

kennen, durch welche Zahlenergebnisse der einzelnen Untersuchungsmethoden die Böden charakterisiert sind.

Wir können unschwer drei Gruppen feststellen. In die erste Gruppe fallen die ersten 13 Böden, die unbedingt phosphorsäurebedürftig sind. Die relative Löslichkeit ist geringer als 17, die Neubauer-Zahlen liegen unter 6, und die citronenlösliche Phosphorsäure unter 0,02 %, Azotobakterkulturen ergeben derartige Böden beim Impfen nicht.

In die zweite Gruppe fallen die folgenden 5 Böden, die an der Grenze der Phosphorsäurebedürftigkeit stehen, von denen somit anzunehmen ist, daß eine schwache Phosphorsäuredüngung jedenfalls angebracht sein dürfte. Die relative Löslichkeit dieser Böden bewegt sich zwischen 17 und 25, die Neubauer-Zahlen zwischen 6—13 mg Phosphorsäure, die citratlösliche Phosphorsäure von 0,02—0,04 %. Die Azotobakterentwicklung ist hier entweder nicht vorhanden oder nur sehr gering und höchstens mäßig.

In die dritte Gruppe fallen die übrigen 6 Böden, welche keinesfalls phosphorsäurebedürftig sind. Hier ist die relative Löslichkeit über 25, die citratlösliche Phosphorsäure über 0,04 %, die Neubauer-Zahlen über 13 mg Phosphorsäure, und diese Böden geben alle eine recht gute Azotobakterentwicklung.

Wenn auch das eingehend untersuchte Bodenmaterial bis jetzt noch kein allzu großes ist, — es liegen inzwischen weitere Bestätigungen vor, die unsererseits nach entsprechender exakter Prüfung herangezogen werden — so ergibt sich daraus doch schon recht deutlich, daß die Azotobakterprobe mit beträchtlichem Erfolg verwendet werden kann, um sich über die Phosphorsäurebedürftigkeit der Böden zu orientieren. Wir können jedenfalls mittels der Azotobakterprobe allein alle die Böden ausscheiden, welche entschieden phosphorsäurebedürftig sind und diejenigen, welche es keinesfalls sind. Für die übrigen Böden dürfte es sich empfehlen, noch eine der übrigen bekannten Methoden, insbesondere die ausgezeichnete Neubauer-Methode mit heranzuziehen. Im übrigen ist es ja bei diesen Böden doch so, daß eine mäßige Phosphorsäuredüngung für sie zweifellos das Gegebene sein wird.

Die Azotobaktermethode soll keineswegs dazu dienen, die vorzügliche Methode von Prof. Dr. Neubauer auszuschalten, sondern mit ihr zusammen ergänzend wirken, wobei es natürlich freisteht, in besonderen Fällen auch noch die eine oder andere der übrigen Methoden mit zu verwenden. Es besteht Gelegenheit, hier allernächstens eine große Anzahl von Bodenproben (etwa 100) auf ihre Phosphorsäurebedürftigkeit zu prüfen, von denen exakte Ergebnisse von Felddüngungsversuchen vorliegen. Erst dann und wenn auch von anderer Seite eine Überprüfung dieser Azotobaktermethode geschehen konnte, möge ein endgültiges Urteil über die Brauchbarkeit der Azotobaktermethode für diesen Zweck gefällt werden. Nach den bisherigen Befunden läßt sich vermuten, daß sich die Brauchbarkeit der Methode für die Praxis bestätigt.

Dann wäre aber Gelegenheit gegeben, in großem Maßstabe an die Feststellung der Phosphorsäurebedürftigkeit unserer deutschen Böden heranzugehen, da die Azotobaktermethode den großen Vorteil hat, daß sie rasch und bequem durchgeführt werden kann und sich, wenn die entsprechenden Einrichtungen vorhanden sind, ganz besonders zu billigen Massenuntersuchungen eignet. Es ist z. B. keine technische Unmöglichkeit, einige 100 derartige Proben nebeneinander anzusetzen und das Gedeihen der Kulturen die folgenden Tage hindurch zu beobachten.

[A. 168.]

Ist der Nachweis von Blausäure ein Beweis für die Verfälschung von Weindestillaten?

Von Dr. O. REICHARD, Untersuchungsamt Speyer.

(Eingeg. 22./7. 1924.)

Die Beschaffenheit eines Branntweines wird bestimmt:

1. durch die Art des Brenngutes,
2. durch die Führung des Brennprozesses,
3. durch die anschließende Kellerbehandlung.

Wenn im Zusammenwirken dieser drei Faktoren eine wesentliche Änderung nicht eintritt, dann sind die Destillate stets von einem konstanten Grundton, von einem arteigenen Bukett, Geschmack und einer im wesentlichen gleichbleibenden chemischen Zusammensetzung. So besitzen Destillate aus Wein stets einen weinigen Geruch und einen typischen Geschmack, so daß diese beiden Komponenten als besonders charakteristisch gelten, weniger dagegen das chemische Bild, da bei gleichbleibender, qualitativer Zusammensetzung eine Verbindung fehlt, die als ein besonderes Kennzeichen der Echtheit angesehen werden könnte.

Bei Branntweinen aus Steinobst liegen die Verhältnisse insofern anders, als sich hier neben charakteristischen Geruch- und Geschmackstoffen stets eine Verbindung findet, die kennzeichnend und dabei chemisch leicht faßbar ist, nämlich die Blausäure. Da sie hier ihren Ursprung in den Früchten, und zwar in Cyanwasserstoffglykosiden hat, so gilt ihr Nachweis in Verbindung mit anderen Befunden stets als ein Kriterium für ihre Echtheit. Dieses Moment hat jedoch erheblich an Beweiskraft verloren, nachdem heute auch Weindestillate blausäurehaltig sein können. Nicht weil etwa blausäureabgebende Traubensorten bekanntgeworden sind und verwendet werden, sondern weil in die Kellerwirtschaft der Weine ein neues Klärungsmittel Eingang gefunden hat, das unter gewissen Umständen Blausäure abgibt, nämlich das gelbe Blutlaugensalz.

Durch Verordnung vom 8. November 1923¹⁾ ist Kaliumferrocyanid zur Klärung von Wein zugelassen. Es soll zur Beseitigung derjenigen Trübungen dienen, die den „weißen Bruch“ der Weine verursachen. Als solche sind Eisenverbindungen erkannt, deren Entfernung Bedingung für das dauernde Blanksein der Weine ist. Diese gelingt nach einem Verfahren von Dr. Möslinger leicht und sicher durch gelbes Blutlaugensalz; wenn das Salz in äquivalenter Menge dem Weine zugesetzt wird, dann wird fast alles Eisen als unlöslicher, blauer Niederschlag ausgeschieden; gleichzeitig verläßt das Doppelcyanid wieder den Wein als „Blautrub“, als Berlinerblau.

Es ist nun ohne weiteres einleuchtend, daß, wenn durch diese „Blauschöne“ sich Cyanwasserstoffsäure dem Weine mitteilen sollte, auch das hieraus hergestellte Destillat blausäurehaltig werden muß. Glücklicherweise wird jedoch Blausäure nur dann frei, wenn das Schönungsmittel im Überschuß zugesetzt wird; gesetzlich ist ein derartiger Überschuß verboten, denn „der Zusatz muß so bemessen sein, daß im geklärten Wein keine Ferrocyanverbindungen gelöst verbleiben“. Wenn nun auch die Gefahr einer „Überschönung“ weniger für Trinkweine in Betracht kommt, da solche Weine veränderten Geschmack, ungünstiges Aussehen und andere üble Eigenschaften besitzen und deshalb zum direkten Genuß nicht mehr geeignet sind, so gilt sie doch in erhöhtem Maße gerade für Brennweine. Denn als solche werden von jeher namentlich Weine benützt, die krank, verdor-

¹⁾ Reichsgesetzblatt 1923, I, 1084.

ben oder durch Fehler der Behandlung unverkäuflich geworden sind; sie sollen wirtschaftlich verwertet werden. Werden aber solche Weine gebrannt, dann wird das überschüssige Kaliumeisencyanür zersetzt, es wird Blausäure frei, die in das Destillat übertritt.

Daß im Ausland solche eisencyanürhaltigen Weine sich im Handel befinden, beweist die Tatsache, daß sie dort mehrmals angetroffen wurden²⁾).

Da die Blauschöne sehr beliebt ist, wegen vielseitiger Anpreisung als Allheilmittel erscheinen und, wenn nicht ein erfahrener Chemiker zugezogen wird, in zu großer Dosis angewandt werden kann, so wird auch für die Zukunft stets die Möglichkeit bestehen, daß überschönte Weine in Verkehr kommen. Nicht ausgeschlossen sind auch gelegentliche Irrtümer oder Fehler bei der Schönung.

Für die Bildung der Blausäure aus gelbem Blutlaugensalz sind zwei Bedingungen erforderlich, nämlich: 1. Säure oder saure Salze, 2. mittlere bis hohe Temperatur.

Wie in einer Abhandlung im Aprilheft der Zeitschrift für Nahrungs- und Genußmittel³⁾ eingehend bewiesen wird, findet die Zersetzung des Kaliumferrocyanids schon durch reine Lösungen von Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure und Weinstein statt. Dasselbe ist der Fall bei Gegenwart von Wein, da Wein die genannten sauren Verbindungen als Hauptbestandteil der „Gesamtsäure“ enthält. Und die zweite Bedingung, günstige Temperatur, ist beim Brennen ebenfalls erfüllt: die Brennwärme bewegt sich durchschnittlich zwischen 90 und 100°.

Durch Versuche im Laboratorium konnte gezeigt werden, daß beim Brennen von überschönten Weinen ungefähr die Hälfte des im Blutlaugensalz enthaltenen Cyans in das Rohdestillat gelangt. Wenn auch die hier entstehenden Mengen Blausäure gering sind, da das Schönungssalz doch nur in kleinen Dosen angewandt wird, so bedarf doch die Tatsache als solche der Beachtung und des belehrenden Hinweises.

Eine zweite, noch größere Quelle von Blausäure für Destillate stellt der „Blautrub“ dar, das umgesetzte Schönungssalz. Er besteht in der Hauptsache aus Berlinerblau und wird ebenso wie das Kaliumeisencyanür durch oben angeführte Säuren wie auch durch Traubenwein beim Brennen zersetzt. Die im Rohdestillat sich findenden Mengen Cyanwasserstoffsäure sind von der Menge des Berlinerblaus abhängig und recht beachtenswert, wie Brennversuche mit reinem Ferriferrocyanid und mit Blautruben der Praxis gezeigt haben. Das Schönungsverfahren sieht zwar ausdrücklich eine Filtration des Bodensatzes, also restlose Beseitigung der Doppelcyanide vor; aber durch Gesetz ist sie nicht angeordnet, und so werden vielfach die Trube mit anderen Weinrückständen in einem Behälter gesammelt, nach weiterem Absitzenlassen wird die überstehende Flüssigkeit abgezogen, und der verbleibende Bodensatz wandert in die Brennerei. Fälle aus der Praxis bestätigen dieses auf falsche Wirtschaftlichkeit angelegte Verfahren. Die Gefahr, daß sich so erhebliche Mengen von Blausäure in Rohdestillaten finden können, ist um so größer, als das Blutlaugensalz, ursprünglich für große Volumina Wein bestimmt, sich als Blautrub zu Boden setzt, also ein kleines Volumen

einnimmt und später im Sammelgefäß noch mehr konzentriert wird, wenn der überstehende Wein abgezogen wird; außerdem geht mit der Konzentration des Alkohols beim Brennen auch eine solche der flüchtigen Cyanwasserstoffsäure einher.

Auf Grund dieser Untersuchungen steht also fest, daß durch Brennen von Wein mit gelöstem Blutlaugensalz oder von Wein mit nicht beseitigtem Blautrub oder von Blautrub allein Rohdestillate gewonnen werden, die blausäurehaltig sind. In Anbetracht dessen drängte sich der Versuch auf, schon bei Herstellung des Rohbrandes den Blausäuregehalt durch Wegnahme des Vorlaufs oder des Nachlaufs zu vermindern. So wurde im Laboratorium eine fraktionierte Destillation von Wein mit Blutlaugensalz und eine solche mit Blautrub vorgenommen. Dabei stellte sich heraus, daß die Blausäure in das Destillat nicht auf einmal, sondern stufenweise übertritt, daß sie sich durch viele Fraktionen hindurchzieht, zuerst zunehmend und dann abnehmend, daß sie also mit dem Vorlauf oder Nachlauf nicht wesentlich beseitigt werden kann.

Somit darf als erwiesen angesehen werden, daß selbst durch die Maßnahme des „Schneidens“ nicht verhindert werden kann, daß Rohbrände aus Weinen und Weinrückständen mit Teilen der Blauschöne blausäurehaltig werden.

Rohbrände werden, bevor sie in den Handel und zum Genuß gelangen, einer weiteren Verarbeitung unterworfen, sie werden „geläutert“. Der Prozeß besteht in einem nochmaligen Abbrennen, also einer Rektifikation: durch Beseitigung des Nachlaufs werden die unerwünschten Fuselöle entfernt, durch den Vorlauf verschiedene Ester, dabei auch Alkohol und Aromastoffe. Das gewonnene Produkt ist der Feinbrand.

Daß beim Feinbrennen blausäurehaltiger Rohbrände die Blausäure mit dem Vorlauf zum mindesten in erheblichen Anteilen beseitigt werden kann, liegt in der flüchtigen Natur dieser Säure begründet und konnte auch experimentell durch fraktionierte Destillation eines Rohbrandes von bekanntem Blausäuregehalt bewiesen werden. Durch kräftiges „Abschneiden des Kopfes“ kann ein großer Teil der Cyanwasserstoffsäure beseitigt werden; sie ganz aus dem Feinbrand fernzuhalten ist jedoch nicht möglich, da Teile derselben erst mit den späteren Fraktionen übergehen und einem allzu kräftigen Wegnehmen des Vorlaufs Gründe der Wirtschaftlichkeit entgegenstehen. Es ergibt sich somit als zweite Tatsache, daß auch Feinbrände aus Weinen und Weinrückständen blausäurehaltig werden, wenn das Ausgangsmaterial Teile der Blauschöne, sei es überschüssiges Blutlaugensalz, sei es Blautrub, enthält.

Diese Feststellung bringt beachtenswerte Folgerungen mit sich.

Fürs erste erhebt sich die Frage, ob die Blausäure sich in Mengen vorfinden kann, daß sie in normalen Trinkmengen die Gesundheit des Menschen zu gefährden geeignet ist, ob also das Inverkehrbringen eines blausäurehaltigen Weindestillates zu Genußzwecken einen Verstoß gegen das allgemeine Nahrungsmittelgesetz darstellt.

Die Beantwortung ist zunächst ausschließlich von einer quantitativen Bestimmung der Blausäure abhängig und von Fall zu Fall zu entscheiden. Der Umstand, daß Schönungstrube wohl nicht für sich, sondern zugleich mit anderem cyanidfreien Material gebrannt werden, ferner, daß bei der Handhabung des Brennens stets Blausäure-

²⁾ Ph. Malvezin, Blausäurehaltige Weine und ihr Eisengehalt. Ann. chim. anal. appl. 3, 154–55 [1921]. — L. Monnier, Über ein Verfahren zur Behandlung von Weißwein. Ann. chim. anal. appl. 2, 147–48 [1920]. — A. Piédallu, Über die Rolle des Eisens beim blauen Absatz von Wein. C. r. des l'Acad. des sc. 169, 1108–109 [1920].

³⁾ O. Reichard, Blausäurehaltige Weindestillate.

mengen verlorengehen, daß der Feinbrand auf Trinkstärke herabgesetzt, zudem oft noch mit anderen, normalen Destillaten verschnitten, und auf diese Weise auch die Cyanwasserstoffsäure verdünnt wird, lassen allzu große Befürchtungen vorerst unbegründet erscheinen. Über die Ergebnisse einer diesbezüglichen, systematischen Untersuchung von einschlägiger Handelsware soll bei Gelegenheit berichtet werden.

Fürs zweite ist zu berücksichtigen, daß es heute nicht mehr angeht, ein Weindestillat nur wegen nachgewiesener Blausäure als „verfälscht“ erklären zu wollen. An ein unverfälschtes und zur Herstellung von Weinbrand geeignetes Weindestillat ist zunächst die Forderung zu stellen, daß das Ausgangsmaterial „Wein im Sinne des Gesetzes“ ist. Wein in diesem Sinne ist sicher auch der, der zwar vorschriftsmäßig mit Blutlaugensalz geschönt worden, der aber trubhaltig geblieben ist. Er liefert ein blausäurehaltiges Destillat, das als legal zu bezeichnen ist. Wenn dagegen überschönte oder blausäurehaltige Weine, also gesetzwidrige Weine, gebrannt werden, dann dürfen die hieraus gewonnenen Destillate nicht zu Weinbrand, wohl aber als Branntwein zum Verschneiden oder zu industriellen Zwecken verwendet werden. Verwickelt wird die Beurteilung, wenn nur das fertige Destillat vorliegt. Denn dann wird nur schwer die Frage der Herkunft beantwortet werden können, läßt doch die Blausäure im fertigen Destillat für sich allein kaum Rückschlüsse zu, ob sie aus trubhaltigem Wein oder überschöntem Wein oder Blautrub entstanden ist.

Es wäre natürlich verfehlt, ein Weindestillat etwa nur wegen seines Blausäuregehaltes als „mit Steinobstbranntwein verfälscht“ zu erklären. Ein solches Urteil müßte sich auf eine umfassendere Analyse stützen, die namentlich noch den Nachweis von Benzaldehyd und von typischen Riechstoffen zu erbringen hätte. Ersterer ist ein steter Begleiter der Blausäure in Steinobstbranntweinen, wird sich jedoch in vielen Fällen nicht mehr als solcher, sondern als Mandelsäurenitril oder oxydiert als Benzoesäure oder Äthylbenzoat finden. Und letztere werden von einem ätherischen Öl gebildet, das zwar chemisch nicht faßbar ist, aber sich durch den Geruch nach frischem Obst, namentlich nach dem Ausschütteln mit Chloroform, deutlich zu erkennen gibt. Gute Dienste leistet hier auch die fraktionierte Destillation nach M i c k o, die in den beiden ersten Fraktionen von Steinobstbranntwein die eigenartig feine Blume frischen Obstes zu erkennen gibt, während die Bukettstoffe des Weines erst in späteren in Erscheinung treten.

Für die Beurteilung eines Destillates kommt neben der Gesetzmäßigkeit auch die Frage der Qualität in Betracht. Daß dabei das Vorhandensein von Blausäure mitbestimmend ist und die Güte eines Weindestillates ungünstig beeinflußt, liegt schon in der Überlegung begründet, daß Cyanwasserstoffsäure einem echten Weindestillate bisher völlig fehlte, ihm artfremd ist, daß sie nur als Folge einer unzweckmäßigen Verwendung des Blautrubs oder als Folge ungenügender Auswahl der Rohstoffe entstehen kann. Außerdem macht sich die Blausäure, wenn sie auch geschmacklich nicht besonders hervortritt, doch durch den Geruch unliebsam bemerkbar, indem sie die feine Blume des Weines verdeckt und ihr etwas Fremdartiges verleiht. Schließlich ist wohl zu bedenken, daß die Blausäure als giftige Verbindung auch in kleinen Mengen zum mindesten unerwünscht erscheinen muß, in manchen Fällen sogar die Verwendung eines Destillates zu Trinkzwecken ausschließt, wie z. B. bei dem in Apotheken gebräuchlichen Spiritus e Vino.

Um diese unerwünschten Folgen einer unsachgemäßen Handhabung der Blauschöne fernzuhalten, ist

es ein dringendes Gebot, Winzer und Brenner über die Bildungsmöglichkeiten der Blausäure aufzuklären. Es ist dringend zur Pflicht zu machen, im Rahmen des Gesetzes die Blauschönung vorzunehmen und streng nach der Anweisung des Verfahrens den Trub durch Filtrieren restlos zu beseitigen. Dann werden diese unlieben Begleiterscheinungen einer Schönung, die an sich einen entschiedenen Fortschritt in der Behandlung der Weine bedeutet, ausbleiben. [A. 173.]

„Starke“ und „schwache“ Warenzeichen.

Von Rechtsanwalt Dr. WEBER, Wiesdorf-Leverkusen.

(Eingeg. 31./7. 1924.)

In dieser Zeitschrift ist unter dem Titel „Zur Reform des Warenzeichenrechts“ ein Vortrag abgedruckt*), den Patentanwalt Dr. F. W a r s c h a u e r, Berlin, in der Fachgruppe für gewerblichen Rechtsschutz auf der diesjährigen Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Rostock-Warnemünde gehalten hat. Die Ausführungen, die W a r s c h a u e r zu dem „Gilette“-Urteil des Reichsgerichts macht, und die Folgerungen, die er aus den zu diesem Urteil in der Juristischen Wochenschrift gemachten Bemerkungen von R o s e n t h a l, C o h e n und dem Verfasser zieht, bilden die Veranlassung zu nachfolgenden Zeilen.

Die Folgerungen W a r s c h a u e r s gipfeln darin, daß die Aufgabe der vom Reichsgericht gemachten Unterscheidung in „starke“ und „schwache“ Zeichen notwendig zu einem Benutzungszwang für Warenzeichen führen müßte, woraus sich „ganz unmögliche Rechtslagen“ ergeben würden. Diese Ansicht dürfte fehlgehen. Zunächst sind nach konstanter Rechtsprechung des Reichsgerichts Vorrats- und Defensivzeichen im allgemeinen den benutzten Zeichen gleichgestellt. Es ist also gleichgültig, ob das Zeichen benutzt wird oder nicht: Die von W a r s c h a u e r aufgeworfene Frage, ob der Inhaber eines jüngeren, aber vielbenutzten Zeichens das ältere, aber wenig benutzte Recht unterdrücken kann, ist nach Obigem überflüssig. Gewiß erscheint es geboten, daß ein Unterschied in der Beurteilung der Verwechslungsfähigkeit von Warenzeichen gemacht wird, je nachdem es sich um allgemein bekannte Warenzeichen handelt, oder um solche, die nur wenig benutzt sind und sich infolgedessen als Kennzeichen der Ware eines bestimmten Geschäftsbetriebes nicht durchgesetzt haben. Und diese Prüfung ist nicht nur, wie W a r s c h a u e r es will, gegenüber älteren Warenzeichen durchzuführen, dahingehend, ob mit Rücksicht auf ältere Zeichen — gleichgültig, ob sie benutzt werden oder nicht — das angemeldete Zeichen als ein „starkes“ oder nur als „schwaches“ zu bewerten ist, sondern vor allen Dingen gegenüber dem jüngeren Zeichen, das als ein Eingriff in das ältere Zeichenrecht angesehen wird. Hierbei ist davon auszugehen, daß der formale Warenzeichenschutz nur ein Ausschnitt aus dem Wettbewerbsrecht ist¹⁾. Es ist also zu untersuchen, welche Stellung das ältere Zeichen im Verkehr hat und ob auf Grund der Ähnlichkeit des jüngeren Warenzeichens mit dem älteren Verwechslungsgefahr besteht.

Die Frage, ob sich ein Warenzeichen im Verkehr durchgesetzt hat, spielt schon für die Eintragung eines Warenzeichens eine Rolle. Allerdings hat es langwierige und schwere Kämpfe erfordert, um das Reichspatentamt zur Anerkennung dieses Prinzips zu bringen,

*) Z. ang. Ch. 37, 473 [1924].

¹⁾ Vgl. K l o e p p e l, Juristische Wochenschrift 1921, 1535; R o s e n t h a l, Kommentar zum Wettbewerb, Vorwort zur 5. Aufl.