

In neuerer Zeit hat sich die grösste Aufmerksamkeit dem Chlorsilber zugewandt, weil es mittelst desselben möglich ist, photographisch die natürlichen Farben wiederzugeben. Es gilt dies namentlich vom violetten Chlorsilber, welches man als eine niedere Chlorstufe dem weissen Chlorsilber gegenüber annimmt. Die Herstellung der lichtempfindlichen farbengebenden Fläche von Chlorsilber auf Silberplatten oder Papier gestattet genaue Beobachtungen über den Vorgang der Farbenbildung schwierig, weil die wirkende Schicht immer an eine nicht indifferente Unterlage gebunden ist. Nach meinem Umwandlungsverfahren erhalte ich sehr leicht farbengebende Chlorsilberschichten, die aus weiter Nichts als Chlorsilber bestehen, auf Collodium oder auf Glas. Wie oben zuerst zur Herstellung metallischer Silberbilder angegeben, erzeuge ich durch allgemeine Belichtung eine ganz gleichmässige Fläche von feinzerteiltem Silber auf der Glasplatte; ich wandle nun entweder dieses direct in Chlorsilber um, es dabei auf der Collodiumschicht lassend, oder ich entferne durch Glühen zuvörderst das Collodium und behandle das auf dem Glase jetzt direct befindliche Silber.

Als Umwandlungsmittel des Silbers in Chlorsilber benutze ich eine Mischung von verdünnter übermangansaurer Natronlösung mit Salzsäure.

### 13) C. Scheibler, Vorläufige Mittheilung über die Metapectinsäure aus Zuckerrüben.

Seit längerer Zeit mit dem Studium der organischen Körper, welche neben dem Zucker im Saft der Runkelrüben enthalten sind, beschäftigt, habe ich auch die Untersuchung einiger der Klasse der sog. Pectinkörper angehörenden Stoffe unternommen, hauptsächlich um das Verhalten sowie den störenden Einfluss, den sie bei der Zuckerfabrikation ausüben, näher kennen zu lernen. Da diese Untersuchungen vornehmlich praktische Endziele verfolgen sollten, so hatte ich dieselben zunächst auf solche Pectinkörper gerichtet, welche, wenn einmal in den Zuckersäften enthalten, durch die bisherigen Hilfsmittel der Zuckerfabrikation aus denselben nicht mehr zu entfernen sind, die also namentlich durch Aetzkalk bei der sog. Scheidung nicht als Kalksalze gefällt werden. Hieher gehört nun besonders die Säure, welche zuerst von Fremy\*) beschrieben und Cellulosesäure (Acide cellulique) genannt, dann aber später als Metapectinsäure erkannt wurde. Ich verfuhr, um diese Säure zu erhalten, ähnlich wie Fremy, doch so, dafs

\*) Compt. rend. XLVIII, 202 und XLIX, 561; auch Chem. Centralbl. 1850, S. 4.

ich das Mark (Rübenpresslinge oder Diffusions-Schnittlinge) mit Kalkmilch auf dem Wasserbade erhitzte, das gebildete Kalksalz, ohne vorgängige Abscheidung mittelst Alkohol, sofort durch kohlenaures Ammoniak, statt durch Oxalsäure zerlegte und die ammoniakalisch gemachte Lösung dann mit basisch essigsaurem Blei fällte etc. und die mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure durch Behandeln mit kalkfreier Thierkohle von geringen Mengen Farbstoff befreite.

Die von Fremy angegebenen Eigenschaften der Metapectinsäure kann ich bestätigen, bis auf die Angabe, daß das neutrale oder basisch essigsaure Blei in den Lösungen der metapectinsauren Alkalien Niederschläge erzeuge, welche nach meinen Versuchen in neutralen Lösungen nicht erfolgen, sondern erst auf Zusatz von Ammoniak. Außerdem kann ich folgende neue Eigenschaften angeben, welche namentlich für die Praxis der Zuckerfabrikation von großem Interesse sein dürften.

Die Metapectinsäure besitzt, trotzdem sie eine starke Säure ist, keinen sauern, sondern nur einen faden Geschmack, wie der einer Gummilösung ist; sie krystallisirt nicht, zeigt bei stärkerer Concentration eine klebrige schleimige Beschaffenheit und trocknet schliesslich zu einer farblosen zersprungenen Masse ein. Sie besitzt in ihren Lösungen ein specifisches Gewicht, welches nahezu gleich ist dem specifischen Gewichte von Zuckersäften desselben Procentgehalts, so daß wesentliche Fehler in der aräometrischen Bestimmung der Trockensubstanz von Zuckersäften, welche man aus den für Zucker berechneten Tabellen ableitet, durch die Anwesenheit von Metapectinsäure nicht bedingt werden.

Eine hervorragende und praktisch sehr wichtige Eigenschaft der Metapectinsäure ist ihr Vermögen, die Ebene des polarisirten Lichtes stark zu drehen. Dies Drehungsvermögen ist stärker als das des Rohrzuckers, nur in entgegengesetzter Richtung und zwar dreht 1 Theil Metapectinsäure so stark nach links, daß dadurch  $1\frac{1}{3}$  Theile des rechtsdrehenden Rohrzuckers optisch neutralisirt werden. Das Drehungsvermögen der Säure bleibt unverändert, wenn man die Lösung derselben mit Alkalien oder alkalischen Erden neutral oder alkalisch macht, es ändert sich jedoch, sobald man sie mit starken organischen oder Mineralsäuren einige Zeit erhitzt; es nimmt alsdann schnell ab, erreicht Null und geht in Rechtsdrehung über, die ihr Maximum erreicht hat, wenn die Drehungsgröße nach rechts der ursprünglichen Linksdrehung nahezu gleich ist. Gleichzeitig mit dieser Umkehrung des Drehungsvermögens bei der Einwirkung von Säuren auf die Metapectinsäure hat dieselbe eine völlige Umwandlung erlitten, denn während die ursprüngliche Säure auf alkalische weinsaure (Fehling'sche) Kupferlösung ohne nennenswerthe Einwirkung ist, scheidet sie nach der Behandlung mit Säuren erhebliche Quantitäten von Kupferoxydul

damit aus. Man findet bei näherer Untersuchung, daß sie eine Spaltung in eine rechtsdrehende Zuckerart und eine andere organische Säure (die von Bleisalzen gefällt wird) erfahren hat, wonach die Metapectinsäure also der Klasse der Glycoside angehört. Der durch Spaltung entstandene rechtsdrehende Zucker (Pectinzucker) krystallisirt in schönen langen zerbrechlichen Prismen und ist nicht mit Traubenzucker identisch. Man gewinnt und trennt denselben von der gleichzeitig entstehenden neuen Säure in folgender Weise: Die durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade mit verdünnter Schwefelsäure behandelte Lösung der Metapectinsäure wird mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, der schwefelsaure Baryt abfiltrirt und das Filtrat zu einem dünnen Syrup verdampft. Versetzt man diesen mit dem doppelten bis dreifachen Volum 90 proc. Alkohol, so fällt das Barytsalz der durch Spaltung entstandenen Säure als flockiger Niederschlag aus, während der Zucker gelöst bleibt, der dann nach Entfernung des Alkohols durch Destillation und Eindampfen der Lösung zum Syrup nach kurzem Stehen bald krystallisirt. Ich bin mit der näheren Untersuchung dieses Zuckers, sowie der neben demselben entstehenden Säure beschäftigt, und indem ich mir weitere Mittheilungen vorbehalte, will ich schließlicly nur kurz einige aus vorstehenden Thatsachen sich ergebende Folgerungen andeuten.

Man vermuthet seit lange, daß die optische Bestimmung des Zuckers in Rübensäften unter Umständen mit Fehlerquellen behaftet ist, und Bodenbender\*) hat in neuerer Zeit auf die bemerkenswerthe Erscheinung aufmerksam gemacht, daß der im Laufe des Winterbetriebes einer Zuckerfabrik aus den optischen Bestimmungen sich ergebende Zuckerverlust, den direkt ermittelten anfangs um 0,4 bis 0,7 Procent vom Gewicht der verarbeiteten Rüben überstieg, sich dann verringerte, und daß in der letzten Winterhälfte dann der entgegengesetzte Fall eintrat, indem 0,3 bis 0,6 Procent Zuckerüberschufs sich ergaben. Diese Erscheinung findet ihre ungezwungene Erklärung, wenn man annimmt, daß mit dem Lagern der in Mieten aufbewahrten Rüben die anfangs unlösliche Pectose des Rübenzellgewebes in lösliche linksdrehende Metapectinsäure sich umändert, die dann mit in den Saft übergeht und die Zuckerbestimmung zu klein ausfallen läßt.

Man weiß ferner, daß die Säfte der durch längere Aufbewahrung veränderten, sog. „alterirten“, Rüben Kupferlösung zu reduciren vermögen, was gesunde Säfte frischer Rüben nicht thun. Es hat sich hierbei wahrscheinlich ein Theil der erzeugten Metapectinsäure unter Bildung des vorhin erwähnten Zuckers gespalten.

Es ist ferner bekannt, daß die optische Zuckerbestimmung unter Anwendung der Inversionsmethode bei Rübensäften und Syrupen völlig

\*) Zeitschrift des Vereines für Rübenzucker-Industrie. Bd. XVII, S. 482.

unbrauchbare, mitunter sogar durchaus confuse Resultate ergibt, was nunmehr erklärlich ist, denn bei Anwesenheit von Metapectinsäure setzt sich die Rechtsdrehung vor der Inversion zusammen aus dem im Ueberschusse vorhandenen rechtsdrehenden Rohrzucker und der linksdrehenden Metapectinsäure, nach der Inversion aber ist die Gröfse der Linksdrehung gleich der Differenz der Drehungen des linksdrehenden Invertzuckers und des durch Spaltung entstandenen Pectinzuckers. Hiermit in vollkommenster Uebereinstimmung stehen die in jüngster Zeit von Landolt\*) gemachten Erfahrungen über die Inversionsmethode, dafs in den Syrupen und Melassen der Rübenzuckerfabriken das Vorkommen solcher Stoffe, welche zunächst Linksdrehung und nach der Inversion wahrscheinlich Rechtsdrehung zeigen, mit Nothwendigkeit anzunehmen sei. Auch mufs in solchen Fällen die Zuckerbestimmung mittelst Kupferlösung zu hohe Zahlen liefern, da nicht allein der aus dem Rohrzucker entstandene Invertzucker, sondern auch der durch Spaltung erzeugte Pectinzucker an der Ausscheidung von Kupferoxydul Theil nimmt, was denn auch die Landolt'schen Bestimmungen ebenfalls ergeben haben.

Die Entstehungsweise der Metapectinsäure läfst die Wichtigkeit erkennen, dafs der in den Zuckerfabriken zur Verarbeitung kommende Saft möglichst frei von Rübenzellfasern (Pülpe) sei, denn diese würden bei dem Aufkochen des Saftes mit Kalk (bei der sog. Scheidung) Veranlassung geben zur Bildung löslicher metapectinsaurer Kalkerde, die nicht mehr aus den Säften zu entfernen ist. Dies zu vermeiden oder auf ein Minimum zu verringern, wird der Technik nicht schwer werden, und die in neuerer Zeit in Aufnahme gekommene Saftgewinnung mittelst Osmose (Diffusions-Verfahren) zeichnet sich vor andern Methoden dadurch aus, dafs sie die letztgedachte Bildung von Metapectinsäure völlig ausschliesst, diese Säure also nur in Folge der Verarbeitung alterirter Rüben in Diffusionssäften auftreten kann.

Ich habe bisher vergeblich nach einem Verfahren oder einem Reagens gesucht, um die Metapectinsäure in den Produkten der Rübenzuckerfabrikation direkt nachzuweisen, kann dagegen aber ein Merkmal angeben, aus welchem sich mit ziemlicher Sicherheit auf die Anwesenheit von Metapectinsäure-Salzen schliessen läfst. Bekannt ist, dafs die verschiedenen Produkte der Zuckerfabriken sich bisweilen durchaus nicht mittelst basisch essigsaurer Bleilösung klären lassen, wie es als vorgängige Operation bei der optischen Zuckerbestimmung erforderlich ist. Dies hat wahrscheinlich seinen Grund in der Anwesenheit metapectinsaurer Salze, denn als ich wiederholt die Lösungen von Füllmassen und Rübenrohrzucker, die sich vortrefflich klären und in we-

---

\*) Verhandlungen des Vereines zur Beförderung des Gewerbeleißes in Preussen. Jahrg. 1867, S. 108.

nigen Minuten vom Bleiniederschlage abfiltriren ließen, absichtlich mit einer nur geringen Menge Metapectinsäure versetzte, war die Klärung nicht mehr möglich; der vom Niederschlage ablaufende Saft war trübe opalisirend, und es dauerte Stunden, bevor einige Cub.-Cent. Saft durchfiltrirten, ganz so wie dies zum Verdrufs des Experimentirenden in der Praxis oft genug vorkommt.

Die Thatsache, daß die Metapectinsäure zu den Glycosiden zählt, dürfte Aufschluß geben über die Natur und Constitution der bisher mit so geringen Erfolgen studirten Pectinkörper überhaupt, sowie auch in pflanzenphysiologischer Beziehung Beachtung verdienen, da wir wissen, daß mit dem Auftreten des Zuckers in reifenden Früchten die Pectinkörper ihrer Menge nach abnehmen, daß also wahrscheinlich dieselben als die Muttersubstanzen, aus welchen der Zucker hervorgeht, angesehen werden müssen. Diese und ähnliche wichtige Fragen hoffe ich bald auf Grund weiterer bereits in Angriff genommener Versuche eingehend erörtern und mit den analytischen Daten belegen zu können.

#### 14. Hermann Vogel: Ueber ein neues Mittel zur Bestimmung der chemischen Lichtstärke.

Behufs der Bestimmung der chemischen Lichtstärke bedienen sich Bunsen und Roscoe eines gesilberten weißen Papiers, welches sie mit Hilfe eines Pendelapparates dem Lichte exponiren. Das Papier bräunt sich durch die Wirkung des Lichtes, und aus der Zeit, welche nöthig ist, eine bestimmte Färbung hervorzubringen, bestimmen sie die chemische Lichtstärke.

Dieses sogenannte Pendel-Photometer ist zu metereologischen Observationen ganz vortrefflich brauchbar, weniger jedoch zu photographischen Arbeiten, welche, wie der Papierpositivproceß eine längere Belichtungszeit in Anspruch nehmen, innerhalb welcher die chemische Lichtstärke sich oft wesentlich ändert, so daß die anfänglich gemachte Messung derselben nicht für die Bestimmung der Belichtungsdauer maßgebend ist.

Außerdem ist die leichte Veränderlichkeit des gesilberten Papiers (dasselbe muß alle 24 Stunden frisch bereitet werden) ein Uebelstand.

Diese Umstände veranlaßten mich zur Construction eines anderen Photometers, welches zunächst für photographische Zwecke bestimmt ist, jedoch auch zu wissenschaftlichen Beobachtungen geeignet sein dürfte.

Dieses Instrument besteht im Wesentlichen 1) aus einer halbdurchsichtigen Papier-Skala, deren Durchsichtigkeit von einem Ende nach dem andern hin gradweise abnimmt, eine Skala, die leicht gleichmäßsig geliefert werden kann und 2) aus einem licht-