

## Mittheilungen.

### 213. Arno Behr: Ueber wasserfreie Krystallisation des Traubenzuckers aus wässriger Lösung.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Scheibler.)

Krystallisirter wasserfreier Traubenzucker ist bisher nur aus alkoholischen Lösungen erhalten worden. Er wurde gewöhnlich durch Umkrystallisiren aus einer Lösung in nahezu absolutem Aethylalkohol, worin er jedoch sehr wenig löslich ist, dargestellt, bis F. Soxhlet<sup>1)</sup> zeigte, dass Methylalkohol ein weit besseres Lösungsmittel dafür ist, woraus der wasserfreie Zucker in grösserer Menge und in besser ausgebildeten Krystallen krystallisirt. Eine Angabe, dass wasserfreier Traubenzucker auch aus einer wässrigen Lösung krystallisiren könne, habe ich bisher nirgends gefunden. Stohmann hat jedoch in Muspratt's Chemie<sup>2)</sup> gelegentlich die Vermuthung ausgesprochen, dass Anthon's sogenannter hart krystallisirter Traubenzucker<sup>3)</sup> mit einem Wassergehalt von 4.74 pCt. wahrscheinlich ein Gemenge von wasserfreiem und gewöhnlichem Traubenzucker gewesen sei.

Ich habe gefunden, dass in der That Traubenzucker unter gewissen Umständen aus einer wässrigen Lösung als Anhydrid krystallisirt. Man weiss, dass man das Erstarren von wässrigen Traubenzuckerlösungen sehr beschleunigen kann, wenn man die Krystallisation durch das Hineinbringen kleiner Mengen krystallisirten Hydrats einleitet. Ich legte mir die Frage vor, was geschehen würde, wenn ich krystallisirten wasserfreien Traubenzucker in die concentrirte Lösung gewöhnlichen Traubenzuckers einrührte. Der Versuch versprach nicht viel Erfolg; ich erwartete vielmehr, dass sich die eingeführten Krystalle des Anhydrids innerhalb der wässrigen Lösung in Hydrat verwandeln würden. Ich war daher nicht wenig überrascht, als ich am nächsten Morgen die Masse mit einer Krystallisation erfüllt sah, die sich von der gewöhnlichen des Hydrats schon im Ausseren augenfällig unterschied. Der Syrup liess sich von den Krystallen leicht in einer Centrifuge trennen. Die Krystalle selbst wurden durch Waschen mit Methylalkohol weiter gereinigt und erwiesen sich dann nach Schmelzpunkt, Krystallform und Wassergehalt als Anhydrid. Die Lösung hatte ungefähr 18 pCt. Wasser und auf 100 Theile Trockensubstanz 87.5 Theile Traubenzucker enthalten. Es zeigte sich bald, dass sowohl die Reinheit als die Concentration der Masse innerhalb ziemlich

<sup>1)</sup> Journal für pr. Chemie, 21, 227.

<sup>2)</sup> Dritte Auflage, VI, 2077.

<sup>3)</sup> Dingler's polyt. Journal, 151, 214.

weiter Grenzen schwanken kann. Abgeschleuderte Syrupe haben Wassergehalte von 24 bis 26 Procent gezeigt. In verhältnissmässig so dünnen Lösungen war also noch eine Krystallisation des Anhydrids möglich gewesen. Eine gute Concentration ist die auf einen Wassergehalt von 12 bis 15 Procent. Je reiner die Masse ist, desto rascher geht die Krystallisation von Statten; die Reinheit sollte aber nicht unter 85 fallen. Die Krystallisation findet am besten bei etwas erhöhter Temperatur statt. Ich habe die Temperatur des Raumes, in welchem in der hiesigen Zuckerraffinerie die Krystallisation der Nachprodukte stattfindet und welche 30 bis 35° C. beträgt, auch für diese Krystallisation des Traubenzuckers sehr passend gefunden.

Im Verfolg meiner Versuche stellte sich die merkwürdige Thatsache heraus, dass um überhaupt Krystalle von wasserfreiem Traubenzucker aus wässriger Lösung zu erhalten, es gar nicht einmal nothwendig ist, durch fertige Krystalle den Anstoss zu dieser Krystallisation zu geben. Es ist vielmehr für concentrirte Lösungen und bei etwas erhöhter Temperatur die Krystallisation des Anhydrids das normale Verhalten. Dasselbe tritt nicht so klar hervor in unreinen Lösungen; Lösungen aber von einer Reinheit von 97 bis 98 erstarren über Nacht zu einer harten Masse, die nach dem Abschleudern des Syrups das Aussehn von Hutzucker darbietet. Um jedoch eine möglichst gleichmässige Krystallisation zu erzielen, ist es stets rathsam, Krystallpulver, wovon eine minimale Menge genügt, der Lösung einzuverleiben.

Diese Thatsachen haben eine gewisse Bedeutung für die Technik des Traubenzuckers. Es hat nicht an Vorschlägen und Versuchen gefehlt, aus dem unreinen Traubenzucker, wie er durch Einwirkung starker Säuren auf Stärke gewonnen wird, durch Raffinationsprocesse ein reineres und höherwerthiges Produkt darzustellen. Die älteren Versuche haben sich alle mit der Reinigung des aus wässriger Lösung erhaltenen Hydrats beschäftigt; neuerdings hat Soxhlet ein Raffinationsverfahren mittelst Methyl- oder Aethylalkohol in Vorschlag gebracht. Versucht man es, das Hydrat durch Pressen oder Centrifugiren zu reinigen, so stösst man auf grosse Schwierigkeiten. Die sehr kleinen und blättrigen Krystalle des Hydrats halten den verunreinigenden Syrup ungemein hartnäckig fest und ein Verarbeiten hoch concentrirter Lösungen ist überhaupt unmöglich. Die Krystallisation des wasserfreien Traubenzuckers dagegen ist mehr ähnlich derjenigen des Rohrzuckers. Die säulenförmigen Krystalle haben mehr Körper im Verhältniss zu ihrer Oberfläche; sie legen sich nicht so fest an einander und entlassen den Syrup leicht unter dem Einfluss der Centrifugalkraft. Man kann mit sehr concentrirten Lösungen arbeiten und erhält deshalb verhältnissmässig hohe Ausbeuten. Ich habe mit Erfolg verschiedene bei der Raffination des Rohrzuckers gebräuchliche Maschinen für die Raffination des Traubenzuckeranhydrids anwenden können. Auch das

Produkt nähert sich in vielen seiner Eigenschaften dem Rohrzucker und kann denselben in manchen Anwendungen gewiss ersetzen. Seine Süßigkeit verhält sich zu der des Rohrzuckers ungefähr wie 1 zu  $1\frac{2}{3}$ .

Jersey City. N. J. F. O. Matthiessen und Wiechers,  
Zuckerraffinerie.

#### 214. G. Vortmann: Zur Bestimmung des Chlors neben Brom und Jod.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie.]

(Eingegangen am 12. Mai.)

Im letzten Heft dieser Berichte veröffentlichten die HHrn. C. L. Müller und G. Kircher <sup>1)</sup> einige Versuche über das Verhalten von Hyperoxyden gegen Chloride, Bromide und Jodide bei Gegenwart von freier Essigsäure und auf Grund derselben behaupten sie, dass meine vor zwei Jahren <sup>2)</sup> angegebene Methode zur Trennung des Chlors von Brom und Jod ungeeignet sei. Im Maiheft der Wiener »Monatshefte« wird die ausführliche Beschreibung meiner Trennungsmethode erscheinen, meine heutige Mittheilung bezweckt daher nur aufzuklären, wie die HHrn. Müller und Kircher zu so ganz anderen Resultaten gelangen konnten als ich.

Dass beim Kochen von Chlorkalium, Bleisuperoxyd und Essigsäure merkliche Chlorentwicklung, demnach Verlust an Salzsäure auftritt, wenn die Concentration der Essigsäure über 5 pCt. beträgt, darin stimmen meine Beobachtungen mit denen der genannten zwei Chemiker vollständig überein. Ich habe aber gefunden, dass keine Spur Chlorkalium zerlegt wird, wenn blos 2—3 procentige Essigsäure angewendet und nur auf dem Wasserbade eingedampft wird, selbst dann, wenn das Eindampfen 5—6 mal wiederholt wird, unter welchen Umständen jedoch Jodkalium sehr leicht, Bromkalium zwar schwieriger, aber bei kleinen Mengen doch schon nach 2—3 maligem Eindampfen vollständig zerlegt wird. Genau dasselbe gilt von der Einwirkung von Manganhyperoxyd und Essigsäure auf Bromkalium; während 2—3 procentige Essigsäure die Zerlegung von Jodkalium durch Manganhyperoxyd sehr leicht, schon bei 1—2 maligem Abdampfen herbeiführt, wirkt dieselbe auf Bromkalium nicht im Geringsten ein und muss eine 10 procentige Essigsäure angewendet werden, um Spuren von Brom in Freiheit zu setzen. Die zahlreichen Beleganalysen, die ich in meiner ausführlichen Mittheilung veröffentlichen werde, dürften wohl darthun, dass meine Methode zur Trennung von Chlor, Brom und Jod nicht nur genau, sondern in vielen Fällen auch sehr bequem ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 812.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 325.