

Gazetta chimica italiana. Fasc. IX, X.
Journal of the Chemical society. December 1874. January 1875.
The American Chemist. vol. V. No. 1—5.

Durch Kauf:

Polytechnisches Journal von Dingler. Heft 5, 6.
Comptes rendus. No. 26.

Mittheilungen.

24. K. Birnbaum und J. Koken: Untersuchung einer sauer reagirenden Flüssigkeit aus dem Uebersteiger des Vacuum-Apparates einer Rübenroh Zuckerfabrik.

(Mittheilung aus dem chemisch-technischen Laboratorium des Polytechnikums in Carlsruhe.)

(Eingegangen am 17. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im Frühjahr 1874 beobachtete man in Waghäusel eine stark saure Reaction derjenigen Flüssigkeit, welche sich im Uebersteiger des Vacuum-Apparates der Rohzuckerfabrik ansammelte. Der Uebersteiger zeigte sich stark angegriffen, die Flüssigkeit nahm aus diesem Apparate Blättchen eines dunkelbraunen Eisensalzes mit sich. Hr. Director Dr. Cunze forderte uns auf, die hier wirksamen Säuren zu ermitteln und übergab uns dazu ausser einer grösseren Quantität von der im Uebersteiger angesammelten rohen Flüssigkeit eine kleine Menge des erwähnten Eisensalzes, ein Destillat, welches erhalten war beim Kochen der rohen Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, endlich ein Zinksalz, welches durch Neutralisation des zuletzt erwähnten Destillates mit Zinkcarbonat dargestellt wurde.

Das braune Eisensalz erwies sich bei der Analyse als Eisenoxydacetat. Die Blättchen, in denen es auftrat, waren keine Krystalle, sondern wurden unter dem Mikroskop als Bruchstücke der dünnen Haut erkannt, in der das Eisenoxydacetat beim Verdunsten seiner Lösung zurückzubleiben pflegt. — Das Zinksalz besass einen Geruch, der an Valeriansäure erinnerte. Durch Umkrystallisiren (die Lösung des Salzes schied beim Erwärmen Zinkoxyd ab) gereinigt und bei 100° C. getrocknet, bestand es aus einer seidenglänzenden, strahlig krystallinischen Masse, welche 43.0 pCt. Zinkoxyd bei der Analyse lieferte. Da Zinkacetat ($C_4 H_6 Zn O_4$) 44.2 pCt. Zinkoxyd enthält, so bestand das untersuchte Salz vorherrschend aus der Zinkverbindung der Essigsäure, vielleicht verunreinigt durch das Salz einer kohlenstoffreicheren Säure.

Essigsäure war also mit Bestimmtheit in den uns übergebenen Präparaten nachgewiesen, es kam darauf an, festzustellen, ob und welche anderen Säuren neben derselben vorhanden waren. Wir such-

ten diese Frage zunächst zu entscheiden durch fractionirte Krystallisation von Salzen und wählten dazu die meistens gut krystallisirenden Bariumsalze. Das oben erwähnte, schon in Waghäusel durch Destillation des Uebersteiger-Inhaltes mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Destillat neutralisirten wir mit Bariumcarbonat und bestimmten den Barytgehalt in den nach einander anschliessenden Krystallisationen. Derselbe betrug in den ersten Krystallen 59.4, in den später erhaltenen 56.1 pCt., Zahlen, welche ebenfalls auf Essigsäure hinweisen (Bariumacetat $C_4 H_6 Ba O_4 + H_2 O$ verlangt 56.0 pCt. Baryt).

Aber auch diesem Bariumsalze haftete der eigenthümliche Geruch des Zinksalzes an, offenbar waren nur sehr kleine Mengen einer kohlenstoffreicheren, der Essigsäure homologen Säure vorhanden. Wir nahmen, um diese isoliren zu können, eine grössere Menge des Uebersteiger-Inhaltes in Arbeit. In der rohen Flüssigkeit war viel Zucker enthalten, ein directes Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure konnte Säuren entstehen lassen, welche ursprünglich nicht vorhanden waren. Nach verschiedenen Versuchen blieben wir bei folgender Methode zur Isolirung der Säuren stehen: Eine grössere Quantität des Uebersteiger-Inhaltes verdampften wir nach der Neutralisation mit Soda zur Syrupconsistenz, liessen dann erkalten, säuerten mit Schwefelsäure an und schüttelten wiederholt in der Kälte mit Aether. Die aetherischen Auszüge wurden vereinigt, der Aether abdestillirt und der Rückstand mit Bariumcarbonat neutralisirt. Die etwa vom Aether aufgenommene kleine Menge von Schwefelsäure wurde in dieser Weise gleich beseitigt. Die noch schwach gelb gefärbte Lösung der Bariumsalze wurde zur Trockne gebracht (die Ausbeute an rohen Bariumsalzen betrug aus 8 Litern Uebersteigwasser etwa 125 Grm.), und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Nicht flüchtige organische Säuren waren in dem Destillationsrückstande nicht zu entdecken. Das Destillat besass den Geruch der Essigsäure; etwa vorhandene andere Säuren waren in so kleinen Mengen anwesend, dass ihr Geruch vollständig durch den der Essigsäure verdeckt wurde. Die Säuren wurden nun wieder an Barium gebunden, der Barytgehalt der nach einander anschliessenden Krystallisationen ergab sich zu 58.5, 57.7, 56.3, 53.3, 51.9, 46.8 pCt. Diese Zahlen zeigen, dass wieder Essigsäure auch in diesen Salzen in grösster Menge vorhanden war, daneben aber mussten Säuren mit kleinerem und mit grösserem Kohlenstoffgehalte zugegen sein. In der That gelang es auch durch die reducirende Wirkung der Salze der ersten Krystallisation auf eine ammoniakalische Silberlösung die Anwesenheit von Ameisensäure zu erkennen; der kleinste Barytgehalt, 46.8 pCt., war ziemlich nahe dem des Bariumbutyrates ($C_8 H_{14} Ba O_4 + 2H_2 O$ verlangt 44.1 pCt.). Diese letzte Krystallisation gab auch

beim Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure einen Aether, der an Buttersäureaethyläther erinnerte. — Aehnliche Resultate erhielten wir, als wir die Bariumsalze in die Kupfersalze verwandelten, auch durch die Analysen der dabei erhaltenen, verschiedenen Krystallisationen kamen wir zu keinen Zahlen, die einen sicheren Schluss erlaubten.

Wir versuchten sodann die Trennung der Säuren von einander durch fractionirte Destillation ihrer Aethyläther zu erreichen. Wieder stellten wir aus 10 Litern der rohen Flüssigkeit in der oben angedeuteten Weise die Säuren dar, versetzten diese mit reinem Alkohol und sättigten das am Rückflusskühler erwärmte Gemisch mit Salzsäuregas. Nachdem die Salzsäure durch gelindes Erwärmen und längeres Stehen unter einer Glocke neben Kalkhydrat entfernt, nachdem sodann den Aethern das Wasser durch Chlorcalcium entzogen war, wurden sie der fractionirten Destillation unterworfen. Die Destillation begann bei 65° C., rasch aber stieg das Thermometer auf 75° und blieb hier constant, bis fast die ganze Menge der Aether übergegangen war. Dann ging das Quecksilber sehr schnell auf 119° und blieb bei dieser Temperatur, bis der letzte Tropfen überdestillirt war. 119° ist aber der Siedepunkt des normalen Buttersäureäthyläthers, es war also nachgewiesen, dass neben Ameisensäure und Essigsäure kleine Mengen von Buttersäure vorhanden waren. Die wenigen Tropfen des bei 119° übergegangenen Destillates verwendeten wir zur Darstellung eines Salzes. Der Aether wurde durch Kochen mit Aetzkali zersetzt, das Kaliumsalz mit Schwefelsäure destillirt und das stark nach Buttersäure riechende Destillat mit Kalk neutralisirt. Die ganze, sehr geringe Menge des so gewonnenen Calciumsalzes verwendeten wir zu einer Kalkbestimmung, bei der der Kalkgehalt zu 28.47 pCt. gefunden wurde, nachdem das Salz über Schwefelsäure getrocknet war. Calciumbutyrat ($C_8H_{14}CaO_4$) verlangt 26.16 pCt. CaO. Bedenkt man aber, dass hier Verhältnisse vorliegen, unter denen neben Buttersäure kleine Mengen von Essigsäure in das Salz eintreten konnten, so kann man aus den obigen Zahlen mit Bestimmtheit die Anwesenheit von Buttersäure schliessen.

Ausser diesen Gliedern der Fettsäurereihe gelang es nur noch Oxalsäure in dem Uebersteiger-Inhalt nachzuweisen. Alle diese Säuren waren theilweise an Ammoniak gebunden, welches in Strömen entwich beim Erwärmen des mit Soda oder Kalk neutralisirten Condensationswassers.

Die rohe Flüssigkeit war braun gefärbt, schwach fluorescirend und besass den Geruch der Rübenmelasse. Im Wasserbade bis zum constanten Gewichte abgedampft, lieferte 1 Liter des Uebersteiger-Inhaltes 200 Grm. einer zähen, beim Erkalten amorph erstarrenden Masse. Der Zucker, der aus dem Vacuumapparate übergespritzt war, bestand

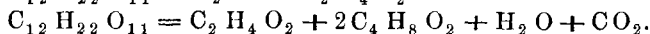
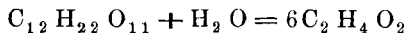
zum grössten Theile aus Saccharose und enthielt nur kleine Mengen von Dextrose. Durch wiederholte Destillation eines halben Liters von dem Uebersteiger-Inhalte mit verdünnter Schwefelsäure und Titration des Destillates fanden wir, dass die genannte Quantität der rohen Flüssigkeit 13.6 Grm. Essigsäure, zum Theil frei, zum Theil an Ammoniak gebunden, enthielt. Da die untersuchte Flüssigkeit das spezifische Gewicht 1.040 besass, so enthielt sie 2.61 Gewichtsprocente Essigsäure. Durchschnittlich sammeln sich im Uebersteiger des Vacuumapparates bei dem Verkochen von 4000 Kgrm. Füllmasse (mit im Mittel 80 pCt. Zucker) 25 Liter Flüssigkeit an, es entstehen also bei dem Verkochen 0.023 pCt. vom Zuckergewichte Essigsäure oder äquivalente Mengen ihrer Homologen.

Dass die Säuren theilweise an Ammoniak gebunden sind, kann nicht auffallen. Die Füllmasse im Vacuumapparat reagirt bei normalem Betriebe schwach alkalisch, beim Verkochen können deshalb leicht stickstoffbaltige Nichtzucker unter Freiwerden von Ammoniak zersetzt werden. Die Folge davon ist, dass das Condensationswasser bei dem Vacuumapparate in der Regel schwach ammoniakalisch reagirt. Schwieriger ist es, die Bildung der beobachteten Säure zu erklären. Möglich ist es, dass die Fettsäuren sich schon fertig gebildet im Dicksaft fanden, dass sie an Ammoniak gebunden waren und beim Kochen mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigten. Dabei konnte eine Dissociation der Ammoniaksalze stattfinden, das flüchtigere Ammoniak konnte theilweise weiter fortgeführt werden, als die weniger flüchtigen Säuren, welche im Uebersteiger sich ansammelten. In der Campagne 1873/74 waren die Rüben sehr der Fäulniss unterworfen. Dabei bilden sich aber gerade Fettsäuren. Durch Gährung entsteht aus dem Zucker Essigsäure; J. Pierre ¹⁾ beobachtete auch, dass bei der Fäulniss von Rüben sich Buttersäure bilde, möglich aber ist es, dass Faulstellen an Rüben die Fettsäuren in die Fabrik einführten. Auch Margueritte ²⁾ theilte kürzlich mit, dass bei dem Kochen von Rübenfüllmasse mit Schwefelsäure Buttersäure und Valeriansäure auftreten. Er giebt freilich nicht an, wie er diese Säuren erkannt hat, scheint aber der Ansicht zu sein, dass durch ihre Anwesenheit wenigstens zum Theil die unangenehmen Eigenschaften der Rübenmelasse bedingt seien. Ueberraschen aber müsste es, dass die Anwesenheit so bedeutender Mengen von Ammoniumacetat sich nicht schon im Robert'schen Verdampfapparate gezeigt haben sollte. Das Brüdenwasser der Verdampfkörper war stets ammoniakalisch, während das Condensationswasser im Uebersteiger des Vacuumapparates stark sauer reagirte.

¹⁾ Compt rend. 49, 286.

²⁾ Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerindustrie des deutschen Reiches 1874. 169.

Denkbar ist es auch, dass selbst im Vacuumapparate eine theilweise Zersetzung des Zuckers durch trockne Destillation oder durch Einwirkung der Alkalien eintrat und dass sich dann mit dem stets auftretenden Ammoniak die entstandenen Säuren verflüchtigten. Oxalsäure und Ameisensäure sind bekannte Zersetzungsprodukte des Zuckers bei der Einwirkung von Alkalien auf denselben, Essigsäure bildet sich ebenfalls immer bei der trocknen Destillation des Zuckers. Neben dieser hätte sich in dem vorliegenden Falle auch Buttersäure gebildet. Durch folgende einfache Reactionsgleichungen liessen sich diese Processe erklären:



Allerdings ist es uns nicht gelungen durch einen directen Versuch, bei dem eine gesättigte Zuckerlösung, die durch Zusatz von Aetzkali ganz schwach alkalisch gemacht war, bei möglichst niederer Temperatur der Destillation bis zur beginnenden Hellfärbung des Retorteninhaltes unterworfen wurde, das Auftreten von Essigsäure und Buttersäure zu beobachten. Bei der complicirten Zusammensetzung des gereinigten Dicksaftes in Rübenzuckerfabriken können in dem Vacuumapparate die verschiedensten chemischen Processe verlaufen, deren Nachahmung durch directe Versuche, bei denen immer nur kleine Quantitäten von Zucker verarbeitet werden können, nicht wohl möglich ist. Wir müssen uns deshalb einstweilen darauf beschränken, durch die obigen Versuche das Auftreten von Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure im Condensationswasser der Vacuumapparate in Rübenroh-zuckern nachgewiesen zu haben, die Erklärung der Bildung dieser Säuren müssen wir uns vorbehalten.

Carlsruhe, Januar 1875.

25. Oscar Jacobsen: Ueber eine krystallisirte Modification des Dichloraldehyds.

(Eingegangen am 25. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Wenn man Dichloracetal mit etwa der fünffachen Menge kalter, gewöhnlicher Schwefelsäure mischt, so verdickt sich der abgeschiedene Dichloraldehyd nach einiger Zeit zu einer halbflüssigen Masse, welche neben gewöhnlichem Dichloraldehyd und einer sehr geringen Menge der schon von Paterno beschriebenen, amorphen, polymeren Modification desselben wesentlich einen zweiten polymerisirten Dichloraldehyd enthält. Diese Verbindung, die ich ohne Präjudiz hinsichtlich ihrer Molekulargrösse Paradichloraldehyd nennen will, ist leicht völlig rein zu erhalten, indem man jene verdickte Masse mit Wasser, dann mit