

Zum achtzigsten Geburtstag von Carl Engler.

Am 5. Januar feierte unser Ehrenmitglied Wirklicher Geheimer Rat Prof. Dr. Carl Engler, der Nestor der Technischen Hochschule in Karlsruhe, seinen achtzigsten Geburtstag. Alle, die den Jubilar persönlich kennen, werden an diesem Tage seiner mit herzlichen Wünschen gedenken. Alle seine Schüler besonders werden sich gerne der schönen Stunden erinnern, da sie dem Jubilar zu Füßen gesessen und seinen Vorträgen gelauscht haben, in denen er sie in die chemische Wissenschaft einzuführen suchte. Wie klar und einleuchtend waren seine Darlegungen, wie brachte er Licht und Ordnung in verworrene Vorstellungen. Wie schön nuteten uns die Worte des allverehrten Lehrers an, der uns den Weg in neues, fruchtbares Land zeigte. Wie führte er uns sicher und zielbewußt bei unseren Arbeiten im chemischen Laboratorium, in denen wir Vertrautheit gewinnen sollten mit dem Stoff, aus dem die Natur ihre Gebilde aufbaut. Aber das war nicht das letzte Ziel. Tatsachen erforschen, die Wahrheit erkennen und die gewonnene Erkenntnis benutzen, um den Stoff zu meistern, das war die Aufgabe, die er uns wies. So forschte er selbst und so gab er uns ein leuchtendes Beispiel.

Und noch in anderem war er uns Vorbild. Vom frühen Morgen bis in die Nacht hinein war seine Zeit der Arbeit, dem Studium, der Forschung gewidmet. Und diese Arbeitslust, gepaart mit gewaltigem Wissen und mit reger Phantasie, gab ihm und gibt ihm noch heute die Fähigkeit, das täglich sich mehrende Wissensgebiet zu beherrschen und in ihm Führer zu sein. Und reich sind die Erfolge, auf die er zurückblicken kann. Mehr als 100 Veröffentlichungen über Forschungsergebnisse geben Zeugnis von der geistigen Pionierarbeit, die er geleistet hat. Seine Doktorarbeit „Über die Einwirkung von Brom auf einige Nitrile“ leitet eine Reihe organisch-chemischer Arbeiten ein, aus denen nur die erste Synthese des Indigos besonders hervorgehoben sei. Es folgten Studien über das Ozon, dann solche über die Grundsubstanzen der Alkaloide, deren Synthese erstrebt wurde. An die Studien über das Ozon knüpfen die Untersuchungen an, die zur Begründung der Theorie der Autoxydation unternommen wurden. Es folgten Arbeiten über die Erscheinungen der Radioaktivität, die zur Untersuchung zahlreicher Heilquellen mit dem von ihm gemeinsam mit Siveking konstruierten Kontaktoskop führten. Es ist unmöglich, hier alle die Arbeitsgebiete zu nennen, auf denen der Jubilar die Wissenschaft durch seine Forschungen bereichert hat. Aber sein Lieblingsgebiet, das er ein ganzes Menschenalter hindurch eifrig gepflegt hat, und mit dem sein Name unlösbar verknüpft ist, soll doch besonders hervorgehoben werden: Das Erdöl. Grundlegend sind seine Forschungen über die Entstehung des Erdöls, umfassend die über seine Eigenschaften. Und was er im Laboratorium erforscht, was er erkannt und erdacht, was er auf seinen Reisen in den Erdölgebieten gesehen und erfahren hat, ist niedergelegt in dem fünfbandigen Standardwerk „Das Erdöl“, das er gemeinsam mit Höfer herausgegeben hat und das sein Lebenswerk krönen soll.

Was Engler der Karlsruher Technischen Hochschule gewesen ist, das hat sie in der Ehrung zum Ausdruck bringen wollen, die sie ihm kürzlich durch Verleihung des neugeschaffenen Ehrentitels eines Ehrenbürgers der Technischen Hochschule zuteil werden ließ. Aber weit über den Rahmen der Karlsruher Hochschule hinaus geht Englers Bedeutung für die Entwicklung und die Stellung der Technischen Hochschulen in ganz Deutschland. Daß um die Jahrhundertwende den Technischen Hochschulen das Promotionsrecht verliehen wurde, ist nicht zum kleinsten Teile Englers Verdienst.

Aber nicht nur in seinem Beruf als Lehrer und Forscher hat er dem Vaterlande gedient, er hat ihm geholfen in guten und schlimmen Tagen. Vier Jahre war er Mitglied des Reichstages, vierzehn Jahre lang gehörte er der Ersten Kammer der Badischen Landstände an. Und als der Krieg ausbrach, stellte er sein Wissen und Können dem Vaterlande restlos zur Verfügung. Mit dem Feuereifer eines jugendlichen Mannes und mit der Energie, die ein hervorragender Charakterzug seiner Persönlichkeit ist, nahm der damals Zweundsiebzighährige die Aufgaben in Angriff, für mangelnde Rohstoffe der deutschen Kriegswirtschaft Ersatz zu schaffen. Und er hatte Erfolg. Mit seinen Mitarbeitern und Kollegen hat er die Kriegsschmieröle geschaffen, hat Mittel gefunden zum Ersatz des Leinöls und des Harzes, hat wertvolle Ratschläge gegeben zur Bezwingung der Not, die von allen Seiten an die Pforten des Vaterlandes anklopfte.

Das Vaterland brach zusammen, aber aufrecht stehen die Männer, die in der Zeit der Not geholfen haben mit all ihren Kräften. So auch Engler, unser Jubilar.

Wohl hat er sich zurückgezogen aus dem Getriebe der Welt. Aber nicht will er ruhen. Rastlos arbeitet er weiter an Problemen der Erdölforschung, mit unbezwingbarer Energie und regem Geist. Wir aber stehen bewundernd vor diesem Manne, den wir verehren, und zu seinem achtzigsten Wiegenfeste vereinigen wir uns in herzlichen Glück- und Segenswünschen.

Verein deutscher Chemiker e. V.

Über die Entstehung von Dextrinen bei der Inversion der Saccharose.

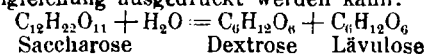
Von Dr. G. BRUHNS, Charlottenburg.

(Eingeg. 28./11. 1921.)

I. Die Kunsthonigindustrie im Kriege.

Unter dem Einfluß von Säuren geht der gewöhnliche Rohr- oder Rübenzucker, die Saccharose, bekanntlich in ein Gemisch von Dextrose und Lävulose über, welches man als „Invertzucker“ bezeichnet, weil die Rechtsdrehung der Saccharose dabei umgekehrt, nämlich in Linksdrehung verwandelt wird. Die spezifische Drehung der Auflösung des reinen Rohrzuckers in Wasser beträgt $[\alpha]_{20}^D = +66,67^\circ$, diejenige der Dextrose $+52,5^\circ$, der Lävulose¹⁾ etwa $-90,5^\circ$, so daß sich für den Invertzucker

hiernach eine spezifische Drehung von etwa $-19,0^\circ$ berechnet, und in der Tat stimmt die Beobachtung mit dieser Rechnung überein, so daß man daraus den, auch durch anderweitige Befunde bestätigten Schluß gezogen hat, daß der Invertzucker aus gleichen Teilen Dextrose und Lävulose besteht, und somit der Zerfall der Saccharose durch die folgende Formelgleichung ausgedrückt werden kann:



In der Theorie verläuft die Spaltung mithin äußerst einfach, die Säure wirkt dabei nur als sogenannter Kontaktstoff, was jedoch nichts anderes besagt, als daß die Art ihrer Wirkung uns noch gänzlich unbekannt ist. Wir wissen nur so viel, daß eine ganz unverhältnismäßig kleine Menge, namentlich der hydrolytisch stark gespaltenen

gesamten Auslauges auch den Invertzucker sowie alle wechselnden Gemische von Dextrose und Lävulose; und bei der Fruktose wirkt es verwirrend —, daß sie trotz ihrer starken und niemals nach rechts hinüberwechselnden Linksdrehung als d-Fruktose bezeichnet wird. Die älteren Bezeichnungen dagegen sind nicht mißzuverstehen, und man sieht nicht recht ein, weswegen sie von der Wissenschaft aufgegeben worden sind. Verf.

¹⁾ Für die Industrie sind die älteren Bezeichnungen „Dextrose“ und „Lävulose“ zweckmäßiger als die wissenschaftlichen Namen d-Glukose und d-Fruktose. Unter „Glukose“ versteht man nämlich in der Industrie des

Säuren eine große Menge Saccharose umzuwandeln vermag, besonders unter Mitwirkung erhöhter Wärme, und daß die Anzahl der Wasserstoffionen für die invertierende Kraft der verschiedenen Säuren maßgebend ist.

Für die Technik hat der Vorgang nicht bloß mittelbar — insofern die Inversion häufig unbeabsichtigt und daher störend und schädigend eintritt, — sondern auch unmittelbar eine große Bedeutung, insbesondere für die Kunsthonigbereitung. Denn der Kunsthonig soll, dem Bienenhonig entsprechend, aus einem Gemisch von Saccharose, Dextrose und Lävalose bestehen, und die beiden letzteren sollen darin bei weitem überwiegen. Der Gedanke, den als Genuß- und Nahrungsmittel so beliebten Naturhonig, den unser Klima uns leider nur in zu kärglichen Mengen zuteil werden läßt, durch die Kunst des Chemikers zu ergänzen und zu ersetzen, tauchte wohl zuerst in den 90er Jahren des vorigen Jahrhunderts auf. Vorher gab es im Handel nur Sirupe, die mehr oder weniger vollständig invertiert waren, und die ursprünglich aus den Rohrzuckerländern kamen, weil sie ihre Entstehung meistens den Mutterlaugen des in Kristallen gewonnenen Rohrzuckers (im engeren Sinne dieses Wortes) verdankten. Diese im Geruch und Geschmack höchst angenehmen „Tafelsirupe“ suchte man durch halbe Invertierung stark eingedickter Rübenzuckerlösungen nachzuahmen, man brachte die Erzeugnisse z. B. unter dem Namen „flüssige Raffinade“ in den Handel und benutzte dabei den Umstand, daß Auflösungen von ungefähr gleichen Teilen Saccharose und Invertzucker überhaupt nicht zum Kristallisieren zu bringen sind, um daraus einen möglichst dicken Sirup, von nur 18–20 v. H. Wassergehalt, herzustellen, während die Zuckerarten einzeln dies gar nicht zulassen. Jedoch hat die flüssige Raffinade meines Wissens nie recht gegen ihre tropischen Vorbilder aufkommen können, und der verhältnismäßig geringe Absatz mag wohl mit dazu geführt haben, daß man sich bald jener anderen, nämlich kristallisierten Form des Invertzuckers zuwandte, die den Bienenhonig nachahmt. Den Anspruch, diesen Schritt zuerst getan zu haben, machen sich verschiedene Wissenschaftler und Praktiker streitig; jedenfalls lag der Gedanke sehr nahe, besonders nachdem Wohl und Kollrepp²⁾ gezeigt hatten, daß selbst 80prozentige Lösungen von reiner Saccharose durch äußerst geringe Mengen starker Säuren (z. B. schon durch 0,01 bis 0,02% Salzsäure) bei 80 bis 95° binnen 30 bis 60 Minuten vollständig invertiert werden können, und diese Tatsache durch ein entsprechendes Patent in weiten Kreisen bekannt geworden war.

Die Brücke vom Rübenzucker zum künstlichen Honig war damit ohne weiteres geschlagen, denn derartig geringe Säuremengen brauchte man entweder überhaupt nicht zu entfernen, oder man konnte sie durch Soda abstopfen und gelangte dadurch mit leichter Mühe zu einem dem Bienenhonig äußerlich und innerlich recht ähnlichen Erzeugnis. Nichtsdestoweniger wurden die ersten Schritte auf diesem Wege nur schüchtern getan, insofern man anfangs lediglich gewisse, an Riechstoffen überreiche Bienenhonige mit dem Invertzucker „verlängerte“. Darauf folgte erst die Umkehrung des bisherigen Verfahrens, insofern dann zu dem Kunsterzeugnis nur ein Zusatz von stark duftendem Naturhonig gegeben wurde, so daß die Mischung gerade noch genug der Nase schmeichelte; und erst nach längerer Übung dieser damals natürlich von den Imkern mit großer Erbitterung in jahrelangen Prozessen bekämpften „Kunst“ kam man schließlich zu dem durch den Krieg und seine Nahrungsmittelnot schnell großgezogenen Verfahren, ausschließlich den vom Rübenzucker abstammenden Invertzucker mit ebenfalls künstlichen Riechstoffen und künstlichen Farbstoffen zu einem ganz selbständigen Erzeugnis zu vereinigen.

Niemandem kann das Recht zugestanden werden, über diese Entwicklung des nunmehr „Kunsthonig“ genannten Ersatzmittels abzuurteilen. Es hat uns im Kriege großartige Dienste geleistet als Aushilfe für die so äußerst knapp gewordenen Speisefette, und lediglich die unsicheren Verfahren der überall auftauchenden „Fabrikanten“, die mit dem Waschkessel usw. arbeiteten, mußten durch strenge Verordnungen eingedämmt und unterdrückt werden. Derartige Abirrungen, wie sie während der Hungerjahre auf dem Gebiete der Marmeladenherstellung vorkamen, waren beim Kunsthonig zum Glück überhaupt kaum möglich, und so erklärt es sich leicht, daß dieser in seinem festen Gewande damals einen glänzenden Sieg über die immer minderwertiger werdende Mitbewerberin davontrug.

Die auf über 200 angewachsene Zahl der Kunsthonigfabriken entstand während der erst kürzlich aufgehobenen Zwangswirtschaft einer halbamtlichen „Vereinigung“, die für strenge Befolgung der Verordnungen sorgte, und außerdem hatten sich verschiedene Verbände innerhalb dieser Industrie gebildet, die durch regelmäßige Zusammenkünfte ihrer Mitglieder, teilweise auch durch besondere Zeitschriften die Tagesfragen zu ihrem und zum allgemeinen Nutzen zu erledigen suchten. So vereinigte sich eine Anzahl der größten Kunsthonigfabriken zu dem sogenannten „Magdeburger Verband“, in Berlin entstand ein „Bund deutscher Kunsthonigfabrikanten“ mit über 80 Mitgliedern, und in Dresden eine „Wirtschaftliche Vereinigung Deutscher Kunsthonigfabriken“. Diese Verbände haben wesentlich dazu beigetragen, den Stand des Kunsthonigs vor dem, während der Kriegsverhältnisse nur allzu leicht möglichen Sinken, dem z. B. die Marmelade im „Kohl-rübenwinter“ zum Opfer fiel, zu bewahren, indem sie ihre Mitglieder mit sachverständigem Rat unterstützten. Trotzdem kamen aber Mißerfolge nicht gerade selten vor, denn — die Herstellung von Kunst-

honig ist eben doch nicht so ganz einfach, wie es nach der oben erörterten wissenschaftlichen Grundlage den Anschein hat.

Die Ursache der Schwierigkeiten für den mit mangelhaften technischen Hilfsmitteln oder gar einfach nach „Rezept“ arbeitenden Fabrikanten — und dieser bildete wohl bei weitem die Mehrheit von allen — liegt in der erstaunlich großen Wirkung geringer Säuremengen auf die Saccharose. Man war diesem, geradezu als ein Übel für die Industrie zu bezeichnenden Umstand früher dadurch möglichst ausgewichen, daß sogenannte starke Säuren in kleinen Fabriken nicht verwendet wurden. Die Arbeitsvorschriften lauteten auf Weinsäure, Zitronensäure, Milchsäure oder Ameisensäure, und mit diesen kann eine verhängnisvolle Wirkung auf den Zucker, von der unten weiter die Rede sein wird, kaum ausgeübt werden, weil sie dazu viel zu schwach sind. Die Kehrseite des Vorteils liegt aber darin, daß von diesen Säuren erhebliche größere Mengen nötig sind, um überhaupt eine genügend weitgehende Inversion in heißgesättigter Zuckerlösung hervorzurufen. Als nun im Kriege der Preis für Weinsäure und Zitronensäure außerordentlich stieg und diese immer knapper wurden, verbot sich die Benutzung mehr und mehr, es konnte höchstens noch Ameisensäure in Betracht kommen. Doch fanden sich natürlich bald hilfreiche Geister, die den kleinen Fabrikanten Vorschriften mit Schwefelsäure und namentlich Salzsäure verkauften. Diese Rezepte waren auch ganz brauchbar, solange die Beschaffenheit des Zuckers so blieb, wie der Adept sie vorausgesetzt hatte. Natürlich war weißer Kornzucker mit wenigstens 99,5% Saccharosegehalt stets die unentbehrliche Grundlage, wie weiter unten noch näher begründet werden wird, und dies war ein Heil für die ganze Kunsthonigerzeugung, sonst wäre es ihr wohl ebenso wie der Marmeladen-„Industrie“ ergangen! Aber auch der Weißzucker erwies sich als ein gar launischer Geselle. Hatte der Kunsthonigmacher mit einer Lieferung — es waren häufig nicht größere Posten als 10–20 Sack — eine tadellose Ware erzeugt, so kam es nur allzu häufig vor, daß die zweite einen Sirup gab, der trotz Zusatz von Anreizekristallen „nicht fest werden wollte“³⁾. Statt nun schleunigst die Wissenschaft zu Rate zu ziehen, legte man sich oft aufs Probieren oder „Horschen“, wie andere arbeiteten. Hatte man dann glücklich herausgefunden, daß ein größerer Zusatz von Säure erforderlich war, um den gewünschten Erfolg zu erreichen, und arbeitete man bei einem abermaligen Wechsel der Zuckersorte nach dem mühevoll errungenen neuen Rezept weiter, so konnte man erleben, daß nun auf einmal der Kunsthonig „verbrannte“, d. h. braun und bitter wurde, vielleicht auch von neuem nicht kristallisieren wollte. Jetzt war die Säuremenge wieder viel zu hoch, ja vielleicht erforderte der nunmehr verarbeitete Weißzucker noch erheblich weniger Säure als der allererste, auf den das ursprüngliche Rezept zugeschnitten war; denn dieses mußte auf eine mittlere Beschaffenheit des Rohstoffs eingestellt sein, wenn man wenigstens möglichst sicher gehen wollte, obwohl es keineswegs gelingen konnte, die äußersten Fälle zu beherrschen.

Worin liegen nun diese, selbst von Chemikern, die der Zuckerindustrie fernstehen, wohl kaum erwarteten oder gewürdigten Schwierigkeiten begründet? Es sind die äußerst geringen Mengen von Salzen, die dem Weißzucker teils anhängen, teils in ihn einkristallisiert sind, die dafür verantwortlich gemacht werden müssen. Der Gehalt an Asche übersteigt bei normaler, trocken abgeschleudelter Ware wohl kaum 0,06%; ist er höher, so gibt sich dies mittelbar schon durch eine auffallend schlechte, graue oder bräunliche Färbung kund. Meistens wird man jedoch nur 0,02–0,04% finden. Ganz aschenfreier Zucker oder solcher mit weniger als 0,01% kommt dagegen selten vor; immerhin ist es nicht ausgeschlossen, daß er, namentlich von Raffinerien, bisweilen geliefert wird. Während der unregelmäßigen Verhältnisse der Kriegszeit mag zuweilen auch minderwertige weiße Ware mit erheblich höherem Aschengehalt an die Kunsthonigfabriken geliefert worden sein.

Die den Kristallen anhängenden Salze bestehen nun fast immer und zum größten Teil aus kohlen-saurem, schweflig-saurem und organisch-saurem Kalk und Kali, im Innern finden sich nicht selten schweflig-saure und organische Salze. Bringt man Zucker mit höherem Aschengehalt, nachdem daraus eine gesättigte, 60° warme Lösung hergestellt worden ist, mit Säuren zusammen, so deutet der entstehende Schaum auf eine Entwicklung von Kohlensäure hin. Schweflige Säure würde sich sehr deutlich durch den Geruch bemerkbar machen, doch kam sie während des Krieges kaum in Betracht, weil die Zuckerfabriken aus leicht begreiflichen Gründen auf das Schwefeln der Säfte verzichten mußten. Die organischen Salze binden ebenfalls starke Säuren, indem aus ihnen die schwachen Säuren verdrängt werden.

Geht man nun von der durch die Arbeiten von Wohl und Kollrepp bekannt gewordenen und auch in deren Patentschrift⁴⁾ veröffentlichten Säuretafel aus, die sich selbstverständlich nicht auf chemisch-reinen, also aschefreien Zucker, sondern auf gewöhnliche Raffinade bezieht, so zeigt sich, daß man schon mit etwa 0,013% technischer Salzsäure eine 80%ige Zuckerlösung bei 90° in einer Stunde vollständig invertieren kann. Es erhellt also, daß ein so geringer Aschengehalt, wie 0,03%, unter Umständen schon die Wirkung dieser Salzsäuremenge gänzlich aufzuheben vermag, indem er sie

³⁾ Dieser Umstand wurde besonders peinlich, nachdem durch die Kriegsverordnung vom 14. November 1916 vorgeschrieben worden war, Kunsthonig dürfe nur in fester Form in den Verkehr gebracht werden.

⁴⁾ D.R.P. 57368 vom 11. 7. 1889.

²⁾ Öst.-ung. Zeitschr. f. Zuckerindustrie 20, 750.

bindet und dafür die in derartig kleiner Menge völlig wirkungslosen schwachen Säuren hergibt. So kommt es, daß man in der Kunsthonigindustrie bei gutem Weißzucker, der mit Säuren nicht stark schäumt, auf einen Verbrauch von etwa 0,05% Salzsäure (von 38% HCl-Gehalt) rechnet, also der vierfachen Menge gegenüber der Wohlischen Säuretafel. Wie empfindlich dagegen z. B. Puderzucker bei der Inversion ist, geht aus der Tatsache hervor, daß schon 0,027% technischer Salzsäure genügt, um in einem daraus hergestellten 75%igen Sirup bei 95° die Rechtsdrehung in fünf Minuten völlig aufzuheben. Dagegen sind mir auch Fälle bekannt geworden, in denen bei Weißzucker selbst mit 0,1% Salzsäure überhaupt noch keine Verminderung der Rechtsdrehung hervorgerufen war.

Man kann sich hiernach wohl eine Vorstellung davon machen, in welche Nöte ein nach festem Rezept arbeitender Kunsthonigfabrikant kommen wird, wenn die äußerlich nicht einmal erkennbare Beschaffenheit seines Rohstoffes wiederholt wechselt, wie es namentlich während des Krieges an der Tagesordnung war, weil der Zucker abgenommen werden mußte, wie er nach dem — häufig recht eigenartigen — Belieben der Zuckerindustrie geliefert wurde. So habe ich z. B. Würfelzucker gesehen, die innen mit großen, schönen, glänzenden Kandiskristallen (also Saccharose) ausgekleidet waren, wie Schaustücke aus einer Mineraliensammlung, und aus denen beim Umdrehen ein ziemlich dünner Sirup, nämlich gesättigte Saccharoselösung (Deckkläre der Raffinerien) abfloß, der natürlich als Aufstrich ebensowenig verwendet werden konnte wie die harten Zuckerkrusten. Und andererseits überreichte man mir wehklagend dunkelbraune, brenzlich riechende und kaum noch süß, sondern stark bitter schmeckende, wie Wagenschmiere halbflüssige Erzeugnisse mit der Versicherung, sie waren „genau nach dem seit Jahren bewährten Rezept“ hergestellt. Sehr leicht denkbar! Die Schuld lag häufig im einen wie im andern Falle keineswegs an dem mit keinerlei wirklicher Sachkenntnis belasteten „Fabrikanten“, sondern an der „Tücke des Objekts“, die sich bei dem Kunsthonig für solche Leute fühlbar machte, wie kaum bei irgend etwas anderem. Die auf diesem Gebiete schnell gesammelten Erfahrungen sind es denn auch gewesen, durch welche die verhältnismäßig engherzig erscheinenden, in Wirklichkeit aber durchaus gerechtfertigten Verordnungen vom November 1916 und September 1919 hervorgerufen wurden.

Die letzte dieser behördlichen Vorschriften bestimmte nun, der Kunsthonig müsse mindestens 78% Trockenmasse und dürfe höchstens 10% Saccharose enthalten. Ursprünglich war beabsichtigt, einen Mindestgehalt an „Zucker“ zu verlangen. Manche Nahrungsmittelchemiker hatten nämlich schon 1917 gefunden, daß der Gehalt an Invertzucker in den Kunsthonigen, auch nach der vollständigen (analytischen) Inversion der scheinbar stets vorhandenen Saccharosereste, oft erheblich hinter dem Gehalt an Trockenstoffen zurückblieb. Es lag daher die Vermutung vor, daß fremde Stoffe beigemischt würden, die man in den Untersuchungsberichten, einer alten Gewohnheit folgend, als „zuckerfreien Extrakt“, neuerdings auch wohl als „Nichtzucker“ zu bezeichnen pflegte. Die z. B. von Prof. Härtel in dieser Hinsicht festgestellten Befunde führten das Generalkommando XIX (Leipzig) dazu, den Kunsthonig nach „Zuckerprozenten“ zu bezahlen, eine Maßregel, die vollkommen gerechtfertigt erschien, weil nicht einzusehen war, wodurch andere Stoffe als die bekannten drei Zuckerarten in den Kunsthonig hineingelangen sollten, wenn man lediglich fast chemisch reine Saccharose mit ganz geringen Mengen Säure behandelt und nachher die Säure mit ebenso geringen Mengen Soda abtupft. Die Unterschiede dagegen beliefen sich auf 1–5%⁹⁾ und zuweilen noch mehr, so daß recht wohl auf einen, bei den hohen Preisen lohnenden Zusatz eines Streckungsmittels geschlossen werden konnte. Der Verdacht mußte um so mehr Nahrung finden, als unter der Zwangsbewirtschaftung den Kunsthonigfabriken der Zucker genau zugewogen, und der erzeugte Honig dagegen abgerechnet wurde. Auch hierbei zeigte sich ein Fehlbetrag, und so galt es denn doch in hohem Grade als wahrscheinlich, daß der nicht wieder nachgewiesene Zucker hinterzogen und wohl gar mit viel höherem Gewinn weiterverkauft wurde.

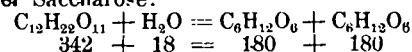
Härtel hat sich das Verdienst erworben, die Fabriken in seinem damaligen Bezirk auf diese eigentümliche Erscheinung hin zu beobachten und festzustellen, daß die Absicht einer Hinterziehung von Zucker keineswegs vorlag, sondern andere, allerdings vorläufig ganz rätselhafte Ursachen im Spiel waren, und daraufhin wurde die Verordnung so gestaltet, daß lediglich ein Mindestgehalt an Trockenmasse im Kunsthonig vorhanden sein soll.

⁹⁾ Ich gebe diese Beträge nach den von mir selbst ausgeführten zahlreichen Untersuchungen an und berücksichtige hierbei nur die als normal zu betrachtenden Proben, denn es würde keinen Sinn haben, auch die schon äußerlich als mißbraten zu erkennenden Kunsthonige hier mit zuzurechnen, weil sie als Verkaufsware nicht in Betracht kommen. Daß auch bei vorzüglich geleiteten Fabriken Unterschiede zwischen dem Gehalt an Trockenmasse und der Summe der Zuckerarten vorkommen können, die durchschnittlich 6% betragen (wie Juckenaack, Ztschr. Unt. Nahr. 41, S. 279 [1921] bemerkt), ist leider Tatsache, doch beruht das wohl auf unbeabsichtigten Vorkommnissen, wie Stillstand des Rührwerks durch Festkleben u. dgl. Sonst steigt der Unterschied bei einer wirklich gut geleiteten Fabrik wohl nicht über 5%. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß die Zuckerbestimmungen leicht zu niedrig ausfallen, weil das aus der Fehlingschen Lösungsausgefällte Kupferoxydul sich bei Zutritt der Luft wieder auflöst; dies wird nicht immer genügend beachtet.

Die zweite Bestimmung, den Höchstgehalt von 10% Saccharose betreffend, rechtfertigte sich durch Beobachtungen, nach denen größere uninvertierte Reste das Festwerden erschweren oder das Wiedererweichen (namentlich im Sommer) allzusehr begünstigen. Hatte schon die Verordnung vom November 1916 aus guten Gründen die Forderung aufgestellt, Kunsthonig dürfe nur in fester Form in den Verkehr gebracht werden, so erwies sich dies je länger um so mehr als zweckmäßig, nachdem sich im Handel allenthalben Mißstände bei flüssigen Kunsthonigen herausgestellt hatten: die Versendung, namentlich ins Feld, war wegen des hohen Preises und toten Gewichts der Behälter kostspielig und bei Glasgefäßen sogar für den Verzehrer unter Umständen gefährlich (Glassplitter!); die Möglichkeit einer Zumischung von wertlosen Streckungsmitteln ging ziemlich weit.

Aber auch die Bestimmung, daß mindestens 78% Trockenmasse im Kunsthonig enthalten sein sollen, fand bald bei den Fabriken selbst eine abfällige Beurteilung, freilich nur in Verbindung mit der vorhin erwähnten Tatsache, daß der in den Sud eingeworfene Zucker in der fertigen Ware nicht mehr vollständig wiederzufinden war. Jedem ehrenhaften Fabrikanten mußte der Verdacht peinlich sein, der schon dadurch auf der ganzen Industrie lastete, und nun kam sogar noch eine weitere Beobachtung hinzu, die auf Fernstehende nur den Eindruck machen konnte, daß jener Verdacht in Wirklichkeit nicht grundlos wäre.

Berechnet man nämlich nach der chemischen Formelgleichung für die Inversion der Saccharose:



die Ausbeute an Invertzucker, so ergibt sich, daß ein 75prozentiger Saccharosesirup zu rund 79prozentigem Kunsthonig führt, wenn während der Umwandlung kein Wasser verdunstet und die sehr geringen Mengen Säure und Lauge unberücksichtigt bleiben. Diese Ausbeute war aber in Wirklichkeit nicht zu erlangen, ja selbst 78% wurden nur selten erreicht, und so mußte der Fabrikant einen gewissen Betrag an Saccharose — je nach seinem Arbeitsverfahren 1–2% — zulegen, wenn er die verlangte Stärke des Erzeugnisses erreichen wollte. Dies bedeutete nicht allein eine, bei der guten Bezahlung vielleicht erträgliche Einbuße an seinem Erlös, sondern hatte gleichzeitig die viel unangenehmere Wirkung, ihn allmählich um sein „Kontingent“ zu bringen, denn er bekam nur so viel neuen Zucker, wie er nach der Untersuchung in Gestalt von Kunsthonig ablieferte.

Es ist ersichtlich, daß diese Umstände bald ganz unhaltbare Verhältnisse schaffen mußten. Zwar führten die Vorstellungen vertrauenswürdiger Kunsthonigfabrikanten im Verein mit den Untersuchungen hervorragender Nahrungsmittelchemiker bald zu der Aufhebung jener Zuckerverteilung nach Maßgabe der Honigablieferung, aber das Rätsel, wie der Zucker während der Inversion sozusagen verschwindet, blieb doch ungelöst und wurde nun für die Chemiker ebenso peinlich, wie es für die Industrie schon gewesen war, denn eine Aufklärung konnte doch von ihnen verlangt werden. Grüphut (München) wollte sich meines Wissens der Sache auf Veranlassung des Vereins deutscher Nahrungsmittelchemiker annehmen, doch starb er leider, bevor irgend etwas dafür geschehen zu sein scheint. Härtel (Leipzig) und Behre (Chemnitz) scheinen nach späteren Mitteilungen sich ebenfalls mit der Frage befaßt zu haben und einer richtigen Lösung auf der Spur gewesen zu sein, Veröffentlichungen darüber liegen jedoch von ihnen wie von anderen Seiten noch nicht vor.

Im Frühling 1919 übergab mir die Kunsthonigfabrik von Dr. Schramm & Schaeffer (Stettin) mehrere ihrer Erzeugnisse, und ich stellte darin Unterschiede zwischen der Trockenmasse und der Summe der Zuckerarten bis zu 4% fest. Diese Fabrik arbeitete mit den besten wissenschaftlichen Hilfsmitteln und konnte doch das Auftreten der Unterschiede nicht verhindern. Nach einer längeren Reihe von Versuchen und Untersuchungen, die ich in Stettin und in meinem Laboratorium in Charlottenburg ausführte, übergab mir der Verband deutscher Kunsthonigfabriken (Magdeburg) im Januar 1920 seine sämtlichen Erzeugnisse zur Begutachtung, mit dem Auftrage, dem Grunde der rätselhaften Erscheinungen nachzuforschen.

Das Ergebnis dieser Arbeit habe ich, soweit es für die Technik von Bedeutung erschien, in einem als Handschrift gedruckten Gutachten vom 15. Mai 1920 vorläufig niedergelegt und mir die ausführliche Veröffentlichung meiner Versuche vorbehalten, die ich nunmehr hiermit beginne. Das Gutachten ist im Juli 1920 den deutschen Nahrungsmittel-Untersuchungsämtern und sonstigen an der Sache beteiligten Behörden und Personen zugesandt worden. Der Kreis von Chemikern, dem die ermittelten Tatsachen bekannt gemacht worden sind, ist also nur ein beschränkter. Da jedoch die Ergebnisse in mancher Beziehung auch für andere Fachleute und auch auf ganz anderen Gebieten, als der Kunsthonigerzeugung, Bedeutung erlangen können, wählte ich diese weit verbreitete Zeitschrift zu der ausführlichen Darlegung.

II. Zusammensetzung normaler und fehlerhafter Kunsthonige.

Es empfiehlt sich wohl, aus der Sammlung von zahlreichen normalen und mißbratenen Kunsthonigen, die ich zu untersuchen Gelegenheit hatte, eine Auswahl als Überblick über die vorkommenden Unterschiede zwischen Trockenmasse und Gesamtzucker (die ich kurz als „U-Zahlen“ bezeichne) hier einzuschalten, da derartige Zusammenstellungen, namentlich auch in Hinsicht auf die Untersuchung nach mehreren verschiedenen Verfahren, meines Wissens noch

Tafel 1. Normale Kunsthonige.

Nr.	Beschaffenheit	Trockenmasse aus der Lösung 20 g/100 cem berechnet		Invert- zucker I	Saccharose S	Gesamt- zucker $I + S =$ $G Z = (3) + (4)$	Unerklärter Unterschied $Bg - G Z$ $= U$ U-Zahl $= (2) : (5)$	Freie Säure mg-Aeq.	Polarisationen		Saccharose nach dem Inversionsverfahren und nach verschied. Jodverfahren	
		^o Bg (Balling- grade = Gew.-% Saccha- rose)	^o Rfr. Refrakto- metergr.*)						vor der In- version 20 g/100 cem ^o Ventzke	invert. nach Clerget 10 g/100 cem ^o Ventzke	S (Clerget) aus (9) u. (8) berechnet %	S (Jod) %
	(1)	(2)		(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
1	fest	78,87		71,65	2,71	74,36	4,51	0,4	-12,45	-7,0	1,5	
2	normal	77,96		74,00	3,99	77,99	0,0	—	-12,1	-8,0	3,8	
3	normal	78,72		75,80	2,80	78,60	0,12	0,2	-13,9	-7,9	1,85	
4	normal	80,74		74,75	3,32	78,07	2,67	1,4	-15,4	-8,95	2,42	
5	fest	76,90		73,45	2,52	75,97	0,93	0,5	-16,7	-9,4	2,04	
6	fest	78,80		70,10	3,18	73,28	5,52	0,8	-13,4	-7,5	1,56	
7	normal	78,70		74,50	2,30	76,80	1,90	0,45	-17,35	-9,5	1,59	
8	ganz frischer Sud, schnell erstarrend	78,20	76,9	73,70	2,30	76,00	2,20	0,5	-16,6	-9,5	2,31	
9	fest	79,07		72,95	1,95	74,90	4,17	0,7	-15,2	-7,9	0,57	
10	fest	80,07		73,20	2,99	76,19	3,88	0,5	-12,5	-7,4	2,22	
11	normal (Ausland?)	77,84		74,50	2,04	76,54	1,30	0,7	-11,4	-6,2	0,97	
12	normal	77,73		74,00	2,23	76,23	1,50	0,1	-19,0	-10,2	1,35	
13	noch zieml. normal	76,70		69,60	1,23	70,83	5,87	0,95	-12,6	-6,65	0,68	
14	fest	80,43		72,95	2,95	75,90	4,53	0,4	-10,7	-6,4	2,06	
15	normal	79,98		73,45	2,52	75,97	4,01	0,15	-9,5	-5,9	2,27	
16	normal	78,96		67,00	10,12	77,12	1,84	0,25	-3,5	-7,2	10,8	
17	normal	77,47		73,70	2,28	75,98	1,49	—	-15,0	-8,3	1,57	0,95
18	normal	78,80		74,00	2,47	76,47	2,33	—	-15,3	-8,2	1,08	0,76
19	normal (Ausland?)	78,09		75,00	1,80	76,80	1,29	—	-11,4	-6,25	1,08	0,38
20	normal (Ausland?)	79,67		70,60	2,95	73,55	6,12	—	-12,7	-6,8	0,89	1,33
21	normal	79,19		74,00	2,47	76,47	2,72	0,5	-12,1	-6,7	1,28	0,85
22	salbig	81,61		76,05	3,85	79,90	1,71	0,65	-14,6	-9,0	3,34	1,71
23	zieml. normal	79,40		74,25	2,23	76,48	2,92	0,5	-13,9	-7,7	1,46	0,95
24	normal	78,66		74,50	2,28	76,78	1,88	0,3	-14,3	-8,1	1,87	0,38
25	normal	79,73		75,30	3,28	78,58	1,15	1,25	-12,5	-7,7	2,83	
26	fest	78,43		73,45	2,23	75,68	2,75	0,4	-14,3	-7,7	1,08	
27	dicksalbig	78,24		70,35	2,47	72,82	5,42	0,2	-9,65	-5,8	1,98	
28	normal erstar- fende Sirupe	77,77	76,6	73,45	3,75	77,20	0,57	0,15	-15,2(14,5°)	-9,6	3,84	
29		78,24	76,75	75,00	2,80	77,80	0,44	0,35	-14,9(19°)	-8,85	2,74	
30	zieml. normal	77,15		73,05	2,00	75,05	2,10	0,7	-16,55(16°)	-8,6	0,63	
31	normal	80,08		73,60	1,95	75,55	4,53	1,0	-9,85	-5,1		
32	normal	79,11		75,65	2,28	77,93	1,18	0,5	-14,95	-8,45	1,95	0,40
33	normal	79,92		75,60	3,85	79,45	0,47	—	-14,1(23,5°)	-8,9	3,69	2,09
34	normal	80,84		72,10	5,18	77,28	3,56	—	-11,1	—		3,32
35	normal	82,07		74,75	2,85	77,60	4,47	—	-12,05	-7,6	3,06	1,04

*) des unverdünnten Sirups.

kaum vorliegen. Ausgeführt wurden die Untersuchungen durchweg einheitlich mit der Auflösung von 20 g Kunsthonig zu 100 cem als Urlösung, um die sonst leicht möglichen Unstimmigkeiten zwischen den einzelnen Zahlen zu vermeiden⁶⁾. Auf dieser Grundlage und unter Zuhilfenahme eines besonders zuverlässigen Verfahrens zur Ermittlung der Kupferrückstände gelingt es, die Zuckerbestimmungen mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 0,1\%$ auszuführen. Unter „Zuckerbestimmung“ ist hier aber natürlich nichts weiter zu verstehen, als die „Höhe des Reduktionsvermögens“. Dieses setzt sich bei dem Kunsthonig zusammen aus dem der Dextrose, der Lävulose, gegebenenfalls dem der Saccharose vor und nach deren Inversion, sowie endlich dem der Umwandlungsstoffe jener Zuckerarten, deren Eigenschaften wir im Laufe dieser Abhandlung näher betrachten werden. Es kann also vorläufig leider keine Rede davon sein, daß die ermittelten Zahlen wirklich genauen Gehalt der Kunsthonige an Invertzucker, Saccharose und anderen Stoffen angeben; die Sache liegt sogar derart verwickelt, daß grobe Täuschungen nicht ausgeschlossen sind, und besonders für den „Saccharosegehalt“ genügend invertierter Kunsthonige liegt die dringende Vermutung vor, daß er lediglich vorgetäuscht wird, indem die dextrinartigen Bestandteile bei der analytischen⁷⁾ Inversion (nach Clerget mit 5 cem starker Salzsäure auf 80 cem Flüssigkeit) ganz entsprechend der Saccharose schwächer rechtsdrehend und stärker reduzierend werden⁸⁾.

Trotz dieser nicht unbedeutlichen Unstimmigkeiten hat das Untersuchungsverfahren, auf das wir übrigens bisher auch allein angewiesen sind, seinen hohen praktischen Wert, nur darf man die erwähnten Zweifel nie aus den Augen lassen, wenn man aus den Untersuchungen weitergehende Schlüsse ziehen will. Dies war eben bisher übersehen worden und so war man zu falschen Anschauungen gekommen.

Die Tafel 1 gibt die Zusammensetzung normaler Kunsthonige von 920 und 1921 in frischem Zustande an. Bei längerem Lagern tritt

⁶⁾ Näheres über den seit längerer Zeit bewährten Gang meiner Honiguntersuchungen habe ich in der „Chemiker-Zeitung“ (1921, S. 661, 681, 685 und 711) veröffentlicht. Verf.

⁷⁾ In gewissem Gegensatz zur technischen Inversion.

⁸⁾ Genauer hierüber a. a. O. Chem.-Ztg.

häufig eine Erhöhung der U-Zahl ein, wie in einer späteren Veröffentlichung noch zu besprechen sein wird. Nur in wenigen Fällen hält sich die U-Zahl unter 1% , und ebenso selten steigt sie über 5% . Ein Zusammenhang dieser Zahlen mit dem Säuregehalt ist nicht zu erkennen und auch unwahrscheinlich, da meistens ein Teil der zum Invertieren verwendeten Säure nachher mit Soda oder Ätznatron abgestumpft wird. Dies geschieht, um eine unerwünschte Nachwirkung der Mineralsäure, die sehr leicht zur Dunkelfärbung und zum Bitterwerden des Kunsthonigs führen kann, zu vermeiden, weil man in den meisten Fabriken nicht imstande ist, die dickflüssige Masse so schnell abzukühlen, wie es nötig wäre, um weitere Veränderungen zu verhüten. Auch liegt ein Beschluß des Vereins deutscher Nahrungsmittelchemiker vor, wonach die freie Säure 1 Milligramm-Äquivalent nicht übersteigen soll. Eine derartige Einschränkung ist allerdings nur bei der Benutzung von Salz- oder Schwefelsäure, die heute das Feld so ziemlich beherrschen, einigermaßen gerechtfertigt; organische Säuren dagegen verleihen dem Honig sogar einen besonders angenehmen Geschmack, wenn sie selbst in erheblich größerer Menge darin enthalten sind.

Die Polarisationen sind bei meinen Untersuchungen mit einem für die Zuckerindustrie geeichten Polarimeter mit Quarzkeilen ausgeführt. Dieses ist im Gebrauch weit bequemer, weil man beliebige Lichtquellen benutzen kann, die Helligkeit kann daher auch bei dunklen Lösungen bedeutend mehr gesteigert werden, als es mit einer Natriumflamme möglich erscheint, und somit ist auch mit leichter Mühe eine größere Genauigkeit erreichbar. Zudem ergibt sich bei Verwendung der Honiglösung von 20 g zu 100 cem noch zufällig der Vorteil, daß der Unterschied zwischen den Ablesungen vor und nach der Inversion nach Clerget fast genau⁹⁾ den Saccharosegehalt angibt. (Da die Lösung nach Ausführung der Inversion auf das Doppelte verdünnt wird, so ist ihre Drehung dann natürlich zu verdoppeln.)

Vergleicht man die durch Reduktionsbestimmungen vor und nach der Inversion und die durch entsprechende Polarisationen ermittelten Saccharosegehalte (die Spalten 4 und 10 der Tafel) miteinander, so gibt die Polarisation fast durchweg erheblich niedrigere Zahlen. Trotzdem

⁹⁾ Bei $24,5^\circ$ Wärme völlig genau; siehe a. a. O. in der Chem.-Ztg.

Tafel 2. Fehlerhafte Kunsthonige.

Nr.	Beschaffenheit	Trockenmasse, aus der Lösung 20 g/100 ccm berechnet		Invert- zucker I	Saccha- rose S	Gesamt- zucker I + S = G Z = (3) + (4)	Unerklärter Unterschied Bg - G Z - U = (2) : (5)	Freie Säure mg-Aeq.	Polarisationen		Saccharose nach dem Inversionsverfahren und nach verschied. Jodverfahren	
		^o Bg Balling grade Gew.	^o Rfr. Refrakto- metergr. ^{*)} ^o Saccha- rose						vor der In- version 20 g/100 ccm ^o Ventzke	invert. nach Clerget 10 g/100 ccm ^o Ventzke	S (Clerget), aus (9) u. (8) herechnet ^o / ₁₀	S (Jod) ^o / ₁₀
	(1)	(2)		(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
1	zu weich	81,15		71,40	3,4	74,80	6,35	1,5	— 11,1	— 7,1	3,00	
2	dickflüssig	79,50		70,40	3,3	73,70	5,80	1,6	— 10,7	— 6,7	2,62	
3	sehr weich	75,12		71,40	2,44	73,84	1,28	0,1	— 12,8	— 7,65	2,42	
4	zu weich	78,92		74,00	2,99	76,99	1,93	0,4	— 16,0	— 9,3	2,51	
5	sehr weich	76,00		72,15	1,23	73,38	2,62	0,9	— 13,4	— 7,1	0,77	
6	weich	77,80		62,70	14,49	77,19	0,60	1,0	— 5,0	— 10,2	15,0	
7	zu dünn, aber verh. auffallend steif	72,27		69,60	1,23	70,83	1,44	1,65	— 13,1	— 6,8	0,48	
8	zerfließen	76,06		70,35	2,95	73,30	2,76	1,25	— 12,6	— 7,7	2,72	
9	zerfließen	74,88		62,70	9,98	72,68	2,20	0,65	— 3,6	— 7,35	10,7	
10	zerfließen	77,30		68,80	7,41	76,21	1,09	0,1	— 10,4	— 9,5	8,3	
11	zerfließen	75,44		67,55	1,95	69,50	5,94	1,3	— 11,55	— 6,05	0,53	
12	weich	79,28		69,85	1,95	71,80	7,48	1,0	— 11,1	— 5,7	0,35	
13	dickflüssig	74,40		70,35	2,23	72,58	1,82	0,6	— 15,75	— 8,95	2,08	
14	sehr weich	78,05		70,60	2,23	72,83	5,22	0,2	— 11,2	— 6,6	1,94	
	fließend weich	75,89		69,05	4,94	73,99	1,90	1,2	— 10,9	— 8,1	5,15	
15	weich	75,89		71,65	1,00	72,65	3,24	1,5	— 8,3	— 4,3	0,30	
16	weich	77,03		66,50	1,71	68,21	8,82	1,5	— 8,9	— 5,0	1,07	
17	weich	79,72		69,85	2,95	72,80	6,92	0,25	— 7,0	— 4,7	2,34	
18	weich	75,22		70,35	1,71	72,06	3,16	0,75	— 13,7	— 7,6	1,46	
19	Sirup, der nicht fest wird	76,54	(75,5)	57,15	17,95	75,10	1,44	0,6	— 1,5	— 8,7	18,4	
20	fließend weich	76,42		71,15	1,47	72,62	3,80	0,75	— 14,8	— 7,6	0,39	
21	weich	77,38		74,00	1,47	75,47	1,91	0,35	— 10,5	— 5,4	0,29	
22	Sirup, zu dünn	71,16		67,55	0,95	68,50	2,66	0,75	— 15,4	— 7,9	0,39	
23	weich	75,76		68,55	1,71	70,26	5,50	0,4	— 13,9	— 7,8	1,65	
24	sehr steif, enthält Stärke	81,15		(76,60)	(1,52)	(78,12)	(3,03)	0,4	— 2,3	— 1,7	1,07	0,76
25	leichtfließend	77,00		72,95	2,23	75,18	1,82	0,1	— 14,3	— 8,2	2,06	0,76
26	leichtfließend	78,86		74,50	2,52	77,02	1,84	0,35	— 14,6	— 8,65	2,64	1,52
27	leichtfließend	77,60		73,45	2,00	75,45	2,15	0,4	— 15,15	— 8,1	1,03	0,38
28	weich	78,79		71,90	2,23	74,13	4,86	0,6	— 11,7	— 6,5	1,27	0,47
29	sehr flüssig, dun- kelbraun u. bitter	74,22		61,95	0,95	62,90	11,32	0,5	— 6,5	— 3,7	0,88	0,57
30	sehr flüssig	75,15		70,75	2,19	72,94	2,21	1,0	— 18,15	— 9,8	1,42	0,95
31	fest, dunkelfarbig salzig-bitter	79,44		68,55	2,23	70,78	8,86	1,2	— 11,1	— 5,85	0,58	
32	schmeckend fest, bitter	79,42		66,25	1,47	67,72	11,70	1,5	— 8,0	— 4,3	0,58	
33	fließend weich	76,45		70,10	2,71	72,81	3,64	0,05	— 15,0	— 8,7	2,32	
34	fest, braun, bitter	79,15		66,75	2,42	69,17	9,98	0,4	— 6,25	— 4,7	3,1	
35	weich	80,85		73,85	4,23	78,08	2,77	0,4	— 11,0	— 7,9	4,7	
36	weich	78,85		73,15	3,52	76,67	2,18	0,45	— 12,3	— 7,4	2,46	
37	fest, sauer	79,04		74,90	2,47	77,37	1,67	4,5	— 14,7	— 8,5	2,26	
38	weich, Farbstoff- („Blut“)-körnchen	75,95		75,10	0,80	75,90	0,05	0,65	— 12,2	— 6,4	0,6	
39	sehr weich	79,54		63,55	15,77	79,32	0,22	0,95	— 2,2	— 9,6	16,5	
40	sehr weich	79,08		64,40	14,10	78,50	0,58	1,65	— 3,2	— 8,86	14,35	
41	Sirup, der nicht fest wird	78,67		69,05	2,80	71,85	6,82	1,35	— 8,5	— 5,1		

*) des unverdünnten Sirups.

müssen auch diese noch als um etwa 0,7% zu hoch angesehen werden, weil nach Jackson und Gillis bei der Berechnung ein grundsätzlicher Fehler begangen wird¹⁰⁾. Ich habe jedoch auf diese Tatsache, obwohl ich sie anerkenne, bei meiner Tafel keine Rücksicht genommen, einmal, um meine Zahlen mit den, nach dem Verfahren des Reichsgesundheitsamts ermittelten vergleichbar zu machen, und weiterhin, weil ich auch die mit dieser Berichtigung versehenen Prozentgehalte noch für irrtümlich halte, da der Einfluß der Dextrine weder bei den Reduktionen noch bei den Polarisationen festgestellt oder geschätzt werden kann, und da mit Grund zu vermuten ist, daß der ganze Restgehalt nur durch deren Verhalten vorgetäuscht wird. Einen Fingerzeig in dieser Richtung gibt die Untersuchung einiger Kunsthonige mittels alkalischer Jodlösungen vor und nach der Inversion (Spalte 11). Die Gehalte an „Saccharose“ schrumpfen hier noch weiter zusammen, und für den scheinbar verbleibenden kleinen Anteil gibt es eine sehr naheliegende Erklärung¹¹⁾, so daß kaum noch daran zu zweifeln ist, daß normale sowie auch überinvertierte Kunsthonige überhaupt keine Saccharose enthalten. Anders liegt der Fall natürlich bei unvollständig invertierten Sirupen, wie in der Tafel 2 einige aufgeführt sind. Leider gebricht es uns bisher an einem sicheren analytischen Mittel, um zu entscheiden, welcher von beiden Fällen: die unvollständige oder die Überinversion vorliegt,

wenn z. B. ein Saccharosegehalt zwischen 5 und 10% gefunden wird. Nur innerhalb dieser Grenzen kann meines Erachtens ein wirklicher Zweifel auftauchen, denn unter 5% ist die tatsächliche Anwesenheit von Saccharose ebenso unwahrscheinlich, wie oberhalb 10% wahrscheinlich. Auch muß man damit rechnen, daß im Handel Gemenge von überinvertiertem und unvollständig invertiertem Kunsthonig vorkommen, weil die Fabriken danach streben, etwaige mißratene Sude durch allmähliche Beimischung zu besonders vorsichtig hergestellten Sirupen verkäuflich zu machen.

Es wird sich also vorläufig trotz besserer Erkenntnis empfehlen, die „Saccharose“-Gehalte wie bisher zu ermitteln und anzugeben. Ich bin aber genötigt gewesen, auf diesen Punkt ausdrücklich hinzuweisen, weil er mit meinen Versuchen in engem Zusammenhange steht.

Die Tafel 2 gibt Untersuchungen mißratener, teils mangelhafter, teils zu stark invertierter Kunsthonige an. Einige, wie Nummer 3, 5, 7, 8, 13 sind auch lediglich zu wasserreich. Die Tafel liefert also eine lehrreiche Übersicht über die bei der Fabrikation zu begehenden Fehler. Die Nummern 32, 33 und 35 zeigen unter anderm, daß — entgegen der landläufigen Ansicht — auch solche Sirupe noch sehr fest kristallisieren können, die stark überinvertiert sind. Verfälschungen mit Stärkezucker oder Stärkesirup sind während der beiden in Betracht kommenden Jahre in Deutschland ausgeschlossen gewesen, weil diese Rohstoffe entweder überhaupt nicht oder doch nur zu so hohen Preisen erhältlich waren, daß die Verwendung sehr unvorteilhaft sein mußte. Man sieht daher auch, daß eine Verminderung der Links-

¹⁰⁾ Siehe Chem.-Ztg. a. a. O.¹¹⁾ a. a. O.

drehung, falls sie nicht auf zu hohem Saccharosegehalt beruht, stets mit einer Erhöhung der U-Zahl zusammengeht, also mit der Bildung beträchtlicher Mengen von sogenannten Nichtzuckerstoffen, die wir weiter unten in der Hauptsache als Dextrine kennen lernen werden. Wäre die Verminderung durch Dextrose herbeigeführt, so würde deren Reduktionsvermögen, da es noch stärker als jenes des Invertzuckers ist, die U-Zahl im Gegenteil ungewöhnlich herabgedrückt haben. Wäre Stärkesirup die Veranlassung, so hätten verhältnismäßig kleine Mengen, welche die U-Zahlen nicht sehr in die Höhe treiben, genügt, um die Linksdrehung sogar in Rechtsdrehung umzuwandeln, weil die Stärkedextrine eine sehr hohe spezifische Rechtsdrehung besitzen. Indessen ist mir ein Fall eines rechtsdrehenden oder auch nur drehungslosen Kunsthonigs bisher überhaupt noch nicht vorgekommen.

Was im übrigen die optischen Eigenschaften der Kunsthonige betrifft, so erscheinen sie anfangs sehr merkwürdig. Unmittelbar nach der Auflösung von 20 g zu 100 ccm beobachtet man in der Regel nur eine geringe Linksdrehung oder bei überinvertierten Proben sogar eine Rechtsdrehung, doch nimmt sie schnell nach der linken Seite hin zu. Diese Veränderung bietet an sich nichts Auffälliges, da sie sich mit der altbekannten allmählichen Aufhebung der Biotation der Dextrose in frisch hergestellten Lösungen erklären läßt. Auch die Tatsache, daß feste Kunsthonige größere Veränderungen der Drehung zeigen, als Sirupe, steht mit diesen Erfahrungen noch im Einklange. Jedoch bietet sich aufmerksamer Beobachtung ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal gegenüber den Eigenschaften der Dextroslösungen dar. Zunächst dauert es bei den Kunsthonigen weit länger, bis die endgültige, für einen bestimmten Wärmegrad aber gleichbleibende Linksdrehung sich eingestellt hat, und es sind mir Fälle vorgekommen, wo selbst 24 Stunden hierfür noch nicht ausreichten, da die Linksdrehung auch weiterhin noch merklich zunahm. Grundverschieden werden die Erscheinungen aber erst, wenn man die Lösung erwärmt und nach schneller Abkühlung wieder im Polarimeter prüft. Dextroslösungen verlieren dabei schnell, beim Aufkochen sogar augenblicklich und dauernd den Rest ihrer erhöhten Rechtsdrehung. Die Kunsthoniglösungen dagegen büßen jedesmal beim Erwärmen und schnellen Abkühlen ihre Linksdrehung größtenteils ein und nehmen sie nur langsam, wenn auch schneller als nach der ersten Auflösung, wieder an. Besondere Nachforschungen lehrten jedoch, daß derartige Eigenschaften den Lösungen der Lävulose zukommen und sich von diesen auch auf die Invertzuckerlösungen übertragen; sie stellen also nicht etwas den Kunsthoniglösungen Eigentümliches vor, wie ich es anfangs geglaubt habe. Es ist daher auch nicht nötig, sie mit der Anwesenheit anderweitiger Stoffe in den Kunsthonigen in Zusammenhang zu bringen.

Nach den bereits Anfang 1920 mir vorliegenden Untersuchungen von Kunsthonigen konnte ich nicht im Zweifel darüber sein, daß die U-Zahlen nicht durch Fehler der Untersuchungsverfahren erklärt werden können, sondern daß sie durch die Anwesenheit entsprechender Mengen von nicht bestimmten Stoffen entstehen. So trat denn die Erforschung der Natur jener Stoffe in den Vordergrund, denn aus dieser ergibt sich dann alles weitere. Es mußte danach gestrebt werden, sie aus dem Kunsthonig auszuschleiden und rein darzustellen.

Ich übergehe hier meine mannigfachen Versuche zur Fällung der gesuchten Stoffe aus Kunsthonigen mittels Bleiessig und anderen Metallsalzen, Phenylhydrazin, Alkohol usw., denn sie waren zunächst sämtlich fruchtlos. Die Gegenwart der großen Menge Invertzucker erweist sich dabei äußerst störend. Eingriffe mit starken Mitteln, Säuren oder Basen müssen vermieden werden, weil Dextrose und namentlich Lävulose sie nicht vertragen und leicht Täuschungen durch deren Umwandlungstoffe entstehen können. Aus ähnlichem Grunde glaubte ich auch auf die Anwendung der Fieheschen Probe auf „künstlichen Invertzucker“ mit Resorzin und starker Salzsäure in vergrößertem Maßstabe vorläufig verzichten zu sollen, obwohl die dabei wirkenden Stoffe, wie die Versuchsreihen alsbald zeigten, mit dem Anwachsen der U-Zahlen sich gleichzeitig vermehrten. Bald stellte sich denn auch heraus, daß es sich bei ihnen nur sozusagen um Nebenerzeugnisse von geringer Menge handelt, die über den Hauptorganismus keinen Aufschluß zu geben vermögen.

Überhaupt mußte die Überlegung zu der Ansicht führen, daß die unbekannten, aus der Saccharose oder deren Spaltungstoffen bei der scheinbar so gelinden Behandlung mit äußerst geringen Säuremengen entstehenden Körper nicht weit von den Kohlehydraten zu suchen wären, sondern eher noch selbst, wenigstens ihrer Hauptmenge nach, solche darstellen, wenn auch eine geringe Anzahl von Zuckermolekeln tieferer Zersetzung anheimfallen.

In einer zweiten Mitteilung wird gezeigt werden, daß bei der fabrikmäßigen Herstellung von Kunsthonig in der Tat — wenn man von den Spuren von Furfural absieht, die mittels der Fieheschen Rötung nachgewiesen werden können — nicht nur eine Inversion des Rohrzuckers, sondern auch ein Aufbau von dextrinartigen Stoffen eintritt.

[A. 2.]

Aus Vereinen und Versammlungen.

Eine bemerkenswerte Gedenkfeier.

Am Donnerstag, den 15. Dezember 1921, fand auf Einladung der Vereinigung hauptamtlicher Mitglieder des Reichspatentamts und des Deutschen Vereins für den Schutz des gewerblichen Eigentums im großen Saale des Reichspatentamts zu Berlin aus Anlaß des 30jährigen Geltens des Patentgesetzes von 1891 eine Vortragsveranstaltung statt, wozu sich eine große Zahl von Gästen und Vertreter zahlreicher Behörden und Vereinigungen, unter denen sich auch der neue Reichsjustizminister Prof. Dr. Radbruch befand, eingefunden hatten.

Im Namen der Vereinigung hauptamtlicher Mitglieder des Reichspatentamts begrüßte Geh.-Rat Momber die Versammlung und gab einen kurzen Überblick über das Zustandekommen der Veranstaltung. Er führte aus, daß man bei den jetzigen Zeitverhältnissen keine größere Feier von Seiten des Reichs erwarten könnte. Aus diesem Grunde hätten sich die zwei einladenden Vereinigungen zusammengetan, um durch eine Vortragsveranstaltung des für Industrie, Handel und Wissenschaft bedeutsamen Tages zu gedenken.

Hierauf begrüßte der Präsident des Reichspatentamts, v. Specht, in seiner Eigenschaft als „Hausherr“ die Versammlung und gab kurz einen Rückblick über die gewaltige Entwicklung der Arbeiten des Patentamts in den letzten 30 Jahren. Er führte unter anderm an, daß gerade heute das Patent 348600 erteilt worden sei. Wenn man auch jetzt noch nicht wissen könne, wie sich die Verhältnisse in Deutschland weiter gestalten, so sei er doch in dieser Beziehung Optimist und hoffe sicher, daß wir auch auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes einer weiteren günstigen Entwicklung entgegen sehen könnten.

Herr Geh. und Oberregierungsrat Dr. B. Rösing, Berlin, sprach über „Die Entwicklung des Patentamts unter dem Patentgesetz von 1891.“ Das Patentwesen war bis 1871 in Deutschland Sache der einzelnen Staaten und wurde in diesen nach sehr verschiedenen Grundsätzen behandelt. Ein zehnte Länder erteilten überhaupt keine Patente, andere nur mit offenbarem Widerstreben. So blieb der Schutz von Erfindungen mindestens lückenhaft. Auch Bestrebungen nach einer einheitlichen Handhabung im Zollverein hatten keinen durchgreifenden Erfolg. Durch die Verfassung des Deutschen Reichs von 1871 gelangte das Patentwesen unter die Zuständigkeit des Reichs. Aber erst nach harten Kämpfen gelang es den führenden Männern in Industrie und Technik, allen voran dem Verein deutscher Ingenieure, dem sich bald andere Vereinigungen, auch solche des chemischen Gebietes angeschlossen, das erste deutsche Patentgesetz vom 25. Mai 1877, in Kraft getreten am 1. Juli 1877, zustande zu bringen und darin das noch jetzt in Wirksamkeit stehende Vorprüfungsverfahren durchzusetzen. Eine stattliche Reihe hervorragender Männer, zum Teil von europäischem Ruf, fand sich bereit, als Mitglieder des Patentamts an der Durchführung des Gesetzes mitzuarbeiten, Werner Siemens, A. W. Hofmann, Reuleaux, Hartig, Bruno Kerl, Wedding, Delbrück, Wichelhaus, Weber u. a. Zu den rechtskundigen Mitgliedern gehörte Niederding, der spätere Staatssekretär des Reichsjustizamts. Vorsitzender wurde Jacobi, der spätere Reichsschatzsekretär. Infolge seiner Besetzung durch so viele ausgezeichnete Kräfte gewann das deutsche Patentamt von vornherein im In- und Auslande ein großes Ansehen, das dauernd fortgewirkt hat; auch konnte den Arbeiten des Patentamts von Anfang an diejenige Richtung gegeben werden, die den Bedürfnissen des Wirtschaftslebens entsprach. Allen jenen Männern schulden wir daher warmen Dank.

Den sich sammelnden Erfahrungen gemäß ging man bald daran, das Patentgesetz noch weiter zu verbessern. Dabei zeigte sich, daß der Widerstand gegen die Patentierung und auch die Gegnerschaft gegen das Vorprüfungsverfahren nahezu verstummt war. Ein neues Gesetz vom 7. April 1891, in Kraft getreten am 1. Oktober desselben Jahres, brachte eine größere Anzahl von Änderungen, darunter die unter bestimmten Voraussetzungen eintretende Unanfechtbarkeit der Patente, eine klarere Abgrenzung der Vorbenutzerrechte, sowie, was für die chemische Industrie von besonderer Bedeutung war, die Bestimmung, daß die Erzeugnisse patentierter Verfahren ebenfalls an dem Schutz teilnehmen. Dagegen gelang es dem Gesetzgeber nicht, seine Absicht, dem Patentamt die Entscheidung über Abhängigkeitsfragen zu überweisen, in eine wirksame Bestimmung umzusetzen; nach der Entscheidung des Reichsgerichts stand dem Patentamt nach wie vor ein solches Recht nicht zu. Von einschneidender Bedeutung war dagegen die Neuerung, daß nicht mehr wie vorher ausschließlich nebenamtliche Mitglieder im Patentamt wirkten. Die erste Instanz wurde vielmehr nur mit hauptamtlichen Mitgliedern besetzt, während in der zweiten Instanz zunächst nur nebenamtliche Mitglieder tätig waren, Juristen wie Techniker.

In den 30 Jahren, die unter der Herrschaft des neuen Patentgesetzes nunmehr verflossen sind, ist das Patentamt und sein Geschäftsumfang sehr gewachsen. Von 1891 bis 1920 stieg die Zahl der Patentanmeldungen von 12775 auf 53527, also im Verhältnis von 1:4, die der Patenterteilungen von 5550 auf 14452 (1:2½), der überhaupt erteilten Patente von 61010 auf 333238 (1:5), der in Kraft befindlichen Patente von 14735 auf 67374 (1:4½). Die Anzahl der Eingänge (Geschäftsnummern) nahm zu von 90240 auf 691735 (1:7½), also täglich, auf 300 Arbeitstage umgerechnet, von rund 300 auf 2300. Die Zahl der hauptamtlichen Mitglieder wuchs von 35 auf 202, der Beamten überhaupt von 178 auf 825. Die Bücherei vermehrte ihren Bestand von rund 38000 auf 211300 Bände.

Bei diesem schnellen Wachstum zeigte sich bald Raummangel, dem durch gemietete Nachbarhäuser nicht in genügender Weise abzuwehren war. So wurde das jetzige stattliche Amtsgebäude errichtet, das im September 1905 bezogen wurde.

In den drei Jahrzehnten erfuhren die Rechtsauffassungen eine gründliche Vertiefung, an der sich abgesehen vom Reichsgericht und Patentamt in ersprießlichster und höchst dankenswerter Weise die Rechtslehrer der Hochschulen, besonders Prof. Kohler, sowie die Patent- und Rechtsanwaltschaft beteiligten. Es wurden unter andern folgende Fragen erörtert: der Begriff der Erfindung, der Unterschied zwischen dem Gegenstand der Erfindung und dem Schutzzumfang, der