

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit
Band: 21 (1930)
Heft: 1-2

Artikel: Zur Blausäurebestimmung in Kirschwasser
Autor: Fellenberg, Th. von / Werder, J.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983919>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 02.02.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Zur Blausäurebestimmung in Kirschwasser.*)

Von Dr. TH. von FELLEBERG.

(Aus dem Laboratorium des Eidgenössischen Gesundheitsamtes,
Vorstand: Dr. J. Werder.)

In die 3. Auflage des Schweizerischen Lebensmittelbuches hat durch irgend ein Versehen zur Bestimmung der Gesamtblausäure in Steinobstbranntweinen eine Methode Aufnahme gefunden, welche mit grossen prinzipiellen Fehlern behaftet ist. Sie weicht in wesentlichen Punkten von der Methode der 1. und 2. Auflage, welche zugleich in allen Lehrbüchern, z. B. auch im Werk von *König*¹⁾ steht, ab. Es ist daher nicht zu verwundern, dass eine grosse Unsicherheit bezüglich dieser Bestimmung herrscht, dass in demselben Kirschwasser in verschiedenen Laboratorien oft recht erheblich verschiedene Werte gefunden werden.

Nach der Vorschrift der frühern Auflagen wird der Branntwein mit Ammoniak stark alkalisch gemacht, mit Silbernitrat im Ueberschuss versetzt und *sofort* mit Salpetersäure angesäuert. Es folgt dann die Filtration und Rücktitration des überschüssig zugesetzten Silbers im Filtrat.

Nach der 3. Auflage hingegen werden 50 cm³ Branntwein mit 10 cm³ 10 %igem Ammoniak versetzt und 3—5 Minuten stehen gelassen. Man säuert dann mit 5 cm³ Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4 an und verfährt wie oben.

Diese Methode hat mindestens drei Fehler.

1. Viel zu hohe Ammoniakkonzentration;
2. Viel zu lange Einwirkungsdauer des Ammoniaks;
3. Zu starke Salpetersäurekonzentration nach dem Ansäuern und schliesslich kann man als
4. Unzulänglichkeit geltend machen, dass für alle Fälle die Methode der Rücktitration empfohlen wird. Bei den höhern Gehalten mag dies angehen, bei ganz geringen Gehalten, wie sie eben in manchen Steinobstbranntweinen vorkommen, ist ein solches Vorgehen viel zu ungenau und muss durch eine direkte Titration ersetzt werden.

*) Veranlassung zu dieser Arbeit gab ein Schreiben von Prof. *Kreis* vom 30. Dezember 1929 an Dr. *Valencien*, Präsident der Kommission zur Revision des Kapitels Spirituosen des Schweizerischen Lebensmittelbuches, welches in der Sitzung dieser Kommission vom 13. Januar 1930 verlesen wurde.

Kreis macht darin aufmerksam auf den Verlust an Blausäure, welcher eintritt, wenn das Reaktionsgemisch längere Zeit in alkalischer Lösung stehen bleibt.

¹⁾ *König*, Chem. d. menschl. Nahr.- u. Genussmittel, 4. Aufl., Bd. III, 3. Teil.

A. Souchay²⁾ schrieb vor beinahe 70 Jahren über die Blausäurebestimmung in Bittermandelwasser: «Die einzig richtige Art, dieselbe auszuführen, besteht darin, dass man das Bittermandelwasser zu überschüssiger Silberlösung bringt, Ammon zuzügt, bis die Flüssigkeit wieder klar geworden, dann *sofort* Salpetersäure, bis diese eben vorwaltet».

Pettenkofer³⁾ verwirft den Ammoniakzusatz, «da das gebildete Cyanammonium sich in wässriger Lösung rasch zersetzte». Natürlich würde man ohne ammoniakalisch zu machen nur die freie Blausäure titrieren. Die Befunde Pettenkofers und Souchays zeigen uns aber deutlich, dass es nicht statthaft ist, das Ammoniak längere Zeit einwirken zu lassen.

Sehr eingehend sind die Bedingungen der Volhard'schen Blausäuretitration durch Gregor⁴⁾ studiert worden.

Er liess je 100 cm³ Kirschlorbeerwasser verschieden lang mit 5 cm³ n-NH₃ stehen, setzte Silbernitratlösung zu und säuerte mit Salpetersäure schwach an. Er fand folgende Werte:

		Einwirkungsdauer			
Sofort verarbeitet		1 Min.	5 Min.	10 Min.	15 Min.
mg HCN	94,8	94,5	90,7	85,0	79,6

Schon bei einem so geringen Ammoniakzusatz zeigt sich deutlich eine Abnahme der Werte bei längerer Einwirkungsdauer des Ammoniaks. Diese Versuche zeigen uns aber auch, dass die Abspaltung der Blausäure aus dem Benzaldehydcyanhydrin selbst durch so verdünntes Ammoniak praktisch momentan erfolgt, dass also grössere Ammoniakmengen und längere Einwirkungszeit zum mindesten nicht notwendig sind, um diesen Zweck zu erreichen.

Die 3. Auflage des Lebensmittelbuches schreibt für 50 cm³ Branntwein Ammoniak- und Salpetersäuremengen vor, welche umgerechnet 56,5 cm³ n-NH₃ und 72,4 cm³ n-HNO₃ entsprechen. Es bleiben also nach der Neutralisation des Ammoniaks 15,9 cm³ Salpetersäure auf 70 cm³ Flüssigkeit übrig. Die Lösung ist somit 0,224-fach normal salpetersaurer; sie enthält 1,41% freie Salpetersäure.

Nun hat aber Gregor festgestellt, dass das Silbercyanid in Salpetersäure von einer gewissen Konzentration an etwas löslich ist. Vollständig unlöslich ist es in 0,1%iger HNO₃, wie auch in Wasser. Nach der Behandlung mit 0,6%iger Salpetersäure erhält man im Filtrat nach Zusatz von Salzsäure bereits eine minimale Opalescenz, die bei Anwendung höherer Säurekonzentrationen progressiv zunimmt. Somit muss die im Lebensmittelbuch vorgeschriebene Säuremenge von 1,4% bereits einer quantitativen Ausfällung des Cyansilbers entgegenwirken.

²⁾ Ztschr. f. analyt. Chem., 2, 173, 1863.

³⁾ Bei Souchay zitiert.

⁴⁾ Ztschr. f. analyt. Chem., 33, 30, 1894.

Ich habe bekannte Blausäuremengen in Form von Kirschchlorbeerwasser, gelöst in 50 %igem Alkohol, genau nach der Vorschrift des Lebensmittelbuches analysiert, indem ich das Ammoniak 3 und 5 Minuten lang einwirken liess. Es ergaben sich folgende Mengen Blausäure:

Kirsch- lorbeer- wasser	vor- handen mg HCN	3 Minuten Einwirkungsdauer					5 Minuten Einwirkungsdauer				
		Zurück- titriert	$\times \frac{7}{5}$	Differenz	mg HCN	Ausbeute	zurück- titriert	$\times \frac{7}{5}$	Differenz	mg HCN	Ausbeute
1 cm ³	0,975	2,58	3,61	1,39	0,70	72 %	2,83	3,95	1,05	0,53	54 %
2 cm ³	1,95	1,50	2,10	2,90	1,45	74 %	1,80	2,52	2,48	1,24	64 %

Die Verluste mit zunehmender Zeitdauer sind hier bedeutend grösser als bei *Gregor*, nicht nur, weil die Ammoniakmenge nahezu 30 mal grösser ist, sondern auch, weil bedeutend mehr Salpetersäure verwendet wurde und weil sich deren lösende Wirkung ganz besonders bei kleinen Blausäuregehalten, wie sie eben im Kirschwasser vorkommen und daher hier verwendet wurden, geltend macht.

Erwähnt sei noch, dass die Schärfe der Titration bei diesen Versuchen sehr zu wünschen übrig liess.

Die Versuche *Gregors* sind alle mit grossen Mengen Kirschchlorbeerwasser ausgeführt worden, also mit Blausäuremengen, die ausserordentlich viel höher liegen, als sie je in Kirschwasser zu erwarten sind. Gleich beim ersten Kirschwasser, welches ich in Arbeit nahm, einem Produkt mit 1,3 mg Gesamtblausäure im Liter, versagte nicht nur die Methode des Lebensmittelbuches, sondern auch diejenige von *Gregor* vollständig. Der Umschlag war zu wenig scharf, so dass man teilweise sogar schwach negative Werte erhielt. Theoretisch hätte man von 5 cm³ zugesetztem Silbernitrat in 50 cm³ Filtrat 4,93 cm³ zurücktitrieren müssen.

Bei so kleinen Mengen kann nur ein direktes Titrationsverfahren genaue Werte liefern. Man versucht daher, das Silbercyanid nach dem Abfiltrieren in verdünnter Schwefelsäure aufzulösen, die Blausäure abzukochen und die Lösung nach *Volhard* zu titrieren. Man ging folgendermassen vor:

Abgemessene Mengen Kirschchlorbeerwasser werden mit je 50 cm³ reinem, 50 %igem Alkohol versetzt. Man fügt 5 cm³ Silbernitratlösung (3,143 g im Liter, wovon 1 cm³ = 0,5 mg Blausäure entspricht), dann 2,5 cm³ n-NH₃ zu, schwenkt um, fügt sogleich 2,5 cm³ n-HNO₃ zu und schüttelt kräftig um, bis sich das Silbercyanid in Form eines feinen Gerinnsels oder bei grössern Mengen als Flocken ausscheidet. Die Reaktion wird vorteilhaft in einem Schüttelzylinder oder in einem 100 cm³-Messkolben mit Glasstöpsel ausgeführt, damit gut geschüttelt werden kann.

Man filtriert nun durch ein feuchtes, gut anliegendes Filterchen von 5—6 cm³ Durchmesser. Es empfiehlt sich, die ersten Anteile des Filtrats wieder zurückzugiessen und nochmals zu filtrieren. Das Filter wird 3—5 mal mit 0,1%iger Salpetersäure (1 cm³ HNO₃ : 63 cm³ verdünnt) ausgewaschen. Man bringt nun das Filterchen in ein kleines Kölbchen, setzt 1 cm³ n-H₂SO₄ hinzu und erhitzt vorsichtig, bis fast alle Flüssigkeit verdampft ist. Man kann dabei auch die kleinsten Blausäuremengen am Geruch erkennen. Man verdünnt nun mit einigen cm³ Wasser, kocht wieder teilweise ab und konstatiert, dass kein Geruch nach Blausäure mehr auftritt. Nach dem Abkühlen fügt man 2 Tropfen 5%ige Lösung von Ferriammoniumsulfat als Indikator dazu und titriert mit einer auf die Silberlösung genau eingestellten Rhodanammonlösung (1,412 g im Liter) bis zum Auftreten des ersten bräunlichen Tons. Bei kleinen Blausäuremengen verwendet man eine in hundertstel cm³ eingeteilte 1 cm³-Pipette. Der Umschlag ist auf 1/100-cm³ scharf. Zur Kontrolle wurden auch die Filtrate titriert. Man fand:

Kirschlorbeerwasser	Titration des Ag CN		Titration des Filtrats		
	cm ³	mg HCN	cm ³ zurück	Differenz	mg HCN
0,25	0,50	0,25	4,50	0,50	0,25
0,5	1,01	0,505	4,0—4,1	1,0—0,9	0,5—0,45
1,0	1,98	0,99	3,00	2,0	1,0
2,0	—	—	1,1	3,9	1,95

Die direkt und die durch Rücktitration gefundenen Werte zeigen eine befriedigende Uebereinstimmung. Auch die Uebereinstimmung bei verschiedenen Gehalten ist eine recht gute.

Bei den beiden niedrigern Gehalten war die Ausscheidung des Silbercyanids in Form eines feinen Gerinnsels erfolgt; hier ging die Lösung in der Schwefelsäure leicht von statten, bei 1 cm³ Kirschlorbeerwasser hatten sich bereits Flocken gebildet, welche sich nur recht schwer lösten und bei 2 cm³ waren die Flocken voluminöser, so dass eine glatte Auflösung überhaupt nicht mehr gelang, trotz stundenlangem Erwärmen auf dem Wasserbad mit mehreren cm³ Schwefelsäure und gelegentlichem Aufkochen. Es waren immer noch einzelne weisse Körnchen sichtbar.

Bei der nächsten Serie begann man mit noch kleineren Gehalten an Kirschlorbeerwasser. Die drei ersten Bestimmungen wurden wieder mit Hilfe von Schwefelsäure ausgeführt, bei den beiden höhern Gehalten löste man das Silbercyanid durch Verkochen mit 0,5 cm³ konzentrierter Salpetersäure und einigen cm³ Wasser. Die Lösung erfolgte auch hier nicht ganz leicht; beim weitgehenden Eindampfen kann es gelegentlich vorkommen, dass Verluste durch Verspritzen eintreten. Man fand:

Kirschchlorbeer- wasser	Titration des Ag CN	
	cm ³	mg HCN
0,05	0,08	0,04
0,1	0,16	0,08
0,15	0,25	0,125
2,00	3,9	1,95
2,30	4,40	2,20

Die niedrigsten Gehalte scheinen etwas zu gering gegenüber den höhern. Deutlicher zeigt sich dies in der folgenden Reihe, bei welcher nicht wie bisher das zugesetzte Ammoniak durch die Salpetersäure eben neutralisiert wurde, sondern wo gegenüber 2,5 cm³ n-NH₃ 3 cm³ n-HNO₃ verwendet wurden. Auch hier erfolgte die Auflösung bei den niedrigern Gehalten durch 1 cm³ n-H₂SO₄, bei den höhern durch etwas HNO₃. Man fand:

Kirschchlorbeer- wasser	Titration des Ag CN		Ber. mg HCN	Fehler mg HCN
	Ag CN	mg HCN		
0,05	0,08	0,04	0,049	0,009
0,10	0,16	0,08	0,098	0,018
0,15	0,28	0,14	0,146	0,006
0,25	0,46	0,23	0,235	0,005
0,50	0,95	0,475	0,49	0,015
1,0	1,95	0,975	0,975	0
1,5	2,92	1,46	1,46	0
2,0	3,84	1,92	1,95	0,03

Wenn wir die für 1 und 1,5 cm³ Kirschchlorbeerwasser gefundenen Werte als richtig ansehen, so weisen die niedrigern Werte kleine Fehler auf, welche absolut gering sind, prozentual bei den allerniedrigsten Werten hingegen eine gewisse Höhe erreichen. Es ist jedoch auch möglich, dass die höhern Werte um einen kleinen Betrag zu hoch ausgefallen sind, indem sich die zusammengeballten Niederschläge vielleicht weniger gut auswaschen lassen, als die feinen Niederschläge der niedrigsten Werte. Sei dem nun wie ihm wolle, wir können uns mit den erhaltenen Werten begnügen.

Gregor stellte auch Versuche darüber an, ob es richtiger sei, das Silbernitrat vor oder nach dem Ammoniak zuzufügen. Im letztern Falle erhielt er Werte, die um ungefähr 1% höher lagen und er empfiehlt daher bei der Bestimmung in Kirschchlorbeerwasser, zuerst Ammoniak und darauf erst das Silbernitrat zuzusetzen. Es mag sein, dass bei den verhältnismässig hohen Blausäuregehalten, mit denen er arbeitete, dies Vorgehen günstiger ist, weil das Ammoniak dann einige Sekunden länger einwirkt und so die vollständige Abspaltung der Blausäure noch sicherer garantiert ist.

Die folgenden Versuche zeigen, dass bei den uns interessierenden Gehalten beide Verfahren praktisch dasselbe leisten. Bei diesen Versu-

chen wurde noch eine kleine, aber nicht unwesentliche Abänderung unseres Verfahrens vorgenommen. Es wurde erwähnt, dass die Auflösung des Silbercyanids bei den höhern Blausäuregehalten, wo die Schwefelsäure versagt, auch mit Salpetersäure nicht mit der wünschbaren Raschheit erfolgt. Man muss sich immer gut überzeugen, ob nicht etwa noch einzelne unzersetzte weisse Pünktchen vorhanden sind. Man ging deshalb dazu über, das ausgefällte Silbercyanid in Ammoniak zu lösen und dann erst wieder mit Salpetersäure zu behandeln. Es befindet sich bei diesem Vorgehen in viel feinerer Verteilung, als direkt nach dem Filtern und löst sich daher bedeutend besser.

Die Ammoniaklösung auf dem Filter vorzunehmen, misslang wegen der quarkartigen Beschaffenheit des Niederschlages; man ist genötigt, auch hier wieder das Filter samt Inhalt in ein Kölbchen zu werfen und mit 1—2 cm³ konzentriertem Ammoniak zu kochen. Der überschüssige Ammoniak wird dann nach Zusatz einiger cm³ Wasser abgekocht, wobei sich das Silbercyanid wieder ausscheidet. Man setzt 0,5 cm³ Salpetersäure hinzu, kocht auf ein kleines Volumen ab und verfährt wie oben.

Auf diese Weise wurden die folgenden Resultate erhalten, indem man das eine mal, wie bisher immer, das Silbernitrat vor dem Ammoniak zusetzte, das andere mal erst nachher.

Kirschlorbeerwasser	Silbernitrat vor dem Ammoniak zugesetzt		Ammoniak vor dem Silbernitrat zugesetzt	
	cm ³	mg HCN	cm ³	mg HCN
1 cm ³	1,95	0,975	1,93	0,965
2 cm ³	3,87	1,935	3,85	1,925

Die Werte sind bei den von uns gewählten Mengenverhältnissen so gut wie identisch, eher noch etwas höher bei vorherigem Zusatz des Silbernitrats. Die Werte sind auch so gut wie identisch mit den früher erhaltenen, wo die Ammoniakbehandlung des Silbercyanids zwecks Auflösung noch nicht vorgenommen worden war.

Bei diesen Versuchen ist die Salpetersäuremenge zum Ansäuern der mit Silbernitrat und Ammoniak versetzten Flüssigkeit wieder etwas erhöht worden, von bisher 3 auf 3,5 cm³ normal. Auch dies ist, wie vorauszusehen war, ganz ohne Einfluss geblieben.

Zur Bestimmung der freien Blausäure schreibt das Lebensmittelbuch im Gegensatz zu den Angaben der Literatur vor, den Branntwein bei der Silberfällung mit 1 cm³ HNO₃ vom spez. Gewicht 1,4 auf 50 cm³ zu versetzen. Dadurch erhält man eine Lösung von 1,8 % HNO₃, welche nach *Gregor* bereits ganz erhebliche Mengen Silbercyanid lösen muss. In der übrigen Literatur steht nichts von einem Ansäuern. Ich fällte 1 und 2 cm³ Kirschlorbeerwasser, gelöst in 50 cm³ 50 %igem Alkohol, mit

ungefähr 2 cm³ Silbernitratlösung und verfuhr im übrigen wie oben angegeben. Es ergaben sich als freie Blausäure folgende Mengen:

Kirschchlorbeerwasser	cm ³ NH ₄ CNS	mg freie HCN	% der gesamten HCN
1 cm ³	0,36	0,18	18,5
2 cm ³	0,75	0,375	19,3

Bei der Verarbeitung von Kirschwässern zeigte es sich dann, dass man nicht, wie hier geschehen, nur 2 cm³ Silbernitratlösung verwenden soll, sondern 5 cm³, wie bei der Bestimmung der gesamten Blausäure, da die Blausäure im Kirschwasser im Gegensatz zum Kirschchlorbeerwasser grösstenteils in freiem Zustande vorhanden ist.

Ich hatte nun Gelegenheit, eine ganze Reihe garantiert echter Kirschwasser zu untersuchen. Die drei ersten habe ich selbst hergestellt aus rotbraunen Kirschen von Wistelach. Es sollte Kirschwasser aus ganzen Kirschen, aus Kirschsafte und aus dem Pressrückstand verglichen werden. Früher spielte die Kirschmusfabrikation an gewissen Orten des Berner Oberlandes eine gewisse Rolle und wenn man Kirschmus durch Einkochen des Saftes bereitet, ist ja für den Pressrückstand keine andere Verwendungsmöglichkeit vorhanden, als ihn zu brennen. Uebrigens soll die Kirschmusfabrikation heute nur noch eine ganz untergeordnete Rolle spielen.

Die drei Proben wurden am 26. Juni 1929 folgendermassen aus den vorher abgestielten Kirschen angesetzt.

1. 8 kg Kirschen werden von Hand zerquetscht und in eine Korbflasche gebracht.

2. 14 kg Kirschen werden zerquetscht und möglichst gut ausgepresst. Man erhielt nur 5,5 kg Saft. Es sei nebenbei erwähnt, dass dieser nach 2 Stunden gelatinierte, indem die vorhandene Pektase aus dem Pektin Methylalkohol abspaltete und dieses in Pektinsäure überführte⁵⁾. Der Saft wurde ebenfalls in einer Korbflasche vergoren.

3. Der Pressrückstand, 8,5 kg, wird ebenfalls vergoren.

Die Destillation erfolgte am 23. Januar 1930, wobei 6,25, 5,8 und 3,15 % Alkohol erhalten wurden. Der Rohbrand wurde ohne Rektifikationsaufsatz nochmals so weit destilliert, dass möglichst genau ein Destillat mit 50 % Alkohol erhalten wurde. Nr. 1 war im Geschmack rein, die beiden andern infolge von Bakterientätigkeit unrein.

Nr. 4 ist ein am 19. und 20. Dezember 1928 unter amtlicher Aufsicht gebrannter Zuger-Kirsch. Nr. 5 ein ebenso am 18. Dezember 1928 gebrannter Kirsch der Brennerei *Fischlin* in Arth. Die übrigen Proben sind in der Brennerei *Hostettler* in Bern, ebenfalls unter amtlicher Aufsicht am 27.—29. Januar 1930 gebrannt worden. Probe A und B sind

⁵⁾ Vergl. diese Mitt., 5, 225, 1914.

aus Kirschen aus Mühleberg, C und D aus solchen aus dem Fricktal hergestellt worden. Bei Probe A und C ist ein kleiner Vorlauf und Nachlauf, bei D ebenfalls ein Vorlauf abgetrennt worden. In der Tabelle ist angegeben, wie viel vom Gesamtalkohol jeweiligen in den Vor- bzw. Nachlauf gelangte.

Die freie Blausäure wurde nicht in allen Fällen bestimmt, sondern nur in den Hauptfraktionen, falls der Gesamtblausäuregehalt erheblich war.

Freie und Gesamtblausäure in authentischen Kirschwassern.

	Alkohol- gehalt	Blausäure				
		im Liter Kirschwasser			im Liter Alkohol	
		freie	gesamte	0/0 in freiem Zustand	freie	gesamte
1. Selbst hergestellt, ganze Kirschen .	49,9	21,6	30,0	72	43,3	60,1
2. » » Saft	50,0	—	1,0	—	—	2,0
3. » » Pressrückstand	46,5	31,5	35,8	88	66,0	77,0
4. Aus Zug	58,1	—	0,3	—	—	0,5
5. Fischlin, Arth	60,3	36,5	45,8	80	58,9	76,0
6. Hostettler, A ₁ , Vorlauf	$\frac{\% \text{ d. Alk.}}{3,35}$	61,8	—	2,5	—	4,0
7. » A ₂ , Mittellauf	$\frac{95,73}{0,88}$	61,9	27,0	37,8	71	43,6
8. » A ₃ , Nachlauf	$\frac{100,00}{100,00}$	17,6	—	7,1	—	40,9
9. » B		59,9	—	1,2	—	2,0
10. » C ₁ , Vorlauf	$\frac{\% \text{ d. Alk.}}{3,37}$	60,9	—	6,3	—	11,9
11. » C ₂ , Mittellauf	$\frac{94,02}{2,61}$	54,6	7,9	13,7	58	14,5
12. » C ₃ , Nachlauf	$\frac{100,00}{100,00}$	16,8	—	18,2	—	108,1
13. » D ₁ , Vorlauf	$\frac{3,77}{96,23}$	76,7	—	32,5	—	42,4
14. » D ₂ , Mittellauf	$\frac{100,00}{100,00}$	55,5	24,5	33,3	74	44,2

Die Werte sind ausserordentlich verschieden ausgefallen. Während es ja begreiflich ist, dass bei dem selbst hergestellten Kirsch der Gehalt des aus Saft allein gewonnenen Produktes viel niedriger liegt, als der Gehalt des aus ganzen Kirschen gewonnenen und dieser wieder etwas niedriger, als bei dem aus dem Pressrückstand resultierenden Destillat, so stehen wir vor einem Rätsel, wenn wir die beiden aus denselben Mühlethaler-Kirschen hergestellten Destillate A₂ mit 61 und B mit 2 mg oder die aus Fricktaler-Kirschen hergestellten Destillate C₂ mit 25,1 und D₂ mit 60,0 mg Gesamtblausäure pro Liter Alkohol miteinander vergleichen. Sehr merkwürdig ist auch der niedrige Gehalt bei dem Zugerkirsch Nr. 4.

Die freie Blausäure ist überall verhältnismässig reichlich vertreten. Sie macht in den untersuchten Fällen 58—88 % der Gesamtblausäure aus. Da es sich um junge Destillate handelt, darf daraus kein allgemeiner Schluss gezogen werden.

Von je 1 Liter destilliertem Alkohol befinden sich in den einzelnen Fraktionen an Gesamtblausäure folgende Mengen:

		HCN		HCN		HCN
Vorlauf . . .	A1	1,3	C1	0,4	D1	1,6
Mittellauf . . .	A2	58,2	C2	23,6	D2	57,9
Nachlauf . . .	A3	0,3	C3	2,8		

Die durch den Vorlauf und Nachlauf entfernte Blausäure macht somit überall nur verhältnismässig wenig aus, obgleich z. B. der Blausäuregehalt pro Liter Alkohol bei C₃ den höchsten überhaupt gefundenen Gehalt, 108 mg, erreicht hatte.

Man kann sich angesichts unserer Zahlen fragen, ob die Blausäurebestimmung irgendwelche Anhaltspunkte zur Beurteilung eines Kirschwassers bezüglich seiner Echtheit leistet. Aus niedrigen Zahlen wird wohl kein Schluss gezogen werden können; bei abnorm hohen Zahlen und gleichzeitig geringer Menge von Bouquetstoffen wird man gelegentlich Zusatz von Kirschlorbeerwasser vermuten dürfen.

Zum Schluss mag die Bestimmungsmethode der freien und gesamten Blausäure in Steinobstbranntweinen nochmals im Zusammenhang wiedergegeben werden.

Reagentien.

1. Silbernitratlösung von 3,143 g¹⁾ im Liter, wovon 1 cm³ = 0,5 mg HCN.
2. Rhodanammonlösung von 1,412 g im Liter, genau auf die Silberlösung eingestellt.
3. 5 %ige Ferriammoniumsulfatlösung.
4. Normal-Ammoniak und
5. Normal-Salpetersäure. Ferner konzentriertes Ammoniak und konzentrierte Salpetersäure.

Zu der Bestimmung der freien Blausäure werden 50 cm³ Branntwein in einem Schüttelcylinder oder 100 cm³-Messkölbchen mit Glasstopfen mit 5 cm³ Silbernitratlösung versetzt und kräftig umgeschüttelt, bis sich das Silbercyanid ausscheidet bzw. zusammenballt.

Zur Bestimmung der Gesamtblausäure werden 50 cm³ Branntwein in einem ebensolchen Gefäss mit 5 cm³ Silbernitratlösung, dann mit 2,5

¹⁾ Diese, dem korrigierten Atomgewicht des Silbers entsprechende Zahl ist von Kantonschemiker Müller, Schaffhausen, an Stelle der 3,1496 g des Lebensmittelbuches vorgeschlagen worden.

cm³ n-NH₃ versetzt, umgeschwenkt, und sofort mit 3,5 cm³ n-HNO₃ angesäuert. Man schüttelt, wie angegeben, bis zur Ausscheidung des Silbercyanids.

Die weitere Behandlung geschieht in beiden Fällen gleich. Man filtriert durch ein Filterchen von 5—6 cm Durchmesser, indem man die ersten Anteile zur Sicherheit nochmals zurückgiesst, um ein tadellos klares Filtrat zu erhalten. Zum Schluss wäscht man mit 0,1%iger Salpetersäure (1 cm³ n-HNO₃ : 60 cm³ Wasser) gründlich aus, wozu 3—5 Filterfüllungen nötig sind. Diese Waschflüssigkeit erzeugt im alkoholischen Filtrat öfters eine Trübung, die aber nicht von Silbercyanid herrührt und nichts zu bedeuten hat. Es empfiehlt sich immerhin, die Waschflüssigkeit besonders aufzufangen.

Das Filter samt Niederschlag wird nun in ein 100 cm³-Erlenmeyerkölbchen gebracht und mit 1—2 cm³ konzentriertem Ammoniak übergossen. Man kocht die Hauptmenge der Flüssigkeit über freier Flamme ab, verdünnt mit einigen cm³ Wasser und kocht weiter, bis der Ammoniakgeruch nahezu verschwunden ist. Das Silbercyanid scheidet sich dabei wieder aus. Nun fügt man 0,5 cm³ konzentrierte Salpetersäure hinzu, kocht wieder grossenteils ab, verdünnt wieder mit einigen cm³ Wasser und kocht erneut, indem man sich darüber Rechenschaft gibt, dass der Niederschlag sich vollständig löst und dass kein Geruch nach Blausäure mehr wahrzunehmen ist (die Geruchsprobe ist allerdings wegen der Salpetersäure etwas schwierig und übrigens nicht unbedingt notwendig). Es folgt nun die Titration.

Der Rückstand wird auf ungefähr 3—5 cm³ verdünnt, mit 2 Tropfen Ferriammoniumsulfatlösung versetzt und mit Rhodanammon titriert, indem man bei kleinen Gehalten eine in $\frac{1}{100}$ cm³ eingeteilte, 1 cm³ fassende Pipette verwendet. Jeder cm³ entspricht 10 mg Blausäure im Liter.

Bei hohen Gehalten kann die Bestimmung auch durch Rücktitration des im Filtrat enthaltenen Silbers ausgeführt werden, wobei etwas mehr Indikator, ca. 0,3 cm³ verwendet wird. Die Rücktitration ist etwas weniger scharf, als die direkte Titration.