

	Abzuwagen	1 cc Gas entspricht			
Bei reichen Substanzen	0,2227	2,0 Proc. Ca CO ₃			
„ ärmeren „	0,4454	1,0 „ „			
„ ganz armen „	2,227	0,2 „ „			

Folgende Analysen belegen die Brauchbarkeit des Verfahrens.

Abgew.	Gef. CO ₂	CO ₂	Proc. CO ₂	Berechn.	
	g	cc	g		
1. Chemisch reine Soda.					
a)	0,1061	22,50	0,0441	41,40	41,52
b)	0,1161	24,45	0,0481	41,40	
c)	0,1196	25,30	0,0497	41,58	
d)	0,1558	32,80	0,0645	41,88	
				Mittel	41,44
2. Reiner Kalkspath.					
a)	0,1302	29,10	0,0572	43,93	44,00
b)	0,1262	28,15	0,0553	43,88	
c)	0,0977	21,8	0,0429	43,86	
d)	0,0942	21,0	0,0413	43,93	
e)	0,1081	24,15	0,0475	43,92	
f)	0,0856	19,12	0,0376	43,91	
				Mittel	43,90
3. Mergel.					
a)	0,8488	8,35	0,0164	1,88	
b)	0,6474	6,40	0,0126	1,94	
					1,91
In Classen's Apparat gefunden: 1,88					
4. Mergel.					
a)	0,2585	12,6	0,0248	9,58	
b)	0,2453	11,95	0,0235	9,57	
5. Hydraulischer Kalk.					
a)	0,4506	1,75	0,003440	0,76	
b)	0,7974	3,10	0,006094	0,76	
6. Wetterkalk.					
	0,4684	0,67	0,00132	0,28	
In Classen's Apparat gefunden: 0,27					

Der oben beschriebene Apparat wird von J. G. Cramer, Spiegelgasse, Zürich, oder C. Desaga, Heidelberg und gewiss auch von jeder anderen Apparatenhandlung geliefert. Monopol- oder Patentgebühren ruhen auf demselben nicht.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

Beitrag zur Kenntniss der Wirkung der „mechanischen“ Filtration bei der Rohzucker-Erzeugung.

Von

Ed. Donath (Brünn).

Nachdem durch die Vervollkommnung der Scheidung und Sättigung die Mengen des bei der Rohzuckerfabrikation angewandten Spodiums immer geringer wurden, konnte man seit mehreren Jahren die Spodiumfiltration ganz umgehen, und die Zahl der ohne Spodium arbeitenden Rohzucker-

fabriken ist mit jedem Jahr im Zunehmen begriffen. Bis auf die nun vollständiger erfolgende Sättigung (bis auf 0,025 Alkalinität und darunter) hat sich an dem Betriebe nichts wesentlich geändert und an die Stelle der Spodiumfilterbatterie ist eine Reihe verschiedenartig construirter Apparate getreten, welche man gemeinschaftlich als „mechanische“ Filter bezeichnet.

Schon der Anblick der hierbei benutzten Filtertücher und Filtersäcke, welche fast ausnahmslos, insbesondere aber die von der Dicksaftfiltration herrührenden, eine bräunlichgelbe und mitunter jedoch intensiv kastanienbraune und waschechte Färbung besaßen, zeigte, dass man es hierbei nicht ausschliesslich blos mit einer mechanischen Filtration, also mit der Zurückhaltung suspenderter feiner Niederschläge zu thun habe. Um hierüber einen näheren Aufschluss zu erhalten, habe ich vorläufig folgende einschlägige Objecte einer Untersuchung unterzogen.

A. Schlammiger Überzug auf den äusseren Flächen der Filtersäcke eines zur Dünsaftfiltration benutzten Wellblechfilters. (Die Filtersäcke sind grösstenteils aus einem Baumwollgewebe verfertigt.)

B. Schmieriger, sehr dunkel gefärbter Überzug auf den äusseren Flächen der Filtersäcke des beim selben Betriebe zur Dicksaftfiltration benutzten Wellblechfilters.

C. Das Gewebe dieser letzteren Filtersäcke, welche intensiv kastanienbraun und vollständig waschecht gefärbt waren.

D. Äusserst schmieriger, grauer Überzug auf den äusseren Flächen eines Proskowetz-Filters¹⁾ (die zur Dicksaftfiltration benutzt war. (Die Dünsaftfiltration in diesem Falle erfolgte durch ein Swoboda-Schlauchfilter.)

E. Asche des hierbei benutzten Filtergewebes, welches lichtbraun gefärbt war.

Diese Überzüge wurden nach dem vorsichtigen Abschaben ohne weitere Auswaschung zur völligen Trockniss gebracht und in diesem Zustand untersucht; daraus erklärt sich der namentlich bei B. hohe Zuckergehalt (durch die Concentration des eingeschlossenen Dicksaftes) und der in allen Aschen der Überzüge vorhandene höhere Gehalt an Alkalosalzen. A. war sehr zersetztlich und ging in feuchtem Zustande nach einigen Tagen in Gährung über; beim Trocknen war ein dem Scheideschlamm ähnlicher Geruch wahrnehmbar. B. roch beim

¹⁾ Bei diesen äusserst wirksamen, meines Wissens in der Fachliteratur noch nicht beschriebenen Filtern (Patentinhaber Zuckerfabriks-Director Proskowetz in Sokolnitz bei Brünn), ist in sehr sinnreicher Weise das Prinzip der Filterpressen kombiniert mit dem der Osmogene in Anwendung gebracht.

Trocknen mehr rein fettig und D. widerlich ranzig fett.

Die Untersuchung ergab folgende Resultate.

A. Wässriger

Auszug	7,12 Proc. (darin Zucker 6,10 Proc.)
Fett	2,45
Geb. Fettsäuren ²⁾	0,90
Kohlensäure	36,41
Mineralsubstanzen	
(Asche nach Abzug der darin enthaltenen Kohlensäure)	52,34
	99,22 Proc.

Die Asche von A. ergab folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure Si O ₂	0,45
Kupferoxyd Cu O	0,12
Eisenoxyd u. Thonerde Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	1,94
Kalk Ca O	83,05
Magnesia Mg O	2,03
Kaliumoxyd K ₂ O	1,06
Natriumoxyd Na ₂ O	0,30
Schwefelsäureanhydrid SO ₃	0,38
Geringe Mengen von Chlor	—
Kohlensäure CO ₂	10,75
	100,08

A. bestand also vorzugsweise noch aus feinst suspendirt gewesenem Saturationschlamm.

B. enthielt:

Organ. Subst. 71,7 Proc.	Darin Zucker	41,68 Proc.
	Fett	9,16
	Fettsäuren	4,67
Kohlensäure	8,58	
Mineralsubstanzen (Asche nach Abzug d. darin enth. Kohlensäure)	19,68	
	99,96 Proc.	

Die Zusammensetzung der Asche von B. war im Wesentlichen folgende:

²⁾ Die verseiften, an Metallocyde gebundenen Fettsäuren wurden in der Weise bestimmt, dass die völlig trockene Masse mit Äther ausgelaugt wurde (Verdampfungsrückstand der ätherischen Lösung = Fett); die extrahierte Masse wurde nach dem Trocknen im Schälchen mit möglichst wenig concentrirter Salzsäure zersetzt, mit 98 proc. Weingeist in ein Kölbchen gespült und nach dem Zusatz eines gleichen Volums Äther (etwa 60 cc davon) am Rückflusskühler einige Zeit gekocht. Dann wurde filtrirt, mit Alkoholäthermischung gewaschen und durch vorsichtiges Abdampfen im Wasserbad Alkohol und Äther vertrieben.

Nach weiterem Verdünnen mit Wasser wurden die vorhandenen Fettsäuretröpfchen durch Zugabe einer gewogenen Menge Paraffin gesammelt und nun wie bei der Bestimmung der Fettsäuren in Seifen verfahren.

Die Zunahme des Paraffinkuchens weniger 3,25 Proc. derselben wurde als Fettsäure in Rechnung gebracht.

Kieselsäure Si O ₂	47,12
Kohlensäure CO ₂	2,10
Kupferoxyd (Cu O)	2,73
Kalk Ca O	1,59
Eisenoxyd Fe ₂ O ₃	1,12
Thonerde Al ₂ O ₃	18,52
Phosphorsäureanhydrid P ₂ O ₅	0,39
Schwefelsäureanhydrid SO ₃	1,64
Kaliumoxyd K ₂ O	18,74
Natriumoxyd Na ₂ O	3,21
Chlor, Magnesia und Mangan (geringe Mengen)	nicht best.
	97,16

C. Gewicht eines Streifens des intensiv kastanienbraun gefärbten Gewebes von 16 cm Breite und 32 cm Länge = 17,90 g. (Seitenlänge des Filtersackes im Quadrat = 80 cm.)

Gewicht eines gleich grossen Streifens des ungebrauchten Filtersackes von ganz gleichem Material = 14,38 g, deshalb Gesamtzunahme durch die bei der Filtration vom Gewebe fixirten Substanzen auf 16 × 32 = 512 qc = 3,52 g.

Asche des obigen Streifens vom gebrauchten Filtersacke = 3,079 g
Asche des obigen Streifens vom ungebrauchten Filtersacke = 0,1236

Deshalb Zunahme an fixirten Mineralsubstanzen auf 512 qc = 2,9554 g. Mit Salzsäure übergossen entwickelte sich aus dem gebrauchten Gewebe Chlor.

Die Zusammensetzung der kaffeebraun gefärbten Asche des gebrauchten Filtersackes war im Wesentlichen:

Kieselsäure	5,13 Proc.
Kupferoxyd	0,17
Eisenoxyd	32,84
Thonerde	3,76
Manganoxyduloxyd	5,30
Magnesia	0,94
Kalk	45,49
Kohlensäure und Sonstiges	nicht best.

D. gab 41,93 Proc. Asche und enthielt demnach 58,07 Proc. organische Substanzen sammt Kohlensäure. Eine halbwegs exactere Bestimmung der Kohlensäure war undurchführbar, da die Substanz sowohl mit Salzsäure als verdünnter Schwefelsäure reichliche Mengen widerlich riechender flüchtiger Fettsäuren und anderer flüchtiger Substanzen entwickelte, welche von der vorgesetzten Schwefelsäure, die sich dabei ganz dunkel färbte, nur theilweise absorbirt und dann im Natronkalkrohr absorbirt und condensirt wurden. Von organischen Substanzen wurden ermittelt: 5,45 Proc. Zucker, 7,14 Proc. Fett und 8,67 Proc. Fettsäuren³⁾. Die Asche von D. enthielt:

³⁾ Die Menge der gefundenen Fettsäure ist jedenfalls wegen der Flüchtigkeit derselben zu gering gefunden worden.

Kieselsäure	36,30 Proc.
Kupferoxyd	2,22
Eisenoxyd	1,70
Thonerde	11,82
Kalk	26,13
Magnesia	0,70
Kaliumoxyd	1,95
Natriumoxyd	7,60 ⁴⁾
Phosphorsäureanhydrid	7,61
Kohlensäure	4,55
	100,62

E. Das Filtergewebe, auf welchem D. sich angesetzt hatte, war lichtbraungelb gefärbt und gab 10,80 Proc. einer sehr voluminösen, äusserst schwer kohlefrei zu erhaltenden Asche, welche enthielt:

Kieselsäure	87,64 Proc.
Kohlensäure	0,27
Kupferoxyd	0,29
Eisenoxyd und Thonerde	1,98
Kalk	0,59
Magnesia	5,60
Manganoxyduloxyd	0,48
Schwefelsäure und Phosphorsäure	nicht best.

Der hohe Kieselsäuregehalt der Aschen der schlammigen Überzüge sowie des Filtergewebes bei E. ist auffallend, jedoch nicht befremdend; er röhrt jedenfalls von der Einwirkung der bei der Kalkscheidung in Freiheit gesetzten Alkalien auf den Kieselsäuregehalt des Scheidekalkes her; denselben Ursprung hat die ebenfalls in grösseren Mengen vorhandene Thonerde. Auch die verhältnismässig beträchtlichen Quantitäten von Phosphorsäure bei der Asche D. sind nicht befremdend, da sowohl phosphorsaurer Kalk als oxalsaurer Kalk in Zuckerslösungen bedeutend löslicher sind als in Wasser.

Weisberg (Z. Zucker 1887, 917) untersuchte mehrere Absätze in Vacuumapparaten und fand darin bis 36,95 Proc. Kieselsäure, 16,15 Proc. Thonerde und Eisenoxyd, 2,36 Proc. Kupferoxyd und in einem Falle 37,63 Proc. Calciumoxalat, in allen Proben zudem gegen 2 Proc. Alkalosalze. Der wässerige Auszug von A. gab, mit dem gleichen Volum 98 proc. Weingeist versetzt, eine geringe Menge eines gerinnelartigen Niederschlages. Nach dem Abfiltriren und Waschen mit Weingeist wurde derselbe wiederholt durch Auflösen in Wasser und abermaliges Fällen mit Alkohol gereinigt. Er gab dann nur eine Spur Veraschungsrückstand und enthielt, soweit die qualitative Untersuchung der zur Verfügung stehenden klei-

⁴⁾ Das beträchtliche Überwiegen des Natrons gegenüber dem Kali ist hier aus bekannten Gründen auffallend und dürfte vielleicht in der früher erfolgten Ausscheidung der schwerer löslichen Natronseifen aus der an Salzen reichen Flüssigkeit begründet sein.

nen Mengen einen sicheren Schluss gestattete⁴⁾, Dextran. Die überraschend grossen Mengen von Fetten und fettsauren Metalloxyden in B. und D. stammen zum Theil von den Schmiermitteln, als auch vielleicht überwiegend von den bei der Scheidung und in den Verdampfapparaten eingeführten Fettmengen.

Aus diesen Resultaten lassen sich, wie ich glaube, folgende Schlüsse ziehen.

Bei der Dünnsaftfiltration erfolgt vorzugsweise eine rein mechanische Wirkung. Die in dem anscheinend zwar klaren Safte immer noch suspendirten feinsten Theilchen des Saturationsschlammes werden nahezu vollständig, sowie das durch den alkalischen Saft feinst emulsierte Fett theilweise von dem Filtergewebe, wie von einem Papierfilter, mechanisch zurückgehalten.

Aus dem Dicksaft, der eine Concentration in den Verdampfapparaten erfahren hat, werden die dabei zweifellos durch Corrosion der Eisenblechwände sowie der kupfernen Heiz- und Leitungsröhren gebildeten Metalloxyde, die durch den Zucker des alkalischen Saftes in Lösung erhalten werden, durch das Filtergewebe aufgenommen und fixirt; dasselbe wird durch dieselben auf ganz gleiche Weise gebeizt wie ein Baumwollgewebe durch essigsaurer Eisenoxyd oder eine frisch ammoniakalische Manganvitriollösung, und die dunkle Färbung der Dicksaftfiltersäcke wäre gewissermassen aus einem satten „Nanking“ und einer Art „Manganbister“ zusammengesetzt.

Das aus dem heissen noch kalkhaltigen Dicksaft auf der Faser sich ausscheidende Mangan geht dabei wahrscheinlich in eine höhere Oxydationsstufe über, dadurch gleichzeitig auch Kalk mitsägend, so dass wir dasselbe auf der Faser in der Form einer dem Weldonschlamm ähnlichen Mangavitrioverbindung uns fixirt vorstellen müssen, welche Anschauung insbesondere dadurch gestützt wird, dass das intensiv gefärbte Gewebe mit Salzsäure Chlor entwickelt. Dadurch wirkt also das Gewebe in diesem speciellen Falle auch entkalkend wie Spodium.

Obiges wird durch die Resultate der Analysen nahezu vollständig sichergestellt.

⁵⁾ In der wässerigen Lösung entstand mit alkalischen Kupferlösungen ein hellblauer, schleimiger, durch Schütteln sich zusammenballender Niederschlag. Mit verdünnter Schwefelsäure anhaltend gekocht entstand eine Fehling'sche Lösung reducirende Zuckerart. Bleizuckerlösung wurde nicht gefällt, mit basischem Bleiacetat entstand in einigermassen concentrirter Lösungen ein voluminöser kleisterartiger Niederschlag; siehe C. Scheibler (Wagner's Jahressb. 1875, 790).

Allein da dies gefärbte gebrauchte Gewebe auch gegenüber dem ungebrauchten Gewebe eine beträchtliche Zunahme an organischer Substanz aufweist, so lässt sich schliessen, dass das gebeizte Gewebe sich weiter gegen andere färbende Bestandtheile des Dicksaftes sich ähnlich verhält wie im Allgemeinen die gebeizte Faser gegen Farbstoffe, und dass durch dasselbe vielleicht auch ein Theil der bei der stets eintretenden Caramelisation des Dicksaftes gebildeten färbenden, sauren (?) Zersetzungssproducte des Zuckers fixirt, also zurückgehalten werden.

Sei dem wie es wolle, zweifellos erfolgte bei der Dicksaftfiltration eine Fixirung färbender Substanzen und anderer Nichtzuckerstoffe also eine chemische Wirkung der Filter. Durch das anhaltende Kochen bei der Concentration zum Dicksaft hat das vorhandene Fett eine Verseifung unter Bildung von Kalkseife sowie eine Zersetzung in übelriechende emulsirte Producte erfahren, welche beide von dem Filtergewebe zurückgehalten werden; gleichzeitig scheiden sich auch durch die zunehmende Concentration die schwerer löslichen Silicate zum Theil als solche aus und werden mechanisch durch das Filtergewebe zurückgehalten, oder es wird durch Vermittelung der von letzteren vorher aufgenommenen Metalloxyde die Kieselsäure auf demselben fixirt.

Ich will selbstverständlich aus der Untersuchung dieser wenigen Fälle keinen allgemeinen Schluss ziehen; hoffentlich werden bald weitere umfassende Untersuchungen zur Aufhellung des Erörterten beitragen.

Salpetersäure-Condensation.

Von

Oscar Guttmann.

Seit meiner ersten Veröffentlichung (d. Z. 1890, 507) habe ich eine Doppelbatterie meiner Salpetersäure-Condensatoren in einer mir unterstehenden Dynamitfabrik in England aufgestellt und dieselbe nun schon länger als zwei Monate in nahezu ununterbrochenem Betriebe gehalten. Die Arbeit mit diesen Batterien wurde absichtlich ganz in die Hände des Meisters und seiner Arbeiter gelegt, um zu sehen, wie rasch dieselben sich an die veränderte Arbeitsweise gewöhnen würden, und schon am zweiten Tage ging die Arbeit anstandslos von Statten.

Im Nachstehenden gebe ich nun Beispiele der erzielten Resultate:

Ergebnisse mit Guttmann's Salpetersäure-Condensation.

Jede Beschichtung besteht aus 12 cwt (610 k) ungetrocknetem NaNO_3 u. 13 cwt (660 k) H_2SO_4 . Die Thumsäure ist nicht in Berücksichtigung gezogen, alle anderen Säure rinnt in ein gemeinsames Sammelgefäß.	Ergebniss												Theoretisches Ergebniss HNO ₃ cwt	Verlust an HNO ₃ cwt					
	Analyse						Reinergebniss												
	Verbraucht			Schwefelsäure			Analyse			Reinergebniss									
	cwt	cwt	cwt	cwt	cwt	cwt	starker Säure	Spec. Gew.	Ge- sammt- acidität als HNO_3	N_2O_4	ent- sprechend HNO_3	Proc.	cwt	Proc.					
Beste bisherige Beschickung .	2,480	0,590	95,670	94,814	94,98	12,00	11,350	13,00	12,377	8,563	1,517	96,52	1,88	1,27	95,25	8,156	8,412	0,256	3,04
Gute Durchschnittsbeschick. .	3,080	0,515	94,838	94,091	96,38	12,00	11,291	13,00	12,530	8,206	1,515	95,87	2,11	1,45	94,42	7,748	8,368	0,620	7,40
Beschickung ohne Benutzung des Lung-e-Rohrmann-schen Thurmes	2,912	0,538	95,938	95,158	95,70	12,00	11,419	13,00	12,441	8,054	1,525	95,11	3,77	2,57	92,54	7,453	8,464	1,011	11,95