XLIII.

*Untersuchung der Molecülärveränderungen,
welche der Zucker unter dem Einflusse des
Wassers und der Wärme erleidet.*

Von

E. SOUBEIRAN.

(*Journ. de pharm. No. 1. Janv. 1842. p. 1. et Fevr. 1842. p. 89.*)

Die Modificationen, welche der Zucker unter der gleichzeitigen Einwirkung des Wassers und der Wärme erleidet, sind von Seiten der Chemiker noch nicht der Gegenstand einer durchgeführten Arbeit gewesen, ungeachtet des hohen Interesses, welches sich daran knüpft. Es wird mir daher leicht sein, in wenig Worten das zusammenzufassen, was sie darüber bekannt gemacht haben.

Wenn man nach Thénard eine Auflösung von Rohrzucker lange Zeit einer Temperatur von 90—100° aussetzt, so färbt sie sich und der grösste Theil des darin enthaltenen Zuckers verliert die Eigenschaft zu krystallisiren. Der auf diese Weise nicht krystallisirbar gewordene Zucker bildet allem Anscheine nach eine neue Art. Berzelius sagt dagegen, dass, wenn man eine concentrirte Zuckerlösung über 100° erhitzt, der Zucker sich verändert und sich in nicht krystallisirbaren Zucker umwandelt. Fast mit denselben Worten drückt Liebig sich aus. Pelouze bemerkte, dass sich zugleich nicht krystallisirbarer Zucker und Traubenzucker bilden. Nach Bouchardat giebt die Umwandlung des Rohrzuckers einen nicht krystallisirbaren Sirup, welcher sich später in einen andern Zucker umwandelt. Endlich muss ich noch beifügen, dass Biot Rohrzucker sah, welcher auf die Art gekocht war, dass er beim Erkalten in den festen Zustand übergehen, einen Theil seines Rotationsvermögens verlieren und dem Stärkezucker analog werden konnte.

Aus diesen widersprechenden Behauptungen, von denen weder die einen noch die anderen, man muss es bekennen, durch Versuche gestützt worden sind, die mit gehöriger Ausdauer vorgenommen worden wären, ist es nicht möglich, einen Schluss zu ziehen, ausser, dass wir noch nichts über die Veränderun-

gen behaupten können, welche der Rohrzucker unter dem Einflusse der Wärme und des Wassers erleidet. Da die Analysen bewiesen haben, dass das Zuckerrohr und die Runkelrübe den grössten Theil des Zuckers, wo nicht allen, als krystallisirbaren Zucker enthalten, so muss man erstaunen, dass die Chemiker sich nicht genauer mit den Phänomenen beschäftigt haben, welche bei einer der ausgedehntesten und interessantesten Fabricationen vorkommen. Ich will es in dieser Abhandlung versuchen, einen Theil dieser Lücke auszufüllen und einiges Licht auf einen so schwierigen Gegenstand zu werfen. Ich werde durch die Natur der Substanzen selbst darauf geleitet, mich ein wenig auch mit den anderen Zuckerarten zu beschäftigen, weil die Veränderungen, welche sie durch die Wärme erleiden, sich, wie man später sehen wird, innig an die anschliessen, welche der Rohrzucker unter denselben Umständen erleidet. Der grössern Deutlichkeit wegen will ich zuvor angeben, welches die bekannten Zuckerarten sind. Sie lassen sich auf 3 Typen oder Hauptarten bringen.

Erste Art, *Rohrzucker*. Er ist völlig bestimmt. Man weiss nichts, was veranlassen könnte, mehrere Varietäten davon anzunehmen.

Zweite Art, *Traubenzucker* (Glycose von Dumas). Er unterscheidet sich durch seine Krystallisation in Körnern, durch seinen Geschmack, der nicht so zuckersüss ist wie der des Rohrzuckers, durch seine grössere Löslichkeit in Alkohol, durch die Leichtigkeit, mit der er sich in fester Gestalt aus seinen Auflösungen abscheidet, durch seine schnelle Veränderung unter dem Einflusse der Alkalien und durch sein Rotationsvermögen nach rechts, welches hinsichtlich seiner Intensität von dem des Rohrzuckers verschieden ist.

Dieser Zucker existirt fertig gebildet in dem Honig. Er setzt sich ab, wenn die Säfte der Früchte gesättigt und hinreichend concentrirt worden sind. Er erzeugt sich auch durch die Einwirkung der Diastase auf das Stärkemehl, oder wenn man den Sirup, welcher durch die Einwirkung der verdünnten Säuren auf die Stärke oder auf den Zucker entsteht, sich selbst überlässt. Man findet ihn auch fertig gebildet im diabetischen Harne.

Man nimmt im Allgemeinen an, dass zwischen diesen Zuk-

kerarten von verschiedenem Ursprunge eine Identität stattfindet, wenn jeder derselben gehörig gereinigt worden ist. Diese Identität stützt sich indessen durchaus nicht auf hinreichende Versuche. Bekanntlich hat Bouchardat die Bemerkung gemacht, dass der von Trauben gegebene Körnerzucker nicht so lange wie der Satzmehlzucker der zersetzenden Einwirkung der verdünnten Säuren widersteht. Nach Guérin - Varry enthält der aus Stärkemehl und gekeimter Gerste erhaltene Zucker 2 At. Wasser mehr als der Traubenzucker. Vielleicht ist dasselbe der Fall mit dem Honigzucker und dem, welchen die Säuren durch Umwandlung des Satzmehles geben.

Biot hat gezeigt, dass, wenn das Rotationsvermögen des gewöhnlichen Stärkezuckers und des diabetischen Zuckers gleich sind, ein durch Diastase erhaltener Stärkezucker ein grösseres Vermögen hatte, und dass dieses Vermögen fast doppelt so stark bei einem Zucker war, den Jacquelin bereitete hatte, indem er $\frac{1}{3000}$ Oxalsäure auf Stärkemehl bei einem starken Drucke reagiren liess. Bei den Versuchen endlich, die Biot gemeinschaftlich mit Persoz anstellte, hatten diese Gelehrten Ursache zu vermuthen, dass verschiedene Zuckerarten gebildet werden, wenn verdünnte Schwefelsäure eine längere oder kürzere Zeit auf Stärkemehl reagirt. Alle diese Thatsachen müssen von Neuem Versuchen unterworfen werden. Dieser Gegenstand, welchen man als gehörig untersucht betrachtet, erfordert neue und mühsame Versuche.

Dritte Art, *nicht krystallisirbarer Zucker* (Chylariose, von *χυλάριον*, Sirup, wenn man die von Dumas für den Traubenzucker bereits angenommene Endung auf *ose* beibehält).

Diese Art hat viele dem Traubenzucker analoge Eigenschaften. Sie unterscheidet sich mit Bestimmtheit davon, weil sie nicht krystallisirbar ist und weil sie die Polarisationssebene des polarisirten Lichtes links dreht. Unsere Kenntnisse von den verschiedenen Varietäten dieses Zuckers sind äusserst unbestimmt. Vielleicht rühren die Modificationen, welche man beobachten kann, von Gemengen her. Folgendes ist der Standpunkt der Wissenschaft hinsichtlich dieses Gegenstandes.

1) Nicht krystallisirbarer Honigzucker. Er wurde immer nur mit Krümelzucker gemengt erhalten.

2) Nicht krystallisirbarer Zucker, welcher durch die Re-

action der verdünnten Säuren auf den Rohrzucker entstand. Bouchardat nahm 2 Varietäten desselben an, die er nur durch ihren grössern oder geringern zuckersüssen Geschmack unterschied. Meine Versuche bestätigen diese Angabe nicht.

3) Nicht krystallisirbarer Zucker der Säfte von den Früchten. Wahrscheinlich ist es derselbe wie der vorige. Liebig betrachtet ihn als eine Verbindung von Zucker und Säure. Meine Versuche sind dieser Ansicht entgegen.

4) Nicht krystallisirbarer Zucker, welcher durch Veränderung des Rohrzuckers entsteht. Er macht grösstentheils die Melasse aus. Man hat ihn immer nur als Gemenge erhalten.

Nachdem der Zustand unserer Kenntnisse von den verschiedenen Zuckervarietäten auf diese Weise gehörig angegeben ist, so will ich noch Einiges erwähnen, ehe ich zu dem speciellen Zwecke dieser Abhandlung übergehe. Ich muss die Aufmerksamkeit von Neuem auf den nicht krystallisirbaren Zucker fixiren.

Wenn man Rohrzucker mit verdünnten Säuren behandelt, so giebt er bekanntlich einen Sirup, dessen Rotationsvermögen nach links gerichtet ist und der nicht krystallisirt. Der in dem Saft der sauren Früchte enthaltene Zucker scheint von derselben Beschaffenheit zu sein. Dieser nicht krystallisirbare Sirup bildet eine so verschiedene Gattung durch die Richtung seiner Rotation wie durch seine anderen Charaktere. Liebig betrachtet ihn als eine Verbindung von Säure und Zucker. Mit Schwefelsäure bildet er Sulfosaccharinsäure, mit den Pflanzensäuren analoge Verbindungen, woraus Alkalien die Säure nicht abscheiden können. Ich glaube dagegen, dass dieser nicht krystallisirbare Zucker als ein völlig verschiedener Zucker betrachtet werden muss. Ich gründe mich darauf, dass, da sein Rotationsvermögen dem der anderen Zuckerarten sich ganz entgegengesetzt zeigt, seine Molecülärconstitution gewiss verschieden ist; ferner darauf, dass, da einige Tausendtheile Säure zu seiner Umwandlung hinreichen, man nicht annehmen kann, dass aller fertig gebildete Zucker mit der Säure verbunden ist; endlich darauf, dass man ihn ganz frei von Säure erhalten kann, wie folgender Versuch beweist: Ich liess Rohrzucker mit Wasser und ein wenig Schwefelsäure sieden. Ich sättigte die Säure mit gepulvertem Marmor und löste den Sirup

in Alkohol auf. Ich filtrirte und dampfte im Wasserbade ab. Der auf diese Weise erhaltene Sirup enthielt weder Kalk noch Schwefelsäure. Die Richtung seiner Rotation war nach links, er krystallisirte nicht.

Ein sehr merkwürdiger Charakter dieses Zuckers und ohne Zweifel der merkwürdigste ist seine Eigenschaft, sich in der Länge der Zeit in Zucker umzuwandeln, welcher in Blumenkohlgestalt krystallisirt. Als sehr concentrirter Zuckersirup an einem kühlen Orte aufbewahrt wurde, dauerte er zuweilen Monate lang aus, ohne das geringste Zeichen von Krystallisation zu geben. Nachher bildeten sich darin einige Körner, deren Menge jeden Tag zunahm. Diese Körner sind, wie Biot beobachtet hat, Traubenzucker mit seiner Ablenkung nach rechts. Der nicht krystallisirbare Zucker wurde umgewandelt. Ich habe mich durch Versuche überzeugt, dass, wenn der Krümelzucker nicht erscheint, der Sirup nicht die geringste Veränderung in seinem Rotationsvermögen nach links erlitten hat. Ich selbst habe keine beträchtlichen Unterschiede an diesem Sirup bemerken können, wenn schon ein Theil des Zuckers fest geworden war, indem der Theil, welcher krystallisirt, ohne Zweifel fast eben so viel Wasser mit sich fortreisst, als der flüssige Sirup davon enthält. So behält der Sirup den Molecülärzustand, durch welchen er zu nicht krystallisirbarem Zucker wird, sobald er flüssig bleibt. Im Augenblicke, wo er fest wird, verändert sich sein Molecülärzustand. Zugleich wird sein Rotationsvermögen umgekehrt.

Ich will, um diesen Zucker noch von den beiden anderen Arten zu unterscheiden, beifügen, dass er sich unter dem Einflusse des Wassers und der verdünnten Säuren leicht verändert, wodurch er sich von dem Traubenzucker unterscheidet, dass er aber auch durch Alkalien sehr veränderlich ist, wodurch er sich von dem Rohrzucker unterscheidet.

Ich finde in der Abhandlung von Bouchardat, dass der durch Reaction einer Säure auf den Rohrzucker erhaltene Sirup kein Zeichen von Krystallisation giebt, selbst nach Verlauf einer beträchtlichen Zeit. Diess ist meinen Beobachtungen entgegen, und die Anwendung, welche dieser Chemiker von dem Kalke machte, um die Sättigung zu bewirken, könnte wohl die einzige Ursache von unserer Meinungsverschiedenheit sein. Bouchardat zeigt an, dass, wenn man nicht krystallisirbaren Zuk-

ker der längern Einwirkung der Säuren unterwirft, er sich in Traubenzucker umwandelt. Als bei einem seiner Versuche der nicht krystallisirbare Zucker, welcher bei der ersten Einwirkung der Säure entstand, einer 4 Stunden lang unterhaltenen Wärme von 60° unter dem Einflusse von $\frac{1}{125}$ Schwefelsäure unterworfen wurde und die sirupartige Flüssigkeit mit Kalk gesättigt worden war, so hatte er seinen Zuckergeschmack verloren. Er erstarrte, nachdem er einige Tage ruhig gestanden hatte, zu festem Zucker. Es ist wahr, dass der Uebergang des nicht krystallisirbaren Zuckers in Krümelzucker zu einer Zeit erfolgt, die nicht genau bestimmt ist, und ich meines Theils sah ihn immer nur 5—6 Wochen wenigstens nach der Bereitung krystallisiren. Ich möchte aber nicht mit Bouchardat annehmen, dass die längere Einwirkung einer Säure seine Verwandlung in Traubenzucker bewirkt. Als ich die Operation in einem Apparate vornahm, worin keine Verdunstung stattfinden konnte, und die Operation bis zu dem Augenblicke fortsetzte, wo der Zucker sich stark färbt, so bemerkte ich, dass der Zucker, welcher gleich anfangs die Rotation nach links angenommen hatte, sowohl die Richtung als die Intensität dieser Rotation in allen Zeitpuncten, worin er untersucht wurde, beibehielt, was nicht hätte der Fall sein können, wenn sich Traubenzucker gebildet hätte. Ich kann daher diese zweite Umwandlung unter dem Einflusse der Säuren nicht annehmen. Für mich bleibt es erwiesen, dass sie das Resultat der Molecülärbewegung ist, welche das Festwerden der Zuckersubstanz herbeiführt.

Veränderung des Rohrzuckers unter dem Einflusse der Wärme, des Wassers und der Luft.

Die Versuche, welche ich anführen will, wurden alle mit Sirup angestellt, der durch Auflösung des Rohrzuckers in destillirtem Wasser entstand. Der Sirup wurde in einen Kolben gebracht, welcher durch eine Röhre mit einem Kühlapparate in Verbindung stand, so dass die wässrigen Dämpfe, welche von dem Sirup entwichen, sogleich condensirt wurden und in den Kolben zurückfielen, worin sie die Flüssigkeit bei demselben Grade von Concentration während der ganzen Zeit des Versuches erhielten. Das Rotationsvermögen des Sirups wurde zuerst bei dem ursprünglichen Sirup bestimmt, nachher

wurde es von Zeit zu Zeit wieder untersucht, indem ein Theil Sirup herausgenommen und, wenn es nöthig war, entfärbt wurde, indem man ihn in der Kälte durch gereinigte Thierkohle filtrirte.

Ich will ein für allemal erklären, dass bei diesen Versuchen wie in dem übrigen Theile dieser Abhandlung das Rotationsvermögen sich auf den mittlern gelben Strahl und auf eine Länge von 100 Mm. bezieht. Man darf sich nicht über den fast ausschliesslichen Gebrauch wundern, den ich von den optischen Charakteren gemacht habe. Sie waren die einzigen, vermittelt deren es möglich war, den in der Zuckersubstanz eingetretenen Umwandlungen zu folgen.

Erster Versuch.

Ursprünglicher Sirup	Rotation	+ 68 r *
Sirup nach 18 Stunden	—	+ 54 r,
— — 48 —	—	+ 20 r,
— — 90 —	—	— 7 l,
— — 114 —	—	— 16 l,
— — 138 —	—	— 6 l.

In diesem Zeitpunkte war der Sirup schwarz, sauer und hielt einen reichlichen schwarzen Niederschlag suspendirt.

Zweiter Versuch.

Ursprünglicher Sirup	Rotation	+ 68 r,
Sirup nach 108 Stunden	—	— 2 l,
— — 192 —	—	— 8 l.

Dritter Versuch.

Bei diesem Versuche wurde der den Sirup enthaltende Kolben in ein mit Kochsalz gesättigtes Bad getaucht.

Ursprünglicher Sirup	Rotation	+ 68 r,
Sirup nach 20 Stunden	—	+ 15 r,
— — 40 —	—	— 8 l,
— — 60 —	—	0.

Der Sirup von +15 r war noch neutral. Der Sirup von —8 l war etwas sauer. Der Sirup von 0 hatte eine sehr deutliche saure Beschaffenheit.

*) r = rechts, l = links.

288 Soubeiran, üb. die Moleculärveränderungen des

Vierter Versuch.

Er wurde in einem Bade von Chlorcalcium angestellt, welches bei 110° erhalten wurde. Die aus diesem Bade aufsteigenden Dämpfe wurden durch eine Röhre in ein Kühlgefäss geleitet, darin verdichtet und fielen in das Bad zurück.

Ursprünglicher Sirup	Rotation	+71 r,
Sirup nach 18 Stunden	—	— 8 l,
— — 30 —	—	— 15 l,
— — 48 —	—	0.

Fünfter Versuch.

Ursprünglicher Sirup	Rotation	+71 r,
Sirup nach 30 Stunden	—	— 10 l.

Sechster Versuch.

Ursprünglicher Sirup	Rotation	+71 r,
Sirup nach 24 Stunden	—	— 10 l,
— — 49 —	—	0.

Siebenter Versuch.

Ursprünglicher Sirup	Rotation	+71 r,
Sirup nach 44 Stunden	—	0.

Alle diese Sirupe waren deutlich sauer geworden und zugleich hatten sie sich gefärbt.

Die so eben von mir angeführten Versuche beweisen, dass die von dem Zucker erlittenen Umwandlungen schneller erfolgen, wenn die Temperatur höher ist. Sie beweisen, dass das dem Rohrzucker eigenthümliche Rotationsvermögen nach rechts nach und nach schwächer wird, dass es in einem gewissen Zeitpunkte Null wird, nach welchem die Rotation nach umgekehrter Richtung erfolgt, und dass es, nachdem es in dieser Richtung einige Zeit zugenommen hat, wiederum abnimmt und endlich ganz verschwindet.

Aber die Eigenschaften der umgewandelten Sirupe lassen keinen Zweifel, dass die Reaction complicirter war. Die Sirupe hatten sich immer stark gefärbt. Zuletzt hatte sich darin ein brauner Niederschlag gebildet. Sie hatten eine sehr deutliche saure Reaction. Ich habe die Natur der Säure untersucht, welche sich hatte bilden können.

Zu diesem Zwecke verdünnte ich einen Theil des Sirups

mit Wasser und destillirte ihn. Die erhaltene Flüssigkeit war sauer. Ich concentrirte sie durch neue Destillationen, nachher brachte ich sie mit Quecksilberoxyd zusammen. Ein Theil des Oxyds wurde reducirt, während ein anderer ein Salz in schönen weissen und glimmerartigen Blättchen gab, die leicht als essigsames Quecksilberoxyd zu erkennen waren. Es hatten sich daher während der Reaction Ameisensäure und Essigsäure gebildet. Man darf sich alsdann nicht mehr wundern, dass Pelouze durch eine ähnliche Reaction Traubenzucker erhielt. Der Rohrzucker muss unter dem Einflusse der Säuren seine gewöhnliche Umwandlung erleiden und einen Zucker geben, der die Rotation nach links hat und sich in der Länge der Zeit in krystallinischen Körnern von Traubenzucker absetzt. Später erscheinen, wie diess wirklich stattfindet, diese braunen Substanzen, reicher an Kohlenstoff, welche das letzte Product der Reaction der verdünnten Säuren auf den Rohrzucker sind.

Indessen habe ich bemerken können, dass das Rotationsvermögen des Sirups sich verändert, ehe man ein Zeichen von saurer Beschaffenheit bemerken kann. Die Bildung der Säuren kann daher als ein secundäres Phänomen betrachtet werden, das vielleicht von dem Einflusse der Luft herrührt, welche die Reactionen complicirter gemacht hat und deren man sich erledigen kann. Bei folgenden Versuchen habe ich den Zucker gegen dieses zerstörende Agens geschützt.

Veränderung des Rohrzuckers unter dem blossen Einflusse der Luft und des Wassers.

Um den Zutritt der Luft zu dem Sirup zu vermeiden, construirte ich anfangs mit grosser Mühe Apparate, um die Operation in einer nicht sauerstoffhaltigen Atmosphäre vorzunehmen. Statt ihrer brachte ich bald eine dicke Oelschicht über den Sirup. Ich konnte alsdann mit Leichtigkeit den Einfluss des Wassers und der Wärme auf den Sirup des Rohrzuckers studiren, ohne zu fürchten, dass die Phänomene durch die oxydirende Wirkung der Luft complicirter würden.

Erster Versuch.

Er wurde in einem Bade von Kochsalz angestellt. Der Sirup war in einem Kolben enthalten, so dass die Dämpfe con-

290 Soubeiran, üb. die Moleculärveränderungen des

densirt wurden und in den Kolben zurückfielen. Der Apparat wurde mit Kohlensäure angefüllt erhalten.

Ursprünglicher Sirup	Rotation	+ 68 r,
Sirup nach 72 Stunden	—	— 10 l.

Zweiter Versuch.

Er wurde unter denselben Umständen wie der vorige angestellt.

Ursprünglicher Sirup	Rotation	+ 68 r,
Sirup nach 60 Stunden	—	— 2 l.

Dritter Versuch.

Ursprünglicher Sirup	Rotation	+ 68 r,
Sirup nach 72 Stunden	—	— 2 l,
— — 96 —	—	— 15 l,
— — 112 —	—	— 10,2 l,
— — 128 —	—	— 5 l,
— — 144 —	—	— 2 l,
— — 160 —	—	0,
— — 184 —	—	— 8,6 l.

Während dieser Umwandlung hatte sich der Sirup immer mehr gefärbt. Der letzte enthielt einen Theil von unlöslichem braunem Absatz.

Bei den folgenden Versuchen wurde der mit Oel bedeckte Sirup in ein Bad im Kolben gebracht. Der Kolben enthielt eine mit Kochsalz gesättigte Auflösung, in der ein Ueberschuss von Salz erhalten war. In den ersten Augenblicken des Versuches kam der Sirup in's Sieden. Er wurde bald concentrirt genug, so dass er zu sieden aufhörte. Er wurde alsdann bis an das Ende des Versuches unter denselben Umständen erhalten.

Vierter Versuch.

Ursprünglicher Sirup	Rotation	+ 71 r,
Sirup nach 18 Stunden	—	+ 21 r,
— — 24 —	—	— 11,4 l,
— — 37 —	—	— 8,58 l.

Fünfter Versuch.

Ursprünglicher Sirup	Rotation	+ 71 r,
Sirup nach 18 Stunden	—	+ 21 r,
— — 24 —	—	— 11 l,

Sirup nach 36 Stunden	Rotation	— 8,5 l,
— — 49 —	—	— 2 l,
— — 60 —	—	— 1,5 l,
— — 66 —	—	0.

Sechster Versuch.

Ursprünglicher Sirup	Rotation	+ 71 r,
Sirup nach 24 Stunden	—	— 11 l,
— — 25 —	—	— 22 l,
— — 28 —	—	— 15 l,
— — 36 —	—	— 11 l,
— — 48 —	—	— 5,5 l,
— — 60 —	—	— 1 l,
— — 72 —	—	+ 2 r.

Siebenter Versuch.

Ursprünglicher Sirup	Rotation	+ 71 r,
Sirup nach 2 Stunden	—	+ 68 r,
— — 4 —	—	+ 58 r,
— — 6 —	—	+ 38 r,
— — 8 —	—	+ 32 r,
— — 12 —	—	+ 25 r,
— — 18 —	—	+ 20 r,
— — 20 —	—	0,
— — 25 —	—	— 11 l,
— — 26 —	—	— 22 l,
— — 27 —	—	— 24 l,
— — 28 —	—	— 16 l,
— — 34 —	—	— 12,5 l,
— — 42 —	—	— 8 l,
— — 50 —	—	— 5 l,
— — 58 —	—	— 3 l,
— — 64 —	—	0,
— — 72 —	—	+ 3 r,
— — 76 —	—	+ 5 r.

Bei diesem Versuche habe ich den Zustand des Sirups sorgfältig angemerkt. Er hatte sich nur wenig gefärbt, als er zum ersten Nullpuncte gelangte. Von diesem Augenblicke fing er an, sich schneller dunkler zu färben, behielt jedoch seine Durchsichtigkeit bei. Bei — 12,5 war er von dunkelbrauner,

292 Soubeiran, üb. die Molecülärveränderungen des

fast schwarzer Farbe, gab aber noch mit Wasser eine durchsichtige Auflösung. Bei — 51 trübte er sich mit Wasser. Bei Null hielt er eine unlösliche braune Substanz suspendirt, deren Menge sehr und schnell zunahm. In dem Augenblicke aber, wo die Operation unterbrochen wurde, hatte der von der schwarzen Substanz befreite Sirup noch einen starken Zuckergeschmack.

Aus den vorhergehenden Versuchen geht offenbar hervor, dass eine Auflösung von Rohrzucker, wenn sie bei Absperrung der Luft erhitzt und blos dem Einflusse der Wärme unterworfen wird, Umwandlungen erleidet, welche regelmässig auf einander folgen.

1) Das Rotationsvermögen nach rechts, welches dem Rohrzucker eigenthümlich ist, nimmt immer mehr ab und wird endlich Null.

2) Von diesem Punkte aus geht die Richtung der Rotation des Sirups nach links und erreicht ein Maximum, welches bei dem Versuche, wo es sich am grössten zeigte, — 241 für den mittlern gelben Strahl und für eine Länge von 100 Mm. befunden wurde.

3) Die Abweichung nach links nimmt wiederum ab und das Rotationsvermögen wird noch einmal Null.

4) Der Sirup nimmt noch einmal eine Rotation in umgekehrter Richtung an. Er geht immer mehr nach rechts zu.

5) Diese Veränderungen sind um so schneller, je concentrirter der Sirup und je höher die Temperatur ist.

Wenn man sich an Wahrscheinlichkeiten hält, so hat der Zucker ein Rotationsvermögen nach links bei seiner Umwandlung in nicht krystallisirbaren Zucker angenommen. Von da an wird eine allmähliche Abnahme in der Rotation nach rechts und endlich der Uebergang und das Zunehmen in umgekehrter Richtung bemerkt. Aber dieser nicht krystallisirbare Zucker modificirt sich wieder auf eine noch unbekannte Weise, und von da an treten Abnahme in dem Rotationsvermögen nach links und Rückkehr nach rechts ein, welche sich im letzten Theile der Operation bemerken lassen. Versuche über den Einfluss der vereinigten Wirkung der Wärme und des Wassers auf die dem Rohrzucker zunächst kommenden Zuckerarten können einiges Licht auf die Frage werfen.

Sehr weisser und sehr reiner Honigzucker in Körnern wurde

bei einer gelinden Wärme in der Hälfte seines Gewichtes destillirten Wassers aufgelöst. Der dadurch entstandene Sirup lenkte die Polarisationssebene der polarisirten Strahlen um $+47^{\circ}$ ab. Er befand sich im Salzbad in einem gläsernen Kolben. Er wurde mit einer Oelschicht bedeckt, wodurch er vor dem Zutritte der atmosphärischen Luft bewahrt wurde. Vor jeder Bestimmung der Abweichung wurde er auf das Gewicht reducirt, welches er vor der Einwirkung des Feuers hatte, so dass er sich immer auf demselben Concentrationsgrade befand.

Die Resultate waren folgende:

Ursprünglicher Sirup	Rotation	$+47^{\circ}$
Sirup nach 40 Stunden	—	$+46,5^{\circ}$
— — 80 —	—	$+47^{\circ}$

und der Sirup färbte sich kaum.

Derselbe Versuch wurde mit festem Zucker wiederholt, welcher durch die Krystallisation eines Sirups entstand, der durch Reaction von verdünnter Schwefelsäure auf den Rohrzucker in der Wärme erhalten worden war. Wenn das Maximum seiner Abweichung nach links erreicht war, wurde der Sirup mit Marmor gesättigt, nachher mit einer grossen Menge von Alkohol gemengt, um allen schwefelsauren und kohlensauren Kalk abzuscheiden. Nachdem der Alkohol durch Destilliren entfernt war, setzte dieser Sirup mit der Zeit Krystalle von Blumenkohlgestalt ab, welche durch Waschen mit Alkohol und durch Pressen gereinigt wurden.

Dieser Körnerzucker gab folgende Resultate:

Ursprünglicher Zucker	Rotation	$+22^{\circ}$
Sirup nach 50 Stunden	—	$+22^{\circ}$

Der Sirup hatte sich sehr wenig gefärbt.

Aus diesen Versuchen sieht man, dass der feste Traubenzucker, mag er nun aus Honig entstanden sein, oder durch Reaction der Schwefelsäure auf Zucker sich gebildet haben, durch Wärme und Wasser sehr wenig veränderlich ist.

Nicht krystallisirbarer Sirup, welcher durch Reaction der Schwefelsäure auf Rohrzucker entstanden und mit Vorsichtsmaassregeln bereitet war, welche sogleich werden angegeben werden, wurden bei ausgeschlossener Luft in einem Kolben der Wirkung der Wärme eines Salzbadens unterworfen. Er färbte sich stark während des Versuches.

294 Soubeiran, üb. die Molecülärveränderungen des

Die Resultate waren folgende:

Ursprünglicher Sirup	Abweichung	Farbe des Sirups.
Sirup nach 24 Stunden	—	— 20 l, weiss,
— — 64 —	—	— 16 l, roth,
— — 80 —	—	— 14,7 l, rothbraun,
— — 120 —	—	— 8, dunkelrothbraun,
— — 168 —	—	— 2,9, schwarz u. trübe,
		+ 2,5 r, schwarz u. reichlicher Absatz.

Diese Versuche beweisen, dass, während der Traubenzucker in Körnern der vereinigten Wirkung des Wassers und der Wärme widersteht, der nicht krystallisirbare Zucker, welcher durch die Reaction der Säuren auf den Zucker entsteht, weit veränderlicher ist als der Rohrzucker selbst, dass ferner diese Veränderung durch eine unaufhörlich zunehmende Färbung der Flüssigkeit sich zeigt und durch die Veränderung seines Rotationsvermögens, welches, anfangs nach links gerichtet, unablässig und langsam, indem es schwächer wird, vorschreitet, um endlich Null zu werden und in umgekehrter Richtung nach rechts zu gehen. Nun sind diess gerade dieselben Veränderungen, welche bei dem durch Wärme umgewandelten Rohrzucker entstehen. Wir können daher daraus schliessen, dass unter dem Einflusse des Wassers und der Wärme sich der Rohrzucker in nicht krystallisirbaren Zucker umwandelt, der demjenigen ähnlich ist, welcher sich unter dem Einflusse der Säuren bildet.

Die Vergleichung der Wirkung der Säuren und Alkalien auf die Zuckerarten wird ebenfalls einiges Licht auf diese Frage werfen.

Die Alkalien verbinden sich mit dem Rohrzucker. Ihre Anwesenheit bewirkt eine Verzögerung seiner Molecülärumwandlung. Diess geht aus den Versuchen hervor, welche ich anführen will. Diess hatte Kuhlmann sehr gut vorausgesehen, welcher nach meiner Meinung eine befriedigende Erklärung davon gegeben hat, indem er sagte, dass der Zucker, wie alle organischen Säuren, durch seine Verbindung mit einer alkalischen Basis Stabilität annimmt. Die ersten Versuche wurden beim Zutritte der Luft angestellt. In den folgenden wurde der Sirup mit einer Oelschicht bedeckt.

Erster Versuch.

Die Operation wurde im Wasserbade angestellt. Der Sirup war mit Kreide gemengt.

Ursprünglicher Sirup	Rotation	+71r,
Sirup nach 30 Stunden	—	+60r,
— — 108 —	—	+26r.

Zweiter Versuch.

Die Operation wurde im Salzbad angestellt, beim Zutritte der Luft, mit Sirup, der mit Kreide gemengt war.

Farbe des Sirups.

Ursprünglicher Sirup	Rotation	+71r, weiss,
Sirup nach 20 Stunden	—	+54r, sehr wenig gefärbt,
— — 110 —	—	? schwarzbraun, sauer.

Dritter Versuch.

Die Operation wurde wie die vorige angestellt, aber in einem Bade von Chlorcalcium von 110°.

Farbe des Sirups.

Ursprünglicher Sirup	Rotation	+71r, weiss,
Sirup nach 24 Stunden	—	+57r, wenig gefärbt,
— — 48 —	—	+29r,
— — 96 —	—	schwarzbraun, sauer.

Vierter Versuch.

Die Operation wurde im Chlorcalciumbade beim Zutritte der Luft mit Zuckersirup vorgenommen, dem $\frac{1}{20}$ flüssiger Zuckerkalk zugesetzt worden war.

Farbe des Sirups.

Ursprünglicher Sirup	Rotation	+62r,
Sirup nach 24 Stunden	—	+53r,
— — 72 —	—	? schwarz.

Fünfter Versuch.

Die Operation wurde im Chlorcalciumbade mit Sirup vorgenommen, dem $\frac{1}{50}$ krystallisirtes kohlensaures Natron zugesetzt worden war.

Ursprünglicher Sirup	Rotation	+70r,
Sirup nach 24 Stunden	—	+52r,
— — 72 —	—	— 4l.

Der Sirup war sauer und stark gefärbt geworden.

Sechster Versuch.

Die Operation wurde beim Zutritte der Luft mit einer mit Kalk gesättigten Zuckerlösung vorgenommen.

Ursprünglicher Sirup	Rotation	+ 20 r,
Sirup nach 24 Stunden	—	+ 20 r,
— — 48 —	—	+ 19 r.

Siebenter Versuch.

Die Operation wurde im Salzbad ohne Luftzutritt angestellt. In dasselbe Bad tauchten 2 Kolben ein, von denen der eine Rohrzuckersirup, der andere denselben Sirup enthielt, dem eine auf nassem Wege erhaltene concentrirte Auflösung von Zuckerkalk zugesetzt war.

Reiner Zuckersirup	Rotation	+ 71 r,
— — nach 48 Stunden	—	7,4 l,
— — — 98 —	—	1,5.
Mit Zuckerkalk gemengter Zuckersirup	—	+ 68 r,
— — — nach 48 St.	—	+ 64,6 r,
— — — 98 —	—	+ 44 r.

Diese Versuche beweisen, dass die Alkalien, besonders der Kalk, die Zersetzung des Rohrzuckers verzögern, nicht nur wenn der Zucker der Wärme und dem Wasser beim Zutritte der Luft ausgesetzt wird, sondern auch wenn man die Luft ausgeschlossen hat. Aber die Zersetzung wurde nur bei dem Versuche völlig gehindert, welcher mit durch Kalk gesättigtem Zucker angestellt wurde. Sobald, was man voraussehen musste, der nicht krystallisirbare Zucker sich in beträchtlicher Menge gebildet hat, schreitet seine Zersetzung weit schneller vorwärts, indem das Alkali auf diesen Zucker die ihm gewöhnlichen Phänomene schneller Zerstörung äussert.

Diese Beobachtungen stimmen mit einem Versuche von Bouchardat überein, welcher krystallisirten Rohrzucker aus einem Sirup erhalten konnte, der, nachdem er mit Kalk gesättigt worden war, 8 Monate ohne Luftzutritt einer Temperatur von 60° ausgesetzt geblieben war. Kuhlmann hatte auf eine Beobachtung dieser Art den Entwurf zu einem Fabricationsverfahren basirt, bei welchem der Runkelrübensaft erst nach der Sättigung mit Kalk abgedampft werden sollte. Diesen Plan

gab Kuhlmann nur mit grosser Zurückhaltung an, und ich meines Theils halte ihn für unausführbar.

Ich will zwei Reihen von Versuchen anführen, die mit Honigzucker und mit nicht krystallisirbarem Zucker angestellt wurden, bei denen die Veränderungen der Zuckerarten für sich allein und die mit Säure oder Alkali versetzten Zuckerarten verglichen worden sind.

Versuche mit festem Honigzucker, wobei alle Sirupe in dasselbe Salzbad und in Kolben gebracht wurden. Die Abweichung bezieht sich auf den mittlern gelben Strahl und auf eine Länge von 100 Mm.

Angewandte Substanzen.	Ursprüngl. Sirup.		Nach 40stünd. Erhitzen.		Nach 80stünd. Erhitzen.	
	Farbe.	Abweichung.	Farbe.	Abweichung.	Farbe.	Abweichung.
2 Th. Zucker, 1 Th. Wasser; der Sirup bedeckt mit Oel.	weiss.	47 r.	etwas citronenfarbig.	47 r.	citronenfarbig.	46,5 r.
2 Th. Zucker, 1 Th. Wasser; ohne Oel.	—	47 r.	—	47 r.	—	47 r.
2 Th. Zucker, 1 Th. Wasser, $\frac{1}{50}$ Essigsäure; Oel.	—	46 r.	braun gefärbt.	46 r.	sehr hell citronenfarb.	46 r.
2 Th. Zucker, 1 Th. Wasser, $\frac{1}{50}$ Essigsäure; kein Oel.	—	46 r.	—	46 r.	citronenf.	45,6 r.
2 Th. Zucker, 1 Th. Wasser, $\frac{1}{50}$ kohlen. Natron; Oel.	—	47 r.	dundelbr.	14,7 r.	sehr dunkelbraun.	11 r.
2 Th. Zucker, 1 Th. Wasser, $\frac{1}{50}$ kohlen. Natr.; ohne Oel.	—	47 r.	sehr dunkelbraun.	14 r.	fast schwarz.	10 r.

Dieser Versuch bestätigt die Stabilität des krystallisirten Traubenzuckers, wenn er dem Einflusse des Wassers und der Wärme unterworfen wird. Er zeigt, dass die Anwesenheit der Luft das Resultat durchaus nicht modificirt. Er bezeugt den Widerstand dieses Zuckers gegen den Einfluss der Essigsäure und fügt einen Beweis zu den bereits bekannten Beobachtungen über die leichte Zersetzung dieses Zuckers beim Zusammen-

298 Soubeiran, üb. die Moleculärveränderungen des

treffen mit Alkalien hinzu. Ich fand, dass der Krümelzucker, welcher sich bei der Umwandlung des nicht krystallisirbaren Zuckers bildet, sich ganz auf dieselbe Weise wie der Honigzucker verhält.

Versuche mit nicht krystallisirbarem Zucker, durch die Reaction der Schwefelsäure auf den Rohrzucker erhalten. Der Sirup wurde in Kolben und, mit Oel bedeckt, in dasselbe Salzbad gebracht. Die Abweichung bezieht sich auf den mittlern gelben Strahl und auf eine Länge von 100 Mm.

Angewandte Substanzen.	Ursprüngl. Sirup.	24 St.	64 St.	Nach 100 St.	140 St.	168 St.
Nicht krystallisirbarer Sirup allein	20l.	16,17l.	14,7l.	7l.	2,94l.	3,66 r.
Sirup u. $\frac{1}{50}$ Essigsäure	19,5l.	14,7l.	11,75l.	5,88l.	2,90 r.	—
Sirup u. $\frac{1}{100}$ kohlen-saures Natron	20l.	11,7l.	8,5l.	2,9l.	7 r.	9 r.
Sirup u. Kreide	20l.	14,5	8,5	0	—	—

Dieser Versuch bot zwei wichtige und unterscheidende Charaktere des nicht krystallisirbaren Zuckers dar, nämlich seine schnelle Veränderung unter dem Einflusse der Essigsäure und unter dem der Alkalien.

Die Veränderung, welche der nicht krystallisirbare Zucker unter dem Einflusse der Säuren erleidet, unterscheidet ihn von dem Traubenzucker in Körnern eben so sehr, wie er sich schon durch sein Rotationsvermögen nach links unterscheidet.

Die schnelle Zerstörung, welche der nicht krystallisirbare Zucker durch die Alkalien erleidet, entfernt ihn von dem Rohrzucker. Sie bietet aber eine ausserordentliche Analogie, man könnte sagen, eine vollkommene Identität mit der des alkalisch gemachten Rohrsirups dar, sobald die Rotation umgekehrt wurde und nach links zu ging.

Die von mir angegebenen Charaktere des nicht krystallisirbaren Zuckers bestärken mich in der Meinung, dass er es ist, welcher während der Veränderung des Zuckers entsteht. Diese Reaction kann vielleicht mit den Phänomenen verglichen werden, die sich unter dem Einflusse der verdünnten Säuren erzeugen, nur müssen, da das Wasser nur eine sehr schwache Reaction hat, Wärme und Zeit ihr nothwendig zu Hülfe kom-

men. Die Umwandlung ist um so schneller, als die Temperatur höher und der Sirup concentrirter ist *).

Die färbenden Substanzen entstehen nicht während dieser Umwandlung. Wirklich gelangt der Sirup zum ersten Nullpunkte, ohne dass seine Färbung stark genug ist, um den optischen Beobachtungen ein Hinderniss in den Weg zu legen, und schon in diesem Zeitpunkte enthält er nicht krystallisirbaren Zucker, dem man die Bildung von färbenden Substanzen beilegen muss.

In dem Zeitpunkte, wo die Flüssigkeit zum ersten Male dahin gelangt ist, dass sie keine Rotation hat, enthält sie nicht zersetzten Rohrzucker, denn wenn man sie mit Chlorwasserstoffsäure mengt, so nimmt sie sogleich eine Rotation nach links an.

Die Zersetzung dauert fort, der Rohrzucker wird völlig zerstört, die Menge des nicht krystallisirbaren Zuckers nimmt zu. Während dieser Periode schreitet die Färbung schneller vorwärts. Wenn der Sirup alle Rotation nach links verloren hat und zum zweiten Male auf Null gefallen ist, so ist schon ein grosser Theil des nicht krystallisirbaren Zuckers zerstört. Der Rohrzucker existirt nicht mehr in der Flüssigkeit. Wirklich liess ich Sirup, welcher bis auf $-2,5l$ nahe bei dem zweiten Nullpunkte auf eine Länge von 300 Mm. gekommen war, einige Minuten mit ein wenig Schwefelsäure sieden. Die Rotation für diese nämliche Länge von 300 Mm. blieb $-2,5l$.

Es fragt sich aber, welches die Natur des nach rechts ablenkenden Zuckers ist, der ganz am Ende der Operation erscheint. Ich weiss weiter nichts von ihm, als dass seine Bildung constant ist und dass er durch die Säuren nicht umgekehrt wird. Da er sich aber nur am Ende der Versuche gezeigt hat, zur

*) Bouchardat führte Versuche an, bei denen der Traubenzucker die Umwandlung des Rohrzuckers beschleunigte. Folgendes sind zwei Beobachtungen in demselben Sinne: Den 24. Juli hatte ich Rohrzuckersirup, dessen Rotation der ersten Null nahe war, $-1,5l$, in den Keller gebracht. Den folgenden 10. Oct. war die Rotation $-7l$. Die Menge des Rohrzuckers hatte daher abgenommen. Den 30. April hatte ich einen auf die erste Null reducirten Sirup in den Keller gebracht. Den 20. Oct. hatte dieser Sirup Krümelzucker abgesetzt und seine Rotation war $-12l$ geworden. Es fragt sich, ob reiner Rohrzuckersirup mit der Zeit dieselbe Umwandlung erleiden würde.

300 Soubeiran, üb. die Molecülärveränderungen des

Zeit, wenn der Sirup fast erschöpft war, so erkannte ich ihn kaum. Er erfordert eine besondere Untersuchung.

Anwendungen.

Aus den zuerst angeführten Versuchen geht hervor, dass Wasser auf den Rohrzucker nach Art einer verdünnten Säure reagirt, indem es seine Umwandlung in nicht krystallisirbaren Zucker bewirkt, welcher sich wiederum zersetzt, indem er färbende Substanzen und später eine unlösliche kohlige braune Substanz erzeugt. Es bleibt zugleich eine Zuckersubstanz zurück, welche, wie der Rohrzucker, ein Rotationsvermögen nach rechts, aber ein weit schwächeres als dieser hat, und die beim Zusammentreffen mit Säuren keine Rotation nach links annimmt.

Bei den industriellen Verfahrensarten zur Ausziehung oder Raffinirung des Zuckers gehen die Veränderungen niemals weit genug, um den ersten Zeitpunkt zu erreichen, den, wo der Sirup zum ersten Male auf den Nullpunkt kommt.

Die Existenz des nicht krystallisirbaren Zuckers in dem Zuckerrohre und der Runkelrübe ist zum wenigsten problematisch. Wenn er nicht existirt, so kann der Kalk nur dazu beitragen, seine Bildung zu hindern. Existirt er aber, so äussert der Kalk, wie die anderen Alkalien, den übelsten Einfluss.

Hauptsächlich während der Ausziehung des Saftes in der Zeit, welche verfliesst, ehe er genug erwärmt werden kann, entsteht der nicht krystallisirbare Zucker durch die Gährung. „Man muss sich beeilen, das Rohr auf die Mühle zu bringen und den rohen Zuckersaft über das Feuer“ sagt Guignot (*Ann. de la Martinique. 1839*). „Je langsamer diese Arbeiten vor sich gehen, desto mehr zersetzt sich der Saft und giebt einen Ueberschuss von nicht krystallisirbarem Zucker. Auf diesen Punkt muss hauptsächlich die Aufmerksamkeit der Fabricanten gerichtet werden. Ein wenig Kalk zum Saft zuzusetzen, sobald er aus der Presse kommt, würde ohne Zweifel vorthellhaft sein.“

Die Raffineure wenden Zucker an, welcher eine Portion nicht krystallisirbaren Zucker enthält. Ihre Kunst besteht darin, die möglichst grösste Menge von krystallisirtem Zucker daraus zu erhalten, die möglichst wenigste Melasse zurückzulassen und

zu erzeugen. Wir wollen untersuchen, wohin die Verbesserungsversuche gerichtet sein müssen.

Raffiniren des Rohrzuckers. Ich verdanke die Producte, mit denen ich die Operation vornahm, der Güte von Benjamin Delessert. Sie wurden seiner Raffinerie zu Passy entnommen, wo das Kochen des Sirups im luftleeren Raume vorgenommen wird.

1) Ich beobachtete einen Sirup, der aus einem Gemenge von Rohrzucker aus Martinique und Guadeloupe bereitet war. Seine Dichtigkeit war 1260, sein Rotationsvermögen $+54r$. Derselbe Sirup wurde, als er aus dem Apparate zum Kochen im luftleeren Raume gebracht wurde, durch Wasser auf seine erste Dichtigkeit 1260 zurückgebracht. Sein Rotationsvermögen war noch $+54r$.

2) Der grüne Sirup *), welcher von der vorigen Operation herkam (in der Fabrik würde er Lumpenzucker geliefert haben), hatte eine Dichtigkeit von 1360, ein Rotationsvermögen von $+64r$. Da nach dem Kochen der Sirup wieder auf seine erste Dichtigkeit gebracht worden war, so betrug sein Rotationsvermögen 63,8. Er hatte sich nicht verändert.

3) Der aus dem Lumpenzucker der vorigen Operation geflossene grüne Sirup hatte eine Dichtigkeit von 1398 und ein Rotationsvermögen von $+57r$. In der Fabrik würde er Vergoisse gegeben haben. Als er nach dem Kochen im luftleeren Raume auf die Dichtigkeit 1398 zurückgebracht worden war, betrug sein Rotationsvermögen $+56r$.

4) Die Melasse, welche von der vorigen Operation zurückblieb, wurde durch Kohle entfärbt. Ihr Rotationsvermögen betrug $+40r$. Sie wollte durchaus keine Krystalle geben.

Eine andere Melasse, welche ich zu einer andern Zeit von Benj. Delessert erhielt, zeigte gleichfalls $+40r$. Die Herren Say und Dumeril stellten mir eine andere zu, die gleichfalls aus Rohrzucker bereitet war. Sie zeigte $+38,6r$.

Aus dieser Reihe von Versuchen ist man berechtigt, folgenden Schluss zu ziehen:

*) In der Fabrik nennt man grünen Sirup den, welcher von selbst ausfließt, wenn man die Formen, in welchen der Zucker krystallisirt hat, öffnet.

In einer gehörig geleiteten Raffinerie und bei einer regelmässigen Operation erzeugt man sehr wenig nicht krystallisirbaren Zucker. Die Arbeit bewirkt, so zu sagen, nur, dass der in dem Rohrzucker fertig gebildete, nicht krystallisirbare Zucker in der Melasse concentrirt wird. Die Melasse enthält zur Zeit, wo sie in den Handel kommt, noch sehr viel krystallisirbaren Zucker.

Raffiniren des Runkelrübenzuckers. Den Herren Say und Dumeril verdanke ich die Mittel, die folgenden Versuche anzustellen. Der Sirup, wovon bald die Rede sein wird, wurde in ihrer Raffinerie von Austerlitz bereitet, wo das Concentriren des Sirups im luftleeren Raume vorgenommen wurde. Die Operation geschieht nicht mit ganz derselben Regelmässigkeit wie bei dem Rohrzucker, weil bei der Arbeit die Sirupe von verschiedenen Operationen entweder mit einander oder mit Rohrzucker gemengt werden. Im Allgemeinen sind die Resultate nicht weniger schlagend.

1) Ein Sirup von rohem Runkelrübenzucker hatte vor dem Kochen, zur Zeit, als er in den Abdampfkessel gebracht wurde, eine Dichtigkeit von 1286 und ein Rotationsvermögen von $+62r$. Als nach dem Kochen der Sirup wieder auf dieselbe Dichtigkeit gebracht worden war, hatte er sein Rotationsvermögen nicht geändert.

2) Ein Sirup, aus $\frac{4}{5}$ Rohrzucker und $\frac{1}{5}$ des Sirups bereitet, welcher während des zweiten Terrirens und während des Abtropfens der Brode nach dem Terriren ausgeflossen war, hatte vor dem Kochen eine Dichtigkeit von 1300 und ein Rotationsvermögen von $+62,5r$. Als derselbe Sirup nach dem Kochen auf seine erste Dichtigkeit zurückgebracht wurde, hatte er ein Rotationsvermögen von $63r$.

3) Die dritte Beobachtung wurde an einem Sirup vorgenommen, welcher aus $\frac{1}{3}$ Vergeoise und $\frac{2}{3}$ Sirup bereitet war, der aus dem Lumpenzucker ausfloss und aus grünem Sirup und Sirup bestand, der während des ersten und zweiten Terrirens und während des Abtropfens ausgeflossen war. Dieser Sirup hatte zur Zeit, als er in den Abdampfapparat gebracht wurde, eine Dichtigkeit von 1264 und ein Rotationsvermögen von $+48,28r$. Als nach dem Kochen der Sirup auf die Dichtigkeit von 1264 zurückgebracht worden war, lenkte er um $+48r$ ab.

4) Die vierte Beobachtung wurde an einem Sirup angestellt, welcher aus $\frac{1}{6}$ Rohrzucker und $\frac{5}{6}$ Sirup bereitet war, welcher von 4 Cassons herrührte und aus grünem Sirup und Sirup von dem ersten Terriren bestand. Die Dichtigkeit betrug vor dem Kochen 1291 und die Rotation $+55,7r$. Als nach dem Kochen die Dichtigkeit auf 1291 wieder gebracht wurde, war das Rotationsvermögen $+55r$.

5) Der angewandte Sirup kam von dem Waschen der Formen her, in welchen der Sirup des ersten Sudes krystallisirt hatte. Seine Dichtigkeit war 1280, die Rotation $+42,5r$. Seine Rotation nach dem Kochen war $+42r$.

6) Sirup, welcher von Bastard herrührte, hatte eine Dichtigkeit von 1374 und ein Rotationsvermögen von $+62r$. Nach dem Kochen und für dieselbe Dichtigkeit war das Rotationsvermögen $+57,2r$.

7) Ein anderer aus Bastard ausgeflossener Sirup hatte vor dem Kochen eine Dichtigkeit von 1398 und ein Rotationsvermögen von $+43r$. Nach dem Kochen war es $+42r$.

8) Eine Melasse von der Raffination hatte eine Abweichung von $+54r$. Eine andere Melasse hatte $+46,8r$.

Auch hier finden wir, dass bei dem Raffiniren des Runkelrübenzuckers, wie bei dem des Rohrzuckers, wenig nicht krystallisirbarer Zucker erzeugt wird.

Bei den vorigen Versuchen hatte ich die Operation mit Sirupen vorgenommen, welche dem Klären durch Blut und dem Raffiniren durch Thierkohle unterworfen worden waren. Ich wollte die Veränderungen kennen lernen, welche diese beiden Operationen bei dem Zucker hätten bewirken können. Ich stellte daher folgenden Versuch an:

Ein Sirup war in der Raffinerie von Say und Dumeril aus 7 Th. Rohrzucker von Runkelrüben und 1 Th. Sirup bereitet worden, welcher von dem zweiten Terriren der Zuckerbrode von 4 Formen und von dem Abtropfen dieser Brode herrührte. Dieser Sirup hatte eine Dichtigkeit von 1314 und ein Rotationsvermögen von $+65r$.

Ich bereitete einen Sirup in der Kälte aus denselben Substanzen und in denselben Verhältnissen und einer Menge von Wasser, welche hinreichte, um ein Product von der Dichtigkeit 1314 zu erhalten. Ich fand bei diesem Sirup ein Rota-

304 Soubeiran, üb. die Moleculärveränderungen des

tionsvermögen von $+66,5r$. Daher hatte die fabrikmässige Operation des Klärens und Entfärbens den Sirup nicht merklich verändert.

Die jetzt üblichen Verfahrensarten des Raffinirens sind daher sehr befriedigend, wenn bei der Fabrication kein Zufall eintritt. Sie geben 4—5 Th. Melasse für blonde Cassonade von Rohrzucker, und immer eine grössere Menge für Runkelrübenzucker. Dass die Melasse von Runkelrüben, ungeachtet der grössern Sorgfalt, die man darauf verwendet, um sie zu erschöpfen, immer reicher bleibt an krystallisirbarem Zucker, erklärt sich ganz natürlich aus der grossen Menge von Kochsalz, das sie enthalten und das mit dem Zucker eine sehr lösliche und sehr schwer krystallisirbare Verbindung bildet.

Es bleibt noch zu erwägen übrig, zumal da es den allgemein angenommenen Vorstellungen entgegen ist, die geringe Veränderung, welche der Zucker während der Operationen des Raffinirens erleidet. Während wir bei der unausgesetzten Einwirkung der Wärme allen Rohrzucker und allen ihm folgenden Zucker nach einander haben zerstören können, bleibt die Melasse der Fabriken immer von dem erstern Ziele sehr entfernt und enthält eine sehr grosse Menge von krystallisirbarem Zucker.

Der in der Melasse enthaltene Rohrzucker scheidet sich nicht in Krystallen ab, er bleibt in die ihn begleitenden Substanzen eingehüllt zurück. Der flüssige Zucker, die färbenden Substanzen und die Salzsubstanzen tragen alle zugleich zu diesem Resultate bei. Der Einfluss des nicht krystallisirbaren Zuckers zeigt sich bei folgendem Versuche, welcher auch beweist, dass er nicht allein wirksam ist, um die Krystallisation zu verhindern.

Ich machte Gemenge von sehr gekochtem Sirup aus Zuckerrohr und von Sirup aus nicht krystallisirbarem Zucker, der aus der Reaction der Schwefelsäure entstand, in angemessenen Verhältnissen, um Sirupe zu erhalten, die das Rotationsvermögen nach rechts von 37° , 30° , 25° , 10° , 0 hatten. Nachdem diese Sirupe in verschlossene Gefässe und in einen Trocknofen gebracht worden waren, unter Umständen, die ihrer Krystallisation günstig waren, so gaben die beiden ersten in einigen Tagen Zuckerkrystalle. Der dritte gab Anzeigen von Krystallisation, die beiden letzten krystallisirten nicht. Daher hin-

dert ein Gemenge von flüssigem Zucker die Krystallisation des Rohrzuckers. Aber die Melassen hörten auf, Krystalle zu geben, als directe Gemenge von demselben Gehalte deren noch gaben.

Ich stellte noch folgenden Versuch an:

Ich setzte Sirup von Rohrzucker der Wärme des Salzbadens bei Ausschluss der Luft aus. Je nachdem die Zersetzung vorschritt, nahm ich nach und nach Proben heraus, die eine Abweichung nach rechts von 58°, 32°, 23°, 15°, 0 hatten. Ich entfärbte sie, indem ich sie durch gereinigte Thierkohle filtrirte, und brachte sie auf eine angemessene Consistenz. Die beiden ersten Sirupe gaben allein Krystalle.

Der Einfluss der Salze ist hinreichend durch die Vergleichung dargethan worden, welche ich zwischen den Melassen von Rohrzucker und denen von dem Saft der Runkelrüben anstellte. Letztere, die reicher an Salzen sind, halten immer eine grössere Menge von Rohrzucker zurück, welcher nicht krystallisiren kann.

Man konnte sehen, dass das jetzige System des Raffinirens hinreichend ist. Seine zukünftige Vervollkommenung wird auf einem der drei folgenden Punkte beruhen.

Ein Verfahren aufzufinden, welches gleich anfangs dem Rohrzucker die färbenden Substanzen, die Salze und den darin befindlichen nicht krystallisirbaren Zucker entzieht, so dass die Operation auf eine blosse Auflösung und Krystallisation reducirt wird. Desrone hatte schon zu diesem Zwecke die Anwendung von Alkohol versucht.

Ein Verfahren aufzufinden, welches die Krystallisation des Vergeoise und besonders des Bastardzuckers erleichtert.

Noch wichtiger ist es, zu verhindern, dass niemals zu irgend einer Epoche der Krystallisation der Zucker mit Säuren in Berührung bleibt. Dieser Umstand tritt nur zu oft bei der Fabrication ein. Der Rohrzucker selbst ist schwach sauer. Verdünnte Sirupe werden unter dem Einflusse der thierischen Substanz, welche das Klären mit Eiweiss hineingebracht hat, sauer. Die wieder wirksam gemachte Thierkohle hat ein wenig von der zu ihrer Reinigung angewandten Säure zurückgehalten. In beiden Fällen nimmt die Menge des nicht krystallisirbaren Zuckers zu und der zum Sirup zugesetzte Kalk kann die Reaction der Säure verzögern, aber er hebt das einmal angerichtete Uebel

nicht wieder auf und beschleunigt wiederum die Zersetzung.

Die Schätzung des wirklichen Werthes der Rohrzuckersorten, d. h. der Menge krystallisirten Zuckers, den man möglicher Weise bei der Fabrication daraus ziehen kann, hat die ganze Aufmerksamkeit der Raffineure auf sich gezogen. Sie sind dabei noch genöthigt, sich an äussere Charaktere zu halten, durch die sie oft getäuscht werden. Biot schlug vor, seine Zuflucht zur Circularpolarisation zu nehmen. Indem man eine bekannte Menge von Rohrzucker in Wasser auflöst und das Rotationsvermögen der Flüssigkeit bestimmt, hält man den Rohrzucker für um so reicher, als die Abweichung sich mehr der des reinen Zuckers nähert. Aber die Lösung dieser Aufgabe besitzt nicht die Einfachheit, welche man ihr beim ersten Blicke beilegt, denn der Unterschied zwischen dem Rotationsvermögen des reinen Zuckers und des Rohrzuckers rührt von zwei Ursachen her, von der Anwesenheit des Wassers, wodurch die wirkliche Menge des Zuckers vermindert wird, ohne seiner Reinigung zu schaden, und von der Anwesenheit des nicht krystallisirbaren Zuckers, welche eine Rotation in umgekehrter Richtung von der des Rohrzuckers bewirkt und deren Einfluss auf eine verderbliche Weise an dem Reichthume des Productes sich fühlbar machen muss. Nun ist es aber bei der Schwächung des Rotationsvermögens eines Rohrzuckers unmöglich, den Antheil, welchen jede der beiden dem Zucker fremdartigen Substanzen, die auf eine so verschiedene Weise auf die Operation des Raffinirens Einfluss haben müssen, daran nimmt, zu erkennen. Ich stellte einige Untersuchungen an, um zu einem bessern Verfahren zu gelangen. Bis jetzt sind aber meine Versuche fruchtlos gewesen.

Ich suchte auch ein leichtes Verfahren auf, welches den Raffineuren und besonders den Sirupfabricanten gestattet, sich vor einem Betrüge zu sichern, der sehr gewöhnlich zu werden anfängt. Es handelt sich von der Verfälschung der Cassonaden mit Stärkezucker. Er wird besonders bei Cassonaden begangen, welche die letzten Producte des Raffinirens bilden. Der Zucker- geschmack wird geschwächt, ohne dass der Consument es leicht gewahr werden kann, indem der widrige Geschmack des Stärkezuckers durch den stärkern Geschmack des nicht raffinirten Zuckers maskirt wird.

Wenn man eine Verfälschung des Rohrzuckers durch Stärke-

zucker vermuthet, 1 Th. Rohrzucker mit $2\frac{1}{2}$ Th. Alkohol von 70° zusammenbringt, sie 24—48 Stunden in einem Keller bei einer Temperatur von 12° zusammenlässt, wobei man die Vorsicht gebraucht, sie mehrmals des Tages zu schütteln, und man nachher den alkoholometrischen Grad der Lösung bestimmt, so ist es, wenn dieser Grad 10° nahe kommt oder noch tiefer ist, sehr wahrscheinlich, dass der Zucker verfälscht ist. Der Rohrzucker giebt 30° , der Stärkezucker 48° , die von den Raffineuren angewandten Rohrzuckersorten 23° bis 26° . Durch $\frac{1}{10}$ Stärkezucker fällt die Lösung gegen 10° . Der Versuch lässt sich aber auf gefärbte und nicht krystallisirbaren Zucker enthaltende Zuckersorten nicht anwenden.

Ich hatte zu demselben Zwecke die Reduction der Kupfersalze versucht und ich hatte noch nichts Befriedigendes erhalten, als ich Kenntniss von dem Verfahren von Trommer erhielt. Es gelang mir eben so wenig. Ich will aber meine Versuche anführen, weil sie eine neue Thatsache darboten und eine Verwirrung beendigen, deren Aufhören von Nutzen ist. Ich nahm jedesmal die Operation mit 5 Gr. Zucker vor, welche ich in 100 Gr. Wasser auflöste, dem ich 2 Gr. weingeistiger Kalilösung zugesetzt hatte. Ich goss noch 12 Tropfen von einer mit schwefelsaurem Kupferoxyd gesättigten Auflösung zu. Es bildete sich ein Niederschlag, der sich nach einigen Augenblicken auflöste. Ich nahm die Operation mit folgenden Zuckersorten vor:

Stärkezucker.

Nicht krystallisirbarer Zucker.

Honigzucker.

Rohrzucker.

Rohrzucker und $\frac{1}{10}$ Stärkezucker.

Gefärbter Lumpenzucker.

Lumpenzucker und $\frac{1}{10}$ Stärkezucker.

Indischer Zucker.

Indischer Zucker und $\frac{1}{10}$ Stärkezucker.

Zucker von Martinique.

Zucker von Martinique und $\frac{1}{10}$ Stärkezucker.

Zucker von Guadeloupe.

Zucker von Guadeloupe und $\frac{1}{10}$ Stärkezucker.

Farinzucker.

Farinzucker und $\frac{1}{10}$ Stärkezucker.

Der Stärkezucker und der nicht krystallisirbare Zucker fingen an, sich nach 5 Minuten zu trüben, der Honigzucker nach 9 Minuten. Die Flüssigkeit wurde grün und es erfolgte ein rother Absatz von Kupferoxydul, welcher unaufhörlich zunahm.

Der Rohrzucker gab eine blaue Flüssigkeit, welche sich unverändert erhielt. Der Rohrzucker, mit Stärkezucker gemengt, nahm auch eine schöne blaue Farbe an. Erst nach Verlauf von 24 Stunden fing sich ein rother Absatz darin zu bilden an. Der Lumpenzucker verhielt sich wie das vorige Gemenge. Der Lumpenzucker, mit Stärkezucker gemengt, fing nach einer Stunde an, sich zu trüben.

Die Auflösung des indischen Zuckers war hellblau. Sie fing sich nach 65 Stunden zu trüben an. Der mit Stärkezucker gemengte indische Zucker trübte sich nach einigen Augenblicken. Nach Verlauf von 24 Stunden war die Flüssigkeit blau geblieben.

Der reine und gemengte Zucker von Martinique und Gadeloupe nahm sogleich eine grüne Farbe an und beide trübten sich nach einer Stunde.

Der reine oder gemengte Vergeoise nahm sogleich eine schmutzig-grüne Farbe an und trübte sich 13 Minuten nach dem Mengen.

Daher verhalten sich die nicht krystallisirbaren Zucker enthaltenden Zuckersorten, mit Ausnahme der Intensität der Reactionen, wie die mit Stärkezucker gemengten. Es ist daher nach dem Verfahren von Trommer unmöglich, ihre Reinheit zu erkennen. Den sehr interessanten Beobachtungen von Trommer muss man noch beifügen, dass der nicht krystallisirbare Zucker sich bei der Reaction wie der Traubenzucker verhält. Es bleibt so lange unentschieden, bis Versuche darüber Aufklärung gegeben haben, welche von diesen beiden Zuckerarten der Bildung des Alkohols bei dem Acte der Weingährung vorausgeht.

Bei dem Probiren der Zuckersorten finden die Chemiker, welche diese Untersuchung vornehmen wollen, Schwierigkeiten, die sie vielleicht nicht erwarten. Sie hängen davon ab, dass die Geschichte der chemischen Eigenschaften der Zuckersorten nur wenig vorgeschritten ist. Sie werden verschwinden, je nachdem wir die unterscheidenden Charaktere der verschiedenen Zuckervarietäten besser kennen lernen.