

Die fast immer auftretenden Differenzen von 0.1—0.3 pCt. bei der Analyse ein und desselben Fettes, lassen sich wegen der Leichtigkeit, mit welcher die Fettsäuren sich während des Trocknens oxydiren, nicht vermeiden. Uebrigens ist eine absolut genaue Bestimmung der wasserunlöslichen Fettsäuren auch nicht Zweck der Methode; die Methode bezweckt nur die Constatirung der Reinheit oder Verfälschung einer Waare.

Als Resultat des Vorstehenden glaubt der Verfasser betrachten zu dürfen, dass

1) eine Unterscheidung echter von gefälschter Butter nach der Hehner'schen Methode ausführbar, dass jedoch

2) eine Butter erst dann als verfälscht zu betrachten ist, wenn ihr Gehalt an in Wasser unlöslichen Fettsäuren einen solchen von 90 pCt. überschreitet.

535. Leo Liebermann: Bemerkungen über die Abhandlung des Hrn. C. Kosmann: Études sur la glycérine, la cellulose et la gomme. Transformation de la glycérine en glucose¹⁾.

(Eingegangen am 7. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Seit langer Zeit habe ich mich fruchtlos bemüht, Glycerin in Zucker überzuführen. Um so mehr überraschte mich daher die Mittheilung Kosmann's, dem dies mit den einfachsten Mitteln gelungen sein sollte. Die Wichtigkeit des Gegenstandes erfordert es, dass diese offenbar auf Irrthümern beruhende Angabe sofort berichtigt werde.

Zu diesem Zwecke will ich die bezüglichen Experimente Kosmann's der Reihe nach durchgehen.

1) Kosmann brachte Schweinefett in Wasser, stellte Eisenblechstücke hinein und erwärmte das Ganze auf 60—70°. Nach 15 Tagen wurde das Wasser von den Fettsubstanzen durch Filtration getrennt. Dieses wässrige Filtrat reducirte nun alkalische Kupferlösung, woraus Kosmann den Schluss zieht, dass sich aus dem Glycerin der mittlerweile zersetzten Fette, Glycose gebildet habe.

Nun ist es klar, dass die vorhandenen freien Fettsäuren etwas metallisches Eisen lösen werden und dass mithin die Flüssigkeit Eisenoxydulsalze enthalten wird. Es ist aber schon lange bekannt, dass Eisenoxydulsalze Kupferoxyd reduciren. Dies geschieht meistens schon in der Kälte, wovon man sich bei dem hierzu sehr geeigneten schwefelsauren Eisenoxydulammoniak leicht überzeugen kann.

Kosmann's reducirende Substanz war daher in diesem Falle wahrscheinlich ein Eisenoxydulsalz und keine Glycose.

¹⁾ Bulletin de la Soc. chimique. Paris, t. XXVIII, p. 246.

2) Kosmann stellte 4 Stücke Eisenblech in eine Lösung von reinem (?) Glycerin und überliess sie der Einwirkung von Luft und Licht. Nach 3 Tagen war ein Theil des Glycerins in Glycose verwandelt. Nach 12 Tagen wurde vom ausgeschiedenen Eisenoxydhydrat abfiltrirt, das Filtrat verdunstet und der syrupöse Rückstand erwies sich als ein Gemisch von Glycerin und $\frac{1}{10}$ Glycose, welche letztere mit Fehling'sche Lösung bestimmt wurde.

Bei diesem Experiment stellt sich die Sache nun so:

Während der langen Versuchsdauer hatte das metallische Eisen unter Einwirkung der Luft, der Feuchtigkeit, der Kohlensäure und des Ammoniaks, genügend Gelegenheit zu rosten. Dieser Rost besteht bekanntlich aus Eisenoxyoxydulhydrat und -carbonat mit etwas Ammoniak. Man kann sich nun leicht überzeugen, dass auch schon wässriges Glycerin Eisenoxyd- und Eisenoxydulhydrat in nicht unerheblicher Menge zu lösen vermag, wenn man eine glycerinbaltige, wässrige Lösung eines schon oxydhaltigen Eisenvitriols mit einem Alkali fällt, abfiltrirt und das Filtrat auf Eisen untersucht.

Der Kupferoxyd reducirende, syrupöse Rückstand Kosmann's war daher wahrscheinlich Glycerin, welches Eisenoxydul enthielt.

3) Eine wässrige Glycerinlösung wurde mit etwas übermangansaurem Kali versetzt. Nach 5 Minuten setzte sich schwarzes Manganoxyd ab und die Flüssigkeit enthielt nun viel Glycose. Die Bildung von Glycose geschieht nur in der Kälte. Kosmann wollte die Reaction durch Kochen beschleunigen, erhielt aber dann keinen Zucker mehr, sondern nur höhere Oxydationsprodukte des Glycerins (Ameisensäure).

Die reducirende Substanz ist nun auch hier nicht Glycose, sondern eine niedere Oxydationsstufe des Mangans, die Kupferoxyd gleichfalls zu oxydiren vermag. Entfernt man nämlich aus der Flüssigkeit sämmtliches Mangan auf irgend eine Weise, so reducirt sie nicht mehr. Darum konnte auch Kosmann nach dem Aufkochen keine Glycose nachweisen. Er hatte das Glycerin vollständig oxydirt und alles Mangan als schwarzes Oxyd abgeschieden. Man kann sich übrigens leicht überzeugen, dass z. B. schwefelsaures Mangan Fehling'sche Lösung ebenso energisch reducirt wie Zucker.

Beim Wiederholen des Kosmann'schen Versuch's fiel mir übrigens sofort auf, dass die energisch reducirende Lösung kein Drehungsvermögen für polarisirtes Licht besass.

4) Glycerin wurde mit einer Lösung von zweifach chromsaurem Kali versetzt und dann Schwefelsäure zugegeben. Die Flüssigkeit wurde mit kohlenisaurem Natron neutralisirt; sie liess Chromoxyd fallen. Nach dem Verdunsten und Ausziehen mit Alkohol erhält man in Alkohol lösliche Glycose.

Nun will ich vor allem bemerken, das Chromoxyd ebenfalls die Fähigkeit besitzt Fehling'sche Lösung zu reduciren. Eine Lösung von Chromalaun z. B. zeigt dies recht prompt, wenn auch nicht so stark wie Traubenzucker. Weiter ist zu erwähnen, dass Chromoxydhydrat, ähnlich wie Eisenoxydulhydrat, in Glycerin ziemlich löslich ist.

Nun haben beim Experiment Kosmann's wahrscheinlich beide Fälle concurrirt, denn er sagt nicht, dass er alles Chrom ausgefällt hat, sondern nur dass die Flüssigkeit neutralisirt wurde. Der Verdunstungsrückstand war also höchst wahrscheinlich Glycerin, welches Chromoxyd enthielt (denn Glycerin lässt sich doch nicht einfach verdunsten) und beide gingen dann in Alkohol über.

Ich möchte nun noch wenig Gewicht darauf legen, dass Kosmann am Schluss seiner Mittheilung über Glycerin kurz angiebt, seine aus Glycerin erhaltene Zuckerarten seien mit Hülfe von Hefe gähungsfähig. Ich glaube, es dürfte hier eine Verwechslung mit dem nicht getrennten Glycerin vorliegen, welches, nach Redtenbacher, bei Behandlung mit Hefe unter Entwicklung von Gasblasen, Metaretsäure liefert.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, dass das Verhalten der niederen Oxydationsstufen der Metalle gegen alkalische Kupferlösung, bei Untersuchung des Harns auf Zucker, zur Vorsicht mahnt, weil namentlich Eisensalze in der Medicin vielfach Verwendung finden.

Innsbruck, med.-chem. Laboratorium.

536. J. Barsylowsky: Ueber das Metaazotoluol.

(Eingegangen am 7. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Schon seit langer Zeit sind alle drei nach der Theorie Kekulé's möglichen Nitrotoluole bekannt. Die diesen letzteren entsprechenden Azoverbindungen wurden nur aus Ortho- und Paranitrotoluol erhalten.

Orthoazotoluol (schmilzt bei 137°) haben zuerst Jaworsky¹⁾ und Werigo²⁾ durch Behandlung einer Mischung von Ortho- und Paranitrotoluol mit Natriumamalgam dargestellt. Später wurde dasselbe Azotoluol von Petriew³⁾ durch Einwirkung von Natriumamalgam auf reines Orthoazotoluol bereitet.

Paraazotoluol (schmilzt bei 144°) wurde von Meims⁴⁾ und

1) Bull. de l'Acad. de St. Petersburg. T. VIII, S. 170.

2) Ib. S. 310.

3) Zeitschrift für Chemie, N. F. VI, 264; diese Berichte VI, 557.

4) Diese Berichte III, 550.