

84. F. Evers: Ueber Verbindungen von Zuckerarten mit Eisen.

(Eingegangen am 15. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Aehnliche zuckerarme Eisensaccharate, wie sie E. Schmidt (Archiv der Pharmacie 1888, S. 137 u. f.) beschrieben hat, jedoch von annähernd constantem Eisengehalte und völlig frei von Alkali, erhält man nach folgendem Verfahren. Eine Lösung von 120 g Rohrzucker in 1 kg Eisensesquichloridlösung (spec. Gewicht 1.280) und 2 kg destillirten Wassers wird auf einmal unter schnellem Umrühren in gekühlte $7\frac{1}{2}$ procentige Natronlauge (im geringen Ueberschuss) gegossen, die Mischung, noch bevor sich der gebildete Niederschlag wieder lösen kann, mit einer grösseren Menge destillirten Wassers verdünnt und der Niederschlag sofort (am besten mittels einer Filtrirpresse) gesammelt und mit Wasser, in welchem man anfangs 1 pro mille Rohrzucker gelöst hat, ausgewaschen, bis derselbe völlig frei von Alkali ist. Der bei gelinder Temperatur getrocknete Niederschlag ist ein krystallinisches, rothbraunes Pulver, welches beim Erhitzen auf dem Platinblech kohlenstoffhaltiges Eisenoxyd als schwarze glänzende Masse zurücklässt. Eisenbestimmungen zweier in obiger Weise hergestellter, lufttrockener Niederschläge ergaben 48.99 und 47.93 pCt. Eisen. Wird der Niederschlag mit etwas Aetzkalk und Wasser einige Zeit gelinde erwärmt, der Kalk durch Einleiten von Kohlensäure gefällt, das Filtrat mit etwas verdünnter Schwefelsäure, darauf mit Fehling'scher Lösung erhitzt, so wird letztere reducirt. Es muss also, da der Niederschlag an Wasser selbst beim Kochen keinen Zucker abgibt, der letztere mit dem Eisenoxydhydrat chemisch verbunden sein. Das zuckerarme Eisensaccharat löst sich in mässig concentrirter Zuckerlösung beim längeren Erhitzen und unter häufiger Erneuerung des verdampfenden Wassers zu etwa 95 pCt. auf. Der Rückstand ist zuckerfreies Eisenhydroxyd. Durch Eintrocknen an der Luft vermindert sich die Löslichkeit des zuckerarmen Eisensaccharats, indem gleichzeitig eine allmähliche Abspaltung von Zucker stattfindet. Wenn man die mit zuckerarmem Eisensaccharat gesättigte Zuckerlösung filtrirt und eindampft, so erhält man das lösliche Eisensaccharat als eine braune, amorphe, hygroskopische Masse, welche beim Aufbewahren ihre Löslichkeit nicht verliert, in 90procentigem Alkohol beim Anreiben sich leicht löst, mit Ferrocyankalium und Schwefelammonium eine grüne, nach dem Erhitzen mit etwas Salpetersäure mit Rhodankalium eine rothe Färbung giebt. Das vorliegende lösliche und alkalifreie Eisensaccharat unterscheidet sich von dem alkalihaltigen dadurch, dass es mit Natriumacetat keinen Niederschlag von Eisenhydroxyd giebt. So verhält sich auch das nach dem von J. Athenstaedt in D. R.-P.-Schrift No. 52082 veröffentlichten Ver-

fahren hergestellte alkalifreie Eisensaccharat. Wie bei diesem erhält man auch bei dem vorliegenden löslichen Saccharat mit salzsäurehaltiger Chlornatrium- und Peptonlösung, sowie durch Trennung des grössten Theiles des Zuckers im Dialysator keine Fällung, wenn man eine wässrige Lösung von etwa 0.2 pCt. Eisengehalt anwendet. Unter gleichen Bedingungen giebt aber auch, entgegen anderen Angaben, das alkalihaltige Saccharat mit salzsäurehaltiger Chlornatrium- und Peptonlösung keine Fällung von Eisenhydroxyd.

Eisenmaltosat.

Das maltosearme, in Wasser unlösliche Eisenmaltosat erhält man in derselben Weise, wie das entsprechende Saccharat, und zwar frei von maltosefreiem Eisenhydroxyd (49.01 pCt. Eisen, 4.64 pCt. Maltose). Bei 90° nicht übersteigender Temperatur löst es sich in Maltose völlig und klar auf. Ueber 90° tritt unter Caramelbildung Zersetzung ein, weshalb man das Eindampfen im Vacuum bei möglichst niedriger Temperatur vornehmen muss. Das oben beschriebene Verfahren ist für die Darstellung von Eisenmaltosat insofern von Werth, weil die Anwendung von Alkali beim Erwärmen eine Veränderung der Maltose hervorruft. Da die maltosearme Verbindung leicht ohne Beimischung von maltosefreiem Eisenhydroxyd erhalten werden konnte, so wurden 22.85 g derselben (2 Mol.) in 34.94 g krystallisirter Maltose (1 Mol. abzüglich 4.64 pCt.) unter Zusatz von Wasser gelöst und die Lösung im Vacuum bis zum constanten Gewicht eingedampft. Der beim Erkalten erstarrende, braune, amorphe, äusserst hygroskopische Rückstand enthielt 31.88 pCt. Eisen. Dieser Eisengehalt stimmt annähernd für die Formel $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_2\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (berechnet 32.09 pCt. Eisen). Wie sich andere Zuckerarten bei Anwendung des oben angegebenen Verfahrens verhalten, möchte ich weiteren Untersuchungen vorbehalten. Jedenfalls muss es als feststehend betrachtet werden, dass die Löslichkeit gewisser Eisenhydroxyde in Zuckerlösungen nicht von der Gegenwart eines Alkalis abhängig ist.

Düsseldorf, den 14. Februar 1894.