

kundärer Farben erfolgt durch Mitanwendung einer Grauskala. Diese ist zum Unterschied von den drei farbigen Skalen nicht zentral, sondern radial angeordnet. Wesentlich dabei ist, daß die einzelnen Sektoren der Grauscheibe nur halb so breit wie die des Farbensystems sind, so daß die andere Hälfte farblos ist. Wird die Grauskala auf das Farbensystem obenauf gelegt, so erscheinen stets neben den reinen Farben auch die mit Grau „gebrochenen“. Die Tiefe des Graus ersieht man aus der im Zentrum des Farbensystems sichtbaren Grauskala. Die Nutzanwendung ergibt sich von selbst. Da man jede ohne Mithilfe der Grauskala vorführbare Farbennuance mit sämtlichen Abstufungen der Grauskala „brechen“ kann, so ergibt sich daraus die ganz bedeutende Steigerung der Leistungsfähigkeit des Apparates.

Die Grauskala ermöglicht auch die Beurteilung der Wechselbeziehungen, die zwischen den beiden Herstellungsarten der tertiären Mischfarben bestehen. Eine ausführliche Erörterung ist für den Fachmann überflüssig, es genüge daher der Hinweis, daß die Grauskala nicht mittels eines einzigen Farbstoffes hergestellt ist, sondern aus einer Mischung von Rot, Gelb und Blau, und daher nach demselben Prinzip hervorgebracht wird wie das Grau, das in der Mischung des Farbensystems in Erscheinung tritt.

Zu betonen ist ferner, daß man im „ruhenden Zustande“ des Apparates neben den reinen Komplementärfarben auch die „gebrochenen“ Komplementären zu sehen bekommt, was in manchen Fällen ein sehr wertvolles Hilfsmittel repräsentiert.

Die einheitliche Grauscheibe kann auch durch eine aus drei einzelnen dünnen Scheiben, nämlich je einer roten, gelben und blauen, die beim Übereinanderlegen ein Grau geben, und daher einer einheitlichen Grauscheibe entsprechen, ersetzt werden. Diese Vorrichtung veranschaulicht die Herstellung „gebrochener“ Farben noch vollständiger und kann überdies noch als selbständiger Apparat zur Vorführung heller Mischfarben bzw. ihrer Zusammensetzung mit Vorteil benutzt werden.

Für Unterrichtszwecke eignen sich vornehmlich dreiteilige Skalen, da alsdann die einzelnen Farbenskalen auf je einen dunklen, mittleren und hellen Farbenton beschränkt bleiben und dadurch sehr instruktiv wirken. Für technische Zwecke eignen sich Skalen von 5—12 Abstufungen. Ein weiterer Vorzug besteht darin, daß man sich beim Vortrage des modernen Hilfsmittels der Projektion bedienen und daher die Farbenerscheinungen einem größeren Auditorium deutlich vorführen kann.

Außerdem ist es möglich, die Größe des Apparates dem jeweiligen Zwecke anzupassen, wobei man in den Grenze des praktisch Liegenden mit Scheibendurchmessern von etwa 35 bis zu dem nur 6 cm betragenden Miniaturapparat heruntergehen kann. Die Zahl der vorführbaren Farbtöne, deren Zusammensetzung stets ersichtlich ist, beträgt je nach der Zahl der Skalenabstufungen: bei 3 Abstufungen etwa 90, bei 5 etwa 800, bei 12 über 10 000. Würde man hundertteilige Skalen anwenden so betrüge diese Zahl etwa 6 400 000.

Auf die Behandlung der praktisch so wichtigen Frage von harmonierenden Farbenzusammenstellungen näher einzugehen, würde hier zu weit führen.

Es genüge der Hinweis, daß z. B. eine primäre oder sekundäre Farbe mit ihrer durch Grau gebrochenen Komplementären stets harmonieren wird. Dies wird auch in komplizierten Fällen mit Hilfe des Apparates veranschaulicht werden können.

Die weitere Ausgestaltung des Farbensystems für besondere Zwecke (Beurteilung von Farben mit Indigogrund, von Beizenfarbstoffen usw.) ist in die Wege geleitet.

Der Kallabsche Apparat besitzt wissenschaftliches und technisches Interesse und ist bestimmt für alle, die sich mit Farben zu beschäftigen haben, sei es beim Unterricht, in den Industrien, welche Farben erzeugen, oder solche oder damit versehene Gegenstände anzuwenden haben, im Kunstgewerbe und im Hause. In letzterer Beziehung dürften die kleinen Formate, besonders das en miniature, berufen sein, in Sachen der Kleidung, diesem Zweige der angewandten Kunst, die im täglichen Leben am stärksten mitspricht, gute Dienste zu leisten.

## Untersuchungen über das Raffinieren von Rohspiritus.

Von A. BOGOJAWLENSKIJ und Dr. V. HUMNICKI.

(Eingeg. den 21./4. 1908.)

Vorliegende Untersuchungen sind zur Aufklärung folgender Fragen ausgeführt worden: 1. Was für eine Wirkung übt die Holzkohle auf Rohspiritus aus? 2. Bis zu welchem Grade ist bei Anwendung von Kohle eine Mehrerzeugung von Spiritus I. Qualität<sup>1)</sup> möglich, wenn man dabei die Bedingungen beobachtet, die für die Reindarstellung eines mehr als 65%igen Spiritus (der von der russischen Regierung festgesetzten Norm) gegeben sind?

Die Untersuchungen sind von uns zum Teil an Ort und Stelle in acht verschiedenen Fabriken, zum Teil im chemischen Laboratorium ausgeführt worden. Die Fabriken wollen wir im folgenden mit Buchstaben bezeichnen, und zwar mit B die erste, G die zweite, Z die dritte, S die vierte, W die fünfte, L die sechste, R die siebente und M die achte.

Um jene Fragen allseitig zu prüfen, haben wir Fabriken gewählt, welche Rektifizierapparate verschiedener Typen von der niedrigsten bis zu einer sehr hohen Stufe der Vollkommenheit besitzen.

Das russische Finanzministerium erachtete bis unlängst die Holzkohlefiltration als unumgängliche Bedingung der Rektifikation, indem sie sich auf die unter Praktikern viel verbreitete Anschauung stützte, das Filtrieren von Rohspiritus sei von vorteilhafterem Einfluß auf die Beschaffenheit des Rektifikats.

Diese Anschauung ist bis jetzt wissenschaftlich nicht zur Genüge begründet worden; manche Forscher bestreiten sogar mit voller Entschiedenheit jegliche vorteilhafte chemische Wirkung des Filterens. Maerkel z. B. spricht<sup>2)</sup> die Ansicht aus, während des Filtrierens von Rohspiritus mittels

<sup>1)</sup> Primasprit nennt man in Rußland amtlich einen Spiritus, welcher bei der Saallischen Probe farblos bleibt.

<sup>2)</sup> Handbuch der Spiritusfabrikation, 7. Aufl.

Kohle vollziehe sich nur ein physikalischer Prozeß, nämlich die Festhaltung der Fuselöle in den Poren der Kohle.

Gla sen app, Professor an der Technischen Hochschule zu Riga, hat die Bedeutung des Filterens von Rohspiritus durch Kohle einer genaueren Prüfung gewürdig<sup>3)</sup>. Er sucht hauptsächlich die Umwandlung zu erforschen, die der Spiritus im Hauptverlauf und zum Schluß des Filterprozesses erleidet.

Die Bedeutung des Filterens besteht nach seinem Urteil darin, daß während seines Verlaufs

allerlei Oxydationsprozesse stattfinden, denen man die Bildung von Estern zu verdanken habe, die dem Spiritus einen bestimmten Wohlgeruch — „Boukett“ — verleihen. Von dieser Ansicht ausgehend, hält er die Filtration des Rohspiritus vor der Rektifikation für überflüssig, weil ja die gebildeten Ester sich doch ausscheiden, indem sie, sei es mit dem Vorlauf, sei es auch mit dem Nachlauf, über destillieren.

We rig o, Professor zu Odessa, regt die<sup>4)</sup> Frage an, ob und wie man die Norm des Primasprit I steigern könne, und bespricht den Einfluß, welchen

Tabelle 1.

Fabrik-Zeichen	Art der Kohle	Rohprodukt, regenerierte oder gemischte Kohle	Verhalten gegen KÖH	Glühprobe	Verhalten gegen Alkohol	Gewicht per Wedro	Ergebnisse
B	Birken- und Lindenkohle	regenerierte		{ kein		5 Pfd.	gute
G	Nußbaumkohle	gemischte		{ Geruch		5 $\frac{7}{8}$ „	gute
Z	Birkenkohle	regenerierte	keine	{ Geruch	{ keine	6 $\frac{3}{4}$ „	schlechte
S	unbekannt	Rohprodukt	Färbung	{ kein	{ Färbung	6 „	gute
W	Birken- und Lindenkohle	gemischte		{ Geruch		5 $\frac{3}{4}$ „	gute
R	unbekannt	regenerierte				6 $\frac{1}{4}$ „	gute
L	unbekannt	Rohprodukt	Färbung	{ Geruch	{ Färbung	8 „	sehr schlechte
M	unbekannt	Rohprodukt	Färbung			6 $\frac{3}{4}$ „	schlechte

das Titrierverfahren auf die Beschaffenheit des Rektifikats ausübt. Die Ergebnisse der Forschungen We rigos werden wir anderorts besprechen, einstweilen sehen wir uns veranlaßt, zu bemerken, daß bei diesen Versuchen weder die Qualität der zur Filtration verwendeten Kohle, noch auch die unmittelbare Beeinflussung des Spiritus durch das Filtern die erwünschte Berücksichtigung gefunden hat. Bei unseren Versuchen waren wir bestrebt, die Wirkung zu erforschen, welche die Kohle im Verlauf des Filterprozesses auf den Rohspiritus ausübt, sowie auch den Einfluß des kalten Reinigungsverfahrens auf die Qualität des Rektifikats!

Es erscheint uns erforderlich, in Kürze zu schildern, wie wir die Rohmaterialien sowie auch die Produkte geprüft haben, und welche Betriebsarten in den Fabriken eingeführt waren, wo unsere Versuche angestellt wurden.

Kohle. Diese wurde mittels folgender Versuche geprüft: 1. Prüfung mittels Kalilauge. In einem Glaszyylinder werden Kohlenstücke mit 2% Ätzkalilösung übergossen, zugepfropft und 12 Stunden hindurch einer ruhigen Einwirkung ausgesetzt. Nach Verlauf dieser Zeit wird der Inhalt filtriert und das in einem farblosen, am Boden flachen Glaszyylinder aufgefangene Filtrat mit einer frischen, reinen Ätzkalilösung verglichen. Eine gute Kohle liefert ein farbloses Filtrat.

2. Ausglühen der Kohle. Einige Stückchen Kohle werden in einem schwierschmelzbaren, an einem Ende zugeschmolzenen Rohr bis zur Rotglut erhitzt. Eine gute Kohle liefert hierbei keine farbigen, auch keine flüchtigen Produkte.

3. Erwärmen der Kohle mit Alkohol bis zum Sieden. Bei diesem Verfahren bleibt der Alkohol farblos, sofern die Kohle guter Qualität ist.

4. Bestimmung des Gewichts der Kohle. 1 Wjedro = 12,3 l Birkenkohle in nußgroßer Körnung darf 6 $\frac{1}{4}$  russ. Pfund (= 2,56 kg), Lindenkohle 5 russ. Pfund (= 2,05 kg) nicht übersteigen.

5. Schwefelsäureprobe. Ein gute Kohle darf, mit reiner Schwefelsäure (von 1,84 spez. Gew.) versetzt, diese nicht färben.

Was für eine Kohle uns zur Verfügung stand, zeigt die vorstehende Tabelle Nr 1. Manche Fabriken bedienen sich einer frischen Kohle, andere hingegen einer „regenerierten“ Kohle, einzelne endlich eines Gemenges von beiden Sorten.

Hier müssen wir angeben, daß in der Fabrik C, wo man schlechte Kohle anwendet, von der 1 Wjedro 8 Pfund wiegt, das nach der Filtration erzielte Rektifikat sich vom unfiltrierten Rektifikat nicht unterschied, ja sogar, der Beurteilung eines Spezialdegustators zufolge, einen niedrigeren Grad von Feinheit aufwies.

Eine große Bedeutung hat das Konservierungsverfahren der Kohle. Feuchte Kohle oder Kohle, welche an Orten aufbewahrt wird, wo Gase entweichen, wie z. B. Ammoniak oder Schwefelwasserstoff, verliert ihre Adsorptions- und Oxydations-eigenschaften und verleiht dem Rektifikat negative Eigenschaften.

Rohspiritus. Laut den amtlichen Verordnungen in Russland darf das zur Darstellung von rektifiziertem Alkohol angewandte Produkt nicht

<sup>3)</sup> Diese Z. 11, 617 u. 665 (1898); Wiestnik winokurenja 1898, Nr. 13, 14, 15, 17, 19.

<sup>4)</sup> Zapiska Glawn. Upraw. Nieoklad. Sbor. 16./3. 1901.

Tabelle 2.

Fabrikzeichen		Spiritus-stärke in Vol.-Proz.	Acidität in mg C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> auf 1 L abs. Alkoh. berechnet	Fuselöle in Gew.-Proz. auf abs. Alkoh. berechnet	Aldehyde in mg C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O auf 1 L abs. Alkoh. berechnet	Furfurol in mg auf 1 L abs. Alkoh. berechnet	Ester in mg C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> auf 1 L abs. Alkoh. berechnet	Alkalität in mg K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> auf 1 L des Filtrats	Be-schaffen-heit der Kohle
B	Rohspiritus + Sekundasprit Filtrat	93,7° 43,7°	24 0	0,25 0,13	62 80	0,12 0	193 140	0 24	gute
G	Rohspiritus + Sekundasprit Filtrat	90,3° 43,2°	42 0	0,48 0,30	35 45	0,63 0	492 195	0 34,5	gute
Z	Rohspiritus + Sekundasprit Filtrat	91,8° 43,8°	15 0	0,48 0,26	1200 200	0,1 0	207 110	0 14	ziemlich gute
S	Rohspiritus + Sekundasprit Filtrat	87,9° 44,6°	30 0	0,32 0,16	150 200	20 7	448 370	0 31	gute
W	Rohspiritus + Sekundasprit Filtrat	90,4° 43,8°	36 0	0,29 0,16	150 250	7	308 231	0 45	gute
R	Rohspiritus + Sekundasprit Filtrat	91° 43,7°	24 0	0,28 0,16	175 600	2,5	440 380	0 17	gute
L	Rohspiritus + Sekundasprit Filtrat	91° 43,1°	24 0	0,35 0,29	130 140	5,5 0	422 385	0 65	sehr schlechte
M	Rohspiritus Filtrat	88,9° 42°	24 0	0,30 0,16	65 105	4,5 0,15	343 300	0 21	schlechte

mehr als 0,8 Volumprozente Fuselöl enthalten. Die angegebene Tabelle Nr. 2 gibt sowohl die Ergebnisse der Analysen unseres Rohmaterials, wie auch parallel die Analysetrdaten der entsprechenden Filtrate.

Die Fuselöle wurden nach M. Kuczerows Verfahren bestimmt, einem Verfahren, das auf dem Aussalzen des Fuselöls mittels Kochsalzlösung begründet ist. Diese Methode gibt bei größerem Fuselgehalte ganz befriedigende Resultate. Wir haben uns davon durch Kontrollbestimmungen überzeugt, welche wir nach dem Rössischen Verfahren (verbessert durch Stutzer und Retmair) ausgeführt haben.

Den Aldehydgehalt ermittelten wir kolorimetrisch nach Mohler mittels fuchsinschwefliger Säure.

Der Filtrationsprozeß verlief bei unseren Versuchen unter nur geringen Abweichungen nach folgendem Schema: Eine Mischung von Rohspiritus mit Sekundasprit II<sup>6</sup>) im Verhältnis 2:1 wird, mit Wasser bis auf 43—45° Tralles verdünnt, der Filtration mittels einer Filterbatterie von 6—8 Kohlefiltern unterworfen. Die Qualität der Kohle betrug 1/2 Pfund pro Wjedro des verd. Spiritus. Mit frischer Kohle waren 2 Filter gefüllt. Die Filtrationsdauer betrug 24 Stunden.

Prof. Glasenapp kommt in seiner Arbeit zu folgenden Ergebnissen:

1. „Die Kohle wirkt nicht oder nur sehr wenig absorbierend auf die Fuselöle des Rohbranntweins, dagegen mehr auf diejenigen Produkte, welche sie selbst durch Oxydation erzeugt hat, also auf Aldehyde und Ester.“

<sup>6)</sup> Sekundasprit II wird in Rußland ein solches Rektifikat genannt, das sich während der Sallieschen Probe blaßgelb oder gelb färbt.

2. „Die Bildung von Estern durch die Filtration ist eine recht beträchtliche, so daß man im Filtrate eine Vermehrung von Estern findet.“

3. „Die während der Filtration gebildeten Fett säuren werden möglicherweise durch das Alkalicarbonat der Kohle zum Teil neutralisiert, zum Teil bilden sie mit den Alkoholen Ester, finden sich aber stets im Filtrate als freie Säuren.“

4. Der Aldehydgehalt des filtrierten Branntweins ist nur unerheblich größer als der des unfiltrierten, wenn letzterer aldehydarm ist; bei aldehydreicherem Rohbranntwein bewirkt die Filtration eine Verminderung des Aldehydgehalts.“

Wenn wir unsere Resultate mit denen von Prof. Glasenapp vergleichen, so sehen wir klar die Gegensätze.

Bei uns finden wir in allen Fällen nach der Filtration eine Verminderung der Ester, während bei Prof. Glasenapp die Estermenge stets zunimmt.

Die Bildung von Estern — Verbindungen, welche leicht verseift werden — bei Gegenwart von großen Wassermengen und Alkalicarbonaten war für uns a priori unwahrscheinlich. Diese unsere Vermutungen wurden durch die Ergebnisse unserer Versuche vollkommen bestätigt.

Weiter findet man, daß bei Prof. Glasenapp die Säuren des Rohproduktes nur teilweise neutralisiert werden. Man muß annehmen, daß seine Versuchsbedingungen jedenfalls ganz andere waren als die, welche im Großbetriebe vorkommen. Die angewandte Kohle mußte sehr arm an Alkaliverbindungen sein, und der Filtrierprozeß dauerte vielleicht sehr kurze Zeit.

Bei unseren Versuchen verschwanden die Säuren nach der Filtration gänzlich, das Filtrat wurde alkalisch und reicher an Aldehyden.

Tabelle 3.

Fabrik-Zeichen	an Fehlspritzen (Generalproben)	War der Spiritus filtriert oder nicht?	Qualität der Kohle	Starke in Vol.-Proz.	Savaleische Probe	Aldehyd- menge	Oxydier- barkeit (in Minuten)	Ester- menge	Fuselöl- gehalt	Fural- gehalt	Acidi- tät	Geschmack und Geruch	Urteil des Degustators nach 12 grader Klassifikation
B	65 72 65 72	filtriert " " unfiltriert "	gute Keine Färbung	96,2° 96,4° 96,4° 96,2°	0	48 50 25 30	44 35 0,005 0,006	0 0 0 0,01	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 gut	11 + 11 + 10 + 10 +	
G	65 65 67,26	unfiltriert filtriert "	gute Keine Färbung	95,6° 95,6° 95,5°	20 Spuren 44	0,004 0,002 0,004	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 gut gut	10 11 + 11 +	
Z	65 75 65 76,6	unfiltriert filtriert "	96,3° 96,3° 96,3° 96,3°	Färbung " 0 Spuren	10 8 15 13	44 44 53 53	0,004 0,007 0,003 0,005	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0	gut z. gut gut gut	10 – 9 – 10 – 10 –	
S	52 54	unfiltriert filtriert	95,7° gute	95,7° Färbung	2,5 6	5 1/2 9	61 0,002	0 0	0 0	0 0	0 schlecht	8 8	
W	65 72 65 72,4	unfiltriert filtriert "	96,3° 96,1° Keine Färbung	96,3° 96,3° 96,3°	0 33 34 44 46 35	35 0,014 0,017 0,002 0,004 0,004	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 gut gut	10 + 10 + 11 + 11		
R	65 70,65 65	filtriert " "	gute Keine Färbung	96,2° 96,1° 96,1°	Spuren " 13 13	23 61 53	0,004 0,01 0,004	0 0 0	0 0 0	0 0 0	gut gut	11 – 10 – 10 +	
M	65 71 65 73	unfiltriert filtriert "	96,3° Keine Färbung	96,2° 0 6 3	3 37 32 42	53 48 53 53	0,01 0,012 0,004 0,006	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 gut	10 – 10 – 10 + 11 +		
L	65 65	unfiltriert filtriert "	96,3° Keine Färbung	96,2° 96,2° 96,2°	4 27 28	53 62 73	0,01 0,009 0,01	0 0 0	0 0 0	0 0 0	gut schlecht schlecht	9 – 9 – 9 –	

Daß eine Zunahme von Aldehyden stattfand, beweist uns auch eine Reihe von Analysen reinen filtrierten Branntweins bekannter Firmen, wie z. B. Smirnow, Keller u. a. Diese Branntweine enthalten viel Aldehyde und sind reich an Alkalicarbonaten.

Was die Verminderung des Fuselölgehalts betrifft, so macht sie bei uns bis 50% aus.

Nur in dem einen Punkte sind wir mit Prof. Glasenapp einig, daß nämlich der Aldehydgehalt bei aldehydreichem Rohbranntwein durch die Filtration vermindert wird; das war der Fall in der Fabrik Z mit Melasseroohspiritus.

Was die Filtration des Sekundasprits II anlangt, so ist zu sagen: Dieses Produkt ist fuselärmer als der Rohspiritus, enthält jedoch vielleicht oxy-

dierbare Substanzen, wahrscheinlich ungesättigte Verbindungen, die durch die Einwirkung der Kohle beseitigt werden. Die ungesättigten Verbindungen werden bekanntlich mittels Permanganatlösung konstatiert. Es zeigte sich, daß das filtrierte Rektifikat viel beständiger gegen Kaliumpermanganat war als das unfiltrierte.

**Rektifikation.** Die Apparate, welche uns zur Rektifikation dienten, waren größtenteils Apparate nach S a v a l l e (von den Firmen B o r m a n & S z w e d e in Warschau, W i e g a n d in Reval) und Originalapparate von S a v a l l e. In einem Falle bedienten wir uns eines Destillierapparates von Pampe in Halle. Dieser Apparat gibt ein gutes Rektifikat, was besonders aus dem Verhalten des Alkohols gegen Permanganatlösung ersichtlich

Tabelle 4.

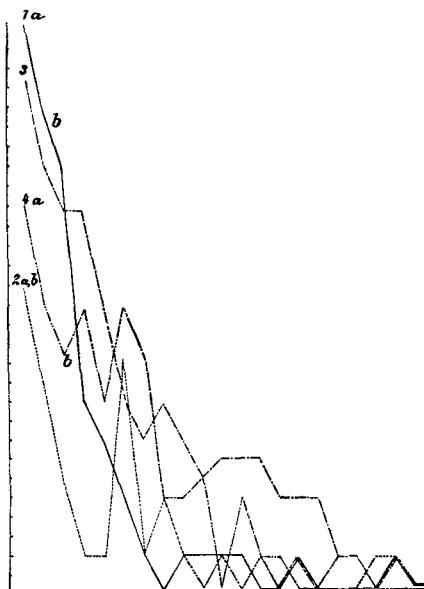
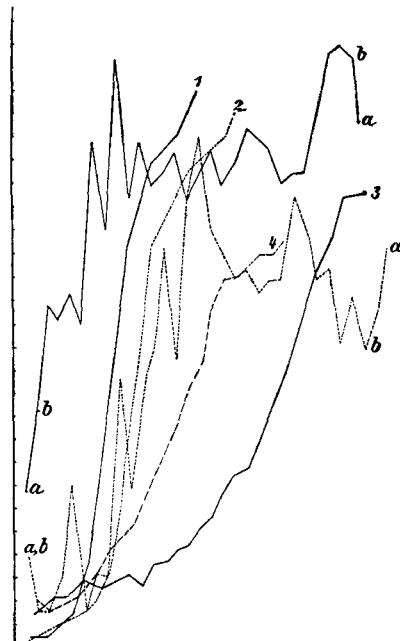


Tabelle 5.



Bemerkung. Tabelle 4 enthält Aldehydkurven; Tabelle 5 Oxydierbarkeitskurven. Entsprechende analytische Daten befinden sich in der Tabelle 6 und 7. Die Linien aa bezeichnen die ganze Ausbeute an Primasprit, während bb bei Entnahme von nur 65 Proz. —

ist. Der Wiegandsche Apparat funktioniert schlecht, er gibt nur ca. 50% Primasprit, welcher bei der S a v a l l e schen Probe zwar schwach, aber doch gefärbt wird. Keiner von den angewandten Apparaten gibt aber ein so reines Produkt wie die Apparate von Barbet oder Guillaume.

Die Rektifikation wurde überall auf dieselbe Weise ausgeführt. In der Fabrik Z bedienten wir uns eines Epurators (von Borman & Szwedé). Mit ihm kann man von 4—5% des Vorlaufes beseitigen, was sehr zweckmäßig ist, denn auf diese Weise wird die Rektifizierkolonne nicht verunreinigt.

Sehr wichtig ist die Schnelligkeit der Destillation, welche die Ausbeute und Qualität von Primasprit vergrößern oder vermindern kann, was wir durch besondere, in der Fabrik R ausgeführte Versuche zeigten.

Ein unregelmäßiges Destillieren wird aus dem Verhalten des Rektifikats gegen Permanganat ersichtlich, was besonders deutlich durch Kurven veranschaulicht wird, welche die Oxydierbarkeit des Alkohols von den Fabriken B und W darstellen.

**Untersuchung des Feinsprits.** In der Regel haben wir in jeder Fabrik vier Destillationen vorgenommen, und zwar immer mit dem gleichen Rohprodukt.

Für zwei Destillationen bedienten wir uns des filtrierten Spiritus; wir nahmen bei der einen Rektifikation 65% an Primasprit; bei der zweiten soviel, als möglich war. Die zwei anderen Destillationen führten wir mit unfiltriertem Rohspiritus auf analoge Weise aus.

Während jeder Destillation entnahmen wir jede

halbe Stunde Fraktionsproben, solange noch Primärspirt überging.

Jede Fraktion wurde von uns untersucht: 1. auf den Gehalt an Alkohol mittels Alkoholometer, 2. auf den Aldehydgehalt nach der Methode von G a y o n<sup>6</sup>) 3. auf das Verhalten gegen konz. Schwefelsäure beim Kochen, 4. auf die Oxydierbarkeit nach dem Verfahren von L a n g (1 ccm 0,02% Lösung von Kaliumpermanganat auf 50 ccm Alkohol bei 15°), einer Modifizierung der B a r b e t schen Methode<sup>7</sup>).

In den Diagrammen sind die den Aldehydgehalt sowie die Oxydierbarkeit des Alkohols betreffenden Schwankungen angegeben. In beiden Fällen sind auf den Abszissen die Fraktionszahlen, auf den Ordinaten die Aldehydmengen in mg oder die Zeit, welche für die Reduktion des Permanganats nötig war, in Minuten bezeichnet.

Die Aldehydkurven fallen mehr oder weniger regelmäßigt, während die Oxydierbarkeitskurven regelmäßig oder ruckweise steigen. Der Grund hier-

Tabelle 6.

Fraktionen nummer	Fabrik W				Fabrik R				Bemerkungen	
	Aldehyde		Oxydierbarkeit		Aldehyde		Oxydierbarkeit			
	unfiltriert <sup>8)</sup>	filtriert <sup>9)</sup>	unfiltriert <sup>10)</sup>	filtriert <sup>11)</sup>	<sup>10)</sup>	<sup>11)</sup>	<sup>10)</sup>	<sup>11)</sup>		
1	8	15	8'	13'	10	13,5	3'	2'		
2	5	12,5	3	20	7,5	11	5	2		
3	2,5	11	3	29	6,25	10	4	3		
4	Spuren	5	6	28	7,5	10	4	2		
5	"	4	14	30	5	7,5	5	2,5		
6	6,25	2,5	3	27	7,5	5	4	3		
7	Spuren	Spuren	6	43	6,25	4	7	3,5		
8	2,5	0	6	35	2,5	5	8	3		
9	Spuren	Spuren	23	50	2,5	4	10	4		
10	0	"	13	38	3	3	9	3		
11	Spuren	"	22	43	0	3,5	9	4		
12	0	"	25	39	2,5	3,5	11	5		
13	Spuren	0	34	40	Spuren	3,5	12	5		
14	"	0	24	42	0	2,5	13	6		
15	0	Spuren	38	38	Spuren	2,5	13	6,5		
16	0	0	43	40	0	2,5	14	7		
17	0	0	35	42	Spuren	Spuren	16	7		
18	0	0	33	39	"	"	17	8		
19	Spuren	0	31	41	0	0	19	10		
20	"		32	44	0	Spuren	21	11		
21	0	0	30	43	0	"	21	12		
22	0	0	31	42	Spuren	0	23	13		
23	0	0	31	39	"	0	24	15		
24	0	0	38	40	0	Spuren	25	17		
25	0	0	35	40	0	0	26	19		
26	0	0	31	45	0	0	27	20		
27	0	0	32	50	0	0	27	21		
28	0	0	25	51	0	0	26	23		
29	0	0	30	50	0	0	29	25		
30	0	0	25	39	0	0	31	32		
31	0		28		0	0	35	33		
32	0		35		0	0	32	30		
33					0	0	30	28		
34					0	0	29	30		
35					0	0	29	32		
36					0	0	28	30		
37					0	0	28	31		
38					0		30			

<sup>6)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 105, 1132 (1887). Das Verfahren von E. d. M o h l e r, Chem. Zentralbl. 1890, I, 567, eignet sich nur für die Aldehydbestimmung im Rohspiritus.

<sup>7)</sup> Z. f. Spiritus-Ind. 1893, 318.

<sup>8)</sup> Tabelle 4, Kurve 2.

<sup>9)</sup> Tabelle 4, Kurve 1.

<sup>10)</sup> Tabelle 4, Kurve 4 (Destillationsgeschwindigkeit kleiner als gewöhnlich).

<sup>11)</sup> Tabelle 4, Kurve 3 (Destillationsgeschwindigkeit wie gewöhnlich).

<sup>12)</sup> Tabelle 5, Kurve 6.

<sup>13)</sup> Tabelle 5, Kurve 5.

für ist in unregelmäßigem Destillieren zu suchen. Die Langsche Probe dient also als Kontrolle des Rektifikationsverlaufes.

Mit wenigen Ausnahmen bestehen alle Fraktionen die Sallie'sche Probe. Eine Ausnahme bildet die Fabrik S, wo alle Fraktionen des unfiltrierten Rektifikats, mit Schwefelsäure erhitzt, eine Färbung gaben. Nach dem Filtern des Rohprodukts derselben Fabrik bestand die zweite Hälfte der Fraktionen die Schwefelsäureprobe.

Außer diesen Analysen wurden noch Generalproben von allen Destillationen der Analyse unterzogen. (Siehe Tab. Nr. 3.)

Um den Einfluß der Destillationsgeschwindigkeit auf die Ausbeute und Beschaffenheit von Primasprit zu beweisen, wurden Versuche in der Fabrik R ausgeführt. Es ergab sich, daß beim Rektifizieren des Sekundasprits von 25—30 Wjedro pro 1 Stunde die Ausbeute an Primasprit nicht 65% überstieg. Wenn dagegen die Destillationsgeschwindigkeit des Sekundasprits 15—35 Wjedro und des Primasprits bis 35 Wjedro pro Stunde betrug, so stieg die Ausbeute von 65% auf 70,65%.

Außerdem war bei gleicher Ausbeute von 65% das Produkt reiner, wenn langsamer destilliert wurde. Da, wenn die Geschwindigkeit der Rektifikation kleiner wird, der Bedarf an Heizstoff größer ist, so bleibt für den Techniker die Frage zur Erwägung, ob es lohnend sei, die Ausbeute des Primasprits zu verbessern, da gleichzeitig die Kosten für Heizmaterialien steigen.

Es bleibt uns noch die Aufgabe, uns mit Prof. Werigo auseinanderzusetzen. Dieser Forscher behauptet: 1. daß die Filtration des Rohspiritus nicht in nennenswertem Grade die Ausbeute an Feinsprit vermehre, und 2. daß die Filtration auf die Qualität des rektifizierten Sprits nicht vorteilhaft wirke.

Der ersten Behauptung können wir vollkommen zustimmen. In der Tat stieg auch bei unseren Versuchen die Ausbeute an Primasprit höchstens um 3%. Was die zweite Behauptung betrifft, so müssen wir bemerken: 1. daß sie ungenügend experimentell begründet ist, und 2. daß wahrscheinlich zu diesen Versuchen eine minderwertige Kohle angewandt wurde. Wir sind dieser Meinung, weil bei Ver-

Tabelle 7.

	Fabrik G			Fabrik Z			Bemerkungen	
	Oxydierbarkeit		unfiltriert	Oxydierbarkeit		unfiltriert		
	filtriert	65 % <sup>14)</sup>		filtriert	65 % <sup>16)</sup>	65 %		
1	50"	30"	30"	2'	3'	1',5		
2	50"	50"	40"	3	4	1		
3	1'	1'	50"	4	3	1,5		
4	2	2	1'	4	3,5	2,5		
5	3	2,5	2	4,5	4	2,5		
6	6	3	2,5	5,5	5	3		
7	12	4	3	5	6	4		
8	20	6	5	5	8	4,5		
9	28	11	11	5,5	9	5		
10	35	19	17	6	10	7		
11	38	26	20	5	12	9		
12	41	34	29	7	14	10		
13	42	36	31	7	17	11		
14	43	38	35	8	19	12		
15	45	40	37	8,5	22	13		
16	47	41		10	24	18		
17		42		11	29	16		
18		43		13	31	19		
19		45		14,5	31	22		
20				15	32	22		
21				17	33			
22				20	33			
23				23	34			
24				26				
25				29				
26				32				
27				34				
28				38				
29				38				

<sup>14)</sup> Tabelle 5, Kurve 1.<sup>15)</sup> Tabelle 5, Kurve 2.<sup>16)</sup> Tabelle 5, Kurve 3.<sup>17)</sup> Tabelle 5, Kurve 4.

wendung einer geringwertigen Kohle der rektifizierte Sprit mehr Verunreinigungen enthält als das unfiltrierte.

Als Ergebnis unserer Untersuchungen möchten wir nun mehr Folgendes feststellen:

1. Der durch Kohle filtrierte Spiritus enthält viel weniger Fuselöle als der unfiltrierte.

2. Die Aldehydmenge im Filtrat ist viel größer als im Rohspiritus; bei sehr großem Aldehydgehalt im Rohspiritus findet aber eine Verminderung der Aldehydmenge statt.

3. Im Filtrat ist die Estermenge kleiner als im Rohbranntwein; man muß das der verseifenden Wirkung der Alkalosalze der Kohle zuschreiben, vielleicht auch der Adsorptionsfähigkeit der Kohle.

4. Nach der Filtration verschwindet das Furfurol gänzlich, falls es sich im Rohprodukt nur in kleiner Menge befand; waren im Rohspiritus größere Mengen, so bleiben im Filtrat Spuren von Furfurol.

5. Die in der Kohle befindlichen Alkaliverbindungen neutralisieren die Säuren des Rohspiritus gänzlich; ein etwaiger Überschuß zeigt sich im Filtrat.

6. Im filtrierten Rektifikat findet man mehr Fuselöle als in rektifiziertem Sprit, der nicht filtriert wurde; diese Differenz ist klein und hat keinen wesentlichen Einfluß auf die Beschaffenheit des Alkohols.

7. Zwischen der Aldehyd- und Estermenge im filtrierten und im unfiltrierten Rektifikat existieren keine wesentlichen Unterschiede.

8. Der Einfluß der Filtration durch Kohle kommt hauptsächlich zum Vorschein in der Verminderung der Oxydierbarkeit mittels Kaliumpermanganat; die erhöhte Beständigkeit des Alkohols gegen dieses Oxydationsmittel hat ihren Grund wahrscheinlich in der Verminderung von leicht oxydierbaren, ungesättigten Verbindungen, deren Anwesenheit auf den Geruch und Geschmack des Alkohols nicht ohne Einfluß ist. Daher zeigen denn auch die Ergebnisse der Degustation, daß sich jene Eigenschaften des filtrierten Rektifikats in positiver Richtung ändern.

9. Seine Vorzüge verdankt der Alkohol nur einer Filtration durch gute Kohle.

10. Da die Wirkung der Holzkohle auf Rohspiritus hauptsächlich in der Richtung eines Oxydationsprozesses liegt, so wäre es zweckmäßig, die teure Filtration durch Kohle in eine Behandlung des Rohspiritus mit Permanganat u. dgl. umzuwandeln.

11. Der Einfluß der Filtration auf die Ausbeute an Primasprit ist gering und beträgt 2—3% mehr.

12. Die Verminderung der Destillationsgeschwindigkeit des Sprits erhöht die Ausbeute an Primasprit um 5—6% und verbessert seine Beschaffenheit.

All dies zusammenfassend darf man sagen: Das Raffinieren des Rohspiritus mittels Kohle besitzt nicht die Bedeutung, welche man ihm zugeschrieben hat. Rohspiritus, der auf den höchst vervollkommenen Apparaten von Barbet und

von Guillaume rektifiziert wurde, steht dem filtrierten Rektifikate nicht nur nicht nach, sondern übertrifft es sogar.

## Mitteilungen der Versuchsstation für die Java-Zuckerindustrie.

(Eingeg. den 23.6. 1908.)

1. W. van Deventer: „Ergebnisse der 1904 und 1905 auf mehreren Plantagen angestellten Düngungsversuche.“

Anfangs 1904 wurden von Kobus Düngungsversuche in größerem Maßstabe angeregt, an denen 1904 14, 1905 15 Fabriken teilnahmen. Hauptsächlich wurden Versuche angestellt mit verschiedenen Quantitäten schwefelsauren Ammoniums, mit schwefelsaurem Ammonium im Vergleich zu Ölkuchen und mit Phosphorsäure enthaltenden Düngemitteln.

Mit jeder Düngung wurden wenigstens vier Parallelversuche auf jedem Versuchsfelde angestellt. Vom Boden wurden nach Vorschrift vier Proben der Krume und vier des Untergrundes an die Versuchsstation gesandt, um sich mit einiger Sicherheit von der Gleichmäßigkeit des Versuchsfeldes überzeugen und eine mittlere Bodenprobe untersuchen zu können.

Im lufttrocknen Boden wurden bestimmt: Stickstoff, organische Substanz, Phosphorsäure, löslich in 25%iger kalter Salzsäure und in 2%iger Citronensäure, Feuchtigkeit und die mechanische Zusammensetzung nach Williams (Wolny, Agrikulturphysik 18, 225). Eine Kalibestimmung wurde nicht ausgeführt, da bis jetzt auf Java noch niemals mit Kaliditung bei Zuckerrohr günstige Ergebnisse erzielt sind.

Die Düngung der verschiedenen Felder fand unter der persönlichen Aufsicht einiger Assistenten der Versuchsstation statt, um Fehler in dieser Richtung auszuschließen. Die Resultate wurden von van Deventer bearbeitet.

Der Stickstoffgehalt des Bodens war nicht hoch (im Mittel 0,047% in der Krume, 0,033% im Untergrund); trotzdem zeigte sich häufig, daß das Stickstoffbedürfnis mehr von der mechanischen Zusammensetzung als von dem Stickstoffreichtum des Bodens abhängig war. Wir fanden schon früher, daß bei dem vulkanischen Boden Javas im allgemeinen die schweren Bodenarten auf Stickstoffdüngung besser als die leichteren reagieren. Diese Erfahrung wurde hier wiederum bestätigt. Wir gewannen auf einem äußerst leichten, sandigen Boden mit einer mechanischen Zusammensetzung:

Grober Sand . . . . .	6,73%
Mittlerer Sand . . . . .	26,99%
Feiner Sand . . . . .	20,79%
Grober Staub . . . . .	28,64%
Mittlerer Staub . . . . .	11,02%
Feiner Staub . . . . .	2,14%
Schlamm . . . . .	4,69%

mit nur 0,019% N in der Krume und 0,018% im Untergrunde,  
bei Düngung mit 348 kg 435 kg 522 kg 609 kg  
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$