

Über die Zusammensetzung des sog. **türkischen Honigs** siehe A. Fajans, Chem.-Ztg. 1893. 17, 1826.

Über **Zuckerhonig** siehe: Th. Weigle, Ber. üb. d. 10. Vers. d. fr. Vereinig. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Augsburg 1891, 38. — A. Röhrig, Ztschr. öff. Chem. 1898. 4, 147. — A. Bömer, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. 4, 364. — Heckmann, das. 543.

12. Künstliche Süßstoffe.¹

Unter „künstlichen Süßstoffen“ im Sinne des Süßstoffgesetzes vom 7. Juli 1902 sind alle auf künstlichem Wege gewonnenen Stoffe zu verstehen, welche als Süßmittel dienen können und eine höhere Süßkraft als raffinierter Rohr- oder Rübenzucker, aber nicht entsprechenden Nährwert besitzen (= § 1 d. Ges.).

Als solche Stoffe sind zu nennen: das Saccharin, Dulcin, Glucin.

a) **Saccharin.**² Man unterscheidet:

α) Das mehr oder weniger chemisch reine, schwer lösliche Saccharin oder Benzoessäuresulfimid, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} \text{NH}$, ein weißes, kristallinisches, in Wasser schwer lösliches, in Alkohol oder Äther leicht lösliches Pulver, das bei 224° schmilzt und unter vermindertem Druck nahezu unzersetzt sublimierbar ist; es ist 500 mal süßer als Rohrzucker.

β) Das unter verschiedenen Benennungen (Kristallöse, lösliches Saccharin, Monnets Süßstoff, Sykorin, Sykose, Zuckerin etc.) und in verschiedenem Reinheitsgrade (rein, absolut rein, raffiniert etc.) für sich oder mit doppelt kohlensaurem Natrium (in Pastillenform) in den Handel gebrachte Natriumsalz des Saccharins, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} \text{NNa} + 2\text{H}_2\text{O}$, welches ein weißes, im Wasser leicht lösliches, in kaltem Alkohol sehr schwer, in siedendem Alkohol ziemlich schwer lösliches Pulver darstellt, nicht unzersetzt schmilzt und nicht sublimierbar ist. Säuren scheiden aus dem Salze das Saccharin aus. Das Natriumsalz ist je nach dem Grade der Reinheit 300—550 mal süßer als Rohrzucker.

b) **Dulcin.** Das Dulcin oder Paraphenetolcarbamid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.C}_6\text{H}_4\text{.NH.CO.NH}_2$, ein weißes, in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser, in Äther und in Chloroform leicht lösliches, im Petroläther fast unlösliches, in einem Gemisch von Äther und Petroläther aber lösliches Pulver, schmilzt bei 173° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen, ist also nicht unzersetzt sublimierbar. Es ist 400 mal süßer als Rohrzucker.

¹ Vergl. Vereinb. f. d. Deutsche Reich II, 134. — ² Saccharin wurde zuerst 1879 von C. Fahlberg und Ira Remsen in Baltimore, dann 1884 im großen von Ad. List-Leipzig hergestellt. Die Darstellung siehe Hilgers Vierteljahrsschr. 1887. 2, 243, ferner H. Marquisan, Ann. ind. 1887, 811; Z. chem. Ind. 1887, 138.

c) **Glucin.** Glucin ist das Natriumsalz eines Gemisches einer Mono- und Disulfosäure einer Verbindung, welche die Zusammensetzung $C_{19}H_{16}N_4$ haben soll. Es ist ein hellbräunliches Pulver, das in heißem Wasser leicht löslich, in Äther und in Chloroform unlöslich ist; aus der wäßrigen Lösung scheiden andere Säuren ein Gemisch der Sulfosäuren ab. Über $250^{\circ}C.$ oder im Vakuum erhitzt, zersetzt es sich ohne zu schmelzen; es ist 300 mal so süß wie Rohrzucker.

Nachweis künstlicher Süßstoffe.

a) **Saccharin** muß zunächst durch Ausziehen mit Alkohol, Äther oder Benzin aus dem Nahrungs- oder Genußmittel isoliert werden. Da aber das Natriumsalz in diesen Extraktionsflüssigkeiten nicht oder nur wenig löslich ist (siehe oben), so muß man das zu prüfende Material, wenn dies nicht schon saure Reaktion besitzt, vor dem Ausschütteln mit Phosphorsäure ansäuern. Siehe bei „Wein“.

Das nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende Saccharin kann erkannt werden.

1. an seinem stark süßen Geschmacke;
2. durch Bestimmung des Schmelzpunktes;
3. durch Überführen des Saccharins in Salizylsäure (Schmelzen mit Ätznatron) und Nachweis der letzteren in bekannter Weise (Bruylants,¹ C. Schmidt²);

Vergl. F. Wirthle, Chem.-Ztg. 1900. 24, 1035 und 1901. 25, 816; siehe auch bei „Wein“.

4. durch Oxydation des Saccharins bezw. des Schwefels der Sulfogruppe zu Schwefelsäure (Schmelzen mit Soda und Salpeter) und Nachweis bezw. Bestimmung derselben (Reischauer³, A. H. Allen⁴, A. Hilger⁵). Siehe auch unter „Wein“.

Zuweilen werden mit dem Saccharin gleichzeitig stark schmeckende (Bitterstoffe des Bieres), auch die anderen Reaktionen störende Substanzen in Lösung gebracht. Um diese Stoffe zu beseitigen, kann man nach Ed. Späth⁶ beim Bier z. B. die bitter schmeckenden Stoffe durch Zusatz von etwas Kupfernitrat binden. J. de Brevans (Ann. chim. analyt. 1900. 5, 131; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. 4, 180) entfernt die Gerbstoffe durch Behandeln mit Eisenchlorid und kohlensaurem Kalk. Alex. Herzfeld und F. Wolff⁷ trennen Saccharin (auch Dulcin) von den störenden Substanzen durch Sublimation in folgender Weise:

Der auf einige Kubikzentimeter eingeengte Ätherextrakt wird auf einen Asbestpfropfen gegossen, bei 100° getrocknet und in den Sublimationsapparat gebracht. Als solcher dienen zwei ineinander gepaßte Glasrohre von 40 cm Länge und etwa 15 cm lichter Weite. Dieselben sind halb übereinander geschoben und an der Verbindungsstelle mit einem Gummischlauchstück luftdicht verbunden. Der Asbestpfropfen wird in das weitere Rohr vor die Mündung des engeren ge-

¹ Journ. pharm. et chim. 1888, 292, 296; Hilgers Vierteljahrsschr. 1888. 3, 388. — ² Rep. anal. Chem. 1887. 7, 437; Ztschr. angew. Chem. 1888, 396. — ³ Deutsche Zuckerind. 1886, 124. — ⁴ Anal. 1888. 13, 105. — ⁵ Ber. üb. d. 9. Vers. d. fr. Vereinigung bayr. Chem. in Erlangen 1890, 26. — ⁶ Ztschr. angew. Chem. 1893, 579. — ⁷ Ztschr. d. Ver. f. Rübenzuckerind. 1898, 558.

schoben. Um eine gleichmäßigere Erhitzung zu erzielen, ist dieser Rohrteil mit einem Asbestkästchen umgeben, in das ein Thermometer gelassen ist. Das offene Ende des weiteren Sublimationsrohres ist einem Wasserstoffentwicklungsapparate angeschlossen, das des engeren steht durch eine dreihalsige Wulfsche Flasche, deren mittlerer Hals ein Manometer trägt, mit einer Saugpumpe in Verbindung. Die Sublimation erfolgt unter Durchleiten von Wasserstoff und 720 mm Vakuum. Die Erhitzung soll 350° nicht übersteigen. Gewöhnlich destilliert zuerst eine braune Flüssigkeit, dann eine dicke braune, teils kristallinische Masse, welche die Süßstoffe enthält. Mit letzterer werden dann die bekannten Reaktionen ausgeführt.

Siehe noch: E. Börnstein, *Ztschr. analyt. Chem.* 1888. **27**, 165 (Erhitzen von Saccharin mit Resorcin u. Schwefelsäure; grüne Fluoreszenz). — S. C. Hooker, *Ztschr. analyt. Chem.* 1889. **28**, 352 (Resorcin und Schwefelsäure allein geben schon die Börnsteinsche Reaktion). — B. Haas, *Ztschr. f. Nahrungsm., Hyg. u. Warenk.* 1889. **3**, 53 (Weinsäure, Zitronensäure und Bernsteinsäure geben gleichfalls die Resorcinreaktion). — Dav. Lindo, *Chem. News.* 1888. **58**, 51; *Vierteljahrsschr.* 1888. **3**, 264. — D. Vitali, L'Orosi; *Ztschr. anal. Chem.* 1892. **31**, 89. — Hairs, *Journ. de pharm. d'Anvers; Chem. Centralbl.* 1893. **2**, 987 (Saccharin neben Salizylsäure). — Lindemann und Motten, *Wochenschr. für Brauerei* 1893. **10**, 1127. — A. Hasterlik, *Chem.-Ztg.* 1899. **23**, 267. — A. Rößing, *Ztschr. öffentl. Chem.* 1899. **5**, 207.

Weitere Literatur siehe in den Vereinb. für das Deutsche Reich II, 137.

b) **Dulcin** wird den damit versüßten Nahrungs- und Genußmitteln durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels kann man das Dulcin durch folgende Reaktionen charakterisieren:

α) Reaktion von A. Jorissen.¹

Das extrahierte Dulcin wird in einem Reagenzglase in 5 ccm Wasser suspendiert, mit 2—4 Tropfen einer salpetersauren Lösung von Merkurinitrat² versetzt und das Gläschen dann 8—10 Minuten in siedendes Wasser getaucht, wobei eine schwach violette Färbung eintritt, die auf Zusatz geringer Mengen von Bleisuperoxyd an Stärke zunimmt.

Die Reaktion ist bei Anwesenheit von 0.01 g Dulcin noch sehr deutlich, bei 0.001 g sehr schwach.

β) Reaktion von Berlinerblau.³ Wird der dulcinhaltige Rückstand mit 3—4 Tropfen Phenol und ebensoviel konz. Schwefelsäure kurz zum Sieden erhitzt, dann im Reagenzglase mit einigen Kubikzentimetern Wasser verdünnt und die erkaltete braunrote Flüssigkeit mit Ammoniak überschichtet, so zeigt sich an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten eine blaue Zone.

γ) Wird Dulcin mit wäßriger Natronlauge gemischt der Destillation unterworfen, so geht mit den Wasserdämpfen Phenetidin über, das durch Erhitzen mit Eisessig in Acetphenetidid oder Phenacetin übergeführt und als solches erkannt werden kann.

¹ *Journ. de pharm. de Liège; Chem.-Ztg.* 1894. **20**, Rep. 114; Hilgers *Vierteljahrsschr.* 1896. **11**, 221. Vergl. Dennhardt, das. 512 u. *Ber. d. pharm. Ges.* 1896. **6**, 287. — ² 1—2 g frisch gefälltes Quecksilberoxyd werden in Salpetersäure gelöst; man setzt dann so lange Natronlauge zu, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr ganz löst, verdünnt mit Wasser auf 15 ccm, läßt absitzen und dekantiert. — ³ *Journ. f. prakt. Chem.* 1893. **30**, 103.

Siehe auch J. Bellier, Ann. chim. analyt. 1900. 5, 333; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genußm. 1901. 4, 315 (Fällung des Dulcins mit Formaldehyd). Weitere Literatur siehe in den Vereinb. f. d. Deutsche Reich II, 141.

c) **Glucin.** Wird Glucin in verdünnter Salzsäure gelöst, zu dieser Lösung unter Abkühlen eine Natriumnitritlösung gegeben und die so gewonnene Flüssigkeit mit einer alkalischen Lösung von α -Naphthol versetzt, so entsteht eine rote, mit Resorcin oder mit Salizylsäure, ebenfalls in alkalischer Lösung, eine hellgelbe Färbung.

Beurteilung von mit künstlichen Süßstoffen hergestellten Nahrungs- und Genußmitteln.

Hierfür sind die Bestimmungen des Süßstoffgesetzes vom 7. Juli 1902 maßgebend, dem wir folgende Paragraphen entnehmen:

§ 2. Soweit nicht in den §§ 3 bis 5 Ausnahmen zugelassen sind, ist es verboten:

- a) Süßstoff herzustellen oder Nahrungs- oder Genußmittel bei deren gewerblicher Herstellung zuzusetzen;
- b) Süßstoff oder süßstoffhaltige Nahrungs- oder Genußmittel aus dem Ausland einzuführen;
- c) Süßstoff oder süßstoffhaltige Nahrungs- oder Genußmittel feilzuhalten oder zu verkaufen.

§ 3. (Die Ermächtigung zur Herstellung und Einfuhr von Süßstoff wird vom Bundesrat erteilt.)

§ 4. Die Abgabe des gemäß § 3 hergestellten oder eingeführten Süßstoffes im Inland ist nur an Apotheken und an solche Personen gestattet, welche die amtliche Erlaubnis zum Bezuge von Süßstoff besitzen.

Diese Erlaubnis ist nur zu erteilen:

- a) an Personen, welche den Süßstoff zu wissenschaftlichen Zwecken benutzen wollen;
- b) an Gewerbetreibende zum Zwecke der Herstellung von bestimmten Waren, für welche die Zusetzung von Süßstoff aus einem die Verwendung von Zucker ausschließenden Grunde erforderlich ist;
- c) an Leiter von Kranken-, Kur-, Pflege- und ähnlichen Anstalten zur Verwendung für die in der Anstalt befindlichen Personen;
- d) an die Inhaber von Gast- und Speisewirtschaften in Kurorten, deren Besuchern der Genuß mit Zucker versüßter Lebensmittel ärztlicherseits versagt zu werden pflegt, zur Verwendung für die im Orte befindlichen Personen.

Die sub b benannten Bezugsberechtigten dürfen den Süßstoff nur zur Herstellung der in der amtlichen Erlaubnis bezeichneten Ware verwenden und letztere nur an solche Abnehmer abgeben, welche derart zubereitete Waren ausdrücklich verlangen.

13. Zuckerwaren, Konditorwaren.

Mit dem Namen „Zuckerwaren“ belegt man eine große Menge von Nahrungs- und Genußmitteln, die aus Zucker aller Art oder feineren Mehlsorten unter Zusatz von Milch, Eiern, Fetten, Honig, Kakao und Schokolade, Früchten und Fruchtsäften, Gelatine, Traganth, Gewürzen, alkoholischen Getränken, Fruchtäthern und -Essenzen, organischen Säuren etc. hergestellt werden. Dieselben lassen sich in mehrere Gruppen einteilen.