

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, S. 17—24

Aufsatzteil

16. Januar 1917

Über das Schmelzen von Zirkondioxyd und die Herstellung von Geräten daraus.

Von EMIL PODSZUS.

(Eingeg. 28.10. 1916.)

Von den feuerfesten Oxyden bietet das Zirkondioxyd in mehr als einer Hinsicht erhebliches Interesse. Nicht nur seine Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Alkalien, seine hohe Feuerfestigkeit, seine große Wärmeisolationsfähigkeit machen es zu einem geeigneten Material für Hilfsgeräte für die Technik der hohen Temperaturen, sondern viel mehr der Umstand, daß es nächst dem Quarz der einzige bekannte feuerfeste Körper von geringem Ausdehnungskoeffizienten ist¹⁾. Es ist daher mit mehr oder weniger Erfolg²⁾ oft versucht worden, Geräte daraus herzustellen. Das Schmelzen des Oxydes und die Bestimmung des Schmelzpunktes stoßen auf erhebliche Schwierigkeiten, weil der Schmelzpunkt sehr hoch liegt, und die Heizvorrichtungen mit Kohle als Hilfskörper die Ergebnisse sehr oft trüben. Merkwürdigerweise setzt aber dieser Stoff auch der Verarbeitung zu geeigneten Geräten, sobald diese in keramischer Art vorgenommen wird, Schwierigkeiten entgegen, wie sie analog sich auch beim Quarz ergeben. Die Schwierigkeit liegt nicht so sehr in der Verformung, als vielmehr in dem Brennen des geformten Körpers. Fast scheint es, als ob der geringe Ausdehnungskoeffizient, der ja nach der Laplace'schen Theorie der Molekularkräfte mit dem Temperaturkoeffizienten der Weite der molekularen Wirkungssphäre zusammenhängt, damit im Zusammenhange steht. Wahrscheinlicher ist jedoch, daß das Gebiet der Umkristallisation mit dem Gebiet der Hauptsinterung zusammenfällt, wie es analog beim Quarz der Fall ist. Der Verfasser beschäftigt sich schon seit längerer Zeit mit der Herstellung von Räumen hoher Temperaturen und der Erzeugung von Hilfsmitteln für dieselben. Dadurch wurde er auf die Behandlung des Zirkondioxydes geführt³⁾.

Die Herstellung von dauerhaften und gar gebrannten Gegenständen aus reinem Zirkondioxyd bietet deshalb große Schwierigkeiten, weil bei höherer Temperatur, etwa von 1900° ab, wo erst die eigentliche Verfestigung und Schwindung einsetzt, starke Rissebildung auftritt, die sich zunächst nur in vielen unsichtbaren Rissen äußert, später beim Gebrauch aber, besonders bei größeren Stücken, bald zur Zerstörung führt. Diesen Übelstand kann man durch geeignete Zusätze beseitigen. Jedoch ist es dann meist späterhin nicht möglich, diese Zuschläge auch wenn sie leichter flüchtig sind, zu beseitigen. Ferner müssen dann mehrere Prozent hinzugesetzt werden, worunter die Feuerfestigkeit außerordentlich leidet, sei es, daß Dämpfe abgegeben werden, oder der Schmelzpunkt erniedrigt wird. Gelingt es, durch Erhitzen diese Zuschläge zu beseitigen, so zeigt sich fast immer wieder die Rissebildung, wenn die entsprechende Temperatur erreicht ist, da das Zirkonoxyd offenbar nur von wenigen Oxyden in erheblichem Maße gelöst wird. Die Zuschläge kitten dann nur die einzelnen Körner zusammen, und nach dem Verdampfen derselben zeigt sich die gleiche unangenehme Eigenschaft. Infolgedessen ist man leicht Täuschungen über die Bindung bei niederen Temperaturen unterworfen, besonders wenn man zum Mahlen die üblichen Porzellanmühlen verwendet. Außerdem wird durch die Zuschläge der Brennprozeß erschwert, da die Öfen unsauber werden.

Gewisse Erfahrungen mit anderen Oxyden haben dann den Verfasser dazu geführt, diese Schwierigkeit dadurch zu überwinden, daß vor dem Formprozeß das Zirkondioxyd einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt wird, und zwar muß man eine bestimmte Temperatur überschreiten; darin ruht der wesentliche Unterschied gegenüber anderen Oxyden. Diese Temperatur liegt in der Gegend von 2000°.

Am besten und sichersten gelangt man zum Ziel, wenn das Material geschmolzen wird. Das so gewonnene Oxyd ist vorzüglich ge-

eignet, als Grundstoff für die Herstellung von Geräten zu dienen. Zu dem Zwecke wird es zerkleinert und gemahlen und kann dann in mannigfacher Weise zu Geräten verformt werden, die sich dann ohne Schwierigkeiten risselfrei fest brennen lassen, ohne daß man genötigt wäre, Zuschläge zu machen. Je reiner das Oxyd ist, um so höher muß die Brenntemperatur gesteigert werden. Bis zum völligen Garbrand muß man bis zu Temperaturen von 2300° gehen. Dann erst ist bei reinem Zirkondioxyd die Endschwindung unter normalen Verhältnissen erreicht. Will man die Brenntemperatur herabsetzen, so empfiehlt es sich, den vorgebrannten Körper mit Borsäure oder Phosphorsäure zu überziehen und diese dann im Brennprozeß zu entfernen. Restlos gelingt es aber erst bei ca. 2100° diese Beimengung zu beseitigen, einer Temperatur, bei der ungefähr das Zirkonphosphat unter Zersetzung schmilzt.

Die Hauptschwierigkeit liegt in dem sauberen Schmelzen größerer Mengen Zirkondioxyd und in der Konstruktion eines Brennofens, der in größeren Räumen in reiner Atmosphäre die erforderlichen Temperaturen bis 2400° bequem erreichen läßt. Das Schmelzen um elektrisch geheizte Kohlekerne führt zu großen Schwierigkeiten, weil schon lange vor dem Schmelzen eine starke Carbidbildung einsetzt, und das Carbid auch bei hohen Temperaturen außerordentlich besser leitet als das Oxyd selbst. Die gleiche Erscheinung zeigte sich auch bei Verwendung des Einschlußlichtbogens unter Verwendung von Kohleelektroden. Außerdem konnte man damit nur geringe Mengen schmelzen, da der Schmelzpunkt sich als außerordentlich hoch zeigte. Die Bestimmung des Schmelzpunktes wurde zunächst in einem elektrisch geheizten Kohlerohr von 4 cm Querschnitt versucht, das noch besonders durch ein Zirkondioxydrohr ausgekleidet war. Zur Vermeidung der Carbidbildung, die sich trotzdem bei dem Schmelzkegel zeigte, wurde ein leichter Luftstrom darüber geleitet. Eine sichere Temperaturnessung konnte wegen der starken Dampfbildung und der damit verbundenen Lichtabsorption nicht durchgeführt werden. Jedenfalls wurde der Schmelzpunkt auf diesem Wege als oberhalb 2500° liegend gefunden.

Es wurde dann schließlich ein bequemes Verfahren zum reinen Schmelzen der feuerfesten Stoffe gefunden, das darin besteht, daß ein Einschlußlichtbogen zwischen den zu schmelzenden Stoffen selbst gebildet wird, bei sublimierenden und dissoziierenden Stoffen nötigenfalls unter Verwendung äußerer Gasdruckes. Es hat sich dabei gezeigt, daß ein Lichtbogen selbst bei Stoffen wie Thoroxyd, Zirkonoxyd auf der flüssigen Schmelze bestehen bleibt, trotzdem diese Stoffe bei 2000° in reinem Zustande noch als Isolatoren anzusprechen sind, wie an anderer Stelle auseinandergesetzt wird. Diese Methode gestattet es, die schwerstschmelzbaren Stoffe, wie Thoroxyd, Zirkonoxyd, und selbst den erst bei den höchsten Temperaturen sublimierenden Borstikstoff, diesen unter Anwendung von Druck, rein zu erschmelzen, da der Schmelzvorgang viel schneller verläuft, als eine erhebliche Zersetzung eintreten kann.

Um den Prozeß einzuleiten, wird zunächst etwas carbidhaltiger Schmelzfluß erzeugt, und zwar unter Anwendung von in die gekörnte Masse eingebetteten Hilfselektroden aus Kohle, zwischen denen ein gewöhnlicher Kohlebogen gezündet wird. Es schmilzt dann bald etwas Zirkonoxyd, das unter Carbidbildung die untere Elektrode überdeckt. Das erzeugte Carbid bildet dann den stromleitenden Übergang zur flüssigen Schmelze, die dann die Funktion der Elektrode übernimmt. Der eigentliche Schmelzprozeß setzt nun ein, wenn die obere Elektrode allmählich entfernt wird. In dem gebildeten Hohlraum schmilzt das Oxyd an den Wänden und der Elektrode, diese vergrößernd. Auf der unteren Elektrode sammelt sich die Schmelze an. Der Lichtbogen steht dann ruhig darauf, den Prozeß fortsetzend. Man kann in dem Hohlraum, der eine längliche Form annimmt, den Bogen auf eine beträchtliche Länge bringen. So wurde wiederholt mit Bogen von 30 cm Länge bei 220 Volt gearbeitet. Der Bogen selbst besitzt dann eine außerordentlich hohe Temperatur, da die Wände des Hohlraumes, der oft 15 cm Durchmesser hat, die Temperatur des schmelzenden Zirkondioxydes besitzen, und die elektrische Strömung nur längs einer schmalen Bahn im Inneren läuft. Es gelang auf diese Weise, bei genügendem Wärmeschutz mit verhältnis-

¹⁾ Vgl. C. Weiß, Z. anorg. Chem. **65**, 215 [1911].

²⁾ Über Literatur vgl. O. Ruff, Z. anorg. Chem. **86**, 386 [1914]; **87**, 198 [1914].

³⁾ Die Versuche reichen bis in das Jahr 1909 zurück, und ein Teil dieser Arbeit findet sich schon in dem franz. Pat. Nr. 443 995 vom Jahre 1912 und dem franz. Pat. Nr. 465 604 vom Jahre 1913.

mäßig geringen Strommengen (50—100 Amp. bei 220 Volt) viele Kilo schwere Blöcke aus geschmolzenem Zirkondioxyd zu gewinnen, die vollkommen rein waren, und zwar in der kurzen Zeit einer halben Stunde.

Das geschmolzene Oxyd ist, wenn es ganz rein ist, fast vollkommen weiß. Jedoch ist es selten mit rein weißer Farbe zu erhalten, da es außerordentlich leicht Spuren von Eisen aufnimmt, die es gelblich färben. Außerdem scheint die Farbe bei geringer Reduktion etwas ins Gelbliche zu spielen, denn es wurden solche Gelbfärbungen auch beobachtet, als reine Zirkondioxydstäbchen bei einer Temperatur von 1900—2000° in hohem Vakuum ohne Kohle unter Anlegung einer Spannung von 220 Volt geglüht wurden. Niedere Oxyde, wie sie Ruff⁴⁾ gefunden hat, wurden hierbei nicht beobachtet. Läßt man dagegen sehr lange durch geschmolzenes Zirkondioxyd erhebliche Strommengen gehen, so tritt eine Schwärzung infolge von Reduktion ein. Ob dabei bestimmte niedere Oxyde entstehen, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Jedenfalls geht der Schwarzfärbung eine Gelbfärbung voraus, die nicht allein den Spuren Eisen zuzuschreiben ist.

Die geschmolzenen Stücke selbst sind undurchsichtig. Klare Glasflüsse waren bisher auf diesem Wege nicht zu erhalten. Es ist auch der Versuch gemacht worden, im Schmelzfluß Körper zu erzeugen, z. B. durch Gießen der flüssigen Masse. Doch bietet dieses wegen der außerordentlich hohen Schmelztemperatur erhebliche Schwierigkeiten und läßt sich wohl höchstens für größere Mengen durchführen.

Trotzdem das Verhalten des Zirkondioxyds in vieler Beziehung dem des Quarzes analog ist, so scheint doch eine eigentlich amorphe Struktur, wie sie der Quarz nach dem Schmelzen und schnellen Abkühlen zeigt, bei dem Zirkondioxyd nicht vorhanden zu sein. Denn das Gefüge des Bruches deutet auf fein kristallinische Beschaffenheit, wenn auch im Inneren keine ausgebildeten Krystalle gefunden werden. Am Rande des Schmelzblocks zeigen sich meist wohl ausgebildete Krystalle, die oft bis $\frac{1}{2}$ cm lang sind. Ihre Bildung scheint an ein bestimmtes Temperaturgebiet gebunden zu sein, da sie sich immer in einer bestimmten Zone finden.

Die Festigkeit des geschmolzenen Zirkondioxyds ist außerordentlich hoch, sie übertrifft um das Vielfache die des geschmolzenen Quarzes, und nur mit großer Mühe gelingt es, größere Blöcke mechanisch zu zerkleinern. Ein Glühen und Abkühlen in kaltem Wasser verfehlte seinen Zweck, da die geschmolzenen Stücke außerordentlich widerstandsfähig gegen Temperaturschwankungen sind. Ein größerer Block konnte unvermittelt einer starken Knallgaserhitzung an einem Punkte ausgesetzt werden, ohne daß ein Platzen o. dgl. eingetreten wäre. Ob ein langsames Krystallisieren eintritt, konnte nicht festgestellt werden. Ein geschmolzener Block war 30 Stunden einer Temperatur von 2200° ausgesetzt worden, ohne daß ein Zerfallen oder Brüchigwerden eintrat. Man hat also mit dem geschmolzenen Zirkondioxyd ein Material in Händen, das für die Technik der hohen Temperaturen außerordentlich wertvoll ist und neue Möglichkeiten eröffnet.

Die Härte liegt zwischen Quarz und Korund und nähert sich stark der letzteren. Die Dichte ergab sich zu 5,89. An besonders reinen Produkten (die Materialien waren von Wesenfeld & Diecke, Barmen, bezogen, zum Teil waren sie noch durch Salzsäuregas in salzsaurer Lösung wiederholt umgefällt) wurde eine Schmelzpunktsbestimmung vorgenommen. Es wurde dazu ein von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geeichtes und durch den Platin-schmelzpunkt kontrolliertes Pyrometer nach Lummel-Kurlibaum verwendet, das mit dem Leuchtfaden auf die Grenze zwischen erstarrender und schmelzender Masse eingestellt wurde, was sich gut und konstant erreichen ließ, da die Glühfläche ziemlich groß und nahezu von konstanter Helligkeit war. Drei Bestimmungen an verschiedenen Materialien ergaben 2950, 2950, 3000°. Das zur letzten Bestimmung verwandte Produkt war das reinste. Worauf die Abweichung von den von Ruff⁴⁾ gefundenen Werten beruht, vermag nicht gesagt zu werden. Die Beobachtung geschah durch eine Öffnung des vorhin beschriebenen Schmelzraumes, so daß die Strahlung wohl als fast schwarz anzusehen ist. Da auch bei dieser hohen Temperatur fast gar keine Dampfentwicklung zu beobachten ist, wenn das Zirkondioxyd wirklich rein ist und auch nicht Carbide enthält, so ist ein großer Fehler nicht wahrscheinlich. Zur Kontrolle wurde ein reines Zirkondioxydstäbchen, das aus besonders sorgfältig gereinigtem Oxyd bestand (das Phosphat war zweimal aus stark salzsaurer Lösung in der Hitze mittels Phosphorsäure umgefällt

worden; durch Glühen mit reinster Zuckerkohle wurde das Oxyd gewonnen), auf mehr als $\frac{3}{4}$ seiner Oberfläche mit Wolframdraht bewickelt und dann im höchsten Vakuum und verschiedenen Gasen einer außerordentlich hohen Temperatur ausgesetzt. Diese Versuche wurden seinerzeit von Gesichtspunkten aus angestellt, über die an anderer Stelle berichtet wird. Nebenbei sei nur bemerkt, daß das Zirkondioxyd durch Wasserstoff anscheinend bis 2200° nicht reduziert wird. Bei höheren Temperaturen stören etwas die elektrischen Einflüsse. Die Temperatur konnte schließlich bis 2650° gesteigert werden, ohne daß ein Schmelzen eintrat. Es war auf diesem Wege überhaupt nicht möglich, ein Schmelzen zu erhalten. Die Reinheit hat auf den Schmelzpunkt einen außerordentlichen Einfluß, da $\frac{1}{4}\%$ Verunreinigungen diesen schon fast um 100° herabsetzen.

Auf dem gleichen, vorhin beschriebenen Wege läßt sich auch Thoroxyd schmelzen, bei dem man leichter wasserklare Tropfen erhalten kann. Wegen seiner Temperaturempfindlichkeit ist es trotz seiner Feuerfestigkeit nicht ebenso brauchbar.

Demgegenüber besitzt das geschmolzene Zirkondioxyd die hervorragende Eigenschaft der Indifferenz gegen Temperaturschwankungen und chemische Einflüsse. Es eignet sich daher vorzüglich zur Herstellung von Hilfsgeräten für chemische und technische Zwecke.

Um aus dem gewonnenen Material Gebrauchsgegenstände zu erhalten, wurden verschiedene Wege eingeschlagen. Durch Schleifen usw. wurden Platten u. dgl. erhalten, die von außerordentlicher Widerstandsfähigkeit waren.

In bequemerer Weise wurde das Ziel durch Zerkleinern und Vermahlen erreicht. Es wurden dazu meist Stahlmühlen mit Stahl oder Oxydkugeln verwandt. Das etwa hineingekommene Eisen wurde durch Säure entfernt. Mit Hilfe von Bindemitteln organischer Natur, die sich fast alle gleich eignen, kann man dann durch Pressen und Formen die Massen weiter verarbeiten. Auch das Pressen unter starkem Druck ohne besondere Bindemittel führt bei einfacheren Stücken zum Ziel. Dabei wirkt der Druck analog der zusammenziehenden Wirkung des organischen Bindemittels, die meist einen außerordentlich großen Quellungsdruck besitzen. Hat man die Massen fein genug gemahlen (es wurden Mahlzeiten bis über 100 Stunden angewandt), so erhält man nach dem Garbrande Geräte, die fast vollständig dicht sind, jedenfalls eine Wasseraufnahme von weniger als 1% aufweisen.

Über eine besondere Art des Formens durch Verteilung kolloider Stoffe, nach der der Masse die Eigenschaft des Tones verliehen wird, sich in Gipsformen durch Gießen zu feinsten Gestaltungen verarbeiten zu lassen, über die Ursache der Ablösung plastischer Massen von der Gipsform, sowie über die Aufhebung der Adhäsion wird an anderer Stelle berichtet⁵⁾. Nach diesem Verfahren, das gar keiner fremden Zuschläge bedarf, konnten Tiegel usw. von der Feinheit der Porzellangeräte leicht erhalten werden.

Die durch Formen gewonnenen Stücke wurden nach vorsichtigem Trocknen in einem besonderen Ofen bis zu Temperaturen von 2300 bis 2400° gebrannt, wodurch sie ohne Rissebildung fest und klingend hart wurden. Über diesen Ofen mag hier nur kurz erwähnt werden, daß er nach dem Prinzip eines Gebläseofens mit rotierender Flamme gebaut war. Er wurde zunächst mit Luft angeblasen und dann mit Sauerstoff hochgetrieben. Als Heizgas wurde Leuchtgas verwandt. Der Brennraum war zylindrisch in den Dimensionen 20 × 30 cm gehalten. Seine hauptsächlichsten Bestandteile waren aus geschmolzenem Zirkondioxyd, das zum ersten Male ermöglichte, einen Ofen solcher Art zu bauen. Ohne wesentliche Reparaturen war ein derartiger Ofen 200 Stunden im Betrieb. Die außerordentlich hohe Temperatur verlangte die Überwindung einiger technischer Schwierigkeiten, um ein dauerndes Funktionieren zu sichern. Allein durch Anwendung von Leuchtgas von gewöhnlichem Druck und Sauerstoff wurden bequem Temperaturen von 2400 bis 2500° (optisch gemessen) erreicht. Schmelzerscheinungen oder Dampfbildung wurden nicht beobachtet. Durch Anwendung von Petroleum, anderer schwerer Kohlenwasserstoffe oder Acetylen mit Sauerstoff wird man leicht bis 3000° gelangen können. Man hat damit die Möglichkeit, in oxydierender Atmosphäre sehr große Räume auf eine verhältnismäßig gleichmäßige hohe Temperatur zu bringen. Weitere Steigerung der Temperatur wird daran scheitern, daß die Wände des Ofens nicht mehr standhalten. Immerhin könnte man durch geeignete Anordnung der Flammen die Zentralstelle höher als die Wand erhitzen. Durch weitere Ausbildung derartiger Öfen wird man zu genaueren Bestimmungen von Schmelzpunkten der Oxyde gelangen können.

⁴⁾ l. c. S. 394.

⁵⁾ l. c.

⁶⁾ Vgl. dazu den gleichzeitig erscheinenden Aufsatz: „Über Plastizität“ in der Kolloid-Zeitschrift.

Über die Eigenschaften der so gewonnenen Körper kann gesagt werden, daß sie um so widerstandsfähiger gegen chemische Einflüsse und Temperaturschwankungen sind, je reiner das Material ist, und je höher die Gegenstände gebrannt sind. Aus geschmolzenem Zirkondioxyd hergestellte Tiegel widerstehen längere Zeit sogar schmelzenden Alkalien.

Die Schwindung im Brände hängt sehr von der Korngröße, dem vorher angewandten Druck usw. ab. Die aus auf das feinste vermaulnem Material hergestellten Körper zeigen eine Gesamtschwindung bis zum Dichtwerden bis 20%. Die Farbe ist bei sauberster Herstellung rein weiß. Meistens ist es jedoch nicht möglich, eine vollkommene Befreiung der Flammengase usw. von Eisen zu erreichen, so daß die Gegenstände einen gelblichen Schimmer besitzen.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode zum Schmelzen von Zirkondioxyd in größeren Mengen angegeben, sein Schmelzpunkt bestimmt und die Eigenschaften des geschmolzenen Materials, seine Verwendung für die Herstellung von Geräten aus Zirkondioxyd, nebst einem Brennofen in oxydierender Atmosphäre für sehr hohe Temperaturen beschrieben.

[A. 166.]

Bericht über die Fortschritte in der Chemie der Gärungsgewerbe im Jahre 1915.

Von A. BAUDREXEL

(Fortsetzung von Seite 14.)

Außer Rohzucker wurden im Brennereibetrieb des Berichtsjahres, zum Zwecke der Schonung der Kartoffeln für die menschliche Ernährung, auch Rüben (Zucker- und Futterrüben) und Rübenkafft sowie Melasse in umfangreichem Maße zur Alkoholherstellung herangezogen. G. Foth⁴⁴), K. Windisch⁴⁵), Th. Stoll⁴⁶), Lüdeler⁴⁷), Bücheler⁴⁸), C. Gessler⁴⁹), O. Reinke⁵⁰) u. a. behandeln in einer Reihe von Veröffentlichungen die praktische Handhabung der Verarbeitung dieser bisher jedenfalls nur in geringerem Umfang (in Material- oder Melassebrennereien) verwandten Rohstoffe und geben ihre Erfahrungen und Ergebnisse von Versuchen an. U. a. wird gegen das Aufblähen der Rübenmaischen ein Zusatz von Malz oder von Fetten zu Rübenmaischen empfohlen; für ausschließliche Rübenverarbeitung erwies sich auch die Säuerung durch Schwefelsäure als zweckmäßig, da, wie G. Heinzelmann⁵¹) nachwies, das mangelhafte Aufkommen des Kulturmilchsäurepilzes auf stoffliche Veränderungen des Rüben- saftes (Bildung eines giftigen Stoffes) zurückzuführen ist. Die Alkoholmenge aus Zuckerrüben soll nach G. Foth (Jahresber. des Ver. d. Spir.-Fabrikanten 1916, 6) meist durchschnittlich doppelt so groß sein, wie die aus Futterrüben gewonnene Ausbeute. Während bei der Verarbeitung von Zuckerrüben der Malzzusatz ausschließlich zum Zwecke der Verringerung des Aufblähens der Maische gemacht wird, erhöht derselbe bei der Futterrübenverarbeitung die Alkoholausbeute wesentlich.

Über die Konservierung von Kartoffeln, Kartoffelkraut, Rüben, Rübenschnitzeln, Rübenblättern, erfrorenen Kartoffeln und Futterrüben, Kartoffelschlempe durch wilde Säuerung und Reinzuchtmilchsäuerung haben W. Völtz⁵²),⁵³), und seine Mitarbeiter W. Dietrich⁵⁴) und G. Hantzson⁵⁵)

⁴⁴) Z. Spiritus-Ind. 38, 2, 24, 53, 113, 138 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 262, 428 [1915]; siehe auch Jahresbericht d. Ver. d. Spir.-Fabrikanten in Deutschland 1916, 3 u. 6.

⁴⁵) Z. Spiritus-Ind. 38, 38 [1915].

⁴⁶) Z. Spiritus-Ind. 38, 572 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 262 [1915].

⁴⁷) Z. Spiritus-Ind. 38, 98 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 263 [1915].

⁴⁸) Z. Spiritus-Ind. 38, 98, [1915]; Angew. Chem. 28, II, 263 [1915].

⁴⁹) Z. Spiritus-Ind. 38, 98—99 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 263 [1915].

⁵⁰) Chem.-Ztg. 39, 149 [1915].

⁵¹) Z. Spiritus-Ind. 38, 20 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 262 [1915].

⁵²) Illustr. Landwirtschaftl. Ztg. 35, Nr. 53, 80, 84 [1915].

⁵³) Z. Spiritus-Ind. 38, 256, 429 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 570, 636 [1915].

⁵⁴) Landw. Jahrb. 48, 535 [1915].

⁵⁵) Landw. Jahrb. 48, 493 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 498 u. 570 [1915].

und weiter W. Henneberg⁵⁶) und Henke⁵⁷) eine Reihe von Veröffentlichungen gemacht, die sich mit der Art der Vorbehandlung des Materials, der Reinzuchtherstellung, der Säuerungsgruben, Säuerungstemperatur, der Verwertung der konservierten (rohen oder gedämpften) Kartoffeln usw. beschäftigten. Bezuglich der bei dieser Art der Konservierung erfolgenden Nährstoffverluste haben Völtz und sein Mitarbeiter Dietrich⁵⁸) festgestellt, daß die Reinzuchtsäuerung nach den empfohlenen Vorschriften bezüglich des Nährstoffgehaltes im allgemeinen fast verlustlos (bei rohen Kartoffeln 5—10%, bei gedämpften bis 5% Verlust) vor sich geht, und daß auch die Wildsäuerung unter Umständen nur geringe Nährstoffverluste zeitigen kann.

W. Völtz⁵⁹) hat durch die Aufstellung möglichst genauer Nährstoffbilanzen für die Rohstoffe und ihre Erzeugnisse bei der alkoholischen Gärung festgestellt, daß für die Brauereirohstoffe rund 80% der ausnutzbaren Nährstoffe der Gerste im Bier und 25% in die Nebenerzeugnisse übergehen, so daß also etwa 15% als Gesamt-Nährstoffverlust anzunehmen ist. Für die Kartoffelbrennerei hat sich bei den Versuchen am Schweiß ein Nährstoffverlust von 7,1% ergeben, bei den Versuchen an Wiederkäuern ergab sich, daß die Schlempe und der Alkohol zusammen etwa 7,2% an ausnutzbaren Nährstoffen mehr als die Rohstoffe (Kartoffeln, Malz und Hefe) enthalten. Für die Kornbrennerei⁶⁰) stellten sich nach demselben Verfasser die ausnutzbaren Nährstoffe in den Rohmaterialien und den Endprodukten etwa gleich (1% Gewinn).

Dem Verein der Spiritusfabrikanten in Deutschland, Berlin⁶¹), sind Verfahren zur Konservierung von Kartoffeln⁶²) mit und ohne Zugabe von zuckerhaltigem Material z. B. (geriebene oder geschnitzte Zuckerrüben, Brennereischlempe, süße Maische) unter Verwendung von Milchsäurereinkulturen patentiert worden.

H. Keil⁶³), R. Emsländer und R. Heuss⁶⁴) berichten über günstige Erfahrungen mit dem zur Streckung der Pechvorräte empfohlenen parafinhaltigen Pechzusatzmittel „Regenerit“.

F. Koritschoner⁶⁵) empfiehlt zu demselben Zwecke die „Altpechregenerierung“, deren Verwendungsmöglichkeit auch R. Heuss⁶⁶) gutheißt.

Versuche über die Einwirkung von Desinfektionsmitteln auf Pech hat R. Heuss⁶⁷) angestellt, wobei sich ergab, daß Montanin, Formaldehyd, Fluorammon und Pyricit auf das Pech während 24 Stunden keine Spur von Einwirkung zeigten, weshalb dem billigeren Desinfizieren der Fässer mit geeigneten Mitteln, wie es z. B. in der Praxis mit Montanin schon zur vollsten Zufriedenheit geschieht, nichts im Wege steht.

Über die Verwendbarkeit des Ozons als Desinfektionsmittel in der Brauerei berichtete E. Muffang⁶⁸) in einem Vortrag (in Amerika gehalten) wobei er seine in 3-jähriger praktischer Tätigkeit gemachten Erfahrungen dahin präzisiert, daß bei genügender Ozonkonzentration des angewandten Ozonwassers die Verwendung des Ozons im Brauereibetrieb (Faßsterilisation, Filtermasse, Gummischlauche) zweckmäßig und empfehlenswert erscheint. Verfasser empfiehlt fernerhin als erstrebenswert einen Ozonator, der es ermögliche, in 30 Sekunden mit 24 l angesäuertem Ozonwasser vom Gehalt 0,2—0,3 g Ozon ein mit Wasser vorgereinigtes Faß zu sterilisieren.

Zur Wassersterilisation wie zur Desinfektion von Transportfässern empfiehlt derselbe Verfasser⁶⁹)

⁵⁶) Z. Spiritus-Ind. 38, 472, 480 [1915].

⁵⁷) Z. Spiritus-Ind. 38, 265 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 836 [1915].

⁵⁸) Biochem. Z. 69, Heft 5 u. 6 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 386, 542 [1915].

⁵⁹) Z. Spiritus-Ind. 38, 245—246 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 543 [1915].

⁶⁰) D. R. P. 286 106 u. 286 107; Angew. Chem. 28, II, 498 [1915].

⁶¹) Wochenschr. f. Brauerei 32, 129 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 337 [1915].

⁶²) Z. ges. Brauwesen 38, 145—146, 249 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 388, 547 [1915].

⁶³) Brau- und Malzind. 16, 187—189 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 546 [1915].

⁶⁴) Z. ges. Brauwesen 38, 413—414 [1915].

⁶⁵) Tagesztg. f. Brauerei 13, 1015 [1915].

⁶⁶) J. Am. Soc. of Brewing Technology 4, Nr. 3 [1914]; Allgem. Z. f. Bierbrauerei 42, 338 [1914].

⁶⁷) Allgem. Z. f. Bierbrauerei 43, 151—155 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 636 [1915].