

Schema II, annehmen. Aus einem Aethylamarin nach dem Schema I kann durch Addition von Aethyljodid nicht Aethylamarinäthyljodid entstehen, sondern es müsste die Verbindung erwartet werden, welche wir als jodwasserstoffsäures Diäthylamarin kennen.

Freiburg, 20. November 1885.

602. Edmund O. von Lippmann: Ueber die Quelle der in den Producten der Zuckerfabrikation enthaltenen Raffinose (Melitose).

(Eingegangen am 24. November.)

Tollens, der auf die von Loiseau entdeckte, aber kaum weiter beachtete Raffinose, gelegentlich seiner Untersuchung von Melasse des Strontianverfahrens, zuerst wieder aufmerksam gemacht hat, gibt schon in seiner ersten Abhandlung¹⁾ der Vermuthung Ausdruck, dass diese Substanz bereits in den Rüben vorhanden und an den bei der Rübenpolarisation auftretenden Störungen nicht unbetheiligt sei. Auch ich habe bereits vor mehreren Jahren²⁾, als die Isolirung dieses hochpolarisirenden Körpers noch nicht gelungen war, dararauf hingewiesen, dass derselbe schon in der Rübe enthalten sein müsse, weil ich Krystalle der bekannten Säulenform mit zugespitzten Endflächen auch in den Nachproducten solcher Fabriken fand, die gar keine Melasse entzuckern; gelegentlich eines Referates vor der Versammlung des Vereins für Rübenzuckerindustrie³⁾, habe ich gleichfalls angeführt, dass die Raffinose aus der Rübe selbst stamme, und dass deren Vorkommen je nach der Jahreszeit, dem Standort und vielleicht auch der Varietät der Rübe ein sehr verschiedenes sein könne. Scheibler vertritt ebenfalls diese Ansicht und hat sie, vom Standpunkte des Pflanzenphysiologen wie des praktischen Fabrikanten aus, mit höchst gewichtigen und beachtenswerthen Gründen unterstützt⁴⁾, während Loiseau, wie schon der Name »Raffinose« andeutet, an eine Entstehung dieser Substanz während des Processes der Raffination dachte, Leplay⁵⁾ dieselbe sogar als

1) Diese Berichte XVIII, 26.

2) Chemikerzeitung 1883, S. 1378.

3) Zeitschrift f. Zuckerindustrie 35, S. 589.

4) Diese Berichte XVIII, 1779.

5) Bulletin de l'association des chimistes 3, S. 106.

Zersetzungsproduct des optisch neutralen Zuckers hinstellt, und Pellet und Biard noch in ihrer jüngsten Arbeit¹⁾ diese Angaben als erst der Widerlegung bedürftig erklären und das Vorkommen der Raffinose als Restandtheil des Rübensaftes anerkennen müssen; immerhin war jedoch hierfür noch der striete Beweis zu liefern.

Im Laufe der gegenwärtigen Campagne ist nun vielfach die Beobachtung gemacht und in Versammlungen, sowie in den Fachzeitschriften zum Ausdrucke gebracht worden, dass die hohen Polarisationen der Rübensäfte mit der erzielten Zuckerausbeute nicht in Einklang stehen, und zwar wurden vielfach Differenzen in einer, seit Jahren nicht wahrgenommenen Höhe constatirt. Wenn nun auch nicht anzunehmen war, dass das Vorhandensein eines einzigen Körpers alle diese Erscheinungen verursache, so lag es doch nahe, zunächst auf die Suche nach demjenigen Stoffe auszugehen, dem dieselben am ehesten zuzuschreiben sein konnten, und ist es eigentlich zu verwundern, dass dies nicht schon vielfach geschehen ist, da einerseits die Eigenschaften der Raffinose die allgemeine Aufmerksamkeit der Fachkreise auf sich zogen, andererseits eine so einfache und vorzügliche Trennungsmethode zur Verfügung steht, wie sie Scheibler aus seinen Beobachtungen über die Praxis der Melassenentzuckerung mit Strontian, auf das geistreichste abgeleitet hat²⁾. In der That kann das Scheibler'sche Verfahren mit demselben Erfolge wie auf Melasen, auch auf Rübensäfte angewendet werden, mit dem einzigen Unterschiede, dass eine grössere Menge desselben in Arbeit genommen, und dessen relativ grösserem Zuckergehalte gemäss, die Abscheidung des Rohrzuckers als Monosaccharat öfter wiederholt werden muss, wodurch allerdings auch grössere Materialverluste entstehen, so dass an eine quantitative Gewinnung schon aus diesem Grunde gewiss nicht zu denken ist. Im Uebrigen gelang die Darstellung der krystallisirten Substanz aus Rübensäften der oben erwähnten abnorm hohen Polarisation und Reinheit ohne Schwierigkeit, nur die Krystallisation war eine ziemlich langsame, was wohl der Gegenwart von kleinen Resten gummiartiger Stoffe zuzuschreiben sein dürfte, — ohne dass dies jedoch direct bewiesen wäre.

Der reine Körper bildete schneeweisse Krystallmassen, die sich unter dem Vergrösserungsglase als aus zahllosen, länglichen, feinen Nadeln bestehend bewiesen; 0.4788 g ergaben bei 84° vorgetrocknet und dann auf 106° erwärmt, 0.0702 g Krystallwasser, entsprechend 14.64 pCt. der angewandten Substanz; beim raschen Erhitzen trat Schmelzung im Krystallwasser ein, während die wie oben vorgetrocknete Masse erst gegen 135° unter Gelbfärbung schmolz. In heissem Wasser waren die

¹⁾ Journ. des fabricants de sucre 1885, No. 33.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1409.

Krystalle leicht, in absolutem Alkohol sehr wenig, in Aether gar nicht löslich; die wässrige Lösung wirkte erst nach dem Kochen mit Säure reducirend. Das Drehungsvermögen wurde in einer wässrigen Lösung, die in 100 g 2.7616 Substanz enthielt, nach der Formel $\alpha_D = \frac{100 \alpha}{l \cdot p \cdot d}$ zu $+104.96^\circ$ gefunden; die invertirte Lösung, ebenso bestimmt, ergab $\alpha_D = +51.59^\circ$ bei 18°C . Alle diese Eigenschaften stimmen mit denen der reinen Raffinose (Melitose) derart überein, dass an der Identität gar nicht zu zweifeln, und daher das Vorkommen der Raffinose schon in der Rübe nunmehr als gesichert anzusehen ist. Herr Prof. Tollens hatte die besondere Güte, mir etwas reiner Raffinose zum Vergleiche zu übersenden, wofür ich ihm gerne auch an dieser Stelle meinen Dank abstatte; die Eigenschaften beider Präparate liessen keinerlei Unterschiede erkennen. Was die Zusammensetzung der Raffinose anbelangt, so habe ich schon gelegentlich meiner, mit denen von Herrn Prof. Tollens gleichzeitig ausgeführten und mit dessen Erlaubniss später publicirten Untersuchungen über den sogenannten »Pluszucker«¹⁾, eine Analyse angegeben, dergemäss 14.8 pCt. Krystallwasser, und in der wasserfreien Substanz 42.32 pCt. Kohlenstoff, 6.60 pCt. Wasserstoff und 51.08 pCt. Sauerstoff gefunden wurden. Es heisst daselbst weiter: »Die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ verlangt 42.12 pCt. Kohlenstoff, 6.42 pCt. Wasserstoff und 51.46 pCt. Sauerstoff; nimmt man für die wasserhaltigen Krystalle die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + 3\text{H}_2\text{O}$ an, so müsste der Wassergehalt 13.63 pCt betragen, während, wie erwähnt, 14,8 pCt gefunden wurden, man kann daher die Formel der Substanz, wonach dieselbe im wasserfreien Zustande mit dem Rohzucker isomer wäre, noch nicht als definitiv festgestellt betrachten.« In der That nimmt Scheibler die von Loiseau ursprünglich aufgestellte Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16} + 5\text{H}_2\text{O}$ für richtig an, während Kischbiet und Tollens²⁾ zu der noch complicirteren, aber sich allen Beobachtungen anpassenden $\text{C}_{36}\text{H}_{64}\text{O}_{32} + 10\text{H}_2\text{O}$ gelangen. Um auf dieses schwierige Thema näher einzugehen, lag mir jedoch kein genügendes Material vor.

Das Vorkommen der Raffinose in der Rübe ist geeignet, sowohl auf die Ursachen der abnorm hohen Polarisationen und Reinheitsquotienten ein helles Licht zu werfen, als auch die von Reichhardt und Biltmann, sowie später von Degener beobachteten Differenzen bei der optischen und chemischen Untersuchung der Rübensäfte zu erklären; der in Frankreich noch immer üblichen Zuckerbestimmung durch Inversion ganzer Rübenscheibchen ist jedenfalls nun der letzte

1) Deutsche Zuckerindustrie 1885, No. 8.

2) Diese Berichte XVIII. 2611.

Boden entzogen, es verliert aber auch, wie Scheibler dies schon hervorgehoben, die Polarisation ihre Zuverlässigkeit als alleinige Richtschnur für den Samenzüchter. Um jedoch den Grad der Fehler kennen zu lernen, welche hierbei in Folge der Anwesenheit von Raffinose begangen werden, wird es zunächst erforderlich sein, quantitative Trennungsmethoden auszubilden, denn es ist keineswegs gelungen, soviel Raffinose aus Melassen etc. abzuscheiden, dass deren Menge der Polarisationsdifferenz, wie sie z. B. schon die optische Inversionsmethode ergibt, entspricht, oder etwa in der Rübenzuckerfabrikation das Minus an Zuckerausbeute, resp. die anscheinend grossen unbestimmten Verluste ausgleicht. Scheibler z. B. erhielt aus 8 kg Restmelasse des Ausscheidungsverfahrens 45 g Raffinose, oder aus 10 kg 56 g; 10 kg Restmelasse entsprechen ca. 100 kg Rohmelasse und diese ca. 3300 kg Rüben, in denen 56 g ursprünglich enthalten waren; es kommen demnach auf 100 kg Rüben 1.7 g Raffinose, und bei einem mittleren Zuckergehalte von z. B. 14 pCt. auf 100 kg Zucker nur 12.15 g oder 0.012 pCt. Auch den von mir weiter oben beschriebenen Versuchen zu Folge, die mit besonders hochpolarisirenden Rüben angestellt wurden, kämen auf 100 kg Rüben, der erzielten Raffinose-Menge gemäss, nur ca 5 g; es scheint also, dass bisher immerhin nur ein geringer Theil des Raffinose-Gehaltes krystallisirt abgeschieden werden kann.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass zu den Erscheinungen, die nach Scheibler auf das Vorhandensein invertirter Raffinose in den Säften solcher Rüben deuten, welche beim langen Liegen in den Mieten sich zu zersetzen beginnen, auch die schon vor vielen Jahren von Reimann gemachte Beobachtung gehört, dass der hierbei entstehende, sogenannte »Schleimzucker« nicht links- sondern rechtsdrehend sei; ich kann diese Thatsache nur bestätigen und glaube nicht, dass Degener's Annahme, diese Rechtsdrehung rühre von Maltose her, der Wirklichkeit entspricht, umso mehr als meines Wissens das Vorkommen von Maltose im Rübensaft bisher überhaupt noch nicht nachgewiesen worden ist.

Rositz, in Sachsen-Altenburg. Rositzer Zuckerraffinerie.
