

288. C. Scheibler: Ueber die Abscheidung von Raffinose aus den Rübenzuckermelassen.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 27. April.)

Fünfzehn Jahre sind verflossen, seitdem ich die Aufmerksamkeit der Zuckertechniker auf die bis dahin noch unbekannte Erscheinung lenkte, dass mitunter Zucker vorkommen, welche

»bei der vollständigen Analyse, d. i. bei der Bestimmung des Wassers, der Salze und des Zuckers Zahlen liefern, deren Summe mehr als 100 beträgt,«

wonach derartige Zucker also scheinbar völlig frei von organischen Nichtzuckerstoffen hätten sein müssen¹⁾. Diese Erscheinung erklärte ich durch die Annahme des Vorkommens eines Körpers von hohem optischem Drehungsvermögen in dem untersuchten Zucker und damals vermuthete ich die Anwesenheit eines Gehalts an Dextrin in demselben, worin ich durch das Verhalten der Lösung des fraglichen Zuckers, sowie der Lösungen absichtlich dargestellter dextrinhaltiger Zucker gegen starken Alkohol, welche hierbei eine milchige Trübung liefern, hauptsächlich bestärkt wurde.

Jedoch erst in den letzten Jahren, seit dem Bekanntwerden des Verfahrens der Zuckergewinnung aus Melasse mittelst Strontiumhydroxyd nach dem mir ertheilten Patente No. 15385²⁾ ist die Discussion über das Vorkommen übermäßig polarisirender Zucker in Fluss gekommen und haben sich die Fälle gehäuft, bei welchen man Zuckerlösungen erhielt, die sich durch über 100 hinausgehende Reinheitsquotienten bemerklich machten und aus denen der Zucker in eigenartigen, langgestreckten Formen von säulenförmigem Habitus herauskrystallisirte, die sich jedoch bei näherer Besichtigung als verzerrte Formen der normalen Rohrzuckerkrystalle erwiesen. Derartige abnorme Krystallisationsformen haben sich fast bei allen solchen Zuckern, besonders den Nachproducten, gezeigt, welche nach den verschiedenen modernen Entzuckerungsweisen aus Melassen erhalten waren; so beim Elutionsverfahren, beim Strontianverfahren nach Patent No. 15385, beim Steffen'schen Verfahren u. s. w. Zucker dieser Art finden sich in der Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches, Jahrgang 1881, S. 794 und Jahrgang 1883, S. 699 beschrieben.

¹⁾ Man sehe »Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches«, Jahrg. 1870, S. 352 — 356.

²⁾ Scheibler's »Neue Zeitschrift für die Rübenzucker-Industrie«, Bd. VII, S. 46 und VIII, S. 2.

Dass die Melassen ausser Rohrzucker noch ein anderes Kohlenhydrat von hohem optischen Drehungsvermögen enthalten müssen, haben im Jahre 1882 auch die Herren Reichardt und Bittmann aus verschiedenen Wahrnehmungen gefolgert¹⁾, ohne dass es ihnen jedoch, trotz vieler dahin gerichteter Bestrebungen gelungen war, dieses Kohlenhydrat, für welches der Name »Pluszucker« vorgeschlagen worden ist, in isolirter Gestalt zu gewinnen.

Erst durch eine Abhandlung von Tollens aus neuester Zeit²⁾ ist mehr Licht über die wahre Natur des hier in Rede stehenden Kohlenhydrats verbreitet worden, indem Tollens zeigte, dass wir es im vorliegenden Falle höchst wahrscheinlich mit dem zuerst von Loiseau³⁾ in der Melasse beobachteten und von diesem mit dem Namen »Raffinose« belegten Zucker zu thun haben, und dass dieser Zucker wahrscheinlich mit der Gossypose aus Baumwollensamenkuchen von Böhme⁴⁾, welche Ritthausen⁵⁾ für Melitose hält, identisch ist. Da ich den Ansichten Tollens in allen wesentlichen Punkten beipflichte, so genügt es hier auf dessen Abhandlung hingewiesen zu haben, worin die betreffende Literatur vollständig aufgeführt ist.

Die Raffinose wurde 1876 von Loiseau in einem Product der Raffinerie der Herren Sommier & Co., welche Melassen nach dem bekannten Boivin und Loiseau'schen Kalk-Kohlensäure-Verfahren verarbeitet, aufgefunden. Eine Methode der Abscheidung oder Gewinnung aus der Melasse wurde hierbei jedoch nicht angegeben und es unterliegt keinem Zweifel, dass die Raffinosemengen, womit Loiseau seine Untersuchungen anstellte, zufällig erhalten worden waren. Auch von anderen Seiten ist für diesen in den Rübenmelassen vorkommenden neuen Zucker noch keine directe Darstellungsmethode bekannt geworden; er ist immer nur durch Zufall in kleinen Mengen erhalten worden, was seiner erschöpfenden Untersuchung ein Hinderniss war. Ich bin in der Lage diese Lücke auszufüllen, da es mir gelungen ist, ein Verfahren zu finden, um dieses Kohlenhydrat jederzeit und in grösseren Mengen aus den Melassen abzuschneiden.

Schon bei meinen ersten Arbeiten, sowohl im Kleinen als im Grossen, nach dem mir unter No. 22000 patentirten Verfahren, der

1) »Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie«, Jahrg. 1882, S. 764.

2) Diese Berichte XVIII, 26.

3) Comptes rendus, Bd. 82, S. 1058.

4) Scheibler's »Neue Zeitschrift für die Rübenzucker-Industrie«, Bd. XIII, S. 107.

5) Scheibler's »Neue Zeitschrift für die Rübenzucker-Industrie«, Bd. XIII, S. 52.

Gewinnung von Monostrontianzucker¹⁾, konnte ich die interessante Thatsache constatiren, dass die nach demselben aus Melassen gewonnenen Zucker niemals den langgestreckten säulenförmigen Krystallhabitus zeigen, der sie nach dem älteren Strontianverfahren, Patent 15385, oder nach anderen Melasse-Entzuckerungsverfahren so unvortheilhaft auszeichnet und sie als Handelswaare unbeliebt macht, sondern völlig normal krystallisiren. Diese Wahrnehmung führte mich auf ein Verfahren der Gewinnung der Raffinose aus den Melassen, welches auf dem folgenden Verhalten derselben beruht:

1. Wenn man Melasselösungen, welche Raffinose enthalten, mit einem Ueberschuss von Strontiumhydroxyd nach dem Verfahren des Patents No. 15385 kocht, so wird die Raffinose mit dem sich bildenden Niederschlag von Bistrontiumsaccharat ebenfalls ausgefällt. Sie liefert mit anderen Worten mit Strontiumhydroxyd in der Siedehitze ebenfalls eine mehr oder weniger schwerlösliche, sich abscheidende Verbindung von Strontianraffinose, deren Zusammensetzung ich bisher aber noch nicht festgestellt habe.

2. Wenn man dagegen in einer Raffinose enthaltenden Melasselösung Monostrontiumsaccharat nach meinem Deutschen Reichs-Patent No. 22000, also in der Kälte erzeugt, so enthält die sich bildende Ausscheidung von Monostrontiumzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}SrO + 5H_2O$, keine Raffinose, diese bleibt vielmehr in der davon abgetrennten Nichtzuckerlauge zurück.

3. Die Raffinose ist in starkem Alkohol weit schwerer löslich als der Rohrzucker.

Der Weg, den man hiernach einzuschlagen hat, um Raffinose aus Melassen zu isoliren, ergiebt sich nach dem Gesagten von selbst, nichts destoweniger will ich denselben an einem praktischen Beispiel näher erläutern.

Als Materialien, welche mir zunächst zur Verfügung standen, dienten ein nach dem Steffen'schen Verfahren aus Melasse gewonnener in langgestreckten Krystallen ausgeschiedener Zucker, das Nachproduct und der Syrup davon. Im Ganzen betragen diese Mengen zwischen 8 bis 9 kg, und verdanke ich dieselben der Güte des Herrn Kröger, Director des Rheinischen Actienvereins für Zuckerfabrikation zu Cöln, dem ich bei dieser Gelegenheit meinen besten Dank für die Sendung ausspreche.

Die wässrige Auflösung der beiden krystallisirten Producte zeigte einen scheinbaren Reinheitsquotienten von ungefähr 96. In derselben

¹⁾ Scheibler's »Neue Zeitschrift für die Rübenzucker-Industrie«, Bd. X, S. 143. Im Auszuge: Diese Berichte XVI, 984.

wurde so viel Strontiumhydroxyd in der Wärme gelöst, dass auf 1 Molekül des Zuckers nach dem Polarisations-Ergebniss 1 Molekül Strontiumoxyd vorhanden war; die Lösung wurde dann auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt, etwas Monostrontiumzucker zur Krystallisationsanregung eingerührt und das Ganze einige Stunden sich selbst überlassen, worauf es zu einem dicken Krystallbrei erstarrt war.¹⁾ Die Krystallausscheidung wurde hierauf von der Mutterlauge auf einem Absaugefilter mit Hilfe der Wasserluftpumpe getrennt und nur wenig gewaschen. Die erhaltene Mutterlauge, welche durch den abgetrennten Monostrontiumzucker ca. 75 pCt. Zucker weniger als die ursprüngliche Lösung, dafür aber alle Raffinose enthielt, wurde nun kochend mit einem Strontiumüberschuss nach Patent No. 15385 behandelt, dadurch der Rohrzucker und die Raffinose zusammen gefällt, heiss abgesaugt, mit 10 procentiger kochender Strontiumlösung ausgewaschen und so von Salzen und Nichtzucker befreit. Das Rohrzucker-Raffinose-saccharat wurde hierauf mit Kohlensäure zerlegt und dabei eine farblose reine Lösung erzielt, welche den scheinbaren Reinheitsquotienten von 103.3 zeigte.

Von jetzt ab wurde der Zucker-Raffinoselösung nur noch zweimal, in gleicher Weise wie vorhin gezeigt, Rohrzucker durch Monostrontiumsaccharatbildung entzogen und dadurch in dem immer kleiner werdenden Mutterlaugenquantum mehr und mehr Raffinose angehäuft.

Die scheinbaren Reinheitsquotienten der erhaltenen Restlaugen stiegen hierbei der Reihe nach auf 108.4 und 109.2. Die weitere Erzeugung von Monostrontiumsaccharat musste aber, bei diesem Punkte angekommen, aufgegeben werden, weil dasselbe zu schleimig wurde und sich nicht mehr durch Absaugung von der Mutterlauge trennen liess. Ueberhaupt bin ich auch aus demselben Grunde bei den ferneren Arbeiten (mit Syrup vom Steffen'schen Verfahren) nicht über Quotienten von 109—110 hinausgekommen.

Durch die vorbeschriebenen Operationen hatte ich schliesslich nach der Abscheidung des Strontiums mit Kohlensäure und Eindampfen ein gewisses kleines Quantum Syrup erzielt, welches relativ arm an Rohrzucker, dafür aber reich an Raffinose war. Diese beiden Zuckerarten wurden nun mit Hilfe von Alkohol getrennt. Käuflicher absoluter Alkohol erzeugt in dem Syrup eine milchige Trübung, welche anfangs noch in der Kälte beim Umschütteln, dann aber erst beim Erwärmen wieder verschwindet; man erwärmt daher auf dem Wasserbade und tröpfelt so lange Alkohol zu bis die entstehende Trübung eben nicht mehr verschwindet und lässt dann erkalten. Nach 10 bis

¹⁾ Es wurde hierbei überhaupt so verfahren, wie es des Näheren in meiner Patentschrift No. 22000 angegeben ist.

12 Stunden hat sich alsdann am Boden des Gefässes eine syrupöse Schicht abgelagert, welche reich an Raffinose und arm an Rohrzucker ist, während die überstehende alkoholische Lösung die Hauptmenge des Rohrzuckers und dafür nur wenig Raffinose enthält. Die ausgeschiedene syrupöse Schicht löst man in wenig Wasser und reinigt sie durch wiederholte Ausfällung mit Alkohol noch ein oder zweimal, um sie von gewöhnlichem Zucker möglichst zu befreien. Zuletzt löst man sie in sehr wenig Wasser und versetzt in der Kälte tropfenweise mit Alkohol unter Umschwenken so lange, als die entstehende Trübung eben noch verschwindet, verschliesst den Kolben, um Verdunstung zu verhindern und überlässt die Lösung sich selbst. Nach mehreren Tagen beginnt dann die Raffinose sich in feinen, meist zu kleinen Warzen oder Büscheln vereinigten Nadeln auszuschcheiden, welche sich nach und nach zu Krystallkrusten vermehren. Hat man einmal ein kleines Quantum solcher Krystalle, so kann man das raschere Auskrystallisiren der Raffinose-Syrupe sehr beschleunigen durch Anregung der Krystallisation durch Einwurf solcher Krystalle.

Die erhaltenen, zunächst noch etwas unreinen Krystallkrusten von Raffinose lassen sich durch Umkrystallisiren aus der alkoholischen Lösung leicht völlig reinigen.

Aus den oben erwähnten 8—9 kg Rohmaterial habe ich in der vorbeschriebenen Weise ein ganz ansehnliches Quantum Raffinose erhalten, welches ausreichen wird, um alle wesentlichen Eigenschaften und das Verhalten der Raffinose festzustellen, worüber ich in einem folgenden Aufsätze berichten werde. Nur eines möchte ich für jetzt noch bemerken: Es scheint mir nämlich nach dem oben Mitgetheilten nicht unwahrscheinlich, dass man auch durch Alkohol allein, freilich unter Aufwendung grosser Mengen, also ohne Zuhülfenahme von Strontianfällungen, Raffinose aus Zuckerlösungen ausscheiden kann, worüber ich weitere Versuche zu machen gedenke. In der That haben die Herren Reichardt und Bittmann, wie sie wörtlich anführen: »durch lange fortgesetzte fractionirte Weingeistfällungen in der unreinsten Fraction (einer Zuckerlösung) ein Product erhalten, in welchem die Summe des Pol. Zuckers + Wasser + Salze zu 110 angeschwollen war.«¹⁾ Es erscheint geradezu unbegreiflich, wesshalb die Genannten diese Beobachtung, durch welche sie unzweifelhaft auf die Raffinose geführt worden wären, nicht weiter studirt und verfolgt haben.

¹⁾ Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reichs 1882, S. 765.