

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1905. Heft 24.

Alleinige Annahme von Inseraten bei der Annoncenexpedition von August Scherl G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstraße 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19, I (bei Ernst Keils Nchf., G.m.b.H.). **Magdeburg**, Breiteweg 184, I. **München**, Kaufingerstraße 25 (Dohlfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien**, Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

H. Claassen: Fortschritte in der Rübenzuckerfabrikation im Jahre 1904 929.

Theodor Klehe: Hochofenschlacke und Portlandzement 933.

R. Bensem: Beitrag zur Analyse des Salpeters 939.

R. Escalés: Prüfung von Nitrozellulose und Nitrozellulosepulvern auf Haltbarkeit nach Albert P. Sy 940.

J. Loevy: Die Goldgewinnung in Transvaal 947.

F. Raschig: Zur Phosphorsäurebestimmung 953.

C. Bender: Zur Prüfung des Brikettpeches 954.

Dagobert Landenberger: Die deutschen Patentgebühren 954.

Referate:

Teerdestillation; organische Halbfabrikate und Präparate 956; — Bleicherei, Färberei und Zeugdruck 959; — Gerbstoffe, Leder, Holzkonservierung 960.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Das Statistische Bureau des Schatzamts der Vereinigten Staaten von Amerika; — Der deutsch-amerikanische Bromkrieg 963; — Neu-York: — Handelsbeziehungen Mexikos 964; — Mexiko: Verbrauchssteuer auf Dynamit und andere gewerbliche Sprengstoffe; — Jamaika: Zuschlagzoll bei der Einfuhr von Waren; — Persien: Verzeichnis der für den allgemeinen Handel geöffneten Häfen und Zollstellen; — Belgien: Transport der Behälter mit flüssiger Luft; — Wien; — Handelssnotizen 965; — Dividenden; — Aus anderen Vereinen: 4. Jahressammlung der freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker zu Dresden; — 12. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft in Karlsruhe 1.—4. Juni 1905 967; — Die Gesellschaft für wirtschaftliche Ausbildung in Frankfurt a. M.; — Personalnotizen; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 969; — Patentlisten 972.

Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Belgien: Einladung; — Märkischer Bezirksverein: Paul Jäserich: Die Photographie im Dienste des Gerichtschemikers 975; — Ankündigung des Vorstandes 928.

Fortschritte in der Rübenzuckerfabrikation im Jahre 1904.

Von H. CLAASSEN.

(Eingeg. d. 8.5. 1904.)

1. Rübensamenzucht und Rüben.

Als Fortsetzung ihrer Studien über die Rübensamenzucht mittels Stecklingen zeigen Strohmer, Briesm und Stift (Österr.-Ung. Z. f. Zuckerind. 33, 819), daß die Stecklingsrüben während der Wachstumsperiode denselben Stoffumsatz zeigen, wie normale Rüben.

Aulard hatte Anfang des vorigen Jahres auf Grund seiner Versuche empfohlen, unter den jetzigen Verhältnissen halbzuckerreiche Rüben anzubauen, deren Zuckergehalt und Ernteertrag in der Mitte zwischen Zuckerrüben und Futterrüben steht. Diese Ansicht hielt er auch allen Einwürfen gegenüber aufrecht. Nach den bösen Erfahrungen, welche er aber in der letzten Kampagne mit der Verarbeitung solcher Rüben gemacht hat, bekennt er offen, daß er sich völlig getäuscht hat. Kiehl tritt seit Jahren für den Anbau von zu verschiedenen Zeiten reif werdenden Zuckerrüben ein; aber auch dieser Vorschlag ist bisher von anderen Forschern bekämpft worden.

Den Einfluß der Lichtfarbe auf das Wachstum der Zuckerrüben haben Strohmer und Stift (Österr.-Ung. Z. f. Zuckerind. 33, 17) untersucht. Wie zahlreiche andere Pflanzen, bedarf auch die Zuckerrübe zur Erzeugung der organischen Substanz hauptsächlich des gelben Lichts. Zu ihrem Gedeihen muß die Rübe aber dem gemischten Licht ausgesetzt werden und nur eine Vermehrung dieses, niemals eine einfarbige Belichtung, kann innerhalb gewisser Grenzen den Zuckergehalt und Ertrag erhöhen.

Dieselben Forscher untersuchten auch den Einfluß des Erfrierens auf die Zuckerrübe (Österr.-Ung. Z. f. Zuckerind. 33, 831). Das Gefrieren als solches verändert weder den Gehalt der Rüben an Saccharose, noch an Invertzucker; dagegen werden aus dem Rübenmark saure Produkte löslich gemacht, die den Nichtzuckergehalt erhöhen und schließlich beim Auftauen und bei der Verarbeitung die Saccharose invertieren.

2. Analytische und chemische Untersuchungen.

Einer längeren Arbeit von Schönrock zur Bestimmung des Hundertpunktes der Ventzkeschen Skala im Saccharimeter ist zu entnehmen, daß die Drehungsdifferenzen, welche bei weißem Licht für

verschiedene Beobachter auftreten, durch Einschalten einer 1,5 cm dicken Schicht einer 6%igen Kaliumbichromatlösung vermieden werden. Bei verschiedenen gefärbtem Licht sind die Drehungen verschieden. Zur Polarisation sollen nur solche Beobachtungsrohren genommen werden, welche erst nach dem Verschluß mit den beiden Deckplatten das Einfüllen der Lösung gestatten.

Ein heftiger Streit entbrannte über den Einfluß des Bleiessigs auf die Höhe der Polarisation der Lösung. Das Ergebnis dürfte wohl sein, daß diejenigen im Unrecht sind, welche diesen Einfluß leugnen. Um die Einwirkung des Bleiniederschlags zu beseitigen, empfiehlt Horne (Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 54, 52), an Stelle des Bleiessigs wasserfreies, basisch essigsaurer Blei zu den bereits auf 100 ccm eingestellten Lösungen hinzuzusetzen. Durch viele vergleichende Analysen beweist er, daß die so gefundenen Resultate richtiger sind, als die auf die übliche Weise ermittelten.

Die Bestimmung der Reinheit des Rübenensaftes nach Krause wird von einigen Chemikern als ganz überflüssig verworfen, während andere sie für vergleichende Versuche beibehalten wollen. Jedenfalls hat diese Methode aber keinen Eingang in die Betriebskontrolle bisher gefunden. Das gleiche Schicksal dürfte die von Rümpf erneut vorgeschlagene Methode, welche Syfer schon vor Jahren einmal angegeben hatte, treffen, nach welcher man die Trockensubstanz des Saftes in der Weise bestimmen soll, daß man von der Trockensubstanz der Rübe deren Markgehalt abzieht. Letzterer soll durch Auswaschen des Rübenbreies mit warmem Wasser im Gooch-schen Tiegel bestimmt werden.

Zu der für die Betriebskontrolle sehr wichtigen Frage der Konservierung der Saftproben hat Herrmann einige Beiträge geliefert. Er fand, daß sehr sorgfältig entnommene Proben von Diffusionsrohensaft sich binnen 2 Stunden nicht verändern. Vor oder während der Probennahme infizierte Saftproben halten sich dagegen selbst bei Anwendung von manchen Konservierungsmitteln nicht; nur Bleiessigsatz gewährt dann ausreichenden Schutz. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte Grunemann.

Eine Methode zur Untersuchung des Zuckers auf einen Gehalt an Zinn, welches sich in künstlich hellgelb gefärbten Kolonialzuckern vorfindet, hat Pitsch ausgearbeitet (Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 54, 353). 100—200 g Zucker werden ver-

kohlt, die Kohle mit Salzsäure extrahiert und die Lösung nach Abscheidung der Kieselsäure mit Schwefelwasserstoff behandelt. Auf diese Weise wurden in Demerara-zuckern Mengen von Zinnchlorid von 0,0112 bis 0,042% gefunden. Rübenzucker, so behandelt, ergaben stets ein negatives Resultat.

Die stickstoffhaltigen Bestandteile der Rüben und der Melasse sind Gegenstand weiterer Untersuchungen gewesen. Sellier stellte Glutamin in größerer Menge direkt aus dem Rübensaft her. Das Glutamin wird entgegen früheren Angaben sehr leicht und bereits in der Kälte durch Alkalien und Kalk zerlegt. Glutaminsäure, das Zersetzungprodukt des Glutamins bei der Fabrikation, wurde von Andrik aus der Melasse auf einfache Weise gewonnen und näher untersucht. Über das von ihm in der Melasseschlempe entdeckte Isoleucin macht Ehrlisch weitere eingehendere Mitteilungen (Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 54, 775). Dieser Körper, $C_6H_{13}NO_2$, kommt stets mit Leucin zusammen vor und ist von diesem nur durch die Kupfersalze zu trennen. Das Rohleucin (das Gemisch beider Stoffe) bildet 1—2% der Trockensubstanz der Melasseschlempe; in ihm sind Leucin und Isoleucin ungefähr zu gleichen Teilen enthalten.

Den Einfluß der Wärme auf die Zuckerklösungen haben Stolle und Moleud studiert. Stolle (Deutsche Zucker-Ind. 29, 1701) untersuchte den Einfluß der Temperatur der Heizflächen auf Raffinadelösungen von 60—70% Zuckergehalt, welche mit Kalk alkalisch gemacht waren. Die Versuche wurden in mit Rückflußkühlern versehenen Kolben ausgeführt, welche 12 Stunden lang im Ölbad bei 100 bis 160° erhitzt wurden. In allen Fällen wurde eine erhebliche, mit der Temperatur zunehmende Zuckerzerstörung nachgewiesen, ohne daß aber ein abschließendes Ergebnis erzielt wurde. Moleud (Österr.-Ung. Z. f. Zucker-Ind. 33, 862) fand, daß eine merkliche Zuckerzerstörung, bedingt durch Überhitzung an den Heizflächen, nicht auftritt. Dagegen will er beim Sieden der Lösungen größere Zuckerzerstörung beobachtet haben, als beim Erwärmen der Lösung auf dieselbe Temperatur ohne Sieden. Er glaubt daher den Kochprozeß als die Hauptursache der Zuckerzerstörung ansehen zu müssen, und stellt eine recht wunderbare Hypothese über die Wirkung der latenten Wärme auf, die das molekulare Gefüge lockern und die Hydrolyse begünstigen soll.

Die Siedepunkte reiner und unreiner Zuckerlösungen bestimmte neuerdings

Claaßen (Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 54, 1159) unter Anwendung einer neuen Methode. Da die konzentrierteren Lösungen außerordentlich zähflüssig sind, so tritt fast stets beim Sieden eine starke Überhitzung der Lösungen ein, die selbst durch mechanisches Rühren nicht in geeigneter Weise beseitigt werden kann. Deshalb wurde in die siedenden Lösungen trockener Dampf fein verteilt eingeführt, welcher nicht nur eine genügende Bewegung hervorruft, sondern auch nach physikalischen Gesetzen bewirkt, daß die Lösungen stets ihren wirklichen Siedepunkt haben. Auf diese Weise wurden für die dünnen Lösungen bis zu 60° Brix mit den älteren Tabellen von Gerlach und Flourens übereinstimmende Zahlen gefunden, dagegen bei den höheren Konzentrationen wesentlich niedrigere, die als die richtigeren angesehen werden müssen.

In einer ausführlichen Arbeit bespricht Schöne (Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 54, 1060) die Mikroorganismen, welche er in den Säften der Rübenzuckerfabriken gefunden hat. Er unterscheidet 4 Gruppen, die er in Reinkulturen untersucht hat: 1. Leuconostoc und andere schleimbildende Kokken, 2. Bacterium coli-artige Bakterien, 3. Bacillus mesentericus und Bac. subtilis-artige Bazillen, 4. indifferente und zufällige Organismen. Die ersten 3 Gruppen zerstören Zucker teilweise unter vorhergehender Inversion desselben, teilweise ohne Invertzuckerbildung; viele haben die Eigenschaft, Zucker zum Aufbau von Zellmembran zu benutzen und in schleim- oder gallertartige Kohlehydrate zu verwandeln. Alle Mikroben bilden mehr oder weniger Säure aus dem Zucker. Gasbildung rufen am stärksten die kolartigen Bakterien hervor. Ein Teil der Bakterien ist thermophil. Zum größten Teil stammen die Mikroorganismen aus der Ackererde, dann auch aus dem Fabrikationswasser und aus der Luft.

3. Die Zuckerfabrikation.

Über das Preßverfahren (Brühverfahren) von Steffen ist Neues nicht zu berichten; es wird in Deutschland in 6 Fabriken ausgeübt; bisher verlautet aber nichts darüber, daß noch weitere Fabriken es einrichten werden, und die Fabriken des Auslandes verhalten sich vollständig ablehnend dagegen. Größere Aussichten auf Erfolg dürfte den Verbesserungen des Diffusionsverfahrens zuzuschreiben sein. In dieser Hinsicht ist besonders das Verfahren oder die Arbeitsweise von Pfeiffer hervorzuheben (Centralbl. f. Zuckerind. 13, 224), nach welcher in der Diffusion mit möglichst

hohen Temperaturen in der ganzen Batterie gearbeitet wird, während gleichzeitig die sämtlichen Ablaufwässer ganz oder zum größten Teil in die Batterie zurückgeführt werden. Infolgedessen entstehen keine anderen Zuckerverluste als diejenigen in den ausgepreßten Rückständen, und der in diesen enthaltene Zucker ist tatsächlich auch nicht verloren, weil er in den Trockenschnitzeln gewonnen wird. Nebenbei entsteht noch der große Vorteil, daß mit dem Fortfall der Diffusionsabwässer die schädlichsten Abwässer beseitigt sind. Das gleiche Ziel wird durch die Preßdiffusion von H y r o s - R a c k angestrebt, aber die Versuchsarbeit mit einem Apparat, der in großem Maßstabe gebaut war, scheint in der vorigen Kampagne völlig mißglückt zu sein.

Einen neuen Ver dampf appa rat hat Kestner gebaut, der von A u l a r d sehr gelobt wird. Der Apparat enthält senkrecht stehende Röhren von großer Länge. Die einzudampfende Flüssigkeit tritt unten ein und soll die Rohre nur im unteren Teil füllen. Während des Eindampfens soll dann die Lösung an den Rohrwänden emporsteigen, und zwar nur in einer dünnen Schicht. Im oberen Teil des Apparats ist ein erweiterter Raum vorhanden, in dem sich der eingedickte Saft ansammelt, und von wo er abgeleitet werden kann. In chemischen Fabriken soll sich der Apparat bewährt haben.

Eingehende Untersuchungen über die verschiedenen Verkoch- und Kristallisierungsverfahren im Fabrikbetriebe hat S a i l l a r d angestellt; sie bieten ein sehr wertvolles Material für weitere Fortschritte auf diesem Gebiete, lassen aber Schlüsse über den Wert der einzelnen Verfahren nicht zu. Auch in den Versammlungen der Zuckerfabrikanten ist viel über die sehr zahlreichen Verfahren zum Verkochen und Kristallisieren des Sirups gesprochen worden, ohne daß neue Gedanken zutage gefördert sind. Das Interesse an einer weitgehenden Auskristallisation der Sirupfüllmassen war in letzter Zeit überhaupt sehr gering, da die Melasse einen verhältnismäßig sehr hohen Preis hatte, so daß der Zucker in ihr bei nahe ebenso hoch bewertet wurde, wie in den Nachproduktzuckern.

Sehr viel ist im verflossenen Jahr auch über das Rendement der Zucker, über die Ausbeute an Raffinaden aus den Rohzuckern und über die Rentabilität der Verarbeitung von Zuckern von hohem und niedrigem Rendement gestritten worden. Groeger, Molenda und Segalovic haben versucht, durch Rechnungen zu praktischen Schlüssen zu kommen, aber das Resultat

ist ein ziemlich negatives gewesen, weil jeder zu anderen Folgerungen gelangte.

Über die Haltbarkeit von Rohzucker beim Lagern hat Herzfeld im Auftrage des Vereins der deutschen Zuckerindustrie eingehende Versuche im Großen angestellt (Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 53, 1201 und 54, 945). Die wertvollen Ergebnisse lassen sich kurz dahin zusammenfassen, daß die Mehrzahl der alkalischen Rohzucker sich besser hält als die sauren (die Alkalität mit Phenolphthalein als Indikator bestimmt). Die mikroskopische Untersuchung ergab, daß die Ursache der schlechten Haltbarkeit der Rohzucker (also des Rückgangs der Alkalität und der Inversion des Zuckers) in einem Gehalt an Pilzen zu suchen ist. Diese Pilze finden sich in alkalischen Zuckern nur ausnahmsweise und dann infolge von Fabrikationsfehlern. Um gut lagerfähige Rohzucker herzustellen, ist es also notwendig, jede Infektion während der Fabrikation zu vermeiden und beim Lagern Bedingungen zu schaffen, welche für die Pilze ungünstig sind. Zu diesen Bedingungen gehören, abgesehen von der Alkalität, ein trockenes und kühles Lager und Lagerung in Säcken, die für genügende Lüftung günstig ist.

Mit der elektrolytischen Reinigung der Säfte und der Melasse beschäftigt sich in mehreren Abhandlungen Gurwitsch (Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 54, 1013 und 1045; 55, 364). In dem ersten Artikel beleuchtet er kritisch die bisher bekannt gewordenen Verfahren zur elektrolytischen Reinigung der Säfte. Er kommt dabei zu dem Schluß, daß man für eine qualitative Aufbesserung, besonders für die Entfärbung der Säfte mit verhältnismäßig kleinen Energiemengen positive Resultate erzielen kann, daß aber für weitgehendere Zersetzung der Nichtzuckerstoffe so große Energiemengen oder ein so großer Metallverbrauch nötig sind, daß alle solche Verfahren als praktisch wertlos erscheinen. Beachtung dagegen verdienen das Verfahren von Wohl und Kollrepp, die Elektrolyse mit Diaphragmen und die Quecksilbermethode des Verf. Bei dieser letzteren dient als Diaphragma ein besonders hergestelltes Pergamentpapier, welches keinen Zucker hindurchdiffundieren läßt. Als Kathoden hat Gurwitsch vertikale Quecksilberkathoden konstruiert, welche aus geriefeltem Eisenblech bestehen, über welches fortwährend Alkalimetall enthaltendes Quecksilber grieselt wird. Solches Quecksilber benetzt das Eisen. Als Anode dient Eisen.

Zur Reinigung der Melasse, welche in dem zweiten Artikel behandelt wird, wird diese

in verdünntem Zustande in den Kathodenraum gebracht. Durch die Einwirkung des elektrischen Stromes werden die Alkalimetalle an der Quecksilberkathode ausgeschieden und vom Quecksilber aufgenommen, während die Säuren durch das Diaphragma hindurch zur Eisenanode gehen und dort Eisensalze bilden. Das Alkalimetall enthaltende Quecksilber wird kontinuierlich aus dem Kathodenraum entfernt und außerhalb des Kathodenraums mit Wasser behandelt, wodurch der größere Teil der Alkalimetalle in Alkalien übergeführt wird, während das nur noch wenig Alkalimetall enthaltende Quecksilber wieder zur Berieselung der Kathode dient.

Der Inhalt des Anodenraums wird ständig in Zirkulation gehalten, wobei die Eisensalze außerhalb des Elektrolyseurs mit Kalkmilch zersetzt werden, worauf die vom ausgeschiedenen Eiseoxyd abfiltrierte Lösung der Kalksalze der organischen Säuren wieder in den Anodenraum zurückgelangt. Auf diese Weise wird einerseits eine sich immer mehr anreichernde Lösung von Alkalien, andererseits eine ebenfalls immer konzentrierter werdende Lösung organischer Kalksalze erhalten, während die Melasse infolge der Entfernung von Nichtzuckerstoffen zu einem reineren Sirup von ungefähr 74 Quotient wird. Ungefähr die Hälfte der Alkalien der Melasse wird als reine Lauge gewonnen, und aus der Lösung der organischen Kalksalze können durch Zersetzung mit Schwefelsäure ungefähr 9% des Melassegewichts an organischen Säuren gewonnen werden.

Die Rentabilität dieser elektrolytischen Behandlung der Melasse findet Gurwitsch teilweise in dem höheren Wert des Sirups, zum größeren Teil aber in der Verwertung der Alkalien und besonders des Gemisches der organischen Säuren, welche in der Technik der Gespinstfasern die bisher verwendeten reinen Säuren ersetzen sollen. Claassen hält dagegen dieses elektrolytische Verfahren als Entzuckerungsverfahren für ganz minderwertig, so daß es in keiner Weise mit den bewährten Verfahren der chemischen Entzuckerung der Melasse in Wettbewerb treten könne. Was die Verwertung des Gemisches der organischen Säuren anbetrifft, so glaubt er erst den Beweis für deren Verwendbarkeit anstatt reiner organischer Säuren fordern zu müssen; sollte das Gemisch tatsächlich zu verwerten sein, so müßte die Elektrolyse nicht auf die Melasse, sondern auf die Melasseschlempe der chemischen Entzuckerungsverfahren angewendet werden.