

Versuche (ausgeführt von Dr. O. Kruber und Dr. A. Schmitt).

Durch Überhitzen von Inden wurde ein völlig schwefelfreies Chrysen dargestellt. Zur Hydrierung diente ein in üblicher Weise durch Reduktion bei 250° frisch hergestellter Nickel-Katalysator, welcher in einem Stahlautoklaven mit dem in der gleichen Menge Dekalin gelösten Chrysen bei einem Wasserstoffdruck von 220 at unter wiederholter Ergänzung des verbrauchten Wasserstoffes geschüttelt wurde. Die Wasserstoffaufnahme begann bei etwa 220°. Bei Steigerung der Temperatur bis auf 270° fiel der Druck anfangs schnell, später langsamer. Es wurde etwa 12 h bei 270° und 170–200 at Druck geschüttelt. Der Katalysator konnte zu mehreren Ansätzen benutzt werden. Das Hydrierungsprodukt wurde durch Vakuumdestillation vom Dekalin befreit und zeigte dann $d_4^{20} = 0,9923$. Die Elementaranalyse ergab einen noch um etwa 0,2% zu niedrigen Wasserstoffgehalt. Daher wurde nach Verdünnung mit Dekalin nochmals unter Wasserstoffdruck bei 230° und 200 at 12 h lang geschüttelt. Es trat wieder ein kleiner, aber immerhin noch merkbarer Druckabfall ein. Das Dekalin wurde dann abdestilliert und das hydrierte Chrysen zweimal mit je 10 Gew.-% konzentrierter Schwefelsäure im Schüttel-

trichter gewaschen. Die Schwefelsäure färbte sich dabei braun, der Raffinationsverlust betrug etwa 5%.

Nach Neutralisation wurde im Vakuum destilliert. Bei 200° (1 mm) ging ein wasserhelles, zähflüssiges Öl über, welches auch nach längerer Abkühlung auf –20° nicht kristallisierte. Es läßt sich auch bei gewöhnlichem Druck ohne wesentliche Zersetzung destillieren $Kp_{771} = 359–360^\circ$, $d_4^{20} = 0,9827$, $n_D^{20} = 1,52412$. Das Öl ist unempfindlich gegen Brom und Permanganat. Bei längerem Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure tritt nur ganz schwache Gelbfärbung auf. Die Molekulargewichtsbestimmung nach *Rast* ergab 238 ($C_{18}H_{30} = 246$). Leitet man das Öl bei dunkler Rotglut über Bleioxyd, so bildet sich Chrysen zurück. Die Elementaranalyse lieferte genau die der Formel $C_{18}H_{30}$ des Perhydrochrysens entsprechenden Werte.

0,1793 g Sbst.: 0,5769 g CO_2 , 0,1948 g H_2O .

$C_{18}H_{30}$. Ber. C 87,80, H 12,20. Gef. C 87,75, H 12,16.

Die Viscosität des Perhydrochrysens wurde im *Ostwald*-schen Viscosimeter bei 20° zu 10,9° E und bei 50° zu 2,2° E bestimmt. [A. 59.]

Die moderne Saftreinigung.

Von Prof. Dr. O. SPENGLER.

Institut für Zucker-Industrie, Berlin.

(Eingeg. 21. Mai 1935.)

Wie in anderen chemischen Industrien, so sind auch in der Zuckerindustrie Erfolge größeren Umfangs nur dann möglich, wenn Chemiker und Ingenieur in enger Fühlungnahme miteinander stehen und auf ein gemeinsames Ziel hinarbeiten. Die Eigenart der Rübenzuckerindustrie hat es mit sich gebracht, daß der Ingenieur in den letzten Jahrzehnten mehr in den Vordergrund trat und der chemischen Seite des Betriebes zeitweilig weniger Bedeutung beigemessen wurde. In den letzten Jahren hat sich in dieser Beziehung eine grundlegende Wandlung vollzogen insofern, als man erkannte, daß auch in chemischer Hinsicht noch viele Punkte der dringenden Klärung bedurften. Die Arbeit des Chemikers hat zunächst an derjenigen Stelle des Fabrikationsverfahrens eingesetzt, an der sich die hauptsächlichsten chemischen Umsetzungen vollziehen, nämlich bei der Saftreinigung. Man sollte annehmen, daß es bei einem Verfahren, welches seit fast 140 Jahren von der gesamten Rübenzuckerindustrie der Welt angewandt wird, keine strittigen Fragen mehr geben kann, besonders bei einem Verfahren, das auf den ersten Blick so einfach in seinen Vorgängen erscheint.

Dieses Verfahren besteht darin, daß man dem gewonnenen Rohsaft Kalk zusetzt und nach einer gewissen Einwirkungszeit des Kalkes auf die Nichtzuckerstoffe der Rübe den überschüssigen Kalk durch Kohlensäure wieder entfernt. Tatsächlich liegen die Verhältnisse aber hier komplizierter, als man früher annahm. Durch den Kalk erfolgt zunächst eine Neutralisation des sauren Rohsaftes und dann eine Ausfällung verschiedener Nichtzuckerstoffe. Als solche sind hauptsächlich Nichtzuckerstoffe anorganischer und organischer Natur anzusehen. Es werden dabei ausgefällt Phosphorsäure, Schwefelsäure und alle übrigen anorganischen Säuren, die in Kalksäften schwer lösliche oder unlösliche Kalksalze bilden. Von den organischen Stoffen werden gleichfalls alle diejenigen Säuren, wie Oxalsäure, ausgefällt, deren Kalksalze unter den gegebenen Umständen unlöslich sind. Weiterhin werden die in den Rübensäften stets vorhandenen Eiweißstoffe und das Hydratpektin sowie ein Teil seiner Abbauprodukte durch Kalk in unlösliche Verbindungen übergeführt.

Neben diesen kurz angedeuteten rein chemischen Vorgängen spielen verschiedene physikalisch-chemische Prozesse eine große Rolle, die ganz besonders das Filtrationsvermögen des Schlammes der I. Saturation mehr oder minder stark

beeinflussen können. Der Zuckertechniker mußte immer wieder die Erfahrung machen, daß in dem einen Jahr die Filtration in den Pressen außerordentlich glatt vonstatten ging, während in anderen Jahren oder gar zeitweilig in derselben Kampagne große Filtrationsschwierigkeiten auftraten. Bei dem langsamen Laufen der Pressen wird aber die Einwirkung der alkalischen Säfte auf den Zucker und gewisse Nichtzuckerstoffe verlängert, wodurch die Säfte eine dunklere Farbe annehmen und damit die erreichbare Zuckerqualität sich vermindert.

Vor einigen Jahren wurde von *Teatini*¹⁾ ein Verfahren angegeben, bei welchem die Filtrationsfähigkeit der Schlämme eine wesentlich bessere sein sollte. Das *Teatini*-sche Verfahren baut sich auf dem *Kowalskischen*²⁾ Verfahren auf. Danach soll man die Kalkzugabe so vornehmen, daß zunächst ein Teil des Kalkes dem Rohsaft zugefügt wird, bis das vorhandene Eiweiß als Eiweißcalcium ausgefällt wird. Den Endpunkt bestimmte *Kowalski* dadurch, daß im Filtrat durch Tannin kein Eiweiß mehr feststellbar ist. Dann wurde die Restmenge des Kalkes zugegeben und wie üblich weitergearbeitet. Dieses Verfahren, das s. Zt. unter dem Namen „Indikatverfahren“ in die Technik eingeführt wurde, versagte in der Praxis vollkommen aus Gründen, die später zu erläutern sind. *Teatini* wandte nun das *Kowalskische* Verfahren an mit der Abänderung, daß er nach Zugabe einer geringen Kalkmenge schweflige Säure in flüssiger Form in das Reaktionsgemisch einführte, dann die Restkalkmenge hinzugab und die Scheidung in üblicher Weise durchführte. Auch diesem Verfahren war ein Erfolg in der Praxis nicht beschieden, da *Teatini* bei weitem nicht alle erforderlichen Bedingungen klar erkannt hatte.

Zur selben Zeit wurden im Institut für Zucker-Industrie eingehende Versuche auf diesem Gebiet vorgenommen, insbesondere um *Kowalskis* Vorschriften eingehend zu prüfen. Es muß ausdrücklich anerkannt werden, daß man nach *Kowalski* durch Tanninfällung zwar den Endpunkt richtig erfaßt, daß es indessen in der damaligen Zeit an geeigneten Apparaturen fehlte, um die nach seinem Verfahren vorgeschiedenen Säfte schnellstens auf die Scheidetemperatur zu erwärmen. *Spengler*³⁾ und seine Mit-

¹⁾ *Sucrerie belge* 49, 363 [1929/30].

²⁾ D. R. P. 138693; Z. Ver. dtsh. Zuckerind. 58, 372 [1903].

³⁾ Zbl. Zuckerind. 39, 805 [1931]; Z. Ver. dtsh. Zuckerind. 82, 1, 205, 617, 653 [1932]; 88, 107, 191, 331, 541, 661, 1077 [1933].

arbeiter Böttger und Tödt haben in Anlehnung an die Kowalskischen Versuche systematisch untersucht, wie die Güte der Dünnsäfte beeinflusst wird, wenn man den Kalk in kleinen Mengen zugibt, so daß im Saft möglichst viele p_H -Werte langsam durchlaufen werden. Verfährt man derart, daß man dem Rohsaft zunächst eine Kalkmenge in Höhe von 0,05, auf Rübe gerechnet, gibt, dann einige Sekunden oder Minuten wartet, hierauf die gleiche Menge Kalk auf Rübe zufügt und in derselben Weise fortfährt, bis die gesamte Kalkmenge, auf Rübe gerechnet, etwa 0,25% beträgt, darauf die restliche Kalkmenge auf einmal gibt, so werden die nach üblicher Aufarbeit erhältlichen Dünnsäfte ganz wesentlich farbärmer, und ferner erhält man in der I. Saturation einen Schlamm, dessen Filtrationsfähigkeit erheblich größer ist. Durch Ausbildung einer besonderen Laboratoriumsmethode stellten die Verfasser fest, daß die Filtration unter Umständen in Zeiten vor sich geht, die nur ein Zehntel der üblichen Zeit betragen. Der Farbgehalt der Säfte, der in der Zuckerindustrie immer noch nach Stammer-Graden berechnet wird, sinkt auf $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{5}$. Diese Farbverbesserung hängt in hohem Maße von der jeweiligen Rübenqualität ab, ist aber auch im ungünstigsten Fall derart groß, daß sie jedem Laien auffällt. Bei der allmählichen Zugabe des Kalkes wird bei p_H = etwa 10,9 ein Punkt erreicht, in dem eine ausgesprochene Ausflockung stattfindet. Dies ist besonders deutlich, wenn die auf diese Weise vorgeschiedenen Säfte auf etwa 80° erhitzt werden. Diese Vorscheidungseffekte sind aber in bezug auf Güte der Säfte und Filtrierbarkeit des Schlammes in hohem Maße von der Temperatur abhängig, und zwar wird bei Vorscheidetemperaturen von 40° die Farbe wesentlich besser gegenüber einer höheren Vorscheidungstemperatur. Die Filtrationsfähigkeit wird weniger durch die Temperatur beeinflusst als durch die Beschaffenheit des Rübenmaterials. Säfte aus unreifen Rüben werden zweckmäßig bei höherer Temperatur vorgeschieden, solche aus reifen Rüben besser bei niederen Temperaturen.

Ausführung: Zu dem etwa 40° warmen Rohsaft oder, bei unreifen Rüben, zu dem auf etwa 80° erwärmten Rohsaft läßt man eine genau bemessene Menge Kalkmilch unter sehr gutem Rühren zulaufen. Die p_H -Werte steigen allmählich bis zu dem gewünschten Optimum an. Das Optimum ist dadurch charakterisiert, daß eine Probe des auf 80° erwärmten Mischsaftes einen p_H -Wert von 10,9 aufweist. Dann läßt man noch 1—2 min rühren, erwärmt durch Schnellstromvorwärmer in 1—2 min auf die Scheidetemperatur von 80°, gibt den Rest des Kalkes hinzu und verfährt auf übliche Weise weiter.

Bei Einführung des neuen Vorscheidverfahrens in die Praxis konnte in einigen wenigen Fällen der erwartete Erfolg nicht erzielt werden, und zwar in den Fabriken, in denen die vorgeschiedenen Säfte nur langsam auf die für die Hauptscheidung notwendige hohe Temperatur erwärmt wurden. Es ist aber notwendig, die vorgeschiedenen Säfte, deren Temperatur meist bei etwa 40° liegt, möglichst innerhalb 1, höchstens 2 min auf etwa 80° zu erhitzen, sonst werden die Säfte nicht farbärmer als bei der normalen Scheidungsweise, sondern wesentlich dunkler. Wenn also dem Kowalskischen Verfahren kein Erfolg beschieden war, so liegt dies einzig und allein daran, daß man in den Fabriken damals die sogenannten offenen Vorwärmer benutzte, in denen die Säfte bis zu einer halben Stunde verweilen; die Folge war, daß die Saftqualität ganz erheblich sank, und das an und für sich gute Verfahren in Mißkredit geriet.

In technischer Hinsicht bietet die Feststellung des günstigsten p_H -Wertes nach der Anwärmung auf 80° keinerlei Schwierigkeiten, es genügt die Anzeige mit dem Thymolphthaleinpapier, welches beim richtigen p_H -Wert eine hellblaue Färbung aufweist. Immerhin besteht die Möglichkeit, daß bei dem Schnellbetrieb in den Zucker-

fabriken der optimale Punkt (p_H -Wert 10,9) entweder über- oder unterschritten wird, wenngleich betont werden muß, daß in vielen deutschen und ausländischen Fabriken dieses Verfahren mit gutem Erfolg und ohne Schwierigkeiten ausgeübt wird. Noch einfacher und sicherer ist eine Modifikation des Berliner Vorscheidverfahrens, welche darauf beruht, daß man die Vorscheide- und Nachscheide-Kalkmilch zusammen zum Rohsaft in der Kälte so langsam zufließen läßt, daß mindestens 1 min lang der p_H -Wert von 10,9 oder ein Wert, der ein klein wenig darunter oder darüber liegt, eingehalten wird. Bei diesem Verfahren der kalten Vor- und Nachscheidung werden Säfte von noch etwas höherer Güte erhalten; die Filtrationsfähigkeit ist hervorragend. Außerdem ist es gleichgültig, ob der mit Kalk vor- und mit der üblichen Menge Restkalk nachgeschiedene Rohsaft in längerer oder kürzerer Zeit auf die Scheidetemperatur erwärmt wird, wodurch sich das Verfahren vorteilhaft von dem ersteren unterscheidet.

Von Dedek⁴⁾ ist nach Bekanntgabe der Berliner Untersuchungen ein ganz gleiches Verfahren beschrieben worden.

Eine weitere Modifikation der Vorscheidung ist die schon lange geübte Rücknahme des Schlammensaftes in den Rohsaft. Unter Schlammssaftücknahme versteht der Zuckertechniker ein Vermischen von in der I. Saturation aussaturiertem Scheidesaft mit Rohsaft. Dieses Verfahren, welches in Deutschland und Amerika, sowie in anderen rübenbauenden Ländern vielfach ausgeführt wurde, hatte in einigen Fabriken den gewünschten Erfolg, versagte jedoch in vielen anderen. Nach den Untersuchungen des Berliner Instituts liegt auch hier der Grund in einer zu langen Anwärmungsdauer des mit Schlammssaft vorgeschiedenen Saftes. In Fabriken mit Schnellstromvorwärmern lieferte dieses Verfahren gute Ergebnisse, in solchen mit offenen Vorwärmern dagegen schlechte. Der Vorscheidungseffekt ist aber bei der Vorscheidung mit Schlammssaft nicht so groß wie bei der Vorscheidung mit Kalk.

Die Untersuchungen über die Vorscheidung haben gleichzeitig zur Klärung einer anderen lange umstrittenen Frage geführt. In den Lehrbüchern der Zuckerindustrie, z. B. Claassen „Die Zuckerfabrikation“ usw., findet sich die Angabe, daß Säfte, die durch Trockenscheidung gewonnen werden, meist heller sind als solche, die mit Kalkmilch erhalten werden. Spengler, Tödt und Böttger⁵⁾ fanden, daß diese Angabe zu Recht besteht. Der Grund ist darin zu suchen, daß es viele Kalksorten gibt, bei denen das Löschen anfangs so langsam vor sich geht, daß der Saft nur ganz allmählich einen p_H -Wert von 10,9 annimmt, eine halbe Minute und länger dabei verharret, dann langsam höher wird und schließlich sprunghaft den Endwert von 12 erreicht, mit anderen Worten: Viele Kalksorten lösen automatisch Vorscheidungseffekte aus, wodurch die hellere Farbe restlos erklärt ist.

Da durch richtig geleitete Vorscheidung die Säfte wesentlich heller werden und sich wesentlich besser filtrieren lassen, ist es heute in vielen Fabriken möglich geworden, die Menge des für die Scheidung benutzten Kalkes auf etwa die Hälfte herabzusetzen.

Die Einführung der verschiedenen Vorscheidungsverfahren des Berliner Instituts in die Praxis bot keinerlei Schwierigkeiten; in etwa 400 deutschen und ausländischen Fabriken arbeiten die Verfahren zur vollsten Zufriedenheit. Die Qualitätsverbesserung wurde genau in dem Umfang erreicht, wie sie in den Laboratoriumsarbeiten festgestellt worden war. Während Deutschland vor etwa 9 Jahren einen schlecht abdeckbaren Rübenroh Zucker herstellte, erzeugt es heute Rohzucker von einer Güte, die von der

⁴⁾ Z. Zuckerind. czechoslov. Republ. 56, 117, 399 [1931/32]; 57, 1 [1932/33].

⁵⁾ Z. Ver. dtsch. Zuckerind. 82, 617 [1932].

Qualität der Rohrzucker anderer rübenbauenden Länder nicht übertroffen wird.

Eine weitere Ursache für die Verbesserung der Saftqualität und damit der Güte des Zuckers ist die, daß man heute weiß, bei welcher Alkalität die I. Saturation beendet sein muß. Bisher wurde das Einleiten von Kohlensäure in der I. Saturation dann unterbrochen, wenn eine Probe des Saftes sich in einem Löffel rasch absetzte (Löffelprobe). Diese an und für sich zuverlässige, aber mehr oder minder subjektive Probe ist heute durch eine wissenschaftliche Prüfung ersetzt. Der Endpunkt der I. Saturation ist nämlich stets dann erreicht, wenn der p_H -Wert des Saftes bei etwa 10,9 liegt, d. h. bei demselben p_H -Wert, der bei der Vorscheidung eingehalten werden muß. Es kann in derselben Fabrik vorkommen, daß während der Kampagne die Endalkalität der I. Saturation um 100% schwankt, mit anderen Worten: Wenn die beste Filtration des Saftes bei einer Alkalität von 0,06 erreicht wurde, so kann zu einem anderen Zeitpunkt die beste Filtration bei einer doppelt so hohen Alkalität von 0,12 gegeben sein. Untersucht man in beiden Fällen den p_H -Wert des Saftes, so ist er trotz der verschiedenen Titrationsalkalität der gleiche. Die beste Ausflockung der Kolloide ist demnach abhängig von dem Einhalten des p_H -Wertes von 10,9 und unabhängig von der jeweiligen Titrationsalkalität. Hält man nämlich die Alkalität und damit den p_H -Wert zu hoch, so filtrieren die Säfte schlechter, hält man den p_H -Wert zu niedrig, so ist der Saft untersaturiert und der Farbgehalt der filtrierten Säfte wird wesentlich höher. Dies hat seinen Grund darin, daß bei sinkendem p_H -Wert das im Kalkschlamm adsorbierte apogluconsaure Eisen wieder in Lösung geht und den Säften eine tintenähnliche Farbe verleiht; hierdurch wird die Abdeckfähigkeit der Rohrzucker in ungünstigem Sinne beeinflusst.

Ein weiterer Fortschritt wurde dadurch erzielt, daß es *Spengler* und *Brendel*⁶⁾ gelang, den Endpunkt der II. Saturation genauest zu bestimmen.

Unter natürlicher Alkalität versteht heute der Zuckertechniker den Gehalt der alkalischen Säfte an Ätzalkalien, die bei der Scheidung aus den vorhandenen Kali- oder Natronsalzen solcher Säuren entstehen, deren Kalksalze schwer löslich oder unlöslich sind, wodurch eine äquivalente Menge Kali- oder Natronlauge frei gemacht wird. Die II. Saturation muß nun so geleitet werden, daß an ihrem Endpunkt sämtliche Alkalien in Carbonate übergeführt sind. Falls man schweflige Säure in der II. Saturation als Saturasationsgas benutzt, wird ein Teil der Alkalien in Sulfite übergeführt, und die Säfte enthalten die geringste Menge an Kalksalzen. Hat man dagegen die Saturation zu wenig weit durchgeführt, so daß neben den kohlensaurigen Alkalien noch freie Ätzalkalien vorhanden sind, so enthalten die Säfte größere Kalksalzmengen als beim optimalen Punkt. Die Folge ist, daß die Säfte bei der weiteren Verarbeitung zu den gefürchteten Inkrustationen Anlaß geben und sich schwer verkochen lassen. Während früher die deutschen Zuckerfabriken in jeder Woche einmal ihre Verdampfapparate durch Auskochen mit Säuren von den Inkrusten befreien mußten, arbeiten heute viele deutsche Zuckerfabriken die ganze Kampagne hindurch, ohne einmal auskochen zu müssen, was wärmewirtschaftlich und zuckertechnisch von größter Bedeutung ist. Bei Untersaturation neigen aber auch die Säfte dazu, bei der Verdampfung eine dunkle Farbe anzunehmen, wodurch wiederum die Güte der Rohrzucker verschlechtert wird. Wird übersaturiert, d. h. werden die Alkalicarbonate ganz oder zum Teil in Bicarbonate übergeführt, so erhöhen sich die Kalksalze auch in diesem Fall beträchtlich und geben Anlaß

zu recht erheblichen Inkrustationsbildungen auf den Heizflächen.

Als weiterer Punkt, welcher die Saftreinigung beeinflussen könnte, wurde früher die Anwesenheit von Kohlenoxyd im Saturasationsgas angenommen. Eingehende Versuche, die zur Aufklärung dieser Frage im Institut für Zucker-Industrie angestellt wurden, ergaben, daß eine Farbverschlechterung durch Kohlenoxyd nicht eintritt. Dagegen konnte beim Saturieren unter Beisein größerer Mengen von Kohlenoxyd eine Verlangsamung der Saturasationsdauer festgestellt werden, die jedoch wegen des tatsächlich niedrigen Kohlenoxydgehaltes im Betriebs-Saturasationsgas für die Praxis von untergeordneter Bedeutung ist. Die Versuche von *Spengler* und *Böttger*⁸⁾, sowie einer Reihe von Mitarbeitern haben zu folgenden Ergebnissen geführt:

Einfluß von CO auf die Saturasationsdauer bei der I. Saturation reiner Zucker-Kalk-Lösungen.

Gehalt des Saturasationsgases an		Verhältnis CO : CO ₂	Saturasationsdauer in min	Verlangsamung der Saturasationsdauer durch CO (in, %)
CO ₂ l	CO l			
1,00	0,00	ohne CO	etwa 17	—
1,00	0,01	1 : 100	etwa 18	6
1,00	0,10	1 : 10	etwa 21	23
1,00	1,00	1 : 1	etwa 33	94

Die Verlangsamung der Reaktion zwischen Kalk und Kohlensäure wird noch erheblich größer, wenn man die Geschwindigkeit des Kohlensäurestroms so wählt, wie sie in der Praxis üblich ist. Dann erhält man Reaktionsverlangsamungen bis zu 1000%, und zwar aus folgenden Gründen:

*Nemes*⁹⁾ fand bei seinen Versuchen, daß Kohlenoxyd unter den Bedingungen, die bei der I. Saturation herrschen, zu geringem Teil in ameisensaures Calcium übergeführt wird. Dieses ameisensaure Calcium wird von den vorhandenen, in der Flüssigkeit schwebenden Calciumhydroxydteilchen adsorbiert, so daß im schlimmsten Fall diese Teilchen von einer zarten Hülle aus Calciumformiat umgeben sind. Das Kohlensäuregas fällt nun allmählich den in Lösung befindlichen Ätzkalk aus, und die Lösung wird immer ärmer an Ätzkalk. Der normale Vorgang, der darin besteht, daß allmählich wieder ungelöster Ätzkalk in Lösung geht in dem Maße, wie der gelöste Kalk ausgefällt wird, kann unter diesen Umständen nur langsam eintreten, da die Hüllen das Inlösunggehen des Ätzkalkes erschweren. Der Beweis für die Adsorption des leicht löslichen Calciumformiat an den Ätzkalk wurde dadurch erbracht, daß man solchen Säften künstliche Ameisensäure zusetzte und diese in mehr oder minder großem Umfang in dem Schlamm des kohlensaurigen Kalkes wiederfand. Da die Menge des adsorbierten Salzes mit dem Molekulargewicht der Fettsäure wächst, so wird beispielsweise capronsäures Calcium von Ätzkalk so weitgehend adsorbiert, daß die Kalkteilchen so gut wie restlos umhüllt sind. In diesem Fall ist ein Aussaturieren des Kalkes durch Kohlensäure praktisch unmöglich.

Zusammenfassung.

Der vorliegende Bericht über die moderne Saftreinigung zeigt, daß es bei der Herstellung von Zucker aus der Rübe darauf ankommt, alle Bedingungen genauest einzuhalten, und daß kleinste Abweichungen, die man früher nicht für beachtenswert hielt, sich sehr nachteilig auf die gesamte Zuckertechnik auswirken können. Die Ver-

⁶⁾ Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **79**, 39 [1929].

⁷⁾ ebenda **77**, 801 [1927].

⁸⁾ Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **79**, 651 [1929].

⁹⁾ Z. Zuckerind. czechoslov. Republ. **56**, 385 [1931/32]; **57**, 445 1932/33].

besserungen, die vom Institut für Zucker-Industrie, Berlin, ausgearbeitet sind, betreffen einerseits die genaue Einhaltung der Endpunkte bei der Vorseidung in ihren verschiedenen Abarten, den großen Einfluß der Erwärmungsdauer der vorgeschiedenen Säfte, ferner die Einhaltung der optimalen Alkalität am Endpunkt der II. Saturation. Weiterhin wurde gezeigt, daß der CO-Gehalt der Saturationsgase möglichst niedrig gehalten werden muß. Eine

Reihe von Untersuchungsmethoden ermöglicht es dem Zuckertechniker, die günstigsten Bedingungen genauest einzuhalten und trotz Anwendung geringerer Mengen Ätzalkali Säfte und Zucker zu erzeugen, deren Qualität weit über der bisher erzielbaren steht. Die Anwendung dieser Bedingungen hatte zur Folge, daß Deutschland bezüglich der Güte seines erzeugten Rohzuckers heute eine führende Stelle einnimmt. [A. 55.]

ZUSCHRIFTEN

Die Entstehung der Asymmetrie.

In dem unter obiger Überschrift erschienenen¹⁾ sehr lesenswerten Aufsatz sind im Einverständnis mit seinem Verfasser F. Rost aus S. 75 die irrigen Zeilen 24—27 der linken Spalte (von „Sie konnten“ bis „worden waren“) zu streichen. Bisher

¹⁾ Diese Ztschr. 48, 73 [1935].

ist es uns nämlich mit dem Faserkatalysator nur bei der Synthese des Mandelsäurenitrils gelungen, optische Asymmetrie zu erzeugen, aber noch nicht bei der ebenfalls von dieser Faser katalysierten CO₂-Abspaltung aus Ketocarbonsäuren. Wir selbst haben auch bisher nichts anderes behauptet und möchten in dieser oder anderer Beziehung keine mißverständliche Überschätzung unseres Enzymmodells bestehen lassen. Die enzymähnlichen Eigenschaften der Faser scheinen uns aber einer weiteren Bearbeitung durchaus wert.

G. Bredig und F. Gerstner. Karlsruhe.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Gesellschaft für Mineralölforschung und Brennkrafttechnische Gesellschaft.

Berlin, 7. Mai 1935.

Vorsitzender: Prof. Dr. L. Ubbelohde.

In Vertretung von Herrn Prof. Dr. Bentz sprach der bei der Preußischen Geologischen Landesanstalt tätige Geologe Dr. L. Riedel, Hannover, über: „*Neue Gesichtspunkte für die Erdölhoffigkeit Nordhannovers und Schleswig-Holsteins.*“

Bekanntlich besitzt Deutschland 4 Erdölprovenienzen: Das deutsche Alpenvorland, das Oberrheintal, die thüringischen und die norddeutschen Erdölgebiete.

Die norddeutsche Erdölprovenienz ist durch eine unterirdische Gebirgsstörung, die sogenannte *Pompeckische Schwelle*, in einen westlichen und einen östlichen Teil getrennt. Diese Schwelle ist eine heute abgesunkene, aber in früheren Zeiten vorhanden gewesene, aus dem Meer hervorragende Erhebung. Im Gebiete dieser Schwelle, auf der auch Berlin liegt, kann mit Erdölvorkommen kaum gerechnet werden. Die Geophysiker arbeiten zurzeit im Rahmen der Reichsaufnahme daran, die Begrenzung dieser Schwelle festzustellen und ferner die genauen Grenzen der Salzstoffe im übrigen Norddeutschland aufzufinden. Das Erdöl ist dort meist an Salzstätten gebunden. Sehr interessant ist das Ergebnis der auf dem großen Fallstein fündig gewordenen Reichsbohrung 45, die im Zechstein auf Erdöl gestoßen ist. Neuerdings werden auch weitere Feststellungen über die Ausdehnung der in Schleswig-Holstein vorkommenden Ölkreide getroffen. Es ist beabsichtigt, in diesem Gebiet eine Gewinnung durch Erdölbergbau nach einem besonderen Verfahren durchzuführen.

Dr.-Ing. Joswich: „*Ein neuer Weg zur Messung der Schmierfähigkeit von Schmierölen.*“

Nach einem kurzen Hinweis auf die Bedeutung der Schmierfähigkeit von Ölen, insbesondere in grenzgeschmierten Lagern, bespricht Votr. die bisher zu ihrer Messung angewandten Methoden. Diese beruhen hauptsächlich darauf, daß die Reibung zwischen zwei gegeneinander bewegten und mit dem zu untersuchenden Öl geschmierten Flächen gemessen wird. Dabei macht sich aber außer der Schlüpfrigkeit noch die Zähigkeit des Öles, die Gestalt und Oberflächenbeschaffenheit der Gleitflächen und die Gleitgeschwindigkeit bemerkbar. Die zwischen den einzelnen Einflüssen herrschenden Gesetzmäßigkeiten sind noch nicht bekannt. Daher ist es bisher auch noch nicht gelungen, eindeutige Werte für die Schlüpfrigkeit der Öle zu erhalten. Ausgehend von der Adsorption des Öles an den Gleitflächen entwickelte Votr. dann den Gedankengang des von Prof. Ubbelohde und von ihm selbst ausgearbeiteten neuen Meßverfahrens. Danach bildet das Öl elastische, aber form- und druckbeständige Schichten an den Gleitflächen. Durch diese werden die Bearbeitungsunebenheiten eingehüllt und können infolge der dadurch eingetretenen Abflachung und Abrundung ohne metallische Berührung übereinander hinweggleiten. Verschleiß und Reibung werden naturgemäß desto kleiner, je

dicker und druckbeständiger die adsorbierten Ölschichten sind. Die Dicke derselben ist außerordentlich klein (Bruchteile von μ) und abhängig von dem auf ihnen lastenden äußeren Druck. Bei demselben Druck gibt aber auch jedes Öl und auch jedes Lagermetall eine andere Schichtdicke. Die Schmierfähigkeit bzw. Schlüpfrigkeit eines Öles kann demnach gekennzeichnet werden durch die Druckbeständigkeit oder „Tragkraft“ der von ihm gebildeten Adsorptionsschicht. Es ergeben sich dann Kennzahlen sowohl für die Öle als auch für die Lagermetalle, auf Grund deren die Auswertung von Reibungsmessungen möglich wird. Die Apparatur zur Messung der Schichten wurde zusammen mit der Firma C. Zeiß, Jena, entwickelt. Das Öl wird zwischen zwei optisch eben polierten Platten (Oberflächenrauigkeit kleiner als 0,01 μ) gepreßt. Die Dicke beider Platten zusammen wird einmal mit, das andere Mal ohne Öl gemessen. Der Unterschied ist die Schichtdicke des Öles. Die Dickenmessungen erfolgen mit Interferenzerscheinungen. Mängel der bisherigen Anordnungen sind 1. Meßfehler bis zu 30 % und 2. die Unmöglichkeit, Drucke über 3 at zu wirken zu lassen. Eine im Bau befindliche neue Anordnung soll diese Mängel beheben. Trotz der Ungenauigkeit der Messungen und den im Vergleich zur im Lager erforderlichen Beanspruchung außerordentlich geringen Meßdrücken konnten bereits charakteristische Eigenschaften verschiedener Ölartern beobachtet werden. Am druckbeständigsten erwiesen sich die von Pflanzenölen gebildeten Schichten. Danach kommen Mineralschmieröle und zuletzt schließlich Benzolkohlenwasserstoffe. Die Schlüpfrigkeiten dieser Stoffe stehen bekanntlich in derselben Reihenfolge zueinander. Auch der Einfluß der adsorbierenden Oberfläche (d. h. des Lagermetalls) machte sich deutlich bemerkbar. Dasselbe Öl bildete zwischen Glasplatten viel druckbeständigere Schichten als zwischen Stahlplatten. Hiermit im Einklang stehen günstige Betriebserfahrungen, die bereits von anderer Seite mit Glaslagern gemacht wurden. Votr. glaubt, daß die „Tragfähigkeit“ der Öle (zusammen mit der entsprechenden Kennzahl für das Lagermetall) die Grundlage für eine rechnerische Behandlung der Grenzschmierung sein kann.

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Gesellschaft für Braunkohlen- und Mineralölforschung

an der Technischen Hochschule Berlin.

Hauptversammlung am 28. Juni 1935, 15.30 Uhr im alten physikalischen Hörsaal der Technischen Hochschule Charlottenburg.

Aus dem Tagesprogramm:

Prof. Dr. Potonié: „*Die praktische Bedeutung der Mikropaläontologie für die Horizontierung von Kohlenflözen und bei Erdölbohrungen*“ (mit Lichtbildern). — Bergrat Hoffmann: „*Deutsche Braunkohlenvorratsermittlung*“. — Direktor Ries: „*Neuere Gesichtspunkte für den Bau von Abraumförderbrücken*“ (mit Lichtbildern). — Prof. Dr. Kirst: „*Indicator zur Anzeige von Schwel- und Brandgasen in den Apparaturen der Braun-*