

Referate.

Zucker, Zuckerwaren und künstliche Süßstoffe.

J. E. Duschsky: Das Verhalten der Saccharose und ihrer Zersetzungsprodukte. (Zeitschr. Vereins Deutsch. Zuckerind. 1911, 48, 581—608, 855—879, u. 989—1005.) — Verf. untersuchte zunächst das Verhalten der Glykose und der Fructose beim Erwärmen unter verschiedenen Bedingungen, auch unter der Einwirkung von Säuren und Alkalien. Beim Erwärmen von Glykoselösungen unter Atmosphärendruck auf 120 bis 140°, im Autoklaven auf 120 bis 155°, bei erhöhtem und vermindertem Druck trat keine erhebliche Vergrößerung der Polarisation und Verringerung der Reduktionsfähigkeit ein. Einige Male wurde eine Vergrößerung der Polarisation beobachtet, die wahrscheinlich durch Bildung von Zersetzungsprodukten infolge hoher Konzentration und bei Gegenwart von Säuren (Milchsäure, Essigsäure) hervorgerufen wird. Diese im Anfang des Erwärmens gebildeten neuen Produkte mit höherer Polarisation sind unbeständig; sie zersetzen sich schnell, bei weiterem Erwärmen vielleicht unter Bildung von inaktiven Produkten, sodaß sich zum Schluß eine Verminderung der Polarisation ergibt. Die Säuren, besonders Milchsäure, scheinen die Zersetzung der einmal gebildeten Produkte zu verhüten. Bei Gegenwart von Alkalien wurde niemals eine Vergrößerung, sondern im Gegenteil schon bei sehr kleinen Mengen Verminderung der Polarisation erhalten. Die Reduktionsfähigkeit wurde sehr unbedeutend vermindert. — Fructose wird beim Erwärmen ihrer Lösungen bei Atmosphärendruck, höherem Druck und vermindertem Druck ziemlich leicht, sogar bei verhältnismäßig niedriger Temperatur zersetzt, um so stärker, je höher die Temperatur und die Dauer der Erwärmung ist. Polarisation und Reduktionsvermögen werden verringert. Höhere Temperatur wirkt stärker als die Erhitzungsdauer. Verminderung des Druckes schützt infolge der Temperaturerniedrigung die Fructose vor Zersetzung. Weniger konzentrierte Lösungen sind beim Erwärmen beständiger als höher konzentrierte. Die beim Erwärmen entstehenden Produkte sind wahrscheinlich optisch inaktiv und besitzen kein oder nur schwaches Reduktionsvermögen; sie reduzieren ungleich stark. Milchsäure und Essigsäure wirken schützend. — Die weiteren Untersuchungen mit Saccharose wurden an Lösungen vorgenommen, die auf 100 g Zucker 40, 30 und 20 g Wasser enthielten. Bei längerem Erwärmen (bis 18 Stunden) erleiden diese Lösungen nur unbedeutende Zersetzung durch Bildung von Invertzucker. Beim Erwärmen im Autoklaven erreicht die Zersetzung bei 130° beträchtliche Größe; die Lösungen werden dabei stark gefärbt, die Zersetzungsprodukte sind nicht mehr Invertzucker, sondern solche größerer Saccharoseveränderung, die Reaktion der Lösungen ist immer sauer. Der Einfluß der Konzentration ist schwach bei 110°, bedeutender bei 120°. Setzt man den Zuckerlösungen Alkali (0,02 und 0,2 g Calciumoxyd auf 100 g Zucker) hinzu, so ist auch bei ziemlich langem Erhitzen auf dem Wasserbade die Zuckerzerlegung ganz unbedeutend. Bei zunehmender Erhitzung im Autoklaven wird die Zersetzung allmählich größer. Solange die Lösung alkalisch bleibt, geht die Zersetzung nur sehr langsam vor sich, die in hohem Grade eintritt, wenn die Lösung neutral und schließlich sauer wird. Andere Alkalien (Natriumhydroxyd, Natriumcarbonat) ergaben dasselbe, nur die Färbung ist fast zweimal so groß als beim Kalk. — Zur Feststellung des quantitativen Verlaufs der Zuckerzersetzung bei verschiedenen Temperaturen während einer bestimmten Zeit sind eine größere Reihe von Versuchen angestellt worden, deren Ergebnisse in Tabellen und Diagrammen niedergelegt sind. Im folgenden sind aus einer zusammenfassenden Tabelle der Zuckerverluste nur einige Zahlen mitgeteilt:

Zuckerverluste auf 100 g Zucker in 1 Stunde.

| Temperatur | Konzentration der Lösung | | | | | |
|------------|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 50 % | 55 % | 60 % | 65 % | 70 % | 75 % |
| 80° | 0,026 | 0,026 | 0,023 | 0,020 | 0,017 | 0,017 |
| 100° | 0,051 | 0,071 | 0,035 | 0,035 | 0,035 | 0,051 |
| 110° | 0,0878 | 0,1003 | 0,1003 | 0,1003 | 0,0878 | 0,1003 |
| 115° | 0,1504 | 0,1837 | 0,1337 | 0,1337 | 0,1837 | 0,1672 |
| 120° | 0,3009 | 0,3009 | 0,2508 | 0,2508 | 0,2257 | 0,2006 |
| 125° | 0,7021 | 0,6519 | 0,7021 | 0,6018 | 0,6018 | 0,7021 |
| 130° | 1,3039 | 1,2537 | 1,3039 | 1,2036 | 1,1033 | 1,0531 |
| 135° | 2,1063 | 1,9057 | 1,7051 | 1,6549 | 1,8556 | 1,7051 |

Für die Praxis ergeben sich aus diesen Laboratoriumsversuchen die Schlüsse, daß die in den Raffinerieprodukten gewöhnlich vorkommende erhöhte Rechtsdrehung der weit größeren Beständigkeit der Glykose beim Erwärmen ihrer Lösungen im Vergleich zur Fructose zuzuschreiben ist. Die Glykose bleibt bei der Raffinade-fabrikation augenscheinlich unverändert, während die Fructose bei weiterem Zerlegen Säuren bildet. Diese Säure invertiert wiederum Saccharose und vergrößert so die Menge der reduzierenden Substanzen in den folgenden Raffinerieprodukten. — Im letzten Teil seiner Arbeit bringt Verf. die ausführliche Mitteilung von Untersuchungen über die Zersetzung von Zuckerlösungen in der Fabrik. Es können hier nur die Schluß-ergebnisse aufgeführt werden: Auf der Klärstation entsteht ein Anwachsen von reduzierenden Substanzen und zwar ist es größer beim Auflösen von Sandzucker in den Abwässern und geringer beim Auflösen in reinem Wasser. Beim Stehenlassen der Sirupe bei hoher Temperatur in den Kesseln der Klärstation ist bei verhältnis-mäßig kurzer Zeitdauer ein bedeutendes Vermehren von reduzierenden Substanzen zu verzeichnen. Die Filtration der Sirupe durch Knochenkohle verursacht keine Ver-änderung in der Menge der reduzierenden Substanz. Während des Kochens von Raffinadesirup entsteht keine sichtliche oder jedenfalls eine nur ganz unbedeutende Vermehrung von reduzierender Substanz. Während des Stehens der Füllmasse im Füllhause ist ein Anwachsen von reduzierenden Substanzen nicht festgestellt worden. Die Füllmasse auf der Trockenstation zeigt kein Anwachsen von reduzierenden Substanzen.

G. Sonntag.

F. Strohmeyer: Raffinosegehalt und Nichtzucker Verhältnis (Organischer Nichtzucker: Asche) der Rübenroh Zucker. (Österr.-Ungar. Zeitschr. f. Zuckerindustrie u. Landwirtschaft 1911, 40. 442—497.) — Die seinerzeit von A. Gawałowski aufgestellte Nichtzuckerkonstante besagt, daß in Rohzuckern das Verhältnis vom organischen zum anorganischen Nichtzucker, der Quotient $\frac{O}{A}$, konstant ist und zwar derart, daß der Gehalt an organischem Nichtzucker dem anderthalbfachen Betrage an Asche gleich ist. Neuerdings scheinen die Chemiker der englischen Raffinationsindustrie die Ansicht zu vertreten, daß in allen jenen Rübenroh-zuckern, in welchen der organische Nichtzucker weniger beträgt als die anderthalbfache Menge Asche, ein Gehalt an Raffinose als wahrscheinlich anzunehmen ist. Auf Grund einer Reihe von Analysen kommt Verf. zu dem Ergebnis, daß in normalen Rübenroh-zuckern Raffinose überhaupt in nennenswerten Mengen nicht vorhanden ist, und sich das Vor-kommen beachtenswerter Mengen von Raffinose auf Zucker beschränkt, die ganz oder teilweise einem Melasseentzuckerungsverfahren entstammen; für Zucker dieser Art ist

auch die Annahme der englischen Chemiker zutreffend, indem hier der Raffinosegehalt um so höher ist, je kleiner der Quotient $\frac{O}{A}$ ausfällt. Nur bei Erzeugnissen, welche ganz oder teilweise von der Melasseentzuckerung herrühren, ist eine Prüfung auf Raffinose angebracht. *E. Dinslage.*

F. Strohm und **O. Fallada**: Studien über die Raffinosebestimmung in Rohzuckern nach der Inversionsmethode. (Österr.-Ungar. Zeitschr. für Zuckerind. u. Landw. 1911, **40**, 867—888.) — Die Versuche sind mit Gemengen von reinstem, raffiniertem Krystallzucker mit Affinationsabläufen angestellt. Zunächst zeigte der Saccharose- und Raffinosegehalt dieser Abläufe (5 Proben) Schwankungen je nach der angewendeten Methode: Der Zuckergehalt nach Clerget ergab nach der Herzfeld'schen Methode niedrigere Resultate als nach Andrlík und Stanek (0,63—1,01%), ebenso nach der Raffinoseformel (— 0,83—1,75), während der Raffinosegehalt höhere Zahlen aufwies (0,22—0,58). Bei den Gemischen stimmten die beobachteten direkten Polarisationen mit den berechneten Werten gut überein, die beobachteten Inversionspolarisationen waren dagegen höher und demnach auch der Zuckergehalt nach der Clerget-Formel, was seine Ursache in dem zu niedrigen Zuckergehalt nach Clerget und der Inversionspolarisation der Abläufe haben konnte, sodaß für die Berechnung der Mischungen zu niedrige Werte gefunden werden mußten. Der geringe Zuckergehalt nach Clerget bei den Abläufen rührt aber daher, daß wie die Verff. gefunden haben, die Inversionskonstante für konzentrierte Zuckerlösungen einen niedrigeren Wert haben (für eine Saccharoselösung von 6,512 g in 100 ccm, nach Herzfeld invertiert, 132,03 statt 132,66). Ferner konnten durch Versuche die Beobachtungen von Koydl und von Andrlík und Stanek bestätigt werden, daß die von Herzfeld vorgeschriebene Menge von 5 ccm Salzsäure nicht immer zur vollständigen Inversion ausreicht. Als die Zusammensetzung der Abläufe nach der neuen Inversionskonstanten und hiernach die Gemische berechnet wurden, ergab sich eine gute Übereinstimmung zwischen dem Zuckergehalt nach Clerget und dem berechneten; auch die Werte für den Raffinosegehalt stehen in besserer Übereinstimmung mit den durch Analyse erhaltenen. Die Beobachtung der Verff., daß der Raffinosegehalt einer großen Anzahl von Rohzuckern mit dem der aus diesen Rohzuckern durch Affination erhaltenen Abläufe eine wenig befriedigende Übereinstimmung zeigte, wird somit dadurch erklärt, daß die Konzentrationsverhältnisse bei der Untersuchung der Sirupe andere sind als bei der Untersuchung der Rohzucker. Weiter ergibt sich, daß erst Raffinosemengen über 0,2% mit einiger Sicherheit gefunden werden können. — Der Einfluß der Nichtzuckerstoffe auf die Raffinosebestimmung wurde an Gemischen durch Preßhefe vergorener, völlig zuckerfreier Abläufe und Krystallzucker studiert. Sie ergaben, daß die Nichtzuckerstoffe in den Mengen, in denen sie in normalen Rohzuckern enthalten sind, keinen wesentlichen Einfluß auf das Resultat der Raffinosebestimmung mittels der Inversionsmethode ausüben. — Bei einer Prüfung des Vorschlags von Andrlík und Stanek (*Z.* 1909, **17**, 753), auch die direkte Polarisation in saurer Lösung vorzunehmen und die Inversion der Saccharose durch Harnstoffzusatz zu verhindern, fanden Verff., daß selbst ein Zusatz von 15 g Harnstoff die Inversion nicht hindern konnte; sie halten deshalb dieses Verfahren nicht für anwendbar. *G. Sonntag.*

O. Fallada: Untersuchungsergebnisse einiger Kolonialzuckerproben nebst einigen Bemerkungen hierzu, insbesondere betreffs der Anwendung der Wortman'schen Formeln. (Österr.-Ung. Zeitschr. f. Zuckerindustrie und Landwirtschaft 1911, **40**, 448—458.) — Die zur Untersuchung gelangten Kolonialzuckerproben entstammten dem Londoner Markt und stellten zumeist recht minderwertige Erzeugnisse dar, wie sie in England in Brauereien und in der Nahrungsmittelindustrie Verwendung finden. Sie bildeten lichtblonde bis schwarz-

braune z. T. sirupreiche Massen von sehr feinem Korn, zu Klumpen und Klümpchen geformt und von Dörrobst- und Röstgeruch. Wie schon äußerlich, so waren auch hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung bedeutende Unterschiede wahrzunehmen; so schwankte der Wassergehalt der untersuchten 16 Proben von 0,34 bis über 8⁰/₀, der Aschengehalt von 0,30 bis 4,49⁰/₀ und der Gehalt an reduzierendem Zucker von 0,93 bis 13,82⁰/₀. Es ist nicht angängig, den Gehalt an reduzierendem Zucker, wie es sonst häufig geschieht, hier mit dem Sammelnamen „Invertzucker“, worunter ein Gemisch von gleichen Teilen Glykose und Fructose verstanden wird, zu bezeichnen. Während bei den Produkten der Rübenzuckerfabrikation zumeist wirklicher Invertzucker vorliegt, ist wie bei verschiedenen zuckerhaltigen Obstarten auch in den Produkten der Zuckerrohrverarbeitung sowie im Rohmaterial das Verhältnis von Glykose zu Fructose ein sehr wechselndes. In sämtlichen 16 Kolonialzuckern war dieses Mischungsverhältnis verschieden; außerdem waren sie als raffinosefrei zu bezeichnen. Nicht statthaft ist es, hier die Wortman'schen Formeln zur Berechnung des Raffinosegehaltes heranziehen zu wollen. Wie sich experimentell beweisen läßt, liefern diese Formeln nur da richtige Werte, wo Saccharose, Raffinose und Invertzucker nebeneinander vorhanden sind, sie versagen aber, sobald das Verhältnis von Glykose zu Fructose ein anderes als im Invertzucker ist.

E. Dinslage.

V. Stanek: Über die Wasserbestimmung in Rohzuckern mittels Eintauchrefraktometers. (Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen 1910, **35**, 57, Österr.-ungar. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. 1911, **40**, 517—519.) — Für das Pulfrich'sche Eintauchrefraktometer hat Verf. eine neue Tabelle ausgearbeitet, die für die Lösung von 20 g Zucker auf 100 ccm berechnet, die Beziehungen zwischen den am Instrument bei 17,5⁰ abgelesenen Teilstrichen (88,0 bis 91,9, in Zehntel fortschreitend, mit Korrektur für Hundertel der Skalenteile) die Wasserprocente im Rohzucker angibt, ferner eine Temperaturkorrektions-tabelle für die Temperaturen von 15⁰ bis 25,3⁰. Aus Vergleichsbestimmungen nach dem refraktometrischen und dem Trocknungsverfahren bei verschiedenen Rohzuckern ergab sich, daß die Befunde innerhalb der Fehlergrenzen des Refraktometers von \mp 0,05 eines Skalenteils ziemlich gut übereinstimmen. Die durch größeres Brechungsvermögen mancher Nichtzucker entstandenen Fehler sind keine sehr merklichen und die Ergebnisse schwanken im positiven wie negativen Sinne um die bei 105⁰ ermittelte Trockensubstanz herum.

G. Sonntag.

V. Stanek: Über eine einheitliche Methode zur Bestimmung der Trockensubstanz in Zuckerfabriksprodukten mittels des Eintauchrefraktometers. („Listy cukrovarnické 1911, **29**, 209; Österr.-ungar. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. 1911, **40**, 519—524.) — Die vorteilhafte Verwendung des Pulfrich'schen Eintauchrefraktometers für die Wasserbestimmung in Rohzuckern (vgl. das vorstehende Referat) veranlaßte den Verf., dasselbe Verfahren auch für die übrigen Produkte der Zuckerfabrikation zu benutzen. Die mitgeteilten Tabellen enthalten für 20, 30 und 40 g Substanz auf 100 ccm die den abgelesenen Skalenteilen entsprechenden Procente Trockensubstanz. Die Bestimmung gelang selbst bei sehr dunklen und getrübbten Melasselösungen. Die refraktometrisch bestimmte Trockensubstanz war stets höher als der bei 105⁰ erhaltene Trockenrückstand; der Unterschied steigt im allgemeinen mit abnehmendem Reinheitsquotienten, was aus dem stärkeren Brechungsvermögen der Nichtzucker zu erklären ist. Die Abweichungen zweier refraktometrischer Bestimmungen bei demselben Produkt betragen 0 bis 0,13⁰/₀; der Beobachtungsfehler erfährt keine Steigerung, wenn zu den Parallelbestimmungen verschiedene Mengen derselben Substanz verwendet werden.

G. Sonntag.

K. Urban: Ein Beitrag zur Trockensubstanzbestimmung. (Zeitschr. f. Zuckerindustrie Böhmen **35**, 316—317 u. 378—397; Chem. Zentralbl. 1911, I,

1083 und 1765.) — Verf. hat eingehende Versuche über die Bestimmung der Trockensubstanz in Zuckersäften, Melassen etc. gemacht, aus denen nachstehendes erwähnt sei: Für die Trocknung und die Vermischung mit dem zugesetzten Sand ist die Gegenwart von Methylalkohol nützlich. Durch das vorhandene Wasser wird beim Trocknen teilweise Inversion bewirkt, Sand und besonders Kieselsäure als Zusatz erhöhen diese Wirkung, während reines Calciumcarbonat unschädlich ist. Reiner Quarzsand bewirkt gleichfalls keine Inversion. Bei Anwendung feineren Sandes verläuft die Trocknung rascher, auch ist die Inversion geringer. Bei Verwendung von feinstem Sandmehl und Methylalkohol genügen 2—3 Stunden zum vollständigen Trocknen. Melasse trocknet langsamer als reine Zuckerlösung, Methylalkohol beschleunigt die Trocknung. Verf. ist der Ansicht, daß das bisherige Verfahren zur Wasserbestimmung in Rohzuckern nicht zutreffende Resultate liefert. P. W. Neumann.

H. J. Hamburger: Eine Methode zur Bestimmung des Nährwertes von Stärkesirup. (Chem. Weekbl. 1911, 8, 615—620.) — Zur Bestimmung des Nährwertes von Stärkesirup bestimmte Verf. den Gehalt des Sirups an Dextrine und Glykose in folgender Weise: 25 ccm einer 2%igen Lösung des Sirups wurden mit Pankreaspreßsaft versetzt und 12 Stunden auf 37° erwärmt, wodurch sämtliche Dextrine in Glykose umgesetzt wurden. Die Flüssigkeit wurde sodann gekocht und filtriert und die Glykose durch Vergären mit Hefe bei 34° und Messen der gebildeten Kohlensäure bestimmt. Aus vergleichenden Bestimmungen in einer Lösung von reiner Glykose und in Siruplösungen vor und nach Behandlung mit Pankreassaft ging hervor, daß der Glykosegehalt von Kartoffelsirup schwankte zwischen 43,9 und 55,5% und der Glykosegehalt des mit Pankreas behandelten Sirups von 63,9 bis 78%. Weil 100 g Saccharose bei der Inversion 105 g Glykose liefern, ist der Nährwert von Kartoffelsirup auf 60 bis 70% von dem der Saccharose zu stellen J. J. van Eck.

A. Daniel: Untersuchungen über Stärkecouleur, Rübenzucker-couleur und Bierfarbmittel. (Chem.-Ztg. 1911, 35, 1373—1374.) — Die Untersuchungen des Verf.'s erstreckten sich auf käufliche Stärkecouleur und Rüben-couleur, die im Handel als Biercouleur bezeichnet werden und auf Rübenzucker-couleur-sorten, die Verf. nach dem gewöhnlichen Verfahren aus Rübenzucker einerseits und aus einem Gemisch von gleichen Teilen Invertzucker und Rübenzucker andererseits hergestellt hatte; die Muster hatten alle eine Konzentration von 73% mit dem Saccharimeter gemessen. Je 52 g Couleur wurden in 200 ccm-Kolben mit 90%igem Alkohol $\frac{1}{4}$ Stunde lang im Wasserbade gekocht, dann abgekühlt, bis zur Marke mit 90%igem Alkohol verdünnt und schließlich filtriert. 15 ccm dieses Filtrates werden dann im 100 ccm-Kolben mit 10 ccm Bleiessig und überschüssigem Natriumsulfat geklärt, mit Wasser bis zur Marke verdünnt und ebenfalls filtriert. Die Lösungen waren hell genug, um polarisiert werden zu können. Gleichzeitig wurden je 30 ccm des Alkoholfiltrates nach Verjagen des Alkohols in 100 ccm-Kolben nach gewöhnlicher Vorschrift invertiert, 50 ccm dieser Lösung in 100 ccm-Kolben mit 10 ccm Bleiessig und Natriumsulfat geklärt, zu 100 ccm aufgefüllt und polarisiert. Aus den Versuchen ergibt sich, daß sowohl Stärkecouleur wie Rübenzucker-couleur eine Rechtsdrehung zeigen und daß durch Invertieren mit Salzsäure keine Änderung der Polarisationszahlen erzielt werden konnte. Beim Färben von Wolle und Seide mit Stärke-couleur oder Rübenzucker-couleur wurden dieselben Nuancen in Braun erzielt; die Färbungen mit Farbmalzextrakt waren ganz anders ausgefallen. Verf. ist der Meinung, daß die Bestimmung der Couleuart in Süßfarbmitteln nicht möglich sei und daß es nicht nachzuweisen sei, ob die Farbe durch Zusatz von Stärkecouleur oder allein durch teilweises Brennen des Rübenzuckers erzeugt wurde. P. W. Neumann.