

4. Die gefundenen Zahlen stimmen mit den mittelst der Hübl'schen Lösung ermittelten gut überein.

Ueber Fruchtsäfte (besonders Himbeersaft) und deren Untersuchung.

III. Der Nachweis der übrigen Bestandtheile und Verfälschungsmittel.

Von

Dr. Eduard Spaeth.

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

1. Die Polarisation und der Nachweis der Ersatzstoffe des Zuckers (Stärkesyrup, Saccharin, Dulcin).

Im II. Theil dieser Abhandlung¹⁾ wurde der Nachweis eines Wasserzusatzes zu dem Himbeersaft (Succus) besprochen und dort auch Untersuchungsergebnisse von reinen und gefälschten Himbeersyrupen mitgetheilt. Die Ausführungen der Bestimmungen der Trockensubstanz, sowie des Invert- und des Rohrzuckers finden sich, als mit der Frage des Nachweises eines Wasserzusatzes zusammenhängend, gleichfalls an genannter Stelle erörtert. Im Anschlusse an die letzterwähnten Bestimmungen soll zuerst des Werthes und der Ausführung der Polarisation Erwähnung geschehen, da die Ergebnisse dieser uns über manches Aufschluss zu geben vermögen. Man ist z. B. in den Stand gesetzt, zu entscheiden, ob ein in der zweckentsprechenden Weise und mit der nöthigen Zucker- menge eingekochter Syrup vorliegt, oder ob an Stelle des Rohrzuckers vielleicht Stärkesyrup Verwendung gefunden hat; die Polarisation lässt ferner erkennen, ob ein frisch eingekochter oder ein schon länger lagernder Fruchtsyrup vorliegt, da ja bekanntermassen mit dem zunehmenden Lagern des Syrupes eine fortschreitende Invertirung des Rohrzuckers statthat. — Betrachtet man die Untersuchungsergebnisse, die Seite 98 und 99 des II. Theiles mitgetheilt wurden, so sehen wir z. B., dass alle nach dem Arzneibuche hergestellten Himbeersyrupe bei der Polarisation ihrer 10 %-igen invertirten Syruplösung eine Linksdrehung von 2° 20'—2° 44' zeigen, also eine Drehung, die in nur engen Grenzen sich bewegt; eine hohe Rechtsdrehung der direkt polarisirten 10 %-igen Lösung lässt das Vorhandensein von Stärkesyrup oder noch reichlich vorhandenem Rohrzucker, also Syrupe erkennen, die entweder mit Stärkesyrup verfälscht oder nicht lange genug mit Zucker eingekocht worden sind. Der unter No. III angegebene Syrup ist z. B. mit Zucker nicht im richtigen Verhältnisse hergestellt worden.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1901, 4, 97.

Rechtsdrehung der invertirten Lösung oder der Fruchtsyruplösung nach der Vergährung beweist uns bekanntlich die Anwesenheit von Stärkesyrup.

Bei der Bestimmung der Polarisisation verfährt man in der bei der Untersuchung des Weines angegebenen Weise; man verwendet am besten 25 ccm der 20 %-igen Syruplösung, die man beinahe neutralisirt, giebt 5 ccm Bleiessig und etwas Thonerdehydrat hinzu, füllt auf 50 ccm auf und filtrirt nach dem Umschütteln; vom Filtrate werden 25 ccm mit 2,5 ccm einer gesättigten Natriumphosphatlösung versetzt und das Filtrat im 220 mm-Rohr polarisirt.

Zur Bestimmung der Polarisisation nach der Inversion versetzt man 25 ccm der gleichen Syruplösung mit 2,5 ccm einer 20 %-igen Salzsäure und erwärmt im konstanten Wasserbade bei 62° 10—15 Minuten lang unter öfterem Umschütteln. Nach dem Abkühlen giebt man 2,5 ccm einer auf die Salzsäure eingestellten Kalilauge hinzu, ebenfalls 5 ccm Bleiessig und etwas Thonerdehydrat und verfährt weiter, wie angegeben.

Die Vergährung nimmt man in der Weise vor, dass man 20 g Syrup mit etwa 150 ccm Wasser und einigen Gramm Presshefe, die mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt werden, versetzt und 48 Stunden lang bei bekannter Temperatur im Brutschranke vergähren lässt. Man füllt dann auf 200 ccm auf, nimmt 100 ccm vom Filtrat, dampft diese auf etwa 40 ccm ein, giebt 5 ccm Bleiessig hinzu und füllt auf 50 ccm auf; vom Filtrate verwendet man 25 ccm, die man, wie angegeben, mit Natriumphosphat vom Blei befreit und schliesslich polarisirt. Erwähnt mag sein, dass man in genügender Menge Bleiessig zusetzen muss, da sonst äpfelsaure Salze in Lösung bleiben können, die eine Beeinflussung der polarimetrischen Ergebnisse zur Folge haben.

Es ist bekannt, dass verdünnte wässrige Lösungen der natürlich vorkommenden Aepfelsäure die Polarisationssebene des Lichtes nach links drehen; concentrirtere Lösungen zeigen ein schwächeres Drehungsvermögen als verdünntere; ja bei einem Säuregehalte von über 35 % beobachten wir sogar eine Rechtsdrehung. Die Salze der Aepfelsäure zeigen, je nach der Konzentration der Lösung, bald eine Linksdrehung, bald eine Rechtsdrehung; auch Essigsäure darf nicht zugegen sein, da äpfelsaures Blei in Essigsäure ebenfalls nicht ganz unlöslich ist; man erreicht die Entfernung dieser beim Eindampfen der vergohrenen Lösung oder auch durch Neutralisiren.

Ich habe den Einfluss der Aepfelsäure bei der Polarisisation beobachten können, als ich diese anfangs in einer concentrirteren Lösung, ähnlich dem Verfahren, welches Sieben für die Honiguntersuchung angegeben hat, vornahm; ich erhielt zum Theil Ablenkungen des polarisirten Lichtes nach links, obwohl vollkommene Vergährung eingetreten war. Reine Himbeersyruplösungen, in der angegebenen Weise vergohren, zeigen keinen Einfluss auf die Ebene des polarisirten Lichtes, so dass Rechtsdrehungen des vergohrenen Fruchtsyrupes mit aller Sicherheit auf eine Verwendung von Stärkesyrup schliessen lassen. Die Menge des zugesetzten Stärkesyrupes lässt sich annähernd sowohl aus dem Ergebniss der polarimetrischen Untersuchung des Fruchtsaftes nach der Vergährung, als

auch durch eine quantitative Bestimmung der Dextrose ermitteln, welche durch Erhitzen des Gährückstandes mit 20 %-iger Salzsäure in bekannter Weise aus dem vorhandenen Dextrin gebildet wird; man darf annehmen, dass die Stärkesyrupe je nach ihrer Konzentration etwa 30—40 % Dextrine enthalten.

Sonst in der Litteratur vorhandene und zum Nachweise von Stärkesyrup-zusatz empfohlene Verfahren sollen dem eingangs dieser Arbeit eingenommenen Standpunkte zufolge, die vorhandene Litteratur nach Thunlichkeit zu berücksichtigen, noch Erwähnung finden.

Das von E. Beckmann für den Nachweis des Stärkesyrupes im Honig¹⁾ empfohlene Verfahren kann als orientirende Probe und auch zur quantitativen Bestimmung der zugesetzten Menge ebenfalls Verwendung finden, da dasselbe sehr brauchbare Ergebnisse liefert; dagegen ist die Annahme, dass man das Vorhandensein des Stärkesyrupes als erbracht ansehen kann, wenn ein vermehrter Schwefelsäuregehalt nachgewiesen ist, gegenwärtig nicht mehr als zutreffend zu bezeichnen, da es der Technik längst gelungen ist, durch Anwendung ähnlicher Verfahren, wie sie zur Reinigung des Rübenzuckers bekannt sind, die durch die einmal nothwendige Neutralisation in das Rohfabrikat gelangenden Mineralstoffe, meist Gyps, bis auf einen kleinen Theil daraus zu entfernen.

Die Frage, ob ein Zusatz von Stärkezucker bzw. Stärkesyrup zum Fruchtsyrup als zulässig erachtet werden darf, müssen wir mit einem entschiedenen Nein beantworten, schon gemäss dem für die Beurtheilung von Fruchtsäften und Gelees von der Kommission deutscher Nahrungsmittelchemiker gefassten Beschlusse²⁾. Besonders aber sind es noch Gründe, die von J. König in seiner Arbeit „Zur Frage der unbeschränkten Zulässigkeit des Stärkesyrupes für die Bereitung von Nahrungsmitteln“³⁾ hervorgehoben wurden und die mit vollem Rechte gegen die Verwendung des Stärkesyrupes zur Herstellung der Fruchtsäfte geltend gemacht werden; denn Stärkezucker, wie Stärkesyrup sind billiger, als Rohrzucker, sie besitzen 3—4-mal geringere Süßkraft, vor Allem begünstigt der Stärkesyrup bei den Fruchtsäften auch die Anwendung einer möglichst geringen Menge seines werthvollsten Bestandtheiles, des Fruchtsaftes selbst. J. König sagt ferner: „Geringe Mengen Stärkesyrup neben Rohrzucker (etwa 5 oder 10 Syrup auf 100 Rohrzucker) verhindern nämlich ein späteres Auskrystallisiren des Rohrzuckers, sie gestatten ein sogenanntes kaltes Mischen und sind aus dem Grunde viel im Gebrauch. Dasselbe Nichtauskrystallisiren aber kann erreicht werden, wenn man auf dieselbe Menge Rohrzucker eine grössere Menge Fruchtsaft nimmt und beide zusammen entsprechend dick einkocht; dadurch wird aber die Masse in der Herstellung theurer, wesshalb die Anfertiger das sogenannte kalte Mischen vorziehen. Die Anwendung des Stärkesyrupes bei den Fruchtsyrupe lässt weiter behufs Erzielung einer gleichen Dickflüssigkeit

¹⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 1896, **35**, 263.

²⁾ Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurtheilung der Nahrungs- und Genussmittel etc. **2**, 108.

³⁾ Diese Zeitschrift 1900, **3**, 217,

eines Fruchtsyrupes, worauf A. Bömer zuerst aufmerksam machte, die Verwendung einer geringeren Stoffmenge überhaupt zu, denn Rohrzucker- und Stärkesyruplösungen von gleichem Trockensubstanzgehalt zeigen eine sehr verschiedene Dick- und Zähflüssigkeit“.

Saccharin und Dulcin, diese nun gesetzlich verbotenen, d. h. auch mit Deklaration nicht zugelassenen Ersatzstoffe für Zucker kommen, bei Fruchtsyrupen meist zur Anwendung, wenn gewöhnlicher Stärkesyrup an Stelle von Rohrzucker genommen wurde, um die dem Stärkesyrup im Verhältnisse zum Rohrzucker fehlende Süsse zu ersetzen, da der erstere nur $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ der Süsse des Rohrzuckers besitzt; allerdings verwendet man die Ersatzstoffe auch, um 10—15 % Rohrzucker zu sparen; grössere Mengen des letzteren können wohl kaum ersetzt werden, ohne dass die Konsistenz des Syrupes eine zu dünne und mithin dieser Betrug auch dem Laien auffallen würde; denn dass Stoffe auch noch in Anwendung gezogen werden sollten, die wie Gelatine, Gummilösung etc. als Verdickungsmittel wirken, kann doch wohl als unwahrscheinlich bezeichnet werden.

Was den Nachweis des Saccharins betrifft, so erfolgt die Abscheidung am besten aus dem mit Phosphorsäure angesäuerten verdünnten Fruchtsyrup durch Ausschütteln mit Aether-Petroläther, den man darauf von der Syruplösung trennt und abdestillirt; den mit Wasser aufgenommenen Destillationsrückstand prüft man durch den Geschmack. Da von Hasterlik¹⁾ nicht mit Unrecht darauf hingewiesen wurde, dass diese Methode eine subjektive Beweisführung bedeutet und die Geschmacksprobe, wenn man eine grössere Reihe von Prüfungen auf Saccharin hintereinander vorzunehmen hat, allmählich unsicher werden möchte, so ist die Anwesenheit von Saccharin stets noch durch eine die Geschmacksprobe ergänzende Reaktion sicher zu stellen. Ist im Himbeersyrup nicht auch zugleich Salicylsäure vorhanden, welche durch die Prüfung eines Theiles des mit Wasser aufgenommenen Rückstandes der Aetherausschüttelung nachgewiesen werden kann, so wird man zweckmässig die Saccharinlösung im Silbertiegel eindampfen und den Rückstand etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang zwischen 220 bis 250° mit Aetznatron behufs Bildung von Salicylsäure schmelzen. Die in Wasser gelöste Schmelze wird mit Phosphorsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Dieser liefert einen Destillationsrückstand, der die Salicylsäure-Reaktion giebt, wenn Saccharin vorhanden war. Ist im Syrup auch Salicylsäure vorhanden, dann muss man zum weiteren Nachweise die für die quantitative Bestimmung des Saccharins in Betracht kommende Methode der Ueberführung in Schwefelsäure heranziehen; man verfährt dann nach der für den gleichen Zweck bei der amtlichen Anweisung zur Untersuchung des Weines angegebenen Methode von A. Hilger und E. Spaeth.

Die Reaktion mit Resorcin und Schwefelsäure zum Nachweise von Saccharin ist ganz unbrauchbar, da die organischen Säuren, auch die Ausschüttelungsrückstände aus reinen Säften ebenfalls die Reaktion geben.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1899, 23, 267.

Das Dulcin (Sukrol, Paraphenetolkarbamid) wird nach E. Morpurgo nachgewiesen. Man fügt zu 200 ccm des entsprechend verdünnten Syrupes (1:3) 10 g Bleikarbonat und etwas groben Sand und verdampft auf dem Wasserbade zur Extraktkonsistenz, worauf man den Rückstand mehrmals mit Alkohol auszieht; diese alkoholischen Lösungen trocknet man ein, zieht den Rückstand mit Aether aus, filtrirt und destillirt den Aether ab. Der so gewonnene Rückstand zeigt süßes Geschmack, wenn Dulcin vorhanden ist, das durch folgende Reaktion von dem Saccharin zu unterscheiden ist:

Erhitzt man einen Theil des Aether-Rückstandes mit 2—3 Tropfen Phenol und der gleichen Menge concentrirter Schwefelsäure kurze Zeit zum Sieden, giebt nach dem Erkalten den Inhalt des Röhrchens in ein mit einigen ccm Wasser gefülltes anderes Reagensgläschen, so entsteht beim vorsichtigen Ueberschichten der erkalteten Mischung mit Ammoniak oder Natronlauge an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten eine violett-blaue bezw. rein blaue Zone.

2. Der Nachweis von Konservierungsmitteln.

(Salicylsäure, Benzoësäure, Abrastol, Alkohol, Borsäure.)

Von diesen Konservierungsmitteln kommt wohl am häufigsten das erstgenannte zur Anwendung, über dessen Nachweis und quantitative Bestimmung in der Litteratur vielseitige Vorschläge gemacht worden sind. Die quantitative Bestimmung der Salicylsäure ist keineswegs einfach; vor 2 Jahren habe ich über diesen Gegenstand an dieser Stelle¹⁾ ebenfalls kurz Mittheilung gemacht. Neuerdings haben die kritischen Untersuchungen von W. Fresenius und L. Grünhut²⁾ über den gleichen Gegenstand mich veranlasst, die Frage abermals zu behandeln; ich bin auf Grund vielseitiger Versuche zu dem Ergebniss gekommen, dass das von den beiden Genannten abgeänderte Freyer'sche Verfahren³⁾ für die quantitative Bestimmung der Salicylsäure auch bei den Fruchtsyrupen nicht nur wegen seiner Genauigkeit, sondern auch wegen der Einfachheit der Ausführung sehr zu empfehlen ist. Ich habe auch an Ausschüttelungsrückständen aus reinen Fruchtsäften noch festgestellt, dass in diesen anderweitige, die Wirkung der Titrirflüssigkeit beeinflussende Bestandtheile nicht vorhanden sind. Fresenius und Grünhut gewinnen die Salicylsäure aus den Gemischen durch Chloroform, aus dieser Lösung dann mit alkalischem Wasser, welches zur quantitativen Bestimmung der dem Chloroform entzogenen Salicylsäure verwendet wird. Diese Bestimmung beruht darauf, dass sich Salicylsäure mit Bromlösung nach dem von W. F. Koppeschar für die Phenolbestimmung angegebenen Verfahren titriren lässt, wobei 6 Atome Brom in Wirkung treten. Man verwendet nach Fresenius und Grünhut die von Freyer vorgeschlagene Lösung von Kaliumbromat und Kaliumbromid (2,5 g Kaliumbromat und etwa 10 g Kaliumbromid

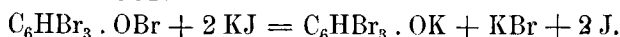
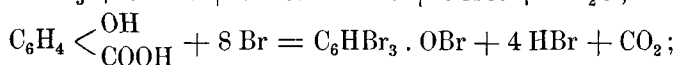
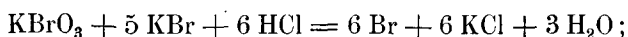
¹⁾ Diese Zeitschrift 1899, 2, 717.

²⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 1899, 38, 299; diese Zeitschrift 1899, 2, 898.

³⁾ Chem.-Ztg. 1896, 20, 820.

in 1 l), deren Wirkungswerth man in der Weise ermittelt, dass man 20 ccm der Lösung mit 20 ccm verdünnter Salzsäure (1,10 spec. Gew.) und 20 ccm 10 0/0-iger Jodkaliumlösung versetzt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung titirt. Die letztere hat man vorher ebenfalls auf ihren Wirkungswerth geprüft, sei es durch eine $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung oder durch Kaliumdichromat nach Volhard.

Zur Bestimmung der Salicylsäure wird die erforderliche Menge der Bromsalzlösung — für das Gelingen der Operation muss ein Bromüberschuss von 75 bis 100 0/0 vorhanden sein — mit 300 ccm Wasser verdünnt und mit 30 ccm verdünnter Salzsäure zersetzt. Für die im Himbeersyrup vorhandene Menge Salicylsäure, meist 1 g in 1 kg, genügen, wenn 50 g Syrup ausgeschüttelt wurden, 60—70 ccm Bromsalzlösung. In diese Mischung lässt man unter Umschütteln die alkalische Lösung der Salicylsäure einfließen und unter zeitweiligem Umrühren etwa 5 Minuten stehen; hierauf fügt man 30—40 ccm der 10 0/0-igen Jodkaliumlösung hinzu und titirt das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfatlösung. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:



Bekannt ist, dass beim Abdestilliren der Isolirflüssigkeit leicht Salicylsäure verloren gehen kann, wenn man nicht vorsichtig zu Werke geht; ebenso ist bekannt, dass beim Trocknen des Rückstandes, sei es, dass die Salicylsäure durch Aether oder Chloroform etc. ausgezogen wurde, behufs Wägens ebenfalls Verluste eintreten können, zumal wenn Isolirmittel verwendet werden, die verhältnissmässig viel Wasser aufzunehmen vermögen und wobei der Rückstand längere Zeit getrocknet werden muss.

Ich habe nun noch weitere Versuche angestellt, um die Salicylsäure auch quantitativ durch Wägen bestimmen zu können; hierfür ist noch Bedingung, dass man auch die Salicylsäure möglichst rein erhält. Von allen versuchten Lösungsmitteln hat mir eine Mischung von 3 Theilen leicht siedendem, frisch destillirtem Petroläther und 2 Theilen Chloroform ganz vorzügliche Dienste geleistet; ich erhielt nach dem vorsichtigen Abdestilliren des Lösungsmittels aus einem grösseren Erlenmeyer-Kolben einen schönen weissen Rückstand, den ich nochmals in wenig Chloroform löste, die Lösung durch ein kleines Filterchen in ein gewogenes Kölbchen filtrirte und das Filter mehrmals mit Chloroform auswusch. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms und Verjagen der letzten Reste desselben durch vorsichtiges Einblasen von Luft wurde der Kolben mit Inhalt auf dem Wassertrockenschränk kurze Zeit erwärmt und nach 2-stündigem Stehen über Schwefelsäure gewogen. Der Petroläther in Mischung mit Chloroform scheint eine Wasseraufnahme ganz zu verhindern, während Chloroform wieder ein vorzügliches Lösungsmittel für die Salicylsäure darstellt. Bereits nach zweimaligem

Ausschütteln war alle vorhandene Salicylsäure aus dem Syrupe ausgezogen. Fremde Bestandtheile, wie solche durch Aether, jedenfalls doch nur in Folge der Aufnahme von Wasser, mit ausgezogen werden, werden durch die genannte Mischung nicht aufgenommen. Bei der quantitativen Bestimmung fand ich die angewendete Menge Salicylsäure genau wieder (0,05 g). Der Rückstand wurde, wie angegeben, noch auf titrimetrischem Wege bestimmt und hierbei 0,0495 g Salicylsäure gefunden.

In gleicher Weise wie der Zusatz von Salicylsäure dürfte auch ein solcher von Benzoësäure und Borsäure zum Himbeersyrup als unzulässig zu bezeichnen sein; zum Haltbarmachen der Früchtesäfte wird der Zusatz von 1 g Benzoësäure auf 1 kg Saft empfohlen. Die Benzoësäure wirkt in weitaus geringerer Menge konservirend, wie die Salicylsäure und ist deren Nachweis auch mit grösseren Schwierigkeiten verbunden, zumal wenn nur geringe Mengen dagegen sind.

E. Mohler¹⁾ und Meissl²⁾ haben Verfahren zum Nachweise der Benzoësäure in Nahrungsmitteln empfohlen. Nach letzterem macht man 100 ccm Saft oder Syrup mit Kalk oder Barytwasser alkalisch, dampft auf dem Wasserbade noch etwas ein und zieht die mit Sand oder Gyps angerührte, dann getrocknete und zerriebene Masse nach dem Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure 3–4-mal mit 50%-igem kaltem Alkohol aus. Die vereinigten Lösungen neutralisirt man mit Barytwasser, verdampft den Alkohol, säuert wieder mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Es hinterbleibt beim Verdunsten fast reine Benzoësäure, die man trocknet, wägt und dann noch auf dem Wasserbade auf ein Uhrglas sublimirt. Die wässerige Lösung neutralisirt man sehr vorsichtig mit verdünnter Kalilauge und giebt Eisenchlorid hinzu, das mit Ammoniak versetzt ist, aber so, dass die Lösung noch klar bleibt. Ein fleischfarbener voluminöser Niederschlag, basisch benzoësaures Eisenoxyd, beweist die Anwesenheit von Benzoësäure. Mohler's Verfahren beruht auf der Ueberführung der Benzoësäure in symmetrische Dinitrobenzoësäure und in die rothbraun gefärbten Ammoniumsalze der Nitroamidobenzoësäure und der Diamidobenzoësäure. Man zieht nach dem Eindampfen und Verreiben mit Sand mit Aether aus, übergiesst den Rückstand mit 2 ccm concentrirter Schwefelsäure und erhitzt auf 240° zur Zerstörung der Extraktstoffe zuletzt noch unter Zugabe von wenig Natronsalpeter, bis die Flüssigkeit völlig farblos geworden ist; nach dem Erkalten giesst man das Reaktionsprodukt in Ammoniak. Eine hierbei entstehende lichte Braunfärbung und eine nach Zusatz von Schwefelammonium (1 Tropfen) eintretende rothbraune Farbe zeigen Benzoësäure an.

Ich wendete die Meissl'sche Methode an und zwar zog ich, wie bei der quantitativen Saccharin-Bestimmung, die mit Sand eingedampfte Syruplösung nach dem Ansäuern direkt mehrere Male mit Aether aus; die Aetherlösung verdunstet

¹⁾ Bull. Soc. Chim. [3], 3, 414.

²⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 1882, 21, 531.

man, reinigt den Rückstand durch mehrmaliges Auflösen in Wasser und wiederholte Extraktion mit Aether und verfäht, wie angegeben.

Ein Zusatz von Abrastol, β -naphtholsulfosaurem Calcium, ist meines Wissens noch nicht beobachtet worden, so dass der Nachweis dieses Konservierungsmittels nicht eingehend erörtert zu werden braucht. Man versetzt, um die Säure abzustumpfen, den Saft oder Syrup mit einigen Tropfen Ammoniak und schüttelt mit Amylalkohol aus; der Amylalkohol wird zur Entfernung des Ammoniaks erwärmt und nach dem Erkalten mit Eisenchloridlösung geschüttelt; eine schieferblaue Färbung, auch des Amylalkohols, weist auf Anwesenheit von Abrastol hin.

Als Konservierungsmittel für den Himbeersaft (Succus) kommt noch der Alkohol in Betracht; gegen diese Konservierung ist ein Bedenken nicht zu erheben, zumal ja in jedem Himbeersaft eine gewisse seinem Zuckergehalte entsprechende Alkoholmenge vorhanden sein muss, die auch beim Einkochen des Saftes mit Zucker nicht ganz wieder entfernt wird; ich fand in meinen Syrupen 1,3—5 % Alkohol, der aus dem spezifischen Gewichte des durch Destillation einer entsprechenden Syrupmenge erhaltenen Destillates berechnet wurde. Die Konservierung des Rohsaftes durch Alkohol geschieht zur Ersparung von Kosten, die erwachsen, wenn der direkt nach dem Vergähren gewonnene Rohsaft sofort mit Zucker eingekocht wird, aber erst später zum Verkaufe kommen kann.

Borsäure. Ein Zusatz von Borsäure als Konservierungsmittel zu Fruchtsäften wird häufiger vorgenommen, als man annimmt. Der Nachweis derselben ist von Joergensen¹⁾ ganz wesentlich vereinfacht worden; über die Brauchbarkeit dieser Methode haben sowohl A. Beythien und H. Hempel²⁾ wie auch B. Fischer³⁾ Versuche angestellt und sind die Genannten zu dem gleichen Ergebnisse gekommen, nämlich dass die Joergensen'sche Methode als eine einfache und genaue Ergebnisse liefernde nur zu empfehlen ist, die sich besonders auch, wie ich bestätigen kann, für den Nachweis von Borsäure in Frucht-syrupen eignet. Auf eine Wiedergabe der Methode glaube ich mit obigem Hinweis auf die an dieser Stelle erschienenen Arbeiten verzichten zu dürfen. Wie schon erwähnt, halte ich auch diesen Zusatz für unstatthaft.

3. Die natürlichen und künstlichen Fruchttäther. Die Säuren.

Reiner Himbeersaft und Himbeersyrup zeigen einen äusserst angenehmen, eigenartigen Geruch, der besonders beim Verdünnen des Saftes mit Wasser hervortritt; dieser Geruch oder das Aroma ist bedingt durch sehr geringe Mengen von einem Fruchttäther, der seinem Vorkommen nach als Himbeeräther bezeichnet wird. Bei allen Kunstprodukten — sowie auch zum Brauchbarmachen von verdorbenem Saft — wird dieser Fruchttäther, sei es in Form von sogenannter

¹⁾ Zeitschr. angew. Chem. 1897, 5.

²⁾ Diese Zeitschrift 1899, 2, 842.

³⁾ Diese Zeitschrift 1900, 3, 17.

Fruchtessenz oder als künstlicher Fruchttäther zugesetzt, so dass wir also folgende Fälle zu unterscheiden haben:

1. Der Geruch des Saftes bezw. Syrupes rührt ausschliesslich von den zu der Herstellung verwendeten Früchten her,
2. der Geruch ist ganz oder zum Theil durch Zusatz der aus den Himbeeren gewonnenen Fruchtessenz und
3. der natürliche Geruch ist endlich durch künstliche Fruchttäther ganz oder zum Theil ersetzt worden.

Die unter 2 erwähnten Fruchtessenzen sind gleichfalls Naturerzeugnisse, sie sind aus den natürlichen Früchten, und zwar aus den Pressrückständen der vom Saft befreiten Früchte, in bekannter Weise bereitet und es müssen von diesen Fruchtessenzen, da sie sich nicht stark concentriren lassen, grössere Mengen verwendet werden; sie finden vorwiegend auch bei der Darstellung der Limonaden Verwendung.

Die Fruchttäther sind chemische Kunsterzeugnisse und bestehen im Wesentlichen aus den Estern höherer organischer Säuren (Buttersäureamylester, Essigsäure und Buttersäureäthylester, Essigsäureisoamylester u. s. w., denen häufig noch ätherische Oele oder natürliche Fruchtessenzen zugesetzt werden; diese Fruchttäther geben nur sehr stark verdünnt den betreffenden Fruchtgeschmack wieder, werden auch nur in äusserst geringen Mengen zugesetzt, so dass dieselben wohl an dem Geruche zu erkennen, nicht aber chemisch in Substanz zu isoliren sind. Selbstverständlich ist es, dass ein Zusatz von den unter 2 genannten Fruchtessenzen nicht nachweisbar ist, da ja dieselben die aus den Früchten gewonnenen natürlichen Aether in concentrirter Form darstellen. Ein Himbeersyrup, der ein feurigrothes, klares Aussehen zeigt, der frei von fremden vegetabilischen, wie künstlichen Farbstoffen ist und den auf Seite 107 des laufenden Jahrganges dieser Zeitschrift angegebenen Normen entspricht, also aus reinem Himbeerrohsaft ohne Wasserzusatz hergestellt ist, wird wohl nie einen Zusatz von Fruchtessenzen erhalten haben; denn Säfte, die mit solchen Fruchtessenzen parfümirt werden, sind wohl immer auch nach anderer Richtung hin nicht einwandfrei; gewöhnlich sind sie mit Wasser verdünnt und nachgefärbt. Auch der Zusatz von den unter 3 erwähnten Fruchttäthern ist auf chemischem Wege nur in den seltensten Fällen zu erkennen; hier ergeht es eben dem Chemiker, wie bei der Prüfung mancher anderen Produkte, nämlich dass die chemische Untersuchung im Stiche lässt und dass uns auch hier der Geruch und der Geschmack, besonders des mit Wasser verdünnten Syrupes, für die Beurtheilung nach dieser Richtung hin maassgebend sein müssen. Der Praktiker, der viel mit diesen Produkten zu thun hat, wird sofort herausfinden, ob künstliche Fruchttäther Verwendung gefunden haben; der wissenschaftliche Sachverständige wird aus den übrigen Untersuchungsergebnissen im Zusammenhange mit einem auffallenden Geruche des Fruchtstoffes schliessen dürfen, dass hier ein künstlicher Fruchttäther Verwendung gefunden haben muss; denn es ist wohl als vollkommen aus-

geschlossen zu erachten, dass ein reiner Fruchtsyrup mit künstlichem Fruchttäther parfümirt wird; zu diesem Mittel wird nur gegriffen, wenn ein Theil des Fruchtsyrupes durch billigere Produkte ersetzt ist; weiterhin darf noch behauptet werden, dass durch Fruchttätherzusatz gefälschte Syrupe auch bei der Geruchsprüfung mit äusserst wenigen Ausnahmen als solche erkannt werden können.

Zur Isolirung der Fruchttäther sind wohl die verschiedensten Vorschläge gemacht und Verfahren empfohlen worden z. B.: Ausschütteln mit Aether oder Chloroform und Verdampfen der Lösungsmittel oder Destillation der mit Kalilauge alkalisch gemachten Flüssigkeit direkt oder im Wasserdampfstrom etc. und dieselben würden wohl auch zum Ziele führen und uns die Produkte dieser Aether, Säuren, besonders aber Alkohol, in Substanz gewinnen lassen, wenn nicht dieselben in einer ausserordentlich starken Verdünnung zur Anwendung kämen.

Die in den Himbeeren vorhandenen Säuren bestehen vorwiegend aus Aepfelsäure; vorhanden sind noch geringe Mengen Citronensäure und in Spuren die sonstigen beim Gährungsprocesse entstehenden organischen Säuren. Die flüchtigen Säuren im Himbeersaft und -syrup, welche meist, wie die früher mitgetheilten Untersuchungsergebnisse¹⁾ ersehen lassen, in nicht zu geringen Mengen vorhanden sind, bestehen der Hauptsache nach aus Essigsäure. Die Aepfelsäure ist zum grössten Theile frei, zum geringeren an Basen gebunden vorhanden, wie aus der Alkalität der Asche hervorgeht.

Die Menge der Gesamtsäure ermittelt man durch Titriren von 25 oder 50 ccm einer 20 %-igen Syruplösung mit $\frac{1}{10}$ N.-Alkalilauge, die der flüchtigen durch Destillation von 100 ccm der 20 %-igen Lösung nach dem Ansäuern mit etwas Phosphorsäure unter Durchleiten von Wasserdämpfen und Titriren des Destillates (400 ccm) mit $\frac{1}{10}$ N.-Alkalilauge. Eine genaue Trennung und sichere Bestimmung der einzelnen Säuren ist nicht gut möglich; es hat auch eine solche keineswegs einen besonderen Werth, zumal wenn die qualitative Vorprüfung die Anwesenheit von Weinsäure und Citronensäure in grösserer Menge nicht ergeben hat. Weinsäure- und Citronensäurelösungen werden allerdings nicht selten bei Kunstprodukten verwendet, die aber dann durch vorhandene fremde Farbstoffe, den niedrigen Gehalt an Asche und zuckerfreien Extrakt leicht als solche zu erkennen sind. Sowohl für die Zwecke der qualitativen, wie quantitativen Untersuchung des Himbeersyrupes auf fremde Säuren empfiehlt sich hier umsomehr die an dieser Stelle¹⁾ empfohlene Vorbereitung des Syrups, da Zucker und andere Stoffe störend einwirken. Der Nachweis der Weinsäure und Citronensäure braucht hier nicht beschrieben zu werden, da dieser eingehend gleichfalls an der eben erwähnten Stelle erörtert worden ist.

Hierzu ist nur noch zu bemerken, dass selbst ganz tadellose Himbeersyrupe Weinsteinfällungen in grösserem Maasse geben können, da es nicht selten geübt wird, dem Rohsaft zur Erhöhung der Farbe etwas Weinsäure zuzusetzen. Durch die Bestimmung anderer wesentlicher Bestandtheile (Asche, Alkalität

¹⁾ Diese Zeitschrift 1901, 4, 98.

dieser etc.) wird man unschwer erkennen, ob eine wirkliche Verfälschung stattgefunden hat.

Eine absichtliche Beimischung von Oxalsäure und anorganischen Säuren halte ich für ausgeschlossen; zudem wären solche ja leicht nachweisbar.

Fassen wir die in den drei Abhandlungen über die Untersuchung des Himbeersaftes bzw. -syropes gemachten Erfahrungen und Beobachtungen nochmals kurz zusammen, so wird man an einen reinen Himbeersyrup folgende Anforderungen zu stellen haben:

1. Der Himbeersyrup soll klar, von kräftig rother Farbe und dem charakteristischen Himbeergeruch und Geschmack sein, welche Eigenschaften besonders beim Verdünnen des Saftes mit Wasser hervortreten.
2. Fremde Farbstoffe, Pflanzen- wie Theerfarbstoffe, dürfen nicht vorhanden sein; auch Konservierungsmittel darf ein reiner Syrup nicht enthalten; ein ordentlich zubereiteter Himbeersyrup hält sich auch ohne Konservierungsmittel jahrelang vorzüglich.
3. Reiner Himbeersyrup muss einen Aschengehalt von mindestens 0,20 g besitzen; zur Neutralisation der alkalischen Reaktion der Asche dürfen nicht weniger, wie 2 ccm N.-Säure verbraucht werden; unter diesen Zahlen gefundene Werthe, ferner ein niedriger Gehalt an Säure und ein Gehalt an zuckerfreiem Extrakt unter 1,3 g sprechen deutlich für die Verwendung eines durch Wasserzusatz gefälschten Himbeerrohsaftes bei der Darstellung des Syropes.
4. Ersatzstoffe des Rohrzuckers (Stärkesyrup, Saccharin, und andere künstliche Süsstoffe) dürfen nicht vorhanden sein. Die Polarisation vor und nach der Inversion in 10 %-iger Lösung giebt sicheren Aufschluss, ob ein mit der vorschriftsmässigen Zuckermenge eingekochter Saft vorliegt.
5. Die für die Prüfung des Himbeersyropes angegebene einzige Probe des deutschen Arzneibuches, die Ausschüttelung mit Amylalkohol, reicht für die Zwecke der Prüfung, ob reiner Syrup vorliegt, nicht aus; es ist das Verfahren des Ausfärbens der künstlichen Farbstoffe mit Wolle, wie auch der angegebene Prüfungsgang auf die hauptsächlichsten Pflanzenfarbstoffe nicht zu entbehren; endlich sollte noch wenigstens die Bestimmung der Asche und die der Alkalität derselben für die Folge gefordert werden.

Referate.

Allgemeine Bestandtheile der Nahrungs- und Genussmittel.

- E. Salkowski:** Ueber eine phosphorhaltige Säure aus Kasein und deren Eisenverbindung (Vorläufige Mittheilung). — Centralbl. medic. Wissensch. 1900, **38**, 856—867.

Verf. hatte früher schon gefunden, dass bei der Pepsinverdauung des Kaseins

¹⁾ Diese Zeitschrift 1901, **4**, 538.