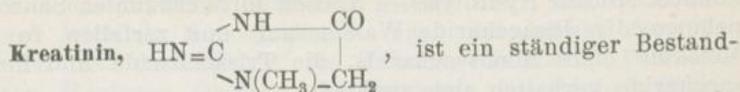


sind. Beim Erwärmen mit Säuren verliert es Wasser und geht in sein Anhydrid, das Kreatinin über.



teil des Harns und bildet ein charakteristisches Chlorzinkdoppelsalz.

Versetzt man eine verdünnte Kreatininlösung (oder Harn) mit einigen Tropfen frisch bereiteter, sehr verdünnter Nitroprussidnatriumlösung und einigen Tropfen Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit rubinrot. Säuert man dann die allmählich strohgelb gewordene Flüssigkeit mit Essigsäure an, so nimmt dieselbe, namentlich beim Erwärmen, zunächst eine grüne, dann eine blaue Färbung an (*Weyl-Salkowsky*).

Fügt man zu einer Kreatininlösung (oder zu Harn) etwas wässrige Pikrinsäurelösung und einige Tropfen Natronlauge, so tritt sofort eine längere Zeit anhaltende Rotfärbung auf, welche durch Essigsäure oder Salzsäure in Gelb übergeführt wird. Aceton gibt eine ähnliche, jedoch mehr rötlich gelbe Reaktion. Deshalb prüft man auf Aceton im Destillat.

Arginin, 1-Amido-4-guaneidovaleriansäure,  $\text{HN}:\overset{\text{NH}_2}{\underset{|}{\text{C}}}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$ , aus Cyanamid und Ornithin, findet sich unter den Spaltungsprodukten vieler Eiweisskörper.

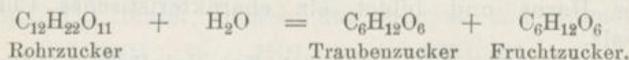
## U. Kohlehydrate, $\text{C}_m\text{H}_{2n}\text{O}_n$ .

Als Kohlehydrate bezeichnet man neutrale Stoffe, welche nach der Formel  $\text{C}_m\text{H}_{2n}\text{O}_n$  zusammengesetzt sind und demnach Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Verhältnis enthalten, wie das Wasser, d. h. auf 2H entfällt 1O. Die Kohlehydrate finden sich hauptsächlich im Pflanzenreich, einige auch im Tierreich, viele sind künstlich erhalten worden.

Die Kohlehydrate sind feste, teils krystallisierte, teils amorphe, teils auch histologisch organisierte Stoffe. Zum Teil sind sie wichtige Nahrungsstoffe. Man kann sie einteilen in die Zuckerarten, die Cellulosegruppe, die Stärkearten und Gummiarten. Die drei letzteren fasst man als *Polysaccharide* zusammen.

Die Zuckerarten sind teils Monosaccharide, teils Disaccharide und Trisaccharide, welche letzteren beide als *Anhydridzucker*

bezeichnet werden, weil sie aus zwei bezüglich drei Molekülen Monosaccharid durch Wasserabspaltung entstanden gedacht werden können. Durch Hydrolyse — Kochen mit verdünnten Säuren — nehmen die Disaccharide Wasser auf und zerfallen in zwei Moleküle eines Monosaccharids, die Trisaccharide und Polysaccharide verhalten sich analog:



## Uebersicht über die Kohlehydrate.

### A. Zuckerarten.

#### I. Monosaccharide.

##### 1. Triosen, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ .

Glycerinaldehyd.  
Dioxaceton.  
Glycerose.

##### 2. Tetrosen, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ .

Erythrose, Tetrose.

##### 3. Pentosen,



Arabinose, d, l, (d+l).

Xylose, d, l.

Lyxose.

Ribose.

Apiose.

Rhamnose.

Isorhamnose.

Chinovose.

Rhodeose.

Fukose.

##### 4. Hexosen, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ .

#### a) Aldohexosen.

Mannose, d, l, (d+l).

d-Glukose, l (d+l).

Gulose, d, l, (d+l).

Idose, d, l.

Galaktose, d, l, (d+l).

Talose, d.

Rhamnohexose.

#### b) Ketohexosen.

l-Fruktose, d (d+l).

Tagatose, d.

Sorbose, d, l, (d+l).

#### 5. Heptosen, Ok- tosen, Nonosen.

Mannoheptose, d, l.

$\alpha$ - u.  $\beta$ -Glukoheptose.

$\alpha$ - u.  $\beta$ -Galaheptose.

Mannoktose, d.

$\alpha$ -Glukoktose.

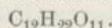
$\alpha$ -Galaktose.

Mannononose, d.

Glukononose.

### II. Anhydridzucker.

#### I. Disaccharide,



d-Rohrzucker.

d-Milchzucker.

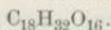
d-Maltose.

d-Mykose (Trehalose).

Agavose.

Lupeose.

#### II. Trisaccharide,

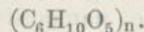


d-Melitose.

d-Melecitose.

d-Stachyose.

### B. Polysaccharide.



Cellulose.

d-Stärke.

d-Dextrin.

Paramylon.

Lichenin.

l-Inulin.

Cacubin.

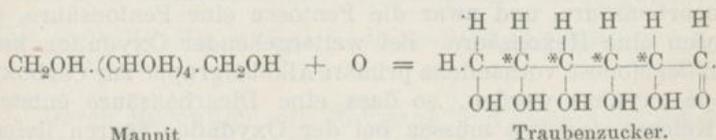
Glucogen.

Gummi.

Bassorin.

Früher nahm man an, dass die Kohlehydrate sechs Kohlenstoffatome oder ein Multiplum davon im Molekül enthielten.

Diese Annahme lässt sich nicht mehr aufrecht erhalten, weil man Monosaccharide mit weniger als sechs und mit mehr als sechs Kohlenstoffatomen darstellen gelernt hat. Man bezeichnet demnach jetzt die Monosaccharide nach der Anzahl der vorhandenen Kohlenstoffatome als Triosen, Tetrosen, Pentosen, Hexosen, Heptosen, Oktosen oder Nonosen. Die Monosaccharide sind aufzufassen als Oxydationsprodukte mehrwertiger Alkohole. Die Hexosen z. B. lassen sich von den Hexiten, den sechsatomigen Alkoholen, ableiten, indem man in ihnen eine primäre oder eine sekundäre Alkoholgruppe oxydiert. Dadurch entsteht entweder ein Aldehydalkohol, eine *Aldose*, Aldohexose, oder ein Ketonalkohol, eine *Ketose*, Ketohehexose. So geht z. B. der Mannit durch vorsichtige Oxydation in den fünfwertigen Aldehydalkohol, Traubenzucker oder Glukose über:



Die Formel des Traubenzuckers enthält vier asymmetrische Kohlenstoffatome. Daher finden wir in der Zuckergruppe eine grosse Anzahl stereochemischer Isomeren.

Erhitzt man ein Kohlehydrat in einem Reagensglase bis zur eintretenden Verkohlung, so findet sich unter den Zersetzungsprodukten *Furfurol*:  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ . Senkt man daher in das Reagensglas ein Papier, welches mit einer mit etwas Alkohol versetzten Lösung aus Xylidin in Eisessig (1:1) imprägniert ist, so färbt sich letzteres intensiv rot — *Furfurolreaktion* — (*Schiff*).

Beim Kochen der Kohlehydrate mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure wird *Lävulinsäure* gebildet; in dem Destillat ist *Furfurol*:  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ , enthalten. Zum Nachweis des letzteren schüttelt man das Destillat wiederholt mit Chloroform aus, lässt dieses freiwillig bis auf ein kleines Volum verdunsten, nimmt den Rückstand mit etwas starkem Alkohol auf, fügt einige Tropfen farblosen Anilins und endlich drei Tropfen Salzsäure zu: eintretende Rotfärbung (*Förster*) —. Die *Pentosen* liefern unter den gleichen Bedingungen zwar *Furfurol*, jedoch *keine* Lävulinsäure.

Uebergiesst man eine sehr geringe Menge eines Kohlehydrats (z. B. 0,01 Filtrierpapier) mit 1 cc Wasser, fügt zwei Tropfen einer alkoholischen  $\alpha$ -Naphthollösung von 15 bis 20% und hierauf ein gleiches Volum konzentrierter Schwefelsäure zu, so tritt eine Violettfärbung ein (*Molisch*). Die *Pentosen* (siehe S. 339) liefern dieselbe Reaktion.

## A. Die Zuckerarten.

Die Zuckerarten sind süß schmeckende, krystallisierbare oder syrpförmige, in Wasser lösliche Stoffe, welche als Aldehyd- oder Ketonalkohole oder deren Anhydride durch das Vorhandensein der Gruppe  $-\text{CHOH}-\text{CO}-$  charakterisiert sind.

### I. Monosaccharide, Monosen.

Die Monosaccharide oder Monosen sind entweder Aldosen oder Ketosen. Die Aldosen liefern bei gemässiger Oxydation, indem die Aldehydgruppe in eine Carboxylgruppe übergeht, eine Monocarbonsäure, und zwar die Pentosen eine Pentonsäure, die Hexosen eine Hexonsäure. Bei weitergehender Oxydation kann die in der Monose vorhandene primäre Alkoholgruppe zur Carboxylgruppe oxydiert werden, so dass eine Dicarbonsäure entsteht. Die Ketosen dagegen müssen bei der Oxydation Säuren liefern, welche weniger Kohlenstoffatome im Molekül enthalten, als die Ketose.

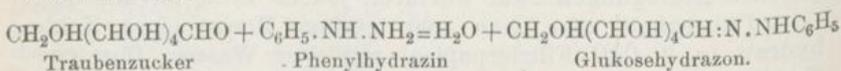
Die Aldosen und Ketosen lassen sich zu den entsprechenden Alkoholen reduzieren, die Pentosen liefern dabei Pentite, die Hexosen Hexite.

Alle Monosen liefern beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung einen *Silberspiegel*. Beim Erwärmen mit Alkalien liefern sie eine *gelbe bis braune Färbung* und verharzen. Sie *reduzieren alkalische Kupferlösung* beim Erwärmen.

Sie liefern mit überschüssigem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade erwärmt ein *Osazon*.

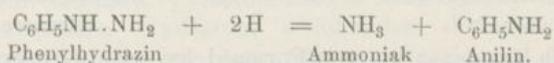
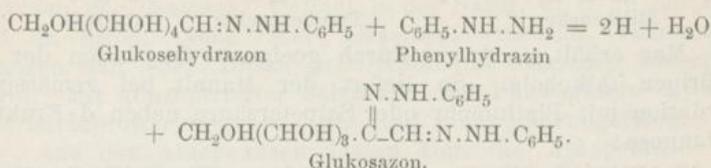
1 T. Zucker, 20 T. Wasser, 2 T. salzsaures Phenylhydrazin und 3 T. Natriumacetat werden auf dem Wasserbade erhitzt. Es entsteht ein gelber, fein krystallinischer Niederschlag des in Wasser wenig löslichen Osazons, der durch Umkrystallisieren aus verdünntem Pyridin rein erhalten werden kann.

Die Reaktion verläuft in zwei Phasen. Zunächst reagiert 1 Molekül Monose mit *einem* Molekül Phenylhydrazin unter Bildung eines *Hydrazons*, wobei das Carbonyl der Monose in Reaktion tritt:

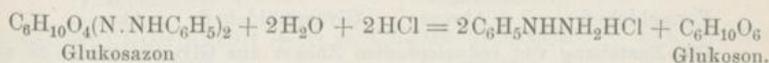


Dann aber wird die dem mit Phenylhydrazin besetzten Kohlenstoffatom benachbarte  $\text{CHOH}$ -Gruppe zu  $\text{CO}$  oxydiert, welches nun weiter mit einem zweiten Molekül Phenylhydrazin

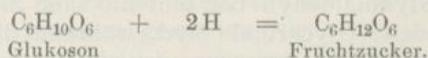
reagiert unter Bildung des *Osazons*, während der aus der CHOH-Gruppe austretende Wasserstoff ein drittes Molekül Phenylhydrazin zu Ammoniak und Anilin reduziert:



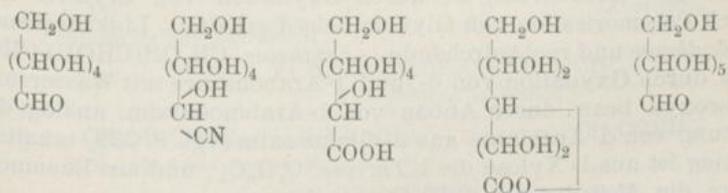
Die Osazone werden durch kurzes Erhitzen mit rauchender Salzsäure in salzsaures Phenylhydrazin und Osone gespalten:



Durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure gehen die Osone in Zucker von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  über, welche aber mit dem Ausgangszucker nicht identisch zu sein brauchen. So liefert das Glukoson aus Traubenzucker bei der Reduktion Fruchtzucker:



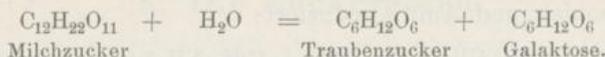
Eine für den Aufbau kohlenstoffreicherer Monosen wichtige Reaktion besteht darin, dass die Monosaccharide Blausäure zu addieren vermögen. Dabei liefern sie Cyanhydrine, die bei der Verseifung einbasische siebenatomige Säuren bilden, welche durch wiederholtes Eindampfen ihrer wässrigen Lösung in Anhydride (Laktone) übergehen. Diese Laktone werden durch Reduktion mit Natriumamalgam in die um ein Kohlenstoffatom reicheren Zucker übergeführt:



Traubenzucker   Cyanhydrin   Glykosecarbonsäure   Laktone   Glukoheptose.

Ueber den Abbau von Monosen zu kohlenstoffärmeren Monosacchariden vgl. S. 339.

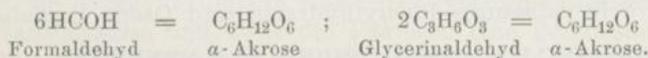
Monosaccharide entstehen durch Hydrolyse von Di- oder Polyosen:



Man erhält sie ferner durch geeignete Oxydation der zugehörigen Alkohole. So liefert der Mannit bei gemässiger Oxydation mit Platinmohr oder Salpetersäure neben d-Fruktose d-Mannose:

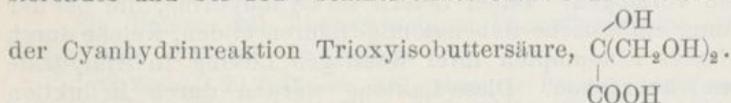


Durch Kondensation von Formaldehyd oder Glycerinaldehyd sind synthetisch Hexosen dargestellt worden, die optisch inaktiv sind:



Die Entstehung von reduzierendem Zucker aus Glycerin lässt sich auf folgendem Wege nachweisen: Mischt man 10 gr Glycerin mit einer Lösung von 35 gr krystallisierter Soda in 60 gr Wasser und trägt bei Zimmertemperatur 15 gr Brom ein, so entsteht Glykose, Dioxyaceton  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ . Wird eine Probe nach zwei Minuten mit schwefliger Säure entfärbt, mit Kalilauge alkalisch gemacht und mit *Fehlingscher* Lösung erwärmt, so tritt Reduktion ein.

Als einfachste Monose, Aldodiose, kann man den S. 118 besprochenen Glykolaldehyd betrachten. Eine *Aldotriose* ist der S. 119 abgehandelte Glycerinaldehyd, während die aus Glycerin durch Oxydation mit Salpetersäure oder mit Natriumcarbonat und Brom erhältliche *Glycerose* oder *Dioxyaceton*,  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ , eine *Ketotriose* ist. Sie liefert ein in gelben Blättchen krystallisierendes und bei  $131^\circ$  schmelzendes Osazon und liefert mittels



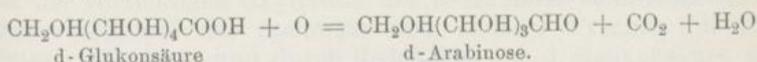
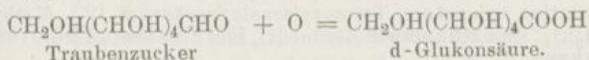
**Erythrose, Tetrose**,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ , wahrscheinlich ein Gemisch aus Aldo- und Ketotetrose, ist durch Oxydation von Erythrit und durch Polymerisation von Glykolaldehyd erhalten. Linksdrehende d-Erythrose und rechtsdrehende l-Erythrose,  $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_2\text{CHO}$ , sind durch Oxydation von d- und l-Arabinose mit Wasserstoff-superoxyd bzw. durch Abbau von l-Arabinoseoxim, analog der Bildung von d-Arabinose aus d-Glukosoxim (vgl. S. 339) erhalten. Analog ist aus l-Xylose die l-Threose,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ , und aus Rhamnon-säure die *Methyltetrose*,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$ , gewonnen.

**Digitoxose**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ , das Spaltungsprodukt des Digitoxins, liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure  $\alpha$ - $\beta$ -Dioxyglutarsäure.

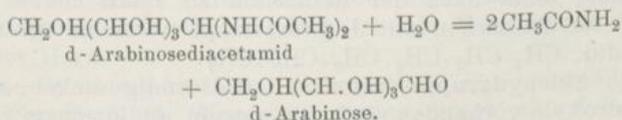
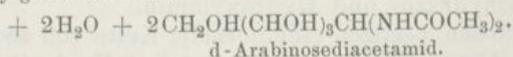
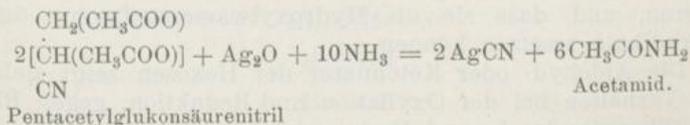
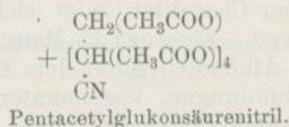
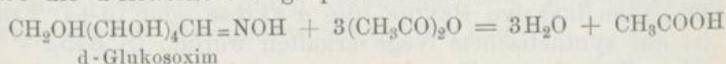
## Pentosen.

Pentosen, Aldopentosen finden sich vielfach in Form ihrer Polyosen, der *Pentosane*, vielfach in der Natur, z. B. in der Kleie und im Stroh. Auch Ester derselben, *Pentoside*, kommen im Pflanzenreich vor. Durch Destillation mit Salzsäure liefern sie Furol. Mit konzentrierter Salzsäure und Phloroglucin erwärmt, tritt Kirschrotfärbung ein. Sie sind nicht gährungsfähig.

Aus den Aldohexosen lassen sich die Aldopentosen auf zwei Wegen erhalten. Traubenzucker lässt sich mit Chlorwasser zu d-Glukonsäure oxydieren, welche bei der Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd bei Gegenwart von Ferriacetat d-Arabinose liefert:



Glukose liefert mit Hydroxylamin ein Oxim, das, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt, Pentaacetylglukonsäurenitril bildet. Mit alkoholisch-ammoniakalischer Silberoxydlösung behandelt, liefert das Nitril Blausäure und d-Arabinosediacetamid, aus welchem durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure die d-Arabinose abgespalten wird:



**l-Arabinose**,  $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3\text{CHO}$ , entsteht durch Kochen von arabischem Gummi, Kirschgummi, Maiskolben und Hollundermark mit

verdünnter Schwefelsäure. Sie schmilzt bei  $160^{\circ}$  und ist rechtsdrehend. Bei der Reduktion liefert sie l-Arabit, bei der Oxydation l-Arabinosäure.

**d-Arabinose** entsteht, wie oben erörtert, durch Oxydation von d-Glukonsäure mit Wasserstoffsperoxyd und durch Abbau des d-Glukosoxims. Inaktive Arabinose findet sich bei *Pentosurie* im menschlichen Harn.

**Xylose, Holzzucker**,  $C_4H_5(OH)_4CHO$ , entsteht aus Holzgummi Stroh, Jute durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und liefert bei der Reduktion Xylit, bei der Oxydation Xylonsäure.

**Lyxose** entsteht aus der S. 190 erwähnten Lyxonsäure durch Reduktion, **Ribose** aus der Ribonsäure. Der zugehörige Alkohol ist der Adonit. **Apiose**,  $(CH_2OH)_2C(OH).CHOH.CHO$ , entsteht durch Hydrolyse des Apiins und liefert bei der Oxydation Apionsäure, Tetraoxyisovaleriansäure S. 190. Methylpentosen,  $C_5H_9(CH_3)O_5$ , sind **Rhamnose** (Isodulcit), **Isorhamnose**, **Chinovose**, **Rhodeose** und **Fukose**.

## Hexosen.

Hexosen finden sich als solche und in Form von Estern, *Glucosiden*, weit verbreitet im Pflanzenreich vor. Namentlich in reifen Früchten kommen vielfach Hexosen vor. Die naturell vorkommenden pflegen optisch aktiv zu sein. Ihre optischen Antipoden und die inaktiven Formen sind vielfach künstlich hergestellt. Eine inaktive Hexose, die  $\alpha$ -Akrose oder (d+1) Fruktose ist auf synthetischem Wege erhalten worden (S. 345).

Ihr alkoholischer Charakter zeigt sich darin, dass sie mit Kalk, Baryt, Bleioxyd, Eisenoxyd, Manganoxydul *Saccharate* bilden, dass sie mit Alkoholen unter dem Einfluss von Salzsäure zu ätherartigen Verbindungen, sogenannten *Glucosiden* kondensieren, dass sie mit Aldehyden, z. B. Chloral, unter Wasseraustritt reagieren, und dass sie die Hydroxylwasserstoffatome durch Säureradikale ersetzen können.

Die Aldehyd- oder Ketonnatur der Hexosen zeigt sich in ihrem Verhalten bei der Oxydation und Reduktion, gegen Blausäure, Phenylhydrazin und Hydroxylamin.

Die Hexosen besitzen eine normale Kette von sechs Kohlenstoffatomen, denn nach der Reduktion zu Hexit liefert dieser bei weiterer Reduktion mit Jodwasserstoff normales sekundäres Hexyljodid,  $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CHJ.CH_3$ .

Die Aldehydgruppe kann nur endständig stehen, und da fünf Hydroxyle vorhanden sind, die einzeln an je einem Kohlenstoffatom stehen, so ergibt sich die Formel der Aldo-hexosen zu  $CH_2OH.(CHOH)_4.CHO$ . Die Formel der Keto-hexosen muss

$\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  sein. Die Stellung der CO-Gruppe ergibt sich durch Oxydation.

Beim Erhitzen mit Alkalien liefern die Hexosen Milchsäure.

Ueber die alkoholische Gärung der Hexosen siehe S. 65 ff. Meist sind die d-Modifikationen vergährbar, die l-Modifikationen nicht, aus den inaktiven vergährt nur der im freien Zustande vergährbare Anteil, wodurch man ein Mittel hat, die optischen Antipoden darzustellen.

Ueber Milchsäuregärung s. S. 179, über Citronensäuregärung S. 216.

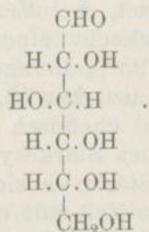
#### a) Aldohexosen.

**d-Mannose**,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , **Seminose**, entsteht neben d-Fruktose bei der vorsichtigen Oxydation des d-Mannits, beim Kochen der Reservecellulose der Steinnuss und anderer Früchte mit verdünnter Salzsäure und durch Reduktion der d-Mannonsäure mit Natriumamalgam. Sie schmilzt bei  $136^\circ$  und besitzt  $[\alpha]_D = +14,36^\circ$ . Ihr Hydrazon schmilzt bei  $195^\circ$ . Ihr Osazon ist mit dem des Traubenzuckers identisch.

**l-Mannose** entsteht durch Reduktion von l-Mannonsäurelaktol und ist linksdrehend.

**d+l-Mannose**, durch Oxydation von inaktivem Mannit oder inaktivem Mannonsäurelaktol, ist inaktiv.

#### **d-Glukose, Traubenzucker, Stärke-zucker, Dextrose,**



Traubenzucker findet sich, neben Fruchtzucker im Saft der meisten süßen Früchte. Wichtig ist sein Vorkommen im diabetischen Harn.

Die Synthese des Traubenzuckers hat *E. Fischer* folgendermassen durchgeführt. Glycerin liefert  $\alpha$ -Akrose oder d+l-Fruktose, welche von Natriumamalgam zu d+l-Mannit reduziert wird, der zu d+l-Mannose und weiterhin zu d+l-Mannonsäure

oxydiert werden kann. Diese Säure lässt sich mit Hilfe des Strychninsalzes in die optisch-aktiven Modifikationen spalten. d-Mannonsäure lagert sich beim Erhitzen mit Pyridin und Wasser teilweise in d-Glukonsäure um, welche mit Natriumamalgam zu Traubenzucker reduziert wird.

Traubenzucker entsteht durch Hydrolyse des Rohrzuckers (neben Fruchtzucker), des Milchzuckers (neben Galaktose), der Maltose, der Stärke, Cellulose u. s. w.

Technisch wird Traubenzucker aus Stärke hergestellt und kommt in drei Formen in den Handel, als Kistenzucker, als technisch reiner krystallisierter Traubenzucker und als Stärkesyrup.

Zur Darstellung des Kistenzuckers, eines festen aber dextrinhaltigen Stärkezuckers, werden 100 T. Stärke mit 200 bis 300 T. einer etwa  $1\frac{1}{2}\%$ igen verdünnten Schwefelsäure in offenen verbleiten Holzbottichen mittels Dampf zum Sieden erhitzt und zwar derart, dass die Säure mit einem Teil des Wassers zum Sieden erhitzt und nun die Stärke mit dem Rest des Wassers so eingetragen wird, dass die Flüssigkeit nicht aus dem Sieden kommt. Nach etwa fünfständigem Kochen ist die Umwandlung beendet. Man neutralisiert mit Kalk, zieht die Lösung von dem ausgeschiedenen Gyps ab und dampft sie im Vacuum so weit ein, dass sie beim Eingiessen in Kisten erstarrt. Der Kistenzucker enthält neben 20% Wasser etwa 68% Stärkezucker und etwa 12% dextrinartiger Stoffe.

Der technische krystallisierte Stärkezucker wird hergestellt, indem die Stärke mit etwa  $\frac{1}{2}\%$ iger Schwefelsäure im Autoklaven auf 120° erhitzt wird. Dabei erhält man, wenn man weiter wie oben verarbeitet, bei Verwendung reiner Stärke einen Syrup, welcher verkocht einen körnig krystallinischen Traubenzucker mit etwa 95% Reingehalt liefert. Dieser wird ähnlich wie der rohe Rübenzucker (S. 342) raffiniert und liefert, auf Korn gekocht, ein fast chemisch reines Produkt.

Behufs Darstellung des Stärkesyrups oder Kapillärsyrups wird die Inversion der Stärke absichtlich nicht zu Ende geführt, indem man kürzere Zeit mit der Säure kocht. Man erhält so eine stark dextrinhaltige Lösung, welche deshalb beim Erkalten nicht fest wird, sondern syrupförmig bleibt. Sie wird durch Filtration durch Tierkohle entfärbt.

Traubenzucker und Stärkesyrup dienen auch zur Herstellung der *Zuckercoleur*, indem man dieselben, oft unter Zusatz von etwas Soda, in eisernen Kesseln auf 220° erhitzt.

Traubenzucker krystallisiert aus Wasser oder aus Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur mit 1 Molekül Krystallwasser in

weichen, warzenartigen Massen, die bei  $86^{\circ}$  schmelzen und bei  $110^{\circ}$  wasserfrei werden, bei  $30-35^{\circ}$  krystallisiert er aus Wasser, Alkohol oder aus Methylalkohol in wasserfreien rhombischen Prismen, die bei  $146^{\circ}$  schmelzen. Traubenzucker schmeckt weniger süß als Rohrzucker. Wasser löst bei Zimmertemperatur sein gleiches Gewicht, Alkohol von  $85\%$  nur  $2\%$ , bei Siedetemperatur  $21,7\%$  Traubenzucker. Die wässrige Lösung des Traubenzuckers ist rechtsdrehend (Dextrose) und zeigt, frisch und kalt hergestellt, die Erscheinung der *Birotaion*. Eine solche Lösung besitzt anfänglich  $[\alpha]_D = +90$  bis  $96^{\circ}$  für das Hydrat,  $+140^{\circ}$  für wasserfreien Traubenzucker berechnet. Beim Stehen, schneller beim Kochen, nimmt das Drehungsvermögen ab, bis es schliesslich einen konstanten Wert erreicht, der bei  $17,5^{\circ}$  für etwa  $18\%$ ige Lösung beim wasserhaltigen Traubenzucker  $[\alpha]_D = 48,27^{\circ}$ , für wasserfreien  $[\alpha]_D = 52,85^{\circ}$  beträgt.

Qualitativ weist man Traubenzucker mit Fehlingscher Lösung, Nylanderscher Wismutlösung, ammoniakalischer Silberlösung oder durch die Gährprobe nach. Die quantitative Bestimmung kann mass- oder gewichtsanalytisch mit Fehlingscher Lösung oder auf polarimetrischem Wege erfolgen.

Mit Natrium-, Calcium- und Baryumoxyd verbindet sich die Glukose zu in Wasser löslichen, in Alkohol unlöslichen Saccharaten, wie  $C_6H_{12}O_6 \cdot CaO$ ,  $C_6H_{12}O_6 \cdot 2BaO$ . Ein ähnliches Saccharat ist enthalten in dem

**Liquor Mangani glycosati, flüssiges Manganglykosat**, 87 T. Kaliumpermanganat werden in 5000 T. heissem Wasser gelöst und der auf  $60^{\circ}$  erkalteten Lösung 50 T. Stärkezucker zugesetzt. Nach einstündigem Stehen wird der erhaltene Niederschlag durch Dekantieren wiederholt ausgewaschen, auf einem leinenen Tuche gesammelt, gelinde ausgepresst und nach Zusatz von 600 T Stärkezucker und 225 T. Natronlauge so lange im Wasserbade erwärmt, bis sich die Masse in Wasser klar löst. Dieselbe wird mit  $5\%$  Alkohol enthaltendem Wasser auf ein Gesamtgewicht von 1500 T. verdünnt. Das Präparat soll mindestens  $2\%$  Mangan enthalten.

Bei der Reduktion liefert der Traubenzucker d-Sorbit, bei der Oxydation d-Glukonsäure und weiterhin Zuckersäure. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf methylalkoholische Traubenzuckerlösung entstehen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylglykosid,  $C_6H_{11}O_6 \cdot CH_3$ , die stereoisomer sind.

$\alpha$ -Methylglykosid schmilzt bei  $165^{\circ}$  und ist rechtsdrehend.

$\beta$ -Methylglykosid schmilzt bei  $107^{\circ}$  und ist linksdrehend.

Durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink bildet die Glukose bei  $112^{\circ}$  schmelzende  $\alpha$ -Pentaacetylglukose,  $C_6H_7O(OCOCH_3)_5$ , während bei Anwendung von Natriumacetat als Kondensationsmittel die isomere, bei  $131^{\circ}$  schmelzende  $\beta$ -Pentaacetylglukose entsteht.

**Chloralose**,  $\alpha$ -Chloralose, Anhydroglycochloral,  $C_8H_{11}Cl_3O_6$ , ist ein Kondensationsprodukt aus Chloral und Glukose.



Gleiche Teile Chloral und wasserfreie Glukose werden zwei Stunden im Rohr auf  $100^\circ$  erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit wenig Wasser, dann mit siedendem Aether behandelt, der Aether abdestilliert und vom Rückstand noch anhaftendes Chloral durch Destillation mit Wasserdampf entfernt. Die in einer Ausbeute von nur 3% entstehende Chloralose ist in kaltem Wasser wenig, in warmem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich. Sie bildet feine, bei  $189^\circ$  schmelzende, unzerstört flüchtige Nadeln. Daneben entsteht die isomere *Parachloralose*, die in perlmutterartigen Blättern krystallisiert und bei  $227^\circ$  schmilzt.

**d-Glukosoxim**,  $C_6H_{12}O_5 \cdot NOH$ , schmilzt bei  $137^\circ$ . Ueber seine Ueberführung in Pentaacetyl-d-glukonsäurenitril und d-Arabinose s. S. 339.

**Glukosamin**, **Chitosamin**,  $CH_2OH(CHOH)_3CH(NH_2) \cdot CHO$ , schmilzt bei  $110^\circ$  unter Zersetzung und ist aus dem Chitin der Hummerschalen, sowie aus Pilzcellulose durch Erwärmen mit Salzsäure erhalten.

**l-Glukose**, durch Reduktion von l-Glukonsäurelaktone erhalten, schmilzt bei  $143^\circ$  und ist linksdrehend.

**d+l-Glukose**, entsteht durch Vereinigung gleicher Mengen d- und l-Glukose und durch Reduktion von d+l-Glukonsäurelaktone.

**Gulose**,  $CH_2OH(CHOH)_4CHO$ , ist ebenfalls als d-, l- und d+l-Gulose bekannt, die durch Reduktion der Gulonsäurelaktone erhalten werden. Gulose ist der zweite Aldehyd des Sorbits.

d- und l-**Idose** entstehen durch Reduktion der Idonsäuren.

**d-Galaktose**,  $CH_2OH(CHOH)_4CHO$ , entsteht neben Traubenzucker durch Hydrolyse des Milchzuckers. Sie schmilzt bei  $166^\circ$ , ist rechtsdrehend, liefert bei der Reduktion Dulcitol, bei der Oxydation Galaktonsäure und weiterhin Schleimsäure. Durch Erhitzen mit Kalilauge wird sie in d-Tagatose und l-Sorbose ( $\psi$ -Tagatose) (S. 345) übergeführt.

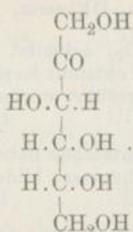
l-Galaktose schmilzt bei 162 bis  $163^\circ$ , d+l-Galaktose bei 140 bis  $142^\circ$ .

d-**Talose**,  $CH_2OH(CHOH)_4CHO$ , entsteht durch Reduktion von d-Talonsäurelaktone.

**Rhamnohexose**, **Methylhexose**,  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot (CHOH)_4 \cdot CHO$ , entsteht durch Reduktion von Rhamnosecarbonsäure und schmilzt bei  $181^\circ$ .

## b) Ketohexosen.

## d-Fruktose, Fruchtzucker, Laevulose,



Fruchtzucker entsteht neben Traubenzucker durch Hydrolyse des Rohrzuckers beim Kochen mit verdünnten Säuren oder durch Einwirkung von Fermenten. Beim Reifen der Früchte pflegt der zunächst gebildete Rohrzucker invertiert zu werden, daher finden sich dann Fruchtzucker und Traubenzucker nebeneinander in denselben.

Technische Laevulose, *Diabetin*, wird gewonnen, indem man Melasse durch Kochen mit verdünnter Salzsäure invertiert, die Lösung mit Eis auf 0° abkühlt und nun mit Kalk sättigt. Laevulosekalk fällt aus, wird gesammelt, mit Eiswasser gewaschen und mit Kohlensäure zerlegt. Man erhält sofort ein reines Präparat, da die Farbstoffe und Fremdkörper mit dem Dextrosekalk in Lösung bleiben.

Fruchtzucker krystallisiert aus Alkohol in harten, wasserfreien, rhombischen Krystallen, welche bei 95° schmelzen. Er ist schwerer löslich als Traubenzucker, schmeckt süßer und dreht nach links, aber stärker als Traubenzucker rechts dreht. Aus Alkohol krystallisierter wasserfreier Traubenzucker besitzt  $[\alpha]_D = -71,43^\circ$  bei 20° und in etwa 20%iger Lösung. Obwohl der Fruchtzucker links dreht, bezeichnet man ihn als d-Fruktose, weil er (S. 337) aus dem d-Glukosazon erhalten werden kann.

1-Fruktose ist aus dem inaktiven Fruchtzucker durch Hefegärung erhalten und dreht rechts.

d + 1-Fruktose,  $\alpha$ -Akrose entsteht synthetisch aus Glycerinaldehyd oder aus Formaldehyd, bequemer aus Acroleinbromid durch Einwirkung von Barythydrat.

d-Tagatose,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , entsteht aus Galaktose durch Einwirkung von Kalilauge. Sie schmilzt bei 124°.

1-Sorbose ( $\psi$ -Tagatose) entsteht neben d-Tagatose bei der Einwirkung von Kalilauge auf Galaktose.

**d-Sorbose, Sorbinose**, ist aus d-Sorbit durch Einwirkung des *Bacterium xylinum* erhalten. d- und l-Sorbose vermögen sich zu d+l-Sorbose zu vereinigen.

### Heptosen, Oktosen, Nonosen.

**d-Mannoheptose**,  $C_7H_{14}O_7$ , schmilzt bei  $135^{\circ}$  und ist aus d-Mannoheptonsäurelaktol erhalten. Sie entsteht ferner durch Oxydation des Perseïts, in den sie durch Reduktion übergeführt werden kann. Auch l-Mannoheptose ist dargestellt.

$\alpha$ - und  $\beta$ -**Glukoheptose** entstehen nebeneinander bei dem synthetischen Aufbau aus Glukose.  $\alpha$ -Glukoheptose bildet bei etwa  $190^{\circ}$  schmelzende, schwach linksdrehende Krystalle.

$\alpha$ - und  $\beta$ -**Galaheptose** sind aus  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Galaheptonsäurelaktol erhalten worden.

**d-Mannooktose**,  $C_8H_{16}O_8$ , ein schwach linksdrehender, rein süß schmeckender Syrup, ist aus d-Mannooktensäurelaktol erhalten.

$\alpha$ -**Glukooktose** krystallisiert in feinen Nadeln. Auch  $\alpha$ -**Galaoktose** ist bekannt.

Die Heptosen und Oktosen werden durch Hefe nicht vergohren; bei der Reduktion liefern sie Heptite und Oktite.

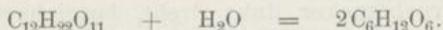
**d-Mannononose**,  $C_9O_{18}O_9$ , bildet warzenförmige Krystallmassen. Sie ist rechtsdrehend und vergäht mit Bierhefe.

**Glukononose** ist ein schwach rechtsdrehender Syrup.

## II. Anhydridzucker.

Disaccharide,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ .

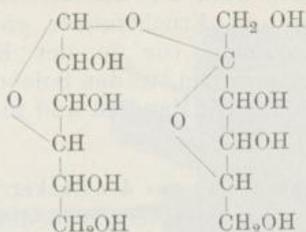
Disaccharide, Biosen sind nur von Hexosen bekannt, bei der Hydrolyse, die durch verdünnte Säuren oder durch Fermente (S. 65) eintritt, werden sie unter Wasseraufnahme in zwei Moleküle Hexose gespalten:



Die Disaccharide sind ätherartige Anhydride der Hexosen. Die Bindung der beiden Hexosemoleküle kann durch die Alkohol- oder die Aldehyd- oder Ketogruppe vermittelt werden. Milchzucker und Malzzucker reduzieren beim Kochen Fehlingsche Lösung, liefern mit Phenylhydrazin Osazone und geben bei der Oxydation mit Bromwasser einbasische Säuren  $C_{12}H_{22}O_{12}$ , die Lakto- und Maltobionsäure. Man nimmt deshalb an, dass in ihnen die Aldosegruppe  $-CHOH.CHO$  noch intakt ist. Im Rohrzucker dagegen, der nicht reduziert und kein Osazon bildet, nimmt man an, dass beiderseits die reduzierenden Gruppen des Trauben- und Fruchtzuckers gebunden sind.

## Rohrzucker, Saccharose, Saccharbiose,

Molekulargewicht = 342,22.



Geschichtliches. Die Zuckerkultur in China, Persien und Ostindien ist sehr alt. Von dort wurde der Rohrzucker den Griechen und Römern bekannt. Etwa seit dem 7. Jahrhundert nach Christus wird fester Zucker gewonnen. Durch die Kriegszüge der Araber, die Kreuzzüge, die Kolonisation Amerikas und der ostindischen Inseln durch die Portugiesen, Spanier und Holländer wurde die Zuckerkultur in den Tropen weit verbreitet. Der im Ursprungslande erzeugte Rohrzucker wurde in Europa raffiniert. Hier ist er seit Mitte des 19. Jahrhunderts durch den Rübenzucker mehr und mehr verdrängt. 1747 fand *Margraf* in Berlin den Rohrzucker in der Zuckerrübe auf, 1801 errichtete sein Schüler *Achard* in Cunern in Schlesien die erste Rübenzuckerfabrik. Die von Napoléon 1806 verhängte Kontinentalsperre förderte den Aufschwung der jungen Industrie, die indes nach Napoléons Sturz in Deutschland wieder einging und erst in den dreissiger Jahren des vorigen Jahrhunderts von neuem aufgenommen wurde. Jetzt deckt Deutschland etwa ein Fünftel des Weltbedarfs an Zucker. Dieser Erfolg wurde ermöglicht durch die Aufhebung der Sklaverei in Amerika, die Verbesserung der Rüben und der Fabrikation, sowie durch die Entdeckung der zu Düngezwecken verwendbaren Kalilager in Mitteldeutschland.

Statistisches. Die Weltproduktion an Zucker betrug 1901/02 10710000 Tonnen; hiervon waren:

6860000 T. Rübenzucker,  
3850000 T. Rohrzucker.

Deutschland produzierte davon 2073000 Tonnen Rübenzucker aus 13254000 T. Rüben, die auf 447706 Hektar geerntet wurden und in etwa 400 Rohrzuckerfabriken verarbeitet wurden.

*Margraf* fand in den Rüben etwas über 6% Zucker. Durch passende Auswahl der für die Samenzucht verwendeten Rüben und durch geeignete Düngung ist der Zuckergehalt der Rüben im Durchschnitt auf 14–16%, in einzelnen Fällen auf über 20% heraufgedrückt worden. Während 1836 zur Herstellung von 100 kgr Zucker 1800 kgr Rüben erforderlich waren, konnte man 1900 dasselbe Quantum Zucker aus 750 kgr Rüben fabrizieren.

Der Zuckerkonsum ist in Deutschland von 7,8 kgr auf den Kopf der Bevölkerung gegen Ende der achtziger Jahre auf 12,29 kgr in 1900/01 gestiegen, bleibt aber gegen den der Vereinigten Staaten (24,5 kgr) und Englands (32,6 kgr) noch weit zurück.

Von fabrikatorischer Bedeutung ist das Vorkommen des Rohrzuckers nur im Zuckerrohr, das 15–20% Zucker enthält,

und in der Zuckerrübe. Die Gewinnung von Zucker aus der Zuckerhirse, Zuckerahorn, Dattelpalme und Birke hat lediglich lokale Bedeutung. Rohrzucker findet sich ferner in der Ananas, Erdbeere und Aprikose, während die meisten andern süßen Pflanzensäfte Trauben- und Fruchtzucker enthalten. Kleinere Mengen Rohrzucker kommen vor in der Krapp-, Scopolia-, Ipecacuanha- und Angelicawurzel, in den Sojabohnen, den Kaffeebohnen, Hanfsamen, Walnüssen, Mandeln und in unseren Getreidearten.

**Gewinnung des Rohrzuckers aus den Zuckerrüben.** 1. *Die Saftgewinnung.* Die im Herbst geerntete, von den grünen Blättern befreiten Zuckerrüben enthalten 4—5% Mark, welche nach dem Auslaugen des Zuckers als *Schnitzel* erhalten werden, 12—18% Zucker, 2—3% wasserlösliche anorganische und organische Bestandteile und rund 80% Wasser. Früher wurden die Rüben gerieben und gepresst; der Saft enthielt neben dem Zucker alle löslichen Zellbestandteile. Diese Nebenbestandteile sind zu einem Viertel anorganischer Natur (Kali- und in geringem Masse Natron-, Kalk-, Magnesia- und Eisensalze der Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salzsäure und Kieselsäure) und zu drei Vierteln organischer Natur (Eiweiss, Asparagin, Betaïn, Oxalsäure, Aepfelsäure, Weinsäure, Gerbsäure, Farbstoffe und Kohlehydrate, die nicht Rohrzucker sind, darunter durch zu langes Lagern der Rüben entstandener Invertzucker). Da diese Nebenbestandteile die Abscheidung des Zuckers sehr erschweren, werden jetzt die gewaschenen Rüben in Schnitzelmaschinen *geschnitzelt* und die Schnitzel in den *Diffuseuren*, die meist zu zehn zu einer Diffusionsbatterie (Fig. 18) vereinigt sind, mit Wasser extrahiert.

Man erhält so erheblich weniger verunreinigende Stoffe in die Lösung, weil bei der Diffusion nur die Krystalloide durch die Zellmembran der beim Schnitzeln nicht verletzten Zellen gehen, die Kolloide aber in den Schnitzeln verbleiben. Die Extraktion des Zuckers findet in den Diffusionsbatterien nach dem Prinzip des Gegenstroms statt. Die Diffuseure werden mit Schnitzeln beschickt, dann lässt man Wasser in den Diffuseur I einfließen. Die sich hier bildende Zuckerlösung fliesst durch den Ueberlauf a in den Diffuseur II, wird auf dem Wege dahin in den Kalorisator b erwärmt, reichert sich in II an Zucker an, gelangt dort nach III u. s. w. Auf diese Weise wird schliesslich in dem letzten Diffuseur eine konzentrierte Zuckerlösung erhalten, welche zur Saftreinigung abgeleitet wird. Da andererseits die Schnitzel zuerst mit schon angereicherter, dann mit verdünnter

Zuckerlösung, zuletzt noch mit reinem Wasser ausgelaugt werden, geben sie ihren Zuckergehalt fast quantitativ ab. Die extrahierten Schnitzel werden durch ein unten befindliches Mannloch aus dem Diffuseur entfernt und dieses mit frischen Schnitzeln besetzt.

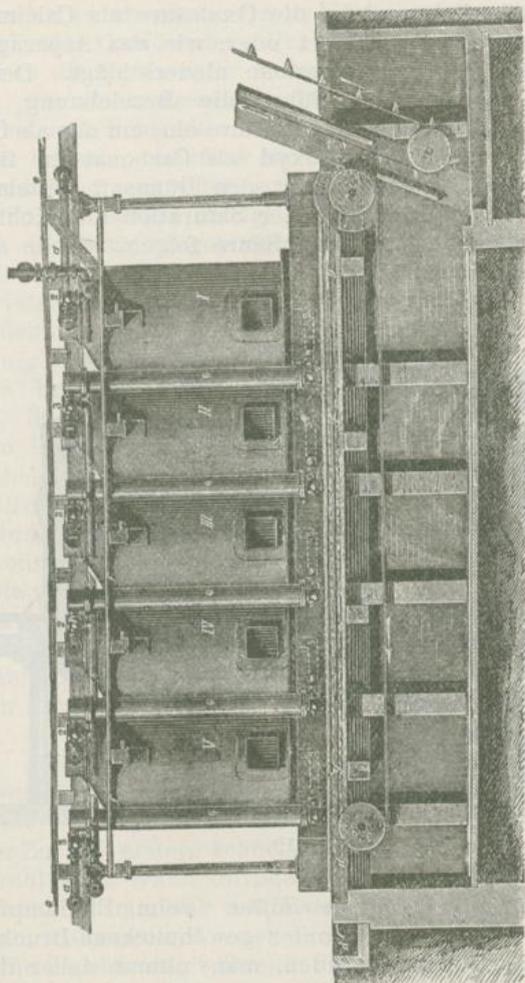


Fig. 18.

Die Schnitzel dienen noch feucht als Viehfutter. Da sie sich in feuchtem Zustande nicht lange halten und beim Einsäuern in Mieten bedeutend an Wert verlieren, wird jetzt die Hauptmenge getrocknet: *Trockenschnitzel*. Nach dem Verfahren von *Kellner* wird den Rübenschnitzeln nur ein Teil des Zuckers entzogen und als Trockenrückstand die als Viehfutter besser verwertbaren *Zuckerschnitzel* gewonnen, welche gegen 30% Zucker enthalten.

2. *Die Reinigung des Saftes.* Die Saftreinigung bezweckt, die oben erwähnten organischen Stoffe, welche die Krystallisation des Zuckers beeinträchtigen, soweit als möglich zu entfernen. Man behandelt den Saft zu diesem Zweck bei mässiger Wärme mit Kalkmilch, welche die Oxalsäure als Calciumoxalat fällt, andere Säuren neutralisiert oder, wie das Asparagin, zersetzt, auch einen Teil der Farbstoffe niederschlägt. Der dabei ausgeschiedene Niederschlag führt die Bezeichnung *Scheideschlamm*. Man leitet alsdann Kohlensäure ein, um das als Calciumsaccharat gelöste Calciumhydroxyd als Carbonat zu fällen — *Saturationsschlamm* — und filtert den Dünnsaft mittels Filterpressen ab. Vielfach lässt man der Saturation mit Kohlensäure noch eine solche mit schwefliger Säure folgen, welche den Saft besser entfärbt und Pilzkeime abtötet.

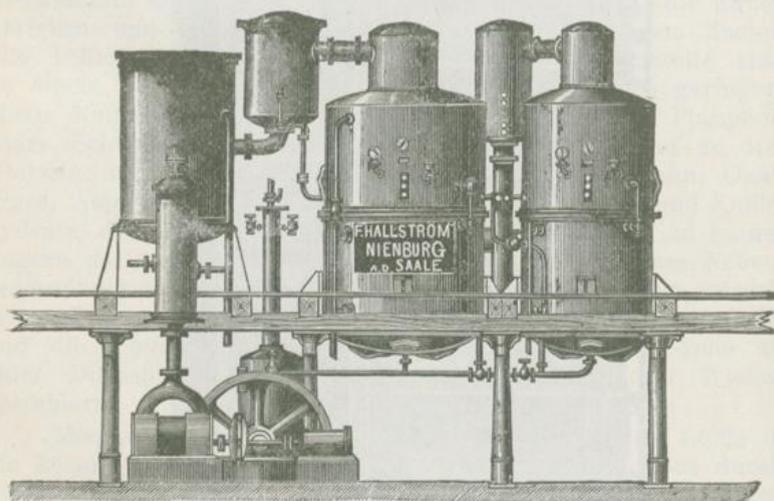


Fig. 19.

3. *Die Konzentration des Saftes.* Beim Eindampfen von Zuckerlösungen an der Luft unter gewöhnlichem Druck würde der Zucker Zersetzungen erleiden, man nimmt daher die Konzentration des Saftes in Verdampfern (Fig. 19) im luftleeren Raum vor. Der erste Kessel enthält schon stark konzentrierte Zuckerlösung und wird mit direktem Dampf geheizt, der aus der Zuckerlösung in dem ersten Kessel entwickelte Dampf beheizt den zweiten Kessel. Häufig ist das System noch mit einem dritten Kessel verbunden, der mit dem Dampf des zweiten

Kessels beheizt wird und in den die aus der Saftreinigung kommende Zuckerlösung eintritt, um von hier in die beiden ersten Kessel zu treten. Die Temperatur ist natürlich in dem dritten Kessel niedriger als im zweiten, in diesem niedriger als im ersten. Der aus dem letzten Kessel entwickelte Dampf wird in einer Vorlage kondensiert, die mittels einer Luftpumpe evakuiert wird. Das die Verdampfer verlassende Produkt ist der *Dicksaft*.

4. Die *Rohzuckerarbeit*, das heisst die Verarbeitung des Dicksaftes auf Rohzucker, erfolgt so, dass der Dicksaft in besonderen Kesseln, ebenfalls im Vacuum, noch weiter eingekocht wird, und zwar entweder so, dass beim Einkochen im Kessel bereits Krystallisation erfolgt — Einkochen auf Korn —, oder so, dass die fertig eingekochte Lösung beim nachfolgenden Erkalten in Krystallisiergefässen langsam zur Krystallisation gelangt. Der Krystallkuchen wird dann zerkleinert und in Centrifugen abgeschleudert. Die in der Trommel der Centrifuge verbleibende, mit wenig Wasser gedeckte Masse ist der *Rohzucker*, die ablaufende braune Flüssigkeit, die *Melasse*, enthält etwa 20% Wasser, 30% Nichtzucker und etwa 50% Zucker. Bei nochmaligem Einkochen der Melasse krystallisiert nur ein Teil des vorhandenen Zuckers, der Rest wird durch den Nichtzucker am Krystallisieren verhindert. Die Melasse dient als Viehfutter, zur Herstellung von Melassebranntwein und wird teilweise auch der Melasseentzuckerung unterworfen.

Die Gewinnung des Rohzuckers findet während der sog. Kampagne, nach der Rübenernte in den Herbst- und ersten Wintermonaten in den *Zuckerfabriken* statt, wogegen die Melasseentzuckerung und die Raffination des Rohzuckers meist in getrennten Fabrikanlagen, den *Raffinerien*, und zwar kontinuierlich, erfolgt.

5. Die *Melasseentzuckerung* wird jetzt meist nach den sog. *Saccharatverfahren* ausgeführt, da das *Osmoseverfahren* unökonomisch ist. Es beruht darauf, dass die Krystalloide die Salze und der Zucker, erstere schneller, letzterer langsamer, durch eine halbdurchlässige Wand diffundieren, die Colloide dagegen nicht.

Behandelt man die mit Wasser verdünnte Melasse mit Kalk, Strontian, Baryumoxyd oder Bleioxyd, so entstehen in Wasser unlösliche Saccharate, während die anorganischen Salze und die organischen Verunreinigungen der Melasse in Lösung bleiben, durch Filterpressen entfernt werden können und zur Wiederverwendung finden können. In den Rübenzuckerfabriken wird meist das Kalkverfahren der Melasseentzuckerung angewendet, die Raffinerien arbeiten meist nach dem Strontianverfahren, vereinzelt mit Baryt.

Das **Kalksaccharatverfahren** beruht auf der Bildung von *Tricalciumsaccharat*,  $C_{12}H_{22}O_{11} + 3CaO$ . Die Melasse wird mit so viel Wasser verdünnt, dass sie 7% Zucker enthält, dann wird die zur Bildung des Tricalciumsaccharats nötige Menge staubförmigen Aetzkalks eingerührt. Das Tricalciumsaccharat wird in Filterpressen gesammelt und ohne weitere Reinigung in den Rohrzuckerfabriken an Stelle von Aetzkalk zur Saftgewinnung verwendet. Das Saccharat wird dabei unter Abscheidung seines Zuckergehaltes zerlegt und der Kalk reinigt den Zuckersaft in der oben beschriebenen Weise.

Bei dem **Strontianverfahren** wird die Melasse mit so viel heisser Strontiumhydroxydlösung versetzt, dass auf 1 Mol. Zucker etwa  $1\frac{1}{2}$  Mol. Strontiumhydroxyd kommen. Nach dem Erkalten sind etwa  $\frac{1}{5}$  des Zuckers als Monostrontiumsaccharat,  $C_{12}H_{22}O_{11} + SrO$ , ausgeschieden; sie werden abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Der Rest des Zuckers wird aus der Mutterlauge durch überschüssiges Strontiumhydroxyd als in Wasser fast unlösliches Bistrontiumsaccharat,  $C_{12}H_{22}O_{11} + 2SrO$ , gefällt. Aus der zuckerfreien Mutterlauge wird das überschüssige Strontiumhydroxyd mit Kohlensäure als Carbonat gefällt, dann dient sie zur Berieselung von Wiesen, oder sie wird eingedampft, calciniert oder auf Pottasche verarbeitet.

Das **Distrontiumsaccharat** wird mit Melasse in Monostrontiumsaccharat verwandelt, welches in Wasser suspendiert und mit Kohlensäure behandelt wird. Dabei entsteht Strontiumcarbonat und wässrige Zuckerlösung, die im Vacuum eingekocht, direkt reinen Konsumzucker liefert. Das Strontiumcarbonat wird zu Ziegeln geformt und zu Strontiumoxyd gebrannt, kehrt also vollständig in den Betrieb zurück.

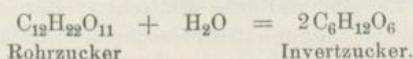
6. Der **Zuckerraffineriebetrieb** bezweckt die Gewinnung von reinem Konsumzucker aus dem Rohrzucker. Meist wird der centrifugierte Rohrzucker durch Decken mit warmer Zuckerlösung vorgereinigt, dann löst man ihn in Wasser, filtriert ihn durch Knochenkohle oder klärt ihn mit der Soxhletschen Holzschliff-Kieselgubmischung und kocht nun die so gereinigte Zuckerlösung in Vacuumapparaten auf Korn. Behufs Herstellung von Hut- oder Brotzucker, Melis, wird die Zuckermasse heiss in die Formen gegossen; nach dem langsamen Erkalten lässt man die Mutterlauge abfließen, deckt mit reiner Zuckerlösung, saugt oder schleudert letztere ab und trocknet die Brote bei  $50-55^{\circ}$ . In ähnlicher Weise wird auch Würfelzucker hergestellt. Krystallzucker ist der in den Vacuumkochern beim Kochen krystallinisch ausgeschiedene Zucker. Kandis wird durch langsames Krystallisierenlassen von Zuckerlösung an in die Lösung gehängten

Fäden oder Stäbchen gewonnen. Die beim Raffineriebetrieb abfallende *Raffineriemelasse* wird meist nach dem Strontianverfahren verarbeitet. Sie ist reich an Raffinose (S. 360).

Die *Fabrikation des Zuckers aus Zuckerrohr* erfolgt aus dem ausgepressten Saft des zerquetschten Zuckerrohres oder aus der durch Diffusion daraus erhaltenen Zuckerlösung in ähnlicher Weise, wie aus der Zuckerrübe. Die dabei abfallende Melasse ist weniger unrein, als die Rübenzuckermelasse. Sie dient als *Kolonialsyrup* zu Speisezwecken und wird zum Teil schon an Ort und Stelle auf *Rum* verarbeitet.

Rohrzucker krystallisiert in wasserhellen, monoklinen Prismen, welche rein süß schmecken. 100 T. Wasser lösen bei 15° 195 T., bei 100° 471 T. Rohrzucker, kalter Alkohol von 90%, sowie siedender absoluter Alkohol lösen je etwa 1% Rohrzucker. Die wässrige Lösung dreht das polarisierte Licht nach rechts, das spez. Drehungsvermögen ist  $[\alpha]_D^{20} = +66,5^\circ$ . Bei 100° erleidet der Rohrzucker keine Veränderung, bei 160° schmilzt er und erstarrt nach dem Erkalten zu einer glasartigen Masse (Gerstenzucker), die allmählich wieder krystallinisch wird. Bei 190—200° verwandelt sich der Zucker in *Karamel*, dem Hauptbestandteil der Zuckercouleur (S. 342).

Konzentrierte Schwefelsäure färbt den Rohrzucker, zum Unterschied von Trauben- und Milchzucker, schon in der Kälte braun. Verdünnte Säuren invertieren den Rohrzucker, langsam in der Kälte, schnell beim Kochen, d. h. sie verwandeln ihn durch hydrolytische Spaltung in ein Gemisch aus gleichen Molekülen Trauben- und Fruchtzucker — *Invertzucker* —, der links dreht, weil  $[\alpha]_D$  für Fruchtzucker grösser ist, als für Traubenzucker:



Die Inversion wird auch durch anhaltendes Kochen der wässrigen Lösung, sowie durch das Invertin der Hefe bewirkt. Anhaltendes Kochen mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure erzeugt unter Abscheidung brauner Humin- oder Ulminsubstanzen Ameisensäure und Laevulinsäure (S. 194). Erhitzen mit Essigsäureanhydrid führt den Rohrzucker in Saccharoseoktacetat,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}(\text{COCH}_3)_8\text{O}_{11}$ , über. Fehlingsche Lösung wird von Rohrzucker in der Kälte oder bei einmaligem Aufkochen nicht reduziert. Kalilauge bräunt Rohrzucker in der Kälte nicht.

Mit Basen bildet der Rohrzucker *Saccharate*. Monocalciumsaccharat,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{CaO} + 2\text{H}_2\text{O}$  ist durch Alkohol aus der wässrigen Lösung fällbar; Dicalciumsaccharat,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot 2\text{CaO}$ , krystallisiert aus der heissgesättigten Lösung beim Abkühlen.

Tricalciumsaccharat,  $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3CaO$  ist in Wasser sehr schwer löslich. Ueber Strontiumsaccharate vgl. S. 352. Baryumsaccharat,  $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot BaO$ , entsteht beim Aufkochen einer Lösung von Baryumhydroxyd in Zuckerlösung. Bleisaccharat,  $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot PbO$ , entsteht beim Abkühlen einer mit Bleioxyd gekochten oder mit Bleiessig und Ammoniak versetzten Zuckerlösung. Ueber Eisensaccharat siehe unten.

Die quantitative Bestimmung des Rohrzuckers kann polarimetrisch oder nach vorangegangener Inversion mittels Fehling'scher Lösung erfolgen.

**Saccharum, Zucker**, bildet weisse krystallinische Stücke oder ein weisses, krystallinisches Pulver. 1 T. Zucker soll mit 0,5 T. Wasser, ohne Rückstand zu hinterlassen, einen farb- und geruchlosen, rein süß schmeckenden Syrup geben, welcher sich in allen Verhältnissen klar mit Weingeist mischt. Wässrige und weingeistige Zuckerlösungen sollen Lakmuspapier nicht verändern.

Die wässrige Lösung (1 = 20) ist mit Schwefelwasserstoffwasser, Ammoniumoxalat-, Silbernitrat- und Baryumnitratlösung auf Metalle, Kalksalze, Chloride und Sulfate zu prüfen.

0,5 gr Zucker sollen nach dem Verbrennen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

**Syrupus simplex, weisser Syrup**, wird aus 3 T. Zucker und 2 T. Wasser hergestellt. Wird eine Mischung aus 0,5 gr weissem Syrup, 5 cc Wasser und 5 cc Fehling'scher Lösung bis zum Aufkochen erhitzt, so soll in ihr nicht sofort eine gelbe oder rötliche Ausscheidung erfolgen (Invertzucker).

**Calcaria saccharata, Zuckerkalk**, ist Dicalciumsaccharat,  $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2CaO$ . Es sind farblose Blättchen oder ein weisses Pulver von süßem, zugleich laugenhaftem Geschmack, unlöslich in Weingeist, in kaltem Wasser langsam zu einer klaren, alkalisch reagierenden Flüssigkeit löslich, die sich beim Kochen unter Abscheidung eines flockigen Niederschlags stark trübt. Die wässrige Lösung (1 = 10) gibt mit  $\frac{1}{10}$  Raumteil Eisenchloridlösung gemischt, eine klare, braune Flüssigkeit; durch Ammoniumoxalatlösung wird sie weissgefällt; beim Erhitzen verkohlt Zuckerkalk unter Verbreitung von Karamelgeruch (Identität).

Die Lösung (1 = 10) ist mit Schwefelwasserstoff, mit verdünnter Schwefelsäure und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, mit Baryumnitrat- und Silbernitratlösung auf Metalle, Baryumsaccharat, Sulfate und Chloride zu prüfen.

1 gr Zuckerkalk soll zur Sättigung mindestens 3 cc Normal-Salzsäure verbrauchen.

**Ferrum oxydatum saccharatum, Eisenzucker**. 30 T. Eisenchloridlösung werden mit 150 T. Wasser verdünnt. Dann wird noch nach

und nach unter Umrühren eine Lösung von 26 T. Natriumcarbonat in 150 T. Wasser mit der Vorsicht zugesetzt, dass bis gegen Ende der Fällung vor jedem neuen Zusatze die Wiederauflösung des entstandenen Niederschlages abgewartet wird. Nachdem die Fällung vollendet ist, wird der Niederschlag bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit Wasser ausgewaschen, auf einem angefeuchteten Tuche gesammelt, ausgedrückt und hierauf in einer Porzellanschale mit 50 T. Zucker und 5 T. Natronlauge gemischt. Die Mischung wird im Wasserbade bis zur völligen Klärung erwärmt, darauf unter Umrühren zur Trockne verdampft, zu mittelfeinem Pulver zerrieben und mit so viel gepulvertem Zucker versetzt, dass das Gesamtgewicht 100 T. beträgt.

Eisenzucker ist ein rotbraunes, süßes Pulver von schwachem Eisengeschmack, welches mindestens 2,8% Eisen enthält. 1 T. Eisenzucker gibt mit 20 T. heissem Wasser eine völlig klare, rotbraune, kaum alkalisch reagierende Lösung, welche durch Kaliumferrocyanidlösung allein nicht verändert, auf Zusatz von Salzsäure aber zuerst schmutzig grün, dann rein blau gefärbt wird.

Die mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure erhitzte, dann wieder erkaltete wässrige Lösung 1 = 20 darf durch Silbernitratlösung höchstens opalisierend getrübt werden.

Zwecks *Eisenbestimmung* wird 1 gr Eisenzucker in 10 cc verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst, diese Lösung nach dem vollständigen Verschwinden der rotbraunen Farbe mit Kaliumpermanganatlösung (5 : 1000) bis zur schwachen vorübergehend bleibenden Rötung und nach eingetretener Entfärbung mit 2 gr Kaliumjodid versetzt. Die Mischung lässt man 1 Stunde lang, bei gewöhnlicher Temperatur, im geschlossenen Gefässe stehen und titriert sie darauf mit  $\frac{1}{10}$  Norm. Natriumthiosulfatlösung. Zur Bindung des ausgeschiedenen Jods sollen 5–5,3 cc der  $\frac{1}{10}$  Norm. Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein, entsprechend 2,8–2,97% Eisen.

Der nach der Vorschrift des D. A. B. erhaltene Eisenzucker ist sehr alkalihaltig.

Ein *alkaliarmes* und *zuckerarmes Eisensaccharat* erhält man, wenn man in 16 T. Ferrisulfatlösung 8 T. grob gepulvertes krystallisiertes Natriumcarbonat einträgt und, sobald die entwickelte Kohlensäure ausgetrieben ist, 6 T. Zuckerpulver zusetzt. Der so erhaltenen dicken, rotbraunen Masse setzt man so viel konzentrierte Natronlauge zu, bis sie wieder flüssige Beschaffenheit angenommen hat und erwärmt gelinde im Wasserbade, bis die Flüssigkeit klar geworden ist und durch kaltes destilliertes Wasser keine Trübung mehr erleidet. Nötigenfalls erreicht man dies durch weiteren Zusatz kleiner Mengen Natronlauge. Dann lässt man das entstandene Natriumsulfat an einem kühlen Orte auskrystallisieren und giesst die von den Glaubersalzkrystallen getrennte Ferrisaccharatlösung unter Umrühren in dünnem Strahle

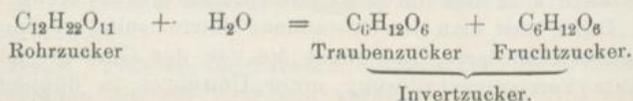
derartig in die 25fache Menge kochenden Wassers, dass letzteres nicht aus dem Kochen kommt. Der entstandene, fast körnige Niederschlag wird auf einem Kolatorium gesammelt, nach dem Abtropfen nochmals in kochendes Wasser eingetragen, nach abermaligem Absetzen auf demselben Kolatorium gesammelt und schliesslich mit heissem Wasser gewaschen, bis das ablaufende Wasser nur noch schwach alkalisch reagiert und eine bräunliche Färbung anzunehmen beginnt. Das so erhaltene alkaliarme und zuckerarme Eisensaccharat, das 92–95 T. Eisenhydroxyd und 5–8 T. Zucker enthält, vermag sich in feuchtem Zustande mit 6 T. Zuckerpulver beim Eindampfen zu einem *zuckerreichen, wasserlöslichen, schwach natronhaltigen Eisenzucker* zu verbinden, der durch Vermischen mit Zucker auf den gewünschten Eisengehalt eingestellt werden kann.

Zur Darstellung von *alkalifreiem Eisensaccharat* verdünnt man 100 T. Eisenchlorid mit 400 T. Wasser und 100 T. Salmiakgeist mit ebenfalls 400 T. Wasser und lässt beide Lösungen, möglichst kalt, in dünnem Strahl gleichzeitig unter Umrühren in ein Gefäss fliessen, welches 2000 T. Wasser enthält. Das ausgeschiedene Eisenhydroxyd wird gut ausgewaschen, bis zum Gewicht von 80 T. abgepresst, mit 316 T. Zuckerpulver in ein verschliessbares Gefäss gebracht und 10 Stunden lang im kochenden Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit erscheint die Mischung in Wasser klar löslich. Die Lösung ist auch in der Verdünnung haltbar, eingetrocknet, verliert sie die Löslichkeit in Wasser binnen 8–14 Tagen. Durch Zusatz von etwas Natronlauge vor dem Eintrocknen wird ein dauernd lösliches Präparat erzielt.

**Liquor Ferri saccharati cum Mangano, Eisenmanganessenz**, ist eine klare, rötlichbraune Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man 200 gr Eisenzucker in 644 gr Wasser löst und der Lösung 50 gr flüssiges Manganglykosat, 100 gr Weingeist, 3 gr Pomeranzentinktur und je 1,5 gr aromatische und Vanilletinktur, sowie 5 Tropfen Essigäther in der angegebenen Reihenfolge zusetzt. Das Präparat enthält mindestens 0,6% Eisen und 0,1% Mangan.

### Invertzucker.

Wenn Rohrzucker durch die Einwirkung von verdünnten Säuren oder Fermenten hydrolytisch gespalten wird, so zerfällt er unter Wasseraufnahme in je ein Molekül Traubenzucker und Fruchtzucker:



Der Vorgang wird *Inversion*, das Produkt *Invertzucker* genannt, weil dabei aus der rechtsdrehenden Rohrzuckerlösung eine linksdrehende gebildet wird. Die Linksdrehung des Invertzuckers rührt daher, dass der Fruchtzucker  $[\alpha]_D = -71,4^\circ$ , der Traubenzucker  $[\alpha]_D = +52,6^\circ$  besitzt, die Linksdrehung jenes also überwiegt.

Technisch führt man die Inversion so aus, dass Rohrzuckerlösung in einem Autoklaven zum Sieden erhitzt und dann durch einen Injektor, welcher mit Kohlensäure von mindestens vier Atmosphären Druck betrieben wird, in ein zweites geschlossenes Gefäß gespritzt wird, welches Kohlensäure von  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Atmosphäre Druck enthält. Die als Nebel zersprühte Zuckerlösung wird dabei invertiert. Beim Einkochen dieser Lösung wird der Invertzucker als nicht krystallisierender Syrup erhalten, der süßer als Rohrzucker und direkt gährungsfähig ist. Bei langer Aufbewahrung scheidet sich aus konzentrierten Invertzuckerlösungen Traubenzucker in krystallinischem Zustande aus.

Der als flüssiger Raffinadezucker in den Handel kommende Invertzucker dient zum Petiotisieren des Weins, bei der Herstellung von Champagner, Likören, Fruchtkonserven und Kunsthonig.

**Mel, Honig**, ist der von den Honigbienen aus den Nectarien der Blüten aufgesogene Zuckersaft, der von ihnen nach der Verarbeitung in einer kropfartigen Erweiterung der Speiseröhre durch den Mund in die Wabenzellen entleert und zur Ernährung der jungen Brut aufgespeichert wird. Zur Gewinnung lässt man den Honig aus den geöffneten Waben unter schwachem Erwärmen ausfließen oder schleudert ihn mittels Centrifugen ab.

Honig bildet im frischen Zustande eine hell- bis tiefbraungelbe, syrupähnliche, durchscheinende Masse von angenehmem Geruche und charakteristischem, süßem Geschmacke, welche allmählich mehr oder weniger fest und krystallinisch wird. Sein spez. Gewicht liegt zwischen 1,410—1,445. Er reagiert schwach sauer und besteht wesentlich aus Invertzucker neben etwas Rohrzucker, geringen Mengen Farbstoffen, Wachs, Eiweissstoffen und freier Ameisensäure. Unter dem Mikroskop erkennt man Zuckerkrystalle und Pollenkörner. Honiglösungen drehen das polarisierte Licht meist links, es gibt aber auch echte Bienenhonige, die rechtsdrehend sind, z. B. die sogenannten Koniferenhonige.

Eine Mischung aus 1 T. Honig und 2 T. Wasser soll ein spez. Gewicht von mindestens 1,111 haben. Diese Mischung soll durch Silbernitrat- und Baryumnitratlösung nur schwach getrübt (Prüfung auf Chloride und Sulfatgehalt) und durch Zusatz eines gleichen Raunteiles Ammoniakflüssigkeit (fremde Farbstoffe) nicht verändert werden.

1 cc derselben Mischung soll, nach Zusatz der fünffachen Menge Weingeist, nur schwach getrübt werden; stärkere Trübungen würden bei reichlichem *Dextringehalt* des Honigs sich zeigen.

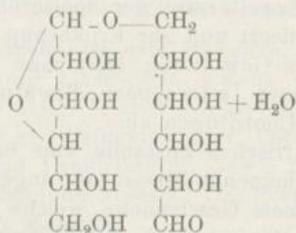
Zum Neutralisieren von 10 gr Honig sollen, nach dem Verdünnen mit der fünffachen Menge Wasser, nicht mehr als 0,5 cc Norm. Kalilauge erforderlich sein. Die freie Säure des Honigs ist im wesentlichen *Ameisensäure*. Durch die vorstehende Titration werden 0,23% freie Ameisensäure angezeigt.

Gährender Honig enthält mehr Säure (Essigsäure). 10 gr Honig sollen beim Verbrennen nicht mehr als 0,04 gr Asche hinterlassen.

**Mel depuratum, gereinigter Honig**, wird hergestellt, indem 2 T. Honig im Wasserbade mit 3 T. Wasser eine Stunde lang erwärmt, nach dem Abkühlen auf etwa 50° durch dichten Flanell geseiht und durch möglichst beschleunigtes Einengen im Wasserbade bis zum spezifischen Gewicht 1,33 gebracht wird. Er ist im durchfallenden Licht klar, von angenehmem Honiggeruch und, in 20 mm dicker Schicht betrachtet, von gelber, allenfalls etwas bräunlicher Farbe. Er wird ähnlich wie Honig geprüft, soll aber nur höchstens 0,18% Ameisensäure enthalten.

### Milchzucker, Laktose, Laktobiose,

Molekulargewicht = 360,24.



Milchzucker kommt in der Milch der Säugetiere, bisweilen in pathologischen Harnen vor und ist 1615 von Fabricio Bartoletti entdeckt. Kuhmilch enthält etwa 4% Milchzucker.

Die durch Zentrifugieren von Milch gewonnene Magermilch liefert bei der Behandlung mit Lab behufs Abscheidung des Kaseins süsse Molken, die das Rohmaterial für die Milchzucker-gewinnung sind. Die süssen Molken werden im Vacuum eingedampft, der in der Kälte allmählich auskrystallisierte rohe Milchzucker in der doppelten Menge kochendem Wasser gelöst, die Lösung mit etwas Alaun geklärt, durch Tierkohle entfärbt und abermals im Vacuum zur Krystallisation eingedampft.

Die Molken können auch in genau derselben Weise auf Milchzucker verarbeitet werden, wie der Diffusionsaft der Rübenzuckerfabriken (S. 348).

Deutschland produziert mehr Milchzucker, als der eigene Bedarf beträgt. 1903 führte es etwas über 3000 Doppelzentner ein und 4912 Doppelzentner aus. Milchzucker dient als Zusatz zur Kindermilch, als Arzneimittel und als Reduktionsmittel bei der Fabrikation der Silberspiegel.

Milchzucker krystallisiert in rhombischen Prismen, wird bei 140° wasserfrei und schmilzt bei 205° unter Zersetzung. Er löst sich in 6 T. kaltem Wasser, im gleichen Gewicht siedenden Wasser, spurenweise in Alkohol. Die wässrige Lösung schmeckt schwach süß, dreht das polarisierte Licht rechts und zeigt Birotation.  $[\alpha]_D^{20} = 52,53^\circ$ . Milchzucker reduziert ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, Fehlingsche Lösung in der Wärme. Er erleidet leicht die Milchsäuregärung, wird zu Galaktose und Traubenzucker invertiert und kann dann auch mit Hefe vergären.

Von Bromwasser wird Milchzucker zu Laktobionsäure, von Salpetersäure zu Schleimsäure und d-Zuckersäure oxydiert. Laktosazon,  $C_{12}H_{20}O_9(N_2HC_6H_5)_2$ , schmilzt bei 200°. Es bildet, wie der Rohrzucker, ein Oktacetylderivat.

**Saccharum Lactis, Milchzucker**, bildet weissliche, krystallisierte Massen in Trauben oder Platten oder ein weisses, geruchloses Pulver mit den oben angeführten Löslichkeitsverhältnissen.

Werden 15 gr Milchzucker mit 50 cc verdünntem Weingeist eine halbe Stunde unter zeitweiligem Umschütteln in Berührung gelassen und dann filtriert, so wird ein Filtrat erhalten, von welchem 10 cc weder beim Vermischen mit 1 Raumteil absolutem Alkohol sich trüben, noch beim Verdunsten auf dem Wasserbade mehr als 0,04 gr Rückstand hinterlassen sollen. Würde eine Trübung durch absoluten Alkohol erfolgen, so enthält der Milchzucker *Dextrin*; bleibt beim Verdampfen des Filtrates auf dem Wasserbade ein grösserer Rückstand als angegeben, so könnte ausser *Dextrin* auch *Rohrzucker* vorhanden sein. Milchzucker ist in verdünntem Weingeist schwer löslich.

0,2 gr Milchzucker sollen nach dem Verbrennen keinen Rückstand hinterlassen.

**Kefyr**, ist eine Peptone und Alkohol enthaltende Flüssigkeit, zu deren Bereitung Milch durch den Kefyrpilz in eine besondere Gärung versetzt wird.

**Maltose, Malzzucker, Maltobiose**,  $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ , entsteht bei der Einwirkung von *Diastase* auf Stärke, tritt als Zwischenprodukt auf bei der Verzuckerung der Stärke mit verdünnten Säuren und bildet sich bei der Einwirkung von *Diastase*, Speichel und Pankreas auf Glukogen. Maltose ist direkt gährungsfähig. Sie bildet harte, weisse Krystalle und besitzt  $[\alpha]_D^{20} = +137^\circ$ . Bei

der Hydrolyse liefert sie zwei Moleküle Traubenzucker. Durch Chlorwasser wird sie zu Maltobionsäure, durch Salpetersäure zu d-Zuckersäure oxydiert. Maltosozon,  $C_{12}H_{20}O_9(N_2HC_6H_5)_2$ , schmilzt bei 206°.

**Isomaltose**,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , entsteht durch Einwirkung von Salzsäure auf Traubenzucker und beim Maischprozess. Ihr Osazon schmilzt bei 150–153°. Durch Diastase wird sie in Maltose übergeführt.

**Mykose, Trehalose**,  $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$ , findet sich im Steinpilz, im Mutterkorn und der Trehalamanna.

**Melibiose**,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , ist ein primäres Spaltungsprodukt der Raffinose und wird zu Traubenzucker und d-Galaktose hydrolysiert.

**Turanose**,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , ist das analoge Spaltungsstück der Melecitose.

**Agavose**,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , und **Lupeose**,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , kommen in den Stengeln der *Agave americana* bezüglich in den Lupinensamen vor.

Trisaccharide, Saccharotriosen,  $C_{18}H_{32}O_{16}$ .

**Raffinose, Melitose, Gossypose, Melitriose, Pluszucker**,  $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ , findet sich in der australischen Manna, in den Baumwollsamern, in der Runkelrübe und geht daraus in die Melassen und Nachprodukte über. Sie bildet eigentümlich zugespitzte Krystalle, besitzt  $[\alpha]_D = +104^\circ$  und liefert bei der Hydrolyse d-Fruktose und Melibiose, die weiter zu Traubenzucker und d-Galaktose hydrolysiert wird.

**Melecitose**,  $C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O$ , findet sich im Saft von *Pinus larix* und in der Manna von Briançon. Sie schmilzt wasserfrei bei 148° und zerfällt bei der Hydrolyse in Traubenzucker und Turanose.

**Stachyose**,  $C_{18}H_{32}O_{16} + 3H_2O$ , findet sich in den Wurzelknollen von *Stachys tuberosa*.

## B. Polysaccharide, $(C_6H_{10}O_5)_n$ .

### Cellulose, $(C_6H_{10}O_5)_n$ .

**Cellulose, Holzfaserstoff, Lignose**, ist der wesentliche Bestandteil der pflanzlichen Zellwandungen. Es ist im reinen Zustande ein weisser, amorpher Stoff mit organisierter Struktur. Das spez. Gewicht der Cellulose beträgt 1,4. Sie ist unlöslich in den bekannten Lösungsmitteln und löst sich in Kupferoxydammoniaklösung; aus dieser Lösung wird sie durch Wasserzusatz oder durch Salzlösungen in amorphen Flocken gefällt. Durch konzentrierte kalte Schwefelsäure wird die Cellulose in *Hydrocellulose*, *Amyloid*, übergeführt, welches durch Jod blau gefärbt wird. Auf der Bildung von Amyloid beruht die Herstellung des *Pergamentpapiers*.

Zur Cellulosefabrikation dient besonders Stroh, Espartogras und Holz. Man benutzt zur Entfernung der inkrustierenden Substanzen das Natronverfahren oder das Sulfitverfahren.

Beim Natronverfahren werden die genannten Materialien, das Holz von Tannen, Fichten, Espen und Linden, seltener von Birken und Buchen, nachdem es von Rinde und Aesten befreit und zu Holzschliff zerkleinert ist, mit verdünnter Natronlauge in Druckkesseln aus Eisenblech bei 6—8 Atmosphären (160—170°) einige Stunden gekocht. Mehrere Kessel sind zu einem System verbunden, so dass die Lauge vom ersten in den zweiten Kessel tritt, von da in den dritten gelangt, u. s. f. Umgekehrt wird der Zellstoff erst mit der schmutzigen, vom vorhergehenden Kessel kommenden Lauge, allmählich mit reinerer und zuletzt mit frischer Lauge behandelt. Die Cellulose wird dann durch Waschen mit Wasser von anhaftender Lauge befreit und, weil sie weich und wenig widerstandsfähig ist, meist mit Papiermasse aus Lumpen gemischt zu Papier verarbeitet.

Das Sulfitverfahren liefert ein härteres, wertvolleres Material. Dabei wird das Rohmaterial mit einer Lösung von Calcium oder Magnesiumbisulfit gekocht. Die Sulfitlauge stellt man her, indem man in mit Bleiblech ausgeschlagene Türme, die Kalkstein enthalten, unten Schwefeldioxyd einleitet und von oben den Kalkstein mit Wasser berieselt; der Betrieb wird so geleitet, dass eine Lösung resultiert, die etwa 30 gr  $\text{SO}_2$  im Liter enthält und direkt gebrauchsfertig ist. Das Kochen wird in innen verbleiten, mit feuerfesten Steinen ausgekleideten Kochern bei drei Atmosphären (120°) Druck vorgenommen. Je nach der Grösse der Kocher, die bis 100 cbm Holz fassen, dauert eine Charge bis zu fünf Tagen. Dann wird das überschüssige Schwefeldioxyd in die Kalksteintürme entlassen, die Lauge abfiltriert und die in einer Ausbeute von 40 und mehr Prozent des angewendeten Holzes gewonnene Cellulose aus dem Kocher entleert, mit Wasser gründlich gewaschen und in Filterpressen gesammelt. Einen grossen Uebelstand bildet die noch ungelöste Frage der Verwertung der Abfallaugen bei dem Sulfitcelluloseprozess.

**Gossypium depuratum, gereinigte Baumwolle,** bildet die weissen entfetteten Haare der Samen von *Gossypiumarten*. Gereinigte Baumwolle soll von harten Flocken und braunen Samentheilen frei oder fast frei sein. Mit Wasser durchfeuchtet, soll sie Lakmuspapier nicht verändern. Der mit siedendem Wasser bereitete Auszug (1 = 10) darf durch Silbernitrat, Baryumnitrat oder Ammoniumoxalatlösung höchstens opalisierend getrübt werden — aus den Bleichmitteln herrührende Reste von Chloriden, Sulfaten und Kalkverbindungen. Die in 10 T. des Aus-

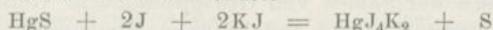
zuges nach Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure und drei Tropfen Kaliumpermanganatlösung entstehende Rotfärbung soll innerhalb einiger Minuten nicht verschwinden (Sulfit). Wird gereinigte Baumwolle auf Wasser geworfen, so soll sie sich benetzen und sofort untersinken. Beim Verbrennen soll sie nicht mehr als 0,3% Asche hinterlassen.

**Tela depurata, gereinigter Mull**, ist ein aus Baumwolle hergestelltes Gewebe, welches hinsichtlich seiner Reinheit den an gereinigter Baumwolle gestellten Anforderungen genügen soll. Wenn nicht etwas anderes vorgeschrieben ist, soll der Verbandmull 100 cm breit sein, ein Quadratmeter soll wenigstens 30 gr wiegen und in einem Quadratcentimeter sollen mindestens 24 Fäden enthalten sein.

Verbandstoffe werden mit Arzneimitteln imprägniert teils mit, teils ohne Zusatz von Bindemitteln. Die Bestimmung des Gehaltes der wichtigsten derselben geschieht folgendermassen:

**Gossypium carbolisatum, Karbolwatte, und Tela carbolisata, Karbolmull.** Zur Bestimmung der Karbolsäure werden 10 gr 5%iges Verbandmaterial in einem, mit eingeschliffenem Glasstopfen verschliessbaren, 500 cc Cylinder durch häufiges Umschütteln mit etwa 400 gr heissem Wasser ausgezogen. Die Mischung wird nach dem Erkalten auf 500 cc aufgefüllt. Von der Lösung bringt man 25 cc in ein, mit Glasstopfen verschliessbares Gefäss, fügt je 50 cc Kaliumbromidlösung (5,95 KBr im Liter) und Kaliumbromatlösung (1,67 KBrO<sub>3</sub> im Liter), sowie 25 cc verdünnte Schwefelsäure zu und lässt die Mischung nach dem Umschwenken 15 Minuten verschlossen stehen. Hierauf setzt man 10 cc Kaliumjodidlösung (1=10) zu, und titriert das ausgeschiedene Jod mittels Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung, unter Verwendung von Stärkelösung als Indikator. Ueber die Theorie der Bestimmung siehe S. 425.

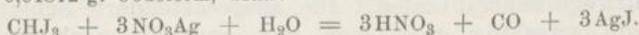
**Gossypium Hydrargyri bichlorati, Sublimatwatte, und Tela Hydrargyri bichlorati, Sublimatmull.** Zur Bestimmung des Quecksilberchlorids werden 20 gr 0,3%iges Verbandmaterial in einem Cylinder oder Bechergläse mit 500 cc Wasser und 1–2 gr Kochsalz etwa zwei Stunden hindurch, während welcher Zeit man den Verbandstoff öfters mit einem Glasstab durcharbeitet, ausgezogen. Alsdann wird die Watte ausgepresst und die Flüssigkeit filtriert. 250 cc Filtrat werden mit 2 cc Salzsäure und überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser versetzt und bis zum Kochen erhitzt. Das ausgeschiedene Schwefelquecksilber wird von der klaren Flüssigkeit abfiltriert, gewaschen und mit dem Filter, sowie mit etwa 20 cc Wasser in einen Glasstößelcylinder gebracht. Der Flüssigkeit werden 1–2 gr Jodkalium, 3 cc Schwefelkohlenstoff und 10 cc Zehntel-Normal-Jodlösung zugesetzt. Unter wiederholtem, kräftigem Umschütteln titriert man den Ueberschuss an Jodlösung mit Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung zurück. Als Indikator wird, wenn fast alles Jod gebunden ist, Stärkelösung zugesetzt. 1 cc  $\frac{1}{10}$  Norm.-Jodlösung zeigt 0,01356 gr Sublimat an nach der Formel:



Der Schwefelkohlenstoff verhindert, dass der entstehende Schwefel noch unzersetztes Schwefelquecksilber umhüllt, und so der Einwirkung der  $\frac{1}{10}$  Norm.-Jodlösung entzieht.

**Tela jodoformiata, Jodoformmull.** Zur Bestimmung des Jodoformgehaltes werden 2 gr 10%iger Jodoformmull bezüglich Gaze mit etwa 20 cc Alkohol, 10 cc Salpetersäure und 25 cc  $\frac{1}{10}$  Norm.-Silberlösung eine Viertel-

stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Dann titriert man unter Anwendung von Eisenalaun als Indikator den Silberüberschuss mit  $\frac{1}{10}$  Norm.-Rhodan ammoniumlösung zurück. Jedes verbrauchte cc  $\frac{1}{10}$  Norm.-Silberlösung entspricht 0,01312 gr Jodoform, denn:



**Gossypium salicylatum, Salicylwatte, und Tela salicylata, Salicylmull.** Zur Bestimmung des Salicylsäuregehaltes werden 5 gr 5<sup>0</sup>/<sub>10</sub>iger Salicylverbandstoff in einem Glasstöpselglase mit 100 cc Weingeist durch kräftiges Schütteln ausgezogen. 50 cc der filtrierten Lösung werden mit 5 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt und mit Zehntel-Normal-Kalilauge bis zur Rotfärbung titriert. 1 cc  $\frac{1}{10}$  Norm.-Kalilauge entspricht 0,0138 gr Salicylsäure:



### Cellulosenitrate, sog. Nitrocellulosen.

Geschichtliches. Im Jahre 1845 beobachtete *Schönlein* die Bildung von Nitrocellulose beim Eintauchen von Baumwolle in Salpeterschwefelsäure. Für die Sprengtechnik wurde indess die Schiessbaumwolle erst wertvoll, als 1878 Nobel sie durch Vermischen mit Nitroglycerin in die *Sprenggelatine* überzuführen gelehrt hatte. Die Löslichkeit des Colloxylin in Aetheralkohol beobachtete 1846 *Ménard* und *Floris Domonte*, die dabei gewonnene Lösung, das *Collodium*, wurde von *Maynard* und *Bigelow* in den Arzneischatz eingeführt. 1886 gab *Turpin* die als Melinit bezeichnete, zur Füllung von Granaten benutzte Mischung von Pikrinsäure mit Collodiumwolle an, bald darauf erfand *Vielle* das erste, ähnlich zusammengesetzte rauchlose Pulver. 1885 nahm *Chardonnet* das erste Patent auf die Herstellung von Kunstseide.

Durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Cellulose,  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ , lassen sich auf 12 Kohlenstoffatome 2—6 Hydroxylwasserstoffatome durch Salpetersäurereste ersetzen. Man kennt:

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_8(\text{ONO}_2)_2$ ,	Dinitrocellulose,
$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_7(\text{ONO}_2)_3$ ,	Trinitrocellulose,
$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6(\text{ONO}_2)_4$ ,	Tetranitrocellulose,
$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_5(\text{ONO}_2)_5$ ,	Pentanitrocellulose,
$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4(\text{ONO}_2)_6$ ,	Hexanitrocellulose.

Die tatsächlichen Formeln sind Multipla der vorstehenden. Penta- und Hexanitrocellulose bilden die eigentliche, als Sprengstoff verwertete *Schiessbaumwolle*, Di-, Tri- und Tetranitrocellulose brennen zwar leichter und lebhafter als Baumwolle, sind aber noch keine Sprengstoffe; sie werden als *Collodiumwolle* verwendet. Gelatiniert lassen sich diese schwach nitrierten Cellulosen mit Kampfer oder anderen Stoffen zu *Celluloïd* verarbeiten, das zur Herstellung von Kämmen, Bällen und anderen Gebrauchsgegenständen dient, aber äusserst feuergefährlich ist.

Zur Darstellung der Schiessbaumwolle wird die Nitriercentrifuge bei geschlossenem Säureablaufhahn mit Nitriersäure, einem Gemisch aus 1 T. konz. Salpetersäure und 3 T. konz. Schwefelsäure,

beschickt; dann lässt man die Centrifuge langsam laufen und trägt allmählich 8 kg Baumwolle ein. Nach einer halben Stunde ist die Nitrierung beendet, man öffnet den Ablasshahn und lässt die Centrifuge schnell laufen. Die ausgeschleuderte Schiesswolle wird nun sorgfältig gewaschen und entweder noch feucht zu Sprengpatronen und Torpedofüllungen gepresst, oder bei 40 bis 50° getrocknet, mit Aetheralkohol, Aceton oder Essigäther gelatiniert, zu Platten gewalzt, welche, in Blättchen geschnitten, als Gewehr- und Geschützpulver dienen.

Statt Nitrocellulose findet auch *Nitrostärke* als Sprengstoff Anwendung. Zu ihrer Herstellung löst man bei 100° getrocknete Stärke in konzentrierter Salpetersäure und spritzt diese Lösung in Salpeterschwefelsäure, z. B. die Abfallsäure von der Nitroglyceringewinnung. Die Nitrostärke fällt pulverförmig aus, wird abfiltriert und sorgfältig mit Wasser gewaschen. Da man die letzten Reste Säure schwer entfernen kann, wird die noch feuchte Nitrostärke mit etwas Anilin versetzt, um sie haltbarer zu machen.

### Collodium.

Zur Darstellung der *Collodiumwolle*, des *Colloxyllins*, das nach obigem aus Cellulose-di-, tri- und -tetranitrat besteht, werden 400 T. rohe Salpetersäure vorsichtig mit 1000 T. roher Schwefelsäure gemischt; nachdem die Mischung auf 20° abgekühlt ist, drückt man in dieselbe 55 T. gereinigte Baumwolle ein und lässt das Gemisch 24 Stunden lang bei 15–20° stehen. Hierauf bringt man die Collodiumwolle in einen Trichter und lässt sie 24 Stunden lang zum Abtropfen des überschüssigen Säuregemisches stehen. Die zurückbleibende Collodiumwolle wäscht man sodann mit Wasser so lange aus, bis die Säure vollständig entfernt ist, drückt sie aus und trocknet sie bei 25°.

Collodiumwolle sieht äusserlich wie Baumwolle aus. Sie ist weniger explosiv, wie Schiessbaumwolle, brennt langsamer ab, als diese, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, wohl aber löslich in Aetheralkohol. Als Cellulosenitrat ist sie mit Natronlauge verseifbar, sie ist also chemisch keine „Nitrocellulose“.

Zur Herstellung von **Collodium** werden 2 T. Collodiumwolle in einer Flasche mit 6 T. Weingeist durchfeuchtet und mit 42 T. Aether versetzt. Die Mischung wird wiederholt geschüttelt, und die gewonnene Lösung nach dem Absetzen klar abgegossen.

Collodium ist eine farblose oder nur schwach gelblich gefärbte, neutrale, syrupdicke Flüssigkeit, welche nach dem Verdunsten des Aetherweingeistes in dünner Schicht ein farbloses, fest zusammenhängendes Häutchen, *Collodiumhäutchen*, hinterlässt.

**Collodium elasticum, elastisches Collodium,** wird aus 1 T. Ricinusöl, 5 T. Terpentin und 94 T. Collodium gemischt.

**Collodium cantharidatum, Spanischfliegen-Collodium,** wird aus einem Aetherextrakt aus spanischen Fliegen und Collodium gemischt.

### Mercerisierte Baumwolle und Kunstseide.

Wenn man Baumwolle oder baumwollene Gewebe mit konzentrierter Natronlauge tränkt, so schrumpfen sie erheblich. Hindert man aber derartige Baumwolle am Schrumpfen, indem man sie vor dem Tränken mit der Natronlauge ausspannt, so nimmt die gespannte Baumwollfaser einen seidenartigen Glanz an. Das Verfahren wird nach seinem Entdecker, dem Engländer *Mercer*, Mercerisieren der Baumwolle genannt. Meist geht die Mercerisation dem Aufdrucken der Farbstoffe voraus, man erzeugt also auf dem ganzen Gewebe einheitlich den Glanzeffekt. Man druckt aber auch Lauge nur an bestimmten Stellen auf das Baumwollgewebe, verfolgt dabei aber nicht den Zweck, Seidenglanz hervorzurufen, sondern eine Schrumpfung der bedruckten, und daher eine Kräuselung der nicht von der Lauge benetzten dazwischen liegenden Stellen, den sogenannten Krümpel- oder Cretonne-Effekt zu erzielen.

Die älteste Methode der Kunstseidefabrikation rührt von *Chardonnet* (1885) her. Er presste eine Auflösung von Collodiumwolle in Aetheralkohol unter einem Druck von 40–50 Atmosphären durch gläserne Spinddüsen, sogenannte künstliche Seidenwürmer, zu  $\frac{8}{100}$  mm dicken Fäden in Wasser. Das Wasser entzieht der Oberfläche Alkohol und Aether und bildet ein dünnes Collodiumhäutchen auf der Oberfläche des Fadens, der dann an die Luft tritt und völlig trocknet. Durch Anwendung von wasserhaltiger Nitrocellulose, in Alkohol-Aether gelöst, gelang es, die Vorbehandlung mit Wasser zu umgehen. Die Collodiumfäden sind natürlich äusserst feuergefährlich. Sie müssen daher mit Schwefelnatrium oder Schwefelammoniumlösung denitriert werden. Auf diese Weise wird Cellulose oder ein Hydrat derselben zurückgebildet und die entstandene Kunstseide kann dann wie Baumwolle gefärbt werden. Jetzt wendet man zur Fabrikation der Chardonnetseide Düsen an, welche nach dem Vorschlage von *Strehlenert* mehrere Oeffnungen besitzen. Indem man beim Spinnen diese Düse sich langsam drehen lässt, erhält man unmittelbar einen gezwirnten Faden, die Grège.

Ein zweites Verfahren der Kunstseidegewinnung besteht darin, dass man Cellulose, die zuvor mit Natronlauge behandelt

wurde, in Kupferoxydammoniak löst. Man erhält so dickflüssige Lösungen, dass man sie direkt verspinnen kann. Die aus der Düse tretenden Fäden laufen durch verdünnte Schwefelsäure, die den Faden gerinnen lässt und Kupfer und Ammoniak aufnimmt.

Das dritte Verfahren der Kunstseidefabrikation ist das Viskoseverfahren. Behandelt man Cellulose mit Natronlauge und Schwefelkohlenstoff, so addieren sich beide Stoffe an das Cellulosemolekül und es entsteht das Natriumsalz der Cellulose-xanthogensäure als ein schleimig-klebriger Syrup, der deshalb Viskose genannt wird. Beim Verspinnen erhält man, indem man die Fäden in warme Ammoniumsulfatlösung eintreten lässt, zunächst noch aus Cellulosexanthogenat bestehende Fäden, die aber beim Trocknen und dem nachfolgenden Behandeln mit Chemikalien und Bleichmitteln Schwefelkohlenstoff und Alkali abspalten und Cellulose regenerieren.

Wird Cellulose mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure ganz gelinde erwärmt, so liefert sie Celluloseacetate. Acetylcellulose ist ein amorpher glasartig durchsichtiger Stoff, der beste bekannte elektrische Isolator. Mit Phenol zusammengeschmolzen, liefert sie eine celluloidartige Masse. Acetylcellulose kann auch versponnen und dann gefärbt werden und liefert Kunstseide, welche ausserordentlich fest und gegen Feuchtigkeit unempfindlich ist.

### Stärke, $(C_6H_{10}O_5)_n$ .

Stärke ist in allen assimilierenden Pflanzen enthalten, sie entsteht in den Chlorophyllkörnern aus der von den Pflanzen aufgenommenen Kohlensäure. Von ihrer Bildungsstätte, den Blättern, kann die Stärke in Reservebehälter wandern und wir finden sie dann z. B. in Wurzeln und Knollen (Wurzelstöcke von *Maranta arundinacea*, Knollen von *Jatropha Manihot*, Kartoffeln), in den Samen und Früchten (Cerealien, Kastanien) oder im Innern des Stammes (Palmenmark). Je nach der Pflanzenart zeigen die Körner, aus denen die Stärke besteht, verschiedene Grösse und Gestalt.

Stärke ist in kaltem Wasser fast unlöslich, mit heissem Wasser bildet sie Kleister, dessen schleimige, filtrierbare Lösung das polarisierte Licht rechts ablenkt. Der dabei gelöste Teil, der mit Alkohol wieder gefällt werden kann, heisst *Granulose*, das unlösliche Stärkcellulose. Durch längeres Kochen mit Wasser, durch halbstündiges Erhitzen mit Glycerin auf  $190^{\circ}$  oder durch Behandeln mit Wasserstoffsperoxyd wird die Stärke in *lösliche Stärke*, *Amylogen*, übergeführt.

Jod führt die Stärke in blaue *Jodstärke* über; durch Erwärmen wird Jodstärke entfärbt. Brom färbt trockene Stärke gelb. Durch die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure in der Kälte wird die Stärke in *Amylodextrin*,  $6C_6H_{10}O_5 + 2H_2O$ , verwandelt, dessen wässrige Lösung von Jod nur rotviolett gefärbt wird. Diastase führt die Stärke über die Zwischenprodukte *Erythrodextrin* und *Achroodextrin* in Maltose (und etwas Isomaltose) über. Verdünnte Säuren hydrolysieren beim Kochen die Stärke zu Dextrin und Traubenzucker. Ptyalin und Trypsin führen die Stärke ebenfalls in lösliche Kohlehydrate über. Durch trockenes Erhitzen auf  $160-200^\circ$  wird die Stärke dextriniert.

Behufs Darstellung der *Kartoffelstärke* werden die gewaschenen Kartoffeln auf Reibmaschinen in Brei verwandelt und dieser auf Siebapparaten mit Wasser geschlämmt. Auf den Sieben bleibt die *Pülpe* zurück, die als Viehfutter dient; die hindurchgegangene Stärkemilch, welche die Bestandteile des Fruchtwassers gelöst und Stärke und Faserteilchen suspendiert enthält, lässt man absetzen. Die abgetrennte Flüssigkeit dient zur Wiesenberieselung, die Stärke wird nochmals mit Wasser aufgerührt, absetzen gelassen, zentrifugiert und bei  $25^\circ$  getrocknet. Die lufttrockene Kartoffelstärke enthält  $16-18\%$  Feuchtigkeit.

Die Gewinnung der *Weizenstärke* wird dadurch erschwert, dass ein Teil der Eiweissstoffe des Weizenkorns, der *Kleber*, in Wasser unlöslich ist. Früher beseitigte man den Kleber durch einen Gährungsprozess, worauf die Stärke ähnlich der Kartoffelstärke gewonnen wurde. Jetzt wird das Weizenmehl in Centrifugen mit Wasser gewaschen, welches die Stärke, wenn auch nicht quantitativ, herauspült. Der zurückbleibende Kleber wird dann entweder enthülst und zu Nudeln verarbeitet, oder er wird gewalzt und unter dem Namen *Lucin* als Ersatz für Albumin in der Zeugdruckerei verwendet.

Zur Fabrikation der *Reisstärke*, die im Reiskorn ebenfalls durch Eiweissstoffe stark verkittet ist, werden die enthülsten Reiskörner mit  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{2}\%$  iger Natronlauge eingequellt. Der in Lösung gehende Kleber wird aus der abfiltrierten Lösung mit Säuren wieder ausgefällt und als Futtermittel oder zu Appreturzwecken verwendet. Die gequellten Reiskörner werden mit verdünnter Natronlauge vermahlen und wie bei der Kartoffelstärkegewinnung weiter verarbeitet.

**Amylum Triticum, Weizenstärke**, ist ein sehr feines, weisses, geruchloses und geschmackloses Pulver. Es besteht der Hauptsache nach aus undeutlich konzentrisch geschichteten,  $0,015-0,045$  mm breiten, unregelmässig linsenförmigen Körnern und aus kleineren, meist rund-

lichen, selten etwas eckigen oder spindelförmigen, einen Durchmesser von 0,002–0,008 mm besitzenden Körnchen. Viel seltener sind Körnchen zu beobachten, welche nach Form und Grösse Uebergänge zwischen beiden Arten bilden. 1 T. Weizenstärke soll, mit 50 T. Wasser gekocht, nach dem Erkalten einen dünnflüssigen, trüben Schleim geben, welcher Lakmuspapier nicht verändert. Beim Verbrennen soll sie nicht mehr als 1% Rückstand hinterlassen.

**Stärkelösung, Solutio Amyli**, ist bei Bedarf durch Schütteln eines Stückes weisser Oblate mit heissem Wasser und Filtrieren zu bereiten.

**Jodzinkstärkelösung, Liqueur Amyli cum Zinco Jodato**, eine farblose, nur wenig opalisierende Flüssigkeit, erhält man, wenn man 4 T. Weizenstärke mit 20 T. Chlorzink und 100 T. Wasser unter Ersatz des verdampfenden Wassers kocht, bis die Stärke fast vollständig gelöst ist. Dann wird der erkalteten Lösung die farblose, filtrierte Jodzinklösung aus 1 T. Zinkfeile, 2 T. Jod und 10 T. Wasser zugefügt, das Ganze auf 1000 T. verdünnt und filtriert.

**Amylum Marantae, Marantastärke**, das aus den Wurzelstöcken von *Maranta arundinacea* und *Maranta indica* gewonnene Stärkemehl, ist ein sehr weisses und feines, glanzloses, zwischen den Fingern knirschendes Pulver, ohne Geruch und Geschmack. Mit 100 T. kochendem Wasser gibt es einen durchsichtigen, geruch- und geschmacklosen Schleim, der durch Jodlösung violettblau gefärbt wird. Die Körner der Marantastärke sind in der Grösse wenig verschieden, länglich rund, gegen das breitere Ende zu mit einer rundlichen Kernhöhle und einer einfachen, zuweilen mehrstrahligen Querspalte versehen und deutlich exzentrisch geschichtet. Beim Verbrennen darf sie nicht mehr als 1% Asche liefern. Wird Marantastärke mit der zehnfachen Menge einer Mischung aus 2 T. Salzsäure und 1 T. Wasser 10 Minuten lang geschüttelt, so muss sie sich grösstenteils unverändert wieder abscheiden, ohne eine Gallerte zu bilden und ohne einen krautartigen, an frische, unreife Bohnen erinnernden Geruch zu entwickeln.

**Amylum Oryzae, Reisstärke**, bildet sehr weisse, unregelmässig kantige, stenglige Stücke, oder ein sehr weisses und feines, glanzloses Pulver, welches geruch- und geschmacklos ist und mit 100 T. kochendem Wasser einen etwas trüben Schleim liefert, der durch Jodlösung violettblau gefärbt wird.

Reisstärke bildet kleine, fast regelmässig vieleckige Körner, die ungefähr gleichgross und häufig mit einer Kernhöhle versehen sind. Daneben finden sich grössere, länglich runde, zusammengesetzte Körner, die in Bruchkörner von der Grösse und Gestalt der kleineren zerfallen.

Reisstärke darf beim Verbrennen nicht mehr als 1% Asche hinterlassen.

**Amylum Solani, Kartoffelstärke**, ist ein glänzend weisses, beim Reiben zwischen den Fingern fühlbares, geruch- und geschmackloses Pulver, welches beim Druck knirscht und mit 100 T. kochendem Wasser einen etwas trüben Schleim liefert, der durch Jodlösung violettblau gefärbt wird. Mit der zehnfachen Menge einer Mischung aus 2 T. Salzsäure und 1 T. Wasser zehn Minuten geschüttelt, bildet Kartoffelstärke eine dicke Gallerte, welche wie frische unreife Bohnen riecht.

Die Körner der Kartoffelstärke sind verschieden gross, ei- oder muschelförmig, mit einem gegen das spitze Ende zu gelegenen Kerne und deutlicher, exzentrischer Schichtung.

Kartoffelstärke darf beim Verbrennen nicht mehr als 1% Asche hinterlassen.

**Farina Triticæ, Weizenmehl**, ein feines, weisses, trockenes Pulver von angenehmem Geruche und mildem Geschmack, das unter dem Mikroskop die dem Weizenkorn eigentümliche Stärke und Gewebselemente erkennen lässt, darf beim Verbrennen höchstens 1,5% Asche hinterlassen.

**Farina Hordei præparata, präpariertes Gerstenmehl**. Gerstenmehl wird in ein hohes, walzenförmiges Zinngefäss fest eingedrückt, bis dieses zu zwei Dritteln gefüllt ist; dann wird dasselbe verschlossen und 30 Stunden lang der Hitze des vollen Dampfbades ausgesetzt. Nach dem Erkalten wird die oberste mehlartige Schicht entfernt, die übrige rötlich-gelbe Masse zu Pulver zerrieben und trocken aufbewahrt.

### Dextrin.

Dextrine sind amorphe, in Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliche, rechtsdrehende Stoffe, welche als Zwischenprodukt bei der Umwandlung der Stärke in Traubenzucker oder Malzzucker entstehen. Das käufliche Dextrin wird durch Rösten von Stärke, durch Behandeln derselben mit verdünnten Säuren oder mit Diastase hergestellt. Rein erhält man es durch Ausziehen mit Alkohol, Lösen des Rückstandes in Wasser und Fällen mit Alkohol.

**Dextrinum, Dextrin**, ist eine gelbliche, geruchlose, dem arabischen Gummi ähnliche Masse oder ein meist gelbliches, an der Luft nicht feucht werdendes Pulver. Dextrin löst sich im gleichen Gewicht Wasser zu einer schleimigen, Lakmuspapier nicht verändernden Flüssigkeit, welche auf Zusatz der doppelten Menge Weingeist einen reichlichen Niederschlag gibt. An kochenden Alkohol soll Dextrin nicht mehr als 5% abgeben, beim Trocknen soll es höchstens 10% verlieren und beim Verbrennen soll es nicht mehr als 0,5% Asche hinterlassen.

Die wässrige Lösung (1=10) werde nach Sättigung mit Jodlösung durch einen kleinen Ueberschuss derselben nicht gebläut. Dieselbe Lösung ist mit Chlorcalcium, Ammoniumoxalat und Schwefelwasserstoff, auch in ammoniakalischer Lösung, auf Oxalsäure, Calciumverbindungen und Schwermetalle zu prüfen.

**Paramylon**,  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , findet sich in *Euglena viridis*. Es wird durch Jod nicht gefärbt und löst sich in Kalilauge.

**Lichenin, Moosstärke**,  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , ist in vielen Flechten, z. B. *Cetraria islandica* enthalten. Es wird durch Jod schmutziggelb gefärbt und wird von Säuren zu Traubenzucker hydrolysiert.

*Helmin*, **Inulin, (Heelin)**, findet sich gelöst in dem Saft der unterirdischen Teile vieler Kompositen, *Dahlia*, *Inula* u. a. Beim Trocknen derselben scheidet es sich in Sphärokrystallen aus. Es bildet mit Wasser keinen Kleister. Jod färbt es gelb. Beim Kochen mit Wasser liefert es d-Fruktose.

**Carubin**,  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , ein Bestandteil des Johannisbrotens, *Ceratonia siliqua*, wird von verdünnten Mineralsäuren zu d-Mannose hydrolysiert.

**Glycogen, Glucogen, Leberstärke**,  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , findet sich in der *Leber und im Blut der Säugetiere*. Es ist ein farbloses Pulver, das durch Jod weinrot gefärbt wird. Nach dem Tode verwandelt es sich in Traubenzucker. Beim Kochen mit verdünnten Säuren liefert es Traubenzucker, Fermente führen es in Maltose über.

### Gummiarten, $(C_6H_{10}O_5)_n$ .

Die Gummiarten sind amorphe, in Alkohol unlösliche Stoffe, die sich in Wasser zu filtrierbaren, klebrigen und daher als Klebmittel dienenden Flüssigkeiten lösen. Einzelne Gummisorten quellen in Wasser nur auf.

**Gummi arabicum, Arabisches Gummi**, das aus den Stämmen und Zweigen ausgeflossene an der Luft erhärtete Gummi von *Acacia Senegal* und einigen anderen Akazia-Arten stellt mehr oder weniger rundliche, weissliche oder allenfalls gelbe Stücke von verschiedener Grösse dar, welche aussen matt und rissig sind und leicht in kleinschellig eckige, glasglänzende, zuweilen leicht irisierende Stücke zerbrechen.

Arabisches Gummi löst sich langsam, aber vollständig in dem doppelten Gewicht Wasser zu einem klebenden, hellgelblichen, geruchlosen Schleime von fadem Geschmacke und schwach saurer Reaktion auf. Es besteht aus dem Kalium- und Calciumsalz der *Arabinsäure* oder *Gummisäure*,  $(C_6H_{10}O_5)_2 + H_2O$ . Versetzt man den Gummischleim mit etwas Salzsäure und dann mit Alkohol, so fällt die Arabinsäure

als weisse, amorphe Masse aus, die durch Trocknen bei 100° glasartig wird. Bei der Hydrolyse liefert das arabische Gummi wesentlich Galaktose, bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure.

Gummischleim ist mit Bleiacetatlösung ohne Trübung mischbar, wird aber von Bleiessig gefällt, selbst wenn er mit Wasser soweit verdünnt ist, dass in 50000 T. nur noch 1 T. Gummi enthalten ist. Durch Weingeist und durch Eisenchlorid wird Gummischleim zu einer steifen Gallerte verdickt. Beim Verbrennen soll arabisches Gummi nicht mehr als 5% Asche hinterlassen.

**Kirschgummi** liefert bei der Hydrolyse 1-Arabinose und wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydiert, **Holzgummi**, durch Ausziehen von Buchenholz oder von Häcksel mit Alkali und Fällen mit Säuren erhaltlich, gibt bei der Hydrolyse Xylose; beide gehören also zu der Gruppe der Pentosane (S. 339).

**Tragacantha, Traganth**, ist der in Blättern oder bandartigen oder sichelförmigen Streifen erhärtete Schleim der Stämme zahlreicher *Astragalus*-Arten. Auszuwählen sind die aus weissen, durchscheinenden, nur ungefähr 1–3 mm dicken und mindestens 0,5 cm breiten, gestreiften

### Stücken bestehenden Sorten.

Traganth quillt beim Uebergiessen mit Wasser auf. Gepulverter Traganth gibt mit dem 50fachen Gewicht Wasser einen neutralen, nicht klebenden, trüben, schlüpfrigen, faden Schleim, der beim Erwärmen mit Natronlauge gelb gefärbt wird. Verdünnt man den Schleim mit Wasser und filtriert ihn, so wird der Rückstand im Filter, wenn er mit Jodwasser betröpfelt wird, schwarzblau, das Filtrat hingegen darf durch Jodwasser nicht verändert werden, da sonst eine Verfälschung des Pulvers mit Stärke vorliegen würde. Wird eine Mischung von 1 gr Traganthpulver mit 50 gr Wasser und 2 gr Guajak-tinktur nach 3 Stunden blau, so liegt eine Verfälschung mit Gummi arabicum vor.

Traganth besteht aus wechselnden Mengen *Bassorin*, welches sich in Wasser nicht löst, sondern nur aufquillt, und wasserlöslichem Gummi. Im gepulverten Zustande gibt er mit Wasser einen feinen, trüben Schleim, dessen durch Filtration getrennte, feste Anteile sich mit Jod bläuen, während die klare Flüssigkeit durch Jod nicht verändert wird.

**Tubera Salep, Salepknollen**, sind die während oder unmittelbar nach der Blütezeit gegrabenen jungen Wurzelknollen verschiedener einheimischer Orchideen, und zwar *Orchis mascula* L., *O. militaris* L., *O. morio* L., *O. ustulata* L., *Anacamptis pyramidalis* Richard und *Platanthera bifolia* Richard.

Salep stammt teils aus dem Orient, teils aus Deutschland. Die Knollen werden vor dem Trocknen gebrüht.

Gepulverter Salep gibt mit seinem 50fachen Gewicht Wasser gekocht einen nach dem Erkalten ziemlich steifen Schleim von fade-m Geschmack. — Setzt man bei gleichzeitiger, mikroskopischer Betrachtung dem weisslichen Saleppulver eine hellbräunliche, wässrige Jodlösung zu, so färben sich die grossen *Schleimzellen* braunrot, ehe sie verquellen, während die Massen der völlig verquollenen *Stärkekörner* sich blau färben.

Den Pflanzenschleimen stehen die *Pektinstoffe* nahe, welche sich in Fruchtsäften, z. B. der Aepfel, Kirschen, Johannisbeeren u. s. w. finden und unter Umständen das Gelatinieren derselben veranlassen. Sie sind Oxy-pflanzenschleime.