

80–90° und werden bei etwa 130° flüssig. Einigermassen gereinigt kristallisieren sie gut und schmelzen nach vorhergehendem Sintern bei 158–165°.

Die Fettsäuren erhält man in einer Ausbeute von etwa 91%, aus den dünnflüssigen Äthylestern. Sie bilden eine etwas zähe, gelbe oder braune Flüssigkeit vom spez. Gew. (Durchschnittprobe) 0,968 und zeigen keine optische Aktivität. Nach einiger Zeit scheiden sich zahlreiche Kriställchen aus, die wenigstens teilweise aus der früher erwähnten Säure vom Schmelzpunkt 72–73° bestehen. Der flüssige Anteil der Fettsäuren gab beim Hydrieren etwas Stearinsäure und kann somit Ölsäure und Linolensäure enthalten. Palmitinsäure habe ich nicht gefunden. Es mag hier hervorgehoben werden, daß die Bezeichnung „Fettsäuren“ hier nur die herkömmliche analytische Bedeutung hat. Daß die in der Mischung eingehenden Säuren alle der aliphatischen Reihe angehören, ist aus mehreren Gründen nicht einmal wahrscheinlich. So ist das spezifische Gewicht des flüssigen Anteils (0,964) höher, als mit der Annahme eines größeren Gehalts an Fettsäuren verträglich ist.

Da die technische Anwendbarkeit des Kiefernöls zurzeit sehr davon abhängt, ob man die Harz- und Fettsäuren trennen kann, habe ich einige Trennungverfahren analytisch nachgeprüft. Das einzige technische Verfahren dürfte die Destillation sein, jeweilig mit Abzentrifugieren des kristallisierenden Anteils des Destillats vereinigt. Von der Probe H liegen auch die Produkte der technischen Destillation mit überhitztem Dampf vor: das Destillat H II 78,5% und der Rückstand H III 18% von H, 3,5% waren Verlust in Gasform. Das Destillat enthält kristallisierte Substanz, die abfiltriert wurde. Sie betrug 15,6% des Destillats. Sowohl das Destillat als Ganzes wie auch seine beiden Anteile sind analysiert worden:

H II, davon 15,6% fest u. 84,4% flüssig.

Spezifisches Gewicht . . .	0,971		0,959
Säurezahl . . . . .	163,5	177,5	161,3
Indiff. Substanz-Prozente . . .	14,8	4,7	16,8
Harzsäuren-Prozente . . . . .	35,0 (178)	78,0 (183)	27,1 (175)
Fettsäuren-Prozente . . . . .	50,2 (195,8)	17,3 (177,5)	56,1 (196,5)

Die Zahlen in Klammern sind die Säurezahlen.

Der Destillationsrückstand, das Pech, hatte das spez. Gew. 1,04. Die alkalische Lösung des Pechs enthielt einen Niederschlag, der etwa 10% Asche enthielt.

H III Analyse: Asche . . . . .	2,4%
Der Niederschlag . . . . .	1,2%
Indifferente Substanz . . . . .	34,8%
Harzsäuren . . . . .	24,0%
Fettsäuren . . . . .	37,6%

Die Bestandteile haben hier beträchtlich andere Eigenschaften als in den anderen Fällen.

Aus den Analysen von H, H II und H III bekommt man folgende Übersicht:

	Asche	Wasser (II) Nieder- schlag (III)	Indiff.	Harz- säuren	Fettsäuren	Summe
H II . . . .	—	0,2	11,6	27,4	39,3	78,5
H III . . . .	0,4	0,2	6,3	4,3	6,8	18,0
Summe . . .	0,4	0,4	17,9	31,7	46,1	96,5
Gef. für H . .	0,3	0,7	18,5	38,7	41,6	99,8
Differenz . .	0,1	— 0,3	— 0,6	— 7,0	4,5	

Wie man sieht, vermindert sich die Menge der Harzsäuren durch die Destillation, während die fettsäureartigen Stoffe an Menge zuzunehmen scheinen. — Eine einigermaßen vollständige Trennung der Harz- und Fettsäuren bewirkt weder die Destillation, noch ein darauf folgendes Abtrennen des kristallisierten Teiles des Destillats.

Ein Versuch wurde gemacht, die alkalische Lösung des Kiefernöls teilweise durch Kalkwasser zu fällen. Die Probe E (Reinöl) wurde dazu benutzt. Der nicht gefällte Anteil, 47% des Ausgangsmaterials, wurde analysiert. Er bestand zu etwa der Hälfte aus indifferenter Substanz, seine Säuren bestanden aus etwa 60% Harzsäuren und 40% Fettsäuren. Eine kleine Anreicherung von Harzsäuren im nicht gefällten Anteil ist somit eingetreten.

Bei einem anderen Versuch wurde die alkalische Lösung desselben Öles mit verdünnter Salzsäure teilweise gefällt. Das gefällte = A, das in Lösung gebliebene = B:

E = 59,7% A + 40,3% B

Indiff. Substanz-Prozente . . . . .	18,3	30,5	0,8
Harzsäuren-Prozente . . . . .	43,1 (168)	44,8 (171)	38,4
Fettsäuren-Prozente . . . . .	38,6 (191,5)	24,7 (182)	60,8 (190)

Man bekommt somit hier eine ziemlich beträchtliche Anhäufung von Fettsäuren.

Bei einem anderen Versuch wurde aus einer gleichen Lösung etwa die Hälfte der darin erhaltenen Seife durch Chloratrium ausgefälscht. Dieser Anteil enthielt 0,8 der indifferenter Substanz, die Trennung von Harz- und Fettsäuren war unbedeutend. [A. 166.]

## Über das Krauseverfahren.

Von Dr. SIEGENS.

Vorgetragen auf der Hamburger Hauptversammlung am 9. Juni 1922 in der Fachgruppe für chem. Apparatewesen.

(Eingeg. 28./6. 1922.)

Ein wichtiges Hilfsmittel der chemischen Industrie und der Technik überhaupt ist die Trocknung von Flüssigkeiten, d. h. die Überführung der flüssigen Lösungen in die feste Trockensubstanz durch Entziehung des Lösungsmittels mit Hilfe von Wärme. Sie wird oft, und zwar meistens bei Nahrungsmitteln zum Zwecke der Konservierung angewandt. Ein zweiter, wichtiger Grund für ihre Anwendung ist die Verringerung des Raums und des Gewichts, wodurch Transport- und Verpackungsspesen gespart werden können.

Als Beispiel hierfür und zugleich für die Bedeutung des hier zu schildernden Verfahrens sei folgendes gesagt:

Die Stadt Frankfurt a. M. liegt in einer sehr milchreichen Gegend. Sie muß dieses ideale Nahrungsmittel von sehr weither beziehen. Der längere Transport von flüssiger Milch ist, wenn überhaupt möglich, mit sehr großen Unkosten und vor allen Dingen mit der großen Gefahr des Verderbens verbunden. Der deutschen Technik und kaufmännischem Unternehmungsgeist ist es gelungen, die Stadt Frankfurt a. M. mit ausgezeichnete Milch des 700 km entfernten milchreichen Schleswig zu versehen. In Kappeln, knapp südlich der neuen deutsch-dänischen Grenze, werden täglich mehrere tausend Liter Milch getrocknet und in Form von einigen hundert Kilo Milchpulver nach Frankfurt a. M. geschickt. Dort wird dieses Pulver spielend leicht unter städtischer Kontrolle aufgelöst und an die Bevölkerung verkauft. Die so hergestellte Lösung ist von der Frischmilch selbst durch den geübten Fachmann nur schwer zu unterscheiden.

Bevor über das Verfahren, nach welchem dieses herrliche Produkt hergestellt wird, berichtet wird, soll einiges über Trocknungsapparate im allgemeinen gesagt werden.

Nach der Art der Wärmeübertragung auf die Lösung unterscheidet sich zwei Trocknungsarten:

1. Das Trocknen mit erwärmten Gasen. Die Apparate, welche nach diesem Prinzip arbeiten, sollen einstweilen, wenn auch nicht ganz richtig, kurz Lufttrockner genannt werden.
2. Das Trocknen mit festen Kontaktflächen. Diese Trockner nenne ich heute kurz Kontakttrockner.

Das Charakteristische der Lufttrockner ist die direkte Übertragung der Wärme auf die Lösung von heißen Gasen. Diese dient dabei nicht nur als Heizmittel, sondern gleichzeitig zur Abführung der entstehenden Wrasen.

Bei den Kontakttrocknern wird die Wärme auf die Lösung von metallischer, gewöhnlich mit Dampf beheizter Oberfläche übertragen. Die Luft dient bei ihnen nur zur Abführung der Wrasen. Sie kann und wird sehr oft durch eine Vakuumpumpe und einen Kondensator ersetzt.

Zu den Lufttrocknern gehören die Kammerntrockner, die Trommel-trockner, die Tunnel-trockner, die Zonentrockner und die Zerstäubungstrockner, in welcher letztere Gruppe auch das Krauseverfahren gehört.

Die gebräuchlichsten Kontakttrockner sind: der Muldentrockner, der Walzentrockner und der Vakuumtrockner.

Die Vor- und Nachteile dieser beiden Trocknungsarten sind allgemein folgende:

Im allgemeinen sind die Kontakttrockner im Wärmeverbrauch wirtschaftlicher. Man kann bei ihnen pro Kilo Wasserverdampfung mit einem Wärmebedarf von 750–1200, also durchschnittlich 900 WE. oder 1,7 kg Abdampf rechnen. Bei Verbundwirkung sind sogar Zahlen von 350 WE. oder 0,7 kg Abdampf möglich.

Die Lufttrockner sind wärmewirtschaftlich ungünstiger. Bei ihnen ist die zuletzt genannte Zahl vollständig unmöglich. Nach Marr beträgt der Wärmebedarf pro Kilo Wasserverdampfung bei Lufttrocknern, die mit niedriger Eintrittstemperatur und 75%iger Sättigung der Abluft arbeiten, in Abhängigkeit von der Sättigung und Temperatur der Frischluft 1060–1645 WE. oder 2–3 kg Abdampf. Bei besonders wirtschaftlichen Apparaten fällt dieser Wärmebedarf auf 650–1160 WE. oder 1,3–2,2 kg Abdampf.

Groß ist auch der Kraftbedarf bei den Lufttrocknern für die Bewegung der großen Mengen Luft.

Der geringen Wärmewirtschaftlichkeit der Lufttrockner steht oft der große Vorteil besserer Qualität des Trockengutes entgegen. Die Trocknung in ihnen erfolgt bedeutend schonender als die Trocknung mit Kontaktflächen. Viele Substanzen nehmen an den metallischen Heizflächen einen eigenartigen Geschmack, den sogenannten Metallgeschmack, an. Bei Lufttrocknern ist dies vollständig ausgeschlossen. Auch tritt an heißen Kontaktflächen leicht Überhitzung des Trockengutes ein. Es ist nämlich hier nicht wie bei den Lufttrocknern die Heizfläche gleichzeitig Verdunstungsfläche. Wo dies der Fall ist, reguliert sich die Temperatur des Trockengutes sicher durch die Verdunstungswärme von selbst. Das Gut kann im Lufttrockner, solange es feucht ist, nie höhere Temperaturen annehmen, als bei voller Sättigung dem Wärmewert der es umspülenden Luft entspricht. Der Wärmewert absolut trockener Luft von z. B. 150° C, mit welcher Temperatur die Luft ungefähr in den Krauseapparat eintritt, beträgt pro Kilo in ihr enthaltener trockener Luft 35,62 WE. Dem entspricht bei 100%iger

Sättigung eine Temperatur von rund 35° C. Dies ist somit die höchste Temperatur, die das Trockengut annehmen kann, solange es noch feucht ist, in einem Lufttrockner, der mit 150° warmer, absolut trockener Luft arbeitet. Im trockenen Zustand sind bekanntlich die meisten Körper nicht mehr so wärmeempfindlich. Wird außerdem, wie beim Krauseverfahren, im Gleichstrom gearbeitet, d. h. das Trockengut in derselben Richtung bewegt wie die Trocknungsluft, so ist auch die maximale Temperatur, die das trockene Gut annehmen kann, nicht viel höher.

Anders verhält sich dies bei den Kontakttrocknern. Hier ist die Heizfläche nicht identisch mit der Verdampfungsoberfläche. Die Lösung kann an der Heizfläche die Temperatur des Heizdampfes annehmen, und nur die Temperatur der Verdunstungsoberfläche wird durch die Verdampfung direkt herabgedrückt oder reguliert. Die Gefahr der Überhitzung an der Heizfläche wird um so größer, je langsamer die Verdampfung und je weniger die Oberfläche, welche mit der Heizfläche in Berührung kommt, gewechselt wird. Es muß, mit anderen Worten, geführt werden. Die Gefahr der Überhitzung wächst mit der Konzentration, da dann die Verdampfungsgeschwindigkeit und meistens auch die Beweglichkeit des Gutes abnimmt. Am größten wird sie bei schwer zu rührendem Brei. Diese Erkenntnis im Verein mit dem wirtschaftlicheren Wärmeverbrauch bei den Kontakttrocknern hat dazu geführt, die Trocknung in zwei Etappen auszuführen: die Vortrocknung oder Voreindickung bis zur breiigen Konsistenz, solange die Überhitzungsgefahr noch nicht so groß ist, im wirtschaftlicheren Kontakttrockner, und die Nach Trocknung des empfindlicheren, d. h. leichter überhitzbaren Gutes in dem schonender arbeitenden Lufttrockner.

Für jede Art von Trocknern ist die Raschheit der Trocknung von außerordentlicher Wichtigkeit. Von der Länge der Zeit, welche sich das Gut im Trockner befindet, hängt seine Größe ab. Bei thermolabilen Substanzen wird auch die Qualität der erhaltenen Trockenprodukte von der Trocknungszeit wesentlich beeinflusst. In längerer Zeit werden selbst bei den niedrigeren Temperaturen der Lufttrockner empfindliche Körper geschädigt.

Die Trocknungszeit hängt nun wesentlich ab von der Größe der Heizfläche und der Größe der Verdunstungsoberfläche der Lösung. Es muß daher dem Trockengut eine Form gegeben werden, in welcher es die relativ größte Oberfläche der Heizfläche und der die Wrasen abführenden Luft darbietet.

Der Walzentrockner löst diese Aufgabe für die Kontakttrockner am günstigsten. Infolge des großen Temperaturunterschiedes zwischen Heizfläche und Verdunstungsoberfläche und der großen Ausbreitung des Trockengutes geht die Verdampfung bei ihm sehr rasch vorstatten. Er birgt aber die schon erwähnte große Gefahr der Überhitzung in sich.

Noch wichtiger für die rasche Trocknung ist die größte Ausbreitung des Trockengutes beim Lufttrockner, denn hier fällt der andere günstige Faktor für die Zeit, die große Temperaturdifferenz zwischen Heizmittel und Gut sehr bald weg. Infolge des geringen Wärmeinhaltes der Luft im Vergleich zu derjenigen des Dampfes nimmt die Lufttemperatur durch die Verdampfung rasch ab, die Temperaturdifferenz wird immer geringer. Trotz der guten Ausbreitung auf Horden oder Bändern dauert die Trocknung in den Lufttrocknern sehr lange. Leim und Gelatine z. B. brauchen zur Trocknung im Tunneltrockner etwa 24 Stunden. Im Krauseapparat wird diese Zeit auf den Bruchteil von Sekunden verringert, und trotzdem erfolgt in ihm die Trocknung bei relativ niedriger Temperatur und, wie bei allen Lufttrocknern, ohne jegliche Überhitzungsgefahr.

Der Krauseapparat. Der Apparat ist eine Erfindung des Münchener Ingenieurs Dr. h. c. Georg Alexander Krause, die im Jahre 1912 unter der Nr. 297 388 im Deutschen Reich und später auch in allen Kulturstaten der Erde patentiert wurde. Das Verfahren wurde später von der Metallbank & Metallurgischen Gesellschaft in Frankfurt a. M. erworben und durch eine Reihe von Zusatzpatenten und weiteren Hauptpatenten gestützt und verbessert. Es wird in Deutschland, Holland, in der Schweiz und in Italien für die Herstellung von Trockenmilch in großem Maßstabe, im Münchner Schlacht- und Viehhof für Blutrocknung, in Chicago für Blutrocknung und Gelatinefabrikation und in neuester Zeit auch in der chemischen Großindustrie Deutschlands verwendet. Bedeutend ist auch seine Verwendung für die Seifenpulverherstellung in Deutschland.

Der Apparat besteht aus einer Zerstäuberscheibe, welche in einem zylindrischen Raum untergebracht ist und mit großer Geschwindigkeit rotiert. Auf die Mitte der Scheibe gelangt durch das Zulaufrohr die Flüssigkeit und wird durch ein sehr kompliziertes Spiel der gegeneinander wirkenden Kohäsions-, Adhäsions- und Zentrifugalkräfte in Form eines äußerst feinen Nebels von der Mitte des Trockenhauses mit großer Geschwindigkeit gegen die Wandungen getrieben. Ein Ventilator saugt filtrierte, erwärmte Luft von gewöhnlich 150° C durch den Trockenturm. Dieselbe kommt mit der großen Oberfläche des Nebels in Berührung und trocknet ihn, noch bevor er an die Wandungen gelangt. Das Trockengut fällt in Form eines feinen Pulvers teilweise zu Boden, teilweise wird es vom Luftstrom mitgeführt und in einer Filteranlage zurückgehalten. Das Pulver aus dem Filter und aus dem Haus wird mit Schüttelvorrichtung, Räumer und

Transportschnecke oder Transportband dem Apparate automatisch entnommen.

Es wurde vorhin gesagt, daß die Raschheit der Trocknung von der Größe der Oberfläche, d. h. dem Verteilungsgrad des Gutes abhängt. Mikroskopische Messungen der Korngröße der aus Lösungen bekannter Konzentration erhaltenen Pulver ergaben, daß die Zerstäubung der Lösung im Krauseapparat normal 5–30  $\mu$  beträgt. Eine Vorstellung über diese Größenordnung kann man sich machen, wenn man bedenkt, daß die Oberfläche eines Liters Lösung bei einem Zerstäubungsgrad von 20  $\mu$  300 qm beträgt. 1 Kilo 29% iger Leimgallerte wird im Tunneltrockner in etwa 5½ Tafeln von 7×20 cm Größe mit einer Gesamtoberfläche von nur 0,15 qm, also eine 2000mal kleinere Oberfläche ausgebreitet. Dementsprechend findet auch die Trocknung im Tunneltrockner in etwa 24 Stunden gegenüber Bruchteilen von Sekunden im Krauseapparat statt.

Den mathematischen Beweis für letztere Behauptung liefert folgende Überlegung: Die Zerstäuberscheibe besitzt eine Umfangsgeschwindigkeit von etwa 160 m/sec. Mit dieser Geschwindigkeit, vermindert um nur sehr wenig durch die Zerstäubungsarbeit, verläßt der Einzeltropfen die Scheibe. Durch den Luftwiderstand verringert sich die Geschwindigkeit im ungünstigsten Falle auf 0 m/sec. Seine Durchschnittsgeschwindigkeit beträgt somit 80 m/sec. Bis er an die Hauswandung gelangt, muß er bei richtiger Führung des Apparates trocken sein und braucht daher hierzu in einem Haus von 2–5 m Durchmesser höchstens  $\frac{1}{80}$  bis  $\frac{1}{28}$  Sekunde. Dies Ergebnis ist nach andern Zerstäubungsprinzipien kaum zu erreichen. Mit Düsen können zwar klare Lösungen, die nicht zu zähflüssig sind, auch sehr fein zerstäubt werden, die einzelnen Tropfen erhalten aber nicht die große Flugeschwindigkeit, es wechselt dadurch nicht so rasch die Luft in unmittelbarer Umgebung des Nebelteilchens, die lokale Wrasenabführung ist nicht so gut, und als Folge davon die Verdunstung nicht so rasch. Düsen haben auch den großen Nachteil, leicht zu verstopfen durch vorzeitiges Ausfallen oder Ansetzen von Trockenmaterial. Es können mit andern Zerstäubern auch nicht die großen Stundenleistungen erzielt werden, wie mit der rotierenden Scheibe. Diese zerstäubt z. B. bei Apparaten mit 1000 l/h Wasserverdampfung, wenn diese Apparate Seifenpulver herstellen, 5–6 t/h Seifenleim.

Die Temperaturen, welche der Tropfen während der Trocknung, d. h. solange er noch feucht ist, annehmen kann, sind maximal: die Temperatur, welche dem Wärmewert von 1 kg 150° warmer Luft mit nur einigen Gramm Feuchtigkeit entspricht, wenn diese Luft ohne äußere Wärmezufuhr so viel Wasser aufnimmt, daß sie vollständig gesättigt ist. Es ist dies bei 8 Gramm Anfangsfeuchtigkeit pro 1 kg Trockenluft eine Temperatur von 37°, entsprechend dem Wärmewert von 41,1 WE. Die niedrigste Temperatur, auf welche sich der Tropfen infolge der Verdunstung abkühlen kann, ist der Taupunkt der jeweils sie umgebenden Luft. Bei 8 Gramm Feuchtigkeit pro 1 kg in ihr enthaltener trockener Luft (entsprechend 75% relativer Feuchtigkeit bei 15°) hat sie einen Taupunkt von etwa 11°. Mit fortschreitender Verdunstung nimmt der Feuchtigkeitsgehalt der Luft zu. Dementsprechend steigt der Taupunkt, jedoch kann er nie mehr als 37° betragen. Es muß somit logischerweise die Temperatur, die das Trockengut bei genannten Bedingungen im Krauseapparat im noch feuchten Zustand annehmen kann, zwischen 11 und 37° liegen. Welche Resultate mit dieser rapiden Trocknung bei verhältnismäßig niedriger Temperatur erreicht werden können, will ich an einigen Beispielen erläutern.

Das Krauseverfahren kann als Qualitätsverfahren vorteilhaft angewandt werden bei Produkten, welche infolge ihrer Thermolabilität andere Trocknungsarten nicht vertragen. Wärmeempfindlich kann ein Körper aus verschiedenen Gründen sein. So sind leicht hydrolytisch spaltbare Körper, wie z. B. Cerchlorid, nur schwer so zu trocknen, daß sie keine Zersetzung erleiden. Es gibt eine Reihe von Verfahren, welche die Trocknung dieses Körpers ohne Ceroxchloridbildung für die Schmelzflußelektrolyse bezwecken. Sie erreichen das gewünschte Resultat nur durch Zusätze, wie Ammoniumchlorid oder Calciumchlorid, welche die Hydrolyse zurückdrängen. Im Krauseapparat kann Cerchlorid ohne Zugabe eines Fremdstoffes ohne Oxychloridbildung getrocknet werden. Ein solches Produkt ist in Wasser vollständig löslich, von Praseodym etwas grün gefärbt. Das Verhältnis von Cer zu Chlor ist vor und nach der Trocknung dasselbe geblieben. Salzsäure wurde also nicht abgespalten.

Viele kolloidale Lösungen sind thermolabil. Die Solform geht unter dem Einfluß der Wärme in die irreversible Gelform oder eine Zwischenform über, wodurch das Trockenprodukt nicht oder nur sehr schwer wieder in Lösung gebracht werden kann. Dies scheint bei der Trocknung von Milch oder Blut auf Walzen oder sonst einem Kontakttrockner einzutreten. Die auf solchen Apparaten hergestellten Produkte sind meist nicht oder nur schwer vollständig löslich, während die entsprechenden Krauseprodukte, wie Sie an der Schlierenbildung sehen können, selbst in kaltem Wasser spielend leicht löslich sind.

Die Glykoside vieler pflanzlichen Extrakte, welche meistens das wirksame Prinzip bei der pharmazeutischen Verwendung sind, erleiden bei höherer Temperatur oder bei längerer Aufbewahrung in gelöstem Zustande Zersetzung. Trotzdem können sie im Krauseapparat ohne Schädigung getrocknet werden.

Ein Beispiel: Das wirksamste Digitalispräparat ist der wässrige Kaltextrakt. Er enthält das Gitalin und das Digitalein. Das Gitalin

geht beim Erwärmen zugrunde und das Digitalein schon bei längerem Aufbewahren in flüssiger Form und Zimmertemperatur. Neben dieser unangenehmen Eigenschaft ist ein Nachteil der Verwendung des Kalt-extraktes in flüssiger Form, daß seine Wirksamkeit weitgehend von der Droge abhängig ist, aus welcher der Apotheker ihn jeweils hergestellt hat. Der Arzt kann bei Verordnungen nicht sicher dosieren. Mit Hilfe des Krauseapparates ist es gelungen, den flüssigen, wässrigen Extrakt ohne Schädigung in haltbare, leicht dosierbare Form überzuführen. Er kann in großen Mengen gleicher Wirksamkeit hergestellt werden. Die Titrierungen am Frosch haben ergeben, daß der wiederaufgelöste, entsprechend konzentrierte Extrakt genau die gleiche Wirkung hat, wie die wässrige Ausgangslösung.

Wärmeempfindlich sind auch die Enzyme und Fermente; sie werden bei der Krausetrocknung weitgehend wirksam erhalten. Ungekochte Frischmilch, im Krauseapparat getrocknet, behält z. B. die Idehydalkalase fast in ihrer vollen Wirksamkeit. Das Schar-dingerreagens (Formaldehyd und Methylenblau) wurde in mehreren Versuchen von der Auflösung der frischen Trockenmilch in 13 Minuten entfärbt gegenüber 10½ Minuten für die Entfärbung mit der Frischmilch, aus der sie gewonnen wurde.

Die Peroxydase bleibt auch erhalten, die Rothenfuser-Reaktion (Violett-färbung der alkoholisch sauren Wasserstoffsperoxyd-Benzidinlösung) tritt auch mit der Lösung der Krausemilch ein.

Die Katalase des Blutes wird bei der Krausetrocknung nicht zerstört.

Diese Ergebnisse lassen die Hoffnung berechtigt erscheinen, daß es auch gelingen wird, das thermolabile antiskorbutische Vitamin C bei der Trocknung von Nahrungsmitteln wirksam zu erhalten. Die diesbezüglichen Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

Die Enzyme und Hormone in den Organextrakten lassen sich ebenfalls mit Erfolg trocknen.

Wärmeempfindlich sind bei der Lufttrocknung auch die leicht oxydablen Körper, sie können daher nach anderen Lufttrocknungsverfahren nicht ohne Veränderung getrocknet werden. Im Krauseapparat ist die Zeit für die Oxydation meistens zu gering. Es können Ferrosalzlösungen ohne Oxydation getrocknet werden, und selbst das so oxydable Indigweiß kann ohne praktisch nennenswerte Oxydation in die für dieses Produkt ungewohnte Form eines trockenen Pulvers überführt werden.

Auch natürliche Gerbextrakte, wie Kastanienholzextrakt, Quebracho, Sumachextrakt, Gambir u. a. wurden nach dem Krauseverfahren getrocknet, ohne daß schädliche Einwirkung durch den Luft-sauerstoff erfolgte. Wie die folgende Gegenüberstellung von Analysen zeigt, ist keine Vermehrung der unlöslichen Bestandteile zuungunsten der löslichen Gerbstoffe eingetreten.

Sumachextrakt auf absoluten Trockengehalt umgerechnet. Nach der Schüttelmethode bestimmt:

	Ausgangs- lösung	Krause- produkt
Gerbende Stoffe . . . . .	56,5%	56,0%
Lösliche Nicht-Gerbstoffe . . . . .	43,3%	43,7%
Unlösliches . . . . .	0,2%	0,3%
Kastanienholzextrakt auf absoluten Trockengehalt umgerechnet:		
Gerbende Stoffe . . . . .	83,1%	84,9%
Lösliche Nicht-Gerbstoffe . . . . .	14,9%	13,6%
Unlösliches . . . . .	2,0%	1,5%

Innerhalb der Fehlergrenzen der Analysen-Methoden wurde also Übereinstimmung erzielt. Gerbstoffe zeigten das gleiche Resultat. Mit gleichkonzentrierter Ausgangslösung und Lösung des Trockenpulvers wurden gleichgefärbte Leder erhalten.

Da oxydable Körper mit gutem Erfolg getrocknet werden konnten, besteht auch die Hoffnung, daß die beiden sauerstoffempfindlichen Vitamine A u. B, das antineuritische und das antirachitische Prinzip, bei der Trocknung von Nahrungsmitteln im Krauseapparat keine Schädigung erleiden. Die Untersuchung dieser Frage ist weiteren Versuchen vorbehalten.

Es wurde gesagt, daß von der Länge der Zeit, die sich das Trockengut im Trockner aufhält, die Größe des letzteren abhängt. Im Krauseapparat bleibt das Gut nur sehr kurze Zeit, er muß also relativ klein sein. Für Apparate mit großer Stundenleistung trifft dies tatsächlich zu. Besonders bei Lösungen, die mit fortschreitender Konzentration sehr zähflüssig werden und aus den schon angeführten Gründen sonst in zwei Etappen (Voreindickung, Nachtrocknung) getrocknet werden, ist der Krauseapparat der kleine Trockner. Es wird durch ihn auch eine Menge manueller Arbeit gespart. Die Überführung aus dem Voreindicker in den Lufttrockner und die Ausbreitung des Breies auf Horden oder Bändern geschieht sehr oft in Handarbeit, die beim Krauseapparat gespart wird. Bei ihm genügen zur Bedienung, selbst des größten Apparates von einigen tausend Litern Wasserverdampfung, 1—2 Mann. Sie führen mit seiner Hilfe die Lösung aus der dünnsten Konzentration direkt in Pulver über.

Das Gesagte soll am Beispiel der Trocknung von Gelatine oder Leim erklärt, vorerst aber soll ein weiterer Vorteil des Verfahrens für die Gelatinefabrikation erwähnt werden. Die zurzeit gebräuchlichste Trocknungsart für Gelatine und Leim ist die Tunnel-trocknung in Plattenform. Die 4—8% ige filtrierte Gelatinebrühe wird in Form-

kästen, sogenannten Gelatinierkästen, erstarren gelassen, wozu im Sommer künstliche Kühlung notwendig ist. Die erstarrte Gelatine wird in Tafeln geschnitten und von Hand auf Horden gelegt, welche auf Karren in den Tunnel-trockner gelangen. Die geschliffene Arbeit erfordert ziemlich viel Zeit. Es bleibt daher die Gelatine in dem gefährlichen Stadium, bei der geringen Konzentration, die leicht Schaden erleidet, verhältnismäßig lange Zeit. Durch die Anwendung des Krausetrockners wird das gefährliche Stadium außerordentlich verkürzt. Die heiße, filtrierte Brühe kann direkt dem Krauseapparat kontinuierlich zugeführt und nach kurzer Zeit als haltbares Pulver gewonnen werden. Von der Ersparnis an Arbeitskräften kann man sich daraus eine Vorstellung machen, daß für die Trocknung von täglich 4500 kg Leim im Tunnel-trockner stündlich etwa 3600 Tafeln auf dem beschriebenen umständlichen Wege hergestellt und von Hand auf Horden gelegt werden müssen. Rechnen wir für jede Tafel nur eine halbe Minute Arbeit (einschließlich Gießen, Schneiden, Auflegen der Tafeln sowie Reinigung der Formen), so sind hierzu stündlich 30 Arbeiter notwendig, die durch die Ersetzung des Tunnel-trockners mit einem Krauseapparat von rund 500 l stündlicher Wasserverdampfung gespart werden. Ein solcher Krauseapparat erfordert einen Flächenraum von 45 qm, während die entsprechenden Tunnel-trockner wenigstens 250 qm Flächenraum einnehmen.

Mit Vorteil wird der Krausetrockner auch für die Trocknung von gemischten Lösungen verschieden löslicher Produkte verwendet. Bei langsamer Konzentration solcher Lösungsgemische wird eine Entmischung eintreten, indem zuerst die schwerer löslichen oder die in einer der Sättigung näher liegenden Konzentration vorhandenen Salze ausfallen. Bei Kontakt-trocknern hat dies eine andere, sehr unliebsame Erscheinung zur Folge. Die Heizfläche verkrustet sehr leicht, wodurch die Wärmeübertragung schlechter und die Verdampfung langsamer wird. Bei dem Zerstäubungsverfahren ist dies anders. Jedes zerstäubte Flüssigkeitsteilchen von der Größe 5—30  $\mu$  enthält sämtliche Bestandteile der Lösung. Eine Entmischung während der Trocknung kann nur innerhalb des mikroskopisch kleinen Tropfens vor sich gehen. Es gelingt mit Hilfe des Krauseapparates z. B., sehr kalkreiche Mineralwässer so zu trocknen, daß die einzelnen Bestandteile im Trockenprodukt weitgehend gemischt bleiben. Der zuerst ausfallende Kalk ist mikroskopisch fein verteilt. Unter dem Mikroskop erkennt man ganz deutlich, daß die Einzelkörner des Trockenproduktes sehr verdünnter kalkreicher Mineralwässer offene dünnwandige Hohlkugeln sind, an deren Innenwand äußerst feine Kristalle sitzen. Die äußerste Hülle besteht aus dem zuerst ausgefallenen Kalk, während innen die leichter löslichen Salze auskristallisiert an ihr festhaften. Der Kalk hat eine sehr feine Verteilung und eine große Oberfläche (Innen- und Außenwand der Hohlkugel). Dies bedingt große Aktivität gegenüber kohlen-säurehaltigem Wasser, weswegen das Mineralwasser-Krausepulver in solchem Wasser sehr leicht löslich ist. Über die physikalisch-chemische Form, in welcher der Kalk im Pulver vorliegt, möchte ich heute nicht nähere Mitteilung machen. Es ist beabsichtigt, mit den Mitarbeitern auf diesem Gebiet, Herren Dr. Sieber und Dr. H u n d e s h a g e n (Stuttgart), darüber gemeinsam zu berichten. Auch sind die diesbezüglichen Untersuchungen noch nicht abgeschlossen.

Das Ausbleiben von Entmischung kann natürlich auch direkt für die idealste Mischung verschieden löslicher Körper verwendet werden. Man löst z. B. vorteilhaft in den Extrakten aus Drogen das Füll- oder Tablettierungsmittel auf und erhält dann ein sehr gleichmäßig gemischtes Pulver, was für die Tablettierung von sehr großer Wichtigkeit ist, da die Tablettierungsmaschinen auf gleiches Volumen eingestellt sind und bei ungenügender Mischung Tabletten verschiedener Wirksamkeit erhalten werden.

Eine Entmischung tritt auch bei feinen Suspensionen in Lösungen im Krauseapparat nicht ein, wenn die Suspensionen nicht zu groß sind. Im Kriege wurde diese Tatsache für die Herstellung eines Ammonpulvers verwendet. Durch Trocknung einer Mischung von feinverteilter Kohle und Ammoniumnitratlösung konnte ein Pulver erhalten werden, dessen einzelnes Kohleteilchen mit einer Schicht von Ammoniumnitrat gleichmäßig umgeben war und daher ballistisch sehr wertvolle Eigenschaften besaß. Eine so gute Mischung konnte nach andern Methoden, die auch viel gefährlicher waren, nicht erreicht werden. Dabei war der Krauseapparat nach Aussagen der ersten Fachleute die Apparatur von größter Kapazität pro Raum und Flächeneinheit.

Der Krausetrockner kann auch als Zerkleinerungsmaschine gute Dienste leisten bei Stoffen, die bei gewöhnlicher Temperatur fest und bei höherer Temperatur flüssig sind. Im erwärmten, flüssigen Zustand werden sie zerstäubt und kalter Luft ausgesetzt, wobei sie zu einem feinen Pulver erstarren. Es wird auf diese Weise z. B. Seifenpulver hergestellt, indem der heiße Seifenleim im Krauseapparat, durch den kalte Luft streicht, zerstäubt wird. Durch Auflösung von Soda oder Bleichmitteln im Seifenleim kann auf diese Art ein ideal gemischtes, zusammengesetztes Waschmittel erhalten werden.

Den Beweis für die Brauchbarkeit des Apparates liefern die vielen Anlagen, die mit gutem Erfolg in der Praxis eingeführt wurden. Es wurden über 60 Apparate gebaut, von denen mehrere eine Stundenleistung von über 1000 l Wasserverdampfung besitzen. Ihre Zahl und das Anwendungsgebiet wären noch größer, wenn diese Erfindung nicht während des Krieges für Heereszwecke beschlagnahmt worden wäre.