

Ich stellte mir die Aufgabe verschiedene stickstoffhaltige Nahrungs- und Futtermittel (Hühnereiweiss, Weissbrod, Schwarzbrod, Futterrübe, Wiesenheu, Lupine, Malzkeime u. s. w.) nach den von Stutzer angegebenen Methoden zu untersuchen und kann die Brauchbarkeit dieser Methoden vollständig bestätigen. Besonders interessante Ergebnisse meiner Untersuchungen waren die, dass gewisse Substanzen thierischen Ursprungs, wie getrocknetes Blut und der sogenannte Fischguano neben den Eiweissstoffen ebenfalls unverdauliche Stickstoffverbindungen enthalten. Indem ich auf demnächst in den „landwirtschaftlichen Versuchsstationen“ erscheinende ausführliche Mittheilungen verweise, möchte ich nur noch kurz ein Verfahren angeben, nachdem ein sehr wirksames, monatelang ganz unverändert bleibendes Kupferoxydhydrat hergestellt werden kann.

100 g Kupfersulfat werden in 5 L Wasser gelöst und 2,5 ccm Glycerin gewöhnlicher Concentration zugesetzt. Hierauf fällt man die Lösung mit einer genügenden Menge Natronlauge, welche man vorher auf 1.5 L verdünnt hat. Die Flüssigkeit muss hierauf alkalisch reagiren. Der Niederschlag wird auf ein Filter gebracht, man lässt abtropfen und verreibt dann das Kupferoxydhydrat in einer Schale mit Wasser welches auf 1 L 5 ccm Glycerin enthält, giebt mehr Wasser zu und entfernt, wonöthig durch wiederholtes Filtriren oder Dekantiren die letzten Spuren des Alkalis. Der zuletzt wieder auf ein Filter gebrachte Niederschlag wird endlich mit wenig Wasser, dem man 10 pCt. Glycerin zugesetzt hat, verrieben und in gut verschlossene Flaschen gebracht. Will man beim Gebrauch das Glycerin, welches übrigens nach den bisherigen Beobachtungen bei der Fällung der Proteinstoffe keineswegs störend wirkt, entfernen, so kann dies leicht geschehen, indem man eine grössere Menge Wasser zugiesst, damit aufschüttelt, absetzen lässt und die überstehende Flüssigkeit dekantirt. Das nicht verbrauchte Kupferoxydhydrat wird dann wieder bis zur nächsten Verwendung mit einer entsprechenden Menge Glycerin versetzt.

**444. Edmund O. v. Lippmann: Ueber die Inversion des Rohrzuckers durch Kohlensäure, und einige Eigenschaften des Invertzuckers.**

(Eingegangen am 21. August; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Versuche über die Vorgänge bei der Scheidung und Saturation des Rübensaftes im Fabrikbetriebe machten es mir wünschenswerth, die Einwirkung von Kohlensäure auf Zucker zu untersuchen, umso mehr als meines Wissens hierüber noch keine Experimente bekannt geworden sind. In der mir zugänglichen Literatur fand ich diesbezüglich nur

zwei sehr kurze Notizen; in der einen giebt Malaguti an, dass Zuckerlösungen in Berührung mit Kohlensäure keine Veränderung erleiden; in der zweiten bemerkt Lund, dass Zuckerlösungen beim Erwärmen in einer Atmosphäre von Kohlensäure sehr langsam invertirt werden. Genauere Details über die Versuchsbedingungen sind nicht angegeben.

Der Zucker, welcher zu den Versuchen diente, wurde durch wiederholtes Fällen einer Raffinadelösung mit starkem Alkohol dargestellt; er hinterliess beim Verbrennen keine wägbare Asche, und übte keinerlei reducirende Wirkung aus; eine Normallösung desselben zeigte am Polarisations-Apparat  $100^{\circ}$ . Zunächst wurde solcher Zucker gepulvert und bei  $100^{\circ}$  bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, in passenden Apparaten mit chemisch reiner, getrockneter Kohlensäure in Berührung gebracht; wie zu erwarten war, fand keinerlei Einwirkung statt, auch als die Kölbchen 6 Monate aufbewahrt wurden.

Ganz anders gestaltet sich die Reaction bei Gegenwart von Wasser. Reines Wasser wurde stark aufgeköcht, in einem verschlossenen Kolben vollkommen wieder abgekühlt und bei Zimmertemperatur ( $17^{\circ}$ ) mit reiner Kohlensäure gesättigt; hierauf wurde darin die berechnete, zur Hervorbringung einer Drehung von  $+100^{\circ}$  nöthige Menge Zucker aufgelöst. Es empfiehlt sich, grössere Stückchen Zucker einzulegen und deren Lösung durch vorsichtiges Umschwenken zu beschleunigen, da beim Einbringen von Zuckerpulver sich Gasbläschen zeigen, und ein Theil der absorbirten Kohlensäure wieder entweicht; die Polarisation der Flüssigkeit wurde controllirt, sobald aller Zucker völlig gelöst war, und stimmte mit der erwarteten genau überein. Schon nach kurzer Zeit aber war beim Eröffnen eines der Kölbchen (welche durch Quecksilberverschluss von der Atmosphäre abgeschnitten waren) eine Verminderung der Drehung zu bemerken; in den nächsten Wochen fiel die Polarisation stetig, obwohl nicht im graden Verhältniss zur Zeit, und hatte nach etwa 100 Tagen  $0^{\circ}$  erreicht. Im folgenden Zeitabschnitt nahm die Linksdrehung langsam zu, und als das letzte Kölbchen nach 150 Tagen geöffnet wurde, zeigte die darin enthaltene Lösung eine Rotation von  $-44.2^{\circ}$ . Vor der Polarisation wurde jedesmal die absorbirte Kohlensäure ausgetrieben, was durch längeres Stehen des mit einem Baumwollpfropf verschlossenen Gefässes in einem warmen Raume, oder besser durch Einleiten eines trockenen Luftstromes geschehen kann. Es braucht nicht erwähnt zu werden, dass auch alle Reactionen der Lösung vollkommen mit denen des reinen Invertzuckers übereinstimmten.

Die invertirende Kraft der Kohlensäure kann durch Anwendung starken Druckes oder erhöhter Temperatur bedeutend gesteigert werden; Zuckerpulver wurde in dünnwandige Glaskügelchen eingeschmolzen und diese in leere Sodawasserflaschen, sogenannte Syphons gebracht,

welche sodann in bekannter Weise mit Wasser und chemisch reiner Kohlensäure gefüllt und verschlossen wurden. Durch starkes Schütteln gelingt es leicht, die Kügelchen zu zerbrechen; der Zucker löst sich auf und ist in der Kälte binnen 2—3 Wochen, oft sogar in noch kürzerer Zeit total invertirt. Erwärmt man aber eine solche Flasche  $\frac{3}{4}$ —1 Stunde auf  $100^{\circ}$ , so tritt schon in dieser Zeit vollständige Inversion ein. Wurde das Wasser nicht unter Druck mit Kohlensäure gesättigt, so ist hierzu eine viel längere Zeitdauer erforderlich; noch langsamer und unvollständiger erfolgt die Inversion, wenn eine Zuckermenge, sei es bei höheren oder niedrigeren Temperaturen, nur mit einer Atmosphäre von Kohlensäure in Berührung steht, wie dies auch Lund in seinem oben erwähnten Versuche fand.

Die angeführten Versuche zeigen, dass unter blosser Benutzung von Kohlensäure sich mit Leichtigkeit reine Lösungen von Invertzucker gewinnen lassen; diese Methode besitzt vor der sonst gebräuchlichen den Vorzug, dass sie die Inversion bewirkt, ohne die Mithülfe einer löslichen Säure, die später wieder entfernt werden muss, zu beanspruchen und nöthigenfalls auch ohne eine Steigerung der Temperatur zu fordern<sup>1)</sup>.

Im Besitze dieser reinen Lösungen lag es nahe, einige Eigenschaften des Invertzuckers, über die verschiedene streitige Angaben vorliegen, von Neuem zu untersuchen.

Für die Grösse der Drehung, die eine  $+ 100^{\circ}$  polarisirende Rohrzuckerlösung nach völliger Inversion zeigt, fand Biot  $- 38^{\circ}$ , Maumené  $- 42^{\circ}$ , Tuschmid bei  $0^{\circ}$  C.  $- 44.16^{\circ}$ , Casamajor bei  $0^{\circ}$  C.  $- 44^{\circ}$ . Biot schrieb der Natur der invertirenden Säure einen Einfluss zu, weil er bei Anwendung von Salzsäure  $- 38^{\circ}$ , von Schwefelsäure  $- 39.8^{\circ}$ , von Salpetersäure  $- 38.7^{\circ}$  fand; Dubrunfaut gab an, man müsse zur Neutralisirung der Säure Soda anwenden, weil bei Gebrauch von Magnesium- oder Calciumsalzen die Drehung zu gering befunden werde, und Casamajor hat dies erst jüngst bestätigt. Bei Anwendung einer auf kaltem Wege durch Kohlensäure invertirten,  $+ 100^{\circ}$  drehenden Zuckerlösung wurde die Polarisation bei  $0^{\circ}$  C. in Versuchen  $- 44.2$ ,  $- 44.2$ ,  $- 44.15$ ,  $- 44.2$ , also im Mittel  $- 44.19$  beobachtet; diese Zahl ist frei von den durch die oben erwähnten Einflüsse sonst verursachten Differenzen. Erwärmt man eine Invertzuckerlösung, so sinkt, wie bekannt, die Linksdrehung; bei  $87.8^{\circ}$  wurde dieselbe Null, während Ricketts dies bei  $91.7$ , Dubrunfaut bei  $90^{\circ}$ , Casamajor bei  $88^{\circ}$ , Tuschmid bei  $87.3^{\circ}$  C. beobachtete.

<sup>1)</sup> Nachdem diese Arbeit bereits erschienen war (in der österreichischen Zeitschrift für Zuckerindustrie, Märzheft 1880), theilte mir Hr. Dr. Scheibler privatim mit, dass er schon vor Jahren zu denselben Resultaten gelangt sei und dieselben auf einer Generalversammlung des deutschen Vereins erwähnt habe; doch wurden damals die Verhandlungen noch nicht stenographirt, und gingen daher nicht in die Zeitschriften über.

Bei weiterem Erhitzen tritt Rechtsdrehung auf, die sehr rasch zunimmt, und bei 100° C. scheint eine der Rotation bei 0° C. entgegengesetzte von + 44° erreicht zu sein, wie dies auch bereits Matejczek in seiner ausführlichen Arbeit über die optischen Constanten einiger Zuckerarten angiebt. Es sind aber die Beobachtungen bei so hohen Temperaturen, in Folge von Schichtenbildung im Polarisationsrohr, sehr erschwert, so dass genaue und verlässliche Zahlen kaum zu erzielen sind.

Als spezifische Drehung des Invertzuckers in wässriger Lösung,  $c = 17.21$ ,  $t = 0^\circ \text{ C.}$ , fand Tuchschnid  $-27.9^\circ$ , und gab die Formel  $[\alpha]_t = -(27.9 - 0.32 t)$  an, aus der sich die spezifische Drehung für jede Temperatur  $t$  berechnen lässt. An einer, wie oben, durch Kohlensäure invertirten Lösung wurden bei derselben Concentration folgende Werthe gefunden:

Temperatur:							
0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70° 80°
$\alpha_t$ beobachtet:							
-27.9,	-24.5,	-21.4,	-18.0,	-15.2,	-12.0,	-8.5,	-5.8, -2.0,
$\alpha_t$ nach Tuchschnid's Formel berechnet:							
-27.9,	-24.7,	-21.5,	-18.3,	-15.1,	-11.9,	-8.7,	-5.5, -2.3.

Bei 20° C. hebt ein Theil Invertzucker die Drehung von 0.32 Theilen Rohrzucker auf; Meissl fand 0.34.

Was die Zusammensetzung des Invertzuckers betrifft, so ist bekannlich Maumené in einer langen Reihe von Arbeiten der Dubrunfaut'schen Ansicht entgegen getreten und behauptet, der Invertzucker enthalte neben Glycose und Levulose noch eine dritte Zuckerart, die Inaktose, und zwar in zwei Modifikationen, deren eine Kupferlösung reducirt, die andere nicht; auch soll die Drehung der nach Dubrunfaut's Vorschrift gewonnenen Glycose und Levulose keine constante sein und beim Traubenzucker schon unterhalb 100° ganz verschwinden. Es ist mir ebenso wenig wie vielen Anderen gelungen, selbst bei genauer Befolgung der Angaben Maumené's, dieselben Resultate zu erhalten. Das Ergebniss bei der Zerlegung des Invertzuckers war immer nur Glycose und Levulose mit allen ihren charakteristischen Eigenschaften; eine Abnahme der Rotation von Glycoselösungen konnte beim Erwärmen nicht beobachtet werden, vielmehr erwies sich die Drehung von 0—100° C. als constant. Maumené's Resultate scheinen nur erklärlich, wenn man annimmt, dass unter seinen speciellen Versuchsbedingungen die Nebenreaktionen bei der Einwirkung des Kalkes auf den Invertzucker in starkem Masse hervorgetreten seien; solche sind z. B. die Entstehung des schon von Pélilot beobachteten, unlöslichen Glycosates,  $2 \text{ C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 3 \text{ CaO} + 2 \text{ H}_2\text{O}$ , welches im Licht unbeständig ist und sich rasch dunkel

färbt, ferner die Bildung der von Woussen und später von Pellet entdeckten, löslichen Kalkverbindung, welche durch Kohlensäure nicht zersetzbar ist u. s. w. Die Temperatur von  $+ 16^{\circ}$  C., bei der Maumené wiederholt gearbeitet zu haben angeht, mag dies begünstigt haben. Jedenfalls sind seine Resultate merkwürdig genug, um neuerliche, gründliche Untersuchungen zu verdienen, da immerhin ein einziger gelungener Versuch schwerer ins Gewicht fällt, als ganze Reihen negativer Ergebnisse.

#### 445. Edmund O. v. Lippmann: Ueber ein Vorkommen von Sacharin im osmosirten Zucker.

(Eingegangen am 21. August; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In mehreren deutschen und österreichischen Zuckerfabriken war mir im Laufe der letzten Jahre mitgetheilt worden, dass sich zuweilen in den durch das Osmoseverfahren aus Melassen erhaltenen Produkten der Zucker in einer anderen, als der gewöhnlichen Krystallform vorfinde; da nun von einer Dimorphie der Saccharose nichts bekannt ist, so erschien diese Thatsache sehr auffällig, und ich war daher bestrebt, mir Proben derartiger Zucker zu verschaffen. Erst in jüngster Zeit gelang es mir aber, von befreundeter Seite ein solches Muster zu erhalten; in der That enthielt dasselbe einzelne Krystalle, die schon durch ihren äusseren Habitus leicht von den Zuckerkrystallen zu unterscheiden waren, und es gelang durch Auslesen derselben eine zur Untersuchung genügende Menge zu isoliren.

Wenige Versuche mit dieser Substanz mussten genügen, um zu zeigen, dass kein Rohrzucker, sondern ein anderer, nur mit diesem verunreinigter Körper vorlag; er erwies sich nämlich in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, die Lösungen besaßen ein höheres Drehungsvermögen als Zuckerlösungen gleicher Concentration, hatten dagegen einen nur wenig süßen Geschmack. Diese Eigenschaften erweckten in mir die Vermuthung, jenen interessanten, zuckerartigen Körper vor mir zu haben, mit dem Péligot jüngst die Wissenschaft bereichert hat: das Sacharin. Da ein Probeversuch zeigte, dass die Hauptmasse der Krystalle von concentrirter, kalter Salpetersäure nicht angegriffen wurde, was jene Ansicht bestärkte, so wurde der ganze Rest der Substanz nach Péligot's Vorschrift mit coucentrirter Salpetersäure behandelt, wodurch der Zucker und alle anderen Verunreinigungen zerstört werden, während das Sacharin intakt bleibt, und aus der Lauge leicht gewonnen werden kann.

Die mehrmals umkrystallisirte Substanz bildete durchsichtige, sehr schön ausgebildete Prismen, besass keinerlei süßen Geschmack, und