

Wie wir gezeigt haben, ist die aus der Stückkohle gebildete Grubengasmenge ganz unbedeutend, es kann nur das aus Kohlenstaub entweichende Gas in Frage kommen. Wenn man die aus der gasreichen Probe Nr. 1 in 2 Stunden erhaltene Gasmenge, nämlich 123 ccm, der Rechnung zugrunde legt, dann sind für die Bildung von 50 ccm Methan 400 g Kohlenstaub nötig. Für die Bildung eines explosiven Gemisches müßten demnach beim Beladen auf 1 kg Kohle 400 g, d. i. 40% Kohlenstaub gebildet werden. Natürlich ist die Bildung einer solchen Menge Staub vollkommen ausgeschlossen.

Es ist für das Eintreten einer Explosion aber nicht nötig, daß der ganze Kohlenraum mit einem explosiven Gemisch angefüllt ist. Das aus dem Kohlenstaub entwickelte leichte Methan wird aufsteigen, und es ist sehr wohl denkbar, daß sich unter dem Deck über der Kohlenladung ein explosives Gemisch befindet, während der untere Raum noch fast frei von Methan ist. Dann ist für das Zustandekommen einer Explosion natürlich eine viel kleinere Menge Methan nötig, als oben berechnet worden ist, und es kann dann die beim Laden gebildete Staumenge für die Entwicklung einer entsprechenden Grubengasmenge sehr wohl ausreichen.

Die bei der eingangs erwähnten Explosion beobachteten Erscheinungen sprechen sogar dafür, daß es sich hier um die Explosion in einem begrenzten Luftraum unter der Luke handelte. Die Luke wurde mit großer Gewalt bis hoch über das Deck geschleudert, während der Schiffskörper selbst nicht den geringsten Schaden erlitt. Hätte das explosive Gemisch den ganzen Raum gefüllt, dann wäre zweifellos das ganze Schiff schwer zu Schaden gekommen.

Es rechtfertigt sich hieraus die tatsächlich schon vorhandene Vorschrift, durch gute Oberflächenventilation das brennbare Gas aus dem Kohlenraum zu entfernen, vor allem in den ersten Tagen nach dem Laden, wo die Gasentwicklung aus dem frisch gebildeten Kohlenstaub ganz besonders groß ist. Da die Ventilation gewöhnlich schlecht funktioniert, so lange das Schiff im Hafen liegt, und daher gerade in der kritischsten Zeit das Grubengas nur schwer entfernt wird, so sollte weiter mit größerer Sorgfalt als bisher darauf geachtet werden, Kohlenräume nicht mit offenem Licht und nur mit auf ihre Zuverlässigkeit geprüften Sicherheitslampen zu betreten.

Das von uns beschriebene Verfahren würde sich auch sehr gut dazu eignen, den Gasgehalt frischförderter Kohlen und den Gasverlust, den sie beim Lagern erleiden, zu verfolgen, um festzustellen, nach welcher Lagerzeit etwa man eine Kohle als gasfrei oder doch als ungefährlich ansehen kann. Nicht minder wichtig und interessant möchte es sein, Kohlen aus solchen Gruben, die durch ihren Gasreichtum bekannt sind und schon schlagende Wetter veranlaßt haben, auf ihren Gasgehalt dauernd zu kontrollieren.

Ist der beschriebene Apparat einmal zusammengestellt, so läßt sich ohne besonderen Arbeitsaufwand eine Analyse leicht in drei Tagen durchführen.

Die Fabrikation chemisch reiner Lävulose¹⁾.

Von

SIGMUND STEIN, Zuckerexperte in Liverpool
(Eingeg. d. 8./4. 1908).

Lävulose (Fructose oder Fruchtzucker) wird gegenwärtig nach dem alten D u b r u n f a u t schen Verfahren oder dem neuen E. S c h e r i n g schen Verfahren aus Invertzucker oder Melassen erzeugt.

Die bestehenden Verfahren sind zu teuer, so daß die Lävulose zu 5 Shilling (Mark) per Pfund verkauft wird. Aus diesem Grunde ist bis heute noch die Lävulose nicht populär, sehr wenig bekannt, sehr wenig verwendet und fast ausschließlich von Apothekern geführt.

Es ist auch schwer, nach der bekannten D u b r u n f a u t schen Methode chemisch reine Lävulose herzustellen, da die Trennung der Dexstroze von der Lävulose durch Kalk aus der Invertzuckerlösung nicht quantitativ erfolgt.

Ich selbst habe viele Versuche gemacht und habe nie nach dem D u b r u n f a u t schen Verfahren vollständig chemisch reine Lävulose erhalten können.

Das einzige Verfahren, um chemisch reine Lävulose fabrikmäßig zu erzeugen, beruht auf der Verwendung von Inulin.

Inulin

findet sich von 10—12% in den Dahlien, von 6—11% in den Cichorienwurzeln (*Cichorium Intybus*), in der Jerusalem-Artischoke (*Helianthus tuberosus*) in gelöstem Zustande.

Das Inulin bildet ein weißes, stärkeähnliches, geschmackloses Pulver von sphärokristallinischer Natur. Es ist in warmem Wasser löslich, jedoch fast unlöslich in Alkohol. Alkohol von 95% löst bei 16° 0,024% an Inulin. Es ist sehr hygroskopisch. Eine heißgesättigte Lösung von Inulin erkalten gelassen, gibt nur einen Teil des Inulins als Absatz, ein anderer Teil setzt sich nach und nach später ab. Inulin schmilzt bei 160°, spez. Gew. beträgt 1,465. Inulin ist linksdrehend. Es wird von Jod nicht geblaut. Es reduziert nicht F e h l i n g sche Lösung, doch eine Ammoniaksilberlösung wird reduziert. Mit Barythydrat gibt es einen Niederschlag, der jedoch von CO₂ nicht zersetzt wird. Inulin wird durch Bleiessig und durch Salze von Cu, Hg, Fe, Ag und Au nicht gefällt. Die wässrige Lösung bildet keinen Kleister wie die Stärke. Wenn gebrannt, hat es einen Geruch wie Caramel. Es ist nicht gärungsfähig. Durch verd. Säuren oder mit Wasser unter Druck gibt es Lävulose. Inulin ist löslich in kalter Kalilaugelösung, aus welcher es mit Säuren ausgefällt werden kann.

Die quantitative Bestimmung des Inulins geschieht durch dessen Inversion zu Lävulose und Bestimmung der Lävulose mit F e h l i n g scher Lösung.

Die fabrikmäßige Erzeugung von chemisch reiner Lävulose besteht demnach:

¹⁾ Vortrag, gehalten auf dem 2. Internationalen Kongreß für die Zucker-Industrie Paris am 7. April 1908.

1. in der Erzeugung von Inulin und
2. in der Aufspaltung des Inulins zu Lävulose mittels verd. Säuren.

Wie oben erwähnt, findet sich das Inulin in vielen Pflanzen, doch für eine fabrikmäßige Erzeugung kommen bloß in Betracht die Dahliaknollen und die Cichorienwurzel.

1. Die Dahlia knollen kamen zuerst im Jahre 1789 aus Amerika nach England und im Jahre 1812 nach Deutschland. Man versuchte zuerst die Dahlia so wie die Kartoffel zu kultivieren und auch zu verwenden, doch mißlang der Versuch, die Dahliaknollen als Viehfutter zu verwenden, da das Vieh sie nicht fressen wollte. Gegenwärtig wird die Dahlia in ganz Europa in vielen Varietäten wegen der schönen Blumen kultiviert. In London findet jährlich eine Dahliaausstellung statt. Die Vermehrung der Dahlia geschieht durch Teilung der Knollen oder durch Stecklinge, welche man von den mit überflüssigen Keimen versehenen Knollen abnimmt, sobald sie 10 cm lang geworden sind. Die Größe der Knollen variiert; man kann durch spezielle Züchtung Dahlia knollen produzieren bis zu einem Gewichte von 500—700 g. Ja, wie mir ein hervorragender Dahliazüchter in England versicherte, kann man Dahlia knollen bis zu Kopfgröße produzieren. Die Kultivation der Dahlia ist sehr einfach, und einmal in großem Maßstabe gezogen und verwendet, kann die Dahlia so angebaut werden wie die Kartoffel.

Gegenwärtig nur als Zierpflanze gezogen, wird die Dahlia auch als Zierpflanze bezahlt, doch einmal in Tausenden von Tonnen angebaut und industriell verwertet, wird die Dahlia ein billiges Rohmaterial bilden und wird nicht teurer zu stehen kommen als die Kartoffel. Ich habe die größten englischen Dahliazüchter dieserhalb gesprochen, und diese erklärten sich bereit, kontraktlich große Areale mit Dahlia anzubauen. Im Anfang selbstverständlich kann die Dahlia nicht gleich so billig produziert werden, aber der Preis würde von Jahr zu Jahr mit der Intensität und Ausdehnung der Kultur sinken. Die Dahlia gedeiht fast in allen Klimaten. Eine Akklimatisierung braucht nicht erst stattzufinden.

2. Die Cichorienwurzel. Sie ist wohlbekannt, da sie zur Herstellung des bekannten Kaffeesurrogates in vielen Hunderttausenden von Tonnen in Deutschland, Österreich, Frankreich, Belgien usw. angebaut wird.

Bezüglich ihrer Verwendung zur Fabrikation der Lävulose ist zu bemerken, daß für den momentanen Gebrauch die Cichorie ein bereits vorhandenes Rohmaterial bildet, während die Kultivation der Dahlia in größerem Umfange erst eingeführt werden müßte.

In England wurde die Kultur der Cichorie vor 40 Jahren (besonders in Yorkshire) sehr ausgedehnt betrieben, doch hat die Kultur bedeutend nachgelassen. Vor 2 Jahren hat das englische Ackerbauministerium Erhebungen gepflogen bezüglich der Belebung des englischen Cichorienbaues.

Ich analysierte Cichorienwurzel aus England, Deutschland, Frankreich und Belgien. Der Durchschnittsgehalt betrug 9,8% an Inulin (schwankend von 7,5—11,3%).

Die Dahlia knollen enthielten nach meinen Analysen einen Durchschnittsgehalt von 12,1% (schwankend von 9,2—13,4%).

Technische Fabrikation von Inulin und Lävulose.

Das Rohmaterial (Dahlia knollen oder Cichorienwurzel) wird 1. geschnitten, 2. gedämpft unter Zusatz von Kalkmilch, 3. in hydraulischen Pressen gepreßt. 4. Der Saft wird geklärt. 5. Der geklärte Saft kommt in den Rotationskühler, wo er zu einem Schnee erstarrt. 6. Der „Saftschnee“ wird in dem Tauapparat aufgetaut. 7. Der aufgetaute Saft kommt in die Inulinzentrifuge. 8. Das gewonnene Inulin wird gewaschen und gereinigt. 9. Das gewaschene reine Inulin wird in heißem Wasser gelöst und mit verd. Säure behandelt, wodurch es in Lävulose übergeführt wird. 10. Die Lävuloselösung wird in Vakuumpfannen zur Sirupdicke verdampft.

Bedenkt man die Einfachheit des Fabrikationsverfahrens, die leichte Ausführbarkeit der Operationen, so wird man einsehen, daß die so erhaltene Lävulose nicht teuer zu stehen kommen kann.

Nach meinen Kalkulationen soll man leicht imstande sein, die Lävulose zu 6 d das Pfund (1 M das kg) zu verkaufen. Bei einem solchen Preise würde die Lävulose eine sehr große und ausgebretete Verwendung finden und hierdurch eine neue, gewinnbringende Industrie geschaffen werden.

Wie bei der Zuckerrübe der Zuckergehalt, so kann durch rationelle Züchtung der Inulingeschalt der Dahlia und der Cichorienwurzel gesteigert werden. Hatte doch die Zuckerrübe vor 100 Jahren bloß 7% an Saccharose, und heute finden wir Zuckerrüben, die 21% Zucker enthalten. Je größer der Inulingeschalt des Rohmaterials ist, desto billiger kann die Lävulose erzeugt werden.

Verwendung der Lävulose.

Die Lävulose kann überall verwendet werden, wo Rohrzucker (Saccharose) verwendet wird, doch kann die Lävulose außerdem wegen ihrer Eigenschaften noch verwandt werden, wie folgt:

1. Zomedizinischen Zwecken.

a) als Nahrungsmittel für Diabetiker.

Die Zuckerkrankheit besteht in der eigenartigen Unfähigkeit, Kohlehydrate als Nahrungsstoff zu verbrauchen zu können. Mehr oder weniger des Zuckers, welcher mit der Nahrung dem Körper zugeführt wird, sei es Saccharose oder Lactose oder Dextrose, durchdringt den Körper und wirkt wie ein Gift auf das Blut der Diabetiker.

Die Lävulose wurde von den größten medizinischen Autoritäten als die einzige Zuckerart anerkannt, welche von der Mehrzahl der Zuckerkranken genommen werden kann und von dem diabetischen Organismus vollständig ausgenutzt wird. Das gegenwärtig von Zuckerkranken verwandte Saccharin ist nach den Untersuchungen von Prof. Stoklasa und Prof. Dr. Neumann für diese Kranken schädlich.

b) Als Mittel gegen Hyperacidität des Magensaftes.

Im Gegensatz zu Saccharose hat die Lävulose die Eigenschaft, die Säuren im Magensaft zu binden.

c) Als Nahrungsmittel für Schwindsüchtige.

In den letzten Jahren ist eine Anzahl sehr bekannter medizinischer Autoritäten für die Verabreichung großer Quantitäten von Lävulose gegen Schwindsucht im ersten und zweiten Grade eingetreten. Nach Ausspruch dieser Autoritäten wirkt die Lävulose in dieser Krankheit fast wie ein Specificum. Eine Heilung dieses traurigen Leidens ist in einer Reihe von Fällen dadurch erfolgt, daß man täglich einige Unzen Lävulose mit der Nahrung vermischtet.

Ohne Zweifel wird die Verwendung von Lävulose für diesen besonderen medizinischen Zweck allgemein und besser bekannt werden, als sie jetzt ist, sobald Lävulose annähernd zum Preise des gewöhnlichen Zuckers hergestellt wird. Schwindsucht und tuberkulöse Leiden befallen wie bekannt den siebenten Teil der Bevölkerung der meisten Länder in Europa. Lävulose, einmal billig hergestellt, wird der Zucker sein, den die Schwindsüchtigen ausschließlich gebrauchen werden.

d) Als Nahrungsmittel für Säuglinge.

Viele medizinische Autoritäten haben während der letzten Dekade zu Lävulose geraten und solche an Säuglinge verabreicht, da Lävulose nicht die abführende Wirkung der Lactose hat. Medizinische Autoritäten haben ferner festgestellt, daß Lävulose ein ausgezeichnetes Mittel ist, um die Ernährung von Säuglingen, die an zehrenden Krankheiten leiden, zu verbessern. Lävulose trägt zum Körperbau der jungen Kinder bei, besonders solcher, welche nicht recht gedeihen wollen. Statt des Milchzuckers bewirkt die Lävulose regelmäßig eine Erhöhung des Gewichts von 300—400 g per Woche.

Prof. Fürst sagt, daß Lävulose für die Ernährung junger Kinder dem Milchzucker vorzuziehen ist, weil sie süßer ist und keine abführende Wirkung besitzt. Lävulose ist auch eine ausgezeichnete Nahrung für Kinder, besonders jene, welche lungenleidend sind und an Skrofeln leiden.

Prof. Crisafi bestätigt diese Angabe.

2. In der Industrie.

a) In der Fabrikation von Canditen, Bonbons usw., wo sie das Auskristallisieren der Saccharose und das Trüben der klaren Ware verhindert.

b) In den Brauereien, wo sie die Glucose und den Invertzucker mit Vorteil ersetzen kann.

c) In der Fabrikation von Marmeladen, Gelés und konservierter Früchte, wo die Lävulose ein Auskristallisieren der Saccharose verhindert, ein Blindwerden, Trübwerden und Erstarren der Ware unmöglich macht.

d) In der Fabrikation von künstlichem Honig, da die Lävulose den Hauptbestandteil des natürlichen Honigs bildet. Der künstliche Honig, aus Lävulose hergestellt, bleibt klar und erstarrt nicht zu einer festen Masse.

e) In der Fabrikation von Champagner und zur Verbesserung der Weine, da die Lävulose hier gegenüber der Saccharose viele Vorteile bietet.

f) In der Fabrikation künstlicher versüßter Wässer da die Lävulose letzteren einen angenehmen Geschmack verleiht.

Das Inulin selbst könnte zum Brotbacken anstatt Weizen und Roggen verwendet werden.

Inulin gibt bei der Verdauung Lävulose anstatt Dextrose. Deshalb könnte das Inulinbrot ein ausgezeichnetes Brot für Diabetiker bilden.

Zur Praxis der kryometrischen¹⁾ Bestimmungen.

Von Dr. techn. PODA.

(Eingeg. den 13./4. 1908.)

Durch die Feststellung der Beziehung zwischen Gefrierpunkt und molekulärer Konzentration der Lösungen, welche ihren Ausdruck in dem bekannten Raoul - van't Hoff schen Satze findet, haben die kryometrischen Methoden auch in der Praxis immer größere Bedeutung bekommen und immer ausgedehntere Anwendung gefunden. Es sei u. a. an die Untersuchung der Mineralwässer erinnert, wo seit langer Zeit die Bestimmung des Gefrierpunktes herangezogen wird zur Ermittlung der molekularen Konzentration, an die Anwendung der Kryometrie bei der Bestimmung des osmotischen Drucks von physiologischen Flüssigkeiten des Organismus, und weiter an die kryometrischen Bestimmungen der Milch zum Nachweis von Fälschungen.

Unter den verschiedenen Apparaten, die in der Praxis zu diesem Zwecke angewendet wurden, hat sich der bekannte Apparat von Beckmann infolge seiner einfachen Konstruktion und Billigkeit sowie Einfachheit der Methode, welche die Bestimmung mit geringen Substanzmengen ermöglicht, in der Praxis am meisten eingebürgert. Er ist für die Bedürfnisse der Laboratoriumspraxis ausgearbeitet worden und eignet sich hauptsächlich für rasche Bestimmungen mit geringer Substanzmenge, die keine große Genauigkeit verlangen, wie z. B. bei den Molekulargewichtsbestimmungen, wo es nur darauf ankommt; zwischen den verschiedenen Vielfachen das richtige Molekulargewicht zu wählen. Mit ihm läßt sich jedoch, nach Angabe des Autors²⁾, keine größere Genauigkeit als 0,010—0,005° erreichen, bei verd. Lösungen, wie z. B. bei Mineralwässern, kann infolgedessen der Fehler 10% und darüber betragen.

Für die genaue Kryometrie findet man allerdings in der Literatur eine große Anzahl von verschiedenen Apparaten und Methoden beschrieben, bei welchen die Fehler entweder durch besondere Konstruktion und Arbeitsweise eliminiert oder in Rechnung gebracht werden können. Hier sei u. a. der Apparat von Beckmann für genaue Bestimmungen³⁾ mit mechanischer oder elektro-

¹⁾ Die Gefrierpunktbestimmungsapparate werden kurz Kryoskopē genannt. Da es sich doch hier um Apparate zu quantitativen Messungen handelt, so ist die Bezeichnung Kryometer zutreffender, gerade so wie u. a. im Gegensatz zu den Elektroskopēn die Apparate für elektrische quantitative Messungen Elektrometer genannt werden.

²⁾ Z. physikal. Chem. 44, 181 (1903).

³⁾ Ernst Beckmann, Beiträge z. Bestimm. von Molekulargrößen; Z. physikal. Chem. 44, 161.