

QUANTITATIVE BESTIMMUNG DES FAHLBERG'SCHEN SACCHARIN.

Von Béla Ruzitska.

Das Saccharin, oder seinem chemischen Namen nach das Anhydro-ortho-benzoessäure-sulfimid, welches im Jahre 1879 von Fahlberg und Ira Remsen entdeckt wurde, und welches nahe 300-mal süsser ist, als der gewöhnliche Rohr- oder Rübenzucker, fand in neuerer Zeit eine ungemein ausgebreitete Anwendung; in wiefern es zur Süßung verschiedener Nahrungsmittel, statt den gewöhnlichen Zucker gebraucht wird. Besonders wird es zum Süßsen von Stärkezucker, Syrup, Gebäcken, Zwiebacken, Chocoladen, Cacao, eingemachten Früchten, verschiedener Weine, Liqueure, Spirituosen, Biere und namentlich bitterer Arzneien verwendet.

Da das Saccharin in neuerer Zeit im praktischen Leben so vielfach verwendet wird, und besonders wegen seinen brauchbaren Eigenschaften sich immer mehr bewähren wird, so wird der Fall öfters vorkommen, das Saccharin enthaltende Nahrungsmittel und chemische Stoffe zur Untersuchung den analytischen Chemikern zukommen werden. Nicht nur das Vorhandensein des Saccharins wird der Chemiker zu constatieren haben, sondern dessen Quantität wird auch öfters bestimmt werden müssen.

So geschah es, dass im Sommer des Jahres 1890, in das Laboratorium des hiesigen chemischen Institutes, 11 Flaschen mit Saccharin gesüßten Liqueure zur gerichtlichen Untersuchung eingesandt wurden; unter anderen wurde auch die Bestimmung der Menge des vorhandenen Saccharins verlangt.

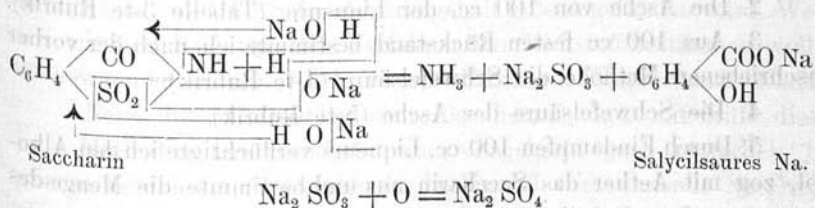
Mit der quantitativen Bestimmung des Saccharis wurde ich durch Herrn Prof. dr. Rudolf Fabinyi beauftragt; nach seinen Angaben und Vorschlägen habe ich meine Untersuchungen angestellt. Nachdem es

noch kein gut ausgearbeitetes und zweckmässiges Verfahren zur Bestimmung dieses Stoffes gibt, so war es in erster Linie nothwendig eine leicht ausführbare, sichere Methode zu finden. Zum Glücke ist das Saccharin eine solche Verbindung, in welcher sich einige in organischen Körpern seltener vorkommende Elemente befinden, und dazu in solchen Combinationen, aus denen man sie leicht ausscheiden kann.

In der Formel des Saccharins $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ SO_2 \end{array} \right\rangle NH$ sehen wir eine SO_2 und eine N enthaltende Gruppe; alle zwei Elemente sind leicht zu bestimmen, und so stehen uns gleich zwei Methoden zur Verfügung. Bei denjenigen Stoffen, bei denen kein Schwefel vorhanden ist, können wir die Schwefelbestimmungs-Methode anwenden, bei denjenigen, in denen kein Stickstoff vorhanden ist, können wir die Stickstoff-Bestimmung anwenden. Aber die erstgenannte Methode kann noch ausgedehnt werden, und kann bei all den Stoffen angewendet werden, welche in voraus schon Schwefelsäure oder dessen Salze in Form von $CaSO_4$, Na_2SO_4 etc. enthalten, (z. B. die mit Saccharin versüßten Zucker). In solchen Körpern wird zuerst mit $BaCl_2$ die schon fertige Schwefelsäure abgesondert, gesammelt und abgewogen; und dann wird in einem anderen Theile des zu untersuchenden Körpers der Schwefel des Saccharins zu Schwefelsäure verwandelt, und dann die gesammte Schwefelsäure bestimmt. Durch Abziehen der erst gewonnenen Schwefelsäure von der zweiten, erhalten wir die auf das Saccharin fallende Schwefelsäure, aus der man die Quantität des Saccharins berechnen kann. Nachdem das Schwefelbestimmungs-Verfahren das pünktlichste und allgemein brauchbare ist, so werde ich zuerst dieses beschreiben. Man kann entweder gleich den Saccharin enthaltenden Körper zur Bestimmung verwenden, wenn er nicht mit beträchtlichen Mengen anderer Körper gemischt ist; oder wenn er eine Flüssigkeit ist, können wir den nach Eindampfen der Lösung gewonnenen Rückstand gebrauchen; oder wenn der Saccharin-Gehalt gering ist, und die anderen Verbindungen überwiegend sind (wie in den meisten festen Körpern: Zucker, Chocolate, Cacao etc.): so kann man das Saccharin mit Aether oder Petroleumaether ausziehen. Darum säuern wir den zu untersuchenden Körper mit einer schwachen Säure (z. B. mit Phosphorsäure) an, wodurch man die im Wasser leicht löslichen Alkalisalze des Saccharins zersetzt, und die im Wasser

schwer, aber im Aether leicht lösliche Anhydrosäure erzeugt; nachher wird mit Aether mehrfach ausgezogen.

Der Aether wird verflüchtigt und der so gewonnene feste Rückstand zu weiteren Untersuchungen gebraucht. Wir bringen den Saccharin enthaltenden Rückstand in eine Platin- oder Silberschale und bestreuen denselben mit gänzlich reinem Natronhydratpulver; die Schale wird zugedeckt. Dann erwärmen wir die Mischung mit schwacher Flamme, bis sie schmilzt, wobei eine Veränderung zwischen den zwei Stoffen stattfindet: aus dem Saccharin wird Salcylsauresnatrium, das Ammoniak verflüchtigt sich und das SO₂ verbindet sich mit dem Natronhydrat. Wenn die Masse zusammen geschmolzen ist, geben wir fein pulverisirten Salpeter und Kohlensaures-Natrium (1:6) dazu und schmelzen es wieder. Der Sauerstoff des Salpeters verbrennt alle organischen Theile und das aus dem Saccharin ausgetretene SO₂ wird höher zu Schwefelsäure oxydirt. Die chemischen Veränderungen gehen nach folgenden Formeln von statten:



Am Ende des Processes befindet sich der gesammte Schwefel des Saccharins in Form von schwefelsaurem Natrium in der zusammengeschmolzenen Masse. Nach Erkaltung lösen wir die Masse in Wasser und Salzsäure, kochen sie auf, wodurch die Lösung vollkommen rein wird (d. h. wenn das Zusammenschmelzen richtig zu Ende geführt wurde). Nachdem geben wir zur saueren Lösung BaCl₂, wodurch das BaSO₄ abgesondert wird; letzteres wird auf einen Filter gesammelt, ausgetrocknet und abgewogen. Aus der Menge des gefundenen BaSO₄ kann man leicht das SO₃ berechnen, und aus diesen den Saccharin-Gehalt.

Nach der beschriebenen Methode machte ich mehrere Controlbestimmungen und zwar unter anderen an dem mit Nr. 1. versehenen Liqueur. Da man in dem festen Rückstände des Liqueurs etwas schwefelsauren Kalk nachweisen konnte, so bestimmte ich erst dessen

Quantität. Nachher unterwarf ich den festen Rückstand der eben beschriebenen Oxydationsmethode, und bestimmte die sämtliche Schwefelsäure. Nach Abzug der Schwefelsäure der Asche aus der gesammten Schwefelsäure gewann ich die auf das Saccharin fallende Schwefelsäure. Zur grösseren Vorsicht nahm ich nochmals 100 cc. Liqueur, aus welchen ich mittelst Aether das sämtliche Saccharin auszog. Den aetherigen Extract, welcher noch nicht reines Saccharin war, unterwarf ich der Oxydationsmethode, und bestimmte auch so die dem Saccharin entsprechende Schwefelsäure. Die nach diesen zwei Methoden erhaltenen Resultate waren sehr nahe übereinstimmend.

Nach diesen Vorproben konnte ich mich an die quantitative Untersuchung der 11 Liqueur-Proben machen, und bestimmte die folgenden Werthe:

1. Den Rückstand von 100 cc Liqueur, bei 110 getrocknet. (Alle auf die 11 Liqueure bezüglichen Resultate befinden sich im ungarischen Text auf S. 146. Fester Rückstand in 2-ter Rubrik).
2. Die Asche von 100 cc. der Liqueure. (Tabelle 3-te Rubrik).
3. Aus 100 cc festen Rückstand bestimmte ich nach der vorher beschriebenen Methode die Schwefelsäure (4-te Rubrik).
4. Die Schwefelsäure der Asche (5-te Rubrik).
5. Durch Eindampfen 100 cc. Liqueurs verflüchtigte ich den Alkohol, zog mit Aether das Saccharin aus und bestimmte die Menge des Extractes. (7-te Rubrik).
6. Den so gewonnenen Extract schmolz ich mit NaOH, Salpeter, und KNaCO_3 zusammen. Die so entstandene Schwefelsäure bestimmte ich als BaSO_4 (8-te Rubrik).

Endlich in der 6-ten Rubrik befindet sich die Menge des im festem Rückstande auf das Saccharin fallende Ba SO_4 ; in der 9-ten Rubrik, die aus diesen Werthe berechnete Menge des Saccharins, und in der 10-ten Rubrik die aus den aetherigen Extract bestimmte und berechnete Saccharin-Menge.

Aus diesen Resultaten ist es ersichtlich, dass in 1 Liter der ersten fünf Liqueure nahe 1 gr. Saccharin, in den anderen etwas weniger, und zwar verschiedene Quantitäten Saccharin sich befinden.

Nachdem in den gennanten Liqueuren ausser dem Saccharin keine andere Stickstoff-enthaltende Verbindung vorhanden war, konnte ich mich im gegebenen Falle der Stickstoff-Bestimmungsmethode bedie-

nen. Der Stickstoff wird am einfachsten und heutzutage am häufigsten nach der Kjeldahl'schen Methode bestimmt. Wegen schärferer Controlle machte ich also auch nach dieser Methode Bestimmungen. Die Resultate stimmen genug gut mit jenen durch das Schwefelsäurebestimmungsverfahren gewonnenen.

Endlich muss ich noch Erwähnung thun von einer Beobachtung, welche ich an den im Handel vorkommenden Saccharin that: dass nämlich dieses Saccharin keine einheitliche, reine Verbindung sei. Das hatte schon der Erzeuger Fahlberg eingestanden, und noch Mehrere andere bewiesen. Ausser den Anhydro-o-benzoessäuresulfimid und dessen Isomeren, sind darin noch Sulfaminbenzoessäure, Chlorkalium, Schwefelsaures K. und wahrscheinlich noch andere ähnliche Verbindungen vorhanden. (Chem. Centralblatt 1890. Bd. I. 159).

Nach meinen quantitativen Bestimmungen könnte ich behaupten, dass in dem im Handel vorkommenden Saccharin, ausser der reinen Anhydrosäure, noch Schwefel enthaltende Verbindungen vorhanden sind, weil der Schwefelsäuregehalt grösser gefunden ward. Wenn ich mit den Kjeldahl'schen Verfahren den Stickstoff bestimmen wollte, so gewann ich geringere d. h. weniger Saccharin entsprechende Werthe.

Nach diesem stellt es sich klar heraus, dass mit Hilfe dieser zwei Methoden nur chemisch reines Saccharin ganz pünktlich bestimmt werden kann; wogegen das im Handel vorkommende Saccharin als uneinheitlicher Körper nur annähernd richtig bestimmt werden kann.