I.

Ueber verschiedene Erscheinungen bei der Darstellung des Zuckers.

Von

CARL HOCHSTETTER *).

Die Industrie, welche ich in vorliegender Abhandlung berühre, ist in einer Reihe von 10 Jahren häufig der Gegenstand in Zeitschriften gewesen; Landwirthe, Mechaniker und Chemiker haben sich bemüht, durch Veröffentlichung ihrer Erfahrungen, ihrer Erfindungen und Untersuchungen dem Fabricationszweige nützlich zu werden, welcher die mannigfachsten Interessen in sich vereinigte. Diesen gemeinschaftlichen Bestrebungen hat namentlich die Rübenzuckerfabrication ihre Wichtigkeit und Ausdehnung zu verdanken, obgleich der Zukunft noch Manches für ihre Vervollkommenung übrig bleibt.

Den mechanischen Hilfsmitteln wurde vom Anfange an grössere Aufmerksamkeit gewidmet als den chemischen, daher jene sehr ausgebildet waren, während lange Zeit der Körper selbst, um dessen Gewinnung es sich handelte, der Zucker, in seinen Eigenschaften wenig gekannt war, während die Roh-

*) Diese Arbeit geht aus dem Laboratoriu des Hrn. Prof. Magnus in Berlin hervor, welcher mir alle nöthigen Hilfsmittel zur Disposition stellte. Aufgemuntert durch das Interesse, welches dieser Gelehrte an dem Gegenstande nahm, hatte ich mich auch im Verlaufe der ganzen Arbeit seines Rathes stets zu erfreuen.

2 Hochstetter, üb. verschied. Erscheinungen

materialien, das Zuckerrohr und die Runkelrübe, nach ihren Bestandtheilen und deren Eigenschaften nur höchst unvollkommen untersucht waren. Erst in neuerer Zeit haben mehrere Chemiker unsere Kenntniss über den Zucker und die Materialien, aus denen er gewonnen wird, erweitert und den wissenschaftlichen Theil der Fabrication gefördert. Dessenungeachtet sind die Resultate solcher Untersuchungen noch weit entfernt, den Bedürfnissen dieser wichtigen Industrie zu genügen. Jeder Zuckerfabricant, der mit der Chemie vertraut genug ist, um diese Wissenschaft auf sein Gewerbe anwenden zu können, wird mir beistimmen, dass die bisherigen Hilfsmittel der Chemie nicht zureichen, einen grossen Theil der Erscheinungen, welche im Verlaufe der verschiedenen fabrikmässigen Behandlungen des Materials zur Darstellung des Zuckers auftreten, genügend zu erklären, dass über die Wirkung und die Einflüsse der chemischen Mittel, welche bei der Fabrication angewandt werden, noch sehr wenig Klarheit herrscht und dass eben deshalb der Fabricant blos seinen Erfahrungen folgen muss, die ihn aber sehr häufig im Stiche lassen.

Mit der Fabrication des Zuckers in allen ihren Zweigen ziemlich vertraut, wurde ich durch die vielen Schwierigkeiten, welche mir mitunter in der Praxis aufstiegen, veranlasst, mir Fragen über verschiedene Erscheinungen zu stellen, deren Lösung den Gegenstand einer chemischen Arbeit bilden sollte.

So wenig ich bei einer so schwierigen und umfassenden Arbeit auf besondern Erfolg hoffen konnte, so wollte ich doch den Versuch wagen, indem mir jeder, auch nur der geringste Fortschritt von grosser Wichtigkeit schien; ich wollte versuchen, eine Reihe von Erscheinungen auf bestimmte Gesetze zurückzuführen und den verschiedenen Operationen der Zuckerfabrication eine wissenschaftliche Basis zu geben.

Mit Benutzung des schon Bekannten wiesen mich meine Erfahrungen im Grossen auf den Weg, den ich bei dieser Arbeit einzuschlagen hatte und auf die Untersuchung von Körpern, deren nähere Kenntniss Aufschluss über viele unerklärte Punkte geben musste.

Zur Hauptaufgabe machte ich mir, die Einflüsse zu studiren, denen der Zucker bei seiner Fabrication ausgesetzt ist, die Ursachen zu ergründen, denen vorzugsweise eine mindere

Ausbeute an krystallisirbarem Zucker *) zuzuschreiben ist, wie ich überhaupt ausschliesslich die Praxis im Auge hatte, nach welcher sich die meisten Versuche bestimmten. In einigen Fällen konnten die Resultate meiner Versuche zur Aufstellung einer Ansicht nur genügen, indem ich meine Erfahrungen im Grossen und deren Aufzeichnungen mit zu Hülfe nahm; man lege daher an die Experimente keinen zu strengen Maaßstab.

I. Die Runkelrübe.

Die Kenntniss von der Zusammensetzung der Materialien, welche zur Zuckerbereitung dienen, der Eigenschaften ihrer verschiedenen Bestandtheile, ist vor Allem nöthig, die Einflüsse zu begreifen, welchen der Zucker in seiner Auflösung und in Berührung mit so vielen fremdartigen Substanzen ausgesetzt ist.

Obschon dieser Theil von mehreren Chemikern bearbeitet wurde, so fand ich ihn doch durchaus nicht erschöpft, wenigstens schien es mir wichtig, bei den Widersprüchen, welche aus verschiedenen Arbeiten hervorgehen, durch neue Untersuchungen das Alte zu bestätigen oder neue Beiträge zu dem Vorhandenen zu liefern.

Unter den beiden Hauptmaterialien, dem Zuckerrohre der Tropen und der Runkelrübe, konnte ich nur letztere untersuchen. Diejenigen Bestandtheile, welchen keine Einwirkungen bei der Fabrication zugeschrieben werden konnten, vernachlässigte ich, während ich fast ausschliesslich die Substanzen zu isoliren und zu charakterisiren suchte, deren Natur wesentliche Einflüsse erwarten liess.

Die Wurzel, welche unsern sogenannten inländischen Zucker liefert, ist zu verschiedenen Zeiten von vielen Chemikern untersucht worden; die Untersuchungen bezogen sich jedoch grösstentheils auf die Ermittlung des Zuckergehaltes. Die Schwierigkeit, welche die richtige Bestimmung des wahren Gehaltes der Rübe an Zucker mit sich bringt, veranlasste viele Chemiker, der Auffindung von Methoden zur Bestimmung des Zuckers ihre Bemühungen zu widmen. Für den Fabricanten musste es allerdings von Wichtigkeit sein, die Qualität

*) Ich werde in der Folge der Kürze halber diesen Zucker immer mit *Rohrzucker* bezeichnen.

4 Hochstetter, üb. verschied. Erscheinungen

seiner Rüben zu kennen, nicht nur der ökonomischen Beziehungen wegen, sondern auch zur Beurtheilung, in wie weit seine Fabrication entspricht. Man hat 3 Methoden zur Ausmittlung des Zuckergehaltes der Rüben vorgeschlagen und angewandt: 1) durch *Gährung*, indem entweder aus der Kohlensäure- oder Weingeistmenge die entsprechende Menge Zucker gefunden wurde; 2) durch *Auszziehung* von frischen Rüben, geschnitten oder gerieben, mittelst Weingeist; 3) durch *Auslaugung* getrockneter Rüben mit Weingeist. Ueber die Vorzüge der einen oder andern Methode ist nichts constatirt; sie scheinen übrigens keine dem Zwecke gehörig zu genügen.

Wir besitzen jedoch auch gründlichere Analysen der Runkelrübe von Payen, Pélilot, Braconnot und einigen Andern. Die meisten dieser Analysen sind jedoch blos qualitativ, andere beschränken sich darauf, blos das Wasser, den Zucker, die Pflanzenfaser und die übrigen fremden Substanzen zusammen in Zahlenverhältnissen auszudrücken.

Der leichtern Uebersicht wegen führe ich hier die Resultate einiger Analysen an:

Payen *).		Pélilot.	
Wasser	85	Trockne feste	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Zucker} \quad 10,6 \\ \text{Eiweiss} \quad 2,1 \\ \text{Holzfaser} \quad 3,0 \end{array} \right.$
Rohrzucker	10 bis 12	Materie	
Holzfaser	3		
verschied. Substanzen	—	Wasser	84,2
	<hr/> 100		<hr/> 100,0.

Braconnot **) giebt, mit Benutzung der Analysen der Vorigen, folgende qualitative Zusammensetzung der Runkelrübe an:

- 1) Krystallisirbarer Zucker,
- 2) unkrystallisirbarer —
- 3) Eiweiss,
- 4) Pektin,
- 5) eine schleimige Substanz,
- 6) eine stickstoffhaltige, in Wasser lösliche Substanz,
- 7) pektische Säure,?
- 8) eine scharfe, riechende Substanz, die noch nicht näher untersucht ist,

*) Mauny de Mornay, *la fabrication du sucre*, p. 51. Paris 1837.

**) *Ann. de chim.* 1839. T. LXXII. p. 428.

- 9) ein Fett,
- 10) eine wachsartige Materie,
- 11) phosphorsaure Magnesia,
- 12) oxalsaures Kali,
- 13) äpfelsaures —
- 14) phosphorsaurer Kalk,
- 15) oxalsaurer —
- 16) Chlorkalium,
- 17) schwefelsaures Kali,
- 18) salpetersaures —
- 19) Eisenoxyd,
- 20) Ammoniaksalze,
- 21) Holzfaser.

Braconnot zog in seiner vorerwähnten Arbeit das Allein-vorhandensein von Rohrzucker in der Rübe, den Ansichten von Pelouze und Péllgot zuwider, sehr in Zweifel. Neuerdings hat jedoch Pelouze seine Ansicht durch schlagende Versuche bestätigt, ein für die Zuckerfabrication höchst wichtiges Factum.

Die Runkelrüben, welche mir zu den folgenden Versuchen dienten, waren theils aus der Gegend von Berlin selbst, theils aus Magdeburg und dem Oderbruche.

1. Die stickstoffhaltigen Substanzen.

Die Färbung des gepressten Rübensaftes an der Luft ist bekannt, ich hatte jedoch Gelegenheit, dieses Phänomen bei den Rüben, welche ich untersuchte, näher zu beobachten. Der ausgepresste Saft dieser Rüben war im Augenblicke, wo er den Zellen entquoll, gelblich trübe, er färbte sich an der Luft röthlich und wurde nach einigem Stehen tintenartig. Diese Färbung des ausgepressten Saftes beruht auf einer wirklichen Oxydation eines in dem Saft enthaltenen Körpers. Man kann diese sehr deutlich beobachten, wenn man Rübensaft in einem Cylinderglase unbedeckt stehen lässt; nach wenigen Minuten hat sich die oberste Schicht gefärbt, welche mit der Zeit immer mächtiger wird. In einer flachen Schale der Luft ausgesetzt, färbt sich der Saft in wenigen Stunden tintenartig schwarz, und man kann deutlich wahrnehmen, dass die Färbung von einem sehr feinen Niederschlage, aus schwarzen Flöckchen bestehend, her-

6 Höchstetter, üb. verschied. Erscheinungen

rührt. Dieser schwarze Niederschlag lässt sich abfiltriren; im Kolben erhitzt, giebt er Ammoniak. In Kali löst er sich leicht auf, wird aber durch Essig- oder Salzsäure nicht mehr vollständig aus dieser Lösung gefällt. In verdünnten Säuren ist er wenig löslich. Wird Rübensaft, welcher diese Erscheinung zeigt, vor der Oxydation mit wenig Säure versetzt, so bildet sich der schwarze Niederschlag nicht; sobald jedoch die Säure wieder abgestumpft wird, tritt dieselbe Erscheinung, wie zuvor, wieder auf. Durch Erhitzen des Saftes bis zum Kochen wird dieser Körper nicht ausgeschieden, denn wird der gekochte Saft der Luft ausgesetzt, so färbt er sich wie zuvor, nur nicht so intensiv. Durch Zusatz eines Kalksalzes, z. B. Chlorcalcium, wird dieser Körper aus dem Rübensafte weiss ausgefällt, färbt sich jedoch an der Luft augenblicklich und wird schwarz.

Diese Substanz befindet sich nur in gewissen Gefässen der Rübe. Das Zellgewebe der Rübe enthält davon nichts, bloss die Gefässbündel. Man sieht diess sehr deutlich, wenn eine Rübe so durchgeschnitten wird, dass alle Gefässbündel im Durchschnitte sichtbar sind. Erhält man die Schnittfläche einige Zeit mit Wasser, besser mit Weingeist, feucht, damit sie nicht zu schnell abtrocknet, so kann man nach sehr kurzer Zeit beobachten, wie die Gefässbündel durch schwarze Punkte sich bezeichnen. Wird die Rübe, wenn sie durchgeschnitten ist, etwas gequetscht, so dass aus den Gefässbündeln Flüssigkeiten austreten und sich mit der des Zellgewebes vermischen, so färbt sich die ganze Oberfläche.

Erhitzte ich Rübensaft gleich nach dem Auspressen bis zum Kochen, so bildete sich ein ziemlich reichliches weisses Coagulum, welches, abfiltrirt, ganz die Eigenschaften von Eiweiss zeigte. Beim Trocknen wurde es in der Regel grau, wohl von der vorhin beschriebenen Substanz herrührend.

Braconnot hat Rübensaft untersucht, welcher beim Kochen nicht coagulirte. Es ist möglich, dass dieser Chemiker mit altesirten Rüben gearbeitet hat, deren Saft allerdings hie und da durch Kochen nicht coagulirt. Auch scheint sein Rübensaft von dem meinigen durch mehr saure Eigenschaften sich unterschieden zu haben, denn der Saft der meisten Rüben, welche

ich untersuchte, reagirte nicht, blos wenige Sorten ganz schwach sauer, kaum durch Lakmuspapier erkennbar.

Der Saft, durch Kochen von dem Eiweiss befreit, ist nicht klar, sondern stets noch trübe; wird demselben aber eine Kalksalzauflösung, z. B. von Chlorcalcium, zugesetzt, so bildet sich in der Kälte, leichter aber in der Wärme, ein reichlicher Niederschlag, bestehend aus der oxydirbaren stickstoffhaltigen Substanz, grösstentheils aber aus oxalsaurem, phosphorsaurem und schwefelsaurem Kalke, und der bis zum Kochen erhitzte Saft wird klar und weingelb gefärbt.

Wenn dieser Saft mit Kalkwasser versetzt wurde, so entstand ein Niederschlag, der weit reichlicher war als die beiden vorhergehenden und somit den grössten Theil der im Rübensafte enthaltenen fremden organischen Substanzen enthalten musste; beim Kochen der Flüssigkeit entwickelte sich Ammoniak. Von diesen Niederschlägen sammelte ich auf dem Filter, wusch und trocknete sie; im Kolben erhitzt, gaben sie ammoniakalische Producte. Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass Kalkwasser beim Kochen nichts mehr fällte, untersuchte ich die Flüssigkeit, ob darin nun noch fremde Substanzen enthalten seien. Nachdem ich die alkalisches Flüssigkeit mit Essigsäure kaum sauer gemacht hatte, behandelte ich einen Theil mit Tannin, welches einen schwachen Niederschlag hervorbrachte; ein anderer Theil, mit Bleiessig versetzt, gab einen sehr starken Niederschlag, eben so mit salpetersaurem Quecksilberoxyd. Alle diese Niederschläge, jeder für sich gesammelt und getrocknet, gaben, im Kolben erhitzt, ammoniakalische Producte.

Ich stimme in einigen Punkten dieser Untersuchung des Rübensaftes mit Braconnot nicht überein. Wie schon oben erwähnt, hat dieser Chemiker durch Kochen des Rübensaftes kein Coagulum erhalten. Er erklärt diese Erscheinung aus der Abwesenheit von Kalksalzen im Rübensafte und schreibt die Eigenschaft des Eiweisses, zu coaguliren, in anderen Pflanzensäften dem Einflusse von Kalksalzen zu, welche diese gewöhnlich enthalten. Diess kann aber nicht der Fall sein, denn bei dem Vorhandensein von oxalsauren Alkalien konnte auch in meinen Rübensäften kein Kalksalz enthalten gewesen sein, was auch daraus hervorgeht, dass Chlorcalciumlösung einen Niederschlag von oxalsaurem und phosphorsaurem Kalke bildete. Wenn

8 Hochstetter, üb. verschied. Erscheinungen

Braconnot durch Chlorcalciumlösung oder irgend ein anderes Kalksalz ein Coagulum erhielt, wenn er durch Kochen keins erhalten hatte, so war diess offenbar eine und dieselbe Erscheinung, welche ich beobachtete, nur mit dem Unterschiede, dass ich in der gefällten Substanz einen ganz andern Körper erkannte; auch konnte der mit Chlorcalcium versetzte Saft nicht dem mit kautistischem Kalk geläuterten an Reinheit gleichkommen, wie dieser Chemiker zu finden glaubte und deshalb für die Läuterung des Rübensaftes anstatt kautistischem Kalk Kalksalze, wie Gips, vorschlug. Ich habe im Gegentheil, wie oben gezeigt, gefunden, dass durch Kochen, durch Zusatz eines Kalksalzes und durch reine Kalkerde verschiedene Substanzen gefällt werden.

Hiervon überzeugte mich auch folgende Untersuchung der Niederschläge, welche sich in den Läuterpfannen der Rübenzuckerfabricanten durch Kalk bilden. Hr. H. Schmidt aus Magdeburg hatte die Güte, mir eine grosse Quantität derselben, vorher sorgfältig getrocknet, zu übersenden.

Diese Niederschläge, nachdem sie gut mit Wasser ausgesüsst waren, wurden mit verdünnter Essigsäure behandelt, um die gebildeten Kalkverbindungen theilweise zu zersetzen. Die von den Rückständen abfiltrirte schwach saure Auflösung war weingelb gefärbt und enthielt neben essigsauerm Kalk noch eine bedeutende Menge organischer Substanzen aufgelöst, welche durch Bleiessig, Ammoniak oder Kalkwasser wieder gefällt wurden. Um diese Substanz näher kennen zu lernen, wurde der Kalk mit Oxalsäure gefällt, die Flüssigkeit filtrirt und abgedampft, bei einiger Concentration aber mit Weingeist versetzt, welcher die organische Substanz fällte, welche, ausgewaschen, sich in Wasser, jedoch erst nach längerer Zeit, löste. Aus der wässrigen Lösung durch Abdunsten erhielt ich diese Substanz als eine leimartige braune Masse, welche, im Kolben erhitzt, Ammoniak lieferte. Die wässrige Auflösung giebt mit Kalkwasser, Tannin oder dgl. Niederschläge, mit Chlorcalcium jedoch keine. Ich stellte mir eine ziemliche Menge dieser Substanz dar, um sie bei späteren Versuchen, wie ich anführen werde, anzuwenden, um ihre Einwirkung auf Zuckerlösungen kennen zu lernen.

Beim Auswaschen der mit Essigsäure behandelten Rückstände lösten sich stets noch organische Substanzen auf, welche

ich, da sie mit Kalk einen sehr voluminösen Niederschlag gaben, für Pektinsäure hielt; die Untersuchung aber ergab, dass diese Substanz auch sehr stickstoffhaltig war.

Der durch Behandlung mit Essigsäure ungelöst gebliebene braune Rückstand wurde getrocknet und dann mit absolutem Weingeist behandelt, welcher daraus in gewöhnlicher Temperatur butterartiges körniges Fett auszog. Kali löste von dem braunen übrigen Rückstände einen Theil auf; die Auflösung, mit Säuren versetzt, gab einen flockigen Niederschlag, der ebenfalls, wie die anderen, stickstoffhaltig, in Wasser unlöslich, in verdünnten Säuren wenig löslich war und überhaupt die Eigenschaften von wirklichem Eiweiss zeigte.

Die mit den angegebenen Reagentien ungelöst gebliebenen Substanzen bestanden grösstentheils aus anorganischen Substanzen, phosphorsaurem und oxalsaurem Kalk, verschiedenen Unreinigkeiten, wie Sand u. dgl., vom Kalk herrührend, und endlich einer schwarzen humusartigen Substanz stickstoffhaltiger Natur, welche, in Kali fast unauflöslich, das Product der verschiedenen Einwirkungen von Säuren und Alkalien war.

Die Untersuchung dieser Rückstände zeigt, dass durch doppelte Wirkung von Wärme und Kalkerde beim Läutern des Rübensaftes gefällt wurden:

- 1) Oxalsaurer Kalk,
- 2) phosphorsaurer Kalk,
- 3) eine dem Eiweiss ähnliche Substanz,
- 4) eine leimartige stickstoffhaltige Substanz,
- 5) ein Fett in Form von Kalkseife.

Pektinsäure konnte ich in diesen Niederschlägen nicht finden, was mit den Untersuchungen von Braconnot übereinstimmen würde, nach welchem der Rübensaft kein Pektin, wohl aber die Zellen der Rübe solches enthalten. Da bei der Fabrication im Grossen aber stets auch Rübenstückchen und Zellen mit in den Saft übergehen, so dürfte sich in den Niederschlägen wohl auch pektinsaurer Kalk vorfinden. Bei der Anwesenheit der auflöslichen stickstoffhaltigen Substanzen ist es jedoch kaum möglich, die Pektinsäure zu isoliren.

Es schien mir nicht uninteressant, die Menge der fremden organischen Substanzen zu bestimmen, welche im Saft enthal-

10 Hochstetter, üb. verschied. Erscheinungen

ten sind, namentlich aber, welche Mengen durch Kalk fällbar sind und welche durch dieses Agens nicht gefällt werden.

Eine gewogene Menge Rübensaft wurde zu diesem Zwecke mit einer Auflösung von reinem Zuckerkalk *) versetzt und bis zum Kochpuncte erhitzt, die gebildeten Niederschläge abfiltrirt, getrocknet und gewogen. Die übrig bleibende Flüssigkeit wurde mittelst Essigsäure schwach sauer gemacht und mit drittel-essigsauerm Bleioxyd versetzt. Die gefällte Bleiverbindung wurde ebenfalls abfiltrirt, getrocknet und gewogen.

Die Niederschläge wurden im Tiegel verbrannt und aus dem Verluste, so wie der Kohlensäure des kohlensauren Kalces **), die Menge der organischen Substanzen berechnet.

Es ergab sich aus zwei Versuchen:

I.		II.	
In 100 Th. Saft von 9°B.		In 100 Th. Saft von 9½°B.	
Durch Kalkerde fällbar	1,003		0,914
— Bleiessig —	0,092		0,116
<hr/>		<hr/>	
1,095		1,030.	

Die Flüssigkeiten, aus denen diese Substanzen gefällt sind, enthalten jedoch noch andere, denn salpetersaures Quecksilberoxyd fällt daraus noch mehr.

Die Resultate der bis daher angeführten Versuche überzeugten mich, dass im Rübensafte die fremden organischen Substanzen, welche bisher überhaupt mit dem Namen Eiweiss bezeichnet wurden, aus einer Reihe von Substanzen bestehen, welche zwar stickstoffhaltiger Natur sind, aber in ihren Eigenschaften wesentlich von denen des Eiweisses abweichen. Im Allgemeinen kam ich bei verschiedenen Rüben aus verschiedenen Gegenden und Boden zu demselben Resultate, nur fand ich die Verhältnisse, in denen diese 4 Substanzen vorkommen, sehr variirend. Diese verschiedenen Mengenverhältnisse bei verschie-

*) Ich wandte Zuckerkalk an, um gewiss zu sein, dass kein kohlensaurer Kalk in die Flüssigkeit kommt, welcher das Endresultat unrichtig machen müsste.

**) Ich nahm hier an, dass der Kalk nicht durch Verbrennung der Kohle kohlensauer geworden, sondern schon vorher bei der Zersetzung der organischen Körper durch Wärme entstanden ist, weshalb ich auch die Kohlensäure als organische Substanz in Rechnung brachte.

denen Rüben kann man bei der Fabrication im Grossen sehr leicht beobachten, denn die Kalkzusätze bei der Läuterung richteten sich grösstentheils danach. Je nach dem Zustande der Rüben, in welchem sie sich befinden, können sogar eine oder zwei der vorerwähnten Substanzen ganz fehlen. Aus Saft von sehr stark gekeimten Rüben lässt sich kein Eiweiss mehr durch Kochen coaguliren, der Saft enthält dann gewöhnlich auch die Substanz nicht mehr, welche sich an der Luft oxydirt und färbt. Es ist aber gewiss, dass diese Substanzen vorher in der Rübe waren. Offenbar hat sich das Eiweiss verändert und zwar zu einem Körper, der mit Kalk Verbindungen eingehen kann, weshalb solcher Rübensaft oft die doppelten Kalkdosen zur Fällung erfordert, als diess bei Saft von ungekeimten Rüben der Fall ist; es findet sich aber auch in solchem Saft eine grössere Menge durch Kalk nicht fällbarer organischer Körper vor. Es scheint demnach, als ob durch den Vegetationsprocess die beschriebenen Substanzen wesentlich modificirt werden und eine Reihe von Veränderungen durchlaufen, bis sie geeignet sind, zur Ernährung der neuen organischen Gebilde mitzuwirken.

Der Keimungsprocess ist es aber nicht allein, welcher solche Veränderungen hervorbringt. Dieselben Erscheinungen zeigen sich bei gewissen Rüben, welche die Eigenschaft zeigen, sehr leicht in Fäulniss überzugehen.

Das genauere Studium dieser Körper ist gewiss von grosser Wichtigkeit, denn, wie ich weiter unten zeigen werde, spielen diese eine sehr wichtige Rolle in der Zuckerfabrication.

2. Der Ammoniakgehalt der Runkelrübe.

Es ist eine sehr bekannte Erscheinung, dass beim Läutern des Rübensaftes, so wie beim Abdampfen desselben, bedeutende Mengen Ammoniak frei werden, weshalb allgemein angenommen wird, dass in dem Rübensafte Ammoniaksalze enthalten sind. Die Menge des bei diesen Operationen sich entwickelnden Ammoniaks ist in der That nicht unbedeutend, es ist mir aber stets aufgefallen, dass, wenn kalter Rübensaft mit Kalk versetzt wird, auch keine Spur davon zu erkennen ist.

Auch jetzt versuchte ich wiederholt, kaltem gepresstem Rübensaft oder Rübenbrei Kalklösung zusetzend, mich von der Gegenwart von Ammoniak zu überzeugen, allein vergebens.

12 Hochstetter, üb. verschied. Erscheinungen

Ein Umstand bestimmte mich noch besonders, die Sache näher zu untersuchen. Wenn ich nämlich durch Kalk gekühten Rübensaft stark alkalisch machte und denselben anhaltend kochte, hörte nach einiger Zeit die Ammoniakentwicklung auf; wurde aber die Flüssigkeit in dem Kolben, worin diess geschah, sich circa 12 Stunden selbst überlassen, so war bei wiederholtem Kochen wieder Ammoniakbildung bemerkbar; diess wiederholte ich öfters und fand stets, dass, wenn Tags zuvor kein Ammoniak mehr vorhanden war, den andern Tag beim Kochen sich neue Mengen entwickelten.

Da mich meine vorhergehenden Versuche von der Menge stickstoffhaltiger Substanzen, welche in dem schon mit Kalk behandelten Saft noch vorhanden sind, überzeugten, ferner die Bildung des Ammoniaks in dem oben erwähnten Versuche aufmerksam machte, kam ich auf die Vermuthung, ob überhaupt das frei werdende Ammoniak nicht ein Product von der Einwirkung der Alkalien auf die stickstoffhaltigen Substanzen des Rübensaftes sein könnte.

Wenn Rübensaft, Rübenbrei oder Rübenschnitte kalt mit verdünntem Kali oder Kalkmilch versetzt werden, konnte ich bei der gewöhnlichen Temperatur durch keins der gewöhnlichen Reagentien Ammoniakentwicklung entdecken; wird das Gemenge erhitzt, so zeigen sich die ersten Spuren von Ammoniak erst in einer dem Kochpunkte nahen Temperatur. Bei der oft stundenlang beim Kochen anhaltenden Ammoniakentwicklung war es wirklich auffallend, dass bei gewöhnlicher Temperatur gar keins und unter dem Kochpunkte nur so wenig Ammoniak frei wurde, da doch die Ammoniaksalze in der Kälte so gut wie in der Wärme von Alkalien zerlegt werden.

Um jedoch bestimmter die Abwesenheit von Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur nachzuweisen, nahm ich 296 Gr. Rübensaft von $9\frac{1}{2}^{\circ}$ B. vor, versetzte denselben in einem Kolben mit Kalkmilch im Ueberschusse und leitete durch dieses Gemenge ungefähr während 12 Stunden einen Wasserstoffstrom, welcher endlich seinen Weg durch einen Kugelapparat mit Salzsäure nahm, um Ammoniakdämpfe, die er aus der Flüssigkeit aufnehmen konnte, dort abzugeben. Diese Salzsäure, mit Platinchlorid vermischt, wurde im Wasserbade zur Trockne abgedampft und dann mit absolutem Weingeist behandelt. Es hatten sich bei diesem Versuche Spuren von Platinsalmiak gebildet.

Bei einem zweiten Versuche erhitze ich eine gleiche Menge desselben Rübensaftes mit Kalkmilch bis zum Kochen und wiederholte nach der Abkühlung der Flüssigkeit den vorigen Versuch auf dieselbe Art, erhielt aber nur wenig mehr Platinsalmiak, dessen Menge 3 Mgr. betrug.

Die Menge Platinsalmiak war bei beiden Versuchen so gering, dass ich vermuthen konnte, das Ammoniak könne auch während der Manipulation aus der Luft aufgenommen worden sein, oder die Salzsäure war nicht rein, denn Reiset hat uns gezeigt, dass dieses Verfahren der Ammoniakbestimmung leicht Fehler im Gefolge haben kann, wenn die Versuche nicht mit aller Sorgfalt angestellt werden. Ich wandte daher bei einem dritten Versuche anstatt Rübensaft bloß ausgekochtes destillirtes Wasser unter den vorigen ganz gleichen Umständen an. Die abgedampfte und mit Platinchlorid versetzte Salzsäure hinterliess ebenfalls Spuren von Platinsalmiak, deren Menge der im ersten Versuche gleich kam.

Ich glaube aus diesen Versuchen schon unmittelbar auf die Abwesenheit von Ammoniaksalzen schliessen zu können; ich wollte aber, um wo möglich noch mehr Beweise für diese Ansicht zu stellen, untersuchen, wie viel Ammoniak sich aus einer Menge Saft, wie die vorhin in Arbeit genommene, entwickelt.

Zu dem Ende wurden 296 Gr. Saft von $9\frac{1}{2}^{\circ}$ B., von Rüben desselben Ackers herrührend, bis zum Kochen erhitzt und mit Kalkmilch im Ueberschusse versetzt, wodurch alle durch Kalk und Wärme fällbaren Substanzen entfernt wurden. Sobald die Fällung geschehen war, wurde die Masse möglichst schnell abgekühlt, um Verlust an Ammoniak zu vermeiden, filtrirt und die Niederschläge mit ausgekochtem kaltem Wasser ausgewaschen. Die klare Flüssigkeit zeigte nun $6\frac{1}{2}^{\circ}$ B. Diese wurde, in einem Kolben erhitzt, im Kochen erhalten und die Dämpfe in mehreren mit einander in Verbindung stehenden kleinen Flaschen, auf deren Boden sich Salzsäure befand, condensirt. Nach $1\frac{1}{2}$ stündigem Kochen schien die Flüssigkeit kein Ammoniak mehr zu geben, weshalb die Arbeit unterbrochen, der Inhalt der Condensationsgefäße mit Chlorplatin vermischt, im Wasserbade abgedampft und mit absolutem Weingeist behandelt wurde. Die Menge des erhaltenen Chlorplatins betrug 0,944 Gr.

14 Höchstetter, üb. verschied. Erscheinungen

Die Flüssigkeit war etwas trübe geworden, sie hatte sich etwas gefärbt, und doch kaum mehr, als durch die Concentration erklärt werden konnte; es hatte sich ein weisser Niederschlag gebildet. Nach 12stündigem Stehen nahm ich das Kochen derselben Flüssigkeit wieder vor, wobei wieder Ammoniak sich entwickelte, welches sich in 0,346 Platinsalmiak vorfand. Die ganze Menge Platinsalmiak betrug also 1,290 Gr., welche gleich ist 0,099 reinem Ammoniak.

Eine solche Menge hatte ich nicht erwartet, sie überzeugte mich aber nur um so mehr von meiner Ansicht, dass das Ammoniak, welches bei der Fabrication auftritt, das Product von der Einwirkung der Alkalien auf gewisse stickstoffhaltige Substanzen ist, welche weder durch Kochen noch durch Kalk fällbar sind. Wenn ich eine Menge von Salmiak, welche dem dritten Theile des gefundenen Ammoniakgehaltes entsprach, mit 296 Gr. einer Zuckerauflösung von $9\frac{1}{2}^{\circ}$ B. vermischte und Kalkmilch oder Kalilauge zusetzte, so konnte durch den Geruch sowohl als durch einen mit Salzsäure benetzten Glasstab Ammoniak sehr deutlich wahrgenommen werden.

Säuren bringen dieselbe Erscheinung hervor. Wenn ich nämlich Rübensaft mit verdünnter Salzsäure längere Zeit gekocht hatte und die Flüssigkeit dann mit Kali im Ueberschusse versetzte, so war eine deutliche Ammoniakentwicklung bei gewöhnlicher Temperatur bemerkbar, während diess vor dem Versuche nicht der Fall war. Die Substanz, welche in Berührung mit Alkalien und Säuren sich so leicht zerlegt, ist in Weingeist von 83 p.C. löslich, denn werden getrocknete Rüben mit diesem ausgezogen, so entwickelt die weingeistige Lösung sowohl durch Kochen mit Alkali, als auch nach längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure und nachherigem Behandeln mit Kali bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak.

Die Zersetzung von stickstoffhaltigen Körpern beim Kochen mit kaustischen Alkalien oder Säuren, wobei Ammoniak gebildet wird, ist bekannt *), doch tritt bei diesen Körpern eine ähnliche Zersetzung blos bei Anwendung sehr concentrirter Einwirkung von Alkalien ein. Wenn ich das durch Kochen gefällte Eiweiss des Rübensaftes mit verdünnten Alkalien un-

*) S. Berzelius's Lehrb. der Chemie. Bd. IX. S. 878 u. 879.

ter denselben Umständen wie in den früheren Versuchen längere Zeit kochte, konnte ich keine Ammoniakbildung wahrnehmen, eben so wenig, wenn ich die oxydirbare stickstoffhaltige Substanz einer ähnlichen Behandlung unterwarf. Dieser Fall kann jedoch nicht gegen meine Ansicht sprechen, da die Verbindung, welche mir Ammoniak lieferte, eine losere sein kann, eine in Veränderung begriffene. Ueberhaupt sind die stickstoffhaltigen Körper der Pflanzenwelt noch zu wenig untersucht, um zur Bestätigung meiner Ansicht analoger Fälle zu bedürfen.

Die Anwesenheit von Ammoniaksalzen in der Rübe scheint mir demnach sehr problematisch, wenigstens rührt der *grösste Theil* des bei der Rübenzuckerfabrication auftretenden Ammoniaks von einer Zersetzung her, wie ich sie beschrieb. Ueberhaupt dürften die Resultate dieser Untersuchung dazu dienen, ähnliche Versuche mit anderen Pflanzen vorzunehmen, in welchen das Vorhandensein von Ammoniaksalzen angenommen wird, ohne Zweifel, weil die untersuchten Theile durch Kochen mit Alkalien Ammoniak entwickeln *).

3. Die *unorganischen Bestandtheile*.

Der Gehalt der Rübe an Salzen ist bekannt, ich fand jedoch über die Mengen, welche darin vorkommen, so wenig aufgezeichnet, dass ich auch in dieser Hinsicht verschiedene Rübensorten untersuchte. Ich bestimmte die Mengen ganz einfach durch Einäschern. Diese Methode kann jedoch durchaus nicht genau sein, denn man erhält in der Asche theilweise bloß die Basen, während die organischen Säuren, auch Salpetersäure, zersetzt werden. Die Aschenmenge wird also stets geringer ausfallen, als der wahre Gehalt an Salzen in der Rübe beträgt. Ich hatte versucht, die Menge der Salze in dem Zustande, wie sie in der Rübe enthalten sind, zu bestimmen, indem ich eine gewogene Menge Rübenbreies mit Hefe in Gährung versetzte, um den Zucker zu zerstören. Die daraus erhaltene Flüssigkeit enthielt zwar keinen Zucker mehr, wohl aber eine solche Menge fremder organischer Substanzen, dass an eine quantitative Bestimmung der Salze gar nicht zu denken war.

*) S. Liebig's organ. Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie. S. 72 und 73.

16 Hochstetter, üb. verschied. Erscheinungen

Mittelst Einäschung getrockneter Rübensubstanz wurden folgende Resultate erhalten:

		Absol. Gew. der Rübe.	Trockne Substanz.	Asche.
1)	100 Th. Rüben aus gut. Gartenland	$1\frac{1}{2}$ Pfd.	17,6	0,97
2)	100 — — — dem Oderbruch	$2\frac{1}{2}$ —	12,0	1,70
3)	100 — — — Leimboden	$2\frac{1}{8}$ —	19,82	0,97
4)	100 — — — aus Sandboden	$1\frac{3}{4}$ —	17,2	0,64.

Hiernach berechnet sich der Aschengehalt für 100 Theile trockne Substanz:

- 1) 5,55
- 2) 14,20
- 3) 4,92
- 4) 3,77.

Eine quantitative Untersuchung der einzelnen Bestandtheile der Aschen habe ich nicht vorgenommen. Da diese nach dem Boden, auf dem die Rüben gewachsen, sehr verschieden sind, so hat eine solche Untersuchung keinen allgemeinen Werth.

70—80 p. C. vom Gewicht der Aschen sind auflöslich in Wasser; eine solche Auflösung besteht zum grössten Theile aus kohlensaurem, ferner schwefelsaurem, salzsaurem und phosphorsaurem Alkali. Der in Wasser unlösliche Theil der Asche besteht aus kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk, Eisenoxyd und Kieselerde.

In der Rübe 2) fanden sich grosse Mengen von salpetersaurem Kali, dessen Anwesenheit sich nicht nur beim Verkohlen durch eine lebhaftere Verbrennung erkennen liess, sondern ich erhielt es sogar in Krystallen, wenn der Zucker des Saftes durch Gährung mittelst Hefe zerstört und die Flüssigkeit abgedampft wurde. Mit dem letztern Verfahren erhielt ich bei den andern Rübensorten keine Spuren von Salpeter.

Noch war wichtig, zu wissen, ob der grössere Theil der Salze im Saft oder in der Holzfaser der Rübe sich befindet.

Indem ich von derselben Rübe einen getrockneten gewogenen Theil einäscherte, einen andern in Brei verwandelte, den Saft mit kaltem Wasser auslaugte, den Rückstand trocknete und ebenfalls einäscherte, erhielt ich bei Anwendung gleicher Mengen aus der getrockneten Faser stets weniger Asche als aus der getrockneten Rübenmasse, und zwar eine Asche, die

grösstentheils unlöslich in Wasser war. Es geht daraus hervor, dass der Saft der Rübe den grössten Theil der auflösbaren Salze enthält.

So unvollständig die vorstehende Untersuchung über den Salzgehalt der Rüben ist, so genügt sie doch, um zu zeigen, wie wenig dieser vernachlässigt werden kann, denn die Menge der Salze übersteigt nach den angegebenen Analysen selbst bei den besten Rübensorten, wie 1, 3 und 4, noch jedenfalls 1 p.C. vom Gewicht der Rübe, wenn man nämlich die Basen mit den Säuren sich verbunden denkt als Salze, wie sie in der Rübe existiren.

4. Der Zucker.

Zur Beantwortung der Frage, ob in der Rübe bloss Rohrzucker vorhanden, oder ob ein Theil des unkristallisirbaren Zuckers, welcher bei der Fabrication stets erhalten wird, schon in der Rübe fertig gebildet enthalten ist, wiederhole ich die Versuche, welche Pelouze, Péligot, Braconnot und Andere zu diesem Zwecke angestellt haben.

Nach Pelouze *) behandelte ich eine gewogene Menge feiner Rübenschnitte mit Weingeist von 83 p.C. und dampfte die gewonnene weingeistige Zuckerlösung unter der Luftpumpe ein. Anstatt Rübenschnitten wählte ich in einem andern Versuche Rübenbrei, ich erhielt aber stets eine dunkel gefärbte Masse, welche nur schwer zum Krystallisiren zu bringen war; mit absolutem Weingeist legte ich einen Theil der Krystalle zwar trocken, aber rein und weiss konnte ich sie nie erhalten, sie waren sogar nicht rein genug, um den Zucker quantitativ zu bestimmen, denn unverkennbar Salze und andere fremde Materialien beigemischt waren, welche mit einem Theile des Zuckers eine schmierige Masse bildeten. Mein weingeistiger Anzug färbte sich an der Luft augenblicklich und wurde tintenartig von feinen schwarzen Flocken, welche die oben beschriebene oxydirbare Substanz waren. Diese liess sich zwar durch's Filter trennen, die Auflösung wurde aber doch nicht farblos und enthielt nicht wenig fremde Substanzen, welche beim Abdampfen

*) *Annal. de chim. T. XLVII. p. 409.*

Journ. f. prakt. Chemie. XXIX. 1.

18 Hochstetter, üb. verschied. Erscheinungen

eine schmierige gefärbte Masse mit einem Theile des Zuckers bildeten.

Ein etwas günstigeres, doch nicht genügendes Resultat gab mir Péligo's Methode, die getrockneten und gepulverten Rüben mit Weingeist von 83 p.C. auszulaugen, allein ich erhielt stets nur schmierige Zuckerkristalle mit unverkennbarer Beimengung von Salzen und anderen organischen Substanzen, so dass mir keine dieser Methoden geeignet scheinen konnte, die Frage über das alleinige Vorhandensein von Rohrzucker zu lösen.

Braconnot, welcher die Péligo'sche Methode zu demselben Zwecke anwandte, hat auch nie reine Zuckerkristalle erhalten können und zieht deshalb die Annahme von Péligo über das Alleinvorhandensein des Rohrzuckers in der Rübe in Zweifel. Bestehend bleibt mir immer, auf welche Weise diese Chemiker die Salze, deren Menge, wie ich gezeigt, nicht unbedeutend ist, abgeschieden haben, da diese in Weingeist von 83 p.C. nicht absolut unlöslich sind und nothwendig die Krystallisation des Zuckers beeinträchtigen mussten. Oder sollten die französischen Rüben weniger Salze enthalten als unsere deutschen?

Dieselben Methoden, mittelst welcher die besprochene Frage gelöst werden sollte, werden auch angewandt, den Zuckergehalt der Rübe quantitativ zu bestimmen. Aus den eben erwähnten Gründen aber sind sie nicht genügend, wenigstens gelang mir bei keinem meiner Versuche, den Zucker weiss, trocken und ohne einen unkrystallisirbaren schmierigen Rückstand zu erhalten. Pelouze mit der Annahme, dass blos Rohrzucker in der Rübe existire, bestimmte mit der durch Gährung erzeugten Weingeistmenge den Zucker in der Rübe. Ich selbst habe keine vergleichenden Versuche angestellt, diejenigen aber, welche diese Methode anwandten, erhielten bei einem und demselben Material bei verschiedenen Versuchen auch verschiedene Resultate. Da diese Methode nur unter der Hand eines sehr sorgfältigen Experimentators genaue Resultate erwarten lässt, so dürften die vorhergehenden Methoden, trotz ihrer Mangelhaftigkeit, für die Praxis den Vorzug verdienen, weil sie einfacher sind und so grosse Fehler nicht leicht möglich machen, wie diess bei der Methode mittelst Gährung der Fall sein kann.

Die Abwesenheit eines unkrystallisirbaren Zuckers in der

Rübe hat man vor kurzer Zeit Pelouze *) mittelst der Kupferprobe **) nachzuweisen gesucht.

Ich stellte dieselben Versuche mit Saft verschiedener Rüben, gekeimten und ungekeimten, an und erhielt nie eine Reaction auf unkrystallisirbaren Zucker, wodurch ich die Versuche von Pelouze vollständig bestätigt fand. Es wäre aber doch noch wichtig, eine grössere Menge Versuche mit verschiedenen Rüben von verschiedenem Boden und von verschiedenem Zustande in dieser Richtung zu machen, ob selbst bei saurer Reaction des Saftes und bei sehr stark ausgewachsenen oder angefaulten Rüben doch kein unkrystallisirbarer Zucker in der Rübe präexistirt. Alle Rüben, mit welchen ich operirte, enthielten nach der Kupferprobe bloss Rohrzucker, ob sich gleich unter diesen gekeimte und angefaulte befanden. Diese Erscheinung ist um so auffallender, als die Erfahrung im Grossen eine grosse Menge unkrystallisirbaren Zuckers in der Rübe vorhanden erwarten lässt.

Meine Untersuchungen haben den bisherigen Analysen der Bunkelrüben demnach Folgendes hinzuzufügen:

Der Rübensaft enthält eine Reihe von stickstoffhaltigen Substanzen, welche bisher nicht näher bezeichnet, sondern unter dem allgemeinen Namen vegetabilisches Eiweiss zusammengefasst wurden; sie lassen sich sowohl in ihren physischen Eigenschaften als in ihrem Verhalten gegen verschiedene Reagentien unterscheiden:

*) Bericht desselben an die Acad. d. Wissenschaften.

**) Diese Probe beruht bekanntlich auf der Eigenschaft mehrerer Zuckerarten, das Kupferoxyd zu reduciren und aus der zuckerigen Auflösung als Kupferoxydul zu fällen. Da der Rohrzucker nicht reducirend wirkt, wenigstens nicht so schnell, so kann ein Kupferoxydsalz zur Erkennung dienen, ob eine Zuckerlösung ausser Rohrzucker noch eine andere Zuckerart enthält. In einem Cylindergläschen werden der zu untersuchenden Flüssigkeit einige Tropfen schwefelsaures Kupferoxyd und ein Ueberschuss von Kalilösung zugesetzt. Es wird kein Kupferoxyd fallen, sondern eine klare blaue Flüssigkeit entstehen, welche lange Zeit unverändert bleibt, wenn bloss Rohrzucker in der Flüssigkeit war. Die geringste Spur einer andern Zuckerart ruft die Bildung eines orangegelben Niederschlages von Kupferoxydul hervor.

20 Höchstetter, üb. verschied. Erscheinungen

- 1) als wirkliches Eiweiss, durch Kochen coagulirbar;
- 2) eine stickstoffhaltige, im Rübensafte aufgelöste Substanz, welche aus der Luft begierig Sauerstoff aufnimmt und als unlösliche schwarze Substanz auftritt;
- 3) eine stickstoffhaltige leimartige Substanz, durch Kalkwasser fällbar;
- 4) eine stickstoffhaltige Materie, durch Bleiacetat fällbar und durch Kochen mit verdünnten Alkalien leicht zersetzbar.

Ausser diesen 4 Substanzen finden sich noch stickstoffhaltige, durch salpetersaures Quecksilberoxyd fällbare Substanzen vor, die nicht näher untersucht sind.

In der Runkelrübe existiren keine Ammoniaksalze. Das Ammoniak, welches bei der Fabrication im Grossen sich in so grosser Menge entwickelt, ist das Product einer Zersetzung, hervorgebracht durch die Einwirkung der Alkalien auf einige stickstoffhaltige Materien des Rübensaftes.

Bestätigt habe ich Pelouze's Versuche, deren Resultate die Ansicht feststellen, dass in der Rübe blos Rohrzucker existirt.

Ich habe schon an seinem Orte darauf aufmerksam gemacht, wie die grosse Menge von Salzen im Rübensafte Aufmerksamkeit verdient. Um diese noch mehr auf diesen Bestandtheil der Rübe hinzulenken und überhaupt zu zeigen, mit wie vielen fremden Substanzen der Zucker im Rübensafte gemengt vorkommt, habe ich die Verhältnisse für 100 im Rübensafte enthaltene feste Bestandtheile berechnet und folgendermaassen zusammengestellt:

	I.	II.
Zucker	83,58	86,28
fremde organische	} durch Kalk fällbar	7,98
Substanzen		
	} durch Bleiacetat fällbar	0,73
Salze und Salzbasen		
	7,71	5,25
	106,00	100,00.

Diese Zahlen habe ich bei 2 Runkelrüben, welche zu den besseren gehören, gefunden; jedoch werden sie nicht das wahre Verhältniss angeben, da noch eine nicht unbedeutende Anzahl anderer fester Substanzen im Rübensafte enthalten sind, deren nähere Bestimmung hier fehlt. Namentlich wird der wirkliche Gehalt an Salzen sich stets höher berechnen, als hier angegeben ist, weil durch das Einäschern die organischen Säuren zer-

stört wurden. Daher kommt es auch, dass man stets einen nicht unbedeutenden Gewichtsverlust erhält, wenn man aus der getrockneten Rübe mittelst Weingeist den Zuckergehalt berechnet, aus dem Saft derselben Rübe die stickstoffhaltigen Substanzen und durch Einäschern die Salze.

Annähernd können jedoch diese Analysen vor der Hand genügen, um wenigstens zu zeigen, dass eine Menge fremder Substanzen im Rübensafte enthalten sind, die nothwendig einen wesentlichen Einfluss auf die Fabrication üben müssen.

Die Zusammensetzung der Rübe wird stets nach Boden und klimatischen Verhältnissen variiren.

Es wird aus dieser Arbeit über die Runkelrübe hervorgehen, wie viel hier noch zu untersuchen ist, namentlich wünschte ich die Aufmerksamkeit der Chemiker durch diese Arbeit auf nähere Untersuchung der von mir nur unvollständig charakterisirten stickstoffhaltigen Substanzen hinzulenken, deren genaue Kenntniss nicht nur für die Zuckerrabrication, sondern auch für die Wissenschaft von Interesse sein muss.

II. Verhalten reiner Zuckerlösungen unter verschiedenen Einflüssen.

Sowohl bei der tropischen als inländischen Zuckerrabrication wird der Zucker der ausgepressten oder durch Auslaugung gewonnenen Säfte nur zum Theil in seinem ursprünglichen Zustande, d. h. als Rohrzucker, erhalten. Schon ehe man mit Bestimmtheit nachgewiesen hatte, dass sowohl im Zuckerrohr als in der Runkelrübe blos Rohrzucker existirt, erkannte man, dass ein grosser Theil der sogenannten Melasse der Zuckerrabricanten einer Veränderung des Rohrzuckers unter verschiedenen Einflüssen während der fabrikmässigen Darstellung zuzuschreiben ist.

Die bald eintretende Gährung bei ausgepressten zuckerhaltigen Pflanzensäften, eine bei der Zuckerrabrication in den Tropen gewöhnliche Erscheinung, beweist die Einwirkung der in diesen Säften enthaltenen stickstoffhaltigen Substanzen, denn nur diese sind nach den jetzigen Erfahrungen im Stande, diejenigen Veränderungen zu bewirken, welche mit dem Namen Gährung bezeichnet werden.

Die Beobachtung, dass aus einer Zuckerlösung nach an-

22 Hochstetter, üb. verschied. Erscheinungen

haltendem Kochen nur ein Theil wieder als krystallisirbaren Zucker erhalten werden kann, bezeichnet als einen weitem Einfluss die Wärme.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass in der That solche Einflüsse dem Fabricanten seine Ausbeute schmälern; ich bezweifle aber, dass sie richtig beurtheilt worden sind, und doch sind nur bei richtiger Beurtheilung derselben Verbesserungen in der Fabrication möglich.

Zu diesem Zwecke mussten Versuche im Kleinen angestellt werden.

Diese stellte ich an, indem ich Lösungen von reinem Zucker allen den Einflüssen auszusetzen suchte, welchen der Zucker in den Säften und überhaupt während der ganzen Fabrication unterworfen sein kann.

Den Grad der Zersetzungen, welche ich bei der Einwirkung verschiedener Agentien auf den Rohrzucker beobachtete, war mir nicht möglich, genau zu bestimmen bei den unzureichenden Hülfsmitteln der Chemie, die neugebildeten Zuckerarten von dem noch unveränderten Rohrzucker zu trennen und quantitativ zu bestimmen. Zwar ist in neuerer Zeit die Polarisation des Lichtes angewandt worden, sowohl zur quantitativen Bestimmung mehrerer Zuckerarten in einer Auflösung, als auch zur gradweisen Beobachtung von der Veränderung des Zuckers unter verschiedenen Einflüssen. Ich wandte diese Methode nicht an, weil sie mir nur zu einigen wenigen Beobachtungen von Nutzen sein, für den grössern Theil aber gar nicht dienen konnte, und weil ich überhaupt die Genauigkeit ihrer Resultate für die vorliegenden Fälle sehr in Zweifel ziehe, aus Gründen, auf welche ich im Verlaufe zurückkommen werde. Die Ergebnisse dieser Methode habe ich jedoch aus den Arbeiten von Ventzke *) und Soubeiran **) stets zur Vergleichung mit den meinen benutzt.

1. Einfluss der atmosphärischen Luft auf reine Zuckerlösungen bei gewöhnlicher Temperatur.

Zucker, in reinem destillirtem Wasser aufgelöst, kann in verschlossenen Gefässen wochenlang aufbewahrt werden, ohne

*) S. dies. Journ. Bd. XXV. 65. XXVIII. 101.

**) S. dies. Journ. Bd. XXVII. 281.

dass er sich verändert hätte; lässt man dagegen eine Auflösung von circa 10° B., in einem Becherglase vor Staub geschützt, der Luft ausgesetzt, so finden sich nach 3 Tagen schon Spuren von verändertem Zucker, welche sich von Tag zu Tag mehren. Diese Beobachtung ist früher schon gemacht worden, und man schrieb die Veränderung im zweiten Falle den organischen Substanzen zu, welche stets die Luft erfüllen. So viel Wahrscheinliches diese Ansicht für sich hat, so scheint doch fast, als habe die atmosphärische Luft unmittelbar auch Antheil an dieser Veränderung, denn reine Zuckerlösungen, denen grosse Berührungsflächen mit der Luft geboten werden, verändern sich in sehr kurzer Zeit. Folgender Versuch wird diess zeigen.

Ich füllte nämlich einen Glaszylinder, der unten und oben offen war, mit Glasscherben auf Art eines Säuerungsgefässes bei der Schnellessigbereitung und liess eine reine Zuckerauflösung von 10° B., deren Reinheit vorher mittelst der Kupferprobe untersucht wurde, langsam über diese Glasscherben so träufeln, dass ungehinderter Luftzutritt stattfinden konnte. Die unten abfliessende Flüssigkeit wurde immer wieder oben aufgegossen. Die Temperatur der umgebenden Luft war 15° R. Schon nach 6stündiger Arbeit hatten sich Spuren von Zucker verändert, denn bei Zusatz von schwefelsaurem Kupferoxyd und Kalk wurde Kupferoxydul ausgeschieden. Diese Veränderung nahm rasch zu, und nach 36stündiger Operation war die Zersetzung so weit fortgeschritten, dass beim Abdampfen unter der Luftpumpe anfangs gar keine und erst nach vielen Versuchen eine spärliche Krystallisation erhalten wurde.

Die Flüssigkeit war bei diesem Versuche ungefärbt geblieben, hatte sich aber etwas getrübt.

Sei es der Einfluss des Sauerstoffes der atmosphärischen Luft oder der von organischen Körpern, so geht aus diesem Versuche doch hervor, dass vielfache Berührung mit der atmosphärischen Luft reine Zuckerlösungen verändern kann.

2. Einfluss der Wärme auf reine Zuckerlösungen beim Kochen.

Eine Lösung von reinem Zucker, anhaltend gekocht oder einer Temperatur über dem Kochpunkte des Wassers ausgesetzt, zersetzt sich, wie von Mehreren beobachtet worden ist; sie

24 Hochstetter, üb. verschied. Erscheinungen

verliert ihre Krystallisationsfähigkeit. Es bilden sich hierbei mehrere neue Producte, unkrySTALLISIRBARER Zucker, von Einigen *Sirupszucker* genannt und als eigenthümliche Zuckerart bezeichnet, Ameisen- und Essigsäure *), Ulin, Ulminsäure und andere, nicht untersuchte Substanzen.

Diese Veränderungen und Metamorphosen unter Einfluss von Wasser und Wärme gehen jedoch äusserst langsam vor sich. Zur deutlichen Wahrnehmung der Veränderung einer Zuckerlösung beim Kochen gehört eine mehrere Stunden anhaltende Einwirkung. Viele Erfahrungen im Grossen liessen mich an der fast allgemein angenommenen Ansicht, als ob der grösste Theil der bei der Fabrication erhaltenen Melasse durch Wärme zerstörter Zucker sei, zweifeln. Die früher angestellten Versuche, wo Zuckerlösungen 24 Stunden und länger gekocht wurden, konnten für die Praxis nicht maassgebend sein; ich stellte daher folgenden Versuch mehrmals an.

Eine Auflösung reinen Zuckers von 25° B. kochte ich in einer offenen Schale bei einem Versuche 1 Stunde, bei einem andern 1½ und 2 Stunden lang, und zwar so, dass das verdampfte Wasser jedesmal erst dann wieder ersetzt wurde, wenn die Temperatur der kochenden Masse bis auf 110—112° C. gestiegen war. Selbst nach 2stündigem, so vorgenommenem Kochen hatte sich die Masse durchaus nicht gefärbt; unter der Luftpumpe der Krystallisation überlassen, war dieselbe sehr reichlich; der flüssige Theil, von den Krystallen getrennt, bildete nach einiger Zeit eine trockne Masse. Zersetzung hatte übrigens doch stattgefunden, denn die Kupferprobe zeigte Spuren von unkrySTALLISIRBAREM Zucker an und, mit Kalkwasser erhitzt, färbte sich die Flüssigkeit gelblich. Dieser Versuch, öfter vorgenommen, gab stets dasselbe Resultat. Wird das Kochen der Zuckerlösung in einem Kolben vorgenommen, so ist bei gleicher Zeitdauer der Einwirkung von Hitze der Zucker im Kolben mehr verändert als der in der Schale. Woher diess kommt, ist schwer zu bestimmen, denn man könnte eher annehmen, dass bei dem leichten Zutritt der Luft beim Kochen in der Schale der umgekehrte Fall eintreten würde. Vielleicht rührt dieses andere Verhalten beim Kochen im Kolben von dem zurückflie-

*) Soubeiran's früher erwähnte Arbeit.

senden Condensationswasser her, welches selbst mit Spuren von Ameisensäure, die nicht durch Reagentien zu erkennen sind, die Zersetzung des Zuckers befördert.

Daher mag es auch kommen, dass Soubeiran bei seinen Untersuchungen nach 2 — 3stündiger Einwirkung von Kochhitze merkliche Zersetzung nachwies.

Sehr leicht lässt sich bei längerem Kochen von Zuckerlösungen wahrnehmen, dass die Zersetzung des Zuckers bei längerer Einwirkung rascher fortschreitet, als diess zu Anfang der Arbeit der Fall war, ohne Zweifel, weil die durch die erste Einwirkung gebildeten Producte die Zersetzung des Zuckers mit befördern und, je mehr sich solche bilden, desto mehr die Veränderung beschleunigen.

Nach Soubeiran reagirt durch Kochen zersetzte Zuckerlösung stark sauer, und in diesem Falle ist die Beschleunigung des Zersetzungsprocesses beim Kochen leicht erklärlich. Ich habe nicht beobachten können, dass Zuckerlösung, die in einer offenen Schale sehr lange Zeit gekocht wurde, auf Lakmuspapier sauer reagirte; nichtsdestoweniger finden sich saure Producte in der Flüssigkeit, welche beim Zusatze von Alkalien die alkalische Reaction augenblicklich aufheben. Mit Kalkerde versetzt, entstehen theilweise unlösliche Verbindungen. Die Bildung flüchtiger und nicht flüchtiger saurer Producte ist unwiderlegbar, und daraus folgt unmittelbar, dass sich, wie bei Einwirkung von Säuren auf Rohrzucker, Frucht- und Traubenzucker bilden muss. Deshalb scheint mir die Annahme, dass eine eigenthümliche Zuckerart durch Zersetzung des Rohrzuckers beim Kochen entsteht, sehr gewagt. Ventzke *) nimmt eine solche an, bezeichnet sie mit dem Namen Sirupszucker und charakterisirt ihn durch seine Eigenschaft, das Licht nicht zu polarisiren. Vergleicht man die Erscheinungen, welche die Veränderungen des Zuckers beim Kochen begleiten, mit den Einwirkungen verdünnter Säuren, so findet sich eine grosse Analogie, denn in beiden Fällen entstehen saure Producte. Es ist deshalb auch anzunehmen, dass, sobald in der kochenden Zuckerlösung saure Producte entstanden sind, diese ihre Wirkung in der Art ausüben, dass sie Frucht- und Traubenzucker ne-

*) S. dies. Journ. Bd. XXV. 73.

26 Hochstetter, üb. verschied. Erscheinungen

ben anderen Producten bilden. Die vollkommene Neutralität der von Ventzke untersuchten Zuckermasse kann daher auch darin seinen Grund haben, dass Frucht- und Traubenzucker in dem Verhältnisse vorhanden waren, dass ihre entgegengesetzte Polarisationsfähigkeit sich gegenseitig aufhob. Eine Trennung oder Isolirung dieser beiden Zuckerarten ist bis jetzt noch unmöglich, durch Krystallisation sind sie kaum zu trennen.

Um den Einfluss der atmosphärischen Luft auf kochende Zuckerlösungen zu beobachten, wurde eine Lösung von 15° B. in einem Kolben gekocht, durch die kochende Flüssigkeit aber fortwährend ein Strom atmosphärischer Luft mittelst eines Aspiranten geleitet.

Der Einfluss der Luft war hier unverkennbar, denn in weniger als 1½ Stunden hatte sich die zuckerige Flüssigkeit merklich gefärbt, die Kupferprobe wies eine nicht unbedeutende Zersetzung nach, auch erfolgte die Krystallisation des Zuckers schwieriger unter der Luftpumpe mit Hinterlassung eines stark gefärbten Sirups, als bei den Versuchen, wo die kochende Zuckerlösung der Luft nicht so ausgesetzt war, denn beim Kochen in der offenen Schale verhindert die Entwicklung der Dämpfe den Zutritt der Luft.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Einwirkung der Wärme beim Kochen von Zuckerlösungen unter denselben Umständen und in der Zeitdauer der Kochoperationen im Grossen nicht merklichen Einfluss übt, wenn die Zuckerlösung rein ist, dass der Einfluss des Sauerstoffes der Luft aber eine Veränderung des Rohrzuckers sehr befördert.

3. Verhalten von Zuckerlösungen unter dem Einflusse von Alkalien.

Dass Rohrzucker Verbindungen mit Alkalien eingeht, dass er aus diesen Verbindungen in unveränderter Form durch Säuren wieder abgeschieden werden kann, ist bekannt. Für die Zuckerfabrication ist die Verbindung mit Kalk besonders wichtig. Obgleich vielseitig nachgewiesen ist, dass der Kalk sich ähnlich den anderen Alkalien gegen Zucker verhält, so herrscht doch noch bei einem grossen Theile der Fabricanten die allgemeine Ansicht, dass grosse Kalkzusätze in dem zuckerigen Pflanzensaft den Zucker zerstören. Zur Bestätigung sowohl dieses Punctes, als auch zur Kenntniss des Verhaltens alkalischer

Zuckerlösung unter verschiedenen Einflüssen wurden nachfolgende Versuche angestellt.

Ich bereitete mir Zuckerkalk durch Digeriren von Zuckerlösung mit kaustischem Kalk im Ueberschusse bei gewöhnlicher Temperatur. Ich erhielt so nach dem Filtriren eine mit Kalk gesättigte klare wasserhelle Flüssigkeit, welche ich zu allen folgenden Versuchen benutzte.

Wurde diese Zuckerkalkauflösung mit Kohlensäure zersetzt, zum Kochen erhitzt, um die überschüssige Kohlensäure auszutreiben, und dann die Flüssigkeit durch Filtriren vom gebildeten kohlensauren Kalk getrennt, so erhielt ich beim Abdampfen unter der Luftpumpe ganz reinen Zucker, welcher, aufgelöst, mit der Kupferprobe keine Spur einer Zersetzung zeigte.

Einen andern Theil dieser Zuckerkalkauflösung kochte ich während 2 Stunden anhaltend über freiem Feuer, indem ich das verdampfende Wasser beständig ersetzte, nach welcher Zeit, mit Kohlensäure zersetzt, der Zucker wie im vorigen Versuche auftrat.

Eine Portion Zuckerkalkauflösung dampfte ich in einer Porcellanschale über der Lampe unter fortwährendem Kochen ein. Die Temperatur stieg bis zu 120°C . Da die Masse bei diesem Punkte so dick wurde, dass sie nicht mehr gerührt werden konnte, brannte die Masse zum Theil an und gab durch den Geruch die Zersetzungsproducte zu erkennen, welche Zucker mit Alkalien bei trockner Destillation liefert. Nach dem Erkalten war die ganze Masse hart, so dass sie gepulvert werden konnte. Ich trennte die weissen Stücke von den gebräunten, welche Zersetzung erlitten hatten; die ersteren lösten sich ohne Rückstand in Wasser auf und gaben, mit Kohlensäure zersetzt, keine Spur von unkrystallisirbarem Zucker.

Diese beiden Versuche stimmen mit den Resultaten von Soubeiran überein, nach welchem der Zucker in Verbindung mit Alkalien der Einwirkung der Wärme leichter widersteht als reine Zuckerlösung.

Wenn eine concentrirte Auflösung von Zuckerkalk der Luft längere Zeit ausgesetzt wird, so kann der Zucker ebenfalls unverändert abgeschieden werden. Es zeigt sich aber hierbei eine eigenthümliche Erscheinung. Die Masse zieht nämlich nach und nach aus der Luft Kohlensäure an, ohne dass aber koh-

28 Hochstetter, üb. verschied. Erscheinungen

lensäurer Kalk als Niederschlag abgeschieden würde; die Masse wird endlich gallertartig durchsichtig und trocknet unter der Luftpumpe zu einer gummiähnlichen durchsichtigen Masse ein. Versucht man diese in Wasser aufzulösen, so scheiden sich grosse Mengen von kohlensaurem Kalk aus; derselbe Fall tritt ein, wenn die gallertartige feuchte Masse mit Wasser verdünnt oder erhitzt wird.

Es ist zwar bekannt, dass Zuckerlösung kohlensauen Kalk aufzulösen vermag, aber diese Mengen sind so gering, dass sie sich nicht mit den jetzt gefundenen vergleichen lassen. Wenn ich versuchte, frisch gefälltes Kalkcarbonat in concentrirter oder verdünnter Zucker- oder Zuckerkalklösung aufzulösen, so fand ich immer nur Spuren von der Flüssigkeit aufgenommen. Wenn ich in Zuckerkalklösung Kohlensäure leitete, so bildete sich augenblicklich ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk.

Warum in dem oben angeführten Falle, wenn die Aufnahme der Kohlensäure sehr langsam stattfand, kein kohlensaurer Kalk abgeschieden wird, vermag ich nicht zu erklären. Die Erscheinung ist aber interessant genug, um näher untersucht zu werden.

Concentrirte oder verdünnte Zuckerkalklösungen, welche sehr lange der Luft ausgesetzt waren, färben sich in der Regel etwas, aber sogar bei weingelber Färbung konnte ich nie zersetzten Zucker nachweisen. Die Färbung rührt ohne Zweifel von organischen Substanzen her, die, von aussen zugeführt, durch Kalkerde zersetzt wurden.

4. Einfluss neutraler Salze auf reine Zuckerlösungen.

Wurden alkalische Chlorüre, neutrale, schwefelsaure und kohlensaure Alkalien mit Zuckerlösungen in Berührung gebracht, so zeigte sich unter keinerlei Umständen eine andere Erscheinung als die, welche reine Zuckerlösungen unter den verschiedenen Einflüssen begleitet.

Die Salze stören aber die Krystallisation des Rohrzuckers, namentlich die Chlorüre. Es scheint, als ob diese wirkliche Verbindungen mit Zucker eingingen. Pélégot will eine krystallisirte Verbindung von Kochsalz mit Rohrzucker erhalten haben, anderen Chemikern ist diess nicht gelungen. Mitscherlich nimmt keine Verbindung von Kochsalz mit Zucker

an. Ich habe nicht versucht, eine solche Verbindung darzustellen, sondern beschränkte mich darauf, auszumitteln, in wie weit diese Salze die Krystallisation des Zuckers beeinträchtigen.

Eine Zuckerauflösung, welcher ich 2 p.C. vom Gewicht des Zuckers Kochsalz, bei einem andern Versuche eben so viel Chlorcalcium zusetzte, konnte ich durchaus nicht zum Krystallisiren bringen. Die Masse, in Wasser aufgelöst und mit vieler Beinkoble kalt behandelt, krystallisirt wieder, sie enthält aber dann nur noch Spuren dieser Salze. Kohlensäure Alkalien verhalten sich eben so. Salpetersaure und schwefelsaure Salze krystallisiren theilweise aus einer Zuckerlösung, welcher sie in grösserer Menge zugesetzt werden; ein Theil bildet aber mit dem Zucker eine schmierige Masse. In sehr geringen Mengen zugesetzt, bis zu 2 p.C., beeinträchtigen sie zwar die Krystallisation des Zuckers, aber nicht in dem Grade wie die Chlorüre.

5. Einfluss der stickstoffhaltigen Körper auf reine Zuckerlösungen.

Nach allen jetzigen Erfahrungen ist die Anwesenheit stickstoffhaltiger Körper eine nothwendige Bedingung, um Zuckerlösungen in Gährung zu versetzen, sei es in weinige, saure oder schleimige. Kein zuckeriger Pflanzensaft ist frei von dieser Bedingung, denn alle sind im Stande, unter gewissen Umständen in Gährung zu gerathen. Diese Eigenschaft, Zucker durch sogenannte Gährung zu zersetzen, gehört, wie es scheint, nicht einem bestimmten stickstoffhaltigen Körper an, sondern man hat beobachtet, dass thierisches, wie vegetabilisches Eiweiss, Casein, Kleber und überhaupt die sogenannten proteinhaltigen Substanzen alle solchen Einfluss üben können.

Es ist hier noch einer Veränderung zu erwähnen, welche der Rohrzucker durch stickstoffhaltige Körper erleidet und für den vorliegenden Zweck von Interesse sein muss. H. Rose *) hat nämlich nachgewiesen, dass bei Einwirkung von Fermenten der Rohrzucker vor Eintreten der weinigen Gährung in eine andere Zuckerart, Traubenzucker **), umgewandelt wird, dass der Rohrzucker direct nicht gährungsfähig ist. Es ist sehr wahrscheinlich, dass nicht nur der weinigen Gährung, sondern

*) Poggend. Ann. der Physik u. Chemie. Bd. LII. S. 293.

**) Nach Ventzke Fruchtzucker.

30 Höchstetter, üb. verschied. Erscheinungen

auch den anderen ähnlichen Metamorphosen des Rohrzuckers eine Umwandlung in eine andere, direct gährungsfähige Zuckerart vorangeht.

Die Bedingungen, unter welchen Gährungen überhaupt eintreten, sind eine Temperatur über dem Gefrierpunkte bis zu circa 40° R. und Zutritt der atmosphärischen Luft zu den auf einander wirkenden Körpern *).

Zutritt der atmosphärischen Luft ist nicht nur bei der weinigen, sondern auch bei der sogenannten schleimigen Gährung Bedingung. Der ausgepresste Saft des Zuckerrohres geht leicht bei Zutritt der Luft in schleimige Gährung über; bei Abschluss derselben bleibt er unverändert. Hierauf gründet sich die sogenannte Appert'sche Methode, die Pflanzensäfte zu conserviren. Péligot erhielt von Martinique Rohrsaft in völlig unverändertem Zustande, indem der frische Rohrsaft bis zum Kochen erhitzt und noch heiss in Flaschen gefüllt und versiegelt wurde. Wird dieser Saft dem Zutritte der Luft, nachdem er aus der Flasche genommen, wieder ausgesetzt, so geräth er sehr leicht in schleimige Gährung. Mit Rübensaft ist dieser Versuch noch nicht angestellt worden.

Die Bedingungen, unter welchen stickstoffhaltige Körper die geistige, Milch- oder Schleimgährung zu erzeugen vermögen, sind noch nicht festgestellt. Boutrom und Frémy haben in einer sehr interessanten Arbeit **) einen wichtigen Beitrag zur nähern Kenntniss namentlich der Umstände, unter welchen die sogenannte Milchgährung eintritt, gegeben.

Diese Arbeit hatte besonderes Interesse für mich, weil die Milchgährung eine derjenigen Veränderungen ist, welche der Saft der Rüben am häufigsten zeigt.

In der Runkelrübe ist vegetabilisches Eiweiss und noch eine Reihe anderer stickstoffhaltiger Körper vorhanden; von den letzteren ist nicht nachgewiesen, ob sie zu den proteinhaltigen Verbindungen gehören und ob sie geeignet sind, Veränderungen, wie diese, zu bewirken; dass aber Rohrsaft und Rübensaft die Eigenschaft zeigen, in Gährung zu gerathen, ist ein bekanntes Factum. Es handelt sich nur darum, zu zeigen,

*) Berzelius's Chemie. Bd. VIII.

**) Ann. de chim. Juill. 1841. p. 257.

ob unter den stickstoffhaltigen Materien dem sogenannten Eiweiss allein die Eigenschaft der Einleitung einer Metamorphose zukommt.

Betrachten wir zuerst die Erscheinungen, welche der Rübensaft zeigt. Frisch ausgepresst der Luft ausgesetzt, wird er oft sehr bald schleimig, er erleidet die sogenannte schleimige Gährung, wie die geistige. Untersucht man solchen veränderten Saft, so findet sich Milchsäure, Mannit, eine gummiartige Masse und unkrystallisirbarer Zucker vor. Man kann Rübensaft 12 Stunden und länger aufheben, ohne dass er sich wesentlich verändert, einmal aber im Zersetzungsprocess begriffen, verändert er sich schnell; die kleinste Spur eines in Gährung begriffenen Rübensaftes, einem frischen Rübensafte mitgetheilt, leitet in wenigen Stunden Veränderung ein. Rübensaft, aus welchem durch Kochen und Kalkzusatz ein grosser Theil seiner stickstoffhaltigen Substanzen entfernt ist, zeigt fast dieselben Eigenschaften wie frischer Rübensaft; er erleidet, der Luft ausgesetzt, schleimige Gährung, der Saft mag viel oder wenig freies Alkali enthalten. Wird die Alkalität des Saftes durch Säuren abgestumpft, so tritt manchmal geistige Gährung ein, aber nicht immer. Feuchtet man aber mit solchem Saft, wenn er auch alkalisch ist, gröblich gepulvertes Beinschwarz an, stampft die Masse in ein Glas ein und erhält sie in günstiger Temperatur, so tritt nach kurzer Zeit, und zwar immer nur geistige Gährung ein.

Im Kleinen versuchte ich mit Hülfe der beiden stickstoffhaltigen Substanzen, welche ich mir aus den Niederschlägen des Rübensaftes durch Kalk bereitete, diese Erscheinungen zu erzeugen und zu beobachten. Indem ich Zuckerlösungen mit der leimartigen Substanz in Berührung brachte, wurde die Flüssigkeit in der Regel nach wenigen Tagen schwach sauer und etwas schleimig. Es hatte sich Milchsäure gebildet und eine durch Weingeist fällbare gummiartige Materie; Mannit konnte ich bei diesen Versuchen nie nachweisen. Die in Wasser unlösliche Substanz, das Eiweiss der Rübe, mit Zuckerlösungen in Berührung gebracht, leitete ähnliche Veränderungen, aber erst nach längerer Zeit ein. Die Producte waren dieselben, ein Theil des früher unlöslichen Eiweisses wurde auflöslich und konnte durch Tannin gefällt werden. Wurde die Zuckerlösung

32 Hochstetter, üb. verschied. Erscheinungen

schwach alkalisch gemacht und mit diesen Substanzen in Berührung gebracht, so verschwand nach kurzer Zeit die Alkalität, und die Zersetzung wurde dieselbe wie vorher. Wenn ich die Zuckerlösung mit Zuckerkalklösung sehr stark alkalisch machte, konnte sehr lange keine Veränderung beobachtet werden, sie trat aber auch ein.

In allen diesen Fällen beobachtete ich, dass der Rohrzucker sich vorher in eine andere Zuckerart umwandelte, und zwar ehe noch irgend ein Gährungsphänomen auftrat. Diese Veränderung war sehr deutlich wahrzunehmen, wenn ich eine Zuckerlösung von 10° B., der ich von der leimartigen Substanz zusetzte, auf die schon erwähnte Art in einem mit Glasheben gefüllten Cylinder mit der Luft in grosse Berührung brachte. Ohne die Bildung anderer Producte nachweisen zu können, schien aller Rohrzucker in wenigen Stunden umgewandelt in eine andere Zuckerart. Lange genug diesen Process fortgesetzt, wurde endlich die Flüssigkeit schleimig, aber nicht sauer. In diesem Falle scheinen die stickstoffhaltigen Körper zu wirken wie bei der Essigbildung aus Weingeist.

Säuren, namentlich Mineralsäuren, können die Gährung unter den angegebenen Umständen verhindern. Durch Erhitzen bis zum Kochen oder durch längeres Kochen verliert eine mit stickstoffhaltigen Substanzen vermischte Zuckerlösung nicht die Eigenschaft, in Gährung zu gerathen; wie ich schon angeführt habe, geht geläuterter Rübensaft sehr leicht in Gährung über. Rübensaft, welcher bis zu 25° B. abgedampft, also lange den Einwirkungen der Wärme ausgesetzt war, veränderte sich vollständig, als er längere Zeit in einer Flasche sich überlassen war. Es entwickelte sich Kohlensäure, welche den Kork der Flasche austrieb, nach 14 Tagen hörte die Gährung auf und es zeigte sich nachher bei der Untersuchung, dass sich weder Weingeist noch Säuren irgend einer Art gebildet hatten. Das Product war grösstentheils Mannit und eine gummiähnliche Masse, welche aus der wässrigen Lösung durch Weingeist gefällt werden konnte.

Wird schlechter Rohrzucker aus den Colonien in Wasser aufgelöst und bei einer günstigen Temperatur sich überlassen, so zeigt er eine ganz ähnliche Erscheinung wie eben erwähnt, nur konnte ich in diesen Flüssigkeiten keinen Mannit nachwei-

sen, ohne Zweifel weil noch zu viel anderer Zucker seine Abscheidung verhinderte.

Alle diese Erscheinungen sind die Resultate von Einflüssen stickstoffhaltiger Körper; überall, wo ähnliche Erscheinungen auftreten, sind solche Körper nachzuweisen.

Einflüsse anderer Art, als die eben erwähnten, können die stickstoffhaltigen Substanzen in höheren Temperaturen ausüben, d. h. in Berührung mit kochenden Zuckerlösungen oder nur bei Temperaturen wenig über dem Kochpunkte des Wassers.

Es ist eine bekannte Erscheinung, dass, wenn eine concentrirte Auflösung von Rohzucker und feiner Raffinade längere Zeit bei einer Temperatur von circa 110° C. erhalten wird, die erstere sich weit mehr verändert als die reine Zuckerlösung. Die Vermuthung, dass hier eine mittelbare Veränderung des Zuckers durch die in der Masse enthaltenen stickstoffhaltigen Materialien bewirkt wird, liegt da nicht fern.

Noch deutlicher tritt diese Ansicht in folgendem Versuche hervor. Man nehme eine einfache Auflösung von Zucker und ein durch Klären mit Blut bereitetes Clairies desselben Zuckers und koche beide gleich lange Zeit, so wird das Clairies sehr bald gefärbt, während die blosse Zuckerauflösung farblos blieb. In jedem Clairies der Raffineure, selbst wenn der reinste Zucker dazu verwandt wurde, finden sich theils durch Tannin, theils durch dieses Reagens nicht fällbare stickstoffhaltige Körper. Es mag sein, dass bei Anwendung von ganz frischem Blute das Clairies frei von diesen Substanzen ist; es wäre diess zu versuchen, denn es ist gewiss, dass je älter, je verdorbener das Blut ist, also je mehr Eiweiss durch Fäulniss, oder wie man die Zersetzung nennen mag, verändert wird, desto mehr stickstoffhaltige Substanzen enthält das Clairies. Es ist aber auch nicht unwahrscheinlich, dass das Eiweiss des Blutes beim Process des Klärens durch die Einwirkung der Wärme zum Theil so verändert wird, dass es nicht mehr coagulirt, oder, einmal coagulirt, sich wieder löst *).

Dasselbe Resultat erhielt ich, wenn eine reine Zuckerlösung mit der schon öfter angeführten leimartigen Substanz versetzt und gekocht wurde. Die Lösung färbte sich und die

*) S. Berzelius's Lehrbuch der Chemie. Bd. VIII. S. 702.
Journ. f. prakt. Chemie. XXIX. 1.

34 Hochstetter, üb. verschied. Erscheinungen

Kupferprobe zeigte die Bildung einer andern Zuckerart an. Hierbei hat sich die stickstoffhaltige Substanz nachweisbar verändert, denn wenn das Kochen einige Zeit andauerte, so bringt Kalkwasser zwar einen Niederschlag hervor, aber nur wenig, während salpetersaures Quecksilberoxyd einen sehr reichlichen Niederschlag hervorbrachte. Vor dem Kochen war die Substanz durch Kalk vollkommen fällbar.

Die Producte, welche sich bei dieser Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanzen bilden, habe ich nicht näher untersucht. Ich möchte vermuthen, dass bei dieser Veränderung Ammoniak gebildet wird und entweicht, während die übrigen Elemente zu sauren Producten zusammentreten und auf den Zucker dieselben Veränderungen dann ausüben, wie alle sauren Körper. Die braune Färbung der Sirupe rührt grösstentheils von solchen Zersetzungsproducten her.

Das Verhalten stickstoffhaltiger Körper beim Kochen und bei höheren Temperaturen, wie in concentrirten Zuckerlösungen, ist, so viel mir bekannt, noch wenig untersucht. Nur wenige Körper, Leim und Eiweiss, hat man unter ähnlichen Einflüssen beobachtet und gefunden, dass sie sich verändern. Bei diesen Versuchen waren die Substanzen blos mit Wasser in Berührung, also die Temperatur keinesfalls bedeutend höher als 100° C. Bei höheren Temperaturen werden sie sich wohl wieder etwas anders verhalten, so wie überhaupt verschiedene solcher Körper sich mehr oder weniger leicht zersetzen, je nachdem ihre Elemente loser oder fester groupirt sind.

Nach dem Vorhergehenden können die stickstoffhaltigen Substanzen der Rübe, und ohne Zweifel auch die des Zuckerrohres, einen verschiedenen Einfluss üben bei gewöhnlicher Temperatur überall, wo die Säfte der Luft ausgesetzt sich überlassen bleiben, und ferner bei den Kochoperationen durch die Wärme.

6. Verhalten des Rohrzuckers unter gemeinschaftlicher Zusammenwirkung der vorerwähnten Einflüsse und unter Umständen, wie sie bei der Zuckerfabrication auftreten.

Die Pflanzensäfte der Zuckerfabricanten werden bekanntlich mit Kalk versetzt, sowohl der Rohrsaft als der Rübensaft. Die Säfte werden dann alkalisch, theils durch einen Ueberschuss

an Kalkerde, theils durch kaustische Alkalien, welche sich durch Einwirkung des Kalkes auf ihre Säuren bildeten. Ich habe oben gezeigt, dass der Kalk, so wie überhaupt die Alkalien, den reinen Zucker in seiner wässrigen Auflösung nicht zersetzen, selbst unter Mitwirkung von Wärme; es fragt sich nun, welches die Wirkung der Kalkerde ist, wenn die Zuckerlösungen mit fremden organischen Substanzen gemischt sind und wenn endlich die Säfte, wie diess sehr häufig der Fall ist, vor der Behandlung mit Kalk schon eine andere oder mehrere Zuckerarten gebildet enthalten. Theilweise habe ich schon im vorigen Abschnitte das Verhalten des Rohrzuckers unter solchen Umständen abgehandelt. Ich habe nämlich gezeigt, dass die Veränderung des Rohrzuckers unter Einfluss der stickstoffhaltigen Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur durch Kalk nicht aufgehoben, sondern mitunter beschleunigt oder wenigstens befördert wird. Hier will ich den Einfluss der Wärme noch zuziehen.

Wenn frischer Rübensaft, welcher nach vorherigem Versuch durch die Kupferprobe frei von jeder andern Zuckerart als Rohrzucker befunden wurde, nach Art der Zuckerfabricanten mit Kalk in der Kochhitze behandelt wird, so ist eine Einwirkung die, dass sich Kalkverbindungen niederschlagen, deren Zusammensetzung ich vorn angegeben habe, und eine zweite, dass ein Theil der stickstoffhaltigen Körper segleich eine Zersetzung erleidet, wovon Ammoniak ein Product ist. Untersucht man nach diesem Vorgange den klaren Saft, so findet sich keine Spur einer andern Zuckerart, der Rohrzucker hat sich nicht verändert, der klare Saft hat sich auch nicht stark gefärbt, er ist ganz hell weingelb. Wird derselbe Saft in einer offenen Schale oder in einem Kolben eine Stunde oder länger gekocht und abgedampft, so entwickelt sich fast fortwährend Ammoniak, während die Flüssigkeit sich trübt, ohne sich aber bedeutend mehr zu färben, als durch die Concentration der Flüssigkeit erklärt werden kann. Untersucht man nach dieser Zeit die Flüssigkeit mit der Kupferprobe, so findet sich auch keine Spur veränderten Zuckers vor, vorausgesetzt, dass der Saft fortwährend alkalisch blieb. Es hatten sich zugleich Niederschläge gebildet, welche aus kohlenanrem Kalk, Leucin und einem andern unlöslichen Kalksalze bestanden.

Da bei den Versuchen im Kleinen von diesen Niederschlägen nur geringe Mengen erhalten wurden, eine nähere Kenntniss der während des Abdampfprocesses von alkalischem Rübensaft gebildeten Producte aber interessant sein musste, untersuchte ich die Niederschläge, welche sich in den Abdampfpfannen der Zuckerfabrik der HHn. Schmidt & Coqui. in Westerhausen bei Magdeburg stets bilden. Ich fand dieselben zusammengesetzt aus:

Leucin,

kohlensaurem Kalk,

zwei Kalksalzen, von denen das eine durch Essigsäure, das andere durch Salzsäure zersetzt werden konnte. Die Säuren dieser Salze waren organischer Natur, ich konnte sie aber nicht bestimmen;

einer schwarzen humusähnlichen Substanz, die beim Erhitzen sich aufblähte, schmolz und nach verbranntem Horn roch;

einer Kalkseife, deren Fettsäure von dem Fettsatz während des Abdampfens herrührte.

Ausser diesen Producten haben sich auch auflösliche Kalksalze gebildet, und in dem abgedampften Saft finden sich neben diesen noch eine Menge fremder organischer Substanzen, durch Einwirkung der Wärme und Alkali mehr oder weniger verändert.

Eine Zersetzung der stickstoffhaltigen Körper, wie ich sie vorn annahm, ist durch die in den Abdampfpfannen gebildeten Niederschläge vollkommen bewiesen, denn Leucin entsteht durch den Einfluss des Alkali's auf diese Substanzen, und bei Bildung dieses Productes muss Ammoniak entwickelt werden. Während diese Einwirkungen und Zersetzungen vor sich gehen, erleidet der Zucker keine Veränderungen, ohne Zweifel, weil alle sauren Producte, deren Bildung vorausgesetzt werden muss, im Augenblick ihrer Entstehung von dem vorhandenen Alkali, der Kalkerde, aufgenommen werden, der andere indifferente Theil der Zersetzungsproducte aber eine chemische Einwirkung auf den Zucker nicht erwarten lässt.

Zur Hervorbringung dieser Erscheinungen ist eine nothwendige Bedingung die Wärme, und zwar von einer Intensität, welche die Temperatur des kochenden Wassers übersteigen

oder doch wenigstens erreichen muss. Wenn nämlich alkalischer Rübensaft im Vacuum bei einer Temperatur von circa 70–80° C. abgedampft wurde, so bilden sich fast gar keine Niederschläge, welche auf einen ähnlichen Process, wie oben erwähnt, schliessen liessen; die blanken kupfernen Heizflächen bleiben blank, denn es haben sich keine unlöslichen Kalksalze niedergeschlagen. Das verschiedene Verhalten des alkalischen Rübensaftes in den Vacuumpfannen und den offenen Pfannen kann dem Einflusse der Luft nicht zugeschrieben werden, denn die Bildung der Dämpfe bei der Abdampfung ist so energisch, dass eine Berührung der Luft mit der Flüssigkeit gar nicht denkbar ist.

Ich sagte vorhin, dass sich bei meinen Versuchen im Kleinen keine andere Zuckerart unter solchen Einflüssen gebildet habe, dass ich überhaupt keine Zersetzung des Zuckers wahrnehmen konnte, woraus hervorgeht, dass auch hier die Alkalien, die Kalkerde, schützend für den Rohrzucker wirken. Im Grossen konnte ich diese Thatsache nicht beobachten, weil mir jetzt die Gelegenheit dazu fehlte und früher die Anwendung der Kupferprobe mir noch unbekannt war.

Anders werden die Erscheinungen, wenn, wie diess häufig der Fall ist, der Rübensaft, ehe er mit Kalk behandelt wird, sich etwas verändert hat, namentlich wenn er andere Zuckerarten, wie Frucht- oder Traubenzucker, enthält.

Diese beiden Zuckerarten zeigen nämlich gegen Alkalien ein ganz verschiedenes Verhalten als der Rohrzucker. Wässrige Auflösungen dieser Zuckerarten, mit Kalkwasser oder Kalkmilch versetzt, zersetzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig; jedoch gehört dazu eine dauernde Einwirkung. Mit Hülfe der Wärme geht jedoch diese Veränderung sehr rasch vor sich und zwar um so energischer, je höher die Temperatur ist, welcher alkalische Lösungen dieser Zuckerarten ausgesetzt werden *). Die Producte, welche sich dabei bilden, sind noch wenig untersucht, unter anderen mehrere Säuren: Kalizuckersäure von Péligot, Glucin- und Apoglucinsäure. Die Zersetzungsproducte scheinen ähnlich denen zu sein, welche

*) S. Péligot's Untersuchungen über die chemischen Eigenschaften der Zuckerarten, *Annales de Chimie*, Tom. LXVII. p. 113.

38 Hochstetter, üb. verschied. Erscheinungen

sich durch concentrirte Einwirkung von Säuren auf Rohrzucker bilden.

Eine Zuckerauflösung, welche nur Spuren von einer andern Zuckerart enthält, färbt sich beim Erhitzen mit Kalkwasser fast augenblicklich. Es ist daher in dem Kalkwasser oder in einer Zuckerkalklösung ein Reagens gegeben, in ungefärbten Zuckerlösungen eine andere Zuckerart nachzuweisen.

War in einer alkalischen Lösung hinlänglich Frucht- oder Traubenzucker vorhanden, so verschwindet nach kurzer Zeit die Alkalität vollständig, es ist durch Kohlensäure keine Kalkerde mehr zu fällen.

Wenn ich die Lösung eines Gemisches von Trauben- und Fruchtzucker mit einer concentrirten Zuckerkalkauflösung versetzte und eine Flüssigkeit von circa 20° B. davon erhielt, so konnte nach zweistündigem Kochen keine Spur der beiden fremden Zuckerarten nachgewiesen werden, sie hatten sich vollständig zersetzt. Der Rohrzucker des Zuckerkalkes war bei diesem Vorgange unverändert geblieben, vorausgesetzt, dass noch freies Alkali vorhanden war. Die Flüssigkeit hatte sich dabei tief dunkelbraun gefärbt und es haben sich Niederschläge gebildet. Ist nur wenig Alkali vorhanden, so ist auch die Wirkung nicht so intensiv.

Ich komme nun wieder auf den Rübensaft zurück, indem ich annehme, dass neben Rohrzucker noch andere Zuckerarten vor der Behandlung mit Kalk vorhanden sind.

In diesem Falle zeigt sich gleich eine andere Erscheinung als in gutem, blos Rohrzucker enthaltendem Saft; der klare Saft wird gefärbt, er wird, je nach dem Zustande des Saftes, gelb, intensiv gelb und röthlich-gelb. Die Kalkerde und übrigen freien Alkalien haben sogleich ihre Wirkung auf die andern Zuckerarten geäussert, gerade so wie in einer ungefärbten, aber durch Einwirkung von stickstoffhaltigen Substanzen unter Einfluss der Luft bei gewöhnlicher Temperatur veränderten Rohrzuckerlösung. War eine grosse Menge einer andern Zuckerart vorhanden, so dauert die Einwirkung der Alkalien beim Process des Abdampfens noch fort und so lange, als noch freies Alkali und durch diese Körper zersetzbare Zuckerarten sich vorfinden.

Daher kommt es auch, dass schlechter Saft, wenn er auch sehr alkalisch war, seine Alkalität beim Abdampfen gänzlich verliert. Diese Erscheinung kommt freilich nicht allein und ausschliesslich auf Rechnung der fremden Zuckerarten, sondern daran haben auch die grösseren Mengen stickstoffhaltiger, weder durch Kochen noch durch Kalk abscheidbarer Materien Antheil, welche schlechter, d. h. veränderter Rübensaft stets in grösserer Menge enthält als unveränderter Saft, und auch die einen Theil des vorhandenen Alkali's bei ihrem Zersetzungsprocess consumiren.

Stark alkalischer Rübensaft wird nach längerem Abdampfen daher auch keine andere Zuckerart durch die Kupferprobe nachweisen lassen, weil diese zerstört wurde durch Einwirkung der Alkalien.

Wenn ich oben sagte, dass in unverändertem alkalischem Rübensafte während des Abdampfens über freiem Feuer kein Rohrzucker verändert wird, so ist mir die Kupferprobe nicht allein Beweis dafür gewesen, denn sie kann in diesem Falle täuschen, weil, wird auch eine andere Zuckerart beim Kochen des alkalischen Saftes gebildet, sie sogleich durch Einwirkung der Alkalien zerstört wird. Hätte sich aber wirklich im obigen Falle Rohrzucker verändert, so hätte sich eine solche Veränderung in einer starken Färbung der Flüssigkeit zu erkennen geben müssen.

Es geht endlich aus dieser Betrachtung hervor, dass bei Rübensaft und ohne Zweifel auch bei Rohrsaft, welche vor der Behandlung mit Kalk keine anderen Zuckerarten als Rohrzucker enthalten, während der Operationen des Abdampfens, selbst über freiem Feuer und bei einer Temperatur sogar über der des kochenden Wassers, kein Rohrzucker zersetzt wird, vorausgesetzt, dass die Flüssigkeit immer alkalisch war und dass die färbenden Bestandtheile des abgedampften Saftes von den auflösbaren Zersetzungsproducten der stickstoffhaltigen Materien herrühren. Hat der Rübensaft aber vor der Behandlung mit Kalk andere Zuckerarten enthalten, so wird der abgedampfte Saft neben den vorigen Producten noch die Zersetzungsproducte dieser durch den Einfluss der Alkalien in sich aufnehmen, ohne dass aber auch in diesem Falle Rohrzucker verän-

40 Hochstetter, üb. verschied. Erscheinungen

dert würde. Diese Producte sind grösstentheils auflöslich im Zuckersaft und sehr färbender Natur.

Das Resultat dieser Untersuchungen bezeichnet uns verschiedene Einflüsse, unter welchen eine Veränderung des Rohrzuckers während der Fabrication vor sich gehen kann, oder welche eine Minderausbeute an Rohrzucker veranlassen.

Zur leichtern Uebersicht fasse ich diesen Theil meiner Arbeit in folgenden Sätzen zusammen:

1. Eine reine Zuckerlösung verändert sich durch Einfluss der atmosphärischen Luft, und zwar um so leichter, je mehr Berührungsflächen derselben dargeboten werden, bei gewöhnlicher Temperatur. Dieser Process wird merklich gesteigert, wenn die Zuckerlösung stickstoffhaltige Körper von der Art enthält, wie sie in den Zuckersäften der Rübe und des Zuckerrohres vorkommen. Die Veränderung besteht in der Bildung einer neuen Zuckerart, ohne Zweifel Fruetzucker. Bei Anwesenheit stickstoffhaltiger Körper tritt eine secundäre Veränderung ein in der sogenannten schleimigen Gährung, unter gewissen Umständen kann aber auch weinige und Milchgährung das secundäre Product sein.

2. Eine reine Zuckerlösung zersetzt sich beim Kochen während einer Zeit, welche den Kochoperationen im Grossen gleichkommt, unmerklich, dagegen verändert sich der Zucker unter gleichen Umständen bemerkbar, wenn die Zuckerlösung stickstoffhaltige Substanzen enthält.

3. Die Alkalien (Kalkerde) verändern den Zucker in seiner wässrigen Auflösung nicht, selbst in Temperaturen bis zu 120°. Sie schützen den Zucker vor der Einwirkung der Zersetzungsproducte der stickstoffhaltigen Substanzen in höheren Temperaturen. Unter gewissen Umständen können Alkalien eine Veränderung des Zuckers befördern, und zwar bei Vorhandensein stickstoffhaltiger Körper in Temperaturen, welche den Gährungsprocessen günstig sind.

4. Die stickstoffhaltigen Körper, welche die Rübe enthält, sind geeignet, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als in der Kochhitze den Rohrzucker zu verändern; im erstern Falle treten nach Umständen dieselben Veränderungen ein, wie schon bei 1. angegeben, im zweiten bilden sich durch die Zer-

setzungsproducte dieser Körper neue Zuckerarten, ohne Zweifel Frucht- und Traubenzucker.

5. Die meisten Salze, besonders aber die Chlorüre der Alkalien und alkalischen Erden, beeinträchtigen die Krystallisation des Rohrzuckers, ohne einen zersetzenden oder verändernden Einfluss auf ihn auszuüben. Die Einwirkung scheint eine rein mechanische zu sein, denn auf eine ähnliche Art wirken die unkrySTALLISIRbaren Zuckerarten.

6. Die Einwirkung saurer Körper jedwelcher Art, in Rohrzuckerlösungen Traubenzucker und Fruchtzucker je nach Umständen in verschiedenen Verhältnissen zu bilden, habe ich nicht näher betrachtet, da dieser Einfluss wohl der am genauesten beobachtete ist.

III. Anwendung.

Wir haben gesehen, dass mannigfache Einflüsse auf den Rohrzucker während seiner Fabrication einwirken können, die Versuche im Kleinen gestatten aber nicht allein zu zeigen, welchen Einflüssen der grössere Theil der Veränderungen zuzuschreiben ist, welche der Fabricant zu seinem grossen Leidwesen in den sogenannten Melassen wahrnimmt.

Seitdem man mit Bestimmtheit weiss, dass in dem Zuckerrohr sowohl als in der Runkelrübe keine andere Zuckerart als Rohrzucker vorhanden ist, kann die Bildung der Melassen nur Zerlegungen zugeschrieben werden, welche der Zucker während seiner Darstellung erleidet. Zwar bestehen die Melassen der Zuckerfabricanten nicht allein aus verändertem Rohrzucker, aber doch zum grossen Theil. Sie enthalten ausser Salzen, färbenden und anderen, nicht näher charakterisirten Substanzen noch grosse Mengen Rohrzucker.

Wenn es auch im Grossen unausführbar ist, mehr krySTALLISIRbaren Zucker daraus zu erhalten, so kann man doch, namentlich bei den Melassen der Rübenzuckerfabricanten, durch Anwendung sehr vieler Kohle und Weingeist noch beträchtliche Mengen Rohrzucker krySTALLISIRT gewinnen, ohne dass es aber gelänge, allen Zucker daraus zu ziehen. Soubeiran hat mit Hülfe eines Polarisationsapparates verschiedene Melassen untersucht und ihren Gehalt an Rohrzucker bis zu 50 p. C. be-

42 Hochstetter, üb. verschied. Erscheinungen

rechnet *). Ventzke hat noch grössere Mengen gefunden, bis zu 60 p. C. Es kann daher die ganze Menge Melasse, welche in der Praxis erhalten wird, nicht als das Product von Zersetzungen angesehen werden, denn, wie ich gezeigt, haben kleine Mengen Salze die Eigenschaft, das Auftreten des Rohrzuckers in Krystallen gänzlich zu verhindern und mit ihm eine Art Melasse zu bilden. Denselben Einfluss üben die unkrySTALLISIRbaren Zuckerarten, wie mich mehrere Versuche überzeugt haben.

Die Melasse der Zuckerfabricanten mag nun noch viel oder wenig Rohrzucker enthalten, das Factum ist da, dass auf gewöhnlichem Wege derselbe nicht in krySTALLISIRtem Zustande aus den Melassen gewonnen werden kann, und da wir wissen, dass fremde Zuckerarten, die Zersetzungsproducte des Rohrzuckers, diesen unkrySTALLISIRbar machen, so bleibt die Frage gleich wichtig, welchen Einflüssen vorzugsweise die Zerlegungen des Rohrzuckers während seiner Darstellung zuzuschreiben sind.

Ich habe gezeigt, dass der Rohrzucker eines alkalischen Rübensaftes, welcher unter beständigem Kochen über freiem Feuer abgedampft wurde, sich nicht veränderte, eben so wenig als beim sogenannten Läutern. Bei diesen beiden Operationen hat also der Einfluss der Wärme nichts zur Bildung einer neuen Zuckerart beitragen können. Geht man nun von der Voraussetzung aus, dass die Wärme einer der schädlichsten Einflüsse während der Fabrication ist, so müsste diese beim Einkochen erst thätig sein und den Rohrzucker zerlegen.

Ich habe gezeigt, dass Zuckerlösungen in Temperaturen über dem Kochpuncte des kochenden Wassers bei Anwesenheit stickstoffhaltiger Körper mittelbar verändert werden können. Dieser Fall tritt beim Einkochen ein, wo der Zucker eines Schutzmittels, des Kalkes, oder überhaupt eines freien Alkali's entbehren muss. In den besser eingerichteten Fabriken, sowohl zur Darstellung des Rübenzuckers als zum Raffiniren, wendet man aber Vacuumpfannen Behufs des Einkochens an, in welchen die Temperatur der kochenden Zuckerlösung die Temperatur des kochenden Wassers nie erreicht; hier muss der Ein-

*) Nach Abzug des Wassers, welches die Melasse enthält.

fluss der Wärme bedeutend modificirt werden. Soubeiran hat auch nachgewiesen, dass beim Einkochen im Vacuum die Zuckersäfte sich nicht merklich verändern, indem er gefunden, dass vor wie nach dem Kochen die wässrige Auflösung dieselbe Polarisationsfähigkeit zeigte.

Beim Einkochen bei niedrigen Temperaturen, wie im Vacuum, verändert sich der Zucker demnach auch nicht unter Einfluss der Wärme.

Ob beim Einkochen unter gewöhnlichem Luftdruck mittelst Dampfheizung oder freiem Feuer eine bedeutende Menge Zuckers zerlegt wird, will ich dahingestellt sein lassen. Es hat sich jedoch im Grossen herausgestellt, dass die Differenzen sowohl in Qualität als Quantität sehr unbedeutend sind zwischen Fabriken, welche alle ihre Kochoperationen im Vacuum, und solchen, welche sie auf offenem Feuer vorsichtig vornehmen.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die grosse Aufmerksamkeit, welche man den Kochapparaten geschenkt hat, besonders von der Ansicht ausgegangen ist, dass die Erzeugung von Melasse vorzugsweise dem Einflusse hoher Temperaturen zugerechnet wurde.

Ich glaube, anderen Einflüssen die Zersetzung zuschreiben zu müssen.

Nach Allem, was wir über die Zuckerfabrication in den Tropenländern wissen, zeigt der Saft des Zuckerrohres die Eigenschaft, ausserordentlich leicht in Gährung überzugehen, begünstigt durch die hohe Temperatur der Luft, so dass anzunehmen ist, dass ein grosser Theil des ursprünglichen Rohrzuckers schon verändert ist, ehe nur der Saft irgend einer andern Operation unterworfen wird. Das Auftreten von Gährungsphänomenen ist zu einer Veränderung des Rohrzuckers durchaus nicht nöthig, denn das Eintreten der Gährungserscheinungen setzt immer eine vorübergehende Verwandlung des Rohrzuckers in eine andere Zuckerart, Frucht- oder Traubenzucker, voraus.

Die schlechten Rohrzucker der Colonien erleiden auf ihrem langen Transport ebenfalls noch Veränderungen, und zwar solche, die zu den Gährungsprocessen zu rechnen sind; mitunter sind die Rohrzucker sauer, wahrscheinlich von Milch-

44 Hochstetter, üb. verschied. Erscheinungen

säure, mitunter bilden sich schleimige oder gummiähnliche Producte, immer aber verändert sich Rohrzucker.

Kommt endlich der Rohrzucker in unseren Raffinerien an, wird er mit der grössten Vorsicht behandelt und im Vacuum verkocht, so dass sich durchaus kein Rohrzucker zersetzen kann, so ist ein Theil des Zuckers als Mutterlauge (Sirupe) wieder in einer Veränderung begriffen, sobald die Sirupe auf den Böden der Raffinerien lange stehen bleiben.

Wer je Gelegenheit gehabt hat, die Wirkung gewisser stickstoffhaltiger Körper auf Zuckerlösungen, concentrirte und verdünnte, näher zu beobachten, muss zugestehen, dass die Umstände, unter denen die Colonisten ihren Zucker fabriciren und versenden, auf die Wirkung dieser Körper, als den Haupteinfluss der Veränderung von krystallisirbarem Zucker, hinweisen.

Der Saft unsers vaterländischen Zuckermaterials, der Runkelrübe, würde bei den hohen Temperaturen der tropischen Himmelsstriche ohne Zweifel sich noch weit schneller und energischer verändern als der Saft des Rohres, weil im Rübensaft eine ungleich grössere Menge von Gährung bedingenden Substanzen sich finden, unsere Fabricationszeit fällt aber glücklicherweise in den Winter. Dessenungeachtet kann man wahrnehmen, dass sich auch der Rübensaft verändert, sowie er die Zellen der Rübe verlässt, und zwar um so leichter, je höher die Temperatur der Rüben in den Gruben, wo sie aufbewahrt wurden, und je höher die Temperatur der Luft ist. In guten Fabriken wird man es nicht so weit kommen lassen, dass sichtbare Veränderungen vor sich gehen, dass der Saft vielleicht sauer und schleimig wird, aber verändert hat er sich auch ohne diese Zeichen oft. Die Veränderungen stehen mit dem Zustande der Rüben immer im Zusammenhang. Im Herbste, wenn die Rüben gleich nach der Ernte verarbeitet werden, übt die Temperatur der äussern Luft keinen merklichen Einfluss, im Januar und Februar aber schon zeigt sich eine fast in allen Fabriken gewöhnliche Erscheinung, dass mit Eintreten von Thauwetter, also höheren Temperaturen, schlechtere und weniger Producte gewonnen werden; sobald wieder kalte frische Witterung eintritt, werden mit denselben Rüben mehr und bessere Zucker gewonnen.

In gekeimten Rüben ist eben so wenig eine fremde Zuckerart

nachzuweisen als in frischen, ungekeimten, aber eine Veränderung der stickstoffhaltigen Körper, und diese bedingen im Frühjahr die leichtere Veränderung des Rübensaftes, schon bei Temperaturen wenige Grade über dem Gefrierpunkte.

Wie ich gezeigt habe, sind wir nicht im Stande, durch Kalkerde die ganze Menge der stickstoffhaltigen Materien aus dem Saft abzusecheiden, es bleiben noch beträchtliche Mengen davon zurück, und um so mehr, je veränderter die Rüben waren; ferner wissen wir, dass auch alkalischer geläuterter Rübensaft unter dem Einflusse der Luft und günstigen Umständen sich verändern und sogar durch einen Gährungsprocess vollständig zersetzen kann.

Ueberall wo der geläuterte oder abgedampfte Rübensaft der Luft bei lauen Temperaturen grosse Berührungsflächen bietet, überall wo er längere Zeit stehen bleibt, treten für Veränderung günstige Momente ein. Die Veränderungen hören noch nicht auf, selbst wenn die Zuckermasse schon in den Formen ist, denn die ersten Mutterlaugen (Sirupe), welche grösstentheils aus Rohrzucker bestehen, sind, sich längere Zeit auf den Böden selbst überlassen, in fortwährender, wenn auch langsamer Veränderung begriffen. Je verdünnter die Sirupe, desto rascher der Umlauf der Veränderungen.

Wir sehen fast in jedem Zeitmomente der Fabrication die Bedingungen für Veränderungen gegeben, wie ich sie unter dem Einflusse der stickstoffhaltigen Materien beschrieben habe. Ich glaube die Ansicht verantworten zu können, dass *die wirklichen Zersetzungen* des Rohrzuckers nur allein unter dem Einflusse dieser Körper stattfinden, vorausgesetzt, dass die Operationen, wo nicht alkalische Säfte verkocht werden, im Vacuum vorgenommen werden, dass da, wo alle Kochoperationen auf freiem Feuer vorsichtig geschehen, nur der kleinste Theil der Veränderungen auf Rechnung höherer Temperaturen kommt.

Noch dürfte sich hier eine Betrachtung anschliessen, in wiefern die bisherigen Verfahrensarten, den Zucker darzustellen, Manipulationen und Apparate dem Zweck entsprechen.

Die Gewinnung des Zuckersaftes aus den Runkelrüben geschieht auf zweierlei Art: durch Auspressen und durch Ma-

46 Hochstetter, üb. verschied. Erscheinungen

ceriren der frischen Rüben, oder durch Auslaugung der getrockneten Rübensubstanz.

Die jetzigen besseren mechanischen Vorrichtungen zum Auspressen des Rübensaftes verrichten diese Operation so rasch, dass eine Veränderung desselben fast unglaublich scheint; das Schwarzwerden des Saftes zeigt aber, dass in der That eine solche erfolgen kann. Diese Veränderung hat zwar nach allen Erfahrungen keinen üblen Einfluss, sie wird im Gegentheile als ein Zeichen der guten Beschaffenheit des Saftes betrachtet, sie beweist aber auch, wie rasch solche Veränderungen vor sich gehen können. In den meisten Fabriken kommt es aber vor, dass einzelne Saftmengen mehrere Stunden in Reservoirien sich überlassen bleiben, oder es findet keine scharfe Trennung der Saftmengen statt, welche in verschiedenen Abschnitten gewonnen werden, weil hierfür keine Vorsorge bei der Anlage getroffen wurde. An den Wänden der Pressen, der Reservoirie und überhaupt der angewandten Geräthschaften bleiben dünne Schichten der Luft längere Zeit ausgesetzt, verändern sich, und während sie sich mit frischem Saft wieder vermischen, leiten sie in grossen Mengen Saft Veränderung ein. Die Horden und Tücher der Pressen bilden in noch weit höherem Grade einen Gährungsherd. Eine Vermeidung aller dieser Uebelstände ist eine Hauptbedingung für das Gelingen.

Die Anhänger der Macerationsmethoden führen als einen Hauptvorzug ihres Verfahrens an, dass durch das Kochen der Rübenschnitte oder überhaupt der frischen Rübenmasse das Eiweiss der Rübe coagulire, wodurch die Gährungsfähigkeit des Saftes, welche bei der Pressmethode die Resultate verderbe, gehoben sei. Diess ist jedoch ein grosser Irrthum, den alle diejenigen, welche sich je einmal mit der Zuckergewinnung nach dieser Methode befasst haben, einzusehen gelernt haben werden.

Durch das Kochen der Rüben wird nur ein Theil der stickstoffhaltigen Substanz gefällt, Kalk äussert seine Wirkung auch nur auf einen Theil, indem er unlösliche Verbindungen bildet, ein grosser Theil und gerade der Theil, welcher die Veränderungen am leichtesten einleitet, ist gelöst im Saft. Zwar hat die Einwirkung der Wärme den Einfluss dieser Substanz sehr modificirt, ja auf eine längere Zeit aufgehoben, sie erlangen

jedoch diese Eigenschaft in günstiger Temperatur und in Berührung mit der Luft in kurzer Zeit wieder.

Die Rüben brauchen in den Maceratoren, welche für die besten gehalten werden, doch wenigstens 6 Stunden, bis sie ausgelaugt werden, eine jedesmalige scharfe Trennung der Saftmengen ist im Grossen schwer zu bewerkstelligen, weshalb einzelne Safttheile häufig noch längere Zeit unter den der Gährung günstigsten Umständen verweilen, sich verändern und endlich die ganze Macerationsbatterie in ihren Zersetzungsprocess hineinziehen. An diesem Umstande scheiterten bisher alle Macerationsmethoden.

Durch Zusatz von Kalk während der Macerationsarbeit wird eine Zersetzung nicht verhindert, sie kann befördert werden. Sehr grosse Kalkmengen können sie aufhalten, aber nicht unbedingt.

Ich habe lebhaftere Gährungen bei sehr alkalischem Saft in den Macerationsgefässen beobachtet, es entwickelten sich Gasblasen von Kohlensäure (?), und Milchsäure ward gebildet.

So lange die Operation des Macerirens nicht auf eine sehr kurze Zeitdauer beschränkt werden kann, lässt sich von dieser Methode wenig Ersparnissliches hoffen.

Zur Abscheidung der im Rübensafte enthaltenen fremden Substanzen wird jetzt nur ausschliesslich Kalk angewandt; wie ich gezeigt, übt dieser Körper durchaus keine nachtheilige Wirkung, er ist aber unzureichend, denn er lässt eine Menge Substanzen, deren Entfernung wünschenswerth wäre, aufgelöst. Er wirkt blos unter gewissen Umständen nachtheilig auf die Fabrication; diess ist der Fall, wenn der Rübensaft, ehe er mit Kalk behandelt wird oder vor dem Abdampfen, fremde Zuckerarten enthält, denn diese werden durch die Alkalien zersetzt und vermehren noch die Menge der bereits vorhandenen fremden Materien mit zum Theil sehr färbenden. Wenn also in dem einen Falle grosse Kalkzusätze nur in sofern nachtheilig wirken, als die Kalkerde vor dem Einkochen entfernt werden muss, wozu entweder Säuren, welche man ungern anwendet, oder Beinkohle, welche kostspielig ist, erfordert werden, so wirken grosse Kalkzusätze im zweiten Falle noch in sofern nachtheilig, als die im Saft enthaltenen fremden Zuckerarten zersetzt werden und mit ihren Zersetzungsproducten

48 Hochstetter, üb. verschied. Erscheinungen

die Rohzucker färben und die Melassen verschlechtern. In solchem Falle wird man gut thun, namentlich beim Abdampfen, den Saft so wenig als möglich alkalisch zu halten, während des Abdampfens aber nach und nach nur so viel Kalk zuzusetzen, dass der Saft alkalisch bleibt.

Ich habe gezeigt, dass der Rohrzucker im alkalischen Saftes beim Abdampfen unter gewöhnlichem Luftdruck nicht verändert wird, dass blos die stickstoffhaltigen Substanzen, aber ohne nachtheilige Wirkung für den Zucker, durch gemeinschaftliche Einwirkung von Wärme und Alkalien zerlegt werden, theils auflösliche, theils unauflösliche Verbindungen bildend.

Aus diesem Grunde scheint mir die Abdampfung alkalischen Saftes im Vacuum zwecklos. Nach meinen Erfahrungen im Grossen lieferte von einem und demselben Saftes, im Vacuum und in offener Dampfpfanne bis zu 25° B. abgedampft, der letztere bessere Producte, und zwar war diese Erscheinung am auffallendsten, je schlechter die Rüben waren, deren Saft abgedampft wurde.

Mit Hülfe meiner Versuche und Beobachtungen im Kleinen glaube ich hierfür Gründe angeben zu können.

Wird geläuterter Rübensaft in der Vacuumpfanne bei einer Temperatur von 70—80° C. abgedampft, so bilden sich kaum merkliche Niederschläge, in feinen suspendirten Flöckchen bestehend, offenbar weil die Temperatur zu niedrig war, dass die fremden organischen Substanzen sich zerlegen konnten. Der Saft mag so alkalisch sein, wie er will, er mag so viele fremde organische Substanzen enthalten, wie er will, es bilden sich bei dieser Temperatur keine bemerkenswerthe Ausscheidungen. Nach dem Abdampfen enthält also solcher Saft noch alle die fremden Substanzen aufgelöst, von welchen ein grosser Theil beim Abdampfen in höheren Temperaturen abgeschieden wird. Offenbar ist also der in offenen Pfannen abgedampfte Saft reiner als der im Vacuum abgedampfte, und da weder in dem einen noch in dem andern Falle eine fremde Zuckerart gebildet oder Rohrzucker zerlegt wird, so muss der erstere bessere Producte liefern.

Hierdurch lässt sich auch erklären, warum bei schlechterem Rübensaft die Vortheile des Abdampfens im Vacuum noch weniger hervortreten, denn solcher Saft enthält in der Regel

eine grössere Menge fremder Substanzen in Auflösung, welche isolirt klebrige und schleimige Materien bilden und der Krystallisation des Zuckers sehr nachtheilig werden müssen. Durch Einwirkung von Wärme und Alkalien werden diese Materien beim Kochen unter gewöhnlichem Luftdruck verändert und verlieren ihre klebrige und damit auch einkleisternde Eigenschaft, diejenigen Zersetzungsproducte gar nicht zu erwähnen, welche als unauflöslich nicht mehr in der Zuckerlösung enthalten sind. Die Vortheile, welche man sich dadurch versprach, wenn alle Kochoperationen im luftverdünnten Raume vorgenommen werden, sind demnach sehr illusorisch.

Diejenigen Abdampfsysteme, bei welchen Rübensaft über erwärmte Flächen träufelt und durch viele Berührung mit der atmosphärischen Luft sein Wasser durch Abdunstung verliert, sind gänzlich zu verwerfen. Die Temperaturen bei diesen Abdampfsystemen sind in der Regel zu niedrig, um den katalytischen Einfluss der stickstoffhaltigen Substanzen (wenn ich mich dieses Ausdruckes bedienen darf) auf den Zucker auszuschliessen und den Zucker nicht zu verändern, selbst bei alkalischem Saft.

Man hat auch Abdampfsysteme angewandt, bei welchen heisse Luft durch die abzudampfenden Säfte getrieben und auf diese Art die Verdampfung des Wassers bewerkstelligt wird. Die ökonomischen Vortheile werden einem Fabricanten nicht leicht bestimmen können, ein solches Verfahren anzunehmen. Es werden zwar alkalische Zuckerlösungen auch hier nicht leicht verändert werden, vorausgesetzt, dass die Temperatur der abdampfenden Flüssigkeit dem Kochpunkte des Wassers sich nähert.

Einer allgemeinen Ansicht zuwider habe ich auch im Grossen stets die Beobachtung gemacht, dass, wird das Abdampfen bei niedrigen Temperaturen unter 100° C. vorgenommen, schmierigere Producte erhalten werden als bei anderen Abdampfsystemen.

Ich muss hier, um Missverständnissen vorzubeugen, erwähnen, dass ich hier die Fälle annehme, wie sie gewöhnlich in der Fabrication vorkommen. Da, wo man ganz vorzügliche Rüben, welche sehr reinen Saft haben, verarbeitet, wird man bei verschiedenen Abdampfsystemen, wenn sie nicht

geradezu widersinnig construirt sind und die ganze Arbeit sonst richtig geleitet wird, in den Producten weniger Unterschied finden, als wenn mit Rüben gearbeitet wird, deren Saft wegen seiner vielen fremden Bestandtheile schwieriger zu bearbeiten ist.

Da der Zuckersaft, wenn er zur Krystallisation einge-dickt werden soll, nur so wenig als möglich fremde Körper enthalten darf, weil sie alle mehr oder weniger das Anschliessen der Zuckerkrystalle verhindern, so muss auch der Ueberschuss an Kalk, welchen in der Regel nach der Abdampfung der Saft enthält, entfernt werden. Die Anwendung von Schwefelsäure erfordert für diesen Zweck sehr viel Vorsicht, und ausserdem lösen sich in der Flüssigkeit nicht unbedeutende Mengen Gips; die thierische Kohle ist für diesen Zweck ein zu kostspieliges Mittel. Man hat daher in neuerer Zeit Kohlensäure, welche durch Verbrennung von Kohlen gewonnen wird, vorgeschlagen und angewandt. So viel mir bekannt ist, wurde schon vor der Abdampfung der Kalk aus den Zuckersäften gefällt, weshalb der Saft nur wenig alkalisch *) zur Abdampfung kam. Da aber nach Allem, was ich über diesen Gegenstand schon sagte, eine Alkalität des Saftes von Nutzen ist, so scheint die Anwendung der Kohlensäure erst vorthellhaft nach der Abdampfung, wenn überhaupt die Kohlensäure in ökonomischer Beziehung Anwendung gestattet.

Die thierische Kohle zum Entfärben oder überhaupt zur Entfernung fremder Substanzen, organischer und unorganischer, ist bis jetzt das einzige im Grossen mit Vortheil anwendbare Mittel; sie würde ihren Zweck vollkommen erfüllen, wenn nicht der hohe Preis ihrer Anwendung eine bestimmte Grenze setzte. Es ist kaum denkbar, dass auf eine andere Weise, als mit einer absorbirenden Wirkung, ähnlich der der Kohle, so viele verschiedene fremde Körper ohne Nachtheil für den Zucker aus dem Saft entfernt werden können.

Ein billiges, sich leicht zu verschaffendes Surrogat für die jetzt gebräuchliche thierische Kohle würde der Rübenzucker-fabrication einen ganz neuen Schwung geben; gelänge es auf

*) Diese Alkalität rührte dann von kohlensauren Alkalien her, von den Salzen der Rübe.

eine einfache, wohlfeile Weise, die Salze und organischen Substanzen zu entfernen, deren die Rübe so viel enthält, welche die Fabrication erschweren und zum grossen Theil das geringe Ausbringen an Rohrzucker im krystallisirten Zustande bedingen, so würde unsere inländische Fabrication ein bedeutendes Uebergewicht über die Zuckerfabrication in den Tropen gewinnen.

Da der zum Einkochen für die Krystallisation bestimmte Saft in den wenigsten Fällen alkalisch sein kann, so können die höheren Temperaturen auch auf die Zuckerlösungen mehr einwirken als bei den Operationen, welche dem Einkochen vorangehen, und dann erscheint die Anwendung von Vacuumpfannen gerechtfertigt.

II.

Zimmtsulfensäure und deren Verbindungen.

Von

Dr. C. HERZOG.

Schon vor einigen Jahren erwähnte ich in meiner Abhandlung über *Zimmtsäure etc.* (*Archiv der Pharm.* Bd. XX. S. 164) dieses Körpers, ohne jedoch die Zusammensetzung und Eigenschaften, so wie auch eine genauere Vorschrift zur Bereitung desselben anzugeben. Mit der Fortsetzung meiner Versuche beschäftigt, erlaube ich mir, die gemachten Einführungen mitzutheilen.

Giesst man concentrirte Sulfensäure auf Zimmtsäure, ohne einen grossen Ueberschuss der erstern anzuwenden, so scheidet sich, wenn man unmittelbar darauf Wasser zusetzt, ein Theil Zimmtsäure wieder aus; nimmt man aber auf 1 Theil Zimmtsäure 8—12 Th. Nordhäuser Sulfensäure von 1,92—1,87 sp. Gew., so setzt sich nach vollendeter Auflösung beim Zusatze von Wasser entweder gar nichts, oder nur Spuren eines bräunlichen Pulvers ab. Die Auflösung erfolgt unter schwacher Wärmeentwicklung ohne Auftreten von schwefliger Säure.

Nach dem Verdünnen mit Wasser digerirt man die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt so lange, bis eine abfiltrirte Probe nicht mehr durch Chlorbaryum gefällt wird. Um die