

wendung gebracht, worauf ich in meiner neuen Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie Bd. XVII, S. 169 geantwortet habe, so dass ich hier der Kürze halber auf diese Antwort verweisen kann.

Indem ich hiermit meine Entgegnung an Herrn Heyer schliesse, wiederhole ich ausdrücklich:

- 1) dass weder ich noch Herr Prof. Finkener durch die veröffentlichten Versuche bezweckt haben, die Existenz oder Nichtexistenz eines Dihydrats des Strontiums zu beweisen;
- 2) dass die Versuche des Herrn Finkener sowohl als die meinigen nur dazu dienen sollten den Nachweis zu führen, dass die von Herrn Dr. Degener in seinem Gutachten beschriebene Methode A. der Wasserbestimmung — und nur diese, keine andere —, sowohl für das Monohydrat, als für alle übrigen Hydrate des Strontiums ohne Ausnahme wissenschaftlich unzulässig ist. Dass irgend eine andere Methode der Wasserbestimmung gefunden werden würde, welche analytisch zulässig ist, habe ich niemals bezweifelt, und wenn Herr Heyer jetzt als eine solche die Methode B. bezeichnet, so freue ich mich durch meinen Aufsatz die Anregung zur Auffindung einer solchen gegeben zu haben. Im Uebrigen darf ich hierbei nicht unerwähnt lassen, dass auch die Methode B. zur Abscheidung des Wassers aus den Monohydraten der alkalischen Erden und dem einfach gewässerten Baryummonohydrat $Ba(OH)_2 + 1aq$ unbrauchbar ist, wie aus meinen Versuchen (S. 1981 ad II) hervorgeht, dass mithin die Methode nur einen beschränkten Werth hat, insofern man gewöhnlich bei analytischen Arbeiten im Voraus nicht weiss, ob man es mit Monohydraten oder stärker gewässerten Producten zu thun hat.

597. C. Scheibler: Beitrag zur Kenntniss der Melitriose (Raffinose), deren Nachweis und quantitative Bestimmung neben Rohrzucker.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 8. November vom Verfasser.)

Wie ich bereits in einer früheren Mittheilung¹⁾ bemerkte, war ich der Erste, der auf das Vorkommen der Raffinose in den Rübenzuckern direct aufmerksam machte, indem ich vor 16 Jahren zeigte²⁾, dass

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1409.

²⁾ Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reichs 1870. 352.

Rübenzucker vorkommen. die bei ihrer vollständigen Analyse procentische Zahlen liefern, deren Summe über 100 hinausgeht und dass die concentrirte Lösung dieser Zucker mit starkem Alkohol eine Fällung hervorbringt, wie sie unter gleichen Umständen bei dem Rohrzucker nicht entsteht. Heute wissen wir, dass wir mittelst dieser Fällung mit Alkohol die Melitriose aus Rübenrohrzuckerproducten abscheiden und für sich rein darstellen können¹⁾. Vor 16 Jahren konnte ich diese Reaction leider nicht weiter verfolgen, da ich damals nur über eine kleine Zuckerprobe verfügte und es mir nicht gelang in den Besitz grösserer Mengen dieses von Magdeburg aus nach England verfrachteten Zuckers (wahrscheinlich Osmose-Zucker) zu kommen. Ich sprach damals die Vermuthung aus, dass die höhere Drehung und die Fällbarkeit durch Alkohol, welche diese Zucker zeigen, durch Dextrin bedingt sein könnte; wäre ich aber in der Lage gewesen grössere Mengen des fällbaren Körpers für sich darstellen und weiter reinigen zu können, so würde unsere nähere Kenntniss von dem Vorkommen der Melitriose in den Rübenzuckern unzweifelhaft schon vom Jahre 1870 datiren.

Der im Jahre 1876 von Loiseau in den Rübenmelassen entdeckten Raffinose wurde von diesem Forscher die richtige Formel $C_{15}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ beigelegt²⁾. Im Jahre 1883 entdeckte nun Böhm in den Baumwollsamensamen eine Zuckerart, welche er Gossypose nannte³⁾ und von welcher bald darauf Ritthausen nachwies, dass sie mit der von Johnston und von Berthelot aus der Eucalyptus-Manna dargestellten Melitose identisch und wie diese nach der Formel $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$ zusammengesetzt sei⁴⁾. Im Jahre 1885 zeigte dann Tollens, dass man es in der Raffinose Loiseau's und der Melitose Ritthausen's mit einer und derselben Zuckerart zu thun habe⁵⁾: er entschied sich aber auf Grund seiner Analysen und besonders wegen einer nach der Formel $C_{12}H_{21}N_8O_{11}$ zusammengesetzten Natriumverbindung zunächst für die ältere Formel der Melitose $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$ ⁶⁾.

Zu gleicher Zeit mit Tollens arbeitete auch ich über den Zucker aus Baumwollsamensamen und lehrte ein Verfahren kennen, um den gleichen Zucker aus Rübenmelassen und Rübenzuckerproducten zu gewinnen⁶⁾, nach welchem Verfahren es dann auch von Lippmann gelang diesen

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1411.

²⁾ Compt. rend. Bd. 82, 1058. Diese Berichte IX, 732.

³⁾ Journal für prakt. Chem. N. F. Bd. 30, 37.

⁴⁾ Journal für prakt. Chem. N. F. Bd. 29, 351.

⁵⁾ Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reichs 1885, 592.

⁶⁾ Diese Berichte XVIII, 1411.

Zucker als Bestandtheil der Rüben selbst nachzuweisen¹⁾, welches Vorkommen ich als ein höchst wahrscheinliches bezeichnet hatte. Aus meinen Arbeiten, insbesondere aus den Bestimmungen des Krystallwassergehalts, ging jedoch als unzweifelhaft hervor, dass dem hier in Rede stehenden Zucker die Formel $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ beigelegt werden müsse, woraus dann weiter von selbst folgt, dass auch die Melitose von Johnston und von Berthelot diese Formel erhalten muss.

Wegen der nunmehr nachgewiesenen Identität der Zucker aus Baumwollsamem, aus Rüben und Rübenzuckern und aus der Eucalyptus-Manna scheint es nun geboten die Bezeichnungen Gossypose, Raffinose und den barbarischen Namen Pluszucker aufzugeben und dafür die ältere Bezeichnung Melitose zwar beizubehalten, dieselbe aber, nach dem von mir vorgeschlagenen Nomenklatur-Princip²⁾ in Melitriose zu verändern, welchen Namen ich hier und in der Folge ausschliesslich benutzen werde³⁾.

Dass die krystallisirte Melitriose 15.15 pCt. Krystallwasser enthält, wie die Formel $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ verlangt, besitzt, und nicht 13.64 pCt., wie die Formel $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$ fordert, dafür sind seit meiner letzten Publication weitere Beweise in meinem Laboratorium erbracht worden. Man kann diese Wasserbestimmungen in 2 bis 3 Stunden ausführen, wenn man die krystallisirte Melitriose im luftverdünnten Raume trocknet. Zu dem Ende bringt man sie in eine Liebig'sche Trockenröhre, die man in ein Wasserbad einsenkt, welches zunächst nur auf 70 bis 80° C. erhitzt ist. Man setzt alsdann die Trockenröhre einerseits mit einer Wasserstrahl-Luftpumpe in Verbindung, während man andererseits kleine Luftmengen, welche innerhalb einer mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Waschflasche aus einer capillaren Spitze austreten, über die erhitzte Substanz leitet. Wenn man solcherweise eine Stunde lang bei 70 bis 80° C. getrocknet hat, so ist so viel Wasser aus der Substanz entfernt, dass diese nun bei steigender Temperatur nicht mehr schmilzt, worauf man nunmehr das

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3087.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 646.

³⁾ In der neuen zweiten Auflage des Handbuchs der organischen Chemie von Beilstein ist S. 855 der Melitriose bereits die richtige Formel zuertheilt; leider hat der Verfasser jedoch die Bezeichnung »Raffinose« für diesen Zucker gewählt, indem er diese in fettem Druck voranstellt. Ich kann diese Wahl um so weniger glücklich finden, als der Name Raffinose von der Voraussetzung ausgeht, als bilde dieser Zucker sich während der Raffination der Rübenzucker, was durchaus nicht der Fall ist. Er findet sich bereits fertig gebildet in den Rüben und tritt beim Raffiniren anderer Zucker, z. B. des Colonialzuckers, so viel wir wissen, nicht auf.

übrige Wasser leicht durch Erhöhung der Temperatur des Wasserbades auf 100° C. völlig austreiben kann. In dieser Art durchgeführte Krystallwasserbestimmungen ergaben genau die der Formel $C_{15}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ entsprechenden Wassermengen. In 4 Fällen wurden gefunden:

- a) in 2.7949 g Substanz 0.4214 g $H_2O = 15.08$ pCt.
- b) in 1.0248 g Substanz 0.1566 g $H_2O = 15.26$ pCt.
- c) in 3.2768 g Substanz 0.4964 g $H_2O = 15.15$ pCt.
- d) in 5.5586 g Substanz 0.8464 g $H_2O = 15.23$ pCt.

Die durch Trocknen entwässerte Melitriose schmilzt bei 118 bis 119° C. Sie ist sehr hygroskopisch und nimmt beim Verweilen in feuchter Luft das verlorene Wasser allmählig und wie es scheint fast vollständig wieder auf. So hatte z. B. eine Probe nach 4 Tagen bereits wieder 13.34 pCt. Wasser aufgenommen.

Die Melitriose findet sich in nicht unerheblichen Mengen in den Producten der Rübensaftverarbeitung. Da sie aber in Wasser weit löslicher als der gewöhnliche Rohrzucker ist, so findet sie sich vorwiegend in der letzten Mutterlauge der Rübenverarbeitung, in der Melasse. Daher sind es die nach den verschiedenen Melasseentzuckerungsmethoden (Osmose, Elution, Fällungsverfahren, Bistrontiumverfahren, Steffen'sches Ausscheidungsverfahren) gewonnenen Zucker, welchen mehr oder weniger Melitriose innewohnt. Die Melitriose scheint mit dem Rohrzucker bestimmte Verbindungen in verschiedenen Verhältnissen einzugehen, in Folge dessen die melitriosehaltigen Rübenzucker einen eigenthümlichen Krystallhabitus zeigen, der sie leicht als solche verräth und der dem Fabrikanten höchst unerwünscht ist, weil derartige Zucker am Markte nur sehr ungerne gekauft und mit 1 bis 2 Mark pro Centner niedriger bezahlt werden. Und dies mit Recht, denn die nach Polarisation gekauften Zucker haben, weil die Melitriose weit stärker als der Rohrzucker dreht, nicht allein keinen der Polarisation entsprechenden Zuckergehalt, sondern sie liefern bei der Raffination auch eine weit geringere Ausbeute an weisser Waare, weil die leichtlösliche Melitriose in die Raffinerieryupe wandert.

Nur die Producte der Melassenverarbeitung nach dem Monstrontiumverfahren (D. R. P. No. 22000)¹⁾ sind völlig frei von Melitriose: sie bestehen nur aus reinem Rohrzucker, weil die Melitriose bei gewöhnlichlicher Temperatur mit Strontium keine un- oder schwerlösliche Verbindung eingeht.

Seitdem man die Thatsache kennt, dass die nach den oben genannten Verfahrungsweisen aus Melasse gewonnenen Zucker mehr oder

¹⁾ Man sehe »Neue Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie« Bd. X, S. 143 Bd. VIX, S. 1 und 13.

weniger mit Melitriose verunreinigt sind, ist das Verlangen laut geworden, eine analytische Methode kennen zu lernen, um die Melitriose neben Rohrzucker zu bestimmen. In den letzten Monaten sind nun in meinem Laboratorium Untersuchungen im Gange, welche nicht allein zu einer solchen Methode geführt haben, sondern welche auch einen Weg zeigten zur bequemen Gewinnung¹⁾ grösserer Mengen von Melitriose aus den Producten der Rüben. Ich habe nämlich in dem absoluten Methylalkohol ein Lösungsmittel kennen lernen, welches Melitriose ziemlich leicht, dagegen Rohrzucker fast gar nicht löst.²⁾ Nach approximativen Versuchen lösen 100 ccm käuflichen, absoluten Methylalkohols bei gewöhnlicher Temperatur $9\frac{1}{2}$ g Melitriose, während dieselbe Menge dieses Lösungsmittels nur etwa 0.4 g Rohrzucker löst. Die hierbei angewandte Melitriose war vorher entwässert.

Anfangs September d. J. erhielt ich aus einer Fabrik, welche nach dem Steffens'schen Ausscheidungsverfahren direct Melasse verarbeitet, grössere Mengen von I und II Product, sowie Ablaufsyrop von letzterem. Aus den krystallisirten Producten habe ich, nachdem sie völlig ausgetrocknet waren, mit käuflichem, absolutem Methylalkohol beträchtliche Mengen Melitriose extrahiren und letztere für sich gewinnen können. Mit ein paar Litern Holzgeist kann man grosse Quantitäten von Melitriose abscheiden, indem man denselben durch Abdestilliren aus der gewonnenen Lösung und dem restirenden gewaschenen Zucker immer wieder gewinnt und auf frische Portionen des getrockneten Zuckers von neuem einwirken lässt. Die syrupösen Rückstände, welche bei der Destillation der gewonnenen Lösung hinterbleiben, löst man in wenig Wasser und gewinnt daraus durch Behandeln mit gewöhnlichem Aethylalkohol in der bereits früher (a. a. O.) beschriebenen Weise Melitriose in schönen Krystallen.

Die Differenz der Löslichkeit der Melitriose und der Saccharodiose in Methylalkohol lässt sich aber auch zu einem Verfahren der analytischen Bestimmung beider Zuckerarten neben einander benutzen. Mit der Ausbildung eines solchen Verfahrens bin ich zur Zeit beschäftigt und indem ich mir die Publikation meiner näheren Arbeiten in dieser Richtung vorbehalte, will ich für jetzt nur diejenige Arbeitsweise kurz andeuten, welche unter den verschiedenen hier möglichen Methoden als die einfachste erscheint. Diese Arbeitsweise besteht kurz ausgedrückt darin, dass man absoluten, oder nahezu absoluten Methylalkohol durch längere Berührung mit reinem Rohr-

¹⁾ Weit bequemer als das früher von mir in Diesen Berichten XVIII, 1411. beschriebene Verfahren.

²⁾ Es wurden auch andere Lösungsmittel, wie: Aether, Benzol, Chloroform, Amylalkohol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff etc. benutzt, jedoch mit negativem Erfolg.

zucker bei gewöhnlicher Temperatur mit diesem Zucker vollkommen sättigt, die Rechtsdrehung der erhaltenen Lösung feststellt und dann den zu untersuchenden melitriosehaltenden Zucker mit einer abgemessenen Menge dieser Lösung behandelt, die Lösung nach längerer Zeit der Berührung mit letzterem und nach öfterem Schütteln, ebenfalls bei derselben Zimmertemperatur, abfiltrirt und abermals deren Rechtsdrehung durch Polarisation feststellt. Die Differenz beider Drehungen dieser Lösung vor und nach der Behandlung des zu untersuchenden Zuckers ist dann ein Maass für die Menge der vorhandenen Melitriose. Nothwendig ist hierbei nur, dass man die melitriosehaltigen Zuckerproben vor ihrer Auslaugung völlig austrocknet, um alles Wasser zu entfernen, welches den Methylalkohol verdünnen und die Lösungsfähigkeit desselben für gewöhnlichen Rohrzucker vergrössern würde.

Der als Lösungsmittel benutzte, mit Zucker gesättigte Methylalkohol wird am besten in einer grösseren, zu vielen Versuchen ausreichenden Quantität vorrätzig gehalten; in die Lösung hängt man zweckmässig mittelst Bindfaden einige Candiskristalle so hinein, dass diese an der Oberfläche schweben. Hierdurch wird erzielt, dass der Methylalkohol auch bei Temperaturschwankungen mit Zucker gesättigt bleibt. Im Uebrigen empfiehlt es sich in der Praxis bei den täglichen Melitriosebestimmungen vorher jedesmal die anzuwendende Reactionsflüssigkeit für sich zu polarisiren, um so gleichsam den Tagestiter derselben festzustellen.

Um das Gesagte an einem Beispiel zu erläutern, sei angenommen, dass der zuckergesättigte Methylalkohol für sich am Polarimeter Soleil-Scheibler + 1.7 im 200 mm Rohr drehe. Man habe nun ferner 50 g (oder eine beliebige andere Menge) des zu untersuchenden Zuckers in einem geräumigen Glaskolben im luftverdünnten Raum, wie oben angegeben, völlig ausgetrocknet¹⁾. Nach beendigter Trocknung und völligem Erkalten bringt man nun 100 ccm Normalmethylalkohollösung in den Kolben, verschliesst denselben und lässt die Lösung unter häufigem Umschütteln längere Zeit einwirken. Gesetzt dieselbe zeige nunmehr eine Drehung von + 17.5⁰ im 200 mm Rohr, so würde die durch Aufnahme von Melitriose bewirkte Mehrdrehung $17.5 - 1.7 = 15.8^0$ sein und da, unter der Annahme von $[\alpha]_D = +104$ für Melitriose 1⁰ Soleil-Scheibler = 0.1662 g Melitriose ist, so würden $15.8 \times 0.1662 = 2.626$ g Melitriose in obigem 50 g des untersuchten Zuckers, oder 5.25 pCt. Melitriose vorhanden gewesen sein.

Ich habe dieses Beispiel hier nur gewählt, um das Princip einer der vielen möglichen Methoden der Untersuchung und zwar diejenige,

¹⁾ Man kann in der Praxis hiermit gleichzeitig eine quantitative Wasserbestimmung verbinden.

welche mir als die einfachste erscheint, vorläufig anzudeuten. Ich bin mir sehr wohl bewusst, dass zu einer genaueren Aus- und Durchbildung der Methode für die Praxis noch zahlreiche grundlegende Arbeiten durchzuführen sind. So z. B. ist der Einfluss der Volumvergrößerung, welche die in Anwendung kommende Methylalkohol-Normallösung (hier 100 ccm) durch die Aufnahme von Melitriose erfährt, in Rechnung zu setzen; es ist ferner festzustellen, ob die spezifische Drehung der wasserfreien Melitriose in Methylalkohol nicht eine andere ist, als die der wasserhaltigen, welchen Einfluss invertzuckerhaltige Zuckerproben ausüben, ob die Drehung eines Gemisches von Rohrzucker und Melitriose in Methylalkohol gleich der Summe der einzelnen Drehungen beider Körper ist und dergleichen mehr. Kurz es sind zahlreiche zeitraubende Arbeiten auszuführen, vielleicht auch Correctionstabellen zu entwerfen, um zu einer allgemein anwendbaren und praktisch verwertbaren Methode zu gelangen, über die ich aber trotzdem hoffe bald ausführlich berichten zu können, da ich die Arbeiten ohne Unterbrechung fortzusetzen gedenke.

598. W. Müller-Erzbach: Die Constitution wasserhaltiger Salze nach ihrer Dampfspannung bei gewöhnlicher Temperatur (Nitrate und Hydroxyde).

(Eingegangen am 4. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die nachstehend kurz mitgetheilten Resultate sind nach der mehrfach beschriebenen Methode¹⁾ durch Vergleichung der aus gleichen Gefässen in trocken gehaltene Luft verunstendenden Mengen von gebundenem und unverbundenem Wasser gefunden. Nach diesen Beobachtungen habe ich der besseren Anschaulichkeit wegen, wie in den bezüglichen früheren Mittheilungen Constitutionsformeln aufgestellt, welche sich auf die in bestimmten Stadien der Zerlegung plötzlich eintretenden Spannungsabnahmen gründen. Es ist dabei stets vorausgesetzt, dass die wasserärmere Verbindung in der wasserreicheren für sich abgesondert vorhanden ist, also ein selbstständiges Molekül bildet. Wäre das nicht der Fall und eine grössere oder die gesammte Menge des gebundenen Wassers gleichartig der wasserfreien Componente gegenübergestellt, so wäre es zunächst unerklärlich, weshalb fast überall

¹⁾ Wiedemann's Annalen 23, 607.