universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Theoretische, praktische und analytische Chemie, in Anwendung auf Künste und Gewerbe

Die Zuckerfabrikation - theoretisch und praktisch dargestellt

Muspratt, Sheridan

Braunschweig, 1862

Eigenschaften, Verbindungen und Zersetzungen der Zuckerarten

urn:nbn:at:at-ubi:2-3796

In ähnlicher Weise wie aus der Stärke kann das Dextrin, vielleicht auch das Lichenin, in Zucker übergehen. Das einen Bestandtheil der Leber bildende Glycogen liefert unter diesen Umständen und unter zersetzenden Einflüssen im Thierkörper einen, mit dem aus Stärke entstehenden vollständig identischen Rechts-Traubenzucker. Es scheint die Substanz zu sein, von welcher sich die im Körper der Thiere verbreiteten kleinen Mengen von Traubenzucker ableiten.

Wenn man Holzfaser (Cellulose) mit concentrirter Schwefelsäure übergießt, hierauf Wasser hinzufügt und kocht, so wird, nachdem vorher ähnliche Zwischenproducte wie bei der Umwandlung des Stärkemehls aufgetreten sind, zuletzt ein Zucker gebildet, dessen Identität mit dem Rechts-Traubenzucker jedoch noch nicht endgültig festgestellt ist.

Aus Inulin entsteht unter gleichen Verhältnissen Links-Fruchtzucker, welcher auf diesem Wege frei von Rechts-Traubenzucker erhalten wird.

Die in der Natur vorkommenden Körper, welche bei ihrer Spaltung Zucker und einen andern Körper liefern, hat man als Glucoside bezeichnet. Derartige Stoffe finden sich allgemein verbreitet in den Pflanzen und werden, wenngleich seltener, auch im Thierkörper angetroffen. Der erste Repräsentant dieser Gruppe ist das von Liebig und Wöhler untersuchte Amygdalin der bitteren Mandeln. Wird dasselbe mit einem eiweißartigen Stoff der Mandeln, dem Emulsin (oder mit verdünnten Säuren) in wässeriger Auflösung zusammengebracht, so zerfällt es nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{40}H_{27}NO_{22}}_{\text{Amygdalin.}} + \underbrace{4HO}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{2C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Rechts-Traubenzucker.}} + \underbrace{2C_2NH}_{\text{Blausäure.}} + \underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Bittermandelöl.}}.$$

Andere hierher gehörende Stoffe, bei denen jedoch nicht immer mit Sicherheit entschieden ist, ob sie Rechts-Traubenzucker oder einen verwandten Zucker liefern, sind beispielsweise die folgenden:

Myronsäure, ein im schwarzen Senf sich findender Stoff, der unter dem Einfluß des stickstoffhaltigen Myrosins (gleichfalls im Senf vorkommend) in flüchtiges Senföl, Zucker und schwefelhaltige Verbindungen zerfällt.

Galläpfelgerbstoff oder Tannin, der durch Kochen mit verdünnten Säuren in Gallussäure und Rechts-Traubenzucker zerlegt wird:

$$\underbrace{C_{54}H_{22}O_{34}}_{\text{Tannin.}} + \underbrace{8HO}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{3C_{14}H_6O_{10}}_{\text{Gallussäure.}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Rechts-Traubenzucker.}}.$$

Salicin, ein aus der Weidenrinde darstellbarer krystallisirter Bitterstoff, zerfällt bei der Berührung mit Emulsin in Saligenin und Traubenzucker:

$$\underbrace{C_{26}H_{18}O_{14}}_{\text{Salicin.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Saligenin.}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Traubenzucker.}}.$$

Convolvulin, der Hauptbestandtheil der knolligen Jalappenwurzel, Convolvulus Schiedeanus, zerfällt durch concentrirte Schwefelsäure oder weingeistige Salzsäure in Convolvulinol und Zucker:

$$\underbrace{C_{62}H_{52}O_{32}}_{\text{Convolvulin.}} + \underbrace{5HO}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{C_{26}H_{25}O_7}_{\text{Convolvulinol.}} + \underbrace{3C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Traubenzucker.}}.$$

Zu derselben Classe von Verbindungen gehören das Harz der stengeligen Jalappenwurzel, Convolvulus orizabensis, und das Scammoniumharz. Diese drei Harze unterscheiden sich von den meisten übrigen Harzen durch ihren beträchtlichen Sauerstoffgehalt, was darauf hindeutet, daß die übrigen nicht zu den Glucosiden gerechnet werden dürfen.

Rubian, ein farbloser in der Krappwurzel sich findender Stoff. Er spaltet sich beim Kochen mit verdünnten Säuren, mit wässerigen Alkalien, oder in Berührung mit Wasser und einem stickstoffhaltigen Ferment des Krapps in Zucker und verschiedene andere Producte, unter denen sich die Farbstoffe des Krapps, wie z. B. das Alizarin finden.

Solanin, ein narkotisch wirkender, stickstoffhaltiger Bestandtheil der Kartoffelkeime, zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in das Alkaloïd Solanidin und Traubenzucker:

$$\underbrace{C_{86}H_{70}NO_{32}}_{\text{Solanin.}} + \underbrace{6HO}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{C_{50}H_{40}NO_2}_{\text{Solanidin.}} + \underbrace{3C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Traubenzucker.}}.$$

Auch Glucoside, welche zwei verschiedene Zuckerarten einschließen, finden sich in der Natur; so zerlegt sich das in der Wurzelrinde der Aepfel- und Pflaumenbäume vorkommende Phlorrhizin beim Kochen mit verdünnten Säuren in Phloretin und Traubenzucker:

$$\underbrace{C_{42}H_{24}O_{20}}_{\text{Phlorrhizin.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{C_{30}H_{14}O_{10}}_{\text{Phloretin.}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Traubenzucker.}}.$$

Wird Phloretin mit concentrirter Kalilauge gekocht, so zerfällt es weiter in Phloretinsäure und Phloroglucin, welches letztere nur bei derartigen Spaltungen auftritt:

$$\underbrace{C_{30}H_{14}O_{10}}_{\text{Phloretin.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{C_{18}H_{10}O_6}_{\text{Phloretinsäure.}} + \underbrace{C_{12}H_6O_6}_{\text{Phloroglucin.}}.$$

Darstellung. Ueber die fabrikmäßige Darstellung des Traubenzuckers haben wir im Hauptwerk berichtet (Bd. III. S. 1534). Die Darstellung des Rohrzuckers siehe unten.

Milchzucker. Wird Milch zur Darstellung des Käses mit Lab in Berührung gehalten, so gerinnt sie unter Abscheidung von Quark, geronnenem Kässtoff. Die von diesem getrennte Flüssigkeit, die Molken werden zur Honigdicke verdunstet und an einen kühlen Ort gestellt. Der Milchzucker scheidet sich in harten Krystallen ab, die sich namentlich an Fäden oder Stöcken, die man zu diesem Zweck hineingehängt hat, ansetzen.

Mannit wird ebenfalls fabrikmäßig in Italien aus der Manna gewonnen. Zu diesem Behufe löst man Manna in der kleinsten Menge siedenden Wassers, filtrirt und läßt erkalten, worauf der Mannit anschießt, der durch Auspressen und Umkrystallisiren gereinigt wird.

Eigenschaften, Verbindungen und Zersetzungen der Zuckerarten. In Wasser lösen sich alle bisher betrachteten Zuckerarten in reichlicher Menge. Die concentrirte Lösung des Traubenzuckers zeigt nicht das Fadenziehen und Federn des Rohrzuckers. Auch in Alkohol sind die Zuckerarten löslich, jedoch nimmt die-

ser weniger davon auf. Traubenzucker scheidet sich aus wässeriger Lösung mit 2 Aeq. Krystallwasser ab. Unter nicht bekannt gewordenen Umständen erhielt Anthon einen hart krystallisirten Traubenzucker, der nur halb so viel Krystallwasser enthält. Aus starkem Alkohol wird Traubenzucker wasserfrei erhalten. Aeußerlich sind diese drei Krystallisationen kaum zu unterscheiden.

Den procentischen Gehalt einer Zuckerlösung kann man unmittelbar aus ihrem spezifischen Gewicht oder aus Aräometerangaben ableiten. Die dazu erforderlichen Tabellen finden sich unten in dem Artikel Saccharimetrie.

Kocht man Rohrzucker mit verdünnten Säuren, so verliert die Lösung, wie bereits oben erwähnt, ihr Polarisationsvermögen nach rechts und erlangt ein solches nach links. Bei längerem Kochen nimmt auch dieses ab, die Lösung färbt sich, verliert ihren süßen Geschmack und enthält endlich braune oder schwarze humusartige Stoffe. Bei einigen von diesen letzteren kann man nachweisen, daß sie durch Austritt der Elemente des Wassers aus Zucker gebildet sind. — So lange die Lösung noch nicht ihr höchstes Rotationsvermögen nach links erreicht hat, findet man in derselben noch unveränderten Rohrzucker. Verdampft man, nachdem dieser völlig verschwunden ist, nach Entfernung der Säure zur Trockne, so bleibt ein farbloser, durchsichtiger Syrup, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{12}H_{12}O_{12}$ entspricht. Man hat diesen Syrup lange Zeit für eine besondere Zuckerart angesehen und als veränderten Rohrzucker (Sucre interverti) bezeichnet. Später beobachtete man, daß beim Stehen dieses Syrups sich Krystalle bilden, und erkannte dieselben als Rechts-Traubenzucker. Aber die Erscheinung, daß der ursprüngliche Syrup eine Links-Rotation besitzt, die Krystalle dagegen eine Rechtsrotation, wußte man, in dem Glauben befangen, daß dieser Syrup ein besonderer Zucker sei, nicht richtig zu deuten und glaubte darin eine Molecularveränderung sehen zu müssen, zumal da das Auskrystallisiren nur äußerst langsam erfolgt. Daher die Angabe, die man noch jetzt in vielen Lehrbüchern verbreitet findet, daß sich modificirter Rohrzucker (Fruchtzucker) beim Stehen in Rechts-Traubenzucker verwandele. Indeß kann man gegenwärtig als bewiesen ansehen, daß der sogenannte modificirte Rohrzucker jenen Rechts-Traubenzucker fertig gebildet enthält. Und zwar aus folgenden Gründen:

1) Der modificirte Rohrzucker besitzt ein Molecularrotationsvermögen von:

$[\alpha]j = 24°{,}2$ links bei 14° C. für die Formel $C_{12}H_{12}O_{12}$.

Dieses ist demnach durchaus gleich demjenigen Rotationsvermögen, welches ein Gemenge von Links-Fruchtzucker ($[\alpha]j = 106°$ links) und Rechts-Traubenzucker ($[\alpha]j = 57°{,}6$ rechts) nach gleichen Aequivalenten zeigen muß. Auch ein solches künstlich dargestelltes Gemenge scheidet nur äußerst langsam Rechts-Traubenzucker ab, aber daß dieses auch im Invertzucker ohne Molecularveränderung vor sich geht, erhellt daraus, daß der zurückbleibende Syrup ein um so stärkeres Rotationsvermögen nach links erlangt. Nach völliger Abscheidung des Rechts-Traubenzuckers würde das Rotationsvermögen des zurückbleibenden Syrups völlig mit dem des Links-Fruchtzuckers übereinkommen, mit welchem er auch in der That identisch ist.

2) Gewisse Insecten fressen aus einem solchen halb erstarrten Syrup besonders den Links-Fruchtzucker aus und lassen den Rechts-Traubenzucker übrig.

3) Der Links-Fruchtzucker bildet mit Kalk eine feste, der Rechts-Traubenzucker eine flüssige Verbindung. Behandelt man nun obigen Invertzuckersyrup mit Kalk, trennt den erstarrten Theil von der Mutterlauge, so läßt sich aus ersterem Links-Fruchtzucker in völliger Reinheit darstellen. Ein weiterer Beweis für die gemengte Natur dieses Syrups ergiebt sich aus seinem unten anzuführenden Verhalten bei der Gährung.

Mischungen, welche Links-Fruchtzucker mit mehr oder weniger Rechts-Traubenzucker gemengt enthalten, wie solche übrig bleiben, wenn aus dem Honig, dem Zuckersaft der süßen Früchte, gewissen Melassearten ein Theil des Rechts-Traubenzuckers auskrystallisirt war, hat man als Honigzucker, Schleimzucker, Syrupszucker ꝛc. bezeichnet.

Die beschriebene Inversion des Rohrzuckers erfolgt auch noch unter anderen Umständen. Namentlich bei langem Kochen mit Wasser, in Berührung mit Hefe oder in Berührung mit stickstoffhaltigen Stoffen, die sich in den Kernen der Früchte finden. Ueberhaupt scheinen die meisten zersetzenden Einflüsse, ehe sie weitere Producte bilden, zuerst diese Inversion zu bewirken.

Traubenzucker und Fruchtzucker werden für sich durch Kochen mit verdünnten Säuren weit langsamer verändert. Sie können dabei selbstverständlich keine Inversion erleiden. Bei fortgesetztem Kochen liefern sie dieselben humusartigen Producte wie Rohrzucker. Der Rechts-Traubenzucker löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung, indem sich eine gepaarte Säure bildet. Rohrzucker schwärzt sich damit und verkohlt. Dieses Verhalten hat man zur Unterscheidung der beiden Zuckerarten benutzt. Ebenso wie der Rechts-Traubenzucker verhält sich der Mannit gegen concentrirte Schwefelsäure.

Eine von der vorhergehenden verschiedene Wirkung äußert die Salpetersäure auf die Zuckerarten. Trägt man Zucker in concentrirte Salpetersäure oder in solche, die mit concentrirter Schwefelsäure vermischt ist, so entstehen Verbindungen, welche durch Wasser aus den Auflösungen gefällt werden können und, der Schießbaumwolle entsprechend, an der Stelle von mehreren Atomen Wasserstoff die Elemente der Untersalpetersäure enthalten. Diese Verbindungen verpuffen oder explodiren beim Erhitzen oder durch heftigen Stoß. Eine derselben, der Nitromannit, $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_8\\6NO_4\end{matrix}\right\}O_{12}$, ist aus Weingeist gut krystallisirbar und als Ersatz des Knallquecksilbers für Zündhütchen empfohlen.

Kocht man dagegen die Zuckerarten mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure, so treten andere Producte auf. In allen Fällen wird als Endproduct Oxalsäure erhalten, aus Milchzucker außerdem noch Schleimsäure, welche die meisten übrigen Zuckerarten nicht liefern. Vor der völligen Umwandlung in Oxalsäure bildet sich die sogenannte künstliche Apfelsäure der älteren Chemiker, die jetzige Zuckersäure. Aus Milchzucker

wird außerdem Weinsäure (vergl. Hauptwerk Bd. III. S. 1749), aus Dulcit und Mannit Traubensäure erhalten.

Eine besondere Classe von Verbindungen bildet sich, wenn man Traubenzucker, Mannit und mehrere andere Zuckerarten mit organischen Säuren auf höhere Temperaturen erhitzt. Alle diese Verbindungen entstehen, indem aus der Säure und aus dem Zucker die Elemente von zwei, vier oder mehr Atomen Wasser austreten; da sich mit einem Atom Zucker ein bis sechs Atome einer einbasischen Säure vereinigen können, da ferner unter anderen Umständen mehrere Atome Zucker in die Verbindung eintreten und endlich beliebige Säure oder selbst mehrere zu gleicher Zeit in die Verbindung eingehen können, so ist die Zahl dieser Verbindungen unendlich groß. Berthelot, der diese Körper vorzugsweise studirte, nennt sie, ohne Unterschied, welcher Zucker in sie eintritt, Saccharide, er classificirt dann weiter in Glucoside, die sich vom Rechts-Traubenzucker ableiten, Levuloside vom Links-Fruchtzucker, Mannitanide vom Mannit. Rohrzucker kann keine eigenthümlichen Saccharide bilden, sondern nur Gemenge von Glucosiden und Levulosiden. Die Glucoside Berthelot's unterscheiden sich daher von den Glucosiden, welche oben erwähnt wurden, da letztere sich nur theilweise vom Rechts-Traubenzucker ableiten.

Ein besonderes Interesse hat eine dieser Verbindungen gewonnen, nämlich eine solche, welche Weinsäure mit Rechts-Traubenzucker bildet. Man glaubt dieselbe in den Weintrauben zur Zeit der Reife aufgefunden zu haben und vermuthet, daß sie und verwandte Körper eine Rolle bei der Zuckerbildung in den Früchten spielen.

In ihrem Verhalten gegen Alkalien und alkalische Erden zeigen Rohrzucker und Traubenzucker charakteristische Unterschiede. Der erstere geht mit den Basen beständige, wohl charakterisirte Verbindungen ein, der letztere zerlegt sich mit ihnen entweder sogleich oder doch bei längerer Berührung. Die Verbindungen mit Kali und Natron haben nur insofern technisches Interesse, als das Rotationsvermögen des in ihnen enthaltenen Rohrzuckers geringer als im freien Zustande ist. Man wird demnach, wenn in einer Rohrzuckerlösung sich freies Aetzkali befindet (wie es bei der Läuterung des Saftes mit Kalk vorkommen kann), den Gehalt solcher Zuckerlösungen bei der Polarisation zu klein finden.

Zuckerbaryt bildet sich, wenn man zu Zuckerlösungen Barytwasser gießt, und scheidet sich, wenn die Lösungen einigermaßen concentrirt sind, als Krystallmasse aus. Er bedarf etwa 50 Th. Wasser zur Lösung und kann demnach ohne beträchtlichen Verlust mit Wasser ausgewaschen werden. Dieses Verhalten hat man zur Abscheidung des Rohrzuckers aus der Melasse, aus der wegen ihres großen Gehalts an Salzen keine Krystalle erhalten werden können, benutzt. Man zerlegt in diesem Falle den entstehenden Zuckerbaryt durch Kohlensäure und erhält dabei einerseits unlöslichen kohlensauren Baryt, andererseits eine reine Zuckerlösung, die nur noch des Eindampfens bedarf.

Eine Rohrzuckerlösung nimmt beträchtliche Mengen von Kalk auf. Die entstehende Lösung ist farblos, schmeckt nicht mehr süß, sondern ätzend, und bedarf so viel Säure zu ihrer Neutralisation, wie dem in ihr enthaltenen Kalk entspricht. Sie kann gekocht oder bei Luftzutritt Jahre lang aufbewahrt werden, ohne daß der in ihr enthaltene Zucker irgend eine Zersetzung erleidet, selbst geringe Mengen von Kalk schützen Zuckerlösungen vor der Zersetzung, welche sie beim Kochen für sich erleiden würden. Kohlensäurehaltige Luft scheidet den Kalk allmälig als wasserhaltigen ($CaOCO_2, 5HO$) kohlensauren Kalk ab.

Die folgende Tabelle nach Peligot zeigt das Verhältniß, in welchem Zuckerlösungen von der angegebenen Concentration Kalk aufzunehmen vermögen:

In 100 Th. Wasser gelöster Zucker.	Dichtigkeit der Zuckerlösung.	Dichtigkeit der mit Kalk gesättigten Lösung.	Der gelöste Zuckerkalk enthält in 100 Th.	
			Kalk.	Zucker.
40,0	1,122	1,179	21,0	79,0
37,5	1,116	1,175	20,8	79,2
35,0	1,110	1,166	20,5	79,5
32,5	1,103	1,159	20,3	79,7
30,0	1,096	1,148	20,1	79,9
27,5	1,089	1,139	19,9	80,1
25,0	1,082	1,128	19,8	80,2
22,5	1,075	1,116	19,3	80,7
20,0	1,068	1,104	18,8	81,2
17,5	1,060	1,092	18,7	81,3
15,0	1,052	1,080	18,5	81,5
12,5	1,044	1,067	18,3	81,7
10,0	1,036	1,053	18,1	81,9
7,5	1,027	1,040	16,9	83,1
5,0	1,018	1,026	15,3	84,7
2,5	1,009	1,014	13,8	86,2

Sind jedoch die Lösungen sehr verdünnt, so wird weniger Kalk gelöst, wenn man von derjenigen Menge Kalk absieht, welche das Wasser für sich aufnehmen würde, wie aus nachstehender Tabelle von Berthelot hervorgeht. Darin bezeichnet die Columne I. die Menge von Zucker, welche in 100 C.-C. Lösung enthalten ist, II. die Menge des dadurch löslich gemachten Kalks, III. das Verhältniß zwischen dem gelösten Kalk und Zucker, IV. das Verhältniß von Kalk zum Zucker, nachdem der in reinem Wasser lösliche Kalk abgezogen ist.

I.	II.	III.		IV.	
Zucker.	Kalk.	Kalk.	Zucker.	Kalk.	Zucker.
4,850	1,301	17,5	82,5	15,4	84,6
2,401	0,484	16,8	83,2	12,3	87,7
2,000	0,433	17,8	82,2	12,5	87,5
1,660	0,364	18,0	82,0	11,5	88,5
1,386	0,326	19,0	81,0	11,4	88,6
1,200	0,316	20,8	79,2	12,2	87,8
1,058	0,281	21,0	79,0	11,2	88,8
0,960	0,264	21,6	78,4	10,8	89,2
0,400	0,194	32,7	67,3	10,3	89,7
0,191	0,172	47,4	52,6	11,2	88,8
0,096	0,154	61,6	38,4		

Hieraus ergiebt sich, daß concentrirte Lösungen fast bis zu 2 Atom Kalk auf je 1 Atom Zucker aufzunehmen vermögen, verdünntere jedoch nur $^2/_3$ Atom Kalk.

Vermischt man diese Auflösungen mit Weingeist, so entsteht ein Niederschlag, der gleiche Atome Kalk und

Zucker enthält. Er löst sich leicht in kaltem Wasser auf, wird diese Lösung oder obige Zuckerkalklösung erhitzt, so erstarrt sie zu einer, geronnenem Eiweiß ähnlichen Masse, indem sich eine basische Verbindung, welche 3 Atome Kalk auf 1 Atom Zucker enthält, ausscheidet; in der Lösung bleibt eine zuckerreichere Verbindung. Läßt man, ohne diesen Niederschlag abzufiltriren, die Lösung erkalten, so klärt sie sich vollständig, indem das frühere Verhältniß von Kalk und Zucker wieder hergestellt wird. Der Niederschlag für sich ist dagegen in kaltem, wie in kochendem Wasser schwer auflöslich, löst sich aber leicht in Zuckerwasser auf.

Die Verbindung, welche Rohrzucker mit dem Bleioxyd eingeht, ist noch schwerer löslich in kaltem Wasser als Zuckerbaryt. Schüttelt man Zuckerwasser mit überschüssigem Bleioxyd, so wird anfangs Bleioxyd aufgenommen, später aller Zucker aus der Auflösung gefällt und vom Bleioxyd gebunden. So geeignet dieses Verhalten erscheint, um Rohrzuckerlösungen, welche fremde Stoffe enthalten, diesen ersteren zu entziehen, der sich dann mit Leichtigkeit, z. B. durch Kohlensäure aus der Bleioxydverbindung würde isoliren lassen, so ist doch eine technische Anwendung des Bleioxyds bei der Zuckerfabrikation schon seiner Giftigkeit wegen nicht thunlich; außerdem verhalten sich Lösungen, welche Invertzucker enthalten, anders wie reine Rohrzuckerlösungen gegen Bleioxyd.

Dieselbe Unveränderlichkeit wie Rohrzucker gegen Basen zeigen auch Mannit, Trehalose u. a.

Traubenzucker und Fruchtzucker werden dagegen leicht durch Alkalien und alkalische Erden zerlegt. Die Auflösung, welche entsteht, wenn man Traubenzuckerlösung mit Kalk schüttelt, ist anfangs fällbar durch Kohlensäure und in ihre Bestandtheile zerlegbar, aber schon nach einigen Tagen fällt Kohlensäure keinen Kalk mehr aus, indem sich dann aus dem Traubenzucker eine starke Säure, die Glucinsäure, gebildet hat. Erhitzt man eine solche Lösung entweder sogleich nach ihrer Bereitung oder später zum Sieden, oder überhaupt Lösungen, welche Traubenzucker (oder Fruchtzucker) und freie Alkalien, alkalische Erden oder Bleioxyd enthalten, so färben sie sich braun unter Zerstörung des Zuckers. Während daher Kalk Lösungen von reinem Rohrzucker vor Zersetzung schützt, bräunt er solche, welche auch nur geringe Mengen von Invertzucker enthalten.

Von Verbindungen der Zuckerarten mit Salzen sind nur wenige bekannt. Aus einer Lösung, die 1 Aeq. Kochsalz und 2 Aeq. Rohrzucker enthält, scheiden sich zerfließliche Krystalle einer solchen Verbindung ab. Da diese Verbindung mehr als 3 Th. Rohrzucker auf 1 Th. Kochsalz enthält, so verhindert die Gegenwart von Kochsalz in Zuckerlösungen mindestens die dreifache Menge Zucker am Krystallisiren.

Traubenzucker geht mit dem Kochsalz verschiedene Verbindungen ein, die man beim Verdunsten vom diabetischen Harn schon vor langer Zeit bemerkte. Sie sind wohl krystallisirbar und enthalten auf 1 Atom Zucker $^1/_2$, seltener 1 Atom Kochsalz.

Das Verhalten der Zuckerarten gegen Kupferoxydsalze ist besonders charakteristisch. Während die letzteren durch Zusatz von Alkalien zu ihrer Lösung vollständig gefällt werden, fällt Kalilauge aus einer Lösung, welche gleichzeitig Kupfervitriol und Rohrzucker oder Traubenzucker enthält, zwar anfangs ebenfalls einen Niederschlag, der sich aber in überschüssiger Kalilauge mit Leichtigkeit zur dunkellasurblauen Flüssigkeit löst. Die Gegenwart von Zucker in Lösungen schützt demnach die Kupferoxydsalze und ebenso viele andere Metallsalze vor ihrer Fällung durch Alkalien. Die lasurblaue Lösung ist unverändert haltbar beim Kochen oder bei einigem Stehen, wenn sie Rohrzucker enthält; ist sie dagegen mit Traubenzucker, Fruchtzucker oder Lactose bereitet, so trübt und entfärbt sie sich nach kurzem Stehen, augenblicklich beim Kochen, und scheidet für je 1 Atom des in ihr enthaltenen Zuckers 5 Atome Kupferoxydul, durch Reduction von 10 Atom Kupferoxyd entstanden, aus. Die dabei aus dem Zucker entstehenden Producte sind nicht zur Genüge bekannt.

Milchzucker verhält sich dem Traubenzucker ähnlich, doch vermag er nur 7 bis 8 Atome Kupferoxyd zu reduciren und 10 Atome erst dann, wenn er durch Kochen mit Säure in Lactose übergeführt ist.

Auch wenn man Traubenzucker mit Silbersalzen und Ammoniak erwärmt, entsteht eine Reduction des Silberoxyds zu Metall. Bei vorsichtigem Erwärmen scheidet sich dabei das Silber metallisch glänzend aus und kann als ein festhaftender Spiegel erhalten werden (vergl. Hauptwerk Bd. II. S. 994).

Unter dem Einflusse gewisser stickstoffhaltiger Körper, der sogenannten *Fermente*, können Zuckerarten in verschiedener Weise zerlegt werden, je nach der Natur des Ferments, der Temperatur und anderen Bedingungen. Die Frage, ob die Fermente in Folge ihrer Organisation, oder ihres Lebensprocesses die Umwandlung der Zuckerarten bewirken, oder ob sie selbst zerfallend nur den Anstoß geben zu einer neuen Gruppirung der Elemente des Zuckeratoms, hat vielfach die Chemiker beschäftigt. Gegenwärtig ist in Folge von *Pasteur's* sorgfältigen und umfangreichen Untersuchungen die erstere Ansicht die wahrscheinlichere geworden und werden wir diese im Nachstehenden auseinandersetzen. Wir haben nach der Natur der eintretenden Zersetzung: Weingährung, Milchsäuregährung und Schleimgährung zu unterscheiden, bedingt durch drei verschiedene Fermente: die Bierhefe, Milchsäurehefe und Schleimhefe.

Reine wässerige Zuckerlösungen gehen, einerlei welcher Art der in ihnen enthaltene Zucker sein mag, nicht in Gährung über. Ebenso wenig der zuckerhaltige Pflanzensaft, wenn derselbe bei Luftabschluß aufbewahrt wird und niemals vorher mit der Luft in Berührung kam. Dagegen erleiden Lösungen, die gleichzeitig Zucker und stickstoffhaltige Bestandtheile enthalten, eine der obigen Gährungen, wenn Luft auch nur kurze Zeit auf sie einwirkt. Hierbei ist nicht der Sauerstoff der Luft thätig, denn reiner Sauerstoff leitet die Gährung nicht ein, die ebenso wenig durch ausgeglühte Luft hervorgerufen werden kann. Es muß dabei vielmehr ein besonderer Bestandtheil der atmosphärischen Luft thätig sein, und daß derselbe in festen in der Luft schwebenden Körpern besteht, erhellt am deutlichsten daraus, daß durch lose Baumwolle filtrirte Luft ebenfalls die Gährung nicht zu erregen vermag. Verstopft man ein Glasrohr mit einem kleinen Ballen Baumwolle oder Asbest

und saugt Luft hindurch, so findet man auf diesen Körpern mikroskopisch sichtbare Stäubchen abgelagert, die, in Zuckerlösungen gebracht, worin außerdem Hefenasche und Ammoniak enthalten sind, sich zu Hefenzellen auszubilden vermögen und als solche die Gährung einleiten. Kocht man eine solche Zuckerlösung im offenen Glaskolben, so geht sie nach dem Erkalten und Stehen bei Luftzutritt in Gährung über, nicht aber wenn man sie mit einem Kork verschloß, durch welchen ein an beiden Seiten offenes, zwei Mal rechtwinklig gebogenes Glasrohr gesteckt war, welches die Lösung vor dem Einfallen von Staub schützt.

Diese Stäubchen müssen demnach als Hefe erzeugende Keime angesehen werden und löst ihre Auffindung das Räthselhafte, welches bislang in dem freiwilligen Eintreten der Gährung in Zuckerlösungen lag.

Die in diesen Fällen eintretende Gährung ist nicht immer derselben Art, sondern richtet sich zumeist nach der Beschaffenheit der Zuckerlösung. Je nachdem dieselbe sauer oder alkalisch reagirt, je nach dem Zustande der Zersetzung, welchen die in ihr befindliche stickstoffhaltige Materie besitzt, wenn dieselbe organischen Ursprungs ist, finden entweder die Keime der Bierhefe, oder die der Milchsäurehefe die vorzüglich geeigneten Bedingungen ihrer Entwickelung und demzufolge tritt vorzugsweise Weingährung oder Milchsäuregährung ein. Die Keime, welche diese beiden Gährungen einleiten, scheinen überall verbreitet zu sein und kann es daher nicht auffallen, daß auch da, wo eine der Gährungen vorherrscht, die Producte der andern gleichfalls in geringer Menge bemerkt werden. Die Schleimgährung tritt seltener ein und kann nicht mit der Sicherheit wie die beiden ersten hervorgerufen werden.

Es ist Pasteur nun gelungen, die Zellen der Bierhefe, welche die Weingährung erregen, vollständig von denen zu sondern, welche die Milchsäuregährung hervorrufen, und so die Producte jeder dieser Hefenarten und die Bedingungen ihres Wachsthums getrennt zu studiren.

Die Formen, in welchen die Bierhefe unter dem Mikroskop erscheint, sind schon im Hauptwerke (Bd. I. S. 136) beschrieben. Man unterscheidet gegenwärtig zwei verschiedene Arten ihrer Vegetation. Bringt man in eine Flüssigkeit, welche Zucker und stickstoffhaltige Stoffe enthält, eine Spur von Hefezellen, so findet bei reichlichem Luftzutritt eine rasche Vervielfältigung der Zellen Statt. Man erhält, während im Verhältniß nur wenig Zucker zerlegt wird, eine große Menge neu gebildeter Hefe. Anders verlaufen die Erscheinungen, wenn bei Luftabschluß operirt wird. Auch in diesem Falle wächst die Hefe und vermehrt sich, indem sie von den Bestandtheilen der Flüssigkeit sich aneignet. Aber sie ist hier wesentlich Zucker zersetzendes Ferment, so daß in diesem Falle vielleicht für 1 Th. der neugebildeten Hefe 100 Th. Zucker, im erstern Falle nur 4 bis 6 Th. zerlegt werden. Bringt man Hefezellen in Zuckerlösungen, die frei sind von stickstoffhaltigen Bestandtheilen, so tritt auch hier Gährung ein, aber dieselbe verläuft langsamer, die etwa neugebildeten Hefezellen vermögen sich nur auf Kosten der absterbenden zu entwickeln und in dem Maße, wie diese Nahrungsquelle erschöpft wird, tritt eine Verlangsamung und schließlich das Ende der Gährung ein.

Bei sehr rasch verlaufenden Gährungen kann der Fall eintreten, daß aller Zucker verschwunden ist und dennoch die Bildung von Weingeist und Kohlensäure fortdauert, indem nunmehr die Substanz der Hefe selbst in diese Producte zerfällt.

Die Producte der Weingährung sind dieselben, welche der gährungsfähigen Zuckerarten man auch dem Einflusse der Bierhefe aussetzt.

Sie sind stets Alkohol und Kohlensäure; in geringerer Menge, jedoch ebenfalls als constante Producte der Weinsäuregährung treten Glycerin (2,5 bis 3,6 Proc. vom Rohrzucker) und Bernsteinsäure (0,5 bis 0,7 Proc.) auf und werden zur Bildung der beiden letzteren gegen 5 bis 6 Proc. des Zuckers verbraucht. Es läßt sich demnach aus der Menge der erhaltenen Kohlensäure die Menge des vergohrenen Zuckers nicht mit voller Genauigkeit nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Traubenzucker.}}{C_{12}H_{12}O_{12}} = \underset{\text{Kohlensäure.}}{4CO_2} + \underset{\text{Alkohol.}}{2C_4H_6O_2}$$

berechnen. In geringer Menge und ohne daß ihre Abstammung aus dem Zucker erwiesen ist, treten die dem Weingeist verwandten Körper Butylalkohol, Fuselöl oder Amylalkohol und ähnliche auf.

Untersucht man das Polarisationsvermögen einer gährenden Traubenzuckerlösung, so findet man, daß es stetig in dem Maße abnimmt, als der Zucker in obige Producte zerfällt. Dasselbe ist bei der Gährung des Links-Fruchtzuckers der Fall. Auch dieser geht nicht erst, wie bisweilen irrthümlich behauptet wurde, in einen andern Zucker über. Dagegen zeigt sich das Rotationsvermögen einer Rohrzuckerlösung bereits unter dem ersten Einfluß der Hefe in derselben Weise, wie durch Säuren invertirt, noch ehe irgend ein Theil des Zuckers in Kohlensäure und Weingeist zerfallen ist. Nunmehr kann aber $^2/_5$ des sämmtlichen Invertzuckers zerlegt werden, ohne daß das Rotationsvermögen der Lösung überhaupt abnimmt, und zwar rührt dieses daher, daß bei dieser ersten Periode auf je 1 Atom Links-Fruchtzucker 2 Atome Rechts-Traubenzucker verschwinden. In der zweiten Periode nimmt das Rotationsvermögen der Lösung stetig ab, indem der nun noch übrige Zucker gleichzeitig zerfällt. Dieses Verhalten führt Dubrunfaut als einen der Beweise (vgl. S. 11) für die gemengte Natur des Invertzuckers an.

Die Milchsäurehefe entwickelt und vermehrt sich unter fast gleichen Bedingungen wie die Bierhefe, jedoch sind vorzugsweise neutrale Lösungen für ihre Entwicklung geeignet. Ihre weit kleineren Zellen lassen sich unter dem Mikroskop von denen der erstern unterscheiden. Sie verwandelt, mit Zuckerlösungen in Berührung gebracht, die gleichzeitig kohlensauren Kalk enthalten, den Zucker vollständig in milchsauren Kalk, ohne daß andere Producte dabei auftreten.

Endlich hat Pasteur noch eine dritte Hefe als Schleimhefe unterschieden. Dieselbe bewirkt das Zerfallen des Zuckers in Mannit und Gummi unter gleichzeitigem Auftreten von Kohlensäure. Die beiden Producte sind schon früher wiederholt bei unregelmäßig verlaufenden Gährungen beobachtet, jedoch sah man sie gemeiniglich für bei der Milchsäuregährung entstehende Nebenproducte an.

Beim Erhitzen verliert Traubenzucker zuerst Krystallwasser, bei höherer Temperatur geht er unter neuem Austritt von Wasser in Glucosan ($C_{12}H_{10}O_{10}$) über. Ein entsprechendes Product wird ohne Zweifel der Links-Fruchtzucker liefern, wofür das folgende Verhalten des Rohrzuckers spricht. Wird dieser nämlich auf 160° erhitzt, so schmilzt er, ist jetzt nur zur Hälfte gährungsfähig, reducirt aus alkalischer Kupferlösung nur halb so viel Kupferoxyd, wie er als Invertzucker ausscheiden würde, und zeigt ein geringes Rotationsvermögen nach rechts. Das nach beendigter Gährung zurückbleibende Product stammt ohne Zweifel vom Links-Fruchtzucker und kann durch Erhitzen mit Wasser in diesen übergehen. Hiernach besteht die erste Zersetzung des Rohrzuckers in einer der Inversion entsprechenden Umwandlung, bei welcher einerseits gährungsfähiger Rechts-Traubenzucker, andererseits statt des Links-Fruchtzuckers Levulosan auftreten:

$$\underbrace{2\,C_{12}H_{11}O_{11}}_{\text{Rohrzucker.}} = \underbrace{C_{12}H_{10}O_{10}}_{\text{Levulosan.}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Traubenzucker.}}$$

Die weitere Zersetzung des Rohrzuckers, und wie es scheint auch der meisten anderen Zuckerarten, besteht auf's Neue im Austreten von Wasser, aber die entstehenden Producte, welche sich im sogenannten Caramel gemengt finden, sind braun oder schwarz gefärbt, nicht mehr gährungsfähig und nicht mehr in Zucker zurück zu verwandeln. Mannit und Dulcit liefern die dem Levulosan entsprechenden Producte Mannitan und Dulcitan. Wird endlich Rohrzucker der trocknen Destillation unterworfen, so gehen unter heftigem Aufschäumen und unter Entwicklung von viel brennbaren Gasen saure und ölige Flüssigkeiten über, welche als Hauptbestandtheile Essigsäure, Aceton, Aldehyd ꝛc., daneben aber auch nicht flüchtige Producte enthalten, welche bei erneuter Destillation wieder weiter zerlegt werden. Bei Luftzutritt erhitzt, entzünden sich die Zuckerarten und verbrennen mit eigenthümlichem Geruch und leuchtender Flamme. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Oxalsäure *).

Zuckerfabrikation. Einleitung. Die fabrikmäßige Gewinnung des krystallinischen Zuckers, die wir hier näher betrachten wollen, geschieht aus dem Zuckerrohre vorzugsweise in Ost- und Westindien, in Brasilien und einigen anderen wärmeren Ländern, in welchen auch aus dem Safte einer Palme ein solcher Zucker gewonnen wird, dann aus dem Safte des Ahornbaums in mittleren Theilen Nordamerikas. Endlich aus den Runkelrüben und zwar vorzugsweise im nördlichen Frankreich, in Belgien, im deutschen Zollverein, namentlich in der Provinz Sachsen, Anhalt, Schlesien, Braunschweig, Baden und Würtemberg; dann in Böhmen, Mähren, Polen und Rußland.

Wir werden uns zunächst und specieller mit der Rübenzuckerfabrikation beschäftigen, da diese ein näher liegendes Interesse hat, die Gewinnung des Rohr- und Ahornzuckers auch viel einfacher ist. Durch die Rübenzuckerfabrikation werden dem Inlande viele Millionen erhalten und sowohl der Landwirthschaft als vielen anderen Gewerben eine reiche Erwerbsquelle geboten.

Die Gewinnung des Zuckers begreift 1) den Anbau des Zuckerrohrs, Ahornbaums und der Runkelrübe, 2) die Darstellung des Rohzuckers und 3) die weitere Verarbeitung oder das Raffiniren des letztern.

Der geeignete Anbau obiger Gewächse ist nicht außer Acht zu lassen, da er die Güte und Brauchbarkeit des nöthigen Materials bedingt. Der reinere Saft des Zuckerrohrs und des Zuckerahorns macht die Gewinnung des Rohzuckers aus diesen sehr einfach, während die Verwendung der Rüben durch die vielen fremden Beimischungen die Verarbeitung ihres Saftes bedeutend erschwert. Da die Art und Cultur der Rübe auf die Brauchbarkeit ihres Saftes den größten Einfluß zeigt, so erhält bei der Gewinnung des Rübenzuckers die Cultur der Rübe eine besondere Wichtigkeit, weshalb sie hier specieller anzugeben ist.

Es wird von Interesse sein, hier in der Einleitung zunächst eine geschichtliche Uebersicht der Entwickelung der Zuckerfabrikation zu geben und dabei die der Rübenzuckerfabrikation mit einer Hinweisung auf ihre volkswirthschaftliche Bedeutung zu begleiten, wobei denn auch ihre Besteuerung einer nähern Erörterung zu unterziehen ist. Der Zucker ist schon in den ältesten Zeiten bekannt gewesen. Das englische Wort Sugar scheint von dem persischen Worte Schugkkur herzustammen. In der Bibel wird wiederholt einer solchen Substanz als süßer Calamus erwähnt. Nach Humboldt war in China eine solche Substanz schon in den frühesten Zeiten bekannt. Plinius erwähnt eines Honigs, welcher im Schilf gesammelt wird, weiß wie Gummi sei und unter den Zähnen zerbrechlich, die größten Stücke wie eine Nuß und nur in der Medicin gebräuchlich. Zur Zeit der Kreuzzüge kam das Zuckerrohr nach Aegypten, Cypern, Kandia, Griechenland und Sicilien, von wo es nach Spanien und später nach Madeira und den canarischen Inseln verpflanzt wurde. Schon 991 soll der Zucker aus Sicilien nach Venedig eingeführt sein. Erst 1506 brachte man das Zuckerrohr nach St. Domingo. Hier, sowie in dem übrigen Westindien erlangte der Anbau des Zuckerrohrs durch die Einführung des Sclavenhandels bald eine solche Ausdehnung, daß der westindische Zucker den eigenen und ostindischen Zucker aus Europa fast ganz verdrängte. Die Gewinnung des Ahornzuckers beschränkt sich auf den eigenen Bedarf der Bewohner der westlichen Staaten Nordamerikas, wo der Zuckerahorn vorzugsweise gedeiht. Ueber die Zuckerproduction in den verschiedenen Ländern wird weiter unten eine Uebersicht gegeben.

Im Jahre 1747 entdeckte der deutsche Chemiker Marggraf in Berlin den Gehalt des krystallinischen Zuckers in der Runkelrübe und empfahl schon damals seine Gewinnung aus derselben im Großen. Diese trat aber erst am Schlusse des vorigen Jahrhunderts auf dem Gute Cunern in der Niederlausitz durch Achard in's Leben, der dort auf Anordnung des Königs von Preußen mehrere Jahre eine Musterfabrik leitete. Mangelhafte Apparate und schlechte Rüben ließen kein günstiges Resultat erlangen. Erst durch die Continentalsperre fand die Rübenzuckerfabrikation eine größere Ver-

*) Durch die Gefälligkeit des Herrn Dr. Kraut in Hannover waren mir für diese Arbeit seine noch nicht gedruckten Manuscripte des Gmelin'schen Handbuchs zur Verfügung gestellt. St.