

X. Ueber die Bildung von Milchsäure aus Raffinose und aus Rohrzucker mit Basen. Raffinose entsteht nicht aus Rohrzucker mit Kalk oder Strontian; von Dr. K. Beythien, Dr. E. Parcus und B. Tollens*).

Bei der Untersuchung der Strontian- und Kalk-Raffinosate war es uns aufgefallen, dafs diese Verbindungen sich bei nicht sehr grosfer Vorsicht beim Trocknen gelb färben, und dafs die durch Zerlegen des Strontian-Raffinosates mit Kohlensäure erhaltene Flüssigkeit nicht die Drehung zeigte, welche ihr nach dem Gehalte an Raffinose zukommen müfste.

Dies deutete eine stattgefundene *Zersetzung der Raffinose* an, und es schien interessant, dieselbe zu verfolgen, und ebenfalls war es interessant, gleichzeitig die Einwirkung von *Kalk* und *Strontian* auf wässerige Lösungen von *Rohrzucker* zu untersuchen, um zu prüfen, ob wirklich Kalk und Strontian so wenig Einwirkung auf kochende Rohrzuckerlösungen äufsern, wie dies meist angenommen wird **). Zugleich liefs sich hiermit eine Untersuchung über die (frühere) Behauptung *Pellet's*, die in der Melasse der Fabriken gefundene *Raffinose* *entstehe aus Rohrzucker* durch Einwirkung von *Strontian*, verbinden.

a) *Einwirkung von Strontian auf Raffinose.*

40 g Raffinose und 90 g Strontiankrystalle wurden mit 1000 g Wasser an 3 Tagen je circa 8 Stunden lang im Kolben mit aufgesetztem langen Rohr im Wasserbade gekocht. Die sich Anfangs bildende Ausscheidung von Raffinosat verminderte sich allmählich. Schliesslich wurde die gelbgefärbte Flüssigkeit

*) Siehe Chemiker-Zeitung **13**, 1889, S. 629.

***) Auch *Cech* (Oesterr.-Ungar.-Zuckerzeitschrift 1889, S. 26) fand geringe Einwirkung von Kalk auf Zucker bei längerem Kochen, s. f. *Herles*, *Pellet* u. A., sowie *Stammer's* Jahresber. **12**, 157—164.

filtrirt und mit einem sehr geringen Ueberschufs an Schwefelsäure versetzt. Das gefällte Strontiumsulfat schied sich zuerst dick, gallertartig ab, setzte sich aber beim Erwärmen im Wasserbade pulverig zusammen und ermöglichte so die Filtration. Das sauer reagirende Filtrat wurde viermal mit Aether ausgeschüttelt, aus dem filtrirten ätherischen Auszug der Aether abdestillirt und der hierbei bleibende Rest in einem Schälchen noch gelinde eingedampft. Hierbei hinterblieben 0,6 g sauren Syrups. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mit Zinkoxyd gekocht, welches sich deutlich löste. Das Filtrat gab beim Verdampfen Krystalle, welche sich durch Umkrystallisiren mit Thierkohle rein und weiß erhalten ließen und im Aeußern dem milchsauren Zink glichen.

- I. 0,1172 g gaben beim Trocknen bei 100° 0,0208 Wasserverlust und bei vorsichtigem Glühen 0,0322 Zinkoxyd.
 II. 0,1291 g gaben 0,0348 ZnO und 0,0226 H₂O.
 III. 0,1970 g „ 0,1761 CO₂ und 0,1044 H₂O.

	Berechnet für (C ₃ H ₅ O ₅) ₂ Zn + 3H ₂ O	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	24,24	—	—	24,38
H	5,39	—	—	5,89
Zn	21,89	22,05	21,63	—
H ₂ O	18,18	17,75	17,51	—

Die mit Aether ausgeschüttelte wässerige Flüssigkeit wurde mit Strontian wieder genau gesättigt, filtrirt und auf dem Wasserbade zum Syrup eingedunstet, worauf sie zu einer aus sternförmig gruppirten Nadeln bestehenden Krystallmasse erstarrte. Nach dem Pressen und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, wobei sie weiß wurden, erwiesen sich die Krystalle als reine Raffinose, welche der Zersetzung entgangen war.

- 2 g lufttrockne Substanz zu 100 ccm gelöst, polarisirten im 200 mm Rohr des Schmidt und Haensch'schen Apparates 12,06 Scalentheile rechts. Hieraus folgt $(\alpha)_D = 104,32^\circ$.

b) *Einwirkung von Strontian auf Rohrzucker.*

In analoger Weise wurde *Rohrzucker* mit *Strontian* behandelt und die Kochflüssigkeit auf *Milchsäure* geprüft.

40 g *Rohrzucker*, 90 g *Strontian* und 1000 g *Wasser* wurden 3 Tage lang im *Wasserbade* erhitzt, dann heifs von dem in beträchtlicher Menge ausgeschiedenen *Saccharat* abfiltrirt, mit *Schwefelsäure*, wie oben beschrieben, von *Strontian* befreit und mit *Aether* ausgeschüttelt.

Erhalten wurden 0,6 g *Säure* und 0,8 g rohes *Zinksalz*. Nach dem Reinigen des letzteren ergaben sich folgende Zahlen:

I. 0,1254 g gaben 0,0228 *Wasserverlust*.

II. 0,1256 g „ 0,034 *Zinkoxyd*.

	Berechnet für $(C_6H_{10}O_5)_2Zn + 3H_2O$	Gefunden
H ₂ O	18,18	18,18
ZnO	21,89	21,72.

c) *Einwirkung von Kalk auf Rohrzucker.*

50 g *Rohrzucker* wurden in *Wasser* gelöst und 50 g *Kalk* als *Milch* dazu gegeben, worauf mit *Wasser* zu 1 Liter aufgefüllt und in einem 2 Liter fassenden *Kolben* 24 Stunden im *Wasserbad* gekocht wurde. Dann filtrirten wir heifs, concentrirten das *Filtrat*, säuerten mit *Schwefelsäure* an und schüttelten mit *Aether* aus.

Es gelang die *Darstellung* eines *Salzes*, welches dem *milchsauren Zink* ähnlich war, aber nur 0,0674 g wog. Obgleich die *Analyse* annähernd richtige Zahlen (19,14 pC. H₂O, 20,72 pC. ZnO) gab, war doch ein in gröfserem Mafse angestellter *Versuch* nöthig, um *Gewifsheit* zu geben.

Zu diesem Zwecke wurden 300 g *Zucker*, 300 g *Kalk*, 6 Liter *Wasser* in einem gut bedeckten eisernen *Kessel*, der in einem gröfseren als *Wasserbad* dienenden *Kessel* stand, 48 Stunden lang (auf 5 bis 6 Tage vertheilt) gekocht.

Dann wurde heiß filtrirt, aus dem Filtrate der Kalk mit Oxalsäure genau ausgefällt, das Filtrat eingedunstet, mit Schwefelsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Schütteläther gab auf Zinksalz verarbeitet 4,077 g des letzteren.

I. 0,2018 g des Salzes gaben 0,1772 CO₂ und 0,1007 H₂O.

II. 0,2537 g gaben 0,0464 H₂O und 0,0691 ZnO.

	Berechnet für (C ₈ H ₅ O ₈) ₂ Zn + 3H ₂ O	Gefunden	
		I.	II.
C	24,24	23,95	—
H	5,39	5,54	—
Zn	21,89	—	21,86
H ₂ O	18,18	—	18,29.

Hiernach hat sich aus Rohrzucker mit Kalk sicher *Milchsäure* gebildet, und es findet somit die bei höherer Temperatur bekanntlich sehr lebhaft e Einwirkung von Basen auf Rohrzucker (Baryt liefert z. B. nach Schützenberger *) bei 140° 60 pC. des Rohrzuckers an Milchsäure) schon, wenn auch langsam, bei Wasserbadhitze statt **).

In dem obigen Versuche waren bei 48 stündiger Einwirkung circa 4 g milchsaures Zink oder 2,4 g Milchsäure erhalten worden. Dies würde, da wir doch nicht alle entstandene Milchsäure haben quantitativ gewinnen können, wenigstens 3 g Milchsäure oder 1 pC. des verarbeiteten Zuckers entsprechen.

Bei kürzerem als 48 stündigem Erhitzen entsteht natürlich weniger Milchsäure, und $\frac{1}{40}$ des obigen Quantum oder 0,02 bis 0,025 pC. des Zuckers möchte die bei 1 stündigem Erhitzen des Zuckers mit Kalk entstehende Menge sein.

Auf andere Stoffe als Milchsäure, z. B. auf Essigsäure ***), welche beim Zersetzen von trockenem Zuckerkalk zuweilen entsteht, haben wir nicht geprüft.

*) Bull. soc. chim. [2] 25, 289.

**) Auch Niederschlag und Herzfeld haben geringe Einwirkung von Kalk auf Rohrzucker bei längerem Kochen beobachtet und amorphe Kalksalze erhalten (Deutsche Zuckerindustrie 1887, 159).

***) v. Lippmann, Zuckerarten S. 145.

d) *Bildet sich Raffinose beim Kochen von Rohrzucker mit Kalk oder Strontian?*

Obige Frage ist häufig aufgeworfen worden, nachdem die Raffinose in der Melasse aufgefunden war, und einige Chemiker nahmen an, daß die Raffinose sich während der Fabrikation des Zuckers aus dem letzteren durch Einwirkung des Strontians bilde.

v. Lippmann *) dagegen vertritt energisch die Ansicht, daß die *Raffinose schon im Rübensaft* vorhanden ist, und stützt diese auf seine Versuche, in denen er aus Rübensaft, welcher nicht in der Hitze mit Strontian in Berührung gekommen war, Raffinose erhalten hat, und weist auf das Vorkommen von Raffinose in Zuckerproducten aus Fabriken, in welchen niemals mit Strontian gearbeitet worden ist, hin.

Hierdurch ist jedenfalls erwiesen, daß das Vorkommen der Raffinose in den Zuckerproducten nicht an die Strontianarbeit gebunden ist, und v. Lippmann's Ausspruch, daß die Raffinose der Melasse aus der Rübe stammt, wird in neuerer Zeit wohl allgemein angenommen **).

Aber es war nicht entschieden, ob, wenn man Zucker mit Strontian behandelt, zu der etwa schon vorhandenen Raffinose sich vielleicht noch neue bildet, und ferner war auch die Frage, ob durch Einwirkung von *Kalk* auf *Rohrzucker* die Raffinose entstehen kann oder nicht, nicht gelöst worden, denn überall, und so auch in v. Lippmann's Versuchen, ist der Rübensaft der *Scheidung mit Kalk* unterworfen gewesen, und Versuche der Nachweisung von Raffinose durch *rein chemische Reactionen* in Flüssigkeiten, welche aus reinem Zucker durch Behandlung mit Wasser und *Kalk* oder

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 3087; **21** Ref. 890.

) Siehe einige Citate über hierher gehörende Mittheilungen von anderer Seite in der Dissertation. S. a. die Verhandlungen der Generalversammlung des Vereins f. Rübenzucker-Ind. d. deutschen Reiches. Vereinszeitschrift **39, 647, 1889.

Strontian entstehen, sind unseres Wissens noch nicht angestellt *).

Wir haben mit den oben beschriebenen Versuchen zugleich gesucht, die eben genannte Frage zu beantworten, und haben zu diesem Zwecke die Eigenschaft der Raffinose, mit Salpetersäure *Schleimsäure* zu liefern, benutzt, welche Eigenschaft, wegen Mangels der Galactose-Gruppe dem Rohrzucker bekanntlich fehlt.

Die Kochflüssigkeiten von der zuletzt beschriebenen Operation mit 300 g Zucker und 300 g Kalk, welche eingedampft und von Milchsäure befreit waren, wurden zur Entfernung der Schwefelsäure mit kohlenurem Baryt erwärmt, filtrirt und zum Syrup verdunstet.

8 g dieses Syrups (annähernd 5 g Trockensubstanz entsprechend) wurden nach den Vorschriften von Kent, Rischbieth, Creydt und Tollens**) mit 60 cbcm Salpetersäure von 1,15 spec. Gewicht auf $\frac{1}{3}$ des Anfangsvolums eingedampft und sich selbst überlassen. Nach einigen Tagen hatten sich nur einige Oxalsäurekrystalle, dagegen *keine Spur Schleimsäure* abgeschieden.

Ganz ebenso verhielt sich die durch Kochen von Rohrzucker mit Strontian gewonnene Flüssigkeit, aus welcher die Milchsäure entfernt worden war, denn 8 g des eingedampften Syrups lieferten, wie oben mit 60 cbcm Salpetersäure oxydirt, ebenfalls *keine Spur Schleimsäure*.

Folglich ist in den obigen Versuchen aus Rohrzucker mit Kalk oder Strontian keine nachweisbare Spur Raffinose entstanden, und es folgt daraus, dafs die Raffinose, welche in der Melasse gefunden wird, aus der Rübe stammt und zwar entweder direct oder allenfalls aus galactonähnlichen Körpern,

*) Vergl. hierzu die Abhandlungen von Cech, Herles, Pellet, in den Zuckerzeitschriften.

) Diese Annalen **231, 186, 205.

welche sich unter Umständen in Raffinose verwandeln mögen*), und es ist die Herkunft der Raffinose aus der Rübe schon an und für sich wahrscheinlicher als die Bildung der Raffinose aus dem Rohrzucker, weil die Entstehung der Galactose-Gruppe der Raffinose mit Kalk oder Strontian aus dem Rohrzucker (in welchem bekanntlich keine Galactose vorhanden ist) bis jetzt kein Analogon besitzen würde.

XI. Ueber Milchsäure aus Melasse; von Denselben.

Merkwürdigerweise fehlen in der Litteratur Angaben über das Vorkommen von *Milchsäure* in der Melasse**), obgleich sowohl eventuell vorkommendes Faulen oder Gähren der Rüben, als auch die oben beschriebene Einwirkung von Kalk auf Zucker Gelegenheiten genug zum Vorkommen von Milchsäure in Zuckersäften bieten, und die etwa entstandene *Milchsäure* sich in der Restflüssigkeit vom Auskrystallisiren des Zuckers, d. h. der Melasse, finden muß***).

Wir haben deshalb nach Milchsäure in der Melasse gesucht, und zwar mit Erfolg.

Je 50 bis 200 g Melasse von verschiedener Herkunft wurden mit der Hälfte ihres Gewichts an Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt.

Der saure, stark nach Buttersäure riechende Aetherrückstand wurde in einem Schälchen im Wasserbade unter Zusatz von etwas Wasser verdunstet, bis der Buttersäuregeruch fast verschwunden war, und dann auf Zinksalz verarbeitet. Letzteres krystallisirte schwerer, war unreiner als das aus Zucker mit Kalk erhaltene und mußte zuweilen mit absolutem Alkohol

*) Siehe die Verhandlungen der oben citirten Generalversammlung.

) Es ist nur von Margurithe (compt. rend. **69, 428) bei Gelegenheit der Beschreibung seines Melasseentzuckerungsverfahrens einmal mitgetheilt, daß er aus Melasse Milchzucker isolirt hat. Genaue Angaben und analytisches Material fehlen an der obigen Stelle (s. Chemiker-Zeitung **13**, Rep. 317).

***) Siehe über Milchsäurebildung beim Diffusionsverfahren unter Zusatz von Kalk. Erk. Vereinszeitschr. **22**, 223 ff.