersuchung und Beurteilung von Himbeersyrup.

Von

Eduard Spaeth.

In der Zeitschrift für öffentliche Chemie¹⁾ berichtet F. Evers aus Düsseldorf über die Prüfung von Himbeersyrup. Er erwähnt sowohl am Anfange wie am Schlusse seiner Veröffentlichung in bezug auf die von mir für reine bezw. marktfähige Himbeersyrupe seinerzeit²⁾ vorgeschlagenen Zahlen, daß es ihm auffallend sei, daß Himbeersyrupe selbst von solchen Pressereien, die ihm glaubhaft die Naturreinheit des Syrupes versicherten, diesen Forderungen nicht entsprachen und daß es ihm trotz größter Bemühungen nicht möglich gewesen wäre, im Handel einen Himbeersyrup von anscheinender Reinheit aufzufinden, der 0,2 % Aschengehalt aufwies und 2 ccm Normalsäure zur Neutralisation der Asche verlangte. Nur nebenbei möchte ich erwähnen, daß ich auch den Säuregehalt, den Gehalt an zuckerfreiem Extrakt mit den genannten Zahlen der Asche und der Alkalität dieser für die Beurteilung als nicht ganz unwesentliche Punkte ebenfalls gewürdigt wissen wollte.

F. Evers hat nun eine Anzahl selbstgepreßter Säfte, die bei trockener Witterung in diesem Jahre gesammelt waren, analysiert und hierbei Zahlen gefunden, die mit denen vollkommen übereinstimmten, die er häufig bei Handelshimbeersyrupen gefunden und festgestellt hat; er fand auf Himbeersyrup (im Verhältnis von 7:13 bereitet) ausgerechnet folgende Werte: Aschengehalt zwischen 0,14—0,19 %, im Mittel 0,15 %, Alkalität der Asche zwischen 0,7—1,0 ccm, im Mittel 0,8 ccm. Wenn nun F. Evers erwähnt, daß diese Zahlen von denen, die ich gefunden habe, ganz auffallend abweichen, so ist dieser Bemerkung nur beizustimmen. Auffallend ist mir aber, wie solche Zahlen vorkommen sollen; haben wir doch bis jetzt allgemein Himbeersyrupe mit einer Aschenalkalität von 0,8 ccm nur recht selten im Handel angetroffen; wenn die Untersuchung aber solche Zahlen ergab, dann war uns der sichere Beweis erbracht, daß diese Produkte ganz außerordentlich stark mit Wasser oder, wenn die andere Bezeichnung besser klingen sollte, mit Nachpresse verdünnt waren; ich muß dazu bemerken, daß diese Beanstandungen zu vollstem Rechte erhoben worden sind.

¹⁾ Zeitschr. öffentl. Chem. 1904, 10, 319.

²⁾ Diese Zeitschrift 1901, 4, 107.

Die erwähnten großen Differenzen glaubt F. Evers dadurch erklären zu können, daß er annimmt, die von mir geprüften Säfte hätten von ganz abnormen Himbeeren stammen müssen.

Ganz abgesehen von den vielen Zuschriften, auch aus dem Rheinlande, worin mir Kollegen auf Grund eines reichen Untersuchungsmaterials und ihrer gesammelten Erfahrungen bei den Gerichtsverhandlungen die angegebenen Zahlen als zutreffend bezeichnet haben, muß ich doch in erster Linie an die umfangreiche Literatur, die in den letzten Jahren die Frage der Prüfung besonders der genannten Fruchtsäfte eingehend berücksichtigt hat, und an die dabei gewonnenen Ergebnisse erinnern, die sämtlich doch ganz wesentlich andere sind, wie wir sie in der Arbeit von F. Evers verzeichnet finden, die aber mit meinen Zahlen recht gut zusammenstimmen. Wenn ich vorläufig noch ganz kurz erwähne, daß ich für Säfte dieses Jahres ebenfalls wieder die bekannten Zahlen erhalten habe, dürften wohl alle die Kollegen, die sich auf Grund ihres Untersuchungsmaterials in Übereinstimmung mit mir befinden, mit mir berechtigt sein, erstaunt zu fragen, wie es möglich ist, daß derartige Zahlen, wie sie Evers in seiner Arbeit uns mitteilt, gefunden werden können, nachdem meinen Zahlen das Abnorme durchaus fehlt, was ich an der Hand der folgenden Literatur einwandfrei klarlegen kann.

Eines muß ich noch vorausschicken. Was mir schon beim ersten flüchtigen Durchlesen der Evers'schen Arbeit auffiel, das sind die im Verhältnis zum Aschengehalte ganz auffallend niedrigen Alkalitätswerte. Solche in gar keinem Verhältnisse zur Asche stehenden Werte gibt es nicht; doch auch darüber will ich an der Hand der Literatur später mich noch des weiteren verbreiten. Schon die am weitesten zurückliegende Literatur über die Ergebnisse der Untersuchungen von garantiert reinen Himbeersäften nennt nur Aschenwerte von 0,56 ‰, von 0,659 ‰, von 0,605—0,639 ‰, Zahlen, die nach Evers nur Rohsäfte von abnormen Himbeeren geben sollen.

F. Schwarz (Jahresbericht des chem. Untersuchungsamtes der Stadt Hannover für das Jahr 1902) teilt in diesem Jahresberichte mit, daß er bei einer größeren Anzahl von absolut reinen Himbeersäften und Himbeersyrupen die Richtigkeit der von mir aufgestellten Normen zur Beurteilung eines Wasserzusatzes bestätigt gefunden habe. Ich erwähne noch, daß Schwarz bei einigen Rohsäften, die wegen hohen Wasserzusatzes beschlagnahmt waren, die gleichen Alkalitätszahlen fand, wie sie F. Evers in seinen reinen Säften gefunden haben will; ich erwähne aber auch weiter, daß das Verhältnis zwischen Aschenprozenten und Alkalität der Asche in den von Schwarz geprüften Rohsäften ein vollkommen normales war, ein solches, wie es tatsächlich gefunden zu werden pflegt.

A. Beythien¹⁾ sagt in seiner ein außerordentlich reiches Untersuchungsmaterial umfassenden Arbeit über Fruchtsäfte und Marmeladen folgendes:

„Gerade die Verfälschung durch Verwendung eines gewässerten Rohsaftes, welche den Gebrauchswert des Himbeersyrupes am meisten beeinträchtigt, steht aber zur Zeit, seitdem die Fabrikanten zur Unterlassung der übrigen Zusätze mehr und mehr gezwungen werden, im Vordergrund des Interesses. Bekanntlich legt Spaeth bei den Schwankungen an Phosphorsäure das Hauptgewicht auf die Alkalität der Mineralstoffe, welche nach seinen Beobachtungen nicht unter 2 cem Normalsäure für 100 g heruntergeht und verlangt gleichzeitig als Minimum für Asche 0,20 ‰ und für zuckerfreies Extrakt 1,30 ‰.“

¹⁾ Diese Zeitschrift 1903, 6, 1095.

Nachdem Beythien noch erklärte, daß auch im Dresdener Amte nach diesen Grenzwerten bei der Beurteilung verfahren wird, erwähnt er einen aus Produzentenkreisen gegen die Grundlage der Begutachtung geltend gemachten Einwand, der auch für mich für die Behandlung der Frage der Richtigkeit der angegebenen Zahlenwerte von weittragender Bedeutung ist. Beythien führt an:

„Ein Fabrikant behauptete nämlich, er stelle seinen Saft nicht, wie üblich, aus gegorenen Himbeeren her, sondern er presse die Früchte in frischem Zustande aus, versetze die abfließende Flüssigkeit nach ziemlicher Klärung mit 15–16% Alkohol und filtriere von dem entstehenden Niederschlage ab. Die ausfallenden Pektinkörper sollten nach seiner Ansicht einen Teil der Salze mit niederreißen und somit zu einer Verminderung der Mineralstoffe und ihrer Alkalität Anlaß geben.“

Beythien hat nun diese Behauptung auf ihre Richtigkeit geprüft und hat sich selbst eine Anzahl Himbeersäfte nach dem sogen. neuen Verfahren, wie auch aus den gegorenen Beeren hergestellt; die Analyse hat ergeben:

„daß die Annahme des Fabrikanten irrtümlich war; der Aschengehalt und die Aschenalkalität blieb nur soviel hinter dem auf übliche Weise gewonnenen Saft zurück, wie der Verdünnung mit 15% Alkohol entspricht und die Spaeth'schen Forderungen können somit unverändert auf derart hergestellte Erzeugnisse übertragen werden. Daß diese Forderungen auch im allgemeinen nicht zu hoch gegriffen sind, geht aus den Analysen ebenfalls hervor; höchstens könnte man sich im Hinblick auf Probe III fragen, ob nicht eine Herabsetzung des Aschenminimums auf 0,18% am Platze wäre. Eine indirekte Bestätigung finden die Spaeth'schen Werte dafür in den Ergebnissen der rund 100 Himbeersyrupanalysen des letzten Jahres, indem bei fast allen Proben, deren Alkalität unter 2 ccm lag, von den Fabrikanten der Wasserzusatz zugestanden wurde.“

Ich meine, diese Mitteilungen Beythien's sprächen eine recht deutliche Sprache für die Zuverlässigkeit meiner Zahlen, wobei ich nicht vergessen möchte, noch zu erwähnen, daß ich ein weit größeres Material seinerzeit untersucht habe, als ich in meiner Abhandlung zahlenmäßig aufführte; ich erwähnte¹⁾ ja auch, daß ich nur die Untersuchungsergebnisse einer größeren Anzahl von Rohsäften und von Syrupen, aus den verschiedensten Gegenden Deutschlands stammend, folgen ließe; ich möchte von vornherein jeden Vorwurf zurückweisen, als ob ich schließlich nur auf Grund der Ergebnisse weniger Proben ohne Berücksichtigung des Standortes der Beeren Zahlen für die Beurteilung aufzustellen und zu empfehlen für gut befunden hätte. Doch lassen wir noch die weitere Literatur folgen:

A. Juckenack²⁾ hat eine große Reihe selbst hergestellter reiner Rohsäfte und Syrupe untersucht; er hat ferner eine große Anzahl von normal zusammengesetzten Fruchtsyrupen des Handels vorgefunden, ein Beweis dafür, daß eben doch die reinen Fruchtsyrupe im Handel nicht selten sind und daß anderwärts — zur Ehre unserer Fruchtsäfte-Industrie muß es gesagt werden — Fruchtsyrupe, die den gestellten Anforderungen entsprechen, recht häufig angetroffen werden. Juckenack sagt:

„Nach E. Spaeth werden bei reinem Himbeersyrup für je 100 g nicht weniger als 0,20 g Mineralstoffe und 2 ccm Normalsäure für die Aschenalkalität beobachtet. Beythien

¹⁾ Diese Zeitschrift 1901, 4, 97.

²⁾ Vortrag auf der III. Jahresversammlung der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker in Stuttgart; diese Zeitschrift 1904, 8, 10.

hat später vorgeschlagen, als unterste Grenze für die Mineralstoffe den Wert 0,18% in Erwägung zu ziehen.“

Juckenack erwähnt nun, daß nach seiner Ansicht bei der Beurteilung der Syrupe an der Hand der Grenzzahlen für Mineralstoffe und für Aschenalkalität dem Extraktgehalte Rechnung zu tragen ist; hierin stimme ich Juckenack vollkommen bei, wenn er sagt:

„Denn es muß z. B. ein Himbeersyrup, der 45 Gew.-% Extrakt, also 55 Gew.-% der Himbeeren enthält und bei der Untersuchung 0,2 Gew.-% Mineralstoffe und 2 ccm N.-Säure für die Aschenalkalität liefert, gewässert sein, weil die von Spaeth und Beythien vorgeschlagenen Werte sich auf normale Himbeersyrupe mit etwa 65—67 Gew.-% Extrakt, also etwa 33—35 Gew.-% Fruchtsaft beziehen. Wir halten es daher für erforderlich, die Mineralstoffe und die Alkalität der Asche nicht für 100 g des Frucht syrups, sondern auch vor allem für je 100 g des im Frucht syrup enthaltenen Saftes der Früchte zu bestimmen. Nach Spaeth's Werten (0,2% Asche und 2 ccm Alkalität) würden die Grenzzahlen für den in den Frucht syrups enthaltenen Fruchtsaft bei 0,57 Gew.-% Mineralstoffe und 5,7 ccm N.-Säure für die Aschenalkalität liegen, wenn die Säfte mit Zucker in dem gewöhnlichen Verhältnis etwa 7:13 eingekocht werden. Nach Beythien würden entsprechend 0,51 Gew.-% Mineralstoffe in Frage kommen.“

Ich stimme ferner noch Juckenack gerne bei, wenn er weiter sagt:

„Die Grenzzahlen sind aber bekanntlich nicht dazu da, daß man sich ängstlich an sie anklammert und wir glauben, daß man nach allem bisher in der Literatur und bei uns vorliegenden Analysenmaterial sagen kann, daß ein Himbeersyrup, dessen Mineralstoffgehalt — auf 100 g Saft (Succus) berechnet — 0,5 Gew.-% und weniger beträgt und bei dem für die Aschenalkalität 5 ccm N.-Säure 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.“

Also auch diese Ausführungen Juckenack's, der bei seinen Untersuchungen zu den gleichen Ergebnissen kam, der bei diesen auch, ebenso wie Beythien, das richtige Verhältnis von Mineralstoffgehalt und Alkalität stets vorfand, bestätigen abermals die Richtigkeit der von mir vorgeschlagenen Zahlen.

In einer Arbeit „Über Himbeersyrup und seine Verfälschung“ von H. Kober¹⁾ wird berichtet, daß von 26 untersuchten Himbeersyrups sich 10 Proben als ungewässert erwiesen, den gestellten Anforderungen entsprachen und daß der in den anderen Proben durch die Analyse ermittelte Wasserezusatz immer anerkannt und bestätigt wurde.

Kober wünscht ebenso wie Beythien, daß der Mindestgehalt an Asche auf 0,18% herabgesetzt werden möge; „es gäbe dies bei der Berechnung des Wasserezusatzes aus Asche und Alkalität der Asche übereinstimmendere Resultate und dann ließen sich sicher diese Werte ganz verallgemeinern und unter den ungünstigsten Wachstumsbedingungen wäre immer noch ein Syrup zu erzielen, der den Spaeth'schen Zahlen genügt. Bessere Sorten wären ja immer aus den günstigeren Analyseergebnissen erkennbar.“

Also auch die Erfahrungen Kober's bestätigen meine Zahlen; die angeführten Mitteilungen sind aber noch nach der Richtung hin von besonderem Interesse, daß sie

¹⁾ Mitteilung aus dem öffentlichen chemischen Laboratorium von Dr. Huggenberg-Chemnitz (Süddeutsche Apoth.-Ztg. 1904, 44, 224).

ebenfalls das Verhältnis der Asche zu ihrer Alkalität betrachten; denn auch Kober fand die richtigen Zahlenwerte.

Ich habe wie alljährlich, so auch in diesem Jahre einzelne Himbeersäfte bzw. ganz rein hergestellte Syrupe geprüft und ich muß gestehen, daß alle diese Ergebnisse immer wieder dieselben waren, wie ich sie früher gefunden hatte und wie sie alle die anderen Forscher bestätigen konnten; ja es scheint fast, als sollten die Ergebnisse der Untersuchung diesjähriger Säfte in der Tat beweisen, was ja eigentlich naheliegt zu vermuten, daß in diesem Jahre die Säfte noch reicher an Asche sind und infolgedessen auch eine größere Alkalität der Asche vorhanden ist; ich fand in mehreren erst in letzter Zeit analysierten Fruchtsyrupen (nach dem deutschen Arzneibuch im Verhältnis 7:13 mit reinstem Zucker eingekocht):

	No. 1	2	3	4	5	6	7	8
Asche	0,226	0,254	0,224	0,298	0,274	0,262	0,228	0,220 ‰
Alkalität der Asche = N.-Säure	2,20	2,35	2,20	2,80	2,60	2,45	2,20	2,20 ccm

Mehrere von diesen Syrupen zeigen recht hohe Aschenzahlen und ebenso erfordert die Asche eine hohe Säuremenge zur Neutralisation.

Doch nun dürften die in der Arbeit von Evers aufgeführten Zahlen selbst etwas näher zu betrachten sein.

Ich muß die von Evers gewonnenen Zahlen für die Asche und für die Alkalität der Asche, ebenso auch die von den anderen Forschern und von mir gefundenen Zahlen zum besseren Verständnis der nachfolgenden Ausführungen und bei der Wichtigkeit der Frage der Beurteilung der Himbeersyrupe hier anführen:

Evers fand für Rohsäfte, auf Himbeersyrup (7:13) umgerechnet, einen Aschengehalt zwischen 0,14—0,19 ‰, im Mittel 0,15 ‰; dagegen betrugen die Alkalitätswerte nur 0,7—1,0 ccm, im Mittel 0,8 ccm.

Ich fand in den untersuchten reinen Himbeersyrupen Aschengehalte zwischen 0,20—0,40 ‰, im Mittel 0,3 ‰; die Alkalitätswerte dieser betrugen 2,2—3,3 ccm, im Mittel 2,8 ccm.

In gefälschten Syrupen fand ich 0,045—0,175 ‰ Asche mit 0,35—1,87 ccm Aschenalkalität, im Mittel also 0,110 ‰ Asche und 1,11 ccm N.-Säureverbrauch.

In Syrupen des heurigen Jahres schwankten die Aschenwerte von 0,220—0,298 ‰, die Alkalitätswerte von 2,2—2,8 ccm; im Mittel wurden also 0,259 ‰ Asche mit 2,5 ccm Normalsäure für die Alkalität gefunden.

Beythien's Ergebnisse sind folgende und zwar für reine Syrupe aus 30 Proben 0,175—0,295 ‰ Asche mit Alkalitätswerten von 1,98—3,38 ccm oder im Mittel 0,285 ‰ Asche mit 2,68 ccm N.-Säure für die Alkalität. In gefälschten Syrupen fand Beythien 0,08—0,183 ‰ Asche und 0,7—1,93 ccm N.-Säure für Aschenalkalität oder im Mittel 0,1315 ‰ Asche mit 1,315 ccm N.-Säure für die Alkalität.

Juckenack fand für Rohsäfte im Mittel 0,554 ‰ Asche mit 6,10 ccm N.-Säure; für selbsthergestellte Syrupe fand er 0,1975—0,277 ‰ Asche mit 2,02—2,66 ccm N.-Säure, im Mittel also 0,233 ‰ Asche mit 2,35 ccm N.-Säure; für Handelshimbeersyrup ergeben sich die Werte von 0,20—0,292 ‰ Asche und 1,91—2,86 ccm N.-Säure, im Mittel 0,2392 ‰ Asche mit 2,42 ccm N.-Säure-Verbrauch.

In gefälschten gewässerten Syrupen wurde beobachtet 0,063—0,189 ‰ Asche mit 0,43—1,8 ccm N.-Säure, im Mittel 0,120 ‰ Asche mit 1,125 ccm N.-Säure-Verbrauch für diese.

In gefälschten gewässerten Syrupen, die mit Kirschsafft aufgefärbt waren, fand

Juckenack 0,099—1,6776 % Asche und 1,06—1,83 ccm N.-Säure, im Mittel also 0,8833 % Asche und 1,44 ccm N.-Säure.

Endlich fand Kober bei seinen Untersuchungen für Syrupe, die nicht zu be-
anstanden waren, 0,163—0,228 % Asche mit 1,99—2,77 N.-Säure, im Mittel 0,1955 %
Asche mit 2,38 ccm N.-Säure; für gewässerte Säfte wurden gefunden Aschenwerte von
0,117—0,170 % und Alkalitätswerte von 1,37—1,90 ccm, im Mittel also 0,1435 %
Asche und 1,635 ccm N.-Säure.

Wenn wir nun alle die von den genannten Autoren und von mir gefundenen
Zahlenwerte der Asche und ihrer Alkalität mit den Werten, die Evers gefunden hat,
vergleichen, dann fallen die großen Unterschiede in dem Verhältnis des Aschengehaltes
zum Alkalitätswerte sofort deutlich auf. Das Verhältnis der Evers'schen Zahlen
weicht außerordentlich stark von dem Verhältnisse ab, welches durch zahlreiche Unter-
suchungen von allen anderen Forschern zwischen dem Aschengehalt und der Alkalität
der Asche festgestellt worden ist. Die Evers'schen Zahlen für die Aschenalkalität
sind ganz abnorm niedrig; sie müßten gerade doppelt so hoch gefunden worden sein.
Diese Meinung äußerte mir gegenüber ein jüngerer Kollege in unserer Anstalt sofort
nach dem Lesen der Evers'schen Mitteilungen, ohne daß ich ihn etwa erst hätte
aufmerksam zu machen brauchen.

Die Ansicht von Evers, daß, wenn trotzdem häufig für Himbeersyrup aus
gewässertem Himbeersaft ebensolche oder gar höhere Zahlen gefunden worden seien, diese
letzteren vermutlich auf die Verwendung minderwertigen Zuckers zurückzuführen seien,
ist mir nicht ganz verständlich. Erstens würde sie mit seiner Angabe sich nicht ver-
tragen, daß trotz größter Bemühung Handelshimbeersyrup mit diesen Zahlen von ihm
nicht aufgefunden werden konnten, und dann würde auch der schlechteste Zucker die
Himbeersäfte, die Evers als normale hinstellt, noch nicht auf die erforderliche Aschen-
alkalität bringen; denn wenn man sein Mittel von 0,8 ccm für die Aschenalkalität
der Himbeersyrup annimmt und sogar 1 ccm Alkalität vom Zucker dazu rechnet,
so beträgt diese Alkalität immer erst 1,8 ccm und nicht 2 ccm.

Im übrigen glaube ich nicht, daß unsere Fabrikanten gerade den ordinärsten
Zucker beim Einkochen verwenden und ihren Syrup der Gefahr aussetzen, daß er
an Farbe und Aussehen verliert.

Wenn Evers uns die Möglichkeit in Aussicht stellen zu müssen glaubt, daß
Himbeersäfte zukünftiger Jahrgänge noch niedrigere Zahlen aufweisen können als die
von ihm gefundenen, dann möchte man sich doch zu der Frage veranlaßt fühlen, was
denn eigentlich in den Säften dann noch vorhanden sein soll.

Mich können die von Evers gefundenen Zahlenwerte nicht nur mit Rücksicht
auf das große Beweismaterial, das mir zur Verfügung steht, sondern vor allem mit
Berücksichtigung der ganz abnormen Zahlenwerte für die Aschen-
alkalität, die Evers angibt, nicht im geringsten von der Haltlosigkeit der von mir
vorgeschlagenen Werte überzeugen. Im Gegenteil, die in der Literatur vorhandenen,
ganz die von mir gefundenen Zahlen bestätigenden Ergebnisse der Arbeiten anderer
Forscher, die vielen zustimmenden Mitteilungen von seiten vieler Fachgenossen und
nicht zuletzt auch wieder die Ergebnisse der Untersuchungen diesjähriger Säfte bestärken
mich nur in meiner Ansicht, daß die von mir vorgeschlagenen Zahlen noch immer
ihre Richtigkeit besitzen und diese, wie ich glaube, auch behalten werden, daß dagegen
die von Evers angegebenen Alkalitätszahlen — vielleicht durch irgend ein Versehen
bedingt — mindestens um die Hälfte zu niedrig gefunden oder angegeben wurden.