

als bei den Türmen, die mit einem Gerüst versehen sind. Trotzdem empfiehlt sich die Anwendung dieser Konstruktion nur in solchen Fällen, wo es sich um die Verarbeitung fluorfreier Gase, die die Steine wenig angreifen, handelt. Andernfalls wäre bei einem vollen Ausräumen des Gitters, das beim Rösten von Zinkblende alle paar Jahre gemacht werden muß, zunächst jedesmal ein umständliches und kostspieliges Auffangen des Bleimantels erforderlich. Der

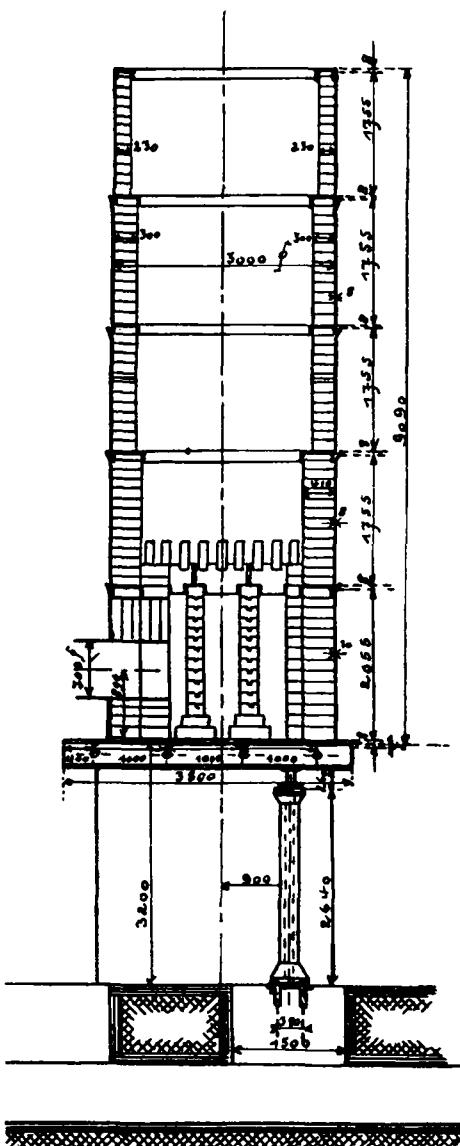


Fig. 2.

Ventilator aus Hartblei auf. Er diente gleichzeitig für die beiden anderen schon genannten Systeme. Die Gleichmäßigkeit ist das A und O jeden Schwefelsäurebetriebes; diese Forderung erstreckt sich nicht nur auf die Zusammensetzung der Gase und den Zug, sondern vor allem auch auf den Umlauf der Säure und die Zugabe von Salpetersäure. Die Kontrolle der zirkulierenden Säuremengen wurde durch Einrichtung von Meßkästen erleichtert. Obwohl nicht an diesem System ausprobiert, sei bei dieser Gelegenheit eine Einrichtung für die Zuführung der Salpetersäure beschrieben, wie ich sie mehrfach mit gutem Erfolg angewandt habe. Im allgemeinen ist wohl die Verwendung des Mariotte'schen Topfes für den regelmäßigen Zulauf der Salpetersäure üblich. Ich ersetze diesen durch ein Druckfaß mit Standglas und Meßskala, das an einer leicht zugänglichen Stelle der Druckanlage aufgestellt, und in dessen Druckleitung neben dem Druckfaß ein Regulierhahn eingeschaltet wurde. Außerdem war ein Reduziventil in der Druckluftleitung vorgesehen, das den gleichen Druck und damit auch ein gleichmäßiges Ausfließen der Flüssigkeit gewährleistete. Man konnte nun jederzeit, ohne erst auf den Turm steigen zu müssen, bequem beobachten, ob die Abnahme in dem Flüssigkeitsstandglas der aufzugebenden Menge an Salpetersäure entsprach. (Schluß folgt.)

Bemerkungen zur Melassebrennerei.

Von Dr.-Ing. ERNST GALLE.

(Eingeg. 15./11. 1917.)

Durch die zahlreichen Veröffentlichungen der Kriegsjahre über Verwendung der Melasse als Zumaschmaterial für landwirtschaftliche Brennereien angeregt, sei es mir vergönnt, auf Grund mehrjähriger Erfahrungen in einer der größten Melassebrennereien Österreichs (Jahresproduktion 100000 Hektoliter Alkohol), einige Betriebs erfahrungen aus dem Gebiete der Melassebrennerei zu veröffentlichen.

Bekanntlich versteht man unter Melasse die Mutterlauge der Zuckerfabriken und unterscheidet demzufolge Rohzucker- und Raffineriemelassen; die nach dem Strontianitverfahren sich ergebenden, sogenannten Restmelassen sollen hier nicht in den Kreis der Betrachtungen gezogen werden, da Österreich keine Entzuckerungsanlage besitzt und demgemäß auch mir keinerlei Erfahrungen über die Verarbeitung dieser Restmelassen bekannt sind.

Für den Kauf der Melasse sind die Usanen der Zuckerbörse maßgebend; jedenfalls tut aber der Brennereileiter gut daran, sich im Interesse einer geregelten Gärführung von der rein polarimetrischen Zuckerbestimmung unabhängig zu machen. Wenn nach Stammer die normale Melasse 50% Zucker, 30% Nichtzucker und 20% Wasser enthält, so besteht doch zwischen den einzelnen Melassen verschiedener Herkunft ein bedeutender Unterschied betreffs Ausbeute an Alkohol aus polarimetrisch ermitteltem, gekauftem Zucker. Einen wichtigen Faktor bildet hierbei sowohl der Raffinose- als auch der Salzgehalt der Melassen.

Die Raffinose (Mellitriose), $C_{18}H_{32}O_{16}$, 5 H_2O , findet sich namentlich in den Rüben regenreicher Spätsommer und Herbstjahre und gelangt dann naturgemäß in die Melassen. Die Bestimmung nach Clerget ergibt oft Gehalte der Melassen von über 2% Raffinose; da nun Raffinose bei Mengen unter 2% als Rohrzucker bezahlt, Raffinose aber unter normalen Verhältnissen nicht vergoren wird, ergeben sich für derartige Melassen schlechte Ausbeuten, wenn man die Ausbeute nicht auf Clergetzucker rechnet. Die oft empfohlene Vergärung der Raffinose durch Bierhefe ist in diesem Falle wohl das einzige der technisch anwendbaren Hilfsmittel, um die Ausbeute zu einer normalen zu gestalten. Da bei der Inversion der Raffinose beim Gärprozeß als Endprodukte Galaktose und d-Glucose entstehen, tritt bei Verarbeitung derartiger Melassen unter gewissen Bedingungen leicht Schleimgärung ein, wobei sich schleimige, dextrinartige Substanzen bilden.

Während also Raffinose infolge Nichtvergärbarkeit oder Schleimgärung schlechte Ausbeuten gibt, ist ein allzugroßer Salzgehalt oder der Gehalt der Melasse an gewissen Salzen mit die Ursache der Schwergärigkeit der Melassen. Der Quotient der Melassen (Zuckergehalt \times 100) (Saccharometergrade) gibt im allgemeinen einen Anhaltspunkt über

(Sacharometergrade) den Salzgehalt der Melassen: Je größer der Salzgehalt, desto höhere Quotienten und umgekehrt. Inwieweit die verschiedenen Salze gärungshemmend oder gärungsfördernd sind, hat Rosenblatt (Angew. Chem. **30**, I, 23 [1917]) untersucht. Jedenfalls hat sich in der Praxis ergeben, daß namentlich salpetrigsaure Salze und Fettsäuren selbst sehr stark gärungshemmend, in größeren Mengen gärungsaufhaltend wirken. Größere Salzmengen, welcher Art immer, haben dieselbe Wirkung. Aus beiden Gründen ist auch, wenn tunlich, ein Zusatz von Natriumsulfat, das häufig überdies Salpeter- und salpetrige Säure enthält, zur Neutralisation der Melassen zu vermeiden (Angew. Chem. **30**, II, 172 [1917]). Was nun das vielumstrittene Verfahren des Vereins deutscher Spiritusfabrikanten zur Gewinnung von Hefe aus Zucker und Mineralsalzen anbelangt, sei mir die Bemerkung gestattet, daß in mehreren mir bekannten Melassebrennereien bereits seit 2 Jahrzehnten zur Erzielung kräftiger Hefen den Hefemaischen Ammonphosphat zugegeben wurde, wobei man allerdings die Wirkung der Phosphorsäure zuschrieb. Jedenfalls sind deshalb die Prioritätsansprüche Marbachs nicht unbedingt zu nehmen (Angew. Chem. **30**, II, 49 [1917]).

Es ist nun für den Brennereileiter unumgänglich notwendig, sich gleich beim Eintreffen der Melassen über deren Gärfähigkeit zu informieren und dementsprechend die Melassen getrennt einzulagern, nachdem die Vorschläge, Melasse auf Grund von Gärproben zu kaufen und zu bezahlen, leider nicht durchzudringen vermochten. Sehr gut hat sich hierzu folgendes Verfahren bewährt: Nach dem Ergebnis der direkten Polarisation wird das einer Menge von 42 g Zucker entsprechende Melassequantum abgewogen, mit 300 ccm

Wasser verdünnt und mit Normalschwefelsäure neutralisiert; sodann werden weitere 3 ccm Normalschwefelsäure zugegeben, sowie 30 ccm einer auf 7 Saccharometergrade vergorenen Laboratoriumshefe. Dieser Ansatz wird in einen Erlenmeyerkolben gegeben, der mit einem mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Hayduckschen Gärapparat verschlossen und gewogen wird. Sodann stellt man die Apparatur in ein auf 24° R. gehaltenes Wasserbad und nimmt sie nach je 6 Stunden zur Wägung heraus. Eine gute Melasse muß nach 6 Stunden 0,5 g CO₂, nach 12 Stunden 1,5 g CO₂ und nach 18 Stunden mindestens 4 g CO₂ entwickelt haben. Gute Melassen dürfen ferner nicht stark alkalisch und nicht stark schäumend sein. Folgende Tabelle gibt ein Bild für die Klassifikation der Melassen.

Alkalität	Gramm CO ₂ in 18 Stunden	Melasse für
bis 4 ccm	4—6 g	Hefe u. Vorgärbott.
5—8 ccm	3—4 g	1. und 2. Drittel der Bottiche
über 8 ccm	weniger als 3 g	3. Drittel der Bottiche

Unter Alkalität sind die zur Neutralisation von 100 g Melasse verbrauchten Kubikzentimeter Normalschwefelsäure verstanden. Nach dieser Skizze werden die Melassen in 3 verschiedenen Behältern gelagert und der Verarbeitung zugeführt. Als erwähnenswert sei hier angeführt, daß länger lagernde Melassen viel leichter vergären als frische Melassen.

Hat man in einzelnen Melassen Fettsäuren oder salpetrige Säure durch die entsprechenden analytischen Reaktionen gefunden, dann lagere man diese Melassen ganz gesondert und verwende dieselben nur in kleinen Mengen zum Mitauffüllen des letzten Drittels der Hauptgärbottiche.

Saure Melassen sind nach den Usancen der Österreichischen Zuckerbörse nicht lieferfähig. Leider kommt es hier und da doch vor, daß in Zuckerfabriken Melassen in saure Gärung übergehen (Essigsäure und Buttersäuregärung), in der Zuckerfabrik mit Soda oder Kalk alkalisch gemacht und dann geliefert werden. Jedenfalls geben diese Melassen bei der Gärprobe das typische Bild einer schleppenden Gärung; bei der Destillation der mit Wasser verdünnten und mit Schwefelsäure stark sauer gemachten Melasse weist man im Filtrat leicht die flüchtigen Fettsäuren nach. Derartige Melassen sind, um Zuckerverluste zu verhindern, tunlichst rasch zu verarbeiten.

Ebenso wie in der Brauerei ist auch für die Melassenbrennerei ein den Eigenschaften eines guten Trinkwassers entsprechendes Wasser zum Maischen zu verwenden. Auf alle Fälle macht sich bei Verwendung von Flußwasser die Einrichtung einer Kläranlage (Kiesfilter) bezahlt, da man sonst häufig, namentlich nach Regengüssen, Störungen im Gärbetrieb ausgesetzt ist.

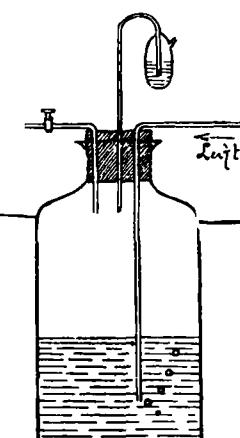
Was nun die Hefe anbetrifft, hat man zu unterscheiden, ob nach dem Verfahren von Jacquemin oder Effront gearbeitet wird. Während für das mit angesäuerten Melassemaischen arbeitende Verfahren nach Jacquemin die Hefeführung ganz analog der Kartoffelbrennerei vor sich geht, beabsichtige ich, hier das Effrontsche Gärverfahren zu beschreiben. Nicht nur dadurch, daß sich bei diesem die Betriebshefeführung wesentlich einfacher gestaltet, unterscheidet es sich vom Jacqueminschen Verfahren, sondern es gibt auch höhere Alkohol- und Kaliumcarbonatausbeuten; ferner sind wesentliche Dampfersparnis infolge Nichtkochens der Melasse und gute Vergärung auch minderer Melassen charakteristisch für dieses Verfahren.

Bekanntlich arbeitet Effront mit einer an Flußsäure gewöhnten Hefe und setzt den alkalisch belassenen Melassen Harzseife zu. Dadurch hat man erstens eine durch die Gewöhnung an Flußsäure auch gegen salpetrige Säure bedeutend widerstandsfähigere Hefe. Zweitens neutralisiert man durch die alkalische Melasse bei infizierten Melassen während der Gärung sich bildende Fettsäuren, die als Kalksalze ausgeschieden werden.

Was nun die Heferasse anbelangt, eignet sich zur Gewöhnung an Flußsäure am besten die Heferasse XII des Institutes für Gärungsgewerbe in Berlin. Gut tut man daran, neben dieser noch eine gleichfalls an Flußsäure gewöhnte Tokayer Weinhefe zu führen,

welche beiden Rassen man im Betrieb gemischt verarbeitet. Versuche, als dritte Hefe zur Vergärung raffinosehaltiger Melassen eine Bierhefe an Flußsäure zu gewöhnen, haben kein besonderes Resultat gezeigt. Es empfiehlt sich vielmehr, bei Verarbeitung stark raffinosehaltiger Melassen Bierhefe einer gut arbeitenden Brauerei direkt in den Gärkottich zuzufügen.

Die Laboratoriumshefeführung gestaltet sich nun wie folgt: Man wählt ein größeres Quantum (etwa 10 kg) einer guten Melasse, neutralisiert mit Schwefelsäure und verdünnt mit Wasser auf 38° Bé. Diese in einer Flasche befindliche Melasse wird nun gut gekocht, abkühlen gelassen und nach 48 Stunden nochmals aufgekocht. Man nimmt nun 170 ccm dieser Melasse, versetzt mit 70 ccm Normalphosphorsäure, 10 ccm Flußsäure (von welcher 10 ccm 2 ccm Normalnatronlauge entsprechen), sowie 25 ccm einer Harzseifenlösung des Betriebes¹⁾ und füllt mit destilliertem Wasser auf 1000 ccm auf. Die so erhaltene Maische spindelt 13 Saccharometergrade, und es brauchen 100 ccm derselben zur Neutralisation 4 ccm Normallauge. Zu dieser in einer 2 l-Flasche befindlichen Maische gibt man 60 ccm einer auf 7 Saccharometergrade abgearbeiteten, an Flußsäure gewöhnten Reinzuchthefe, verschließt mit einem Stopfen, wie nebenstehende Skizze zeigt, und stellt in ein Wasserbad von 15° R unter Anschluß an die mittels Koks-Schwefelsäure-Wattefilter steril gemachte



Preßluft. Man läßt alle 2 Sekunden eine Luftblase durch die Maische treten. Nach 24 Stunden ist die Maische auf 7 Saccharometergrade vergoren; man stellt nunmehr mit dieser Mutterhefe nochmals 1 Liter Maische an. Die verbleibende Mutterhefe vermehrt man bis auf 10 Liter im Laboratorium und im Betrieb weiter auf 500 Liter. Hat man 500 Liter Mutterhefe, teilt man diese in 3 Teile: Ein Drittel benutzt man zum Anstellen einer Maischemenge (analoger Zusammensetzung wie die Laboratoriumsmaische) von 5 hl, zwei Drittel zum Anstellen einer Maischemenge von 7 hl. Auf diese Weise erhält man 7 hl Mutterhefe nach beiläufig 72 Stunden vom Anstellen der ersten Mutterhefe an gerechnet und 5 hl nach 76 Stunden; diese beiden Hefemengen dienen nunmehr zum Anstellen der Vorgärbottiche.

Das Anstellen der Vorgärbottiche (3 Bottiche je 110 hl) geschieht in der Weise, daß man am besten durch Mischen der Hefemelasse mit Wasser über eine Mischeprouvette unter Zufließenlassen von 85 l Harzlösung (4 Bé) und 10 l Normalflußsäure unter Beigabe von so viel Phosphorsäure (1 : 1), daß 100 ccm der Maische zur Neutralisation 4 ccm Normallauge brauchen, 45 hl einer 13 Saccharometergrade starken, 17° R warnen Maische im Vorgärbottich Nr. 1 herstellt. Zu dieser Maische läßt man nunmehr die 7 hl der auf 7 Saccharometergrade abgearbeiteten Mutterhefe zufüllen und überläßt das Ganze der Gärung unter ständigem Lüften. Nach 4 Stunden stellt man mit der inzwischen reif gewordenen Mutterhefe von 5 hl ganz analog den Vorgärbottich Nr. 2 an. Nach 10 Stunden ist Nr. 1 auf 7 Saccharometergrade abgegoren; man stellt mit 5 hl dieser Mutterhefe Vorgärbottich Nr. 3 an. Die restlichen 45 hl füllt man mit Wasser und Melasse auf 90 hl an, und dieser fertig bemischte Vorgärbottich hat beim Anstellen 10 Saccharometergrade bei 20° R. Er wird weiter gelüftet, ist nach 3 Stunden auf 8 Saccharometergrade abgegoren und dient zum Anstellen des Hauptgärbottichs (8 Bottiche je 400 hl).

Der Hauptgärbottich selbst wird durch etwa 12 Stunden angefüllt, durch Zugabe von Maische mit 17, 21, 24, 26 Saccharometergraden, bei einer durch die Temperatur der zufließenden Maische regulierten Gärtemperatur von 24 bis 26° R. Ein Überschreiten der Gärtemperatur ist durch Wasserkühlung zu vermeiden, da sonst die auch von H. Zirkus (Angew. Chem. 30, I, 23 [1917]) beobachtete Degenerierung der Hefe eintritt. Bei gut gärenden Melassen ist der Hauptgärbottich nach weiteren 12—14 Stunden auf rund 6 Saccharometergrade abgegoren und reif.

(Schluß folgt.)

¹⁾ Hergestellt durch sechsständiges Kochen von 100 kg Harz mit 20 kg Ätzkali in 500 l Wasser und Verdünnen mit Wasser auf 4° Bé.

Die Carbonathärte des Wassers wird in folgender Weise ermittelt: 100 ccm Wasser werden mit 2 Tropfen Methylorange-Lösung versetzt und mit $1/10$ -n. Schwefelsäure oder Salzsäure titriert, bis die gelbe Farbe in schwach Rot umgeschlagen ist. Die verbrauchten ccm an Säure, mit 2,8 multipliziert, ergeben die Carbonathärte in deutschen Graden. Da für die Bestimmung der Gesamthärte auch 100 ccm Wasser verwendet werden, so empfiehlt es sich, zuerst die Carbonathärte zu bestimmen und dieselbe Probe dann gleich für die Bestimmung der Gesamthärte zu benutzen.

Die Magnesiahärte wird nach einem Verfahren von Frobese⁴⁾, welches von mir modifiziert worden ist, bestimmt: 100 ccm Wasser werden mit 2 Tropfen Methylorange-Lösung versetzt und mit $1/10$ -n. Salzsäure oder Schwefelsäure neutralisiert, bis die Farbe in deutlich Rot umgeschlagen ist, und dann 10 Minuten gekocht. Dann werden 5 ccm einer gesättigten Natriumoxalatlösung (5%ige Lösung) hinzugefügt und damit noch ganz kurze Zeit (1–2 Minuten) gekocht. Nach dem Abkühlen wird 1 ccm 1%ige Phenolphthaleinlösung zugesetzt, und mit $1/10$ -n. Natronlauge der Phenolphthaleinneutralpunkt eingestellt. Die schwache Rötung wird mit einem Tropfen $1/10$ -n. Säure wieder beseitigt und dann die Titration mit Palmitatlösung vorgenommen, bis eine deutliche Rottfärbung eingetreten ist. Die verbrauchten ccm an Palmitatlösung, mit 2,8 multipliziert, ergeben die Magnesiahärte in deutschen Graden. Ist der Magnesiagehalt des Wassers sehr gering, so empfiehlt es sich, 200 ccm Wasser für die Bestimmung zu nehmen. In diesem Falle ergibt sich die Magnesiahärte durch Multiplikation der verbrauchten ccm mit 1,4. Die Vorschrift nach Frobese unterscheidet sich von der von mir vorgeschlagenen Modifikation in der Hauptsache darin, daß Frobese an Stelle des von mir vorgeschlagenen Natriumoxalats dem siedenden Wasser konz. Oxalsäurelösung im Überschuß zufügt und dann unter Benutzung von Methylorange als Indicator so viel 50%ige Kalilauge zutropft, bis die rote Farbe in Gelb umgeschlagen ist. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wird dann Phenolphthalein zugesetzt und nach Einstellung des Neutralpunktes mit Kaliumpalmitat titriert. Zu dem Verfahren von Frobese muß folgendes bemerkt werden: Für die Titration von Oxalsäure ist Methylorange nicht brauchbar, weil durch Lauge der Umschlag in Gelb zu früh eintritt. Immerhin könnte, zumal der Umschlag nicht so scharf ist, wie bei Mineralsäuren, unter Umständen durch zu viel zugesetzte Lauge Magnesia ausfällt werden, worauf Frobese in seiner Abhandlung besonders hinweist. Dieser Möglichkeit geht man aus dem Wege, wenn man Natriumoxalat verwendet und vorher das Wasser mit Mineralsäure neutralisiert. Auf diese Weise liegen die Verhältnisse bei der Magnesiabestimmung genau so, wie bei der Bestimmung der Gesamthärte, so daß nach dem Kochen zur Einstellung des Phenolphthaleinneutralpunktes in der Regel nur einige Tropfen $1/10$ -n. Lauge erforderlich sind.

Bei der Bestimmung der Magnesia mit Palmitatlösung ist der Umschlag nicht so scharf, wie bei der Bestimmung der Gesamthärte. Die auftretende Rötung verschwindet zunächst langsam, so daß man im Zweifel sein könnte, ob die Bestimmung schon beendet sei. Diese Unsicherheit verliert sich aber, worin ich Frobese völlig bepflichten muß, wenn man eine Reihe von Bestimmungen ausgeführt hat, am besten mit Wässern, deren Magnesiagehalt bekannt ist.

Die Nichtcarbonathärte ergibt sich durch Abzug der Carbonathärte von der Gesamthärte.

Auf Grundlage der nach den oben beschriebenen Bestimmungen festgestellten Härtegrade berechnen sich die für die Enthärtung des Wassers erforderlichen Zusätze an Kalk und Soda folgendermaßen. Vorausgesetzt, ein Wasser hätte die nachstehende Zusammensetzung:

Gesamthärte	12,0°
Carbonathärte	6,0°
Nichtcarbonathärte	6,0°
Magnesiahärte	3,0°

so würden an Chemikalien erforderlich sein:

1. Für die Carbonathärte: $6 \cdot 10 = 60$ mg CaO auf 1 l Wasser,
2. für die Magnesiahärte: $3 \cdot 10 = 30$ mg CaO auf 1 l Wasser,
3. für die Nichtcarbonathärte: $6 \cdot 19 = 114$ mg Na₂CO₃ auf 1 l Wasser.

Die unter 1. eingetragenen 60 mg CaO dienen dazu, die Bicarbonate in die Monocarbonate überzuführen, wohingegen die unter 2. eingetragenen 30 mg CaO einerseits das Magnesiummonocarbonat in Magnesiumoxydhydrat und andererseits etwa vorhandenes

Magnesiumchlorid oder Magnesiumsulfat in Chlorcalcium oder Calciumsulfat umwandeln. Infolgedessen muß für den Zusatz des Kalkes außer der Carbonathärte die ganze Magnesiahärte mit in Rechnung gezogen werden. Die Nichtcarbonathärte, die durch den Kalkzusatz nur insofern eine Umwandlung erfahren hat, als an Stelle der Nichtcarbonathärte der Magnesia Nichtcarbonathärte des Kalkes getreten ist, wird nun durch die unter 3. bezeichneten 114 mg Na₂CO₃ mit der sonst noch vorhandenen Nichtcarbonathärte zur Ausfällung gebracht. Der Kalkzusatz muß so hoch bemessen werden, da anderenfalls beim Zusatz von Soda aus dem vorhandenen Magnesiumchlorid oder Magnesiumsulfat Magnesiumcarbonat gebildet werden, und dieses infolge seiner leichten Löslichkeit zum großen Teile im Wasser verbleiben würde.

Hiermit würden nun die Vorschriften für die Ermittlung der zur Enthärtung eines Wassers erforderlichen Mengen an Kalk und Soda ihre Erledigung gefunden haben. Nur möchte ich dabei noch auf einen Umstand von besonderer Wichtigkeit hinweisen. Beim Zusatz inolekularer Mengen an Soda wird die Nichtcarbonathärte infolge eintretender Gleichgewichtszustände nicht genügend beseitigt, so daß, um eine bessere Enthärtung zu erzielen, ein Überschuß von 10–20% Soda und mehr auf 1 l Wasser vielfach zur Anwendung gebracht wird. Bei dem oben gegebenen Beispiel würden also zur Beseitigung der Nichtcarbonathärte an Stelle von 114 mg, 125,4 bzw. 136,8 mg Na₂CO₃ auf 1 l zugesetzt werden müssen. Da sich nun bei Wässern mit sehr geringer Nichtcarbonathärte ein sehr geringer Überschuß an Soda berechnet, so empfiehlt es sich, bei der Berechnung der Soda für einen Härtegrad mehr zuzusetzen, also bei dem vorstehenden Beispiele nicht 6 · 19, sondern 7 · 19 = 133 mg zu verwenden. Außer der besseren Ausfällung des Gipses wird durch den Sodaüberschuß auch die Löslichkeit des Calciumcarbonats herabgesetzt, so daß es besser zur Ausscheidung kommt. Die Höhe von 19 mg Na₂CO₃ auf 1 l wird in der Regel genügen. Am besten wird der Sodaüberschuß praktisch ausprobiert. So werden z. B. salzreiche Wasser in der Regel einen geringeren Sodaüberschuß erfordern als salzarme.

(Schluß folgt.)

Bemerkungen zur Melassebrennerei.

Von Dr.-Ing. ERNST GALLE.

(Schluß v. S. 4.)

An Hand der schematischen Tabelle auf S. 7, nach welcher man auch ein Gärbuch anlegen kann, erhält man ein übersichtliches Bild des Betriebes.

Die reife Maische wird nun der Entgeistung unterzogen. Am besten eignen sich hierfür die kombinierten Maisch-Destillier-Rektifizierapparate System Barbet oder Guillaume. Der von Foth (Angew. Chem. 30, II, 288 [1917]) gemachte Vorschlag, die Bodensatzhefe zu gewinnen, wird wohl nur für jene Brennereien in Betracht kommen, die ihre Schlempe nicht an nach dem Buebschen Verfahren arbeitende Stickstoffverwertungsanlagen verkaufen. Die vom Destillationsapparat abfließende Schlempe wird in Vakuumverdampfungsanlagen (System Kestner usw.) auf 42 Bé. eingedampft und nach Bueb in Koksöfen ähnlichen Apparaten destilliert oder aber nach einer Konzentration auf 26 Bé. im Porion- oder Gamerofen ohne Gewinnung stickstoffhaltiger Körper verbrannt.

Was nun den analytischen Teil der Melassebrennerei anlangt, so geht aus allem wohl deutlich hervor, daß derselbe, wie in jedem anderen gut geleiteten Betriebe, die größte Wichtigkeit hat. Während die Melassekaufanalysen wohl meist der beeidete Handelschemiker besorgt, erfordert der Betrieb selbst ständige Kontrolle durch den Analytiker.

Die Vornahme der Gärproben wurde bereits näher beschrieben und erörtert. Ihre genaue Durchführung und die damit zusammenhängende Einteilung der Melassen bewahrt vor vielem Schaden.

Bei den Bestimmungen der Säuren ist es am praktischsten, wie es in folgender Tabelle geschehen, alle Zahlen auf 100 ccm Maische zu beziehen; man bekommt dann mit der in 100 g Melasse bestimmten Alkalität leicht vergleichbare Zahlen. Zum Prinzip mache man es, alle Zahlen auf ausgekochte, d. h. von Kohlensäure befreite Maischen zu beziehen, unter Verwendung des Lackmuspapiers als Indicator und Normalnatronlauge zum Neutralisieren.

Durch die ständige und genaue Kontrolle der Anfangs- und Endsäuren kann man rechtzeitig Maßregeln gegen schlechte Gärung treffen. Steigt die Endsäure schon im Vorgärbottich, so deutet dies auf schlechte Hefe. Ist die Säurezunahme im Hauptgärbottich groß,

⁴⁾ Z. anorg. Chem. 89, 370–76 [1914].

Vorgärbottich 46 hl Maische								Vorgärbottich 90 hl Maische								Hauptgärbottich 400 hl Maische																	
Dat.	Nr.	Zeit	Sach.	Temp.	Säure	Dat.	Zeit	Sach.	Temp.	Säure	Dat.	Nr.	Zeit	Sach.	Temp.	Säure	Dat.	Nr.	Zeit	Sach.	Temp.	Säure	Dat.	Nr.	Zeit	Sach.	Temp.	Säure	Rest	Zucker	Alkohol		
1./1.	1	6 ⁰⁰	12,0	17	4,0	1./1.	4 ⁰⁰	7,0	21	4,0	1./1.	4 ⁰⁰	10,0	20	3,0	1./1.	7 ⁰⁰	8,0	22	3,0	2./1.	4	7 ⁰⁰	11,0	26	1,0	2./1.	7 ⁰⁰	6,0	26	1,1	0,04	35,21
1./1.	2	10 ⁰⁰	12,0	17	4,0	1./1.	10 ⁰⁰	7,0	21	4,0	1./1.	10 ⁰⁰	10,0	20	3,0	2./1.	5	10 ⁰⁰	11,0	26	0,9	3./1.	1 ⁰⁰	5,9	26	1,0	0,05	35,34					
1./1.	3	4 ⁰⁰	12,0	17	4,1	2./1.	4 ⁰⁰	7,0	21	4,1	2./1.	4 ⁰⁰	10,0	20	2,9	2./1.	7 ⁰⁰	8,0	22	2,9	2./1.	7	7 ⁰⁰	11,0	26	0,9	3./1.	7 ⁰⁰	6,0	26	1,0	0,03	35,42
1./1.	1	10 ⁰⁰	12,0	17	3,9	2./1.	10 ⁰⁰	6,9	21	3,9	2./1.	10 ⁰⁰	10,0	20	3,1	2./1.	10 ⁰⁰	7,9	22	3,0	3./1.	6	10 ⁰⁰	11,0	26	1,0	3./1.	2 ⁰⁰	5,8	26	1,1	0,06	35,10

Angestellt

Reif

Angestellt

Reif

Angestellt

Reif

wird in den meisten Fällen die mangelhafte Reinigung der Bottiche, Leitungen usw. die Ursache sein. Selbstredend kann auch der von Foth (Angew. Chem. 30, II, 172 [1917]) angeführte Fall infizierter Melassen Schuld haben. Man überzeugt sich leicht davon, indem man als Vergleichsbottich einen solchen ohne die verdächtige Melasse anstellt.

Gute Reinigung der Bottiche mit warmem Wasser und Bürste, Verwendung von Montanin (eines Kieselfluorwasserstoff-säure-präparates) bei Holzbottichen führen immer zum Ziele.

Zur Bestimmung des Restzuckers in vergorenen Maischen ist die polarimetrische Bestimmung auf alle Fälle wegen der Möglichkeit der Bildung optisch aktiver Gärprodukte sowie des Vorhandenseins von Raffinose zu verwerfen. Am besten verfährt man in der Weise, daß man 50 ccm der vergorenen Maische (Schlempe) mit 10 ccm Bleiacetatlösung versetzt, auf 100 ccm auffüllt, gut schüttelt und filtriert. In 50 ccm des Filtrates wird mit Natriumsulfatlösung das Blei ausgefällt, auf 100 ccm aufgefüllt und nochmals filtriert. Im Filtrat bestimmt man nun den Zucker als Lävulose durch Kochen mit Fehlingscher Lösung oder besser noch nach Reischauer-Kruis auf colorimetrischem Wege. Zu diesem Zwecke werden in ein Eprouettengestell 6 Eprouetten mit je 5 ccm des Filtrates gestellt und dieselben der Reihe nach mit 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 usw. ccm Fehlingscher Lösung versetzt. Dann läßt man kochen und beobachtet, in welcher Eprouette die Flüssigkeit noch blau erscheint. Unter Zugrundlegung der oben gemachten Annahme entsprechen dann in den einzelnen Eprouetten 0,04, 0,08, 0,11, 0,15% Lävulose.

Die Alkoholbestimmung in der Maische geschieht wie gewöhnlich durch Destillation. Nie versäume man jedoch, das Lutterwasser und die Kühlwasser der Deplegmatoren und Kondensatoren ständig auf Alkohol zu kontrollieren. Da es bei der Schlempekonzentration infolge starken Schäumens, selbst bei barometrischer Abführung der im Übersteiger angesammelten Schaumengen, häufig vorkommt, daß Schlempeverluste eintreten, ist eine genaue Kontrolle auch dieser Kondenswasser unbedingt nötig.

Zum Schluß meiner Ausführungen sei folgende Gegenüberstellung der Ausbeuten beim Jacqueminischen und Effrontschen Gärverfahren gegeben.

	Jacquemin	Effront
Alkoholausbeute aus 100 kg Melasse	57,80 l	59,00 l
Gehalt d. Schlempe an K_2CO_3	12,00 %	16,00 %
Gehalt d. Schlempe-kohle an K_2CO_3	57,14 %	76,19 %

Zieht man ferner in Betracht, daß beim Effrontschen Verfahren das Ansäuern und Kochen der Melassen fortfällt, so kann man die Ersparnis an Schwefelsäure und Kohle auch in Rechnung ziehen. Selbst angenommen, daß die Ersparnis dieser beiden Faktoren durch die beim Effrontschen Verfahren nötigen Mengen an Harz und Flußsäure aufgehoben wird, gibt schon die durch Betriebsversuche einwandfrei festgestellte günstige Ausbeute dem leider viel zu wenig gewürdigten Effrontschen Verfahren den Vorzug.

[A. 123.]

Ein Schwefelsäureintensivsystem.

Von Dr. JOHANNES THEDA, Engis (Belgien).

(Schluß von S. 3)

Wodurch unterschied sich nun die Betriebsweise dieses Systems von der anderer Intensivverfahren?

Vornehmlich in zwei Punkten; einmal in der Menge der über die Türme geschickten Berieselungssäure, sodann in deren Temperatur. Während im allgemeinen das Zwei- bis Vierfache der Produktion als Umlaufsäure üblich ist, steigerte ich sie in diesem Falle, ohne daß Zugewirkungen eintraten, für den Glover auf 1000%, für die beiden Gay-Lussacs auf je 500. Ich zerlegte deshalb die Glovesäure in zwei gleiche Teile, die auf die Gay-Lussacs entsprechend verteilt wurden. Die starke und schwache Nitrose wurden vereinigt und gemeinsam auf den Glover gegeben. Der Zentral-Gay-Lussac erhielt außerdem noch die doppelte Menge Säure von den beiden anderen schon genannten Systemen, so daß es berechtigt ist, ein Drittel der erzeugten schwachen Nitrose für das in Frage stehende System in Rechnung zu setzen. Durch den hohen Umlauf sollte die Produktion des Gloves erhöht, und ein Entweichen von Stickoxyden auf das geringste Maß beschränkt werden. In der Tat wurde denn auch festgestellt, daß in dem Glover 18% der gesamten Tagesleistung gewonnen wurden = 3330 kg, während z. B. Theodor Meyer in seinem Aufsatz: „Das Schwefelsäurebildungsvermögen des Gloves“ (Angew. Chem. 21, 1841 [1909]) zu niedrigeren Ziffern gelangt, nämlich 7,3% und 10,8%. Allerdings dürfen diese Zahlen nicht direkt miteinander verglichen werden, da es sich bei Meyer um Systeme mit einer Leistung von nur 3,6 und 4,45 kg H_2SO_4 und auf den cbm handelt. Die Ermittlung der Gloverproduktion geschah nach der von Meyer in dem soeben angeführten Aufsatz vorgeschlagenen Methode, indem von der aus dem verbrannten Kiese zu berechnenden Gesamtproduktion ausgegangen, und hiervon die in den Kammern erzeugte Säure abgezogen wurde. Die Differenz wurde als die Leistung des Gloves angenommen. Interessant war der hohe Umlauf von Stickstoffverbindungen, der sich als Folge des Gesetzes einstellt, wonach der Prozentgehalt der Nitrose an 36 er Salpetersäure und die auf den cbm während 24 Stunden in dem System erzeugte Säuremenge in zwangsläufiger Abhängigkeit voneinander stehen. Die Summe der Stickoxyde, die im System zirkulierte, wurde folgendermaßen gefunden. Der direkte Verbrauch an 36 er Salpetersäure betrug 240 kg = 1,3% auf 100 kg 60 er. Hierzu kamen aus der starken Nitrose mit einem Gehalt von 1,10% 36 er 1018 kg, aus der schwachen Nitrose, die nur 0,30% enthielt, nochmals 278 kg, im ganzen also 1536 kg. Das sind rund 8% der erzeugten Säure (18 500 kg 60 er). Es ergibt sich demnach, daß die Stickoxyde nur rund zwölfmal mit der schwefligen Säure in Reaktion zu treten brauchten, und daß sie sich ebenso oft regenerieren mußten. Der in der Glovesäure infolge ungenügender Denitrierung gelöst verbleibende geringe Rest von Stickoxyden von 0,10—0,15%, der an der Reaktion in der Kammer ja nicht teil nimmt, ist bei der oben angeführten Berechnung nicht berücksichtigt. Zum Vergleich seien einige Zahlen angeführt, die Petersen in „Metall u. Erz“ 1916, 401 gibt. Dort handelt es sich um Systeme, die 7 kg 50 er und 5 kg 50 er Säure auf den cbm machen. Der Umlauf an Stickstoffverbindungen war in diesen Fällen nur zu 4% und 3% ermittelt worden.

Die starke Berieselung zeigte als günstiges Nebenergebnis auch eine verhältnismäßig arsenfreie Kammersäure. Diese enthielt bei normaler Berieselung in der ersten Kammer 0,16% As, in der