

Formeln. Warum brachte Fiehe zu unserer Widerlegung kein Beispiel, dem er dunkelgefärbte, innerhalb der Haenle'schen Tannenhoniggrenze polarisierende Honige zugrunde legte? Warum kein Beispiel zur Rehabilitierung der Saccharose-Formel an der Hand eines rechtsdrehenden Honigs? Die Fälschung eines Honigs mit „Hattsheimer Fruchtzucker“, die wir zur Kritik der Formeln heranzogen, übergeht Fiehe mit den Worten¹⁾, daß sie „ganz verschieden von einer Fälschung mit Saccharose sei und gar nichts mit der Formel zu tun“ hätte. Verwundert fragen wir uns, wie dann Haenle²⁾ in seiner „Chemie des Honigs“ über Verfälschungsprodukte, namentlich den „Hattsheimer Fruchtzucker“, berichten konnte, „daß er nur zu $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ invertiert und somit rechtsdrehend ist, sich also wie Rohrzucker verhält“ und einen Nachweis desselben mit Hilfe seiner Methode für möglich hält! Ja, Fiehe widerspricht sich in seiner Entgegnung selbst, da er eingangs seiner Arbeit berichtet³⁾, daß der Honig $A_4 + 7^\circ$ Soleil-Dubosq gedreht hätte, welcher Drehungsgrad einem Gehalt von rund 17% Saccharose entspräche, woraus sich auf eine Verfälschung von „annähernd gleichen Teilen Fruchtzuckersirup und linksdrehendem Blütenhonig“ schließen ließe.

Diese Ausführungen mögen einen neuen Beweis dafür bieten, welcher schwankende Boden dem Haenle'schen System der Honiganalyse zugrunde liegt. Wir überlassen es dem Urteile der Fachgenossen, die Frage zu entscheiden, ob ein solches Verfahren derartige Resultate liefert, daß sie als einwandfreies Beweismittel gelten können oder nicht!

¹⁾ l. c. S. 303. — ²⁾ l. c. S. 56. — ³⁾ l. c. S. 299.

Referate.

Allgemeine analytische Methoden und Apparate.

Hermann Großmann: Über die Bedeutung von Bleisalzen für die polarimetrische Untersuchung des Harns und der Gewebesäfte. (Biochem. Zeitschr. 1906, 1, 339—353). — Von verschiedenen Seiten ist darauf aufmerksam gemacht, daß die Anwesenheit bestimmter, optisch aktiver Verbindungen im Harn eine Bestimmung der d-Glykose auf polarimetrischem Wege völlig illusorisch machen kann. Eine andere Fehlerquelle kann durch Zusatz von Bleiacetat entstehen, wenn alkalische Reaktion vorhanden ist, da einmal die schon durch Spuren von Alkali hervorgerufene Zersetzung des Zuckers noch durch das alkalisch reagierende Bleiacetat begünstigt wird, andererseits bei Ausfällung der Phosphate etc. durch Blei Zucker mit niedergerissen werden kann, und endlich eine lösliche Bleialkalizuckerbindung entstehen kann, die ganz andere Rotationswerte zeigt, als die Zuckerart selbst. Verf. untersuchte den Einfluß des Bleiacetats auf Glykose, Fruktose, Galaktose, Laktose, Maltose, ferner auf Natrium- β -oxybutyrat, auf urochloralsaures Natrium und auf α -Methylglykosid in der Weise, daß er zu einer bestimmten Menge der Lösung der optisch aktiven Substanz eine bekannte Menge Bleiacetat in steigenden Mengen und eine geringe Menge freier Natronlauge zufügte und jedesmal das Drehungsvermögen, eventuell nach Beseitigung der Multirotation, mit einem Landolt-Lippich'schen Polarisationsapparat von Schmidt und Haensch bestimmte. Das Ergebnis der Versuche war, daß alkalische Bleilösung auf das Drehungsvermögen von Zuckern verschiedener Natur stark einwirkt, wobei sowohl Erhöhung wie Umkehrung beobachtet wird, während β -Oxybuttersäure verhältnismäßig schwach, Milchsäure, gepaarte Glykuronsäuren und Glykoside fast gar nicht beeinflußt werden. Für die praktische Analyse des Harns und der Körpersäfte auf polarimetrischem Wege ergibt sich demnach die Vorschrift, unter keinen Umständen alkalisch reagierende Flüssigkeiten mit Bleiacetat oder gar Bleiessig zu klären, sondern mindestens Essigsäure bei zur deutlich sauren Reaktion zuzufügen.

J. Tullmans.

H. Großmann: Die Einwirkung alkalischer Kupferlösungen auf das Drehungsvermögen der Zucker, höherer Alkohole und Oxy-säuren. (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1906, **43**, 1024—1035.) — Der Einfluß alkalischer Kupferlösungen auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Hydroxyl- und Amidverbindungen ist, wie aus den vom Verf. beschriebenen Versuchen hervorgeht, außerordentlich groß, und zwar treten sowohl einseitige Drehungssteigerungen als auch Drehungsumkehrungen ein. Das Verhalten ist vorläufig an Glykose, Fruktose, Saccharose, Mannit, Rhamnose, Isosaccharin, Weinsäure, Chinasäure und Asparagin studiert. Die Fähigkeit des Kupfers, auf die Drehung stark einzuwirken, beruht wohl auf seiner Neigung zur Bildung komplexer Verbindungen von hohem Drehungsvermögen. An Stelle von Kupfer vermag auch das Chrom gefärbte Komplexe von hohem Drehungsvermögen zu bilden.

G. Sonntag.

F. Bates und J. C. Blake: Der Einfluß des basischen Bleiacetats auf das Drehungsvermögen des Rohrzuckers in wässriger Lösung. (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1907, **44**, 314—323; auch Journ. Amer. Chem. Soc. 1907, **29**, 286—293.) — Verff. haben den Einfluß des basischen Bleiacetats mit möglicher Genauigkeit untersucht. Als Polarisationsapparat wurde ein Saccharimeter mit doppelter Quarzkeil-Kompensation benutzt; Skalen und Nonien waren aus Glas, das Licht wurde direkt übertragen und nicht reflektiert, Hundertstel eines Ventzke-Grades konnten mit Leichtigkeit interpoliert werden. Statt des polarisierenden Nikols wurde ein Lippich'sches Halbschatten-System angebracht. Das Licht wurde durch eine 1,5 cm dicke Schicht einer 6%-igen Kaliumbichromatlösung geleitet; als Lichtquelle diente eine elektrische Lampe. Mittels des Instrumentes konnte alsdann ein Drehungsunterschied von $0,02^{\circ}$ V mit Sicherheit festgestellt werden. Die im übrigen mit allen Vorsichtsmaßregeln und Berücksichtigung der Temperaturkorrekturen gewonnenen Ergebnisse sind in einer Tabelle wiedergegeben und durch eine Kurve dargestellt worden. Es zeigt sich, daß Bleiessig (Spez. Gew. 1,25 bei 15°) in Mengen von 0,5—5,0 ccm zunächst eine Abnahme der Polarisation herbeiführte und zwar beträgt die Verminderung bei 0,5—2,0 ccm im Mittel $0,09$ — $0,13^{\circ}$ V. sinkt bei Zusatz von 2,5—5,0 ccm auf $0,06$ — $0,03^{\circ}$ V. für die Normallösung und ist bei etwa 6 ccm = Null. Weiterer Zusatz von Bleiessig bis zu 63 ccm verursachte eine allmähliche Zunahme der Polarisation bis zu $0,95^{\circ}$ V. Dieser Einfluß des Bleiessigs auf die Polarisation der Saccharose scheint der Bildung eines löslichen Bleisaccharates zuzuschreiben zu sein, dessen spezifische Drehung von der der Saccharose abweicht.

G. Sonntag.

H. Pellet: Die reduzierenden Substanzen und ihre Bestimmung. (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1906, **43**, 1012—1022.) — Verf. gibt der Violette'schen Lösung den Vorzug vor der ursprünglichen Fehling'schen; sie wird für die titrimetrische Bestimmung des Zuckers auf eine Invertzuckerlösung von bekanntem Gehalt eingestellt. Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Zuckers in gefärbten Lösungen schlägt Verf. vor, die Reduktion nicht durch Kochen, sondern durch Erwärmen auf 85 — 88° im Wasserbade auszuführen. Die Vorteile sind leichte Ausführung mehrerer Bestimmungen zu gleicher Zeit, gleichmäßige Erwärmung, Verminderung des Einflusses sekundärer Produkte, auch des Rohrzuckers, auf die Kupferlösung; die Erwärmung reicht zur Reduktion völlig aus. Das Kupferoxydul wird auf Papierfilter gesammelt und im Muffelofen verascht. Für die durch das Papier festgehaltenen Salze wird ein Betrag abgezogen (2—5 mg), der durch Filtration einer gleichen Menge verdünnter Kupferlösung durch ein Filter, Auswaschen und Veraschen ermittelt wird. Ein von Dormael (Ann. Pharm. 1905) vorgeschlagenes Verfahren, das blaue Kupferhydroxyd aus dem Filter mittels verdünnter (1%-iger) Seignettesalzlösung herauszulösen, ist nicht anwendbar, da gleichzeitig Kupfer und Tartrate zurück-

gehalten werden. — Die von Herzfeld aufgeworfene Frage, ob die Inversion nach Clerget wirklich den krystallisierbaren Zucker in einem Produkt, das zugleich verschiedene reduzierende Stoffe enthält, ergibt, beantwortet Verf. auf Grund seiner Untersuchungen dahin, daß die Inversion nach Clerget die einzige Methode bleibt, die anzuwenden ist zur Bestimmung des krystallisierbaren Zuckers in allen Produkten der Rohrzuckerproduktion ebenso wie für alle Rübenzuckerfabrikate. — Die in den Rohrzucker- und Rübenzuckerfabrikaten enthaltenen reduzierenden Substanzen sind identisch. In gewissen Melassen sind Stoffe enthalten, die beim Kochen mit Fehling'scher Lösung auf diese einwirken, also einen Fehler bewirken, der bei Anwendung des vorgeschlagenen Verfahrens nicht vorkommen kann. Da Bleiacetat Fruktose fällt, darf es zur Klärung von Lösungen, die reduzierende Stoffe enthalten, nicht verwendet werden.

G. Sonntag.

E. Voisenet: Über ein neues Verfahren zum Nachweis von Methylalkohol. (Bull. Soc. Chim. Paris 1906, [3], **35**, 748—760.) — Das Verfahren beruht auf der vom Verf. (Z. 1907, **13**, 298) beschriebenen Reaktion des Formaldehyds mit nitrithaltiger Salz- oder Schwefelsäure und einer Eiweißsubstanz. Bei der Oxydation mittels Kaliumbichromat und Schwefelsäure liefert Äthylalkohol: Acetaldehyd, Äthylal, Essigsäure, Äthylacetat; Methylalkohol dagegen hauptsächlich Methylal und Kohlensäure, aber nicht freien Formaldehyd. Von den Oxydationsprodukten eines Gemisches von Methyl- und Äthylalkohol destilliert zuerst Acetaldehyd über, dann folgen die Acetate des Formaldehyds, Methylal und zuletzt das Äthylal. Nitrithaltige Salzsäure gibt bei Gegenwart von Eiweiß mit Spuren dieser Produkte folgende Reaktionen: Mit Acetaldehyd oder Äthylal Gelbfärbung, mit Methylal oder Methylendiäthylal dieselbe Violettfärbung wie mit Formaldehyd. Zum Nachweis von Methylalkohol im Äthylalkohol benutzt man daher nur die mittlere, von Acetaldehyd freie Fraktion der Destillation mit Chromsäuregemisch. Zu der auf 50 ccm verdünnten, 10 ccm absolutem Alkohol entsprechenden Probe setzt man 5 g gepulvertes Kaliumbichromat und 30 ccm 20^o/o-ige Schwefelsäure, schüttelt bis zur Lösung und läßt noch eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Dann wird aus einem 125 ccm fassenden Kolben mit kurzem Halse destilliert, so daß innerhalb einer Stunde 30 ccm übergehen, in denen der gesamte Acetaldehyd enthalten ist. Die folgenden 20 ccm Destillat werden in nachstehender Weise auf Methylal geprüft: 4 ccm werden mit 1 ccm Eiweißlösung (erhalten durch Schlagen des Weißen eines Eies mit $\frac{1}{5}$ seines Volumens an Wasser) und 15 ccm nitrithaltiger Salzsäure (200 ccm Salzsäure mit 0,1 ccm 3,6^o/o-iger Kaliumnitritlösung) versetzt, geschüttelt bis das koagulierte Eiweiß gelöst ist und im Wasserbade auf 50^o erwärmt. Wenn Methylal vorhanden ist, die Probe also Methylalkohol enthielt, entsteht eine Violettfärbung, die bei einem Gehalt von 2^o/o sofort stark auftritt, bei geringem Gehalt (0,1^o/o) innerhalb 10 Minuten und schwächer sich einstellt. Zum Vergleich, namentlich bei sehr geringem Gehalt an Methylalkohol muß ein blinder Versuch angestellt werden. — Die Reaktion läßt sich auch zu einem kolorimetrischen Bestimmungsverfahren benutzen. Von den übrigen Aldehyden geben nur die Oxyaldehyde (Aldehydphenole) ähnliche Färbungen, die aber gegen Reduktionsmittel beständig sind, während die durch Formaldehyd bewirkte Violettfärbung durch reduzierende Mittel zerstört wird.

G. Sonntag.

G. B. van Kampen: Die Methode von Woy zur Bestimmung von Phosphorsäure. (Chem. Weekbl. 1906, **3**, 576—579.) — Vom Verf. wurden einige Phosphorsäurebestimmungen vorgenommen nach der amtlichen Molybdänmethode der holländischen Versuchsstationen und nach der Methode von Woy. Bei der Analyse von 6 Proben Thomasphosphatmehl und einer Lösung von Monokaliumphosphat (KH_2PO_4) zeigte sich eine gute Übereinstimmung zwischen den beiden Verfahren. Die Ausführung bietet keine besonderen Schwierigkeiten. Die Behauptung Christensen's,

daß die Phosphorsäurebestimmungen zu niedrig ausfallen, wenn das Glühen des Niederschlages nicht lange fortgesetzt wird, wurde nicht bestätigt. Zu Massenanalysen ist nach Verf. die Methode von Woy weniger geeignet, weil die Filtration und das Auswaschen des Niederschlages zu viel Zeit in Anspruch nehmen. *J. J. van Eck.*

H. Großmann und L. Wieneke: Über den Einfluß der Temperatur und der Konzentration auf das spezifische Drehungsvermögen optisch aktiver Körper. I. (Zeitschr. physikal. Chem. 1906, **54**, 385—427; Chem. Zentralbl. 1906, I, 653—655.)

L. C. Janssens: Destillation des Glycerins für die Analyse. (Seifensiederztg. 1906, **33**, 286; Chem. Zentralbl. 1906, II, 273.)

Zucker, Zuckerwaren und künstliche Süßstoffe.

C. Neuberg: Zur Kenntnis der Raffinose. (Biochem. Zeitschr. 1907, **3**, 519—534.) — Die Spaltung der Raffinose bei der Hydrolyse in d-Glykose, d-Fruktose und d-Galaktose vollzieht sich, wie bisher bekannt, in zwei deutlich getrennten Phasen: von dem Trisaccharid wird zunächst allein die Fruktose losgelöst, es entsteht ein neues Disaccharid, die Melibiose, die sich als ein Isomeres des Milchzuckers erwiesen hat. In welcher Weise die Bindung zwischen Fruktose und Melibiose stattfindet, war unentschieden und es war daher für deren Beurteilung wertvoll, die Spaltung der Raffinose so zu leiten, daß die Fruktose mit einem der beiden anderen Monosaccharide vereinigt als Disaccharid zurückbleibt. Sowohl durch chemische Agentien wie durch Fermente oder lebende Organismen ist bisher nur die bekannte Hydrolyse erzielt, bei gemäßigter, kurz dauernder Einwirkung zunächst Bildung von Fruktose und Melibiose, bei stärkerer Einwirkung weiterer Zerfall der Melibiose in Galaktose und Glykose. Verf. hat im Emulsin das geeignete Agens gefunden, das die Raffinose derart zerlegt, daß d-Galaktose und ein nicht reduzierendes Saccharid entsteht, das Fruktose enthält und das als Saccharose erkannt werden konnte. Durch diese Spaltung der Raffinose in Saccharose und d-Galaktose ist das Vorhandensein eines Saccharosekomplexes bewiesen. Die Raffinose kann als β -Galaktosid des Rohrzuckers oder auch als Fruktosid der Melibiose bezeichnet werden. Zum ersten Male ist die Saccharose als Spaltungsprodukt einer natürlich vorkommenden höheren Zuckerart erhalten worden. Die Umwandlung der Raffinose ist somit auch von pflanzenphysiologischem Interesse und eine Synthese der Raffinose erscheint aussichtsvoll. Ferner ist sie vom technischen Gesichtspunkt aus wichtig: Durch Behandlung mit Emulsin läßt sich die Raffinose der Melasse in Rohrzucker überführen. In der Praxis könnte man rohe, fein zerkleinerte Mandeln anwenden und so durch das Emulsinverfahren die durch ungewöhnliche Vorgänge in der Rübe verursachten Verluste an Süßkraft durch Rückverwandlung der Raffinose in Rohrzucker wieder einbringen. Ein anderes, wie Emulsin wirkendes Ferment konnte nicht sicher nachgewiesen werden.

G. Sonntag.

Carl Neuberg und Fritz Marx: Der Nachweis kleiner Mengen von Raffinose. (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1907, **44**, 453—456.) — Die Spaltbarkeit der Raffinose durch Emulsin (vergl. das vorstehende Referat) läßt sich zu einem Nachweisverfahren für Raffinose benutzen in allen den Fällen, in denen Raffinose neben nichtreduzierenden Zuckerarten vorhanden ist, namentlich also für den praktisch wichtigsten Fall des Nachweises von Raffinose in Rohrzucker. Saccharose ist gegen Emulsin völlig beständig; das Auftreten einer Reduktion nach der Behandlung eines Rohrzucker-Raffinosegemisches mit Emulsin, die auf der Abspaltung von Galaktose beruht, zeigt daher mit großer Schärfe die Raffinose an. Die Emulsinwirkung auf Raffinose tritt auch bei Gegenwart eines sehr großen Überschusses von Saccharose ein. Digeriert man 1 ccm einer wässrigen Lösung, die 10 g Saccharose und 0,1 g Raffinose in 100 ccm Wasser enthält, mit einer Messerspitze Emulsin unter