40274-i



НСГБ НААН

227

B45

1932:38

Die Fabrikation

von

Stärkezucker,

2. Expl.

Dextrin, Maltosepräparaten,

Zuckercouleur und Invertzucker.

ЦИНС
№ 935u
ОТД

Ein Handbuch

für

Stärke-, Stärkezucker- und Invertzucker-Fabrikanten.

1927

Von

Dr. Wilhelm Bersch.

ИНСТБ НААН
Инв. № 40274-1

Mit 58 Abbildungen.



Институт сахарной промышленности Библиотека

Institut für Zucker-Industrie Bibliothek Berlin

НТСЦР НААН

Wien. Pest. Leipzig.
A. Hartleben's Verlag.
1901.

(Alle Rechte vorbehalten.)

Druck von Friedrich Jasper in Wien.

НСГБ НААН

Vorwort.

Soll sich die Industrie der Stärkefabrikate nicht nur die alten Absatzgebiete erhalten, sondern sie auch vergrößern und neue Consumentenkreise heranziehen, so muß sie nicht nur bestrebt sein, billig zu arbeiten, sondern sie muß auch ein gleichmäßiges Product von der besten möglichen Beschaffenheit erzeugen. Beiden Forderungen kann nur durch sorgfältige Arbeitsweise in nicht zu kleinen Betrieben und unter Beachtung aller wirklichen Fortschritte der Theorie und der Praxis entsprochen werden.

Gerade die letzten Jahre haben manchen beachtenswerthen Vorschlag zur Hebung dieser Industrien gebracht. Doch sind nicht nur die Apparate und die Arbeitsweisen verbessert worden, sondern es wurde auch die chemische Seite der Fabrikation eingehend studirt. Leider fanden alle diese Fortschritte wenig Beachtung, da sie nicht zur Kenntniß der Interessenten gelangten, oder von ihnen nicht entsprechend gewürdigt wurden. Diese Thatsache sowohl, wie die beklagenswerthe Wahrnehmung, daß viele Producenten von Stärkefabrikaten ihr Gewerbe ganz empirisch betreiben und nicht einmal die grundlegenden allgemeinen Vorkenntnisse beherrschen, endlich der Umstand, daß wohl mehrere ausgezeichnete Fachwerke über die Stärke-Fabrikation, jedoch kein einziges, dem gegenwärtigen Stande der Theorie und Praxis

der Stärkefabrikate entsprechendes Werk existirt, veranlaßten mich, eine einheitliche, auch mit den unumgänglich nothwendigen theoretischen Erörterungen versehene Darstellung dieser wichtigen Industrie zu versuchen.

Es war mein Bestreben, den Chemismus der Vorgänge, die sich bei der Umwandlung der Stärke in Stärkezucker, Dextrin, Malzzucker und Zuckercouleur abspielen, so anschaulich als möglich zu erörtern, da sie die Grundlage dieser Industrien bilden. Dann trachtete ich, alle jene Maßnahmen eingehend darzustellen, die zur Gewinnung reiner Producte erforderlich sind. Ich habe mich nicht darauf beschränkt, sie aufzuzählen, sondern ich war vor Allem bemüht, diese Verfahren kritisch zu besprechen und ihre Anwendbarkeit, sowie die Vorzüge und Nachtheile, die sie bieten, hervorzuheben. Endlich wird der Leser auch manchen, aus eigenen Beobachtungen hervorgegangenen Vorschlag finden.

Die Fabrikation von Invertzuckersirupen, eine Industrie, die von Jahr zu Jahr an Ausdehnung gewinnt, habe ich unter den gleichen Gesichtspunkten erörtert. Ich glaube damit den Bedürfnissen der Industriellen umsomehr entgegengekommen zu sein, als meines Wissens eine zusammenfassende Darstellung der hier in Betracht kommenden Verfahren und Beobachtungen praktischer und theoretischer Natur noch von keiner Seite versucht wurde.

Der letzte Abschnitt ist der Besprechung der Untersuchungsmethoden gewidmet, die in der Industrie der Stärkefabrikate und bei der Fabrikation des Invertzuckers in Frage kommen. Auch hier habe ich vor Allem auf die Bedürfnisse des Praktikers Rücksicht genommen, und nur solche Methoden ausführlich beschrieben, die rasch auszuführen sind und genügend genaue Resultate geben.

Im Anhange sind endlich alle in der Praxis der Industrie der Stärkefabrikate und der Invertzucker-Fabrikation unentbehrlichen Hilfstabellen vereint.

Ich übergebe dieses Buch mit dem Wunsche der Oeffentlichkeit, es möge zur Hebung und Ausgestaltung der besprochenen Industrien beitragen und dem Praktiker die heute unumgänglich nöthige Bekanntschaft mit der theoretischen Grundlage, ohne welche eine erfolgreiche Durchführung und Weiterentwickelung undenkbar ist, sowie mit den neuesten Verfahren, Vorrichtungen und Apparaten vermitteln.

Endlich ist es mir eine angenehme Pflicht, allen Herren Industriellen und Fachmännern, die mich mit ihrem Rathe unterstützten und mir ihr Entgegenkommen durch Ueberlassung von Zeichnungen und Beschreibungen bewiesen, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Dr. Wilhelm Bersch.

НСТБ ГААП

Inhalts-Verzeichniß.

Seite

Einleitung 1

Die Eigenschaften der Kohlenhydrate 2
Monosaccharide 11
Disaccharide 14
Trisaccharide 16
Polysaccharide 18

I. Die Fabrikation des Stärkezuckers und des Stärkezuckersirups 23

1. Die Eigenschaften der Stärke 28
2. Die Reinigung der Stärke nach besonderen Verfahren . . 49
3. Die Gesetze der Umwandlung der Stärke in Zucker . . . 66
4. Die Gewinnung des festen Stärkezuckers 84
   a) Die Herstellung des Dünnsaftes 84
   b) Das Abstumpfen der Säure 98
   c) Die Filtration 106
   d) Das Eindampfen und Reinigen des Saftes 117
   e) Das Verkochen des Dicksaftes 161
   f) Die Behandlung der Füllmasse 167
5. Die Darstellung des Stärkezuckersirups 200
6. Die Gewinnung des Stärkezuckers und Stärkezuckersirups aus den Rohmaterialien mit Umgehung der Absonderung der Stärke 219

II. Die Fabrikation des Dextrins und der löslichen Stärke 229

HSTB HAAH

Seite

1. Die Gewinnung des Dextrins durch Rösten der Stärke . 234
2. Die Gewinnung des Dextrins unter Mitwirkung von Säuren 243
3. Die Darstellung der »löslichen Stärke« 259

III. Die Darstellung der Maltose und der Malzzuckersirupe 266

IV. Die Darstellung der Zuckercouleur 283

V. Die Fabrikation des Invertzuckersirups 292

1. Die Wirkung der Säuren auf die Saccharose 298
2. Die Durchführung der Inversion 305
3. Die Gewinnung invertzuckerhaltiger Sirupe aus Zuckerrüben 326

VI. Die Ausführung der chemischen Controle in der Stärkezucker-, Dextrin- und Invertzuckerindustrie 333

1. Die Untersuchung der Stärke 337
2. Die Untersuchung des Stärkezuckers und -Sirupes . . . 354
3. Die Untersuchung des Dextrins 361
4. Die Untersuchung der Maltose und der Maltosesirupe . . 362
5. Die Untersuchung des Rohrzuckers und der Invertzuckersirupe 364

a) Bestimmung der Saccharose 364

b) Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrzucker in Invertzuckersirupen 375

Anhang. Hilfstabellen 381

Sach-Register 397

HICTP HAAH

Einleitung.

Um heute ein Gewerbe mit Erfolg und Nutzen zu betreiben, genügt es nicht mehr, wie dereinst, nach gewissen feststehenden Recepten und Vorschriften zu arbeiten. Will der Industrielle der Concurrenz gewachsen sein, will er sich alle Vortheile, die ihm der Augenblick und die nimmer ruhende Forschung bringt, zu Nutze machen, so muß er das Wesen seines Betriebes gründlich kennen. Dazu gehört aber nicht nur die Fähigkeit, die Rohmaterialien richtig zu beurtheilen, sondern es darf für ihn auch in dem gesammten Gange seiner Fabrikation kein dunkler Punkt, keine Stelle, über die er sich nicht vollständig Rechenschaft zu geben vermag, verbleiben. Mit jeder Einzelheit muß er vertraut sein, er darf keinen Handgriff in seinem Betriebe unternehmen lassen, ohne zu wissen, weshalb es so und nicht anders gemacht wird.

Das Gesagte gilt für alle Gewerbe, ihm wird leichter bei rein mechanischen Betrieben, schwerer bei solchen entsprochen werden können, die auf chemischer Grundlage beruhen. Gerade solche chemische Industrien bedürfen als Leiter eines Mannes, der über chemische Kenntnisse verfügt, und der mit den Processen, die sich Tag für Tag unter seiner Leitung abspielen, vertraut ist. Nur wenn er sie genau in allen ihren Einzelheiten und in ihrem Verlaufe kennt, nur wenn ihm die Bedingungen geläufig sind, unter denen sie sich in erwünschter Weise abwickeln, wird er im Stande sein, sie stets in der richtigen Bahn zu leiten. Und kommt einmal eine Betriebsstörung vor, wie sie ja in keinem einzigen

chemischen Gewerbe vollständig ausgeschlossen ist, so wird es ihm dann, wenn er gewissermaßen das A B C seiner Branche kennt, nicht schwer fallen, die Ursache zu erkennen, den Fehler zu beheben, und den Betrieb wieder in die normalen Bahnen zu lenken.

Auch die Fabrikation des Traubenzuckers, des Dextrins und des Invertzuckers gehört zu den chemischen Gewerben. Es findet daher das Gesagte auf sie ebenso sinngemäße Anwendung, wie auf die Fabrikation des Alkohols, der Sprengstoffe oder der Theerfarbstoffe: grundlegendes chemisches Wissen ist unbedingt nöthig, um einem solchen Betriebe mit Erfolg vorzustehen, und unter Aufwendung der geringsten Kosten die größte Ausbeute zu erzielen.

Da nun dieses Buch unter besonderer Berücksichtigung der Bedürfnisse des Praktikers geschrieben ist, müssen wir, um all die zahlreichen Processe und Vorgänge richtig zu verstehen, von denen später die Rede sein wird, uns zunächst mit den chemischen Eigenschaften der Rohmaterialien und dem chemischen Verhalten derselben vertraut machen. Im Besitze dieser Kenntnisse wird es dann umso leichter sein, den Gang der Fabrikation selbst zu besprechen.

Die Eigenschaften der Kohlenhydrate.

In der Natur ist eine Körpergruppe weit verbreitet, die nur aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht, und die Wasserstoff und Sauerstoff in dem gleichen Verhältnisse enthält, wie diese beiden Elemente im Wasser vorhanden sind. Man kann sie daher auch empirisch als Kohlenstoff in Verbindung mit Wasser auffassen, und davon ist der Name Kohlenhydrate (Hydor heißt im Griechischen Wasser) abgeleitet. Besonders im Pflanzenreiche sind die Kohlenhydrate sehr verbreitet, zu ihnen gehören die Zuckerarten, wie Rohrzucker, Traubenzucker, dann die Stärke, die das Ausgangsmateriale zur technischen Gewinnung des Stärkezuckers (Traubenzucker oder Dextrose) liefert, und end-

lich die Cellulose, die wir als das eigentliche Baumaterial der Pflanzen ansehen müssen.

Betrachten wir in ihren Eigenschaften so abweichende Körper, wie es etwa der Rohrzucker, die Stärke und die Cellulose, der Hauptbestandtheil des Holzes, sind, und vergegenwärtigen wir uns, daß diese drei Körper doch nur aus den gleichen Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, so werden wir schon durch bloße Ueberlegung zu der Annahme gedrängt, daß doch Verschiedenheiten im Baue dieser Körper obwalten müssen, welche die abweichenden Eigenschaften bedingen. Noch größere Unterschiede einerseits, anderseits wieder auffallende Aehnlichkeiten finden wir aber, wenn wir auch die rein chemischen Eigenschaften dieser drei Körper ins Auge fassen. So ist der Rohrzucker leicht in Wasser löslich und schmeckt süß, die Stärke ist geschmacklos und unlöslich. Behandeln wir aber Stärke mit einer verdünnten Säure unter Erwärmen, so löst sie sich, und wir können aus der Lösung nun einen ebenfalls löslichen und süß schmeckenden Körper abscheiden, den Stärkezucker. Diese Unterschiede und Aehnlichkeiten, überhaupt das Verhalten der Kohlenhydrate werden uns leicht verständlich sein, wenn wir uns mit ihnen als chemische Individuen näher befassen.

Die Chemie lehrt uns, daß alle Verbindungen aus gewissen, nicht mehr in einfachere Körper zu zerlegenden Baumaterialien, den Elementen bestehen. Das Wasser besteht aus den Elementen Wasserstoff und Sauerstoff, die Kohlensäure aus Kohlenstoff und Sauerstoff, die Stärke aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff u. s. f. In den Verbindungen sind die Elemente als kleinste, weder mechanisch noch chemisch weiter theilbare Körperchen vorhanden, die man Atome nennt, eine Gruppe untereinander chemisch verbundener Atome bezeichnet man als Molecül. Bringen wir beispielsweise zwei Atome Wasserstoff und ein Atom Sauerstoff zusammen, so verhalten sie sich indifferent, und wir können den Nachweis führen, daß in dem Gasgemenge einerseits Wasserstoff, anderseits Sauerstoff vorhanden ist. Ent-

zünden wir das Gasgemenge, so verbrennt es unter heftiger Explosion, die Verbrennung ist aber nichts anderes, als das Zeichen, daß eine chemische Vereinigung stattfand, das Product dieser Vereinigung ist Wasser, und zwar ein Molecül Wasser.

Greifen wir nun auf die Kohlenhydrate zurück, so können wir sagen, daß jedes Molecül derselben aus Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffatomen besteht. Damit haben wir zwar noch keine Aufklärung über ihre verschiedenen Eigenschaften erhalten, die Unterschiede werden uns aber schon erklärlicher sein, wenn wir erfahren, daß durchaus nicht in jedem Molecüle der Kohlenhydrate die gleiche Anzahl Atome vorhanden ist, sondern daß sich die Molecüle verschiedener Kohlenhydrate durch die darin enthaltene Anzahl der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffatome unterscheiden. Dasselbe Kohlenhydrat, wie beispielsweise der Rohrzucker, enthält jedoch stets auch die gleiche Anzahl Atome im Molecüle, mit anderen Worten: seine Molecüle besitzen immer die gleiche Zusammensetzung, einerlei ob der Rohrzucker aus javanischem Zuckerrohre oder aus böhmischer Zuckerrübe erzeugt wurde.

Die Lehre von den Atomen und Molecülen bildet die Grundlage der heute geltenden chemischen Anschauungen. Wir müssen uns daher mit diesen Begriffen innig vertraut machen, es sei deshalb gestattet, zum besseren Verständnisse noch ein Beispiel anzuführen.

Nehmen wir je eine Bohne, Linse und Erbse und identificiren wir sie mit je einem Atome Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Legen wir sie zusammen, so erhalten wir ein Molecül eines Kohlenhydrates. Nun haben wir es aber ganz in unserem Belieben, zwei Bohnen, vier Linsen und zwei Erbsen, sechs Bohnen, zwölf Linsen und sechs Erbsen u. s. f. zusammenzulegen, und wenn wir Jemanden diese unsere »Molecüle« zeigen, so wird er unmöglich behaupten können, daß eine Bohne, eine Linse und eine Erbse zusammen das Gleiche sind, wie deren sechs, zwölf und sechs. Und kochen wir unsere »Molecüle« zu einem Brei, versinn-

bildlichen wir dadurch die chemische Vereinigung, so werden wir Breie von verschiedenem Geschmack und Aussehen erhalten, je nach dem Verhältnisse, in dem wir Bohnen, Linsen und Erbsen gemengt haben.

Dieser Vergleich zeigt uns also — wenn auch in etwas derber Form — daß wir nicht nur die qualitative Seite der Molecüle, nicht nur die Elemente berücksichtigen dürfen, die sich an ihrem Aufbaue betheiligen, sondern daß wir auch die Mengenverhältnisse, in denen die einzelnen Elemente vorhanden sind, in Rücksicht ziehen müssen. Und diese verschiedenen Mengenverhältnisse sind es, durch die wir zum Theile schon die verschiedenen Eigenschaften qualitativ gleich zusammengesetzter Molecüle erklären können.

Um nun solche Mengenverhältnisse leicht und einfach auszudrücken und in einer leicht verständlichen Form niederzuschreiben, bedient sich der Chemiker einer eigenen Zeichensprache. Er benützt dazu die Anfangsbuchstaben der Namen der Elemente, und bezeichnet mit C den Kohlenstoff, vom lateinischen »Carbo«, die Kohle, mit H den Wasserstoff, der auch »Hydrogenium« genannt wird, und mit O den Sauerstoff, von dessen Benennung »Oxygenium« abgeleitet.

Der Ausdruck

CHO

sagt uns daher, daß wir eine Verbindung bezeichnen wollen, die aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht. Solcher Verbindungen giebt es sehr viele, alle Kohlenhydrate enthalten nur diese Elemente, jedoch auch die Essigsäure, der Alkohol, das Glycerin, die Fette und viele andere Verbindungen könnten durch das gleiche Symbol ausgedrückt werden, wenn wir nur ihre qualitative Zusammensetzung ins Auge fassen. Damit wäre uns aber, wie wir aus dem früher Gesagten wissen, nur recht wenig gedient, denn beim Anblicke dieses Symboles wüßte Niemand, welche Verbindung eigentlich gemeint ist.

Der Chemie ist es jedoch gelungen, nicht nur die Elemente, die sich an dem Aufbau einer Verbindung betheiligen,

zu ermitteln, sondern auch die Anzahl der Atome mit einer jeden Zweifel ausschließenden Sicherheit festzustellen, die sich zu je einem Molecüle vereinigen. Man kann sich daher mit Hilfe der Symbole leicht ein Bild von der Beschaffenheit der Molecüle machen, wenn man den die einzelnen Elemente bezeichnenden Symbolen gleichzeitig eine Zahl beisetzt, durch welche die Anzahl der Atome, die von dem betreffenden Elemente im Molecüle enthalten sind, ausgedrückt wird. Einen solchen Ausdruck nennt man eine Formel, und die Formel

$$C_6H_{12}O_6$$

sagt uns nicht nur, daß wir einen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Körper vor uns haben, sondern auch, daß jedes Molecül desselben 6 Atome Kohlenstoff, 12 Atome Sauerstoff und 6 Atome Wasserstoff enthält. Die Formel des Wassers ist

$$H_2O$$

sie sagt uns, daß in einem Molecüle 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff vorhanden sind. Das Verhältniß zwischen den beiden Elementen ist also 2:1, auf 1 Atom Sauerstoff sind 2 Atome Wasserstoff vorhanden. Auch in den Kohlenhydraten sind stets doppelt so viel Atome Wasserstoff wie Sauerstoff zugegen, sie enthalten daher diese beiden Elemente in dem gleichen Verhältnisse (2:1), wie sie im Wasser enthalten sind, und daher ist, wie wir schon erwähnt haben, der Name »Kohlenhydrate« abgeleitet.

Aber auch diese Formeln versagen bald ihren Dienst. Wir kennen nämlich zahlreiche Verbindungen, denen die gleiche Formel zukommt, obwohl diese Verbindungen selbst untereinander die größten Unterschiede zeigen. Um nur ein Beispiel anzuführen, sei erwähnt, daß der Alkohol, der bei der Gährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten entsteht, die Formel

$$C_2H_6O$$

besitzt. Eine Verbindung mit genau der gleichen Zusammensetzung erhalten wir auch, wenn wir Methylalkohol (Holz-

geist) mit Schwefelsäure erhitzen. Diese Verbindung, der Methyläther, ist ein Gas, er unterscheidet sich dadurch schon von dem gleich zusammengesetzten Aethylalkohol. Auch viele Zuckerarten besitzen trotz ihrer verschiedenen Eigenschaften die gleiche Formel, so sind viele derselben (Dextrose, Lävulose, Galaktose) nach der Formel

$$C_6H_{12}O_6$$

zusammengesetzt. Eine Ursache für ihre verschiedenen Eigenschaften, die wir noch besprechen werden, trotz der gleichen Zusammensetzung, muß aber vorhanden sein, und es gelang auch, sie aufzufinden. Sie ist in der verschiedenen Lagerung der Atome im Molecüle zu sehen.

Ein Beispiel soll uns dies verdeutlichen. Wir nehmen je eine blaue, eine rothe und eine weiße Kugel, die blaue soll uns 1 Atom Kohlenstoff, die rothe 1 Atom Wasserstoff und die weiße 1 Atom Sauerstoff vorstellen. Wir können diese drei Kugeln in verschiedener Reihenfolge aneinanderreihen: blau-weiß-roth, roth-weiß-blau, weiß-blau-roth u. s. f. Noch bedeutend größer ist aber die Zahl der möglichen Combinationen, wenn wir nicht mit einer Kugel jeder Farbe, sondern mit mehreren, etwa 6 blauen, 12 rothen und 6 weißen Kugeln operiren. Ebenso verschieden wie diese Kugeln, können nun auch die Atome im Molecüle gelagert sein, und dadurch sind die Unterschiede zwischen Substanzen mit gleicher Zusammensetzung gegeben. Doch müssen wir daran festhalten, daß hier die Anzahl der möglichen Combinationen durch Verhältnisse, durch besondere Eigenschaften der Atome begrenzt sind, deren Erörterung uns zu weit führen würde.

Man hat diese, durch die Anordnung der Atome bedingten Verhältnisse auch in der Schreibweise der Formeln ausgedrückt. Zum Unterschiede von den besprochenen »empirischen« Formeln, nennt man solche, die uns auch die Anordnung der Atome erkennen lassen, »Constitutionsformeln«.

Alkohol und Methyläther besitzen die gleiche empirische Formel

$$C_2H_6O,$$

ihre Constitutionsformeln sind dagegen:

$CH_3\text{-}CH_2(OH)$ — Alkohol

$H_3C\text{-}O\text{-}CH_3$ — Methyläther.

Verbindungen, die, wie manche Zuckerarten, die empirische Formel

$$C_6H_{12}O_6$$

besitzen, können die Constitutionsformel haben:

CH_2OH	CH_2OH
$CHOH$	$CHOH$
$CHOH$	$CHOH$
CO	$CHOH$
$CHOH$	CO
CH_2OH	$CH_zOH.$

Betrachten wir diese beiden Formeln, und vergegenwärtigen wir uns, daß die Atome nach diesem Schema im Molecüle angeordnet sind, so müssen wir zugeben, daß wir es trotz der gleichen qualitativen Zusammensetzung doch mit zwei verschiedenen Körpern zu thun haben, die auch verschiedene Eigenschaften besitzen werden. Wir dürfen ferner nicht übersehen, daß in Wirklichkeit die Atome durchaus nicht nur in einer Ebene angeordnet sein werden, wie wir dies durch ein solches Schema, das sich auf der Ebene des Papieres ausbreitet, darstellen können, sondern daß naturgemäß jedes Molecül ein nach allen drei Dimensionen sich erstreckendes Gebilde sein muß. Diese Lagerung der Atome im Raume können wir allerdings durch solche Formeln nicht zum Ausdrucke bringen, wir können sie uns jedoch mit Hilfe von Modellen construiren, und wir sehen dann, daß Anord-

nungen möglich sind, die sich — bei vollständig gleicher Zusammenstellung — so verhalten, wie die rechte zur linken Hand, oder wie ein Körper zu seinem Spiegelbilde. Solche Verbindungen, deren wir verschiedene kennen, unterscheiden sich dann aber weniger durch ihr chemisches Verhalten, als vielmehr durch abweichende physikalische Eigenschaften, deren wichtigste in diesem Falle die Einwirkung auf den polarisirten Lichtstrahl, das Drehungsvermögen ist. Das Wesen dieses Verhaltens, das gleichzeitig ein Mittel bildet, um viele Zuckerarten mit Leichtigkeit auf optischem Wege quantitativ zu bestimmen, werden wir an einer späteren Stelle noch ausführlich zu erörtern haben. Hier sei nur bemerkt, daß man, je nach der Ablenkung, die sie dem polarisirten Lichtstrahle ertheilen, von rechtsdrehenden und linksdrehenden Verbindungen spricht, und die Ursache dieser Erscheinung haben wir nach dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft nur in der verschiedenen Lagerung der Atome im Raume zu sehen, denn die chemischen Eigenschaften gleich zusammengesetzter Verbindungen, wie etwa der rechtsdrehenden Dextrose und der linksdrehenden Lävulose, stimmen vollständig oder doch nahezu vollständig überein.

Diese Betrachtungen führen uns auf ein Gebiet, das eigentlich außerhalb des Rahmens unseres, speciell für die Zwecke des Praktikers, gedachten Buches liegt. Wir glaubten trotzdem, wenigstens andeutungsweise, darauf eingehen zu müssen, da eben unserer Meinung nach heute die Zeit des reinen Empirikers vorbei ist. Gerade der Praktiker soll im Großen und Ganzen über die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Verbindungen, die er verarbeitet und erzeugt, unterrichtet sein, und dies nicht nur aus ethischen, sondern gerade aus praktischen Gründen: denn nur der Praktiker wird heute mit sicherer Aussicht auf Erfolg arbeiten, der eben nicht nur das rein Handwerksmäßige seines Betriebes kennt, sondern auch bis zu einem gewissen Grade wenigstens mit der Theorie vertraut ist und sich über das Warum und Weshalb Auskunft zu geben vermag. Ist dies nicht der Fall, so wird er wohl im Stande sein, den Be-

trieb zu führen, solange dieser glatt geht und sich sozusagen von selbst abwickelt, er wird aber nur zu oft hilflos dastehen, wenn sich eine Störung ergiebt, deren Ursache nicht sofort in die Augen springt. Wir können deshalb den in der Praxis stehenden Herren nicht oft genug den Rath ertheilen, die Theorie nicht, wie es nur zu häufig geschieht, geradezu mit Verachtung über die Achsel anzusehen. Die Stunden, die sie dem Studium der theoretischen Seite ihres Gewerbes widmen, sind durchaus nicht verloren und vergeudet, sie werden im Gegentheile reiche, wenn vielleicht auch sauer erworbene Früchte tragen. Der Praktiker, der nur über geringe und lückenhafte Vorkenntnisse verfügt, darf, um sich diese Kenntnisse anzueignen, nur nicht glauben, sogleich nach der Lectüre weniger Seiten eines Fachwerkes das gesammte Gebiet zu beherrschen. Er muß sich vielmehr zwingen, von Vorne anzufangen und sich zunächst mit den Anfangsgründen eines der schönsten Zweige der Naturwissenschaften, mit der Chemie, vertraut machen. Diese Anfangsgründe zu vermitteln, ist jedoch auch nicht der Zweck dieses Buches, es sei vielmehr in dieser Richtung auf andere Werke, speciell auf die Lehrbücher der Chemie verwiesen.

Ehe wir auf unser eigentliches Thema eingehen, müssen wir uns zunächst mit der allgemeinen Eintheilung der Kohlenhydrate bekannt machen. Es hat dies einerseits den Zweck, das Gebiet, auf dem wir uns zu bewegen haben, zu übersehen, anderseits einen Ueberblick über die verschiedenen, zur großen Gruppe der Kohlenhydrate gehörenden Verbindungen zu geben und die verwandtschaftlichen Beziehungen dieser Körper untereinander darzulegen.

Wir haben schon darauf hingewiesen, daß die Kohlenhydrate aus den drei Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, und daß sie Wasserstoff und Sauerstoff in dem gleichen Verhältnisse enthalten, in dem diese beiden Elemente im Wasser vorhanden sind. Die am längsten bekannten und auch technisch wichtigsten Kohlenhydrate enthalten im Molecüle 6 Atome Kohlenstoff, und man nahm früher an, daß alle Kohlenhydrate 6 oder ein Vielfaches

von 6 Kohlenstoffatomen enthalten müssen. Man lernte später jedoch Verbindungen kennen, die unzweifelhaft zu den Kohlenhydraten gehören, aber 3, 4, 5—9 Kohlenstoffatome besitzen, ferner kennt man auch eine Verbindung, die Rhamnose, deren Zugehörigkeit zur Gruppe der Kohlenhydrate außer jeden Zweifel steht, die jedoch nach der Formel $C_6H_{12}O_5$ zusammengesetzt ist, und daher Wasserstoff und Sauerstoff nicht in dem gleichen Verhältnisse wie das Wasser enthält. Dadurch hat allerdings das erwähnte Kennzeichen der Kohlenhydrate, von dem ihr Name abgeleitet wurde, seine uneingeschränkte Giltigkeit verloren, und als einziges uneingeschränktes Kennzeichen der großen Gruppe dieser Verbindungen bleibt eigentlich nur ihr allgemeines chemisches Verhalten.

Man pflegt die Kohlenhydrate in folgende Gruppen einzutheilen:

Monosaccharide (Glykosen),
Disaccharide (Saccharosen),
Trisaccharide,
Polysaccharide,
Gummiarten.

Zu jeder dieser Hauptgruppe gehören zahlreiche Unterabtheilungen, in die wieder die einzelnen Verbindungen einzureihen sind. Die wichtigsten Repräsentanten derselben wollen wir nun — soweit ihre Eigenschaften nicht in diesem Buche ausführlich besprochen werden müssen — mit wenigen Worten charakterisiren.

Monosaccharide.

Hierher gehört der Glykolaldehyd $C_2H_4O_2$, der als das unterste Glied der Zuckerarten angesehen werden muß. Es gelang bisher noch nicht, diese Verbindung in vollkommen reinem Zustande darzustellen, außerdem besitzt sie heute ausschließlich nur theoretisches Interesse. Das Molecül enthält nur 2 Kohlenstoffatome, man nennt diese Gruppe daher auch die der Biosen.

Andere Kohlenhydrate enthalten drei und vier Atome Kohlenstoff, man nennt die Gruppen, in die sie gehören Triosen und Tetrosen. Eine Triose ist die aus Glycerin darstellbare Glycerose, eine Tetrose die aus dem in der Natur häufig vorkommenden Erythrit, einem in manchen Algen und Flechten vorkommenden Körper, darstellbare Erythrose $C_4H_8O_4$.

Jene Kohlenhydrate, die 5 Atome im Molecül enthalten, werden Pentosen genannt. Repräsentanten dieser Gruppe sind die Arabinose und die durch Kochen von Holzgummi mit verdünnter Schwefelsäure darstellbare Xylose oder Holzzucker, beide Zuckerarten besitzen die empirische Formel $C_5H_{10}O_5$.

Die bisher besprochenen Kohlenhydrate besitzen ausschließlich nur theoretisches Interesse. Technisch von größter Bedeutung sind dagegen einzelne Angehörige jener Gruppe von Kohlenhydraten, die 6 Kohlenstoffatome im Molecüle enthalten, und insgesammt als Hexosen bezeichnet werden. Die allgemeine Formel dieser Verbindungen ist $C_6H_{12}O_6$, hierher gehört die Glykose oder Dextrose, bekannter unter dem Namen Traubenzucker, der sowohl in der Natur fertig vorkommt, als auch aus Stärke hergestellt werden kann. Mit dieser Zuckerart, mit den Eigenschaften und der Gewinnung des Stärkezuckers werden wir uns eingehend zu beschäftigen haben.

Eine andere Hexose ist die Galaktose, die durch Spaltung des zur Gruppe der Disaccharide gehörenden Milchzuckers $C_{12}H_{22}O_{11}$ erhalten werden kann. Diese Spaltung wird durch Kochen von Milchzucker mit verdünnter Schwefelsäure bewirkt, wobei gleichzeitig ein Molecül Wasser aufgenommen wird:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6$$

Milchzucker Wasser Galaktose (2 Molecüle).

Ebenfalls zu den Hexosen gehört die Fruktose oder Lävulose, auch Fruchtzucker genannt. Sie ist in allen süßen Früchten enthalten, doch wohl nie in reinem Zustande,

sondern stets in Begleitung einer gleichen Menge Dextrose. Im Gemenge mit dieser wird sie auch durch Kochen von Rohrzucker mit verdünnten Säuren erhalten, dieses Gemenge beider Zuckerarten, mit dessen fabriksmäßiger Darstellung wir uns ebenfalls noch zu beschäftigen haben werden, führt den Namen »Invertzucker«. Die Dextrose dreht die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nach rechts, die Lävulose nach links, von diesen Eigenschaften sind die Namen der beiden Zuckerarten abgeleitet. Die Dextrose dreht jedoch schwächer nach rechts als die Lävulose nach links, ein Gemenge gleicher Theile beider Zuckerarten wird daher nicht, wie es bei einem gleich starken Drehungsvermögen der Fall sein müßte, optisch inactiv sein, d. h. den polarisirten Lichtstrahl ohne Ablenkung passiren lassen, sondern ebenfalls linksdrehend sein, wenn auch schwächer als reine Lävulose. Ein solches linksdrehendes Gemenge wird bei der Spaltung des Rohrzuckers durch Erwärmen mit verdünnten Säuren erhalten. Der Rohrzucker ist rechtsdrehend, und da nach der Behandlung mit Säuren ein linksdrehender Zucker resultirt, das Drehungsvermögen somit umgekehrt oder »invertirt« ist, nannte man die Erscheinung selbst »Inversion«, das entstehende Gemenge gleicher Theile Lävulose und Dextrose »Invertzucker«.

Die drei, nun in aller Kürze besprochenen Zuckerarten: Dextrose, Galaktose und Lävulose illustriren in der schönsten Weise das früher Gesagte über den Einfluß der Lagerung der Atome im Raume auf die physikalischen Eigenschaften. Alle drei sind gleichmäßig nach dem Schema $C_6H_{12}O_6$ zusammengesetzt, Dextrose und Galaktose sind rechtsdrehend, und zwar zeigen beide Zuckerarten ein verschieden starkes Drehungsvermögen, die Lävulose dagegen ist, obwohl sie gleichzeitig mit der Dextrose aus Rohrzucker erhalten werden kann, linksdrehend. E. Fischer, der bekannte Forscher auf dem Gebiete der Chemie der Zuckerarten, dem es auch gelungen ist, zahlreiche Zuckerarten, darunter Dextrose und Lävulose auf synthetischem Wege, d. h. künstlich direct aus den Elementen und mit Umgehung der Verwendung an-

derer, aus dem Pflanzenreiche stammender Körper wie etwa der Stärke zur Darstellung der Dextrose, darzustellen, veranschaulicht die Configuration der besprochenen drei Kohlenhydrate durch folgende Bilder:

COH	COH	CH_2OH
HCOH	HCOH	CO
HOCH	HOCH	HOCH
HCOH	HOCH	HCOH
HCOH	HCOH	HCOH
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
Traubenzucker	Galaktose	Fruchtzucker.

Zu den Monosacchariden gehören auch noch Zuckerarten mit 7, 8 und 9 Kohlenstoffatomen, die Heptosen, Oktosen und Nonosen. Da keine dieser Gruppen derzeit praktisches Interesse besitzt, können wir uns wohl darauf beschränken, den Leser mit ihrer Existenz bekannt gemacht zu haben.

Disaccharide.

Diese Gruppe der Kohlenhydrate können wir uns aus den Monosacchariden hervorgegangen denken, indem sich je 2 Molecüle derselben unter gleichzeitigem Austritte eines Molecüles Wasser zu einem neuen Molecül mit der doppelten Anzahl von Kohlenstoffatomen vereinigten. Treten beispielsweise 2 Molecüle Arabinose in dieser Weise zusammen, so entsteht eine Zuckerart mit 10 Kohlenstoffatomen, die Di-Arabinose oder das Arabinon:

$$2C_5H_{10}O_5 = C_{10}H_{18}O_9 + H_2O$$

Arabinose Di-Arabinose Wasser.

Wird die Di-Arabinose mit verdünnten Säuren erwärmt, so zerfällt sie unter Aufnahme eines Molecüles Wasser quantitativ in Arabinose, und es verläuft die durch

die obenstehende Gleichung dargestellte Reaction in der umgekehrten Reihenfolge:

$$C_{10}H_{18}O_9 + H_2O = 2\,C_5H_{10}O_5$$

Di-Arabinose Wasser Arabinose (2 Molecüle).

Um Mißverständnissen vorzubeugen, sei schon an dieser Stelle erwähnt, daß bei allen diesen und ähnlichen Reactionen, die man auch als »Hydrolyse« bezeichnet, die Säure nur durch ihre Gegenwart die Spaltung bewirkt, ohne selbst in den Gang der Reaction activ einzugreifen. In Folge dessen bleibt auch die Menge der angewandten Säure und diese selbst unverändert, und theoretisch wäre man im Stande, mit einer gegebenen, minimalen Säuremenge unendliche Mengen Zucker zu spalten. Das oder die Spaltungsproducte sind stets die gleichen, ob man wenig oder viel Säure anwendet, doch ist im zweiten Falle die Geschwindigkeit, mit der die Spaltung verläuft, ungleich größer wie im ersten.

Die wichtigste aller Zuckerarten, der Rohrzucker oder die Saccharose gehört ebenfalls zu den Disacchariden. Er besitzt die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ und wir können uns ihn durch Zusammentritt von 2 Molecülen Dextrose ($C_6H_{12}O_6$) unter gleichzeitigem Austritte eines Molecüls Wasser entstanden denken. Rohrzucker kommt in manchen Pflanzen, so im Zuckerrohre, in der Zuckerrübe, der Zuckerhirse und im Safte des Zuckerahorns fertig gebildet vor und wird aus den beiden an erster Stelle genannten Pflanzen fabriksmäßig gewonnen. Er ist heute nicht nur ein unentbehrliches Genußmittel, sondern man hat auch seinen hohen Werth für die Ernährung erkannt, so daß er heute mit vollem Rechte zu den Nahrungsmitteln gezählt wird. Außerdem ist er auch das Ausgangsmateriale zur Herstellung des Invertzuckers, dessen Wesen, Entstehung und Eigenschaften wir schon in Kürze besprochen haben. Wir werden übrigens noch Gelegenheit finden, uns mit dem Rohrzucker und dem Invertzucker genannten Gemenge gleicher Theile Dextrose

und Lävulose gelegentlich der Besprechung der Fabrikation des Invertzuckers eingehend zu befassen.

Hier wollen wir nur noch bemerken, daß Rohrzucker selbst nicht gährungfähig ist, d. h. Hefe vermag ihn nicht unter Bildung von Alkohol und Kohlensäure zu zerlegen. Dagegen vergährt das Spaltungsproduct des Rohrzuckers, der Invertzucker sehr leicht und auch Rohrzuckerlösungen gehen sehr rasch in Gährung über. Doch findet hier vorher stets eine Ueberführung des Rohrzuckers in Invertzucker statt, die ein in der Hefe vorhandenes, chemisches Ferment, das Invertin, besorgt.

Die in der Milch der Säugethiere vorkommende Zuckerart, der Milchzucker oder die Laktose (nicht zu verwechseln mit der Galaktose, die zu den Hexosen gehört und das Spaltungsproduct der Laktose ist) besitzt die Formel $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, d. h. er enthält 1 Molecül Wasser, das durch Erhitzen entfernt werden kann, dabei geht der Milchzucker aber gleichzeitig in eine andere Verbindung, in Lactocaramel über. Milchzucker schmeckt weniger süß wie Rohrzucker, und wird fabriksmäßig aus der Molke gewonnen.

Läßt man Gerste keimen, so entwickelt sich ein Körper, die sogenannte Diastase, die die Eigenschaft besitzt, Stärke in Zucker umzuwandeln. Die bei dieser Einwirkung der Diastase auf Stärke entstehende Zuckerart besitzt die gleiche Zusammensetzung wie der Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$, sie ist mit ihm jedoch keineswegs identisch, sondern in ihren Eigenschaften dem Stärkezucker weit ähnlicher, mit dem sie auch lange als gleichartig angesehen wurde. Später erkannte man dann, daß eine neue, wohl charakterisirte Zuckerart vorliegt, der man den Namen Maltose gab. Wird sie mit heißen, verdünnten Mineralsäuren anhaltend erwärmt, so wird sie invertirt, und zwar geht sie glatt in Dextrose über. Neben der Maltose entsteht gleichzeitig in vielen Fällen eine Zuckerart von der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ die ebenfalls rechtsdrehend ist, und ein der Maltose sehr ähnliches Verhalten zeigt. Man hat sie Isomaltose genannt, diese Zuckerart interessirt uns besonders deshalb, da sie aller

Wahrscheinlichkeit nach in allen käuflichen Traubenzuckern vorhanden ist, und zwar in Mengen von 20—25 Procent. Sie entsteht jedoch nicht wie der Traubenzucker durch Einwirkung der Säure auf die Stärke, sondern wir müssen sie aller Wahrscheinlichkeit nach als ein weiteres Umwandlungsproduct des schon entstandenen Stärkezuckers ansehen. Während Maltose durch Hefe fast ebenso leicht vergohren wird, wie Traubenzucker, muß die Isomaltose als schwer vergährbar bezeichnet werden. Wirkt Hefe auf ein Gemenge von Isomaltose mit anderen Zuckerarten ein, so werden diese unter allen Umständen zuerst vergähren, erst bis sie verschwunden sind, vergährt, je nach den Temperatur- und Concentrationsverhältnissen die Isomaltose mehr oder minder vollständig, mitunter bleibt sie auch gänzlich unverändert. Diesem Verhalten den Gährungsorganismen gegenüber ist es zuzuschreiben, daß man Isomaltose aus dem Gährrückstande des käuflichen Traubenzuckers darstellen kann.

Trisaccharide.

Wie wir uns die Disaccharide durch die Vereinigung von 2 Molecülen der Monosaccharide entstanden denken konnten, können wir auch annehmen, daß 3 Molecüle, und zwar dann unter Austritt von 2 Molecülen Wasser sich verbinden, so entsteht eine Verbindung mit 18 Kohlenstoffatomen, und diese Gruppe führt den Namen: Trisaccharide.

Wohl der wichtigste Repräsentant dieser Gruppe ist eine Zuckerart mit der Formel $C_{18}H_{32}O_{16}$, die Raffinose. Sie kommt in der Natur fertig gebildet vor, und zwar hat man sie in der von einer Eucalyptusart durch den Stich einer Cicade ausgeschiedenen Manna, sowie im Baumwollsamen gefunden. In sehr geringen Mengen ist die Raffinose ferner auch, wie Lippmann nachgewiesen hat, in der Zuckerrübe enthalten; sie zeichnet sich durch ein ganz besonders hohes Drehungsvermögen aus, und kann deshalb, wenn sie unbeachtet gemeinsam mit Rohrzucker vorkommt, und dieser auf optischem Wege bestimmt wird, selbst in geringen Mengen zu Fehlern Anlaß geben, da aus der durch

ЛНСТБ НААН Инв. № 40274-і

die Gegenwart der Raffinose wesentlich erhöhten Ablenkung des polarisirten Lichtstrahles auf die Anwesenheit einer größeren Menge Rohrzucker geschlossen werden muß, als thatsächlich vorhanden ist. Wird Raffinose kräftig invertirt, so zerfällt sie in Lävulose, Galaktose und Dextrose, der Gesammtvorgang entspricht der Gleichung:

$$\underset{\text{Raffinose}}{C_{18}H_{32}O_{16}} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} = \underset{\substack{3\text{ Mol.}\\ \text{Monosaccharide.}}}{3C_6H_{12}O_6}$$

Unterhefen vergähren die Raffinose zwar etwas langsamer als Rohrzucker, aber doch leicht und vollständig, Oberhefen verwandeln dagegen nur ein Drittel in Alkohol und Kohlensäure.

Außer der Raffinose gehören noch andere Zuckerarten zur Gruppe der Trisaccharide, wie die Melecitose, Stachyose, Gentianose u. m. a., sie besitzen aber ohne Ausnahme nur rein wissenschaftliches Interesse.

Polysaccharide.

Die bisher besprochenen Kohlenhydrate zeichnen sich alle durch gute Krystallisationsfähigkeit aus. Außer ihnen kennen wir aber noch zahlreiche andere Kohlenhydrate, die nur sehr schwer oder überhaupt nicht krystallisiren, die nicht, wie die besprochenen Zuckerarten leicht in Wasser löslich sind, sondern sich nur sehr wenig lösen oder als ganz unlöslich angesehen werden müssen, und nach der allgemeinen Formel $nC_6H_{10}O_5$ zusammengesetzt sind. Während die besprochenen Zuckerarten oder ihre Spaltungsproducte eine alkalische Kupferlösung (die sogenannte Fehling'sche Lösung, die durch Vermischen von Kupfervitriollösung mit einer Auflösung von Seignettesalz und Aetzkali entstehende tiefblaue Flüssigkeit) beim Erwärmen unter Abscheidung von rothem Kupferoxydul reduciren, verhalten sich die nun zu besprechenden, zur Gruppe der Polysaccharide gehörenden Verbindungen gegen Fehling'sche Lösung indifferent. Doch

liefern sie durch Erwärmen mit Säuren Spaltungsproducte, und zwar Monosaccharide, die ihrerseits aus einer alkalischen Kupferlösung Kupferoxydul abscheiden.

Zu dieser Gruppe von Kohlenhydraten gehören einige technisch hochwichtige Körper, wie die Stärke, deren Eigenschaften sehr genau studirt und bekannt sind. Anderseits müssen wir ihr auch Verbindungen zuzählen, die sich nur äußerst schwierig rein darstellen lassen, und über deren specielles chemisches Verhalten wir deshalb noch ungenügend unterrichtet sind, wie über die Gummiarten und die Pflanzenschleime.

Auch über die Moleculargröße der Polysaccharide sind wir nur wenig informirt. Während wir beispielsweise wissen, daß das Molecül des Traubenzuckers 6 Atome Kohlenstoff enthält, und nicht 12 oder 18, oder das Molecül des Rohrzuckers deren 12, nicht aber 6 oder 24, sind wir über die wahre Moleculargröße der Stärke und der anderen Polysaccharide noch nicht, oder doch nur sehr wenig unterrichtet.

Soviel ist sicher, daß die Stärke mehr als 6 Atome Kohlenstoff im Molecül enthält, daß also mehrere oder viele $C_6H_{10}O_5$gruppen zusammentreten, und 1 Molecül Stärke bilden. Natürlich hat man sich bemüht, die wahre Moleculargröße der Stärke zu ermitteln, und von zahlreichen und namhaften Forschern auf dem Gebiete der Kohlenhydrate sind Formeln aufgestellt worden. Während Pfeiffer und Tollens annehmen, daß in der allgemeinen Formel $nC_6H_{10}O_5$ n mindestens gleich 4 sein müsse, so daß $C_{24}H_{40}O_{20}$ 1 Molecül Stärke vorstellt, ist nach Brown und Heron die Formel der in Wasser löslichen Modification der Stärke $C_{120}H_{200}O_{100}$, und die gewöhnliche Stärke muß eine noch größere Anzahl von Atomen besitzen, etwa $C_{180}H_{300}O_{150}$. Jedenfalls müssen wir daran festhalten, daß uns der Ausdruck $C_6H_{10}O_5$ nur die einfachste Formel veranschaulicht, nicht aber die Zusammensetzung des Molecüls, und daß das Stärkemolecül und die anderen zu der gleichen Gruppe von Kohlenhydraten gehörenden Verbindungen viele $C_6H_{10}O_5$=

gruppen enthalten, weshalb diese Gruppe auch als die der »Polysaccharide« bezeichnet wird.

Der Umstand, daß wir es bei der Stärke mit einem complicirt zusammengesetzten Molecül zu thun haben, hilft uns ihr chemisches Verhalten verstehen. Unterwerfen wir Rohrzucker oder Milchzucker der Hydrolyse, indem wir sie mit verdünnten Säuren erwärmen, so spalten sie sich glatt unter Wasseraufnahme in einfachere Verbindungen. Schon complicirter ist der sich bei der Hydrolyse abspielende Vorgang, wenn wir ein Trisaccharid, wie die Raffinose invertiren.

Hier werden die einzelnen Gruppen eben erst nacheinander abgespalten, so daß in einem gewissen Stadium der Inversion eine Verbindung mit 6 und eine mit 12 Kohlenstoffatomen vorhanden ist, diese zerfällt dann ihrerseits in zwei Verbindungen, die je 6 Kohlenstoffatome enthalten. Zunächst entsteht Lävulose und Melibiose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) diese zerfällt dann weiter in Traubenzucker und Galaktose. Es entstehen somit schließlich drei zwar je 6 Kohlenstoffatome enthaltende, doch chemisch und durch ihr optisches Verhalten scharf getrennte Zuckerarten.

Nun besitzt, verglichen mit der Stärke, die Raffinose noch ein verhältnißmäßig einfaches Molecül. Wenn wir schon hier solche im Vergleiche mit Disacchariden complicirte Vorgänge bei der Inversion beobachten können, so wird es begreiflich sein, daß diese Vorgänge umso verwickelter sein werden, ein je größeres Molecül wir durch Erwärmen mit verdünnten Säuren spalten. Und dies ist bei dem Abbau des Stärkemolecüles der Fall. Das Endproduct ist freilich Stärkezucker, d. h. es werden im letzten Stadium alle C_6gruppen isolirt und im freien Zustande vorhanden sein. Doch wird dieser Zustand nicht sofort erreicht, es entstehen vielmehr zahlreiche Zwischenstadien, deren Molecüle kleiner sind, als die der Stärke, aber Vielfache von C_6 enthalten. Es entstehen neben Traubenzucker Dextrin oder richtiger Dextrine, dann wahrscheinlich auch Maltose, die erst bei der weiteren Einwirkung in Dextrose übergeführt werden.

Wird Stärke mit Malzauszug, der das Diastase genannte chemische Ferment enthält, behandelt, so entsteht neben Dextrinen Maltose, doch ist aller Wahrscheinlichkeit nach auch dieser Vorgang nicht einfach und glatt, sondern es treten Zwischenstufen, wie lösliche Stärke, Maltodextrin u. s. f. auf.

Wir werden bei Besprechung der Darstellung des Stärkezuckers, der Maltose und des Dextrins diese Verhältnisse noch eingehend zu erörtern haben, und brauchen daher hier nicht weiter auf diese zwar verwickelten, trotzdem aber interessanten, und vor Allem für den Praktiker hochwichtigen Verhältnisse einzugehen.

Außer der gewöhnlichen Stärke kennt man noch eine Modification derselben, die in den Körnern des japanischen Klebreises und der Klebhirse enthalten ist, und die sich dadurch auszeichnet, daß sie in Wasser gelöst werden kann. Solche lösliche Stärke (Amylodextrin) läßt sich auch auf künstlichem Wege darstellen, beispielsweise, indem man gewöhnliche Stärke mit kalter, verdünnter Salzsäure mehrere Wochen stehen läßt. Die einzelnen Stärkekörner zeigen dann unter dem Mikroskope anscheinend keine Veränderung.

Spaltungsproducte der Stärke werden ferner durch Einwirkung höherer Temperaturen erhalten. So wird durch Rösten der Stärke diese in Dextrin übergeführt, Dextrin erhält man jedoch auch durch Erwärmen der mit geringen Mengen verdünnter Säuren befeuchteten Stärke oder durch vorsichtiges Behandeln der Stärke mit verdünnten Säuren oder mit Malzauszug. Es findet eben dann eine partielle Abspaltung, ein theilweiser Abbau des Stärkemolecüles statt, und der sicherste Beweis, daß dies wirklich der Fall ist, ist die Thathsache, daß im Dextrin, einerlei nach welchem Verfahren es dargestellt wurde, stets Fehling'sche Lösung reducirende Verbindungen, wahrscheinlich Stärkezucker, nachzuweisen sind. Es gelingt somit durch die vorsichtige Behandlung den Zerfall des Stärkemolecüles in der Hauptsache nur bis zu einem gewissen Punkte zu führen, doch kann

nicht verhindert werden, daß ein geringer Theil auch weitergehende Veränderungen und Spaltungen erleidet.

Mit dem eben besprochenen Dextrin darf ein anderer Körper, das Dextran nicht verwechselt werden. Die Dextrine sind Spaltungsproducte der Stärke, das Dextran ist ein Product der schleimigen Gährung des Rübensaftes, hervorgerufen durch den Froschleichpilz, dessen Auftreten mitunter in Zuckerfabriken zu einer wahren Calamität wird. Sein Name ist von den eigenthümlichen froschleichähnlichen Gebilden abgeleitet, die bei seinem Auftreten — sein lateinischer Name lautet Leuconostoc mesenteroides — entstehen. Das Dextran ist ungemein stark rechtsdrehend, mit verdünnten Säuren erhitzt geht es in Dextrose über.

Als ein anderer, dem Dextrine sehr nahe verwandter Körper galt das Gallisin. Es wurde in den nach der Vergährung von Stärkezucker hinterbleibenden Rückständen nachgewiesen, auch im Weine wurde es constatirt, der zum Zwecke der Vermehrung seines Alkoholgehaltes mit Stärkezucker versetzt und dann abermals vergohren — gallisirt — wurde. Heute hat man, wie wir schon erwähnten, diesen Körper als Isomaltose erkannt.

Zu den Polysacchariden gehören auch die zahlreichen Gummiarten, die als Ausschwitzungen an verschiedenen Baumarten auftreten. Sie liefern bei der Hydrolyse Glycosen, unter denen speciell Galaktose und Arabinose nachgewiesen wurden. Um nur einige Angehörige dieser Gruppe aufzuzählen, nennen wir das Gummi arabicum, dann Kirsch- oder Pflaumengummi, Traganth und die sogenannten Gummiharze, wie Myrrhe, Asa foetida u. s. f. Diese Stoffe entstehen durch allmählichen Zerfall der Zellen, der möglicherweise durch besondere »Gummifermente« bewirkt wird, die wohl die Fähigkeit besitzen, Cellulose in Gummi zu verwandeln, nicht aber Stärke zu verzuckern.

Als weiterer Angehöriger der Gruppe der Polysaccharide sei noch die Cellulose erwähnt, die sich in allen höheren und in den meisten niederen Pflanzen findet, und das eigentliche Baumateriale der Pflanzenwelt bildet. Ihre

einfachste Formel ist gleich der der Stärke: $C_6H_{10}O_5$, doch muß das Molecül noch größer sein, als jenes der Stärke. Durch concentrirte Säuren wird Cellulose in der Kälte gelöst, verdünnt man bald mit Wasser, so fällt eine Gallerte, die lösliche Holzfaser, wohl auch Amyloid genannt, aus. Wird Cellulose längere Zeit mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so geht sie endlich in Dextrose über. Diese ist gährungsfähig, man ist deshalb im Stande, durch entsprechende Maßnahmen aus Holz Alkohol darzustellen. Für die Anwendung in der Praxis ist dieses Verfahren allerdings lange noch nicht reif, denn einerseits sind die Kosten der Verzuckerung der Cellulose nicht unbedeutend, anderseits ist die Ausbeute gering, da das Holz neben Cellulose andere, zur Gruppe der Pentosane gehörende Verbindungen enthält, die bei der Spaltung nicht Dextrose, sondern andere Zuckerarten (Arabinose, Xylose) liefern. Diese werden durch die gewöhnlichen Gährungserreger nicht vergohren, oder sie liefern nicht den gewünschten Aethylalkohol, sondern einen höheren, unangenehm riechenden, den Butylalkohol.

I.

Die Fabrikation des Stärkezuckers und des Stärkezuckersirups.

Im vorhergehenden Abschnitte haben wir in großen Zügen die Eigenschaften der Kohlenhydrate kennen gelernt, und die verwandtschaftlichen Beziehungen, die die einzelnen Gruppen derselben verbinden. Wir haben gesehen, daß durch geeignete Behandlung viele Kohlenhydrate in ein oder mehrere andere gespalten werden können. Erwärmen wir Milchzucker mit verdünnten Säuren, so entsteht Galaktose, der Rohrzucker spaltet sich unter den gleichen Umständen

in ein Gemenge gleicher Theile Dextrose und Lävulose, in den »Invertzucker«. Wird das zur Gruppe der Polysaccharide gehörende, Stärke genannte Kohlenhydrat mit Säuren erwärmt, so tritt ebenfalls eine Spaltung des Molecüles ein, und wir erhalten endlich und schließlich Stärkezucker, Traubenzucker oder Dextrose.

Die Spaltung der Disaccharide wie Rohrzucker ist eine verhältnißmäßig einfache Operation: es entsteht glatt Invertzucker, und falls der Proceß nicht vollständig zu Ende geführt wird, hinterbleibt eben unveränderte Saccharose. Anders liegen dagegen die Verhältnisse bei der Spaltung des Stärkemolecüles. Hier entstehen unter allen Umständen verschiedene Zwischenproducte, die erst nach und nach in Traubenzucker übergehen, und es müssen alle Stadien wohl beachtet werden, es muß der Proceß unter guter Aufsicht stehen, wenn es sich darum handelt, thatsächlich alle Stärke zu verzuckern. Untersuchen wir die im Handel vorkommenden festen Stärkezucker näher, und zwar unter Anwendung chemischer Hilfsmittel, so sehen wir bald, daß sie fast ohne Ausnahme nur zum Theile thatsächlich aus Stärkezucker, aus Dextrose bestehen. Neben ihr sind stets größere oder geringere Mengen anderer Abbauproducte der Stärke, besonders Dextrine vorhanden. Wir sehen also, daß es sich bei der Verzuckerung der Stärke um einen durchaus nicht einfachen chemischen Vorgang handelt, dessen Einzelheiten genau bekannt sein müssen, um die rein praktische Seite des Verfahrens in solcher Weise zu leiten, daß ein tadelloses Product gewonnen wird.

Dazu gesellen sich noch weitere Umstände. Das consumirende Publicum würde heute, und mit vollem Rechte einen Rohrzucker zurückweisen, der durch anhaftende Melasse gelb oder bräunlich gefärbt ist, der nicht blendend weiß erscheint und nicht rein süß schmeckt. Vor weniger noch als hundert Jahren kannte man keinen anderen Zucker, man war an das Aussehen und an den eigenthümlichen, in diesem Falle allerdings nicht unangenehmen Geschmack nach Zuckerrohrmelasse — den nicht mehr krystallisationsfähigen Antheilen

des Zuckerrohrsaftes — gewöhnt, und stellte deshalb keine höheren Ansprüche. Als man begann, mit Erfolg Zucker aus der Rübe herzustellen, mußte man darauf bedacht sein, ein rein weißes Product zu isoliren, denn die Rübenmelasse schmeckt und riecht höchst widerlich. Und erst als ein wirklich reines Product in großer Menge zu einem angemessenen Preise auf den Markt gebracht wurde, nahm die Zuckerindustrie den gewaltigen Aufschwung, der sie heute fast an die Spitze aller chemischen Großindustrien gestellt hat.

Die Gewinnung einer tadellosen Ware aus der Rübe war einzig und allein den zahlreichen Verbesserungen chemisch-technischer Natur, die sich rasch in die einzelnen Betriebe Eingang verschafften, zuzuschreiben. Man lernte bald den Rohsaft entsprechend reinigen, man ging daran, alle »Nichtzuckerstoffe« durch Benützung verbesserter Verfahren und Vorrichtungen sorgfältig aus dem Safte zu entfernen, und nur auf diese Weise war es möglich, endlich thatsächlich reinen Zucker auf den Markt zu bringen. Mit einem Worte: In der peinlichen Reinigung des Saftes von allen zwar aus der Rübe stammenden, trotzdem »fremden« Beimengungen liegt das Geheimniß der Rübenzucker-Fabrikation.

Im gewissen Sinne ähnlichen Verhältnissen begegnen wir auch auf dem Gebiete der Darstellung des Stärkezuckers. Nur mit dem Unterschiede, daß es hier, entsprechend der Natur des Rohmateriales, nicht mehr oder doch nur sehr schwer gelingen kann, die Lösung des Stärkezuckers von allen fremden Stoffen zu befreien. Am leichtesten gelingt dies noch mit jenen Substanzen, die färbend wirken, weit schwieriger ist es dagegen, unangenehm riechende und schmeckende Stoffe auszuscheiden. Gerade diese sind es aber, welche die Qualität des Productes verschlechtern.

Nun liegt es selbstredend im eigensten Interesse des Stärkezucker-Fabrikanten, nur beste, reinste und tadellose Waare auf den Markt zu bringen, soferne sie zum Consum bestimmt ist. Nur dadurch wird er angesichts der drückenden Concurrenz des Rübenzuckers seinem Erzeugnisse ein ausgebreitetes Absatzgebiet sichern können.

Die Darstellung eines reinen Traubenzuckers ist jedoch nur dann möglich, wenn von reinen Rohmaterialien ausgegangen wird, und der Schwerpunkt der gesammten Stärkezuckerindustrie liegt eigentlich in der Stärke-Fabrikation. Aus einer nicht genügend gereinigten Stärke wird es niemals gelingen, einen vollständig tadellosen, in jeder Beziehung befriedigenden Stärkezucker zu erzeugen.

Die Früchte, aus denen die Stärke fabriksmäßig gewonnen wird, enthalten nämlich ohne Ausnahme neben der Stärke zahlreiche andere Körper, die sich gleich der Stärke gegen die Einwirkung warmer verdünnter Säuren, besonders bei Anwendung von Druck, durchaus nicht indifferent verhalten. Auch diese Körper, die Eiweißstoffe, das Fett, dann Pflanzensäuren u. v. a. erleiden ebenfalls Veränderungen und Spaltungen. Nur liefern sie dabei nicht Zucker oder Dextrine, wie die Stärke, sondern es entstehen mißfärbige, unangenehm riechende und schmeckende Stoffe, die sich in ganz geringen Mengen schon höchst unangenehm bemerkbar machen, und die Qualität des erzeugten Productes je nach ihrer Menge mehr oder minder empfindlich schädigen. Diese Körper sind auch die Ursache des höchst wiederlichen Geruches, der bei der Verzuckerung der Kartoffelstärke auftritt, und jeder Stärkezuckerfabrikant weiß aus eigener Erfahrung, daß dieser Geruch umso unangenehmer sich bemerkbar macht, je unreiner die Stärkemilch ist, die er verarbeitet.

Diese Stoffe werden naturgemäß in umso größerer Menge entstehen, wenn man versucht, direct die Rohmaterialien der Stärke-Fabrikation, etwa zerriebene Kartoffeln oder geschrotenen Mais durch Kochen mit Säure zu verzuckern, um dann die Zuckerlösung von den anderen, sich nicht lösenden Stoffen zu trennen. In der Theorie wäre ja ein solches Verfahren sehr schön und auch vom ökonomischen Standpunkte sehr rationell: denn die Fabrikationskosten müssen umso kleiner sein, je weniger Zwischenstadien zu durchschreiten sind. Leider sind jedoch heute die Aussichten, im wahren Sinne des Wortes unmittelbar aus den Rohmaterialien Traubenzucker oder Lösungen desselben, die consumfähig

sind, herzustellen, äußerst gering. Wenn trotzdem von Zeit zu Zeit in die Welt posaunt wird, die glückliche Lösung dieses Problemes sei gelungen, so sehen wir stets, daß es sich um nichts anderes handelt, als um das schon seit langer Zeit geübte Verfahren: zuerst Stärke, beziehungsweise Stärkemilch zu bereiten, und diese dann zu verzuckern.

Mit dem Gesagten wollen wir durchaus nicht der Möglichkeit, thatsächlich ein Verfahren aufzufinden, das die unmittelbare Verarbeitung von Kartoffeln, Mais oder einem anderen stärkehaltigem Rohmateriale in einer Operation zu Stärkezucker gestattet, alle Zukunft absprechen. Nur wird es dazu nöthig sein, andere Wege einzuschlagen, als jene, die wir heute zu beschreiten pflegen. Gerade die letzten Jahrzehnte haben so viele Umwälzungen auf dem Gebiete der technischen Chemie gebracht, daß wir uns heute wünschenswerthen und theoretisch möglichen Neuerungen und Verbesserungen gegenüber nicht ablehnend verhalten dürfen. Der Weg der zu dem in Rede stehenden Ziele führen kann und führen wird, ist schon vorgezeichnet, er besteht in dem genauen und eingehendem Studium der Eigenschaften aller in Betracht kommenden Stoffe, der Stärke sowohl als auch der anderen Verbindungen, aus denen die Früchte der Cerealien, die Knollen der Kartoffel zusammengesetzt sind. Kennt man alle ihre Eigenschaften, ihr Verhalten und ihre Reactionen, dann wird es wohl auch möglich sein, einen Pfad zu finden, der es ermöglicht, in einem Zuge aus dem Rohmateriale die Stärke in Form von Dextrose zu isoliren.

Gewissermaßen parallel mit den Bestrebungen, Stärkezucker direct aus den Rohmaterialien zu erzeugen gehen jene, erst in den allerletzten Jahren aufgetauchten Vorschläge, die Stärke vor der Verzuckerung noch einer besonderen Reinigung zu unterwerfen. Diese Verfahren laufen darauf hinaus, die neben der Stärke vorhandenen Beimengungen zu zerstören, was durch Ozon, Wasserstoffsuperoxyd, Chlor und ähnliche energisch wirkende Substanzen umso eher möglich ist, als die Stärke eine verhältnißmäßig widerstandsfähige Verbindung bildet. Die verunreinigenden

Stoffe werden zerstört oder in leicht lösliche Modificationen übergeführt, während die Stärke selbst keine, oder doch keine nachtheilige Veränderung erfährt. Man verfügt dann über eine Stärke, die durch diese Verfahren bei Weitem reiner ist, als dies durch den Auswaschproceß, der in der Stärke-Fabrikation üblich ist, erreicht werden kann, und — wie wir schon gesagt haben — es muß dann möglich sein, wenn alle übrigen Bedingungen erfüllt werden, aus einem solchen Ausgangsmateriale wirklich einen tadellosen Stärkezucker oder Sirup zu erzeugen.

Auf alle diese Vorschläge und wirklichen Verbesserungen, auf zahlreiche Neuerungen und patentirte Verfahren werden wir in diesem Abschnitte Rücksicht nehmen müssen. Wir werden uns jedoch bestreben, sie nicht kritiklos aneinander zu reihen, sondern stets untersuchen, inwieweit sie thatsächlich einen Fortschritt, oder doch einen der Beachtung werthen Gedanken enthalten. Wer die zahlreichen Patente die auf dem großen Gebiete der Stärkeindustrie und dem der anderen chemisch-technischen Gewerbe alljährlich ertheilt werden, einer kritischen Musterung unterzieht, wird leider zu dem Schlusse kommen, daß sich unter ungemein viel Spreu nur recht wenige Weizenkörner finden. Es ist daher selbstverständlich, daß wir den Leser nicht mit — wenn auch privilegirten — Verfahren aufhalten werden, die nie und nimmer Aussicht haben, realisirt zu werden.

Bevor wir uns aber der eigentlichen Fabrikation des Stärkezuckers zuwenden, müssen wir uns zunächst mit den Eigenschaften der Stärke vertraut machen. Die Gewinnung selbst müssen wir als bekannt voraussetzen, trotzdem wird es am Platze sein, jene Bestrebungen zu besprechen, die darauf abzielen, eine wirklich reine Stärke zu liefern.

1. Die Eigenschaften der Stärke.

Die meisten Kohlenhydrate, die wir heute kennen, entstammen dem Pflanzenreiche. Die Pflanze allein ist im Stande, sie in großen Mengen hervorzubringen, um aus

ihnen theils neue Substanzen zu bilden, theils um sie als Reservestoffe in gewissen, dazu besonders geeigneten Theilen, wie in den Samen oder den Knollen aufzuspeichern. Der Chemie ist es in den letzten Jahren allerdings gelungen, einzelne Kohlenhydrate auf rein synthetischem Wege, d. h. mit Umgehung anderer, aus Pflanzen stammenden Körpern unmittelbar aus den Elementen aufzubauen, eine praktische Bedeutung haben diese Arbeiten allerdings noch nicht erlangt.

Um so höher ist dagegen ihr wissenschaftlicher Werth anzuschlagen, denn gerade durch diese Versuche erlangten wir einen klaren Einblick in die Beschaffenheit und die chemische Constitution der so hochwichtigen Gruppe der Kohlenhydrate. Ueberdies sind — wohlgemerkt — vorläufig nur wenige Kohlenhydrate thatsächlich synthetisch erzeugt worden. Und gerade für das wichtigste aller Kohlenhydrate, für die Stärke, besitzt die Pflanze immer noch das ausschließliche Monopol.

Die Pflanze geht jedoch ebenfalls, um Stärke zu erzeugen, rein synthetisch vor. Ihre Rohmaterialien sind Wasser und Kohlensäure, die stets, wenn auch in sehr geringer Menge, in der Luft enthaltene Verbindung von Kohlenstoff und Sauerstoff, die bei der vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffes auftritt, und die wir durch die Formel CO_2 ausdrücken. Das Wasser enthält Wasserstoff und Sauerstoff, die Kohlensäure Kohlenstoff und Sauerstoff; es sind somit die drei Elemente, aus denen die Kohlenhydrate bestehen, gegeben.

Was wir heute über den Vorgang der Stärkebildung in den Pflanzen wissen, ist trotz zahlreicher höchst werthvoller und zeitraubender Forschungen kaum mehr als eine Hypothese. Wir übersehen heute zwar klar und deutlich die verschiedenen Factoren, die bei der Entstehung der Stärke zugegen sein müssen, wir wissen, daß nur die grünen Pflanzenzellen Stärkebildner sind, wir wissen, daß die Gegenwart des Lichtes unerläßlich ist, daß bei Abwesenheit von Licht Stärke nicht gebildet wird. Wir wissen ferner, daß die Stärke

in kleinen, in den Zellen eingeschlossenen Gebilden entsteht, die grün gefärbt sind, die den grünen Farbstoff tragen, der den Pflanzen die Färbung ertheilt. Wie es die Pflanze aber zuwege bringt, Kohlensäure und Wasser in solcher Weise zu vereinen, daß eben Stärke entsteht, darüber haben wir wohl durch zahlreiche Beobachtungen begründete und gefestigte Vermuthungen, ein unumstößlicher Beweis konnte jedoch noch nicht erbracht werden.

Man nimmt heute an, daß sich der Proceß der Stärkebildung oder der Assimilation, wie er auch genannt wird, in folgender Weise abspielt. Wasser nimmt die Pflanze durch die Wurzeln auf und leitet es von Zelle zu Zelle, so daß Wasser in allen Pflanzentheilen in genügender Menge enthalten ist. Die Kohlensäure tritt durch zahlreiche, an der Blattoberfläche befindliche Oeffnungen, die Spaltöffnungen ein, und gelangt in ein weit verzweigtes, das Blatt durchziehendes Netz von Canälen, die an den Wandungen der Zellen vorbeiführen. Die Kohlensäure löst sich verhältnißmäßig leicht in Wasser, und in Wasser gelöst tritt sie in die Zellen ein.

Hier findet nun unter der Einwirkung des Lichtes, genauer unter dem Einflusse der chemisch wirksamen Lichtstrahlen, eine Spaltung statt: das Wasser wird in Wasserstoff und Sauerstoff, die Kohlensäure in Sauerstoff und eine sauerstoffärmere Verbindung des Kohlenstoffes, in Kohlenoxyd, CO, zerlegt.

Die beiden aus dem Wasser freigewordenen Atome Wasserstoff (H_2) und das Kohlenoxyd (CO) vermögen nun zu einer einfachen Verbindung, und zwar abermals unter der Mitwirkung des Lichtes, zusammenzutreten. Es entsteht ein Atomcomplex, der Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält, und zwar in dem Verhältnisse, wie es durch die Formel CH_2O ausgedrückt wird. Diese Verbindung können wir auch im Laboratorium darstellen, es ist der Formaldehyd, der in jüngster Zeit unter dem Namen Formalin in den Handel gebracht wird, und ausgedehnte Verwendung als Desinfectionsmittel findet.

Wenn wir uns den geschilderten Vorgang durch eine Gleichung versinnbildlichen, so sehen wir, daß nicht aller Sauerstoff, der im Wasser und in der Kohlensäure vorhanden war, zur Bildung des Formaldehydes verwendet wird:

$$CO_2 + H_2O = CH_2O + O_2$$

Kohlensäure Wasser Formaldehyd Sauerstoff.

Diesen freigewordenen Sauerstoff athmet die Pflanze durch die schon erwähnten Spaltöffnungen wieder aus, und dadurch sind die Pflanzen die eigentlichen Erhalter des Lebens auf der Erde. Sie sorgen dafür, daß sich im Luftoceane die Kohlensäure, die nicht im Stande ist, animalisches Leben zu unterhalten, nicht in zu großen Mengen anhäuft, sie sorgen dafür, daß nicht im Laufe der Zeit der Sauerstoff, der Erhalter des Lebens an Kohlenstoff gebunden wird, sondern sie geben ihn wieder der Atmosphäre zurück. So sind sie in zwei Richtungen die Erhalter des Lebens: sie erzeugen aus Kohlensäure und Wasser organische Substanz, die höheren Thieren zur Nahrung dient, und sie reguliren gleichzeitig die Zusammensetzung der Luft, so daß sie stets zur Unterhaltung des Lebensvorganges, der ohne Gegenwart freien Sauerstoffes nicht denkbar ist, tauglich bleibt.

Wenn wir die Formel des Formaldehydes CH_2O betrachten, so fällt uns auf, daß sie ein Sechstel der in den Hexosen enthaltenen Atome, und zwar im gleichen Verhältnisse, wie in diesen enthält. Wir können uns daher ganz gut vorstellen, daß durch Zusammenlagerung, durch Condensation von je sechs Molecülen Formaldehyd ein Molecül Glykose entsteht:

$$6\,CH_2O = C_6H_{12}O_6$$

Formaldehyd Traubenzucker.

Tritt nun aus der Glykose Wasser aus, so geht sie in Stärke über:

$$C_6H_{12}O_6 = C_6H_{10}O_5 + H_2O$$

Glykose Stärke Wasser.

Wir sind allerdings nicht im Stande, diese Reactionen im Laboratorium nachzumachen, selbst die anscheinend sehr einfache Umwandlung des Zuckers durch Wasserentziehung in Stärke können wir nicht ausführen. Es sind eben in der Pflanzenzelle Kräfte thätig, deren Wirkung wir wohl sehen, deren Ursache wir heute aber noch nicht kennen. So ist auch die Entstehung organischer Substanz aus Kohlensäure und Wasser in der Zelle der grünen Pflanze heute noch ein dunkles Gebiet, wenn es auch möglich, ja sogar wahrscheinlich ist, daß sich der Vorgang der Stärkebildung nach dem erörterten Schema vollzieht.

An der Stelle, an der die Stärke entstanden ist, bleibt sie nur ganz kurze Zeit liegen. Sie wandert von hier nach allen anderen Theilen der Pflanze, um dort als Nährstoff zu dienen, oder um das Materiale zum Aufbaue neuer Zellencomplexe abzugeben. Jede Pflanzenzelle ist jedoch nach unserer gegenwärtigen Kenntniß der Pflanzenanatomie ein abgeschlossenes Ganzes, in dessen Wandungen wir selbst mit den stärksten Vergrößerungen keine Durchbohrungen oder Canäle wahrnehmen können. Dagegen ist die lebende Pflanzenzelle für Flüssigkeiten und für Lösungen zahlreicher Stoffe durchlässig, und in dieser Form, als Lösung, vermag die Pflanze nur alle ihre Nährstoffe von Zelle zu Zelle zu transportiren.

Die eben entstandene Stärke muß daher neuerdings gelöst werden, um nach den Reservestoffbehältern, bei den Kartoffeln beispielsweise nach den Knollen, oder nach den im Wachsthume begriffenen Theilen transportirt zu werden. Zu diesem Zwecke wird sie in Zucker umgewandelt, aller Wahrscheinlichkeit nach in Stärkezucker (Dextrose), dieser Vorgang wird durch ein chemisches Ferment, ähnlich der im Malze enthaltenen Diastase bewirkt. Diese Lösung und die Wegschaffung der Stärke verläuft stets gleichzeitig mit ihrer Entstehung, so daß in den Blättern selbst keine Anhäufung der Stärke stattfindet. Bei Nacht hört der Assimilationsvorgang des Lichtmangels wegen ganz auf, die Stärke wird jedoch fortgeschafft, und wenn wir Blätter zeitlich am Morgen,

oder Blätter solcher Pflanzen, die wir absichtlich im Dunklen gehalten haben, untersuchen, so werden wir in ihnen nur mehr vereinzelte Stärkekörner vorfinden.

Die Pflanze ist nicht nur im Stande, die Stärke mit Leichtigkeit zu lösen, sie vermag auch den umgekehrten Vorgang auszuführen, und den Zucker wieder in Form von Stärke niederzuschlagen. Dies tritt auf der Wanderung des Stärkezuckers immer dann ein, wenn das zufließende Kohlenhydrat nicht sofort weiter verarbeitet und verbraucht wird. Dann lagert sich neuerdings Stärke ab, die sich aber in ihrem Aussehen von der in den Reservestoffbehältern dauernd niedergelegten wesentlich unterscheidet. Diese, nur zeitweilig abgeschiedene Stärke, die man als »transitorische Stärke« bezeichnet, ist sehr klein, während die für spätere Zeiten hinterlegte Stärke aus wesentlich größeren Körnern besteht.

Der Zweck der in den Reservestoffbehältern aufgespeicherten Stärke ist, einerseits der Pflanze im nächsten Jahre das Materiale zur Neubildung ihrer Organe vorzustrecken, bis diese selbst soweit entwickelt sind, um ihrerseits zu assimiliren, anderseits müssen die Reservestoffe den Winter über auch dem Fortpflanzungsorgane, sei es nun eine Knolle, oder ein Same, zur Nahrung dienen. Denn auch die Kartoffelknolle und die Zuckerrübe, das Maiskorn und das Weizenkorn lebt und athmet in der Zeit in der es scheinbar todt ist. Auch dann wird unausgesetzt durch die Wirkung chemischer Fermente Stärke gelöst, die weiter in Kohlensäure und Wasser zerfällt, und dabei jene Kraftsumme liefert, die zur Erhaltung des Lebens in der ruhenden Knolle und im ruhenden Samen erforderlich ist. Das dies wirklich der Fall ist, geht aus der Thatsache hervor, daß den Winter über eingelagerte Kartoffeln oder Getreide unausgesetzt leichter wird.

Das Leichterwerden ist jedoch nicht nur auf den durch Verdunstung bewirkten Wasserverlust zurückzuführen, sondern es vermindert sich auch der Stärkegehalt mitunter ganz beträchtlich. Der Verlust wird umso größer sein, in einem je wärmeren Raume sich die betreffenden

stärkehaltigen Rohstoffe befinden, denn mit der Temperatur wächst auch die Athmungsintensität.

Mit dieser Thatsache steht eine andere Erscheinung im engsten Zusammenhange, die häufig an Kartoffeln beobachtet werden kann, nämlich das Süßwerden derselben. Das Auftreten größerer Menge Zucker in der Kartoffel ist jedoch nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, eine Folge des Erfrierens der Knolle, sondern einzig und allein eine Wir-

Fig. 1.



Kartoffelstärke.

kung der niederen Temperatur, die jedoch nicht so tief sinken darf, daß es zur Eisbildung innerhalb der Zellen kommt, denn dadurch geht die Knolle zu Grunde. In der gleichen Weise, wie die Athmungsintensität mit steigender Temperatur zunimmt, verringert sie sich mit der Abnahme der Wärme, die durch die Thätigkeit eines chemischen Fermentes bedingte Umwandlung eines Theiles der Stärke in Zucker geht dagegen ungehindert, oder doch nahezu in der gleichen Weise fort, einerlei ob die Knolle in einem warmen oder in einem kalten Raume lagert. Ist die Temperatur nicht zu nieder, so wird ebensoviel Stärke in Zucker umgewandelt, als ver-

athmet wird. Sinkt sie dagegen unter Null, so verringert sich die Athmung ungemein, der aus der Stärke entstehende Zucker wird nicht fortgeschafft, und häuft sich an. Bringt man jetzt die süßen Knollen in einen warmen Raum, so verschwindet der Zucker innerhalb sehr kurzer Zeit, doch wird er nicht vollständig verathmet, sondern, wie wir nachweisen konnten, wird ein Theil, und zwar etwa 60 Procent wieder in Stärke zurückverwandelt.

Fig. 2.



Maisstärke.

Bringen wir Stärke, die verschiedenen Rohmaterialien entstammt, unter das Mikroskop, so sehen wir, daß sich die einzelnen Stärkekörner sowohl durch ihre Größe, als auch durch ihre Form ziemlich deutlich voneinander unterscheiden. Die Stärkekörner der Kartoffel (Fig. 1) sind groß und häufig deutlich geschichtet, die des Mais (Fig. 2) klein und vieleckig. Noch kleiner ist die Reisstärke (Fig. 3), während die Weizenstärke (Fig. 4) mehr runde Körner zeigt, die größer sind, als die des Mais, aber kleiner als jene der Kartoffel. Dieses abweichende Aussehen kann dazu dienen, Stärkesorten ihrer Abstammung nach zu erkennen, und in Gemengen zu unterscheiden.

Die Körner der verschiedenen Stärkearten sind relativ große Individuen, ihr Durchmesser bewegt sich etwa zwischen 0·002 bis 0·15 Mm. Es ist daher zu ihrer Erkennung kein besonders stark vergrößerndes Mikroskop nöthig, doch erfordert trotzdem die Behandlung eines solchen Instrumentes Erfahrung, die sichere Erkennung der Stärkearten Uebung. Am raschesten erlangt man diese, wenn man zunächst reine Stärkearten unter dem Mikroskope betrachtet, und sich ihr

Fig. 3.



Reisstärke.

Bild genau einprägt, dann erst, und bis man in der Behandlung des Mikroskopes genügende Sicherheit erlangt hat, gehe man zur Betrachtung von Gemischen bekannter Zusammensetzung über, und vergleiche die einzelnen Stärkekörner nach Größe, Form, Schichtung u. s. f. Anfänger in der Mikroskopie begehen häufig einen Fehler, vor dem hier gewarnt sei: sie bringen viel zu große Mengen des zu untersuchenden Materiales auf den Objectträger des Mikroskopes. Dadurch wird das Bild undeutlich und die Beobachtung der Form der einzelnen Körner erschwert, wenn nicht unmöglich gemacht. Weit weniger nachtheilig ist es, zu geringe Mengen vor-

HICKS HAAH

zunehmen, am besten verfährt man in der Weise, daß man einen Tropfen Wasser auf den Objectträger bringt, und darin die Stärkemenge vertheilt, die an einer Nadelspitze haften bleibt. — Man begnüge sich niemals, ein Präparat anzufertigen, sondern untersuche nacheinander stets zwei bis drei Proben derselben Sorte.

Die Stärke gehört — wie wir schon wiederholt erwähnt haben — zu den Kohlenhydraten, und enthält somit die

Fig. 4.



Weizenstärke.

Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Untersuchen wir aber Stärke, und zwar die reinsten Sorten auf chemischen Wege, so wird es stets gelingen, auch andere Verbindungen, und zwar solche, die nicht zur Gruppe der Kohlenhydrate gehören, darin nachzuweisen.

Zunächst fällt uns auf, daß es niemals gelingt, Stärke vollständig zu verbrennen. Immer hinterbleibt ein bald größerer, bald kleinerer Antheil unverbrennlicher, mineralischer Substanz, die Asche. Ihre Menge schwankt innerhalb ziemlich weiter Grenzen, wir fanden bei zahlreichen Untersuchungen Stärkesorten des Handels, die nur unwägbare

Spuren hinterließen, und solche, deren Aschenmenge mehr als 1 Procent betrug, trotzdem keine mechanischen Beimengungen, wie Sand wahrnehmbar waren.

Ferner kann in jeder Stärkesorte Stickstoff nachgewiesen werden, der auf die Anwesenheit eiweißartiger Verbindungen hinweist. Auch die Menge derselben ist verschieden, wenn wir auch hier eine größere Regelmäßigkeit, als bei dem Aschengehalte wahrnehmen konnten. In der Regel beträgt der Gehalt der Stärkesorten an eiweißartigen Verbindungen zwischen 1 und 1·5 Procent.

Ein sehr geringer Antheil der Handelsstärken ist in Aether löslich, dies deutet auf die Gegenwart fett- oder wachsartiger Stoffe hin, ferner sind stets auch Cellulose, und gewöhnlich auch freie Säuren nachweisbar. Bezüglich der letzteren sind wir jedoch der Meinung, daß sie nicht schon ursprünglich in der Stärke enthalten waren, sondern erst während des Ganges der Fabrikation oder vielleicht auch erst später während des Lagerns durch die Thätigkeit von Mikroorganismen entstanden sind. Allerdings hat ein zur Aufklärung dieser Thatsache mit vielen Stärkesorten verschiedener Herkunft unternommener Versuch insoferne ein negatives Resultat ergeben, als eine Zunahme der Menge der freien Säuren selbst nach mehrmonatlichem Lagern in einem mit Feuchtigkeit gesättigtem Raume keine ausschlaggebende Zunahme erfuhr.

Die angeführten Thatsachen deuten darauf hin, daß in der Pflanze durchaus nicht reines Kohlenhydrat abgelagert wird, sondern daß stets neben der Verbindung mit der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ innerhalb des Stärkekornes auch Mineralstoffe, Eiweißkörper, Fett, Zellstoff u. s. f. vorhanden sind. Wenn die Menge dieser Stoffe auch sehr gering ist — wasserfreie Stärke enthält stets 97·5 bis 99 Procent reine Stärke — so geht daraus doch mit Sicherheit hervor, daß alle diese Verbindungen wirkliche natürliche Bestandtheile dessen sind, was wir als »Stärke« zu bezeichnen pflegen. Es muß uns dies auch vom rein physiologischen Standpunkte aus natürlich scheinen, denn

das Kohlenhydrat Stärke allein könnte nie und nimmer der Pflanze als Baumaterial dienen. Dazu — wie auch überhaupt zur Entstehung der Stärke — müssen der Pflanze stets Mineralstoffe, Eiweißkörper, Fett u. s. f. zur Verfügung stehen, und es ist wohl denkbar, daß die Pflanze alle diese Stoffe in einem Conglomerat ablagert, um sie gemeinsam zur Verfügung zu haben, und auch gemeinsam zu transportiren. Daß die Menge dieser anderen Stoffe gegenüber der der eigentlichen Stärke sehr gering ist, ist wohl nicht hinreichend, um diese Anschauung zu wiederlegen, denn zur Neubildung von Theilen der Pflanze muß schon im ersten Augenblicke derselben neben Kohlenhydrat auch Stickstoff und Asche zur Verfügung stehen.

Aus dieser Betrachtung geht jedoch hervor, daß es eigentliche reine Stärke überhaupt nicht giebt. Trotzdem muß das Bestreben des Stärkezuckerfabrikanten darauf gerichtet sein, eine nach Möglichkeit reine Stärke zu verarbeiten, wobei unter »rein« der Zustand zu verstehen ist, der durch sorgfältigste Leitung der Gewinnung der Stärke aus den Rohmaterialien erreicht werden kann. Ob es möglich ist, die Stärke durch Behandlung mit besonderen Mitteln noch weiter zu reinigen und ihr gleichzeitig auch einen Theil jener Stoffe zu entziehen, die wir eben besprachen und die einen integrirenden Bestandtheil des Stärkekornes bilden, werden wir später zu untersuchen haben.

Stärke ist in kaltem Wasser unlöslich, solange die einzelnen Körner unverletzt sind. Zerreibt man aber die Stärke unter Wasser, so gelingt es nach und nach einen großen Theil in Lösung zu bringen. Erwärmt man in Wasser aufgeschlämmtes Stärkemehl, so tritt bei einer gewissen Temperatur, die für die verschiedenen Stärkearten wechselt, Verkleisterung ein, d. h. es entsteht eine klebrige, gallertartige, schwach opalisirende Masse. Verfolgt man die Verkleisterung unter dem Mikroskope, so nimmt man wahr, daß sich der Vorgang nicht plötzlich, sondern nach und nach vollzieht. Während in den allerersten Stadien das Stärkekorn in seiner Form noch vollständig erhalten ist, bilden

sich bald zahlreiche vom Kerne ausgehende Risse und Sprünge, im Kerne entsteht ein Hohlraum der sich rasch vergrößert, es tritt Verflüssigung ein und endlich hat das Stärkekorn seine ursprüngliche Gestalt vollständig verloren, es erscheint noch wie eine mit Flüssigkeit gefüllte Blase, die endlich mit der Umgebung verschmilzt. Angesichts dieser Erscheinung kann wohl von einer eigentlichen Verkleisterungstemperatur nicht die Rede sein. Man kann nur von Temperaturgrenzen sprechen, innerhalb derer sich die Verkleisterung vollzieht.

In älteren Lehrbüchern finden wir immer noch specielle Verkleisterungstemperaturen angegeben, vergleichen wir aber die Angaben verschiedener Autoren, so sehen wir, daß sie nur sehr schlecht übereinstimmen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Beobachtungen auf verschiedene Weise gemacht wurden, und daß ferner der Wassergehalt der Stärke, der innerhalb sehr großer Grenzen schwanken kann — 10 bis 24 Procent — nicht berücksichtigt wurde. Ferner sind diese Temperaturgrenzen auch verschieden, je nachdem viel oder wenig Wasser verwendet wird. Kartoffelstärke verkleistert am leichtesten und raschesten, am schwersten Reis- und Weizenstärke, bei denen vollständige Verkleisterung erst bei Temperaturen über 80 Grad eintritt.

Wohl die genauesten und unter Berücksichtigung aller Factoren ausgeführten Verkleisterungsversuche verdanken wir C. J. Lintner jun.; der genannte Forscher giebt folgende Zahlen an:

	Kartoffel-stärke	Mais-stärke	Weizen-stärke	Reis-stärke
		Grade Celsius		
noch unverändert bei . .	45	50	45	60
starke Quellung bei . .	55	65	60	70
vollständ. Verkleisterung bei	65	75	80	80

Außer in kaltem Wasser ist die Stärke auch in Alkohol und Aether, in Chloroform, Benzol und anderen ähnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Doch kennen wir zahlreiche Verfahren, die eine vollständige Lösung der Stärke gestatten,

wobei sie allerdings in den allermeisten Fällen aufhört, Stärke zu sein; es findet gleichzeitig eine Spaltung des Stärkemolecüles statt, wobei natürlich seine Natur verändert wird.

Erhitzt man säurefreie Stärke mit Wasser in einem geschlossenen Gefäße auf etwa 150 Grad, was einem Drucke von 5 Atmosphären entspricht, so wird sie gelöst, und zwar ohne daß gleichzeitig nennenswerthe Mengen Zucker entstehen. Nach dem Erkalten scheidet sich die Stärke in Form einer festen Gallerte, die braun gefärbt ist, wieder aus.

Wird Stärke mit verdünnten oder mit concentrirten Mineralsäuren erwärmt, so tritt ebenfalls Lösung ein, doch erleidet dann das Stärkemolecül eine Spaltung, wobei je nach der Concentration der Säuren, der Dauer der Einwirkung und dem Grade der Erwärmung verschiedene Abbauproducte auftreten. Es entsteht zunächst eine Form der Stärke, die unter dem Mikroskope betrachtet, kaum Veränderungen wahrnehmen läßt, sich jedoch ziemlich leicht in Wasser löst, dann treten verschiedene Dextrine auf, und endlich tritt vollständige Spaltung des Molecüles im Stärkezucker ein. Wird nun die Erhitzung noch weiter fortgesetzt, so erleidet der Stärkezucker selbst eine Veränderung, die als Zerstörung bezeichnet werden muß. Es bilden sich braune, unangenehm schmeckende Verbindungen, die auch ganz andere chemische Eigenschaften besitzen, wie der Stärkezucker oder die Stärke.

Verfolgt man den Proceß der Lösung unter dem Mikroskope, so bemerkt man, daß nicht alle Stärkekörner das gleiche Verhalten zeigen. Einzelne werden gleichmäßig kleiner und verschwinden endlich ganz, andere wieder lassen tief in ihr Inneres reichende Schrunde erkennen, die sich rasch vergrößern, häufig bleiben unveränderte Partikel zurück, die die Form des ursprünglichen Stärkekornes mehr oder minder unverändert bewahren, und »Stärkeskelette« genannt werden.

Diese, eben geschilderte Erscheinung tritt jedoch nicht nur bei der Einwirkung von Säuren auf die Stärke ein.

sondern auch wenn ein sogenanntes chemisches Ferment, wie die Diastase, das Ptyalin des Speichels, oder das Pepsin des Magensaftes lösend wirkt.

Es ist an dieser Stelle wohl am Platze, einige Worte über diese »chemischen« Fermente, deren wir schon wiederholt gedacht haben, zu sagen. Man nennt sie »chemische« oder »ungeformte« Fermente zum Unterschiede von den kleinen Lebewesen, die die Ursache zahlreicher, uns im Haushalte der Natur entgegentretenden Erscheinungen sind. Solche Fermente, die wir ihrem ganzen Verhalten nach als die tiefstehendsten Pflanzen ansehen müssen, sind beispielsweise die die alkoholische Gährung veranlassende Hefe, der die Säuerung der Milch bewirkende Milchsäurepilz, das Essigferment, das Alkohol in Essigsäure umwandelt, u. v. A. Alle diese Mikroorganismen zeigen ungeschlechtliche Vermehrung, sie werden durch zahlreiche Stoffe, wie Chloroform oder Blausäure unwirksam gemacht, und endlich ist ihre Wirkung von der Menge, in der sie vorhanden sind, abhängig. Ganz anders verhalten sich die chemischen Fermente oder Enzyme. Sie wirken durch ihre bloße Gegenwart, ohne sich selbst activ an der Umwandlung, die sie verursachen, zu betheiligen, sie werden in ihrer Thätigkeit durch Chloroform oder Blausäure nicht beeinflußt, doch werden sie bei höherer Temperatur unwirksam. Man hat in den letzten Jahren eine große Anzahl solcher Fermente kennen gelernt — das interessanteste ist wohl die von Buchner aus der Hefe isolirte Zymase — und man hat aus Flüssigkeiten, die solche Fermente enthalten, Stoffe, die die gleichen Eigenschaften besitzen, wie die enzymhaltigen Flüssigkeiten, isolirt. Ob es damit gelungen ist, diese »chemischen« Fermente selbst zu packen, muß vorläufig noch als zweifelhaft angesehen werden, wie wir überhaupt über ihre Natur und ihre Wirkungsweise nichts oder doch nur herzlich wenig wissen.

Die Einwirkung verdünnter Säuren auf das unveränderte oder verkleisterte Stärkekorn ist der durch Fermente verursachten sehr ähnlich, nur mit dem Unterschiede, daß

nicht die gleichen Endproducte der Einwirkung entstehen. Für den Stärkezucker-Fabrikanten ist die Kenntniß dieser Einwirkungen von der größten Wichtigkeit, wir müssen deshalb dieses Thema etwas ausführlicher behandeln.

Die Kenntniß der Thatsache, daß Stärke beim Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker übergeht, ist noch nicht hundert Jahre alt. Die Entdeckung machte im Jahre 1811 Kirchhoff in Petersburg, doch glaubte er, durch dieses Verfahren Rohrzucker erhalten zu haben. Für jene Zeit war diese vermeintliche Entdeckung von der größten Bedeutung. Aller Zucker, der damals in Europa consumirt wurde, stammte aus überseeischen Ländern, und die von Napoleon eingeführte Continentalsperre, deren Spitze sich gegen England richtete, hatte eine ungeahnte Theuerung des Zuckers und des damals noch in bedeutender Menge consumirten Colonialsirupes im Gefolge. Man war deshalb darauf bedacht, ein billiges Ersatzmittel für den Rohrzucker zu finden und Kirchhoff glaubte es in dem durch Kochen der Stärke mit verdünnter Schwefelsäure erhaltenen Producte entdeckt zu haben.

Man erkannte zwar bald, daß auf diese Weise nicht Rohrzucker, sondern eine andere Zuckerart, die man ihrer Abstammung nach »Stärkezucker« nannte, entstehe, sie war auch weniger süß als der Rohrzucker, und durchaus nicht geeignet, ihn nach jeder Richtung zu vertreten, doch mußte man sich mit diesem Surrogate behelfen, und die Fabriken, die zu seiner Herstellung errichtet wurden, erzielten große Umsätze und bedeutende Gewinne.

Inzwischen hatte sich die Gewinnung des Zuckers aus der Rübe aus ganz bescheidenen Anfängen zu hohem Ansehen gebracht, die Continentalsperre wurde aufgehoben, und damit auch der Fabrikation des Traubenzuckers in dem Umfange, wie man sie geplant, und theilweise auch durchgeführt hatte, die Existenzberechtigung entzogen. Es dauerte Jahrzehnte, bis sich die Verhältnisse wieder soweit gebessert hatten, daß mit Erfolg an die fabriksmäßige Herstellung des Stärkezuckers gedacht werden konnte.

Bei der Entdeckung Kirchhoff's blieb man nicht stehen. Außer ihm beschäftigten sich noch viele andere Forscher mit dem Studium der Umwandlungsproducte der Stärke, und schon im Jahre 1811 wies Vogel nach, daß neben Zucker noch ein anderer Körper bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Stärke sich bildet. Da er die Eigenschaft besitzt, die Polarisationsebene sehr stark nach rechts abzulenken, gab man ihm den Namen Dextrin.

Heute sind wir in der Erkenntniß der Umwandlungsproducte der Stärke bedeutend weiter vorgeschritten. Wir wissen, daß bei dem Abbau der Stärke durch Säuren oder durch die Wirkung der Diastase durchaus nicht nur Traubenzucker und Dextrin entsteht, sondern das speciell der »Dextrin« genannte Körper aus einer größeren Anzahl untereinander, und der Stärke sehr ähnlichen Verbindungen zusammengesetzt ist, die strenge voneinander zu unterscheiden noch nicht möglich war, und vielleicht ihrer Proteusnatur wegen auch nicht möglich sein wird. Von einschneidender Bedeutung war aber die Erkenntniß, daß, je nachdem Säure oder Diastase einwirkt, zwei verschiedene Zuckerarten entstehen: im ersten Falle Dextrose (Traubenzucker, Stärkezucker, Glykose, Krümelzucker) im zweiten Malzzucker oder Maltose.

Ehe wir die verschiedenen Dextrine, die man nachgewiesen haben will, und ihre Eigenschaften besprechen, müssen wir vorher noch einer characteristischen Reaction gedenken, die die Stärke mit Jod giebt.

Befeuchtet man Stärke mit einigen Tropfen wässeriger Jodlösung, oder mit einer Lösung von Jod in Jodkaliumlösung, so tritt eine prächtige blaue Färbung auf, die je nach der Concentration der Jodlösung und der Stärkemenge vom zartesten Himmelblau bis zum tiefsten Blauschwarz variiren kann.

Diese Blaufärbung ist umso deutlicher, sie tritt um so rascher ein, je kälter die stärkehältige Flüssigkeit ist. Heiße Stärkelösungen geben die Jodreaction überhaupt nicht, doch tritt sie bei der Abkühlung hervor, um bei neuerlichem Erwärmen wieder zu verschwinden. Setzt man aber das Er-

hitzen sehr lange fort, so tritt die Blaufärbung überhaupt nicht mehr auf, da dann das Jod in Jodwasserstoff übergeht, der nicht mehr in der geschilderten Art auf Stärke einwirkt.

Dieses Verhalten der Stärke gegen Jod giebt ein sicheres und zuverlässiges Mittel an die Hand, Stärke nachzuweisen. Die Reaction ist so empfindlich, daß schon ganz kleine Mengen mit vollster Sicherheit erkannt werden können, vorausgesetzt, daß man die Bedingungen einhält, und nicht mit zu concentrirten und heißen Lösungen arbeitet.

Die Jodreaction ist deshalb von großer Wichtigkeit, da sie wohl die Stärke, nicht aber ihre verschiedenen Abbauproducte geben. Diese verhalten sich Jod gegenüber theils indifferent, wie der Traubenzucker, theils geben sie andere, nur nicht blaue Färbungen, so daß man mit ihrer Hilfe im Stande ist, den Abbau der Stärke durch verdünnte Säuren zu verfolgen, nnd jenen Punkt festzustellen, an dem keine Färbung mehr eintritt. Speciell die verschiedenen Dextrine geben mit Jodlösung charakteristische Färbungen, und diese sind ihrerseits wieder das beste Mittel, um sie in besonders sinnfälliger Weise zu unterscheiden. Tritt nach längerem Kochen mit verdünnter Säure überhaupt keine Färbung mehr auf, so ist dies auch theilweise die Bestätigung, daß nun nur mehr Dextrose vorhanden ist. Ganz zuverlässig ist dieser Nachweis allerdings nicht, wie wir später sehen werden.

Auf Grund der verschiedenen Forschungen können wir uns heute den Abbau der Stärke durch die folgende Reihe veranschaulichen, wobei es im Großen und Ganzen einerlei ist, ob der Abbau durch verdünnte Säuren oder durch Diastase erfolgt:

Stärke . . .	färbt	sich	mit	Jodlösung	blau,
lösliche Stärke	»	»	»	»	blau,
Amylodextrine	»	»	»	»	violett,
Erythrodextrine	»	»	»	»	roth,
Achroodextrine	»	»	»	»	gelb, (Farbe der Jodlösung.)

Diese Stoffe entstehen zwar ziemlich gleichzeitig nebeneinander, sie gehen jedoch ineinander über, so daß mit dem Fortschreiten des Processes bald die Erythrodextrine die Amylodextrine und endlich die Achroodextrine die Erythrodextrine überwiegen. Dann schreitet der Proceß weiter fort, wobei endlich Zucker entsteht.

Da nun die Achroodextrine mit Jodlösung selbst keine charakteristische Färbung mehr geben, läßt sich das Verschwinden aller Dextrine nicht ausschließlich mit Hilfe der Jodlösung erkennen. Man benützt dann die Eigenschaft der Dextrine, aus ihren Lösungen durch Alkohol gefällt zu werden. Trübt sich daher eine aus dem Kochapparate geschöpfte Probe, die auf Zusatz von Jodlösung keine oder nur mehr eine ganz schwache Gelbfärbung erkennen läßt, nach Zusatz von Alkohol, so ist dies ein Zeichen, daß der Proceß der Verzuckerung noch nicht beendet ist, und daß noch Dextrine vorhanden sind.

Die beiden Verfahren der Umwandlung der Stärke in Zucker, einerseits durch Säuren, anderseits unter Vermittlung der Diastase, bilden die Grundlage dreier wichtiger chemischer Industrien: der Fabrikation des Stärkezuckers und der Spiritus- und Bier-Fabrikation. In diesen beiden Gewerben wird die Diastase benützt, um die Stärke in gährungsfähige Substanz überzuführen. Dabei kommt es jedoch nicht darauf an, thatsächlich nur Zucker (Maltose) zu erhalten, denn die gleichzeitig entstehenden Dextrine, die im Biere erhalten bleiben, verleihen diesem die Vollmundigkeit, anderseits ist man unter Einhaltung gewisser Bedingungen, deren Erörterung uns zu weit von unserem Thema abführen würde, im Stande, auch die Dextrine zu vergähren, eine Thatsache, von der in der Spiritus-Fabrikation ausgedehnter Gebrauch gemacht wird.

Eine Veränderung der Stärke in der Richtung, daß lösliche Abbauproducte entstehen, kann nicht nur durch Säuren oder Diastase, sondern auch durch bloßes Erhitzen derselben auf höhere Temperaturen erreicht werden. Allerdings ist dann die Veränderung nicht so einschneidend, wie

wenn sie mit Säuren gekocht oder mit Diastase behandelt wird.

Das sinnfälligste Zeichen der durch Erhitzen trockener Stärke bedingten Umwandlung ist die Farbenveränderung, die sie dabei erleidet.

Sie durchläuft, wenn die Temperatur allmählich gesteigert wird, alle Farbennuancen vom zartesten Gelb bis zum tiefsten Braun; fährt man mit dem Erhitzen fort, so verkohlt sie schließlich. Die Gelbfärbung beginnt bei 120 bis 130 Grad, deutliche Braunfärbung stellt sich jedoch erst bei Temperaturen über 200 Grad ein.

Verfolgt man die Veränderungen, die das einzelne Stärkekorn durch Temperaturen, die über 100 Grad liegen, erleidet, unter dem Mikroskope, so bemerkt man die ersten Anzeichen bei etwa 150 Grad. Im Kerne des Stärkekornes treten anscheinend kleine Gasblasen auf, die höchst wahrscheinlich in Dampfform austretendes Wasser sind, sie vergrößern sich mit der Zunahme der Temperatur. Außerdem nimmt man auch an den meisten Stärkekörnern das deutliche Auftreten einer Schichtung wahr, im Uebrigen bleibt die Form des Kornes jedoch unverändert.

Gleichzeitig tritt aber auch eine Veränderung der allgemeinen Eigenschaften der Stärke ein: sie wird im Wasser löslich, und zwar in umso größerer Menge, je höher die Erhitzung getrieben wurde. Nun giebt sie auch nicht mehr die blaue Färbung mit Jodlösung, sondern nimmt mit dem genannten Reagenz eine rothe Färbung an, die Lösung dreht die Ebene des polarisirten Lichtes stark nach rechts, und besitzt je nach der Concentration eine größere oder geringere Zähigkeit und Klebkraft. Nach diesen Eigenschaften erhielt das durch Erhitzen der trockenen Stärke dargestellte Product den Namen Röstgummi, Stärkegummi oder Dextrin.

Alle diese Eigenschaften deuten darauf hin, daß eine Veränderung vor sich gegangen sein muß. Sehr einschneidend konnte sie nicht sein, da wir gesehen haben, daß die Structur der Stärkekörner in der Hauptsache erhalten blieb, auch ist

damit nur ein unbedeutender Substanzverlust verbunden, soferne man mit vollständig trockener Stärke arbeitet, und sie vor und nach dem Erhitzen über 120 Grad wiegt. Wir können daher nur annehmen, daß bei der Dextrinbildung eine Umlagerung der Atome im Molecüle, oder vielleicht auch nur eine Umlagerung verschiedener Atomgruppen stattgefunden hat. Und darauf, daß nicht nur die Eigenschaften einer Verbindung von der Beschaffenheit und Anzahl der Atome, sondern auch von ihrer Lagerung im Raume abhängig ist, haben wir schon hingewiesen.

Schließlich sei noch erwähnt, daß man die Dextrinirung der Stärke auch bei niederen Temperaturen, die wenig über 100 Grad liegen, erreichen kann, wenn man sie mit einer ganz geringen Menge, etwa mit 0·1 bis 0·2 ihres Gewichtes Salpetersäure, Salzsäure, oder Phosphorsäure durchfeuchtet. Auch dann wird ein Theil der Stärke in Wasser löslich, und zwar umsomehr, je höher man erhitzt hat. Doch geht bei stärkerer Erhitzung wieder der wesentlichste Vortheil dieses Verfahrens, dessen Ausführung wir noch zu besprechen haben, die Erzielung eines weißen oder doch nur ganz schwach gefärbten Dextrines verloren.

Dies sind die wesentlichsten und wichtigsten Eigenschaften der Stärke, soweit sie für die rationelle Fabrikation des Stärkezuckers in Betracht kommen. Welche Wichtigkeit die Kenntniß dieser Thatsachen für den denkenden Fabrikanten besitzt, braucht wohl nicht erörtert zu werden. Wir verweisen nur darauf, welch' verschiedene Producte während des Kochprocesses entstehen, und wie sehr sie, je nachdem das eine oder das andere in größerer Menge vorhanden ist, den Ausfall und die Eigenschaften des Productes zu verändern vermögen. Nur jener Fabrikant wird sich den verschiedenen Anforderungen seines Consumentenkreises anpassen können, und ein stets, dem jeweiligen Geschmacke entsprechendes Product zu liefern im Stande sein, der nicht nur die praktische, sondern auch die theoretische Seite seiner Branche kennt und mit den chemischen Vorgängen vertraut ist, die sich im Verlaufe der Fabrikation abspielen.

2. Die Reinigung der Stärke nach besonderen Verfahren.

Die Fabrikation des Stärkezuckers und der verschiedenen Arten von Sirup, überhaupt von Consumwaare aus Stärke sollte stets eingedenk des Grundsatzes durchgeführt werden: Je reiner das Ausgangsmaterial, desto besser das Product. Nur aus sorgfältig hergestellter, von allen fremden Beimengungen gründlich befreiter Stärke läßt sich ein wohlschmeckender Stärkezucker erzeugen, und je besser das Product, desto leichter wird es auch dem Fabrikanten gelingen, ihm ein nicht nur gleichbleibendes, sondern ein sich von Jahr zu Jahr vergrößerndes Absatzgebiet zu sichern. Wir hegen die feste Meinung, daß nur deshalb in Amerika der Consum des Stärkezuckers, die vielseitige Verwendung, die er findet, so gewaltige Dimensionen annehmen konnte, weil man dort, abgesehen von der mit vollster Sachkenntniß durchgeführten Fabrikation, ein ganz besonderes Augenmerk auf die gründliche Reinigung der Stärke richtet.

Wenn uns nun auch das Beispiel Amerikas — und erfreulicher Weise das zahlreicher continentaler Fabriken — zeigt, daß man mit der bisher geübten Arbeitsweise thatsächlich ein tadelloses Product erzeugen kann, so wollen wir doch in diesem Abschnitte jene Vorschläge besprechen, die auf die Gewinnung einer besonders reinen Stärke abzielen.

Denn es ist nicht ausgeschlossen, daß eines oder das andere dieser Verfahren berufen ist, in absehbarer Zeit in der Praxis festen Fuß zu fassen — einzelne haben die Feuerprobe der Anwendung im Großbetriebe schon bestanden. Ferner sind die Angaben über diese Verfahren noch dem Einzelnen sehr schwer zugänglich und unseres Wissens noch nie von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus betrachtet worden. Wenn wir daher eine übersichtliche Besprechung dieser Verfahren an dieser Stelle unseres Buches einschalten, so hoffen wir damit auch den Stärkefabrikanten einen Dienst zu erweisen, indem wir es ihnen ermöglichen, sich

rasch über das Wesen dieser Vorschläge und Verfahren zu unterrichten.

Selbst bei der sorgfältigsten Durchführung des Processes der Stärkegewinnung gelingt es nicht, vollständig reine Stärke abzuscheiden. Immer ist sie mit anderen, aus den Rohmaterialien stammenden Stoffen, wenn auch nur in sehr geringem Grade vermischt, doch vermögen schon geringfügige Mengen dieser Körper die Qualität ganz wesentlich zu beeinflussen. Solche Stoffe, um deren Entfernung es sich vorzugsweise handelt und die sich ganz besonders bei der Erzeugung von Stärkezucker unliebsam bemerkbar machen, sind Spuren wachsartiger und zur Gruppe der ätherischen Oele gehörender Körper, dann Eiweiß und eiweißartige Verbindungen. Wie wir wissen, haften diese Verbindungen nicht nur den einzelnen Stärkekörnern oberflächlich an, sondern die eigentliche Stärke ist mit diesen und anderen Stoffen, wenn auch nur in ganz geringer Menge, durchsetzt. Die Behandlung mit besonderen Mitteln wird daher nur zum Theile auch diese im Inneren des Stärkekornes vorhandenen Stoffe treffen können. Immerhin wird dadurch ein ansehnlicher Erfolg erzielt werden, umsomehr, wenn durch die Behandlung gleichzeitig eine chemische Veränderung der Stärke selbst Hand in Hand geht.

Die Mittel, die zur weiteren Reinigung der Stärke vorgeschlagen wurden, sind: schwefelige Säure, Chlor und Ozon.

Es bestehen mehrere Verfahren, die von einem oder dem anderen dieser Stoffe Gebrauch machen, der Unterschied liegt hauptsächlich in der Art und Weise der Einwirkung sowie in der Erzeugung des betreffenden Agens.

Wenn wir die aufgezählten Agentien näher auf ihre Wirkung prüfen, so finden wir, daß sie alle mit hervorragenden bleichenden Eigenschaften in erster Linie begabt sind. Besonders die schwefelige Säure ist ein schon seit langer Zeit in verschiedenen Industrien in ausgedehntem Maße zur Anwendung gelangendes Bleichmittel und eigentlich nur ein solches, denn eine weitere Einwirkung auf die

Stärke oder einen zerstörenden Einfluß auf Eisweißkörper, ätherische Oele u. s. f. besitzt sie nicht.

Die schwefelige Säure wurde vermöge dieser bleichenden Eigenschaft schon vor längerer Zeit den Stärkefabrikanten empfohlen, um einerseits ein besser aussehendes Product zu erhalten und um anderseits das Absetzen der Stärke zu erleichtern. Thatsächlich werden bei zweckmäßiger Anwendung der schwefeligen Säure auch beide Vortheile erzielt, für die besonderen Zwecke des Stärkezuckerfabrikanten hat dieses Agens jedoch — außer vom Gesichtspunkte der höheren Ausbeute — keine Bedeutung. Denn eine Zerstörung der die Beschaffenheit des Traubenzuckers oder des Sirups beeinflussenden Stoffe wird durch die Anwendung der schwefeligen Säure nicht erreicht.

Durch gründliches Auswaschen kann die schwefelige Säure vollständig aus der Stärke entfernt werden. Wird das Auswaschen nicht in entsprechender Weise vorgenommen, so gehen die geringen zurückbleibenden Reste mit der Zeit in Schwefelsäure über, die eine saure Reaction der Stärke bedingt. Sauer reagirende und speciell vermöge eines Gehaltes an freier Schwefelsäure sauer reagirende Stärke ist für viele Zwecke unbrauchbar und kann dann von dem Käufer mit Recht beanständet werden. Es liegt daher im eigensten Interesse des Stärkefabrikanten, mit der Anwendung der schwefeligen Säure stets sehr vorsichtig zu sein und ganz besonderes Augenmerk auf die vollständige Entfernung derselben zu richten. — Es sei übrigens bemerkt, daß zahlreiche der in Amerika bestehenden Glykosefabriken, die Maisstärke verarbeiten, stets schwefelige Säure benützen, und zwar aus dem Grunde, um ein besseres Absitzen der Stärke zu erzielen und die Ausbeute zu erhöhen. Der gleiche Vorgang wird sich deshalb wohl auch bei uns empfehlen und für den Stärkezuckerfabrikanten liegt, soferne er nur Stärkezucker oder Sirup, nicht aber auch Stärke verkaufen will, die Sache einfacher. Denn auf die Umwandlung der Stärke in Traubenzucker vermag die schwefelige Säure keinen ungünstigen, eher einen günstigen Einfluß auszuüben. Ueber-

dies werden durch die Neutralisation auch die noch vorhandenen geringen Mengen schwefeliger Säure unschädlich gemacht, so daß eigentlich der Traubenzuckerfabrikant noch mehr als der Stärkeproducent dieses Mittel ohne jede Befürchtung, sein Erzeugniß zu verschlechtern, anwenden kann.

Ein weitaus energischer wirkender Stoff als die schwefelige Säure ist das Chlor. In sehr verdünntem Zustande übt es allerdings ebenfalls nur eine bleichende Wirkung aus, doch ist es ein chemisch sehr activer Körper, der auch tief eingreifende Zersetzungen, Zerstörungen organischer Substanz — und schon die Bleichwirkung ist nichts anderes als eine solche — hervorrufen kann. Es ist daher einleuchtend, daß Chlor, in entsprechender Weise angewendet, nicht nur eine Bleichung, sondern auch eine weitere, für die Zwecke des Stärkezuckerfabrikanten vortheilhafte Wirkung ausüben wird. Diese über die Bleichung hinausgehende Einwirkung des Chlors wird hauptsächlich durch gleichzeitige Anwendung höherer Temperaturen erreicht werden können.

Ein solches Verfahren zur Behandlung der Kartoffelstärke — und diese ist es in erster Linie, die ihrer Eigenschaften wegen eine reinigende Behandlung vor der Verzuckerung erfordert — mit Chlor in der Wärme stammt von Karl Hellfrisch in Kyritz, es wurde unter Nummer 46/671 vom 20. November 1895 in Oesterreich patentirt.

Der Zweck dieses Verfahrens ist »die Entfernung des der Kartoffelstärke eigenen Geruches nach ätherischem Oele durch Chlor, Chlorwasser oder Chlorkalkwasser in der Wärme«. Die Ausführung dieses Verfahrens kann auf zwei Arten vorgenommen werden. Die eine Methode besteht darin, daß der von dem Reiben kommende, verdünnte Kartoffelbrei continuirlich in Vorwärmer gebracht wird, in denen sich Rührwerke bewegen. Hier wird er bis gegen 45 Grad C. erwärmt und mit Chlor, Chlorwasser oder Chlorkalkwasser durch kurze Zeit behandelt, worauf er auf die üblichen Auswaschsiebe gebracht wird. Dadurch wird — wie in der Patentschrift ausgeführt ist — neben der Desodorisirung des Kartoffelöles der später resultirenden Stärke

gleichzeitig auch das wasserlösliche Eiweiß des Kartoffelbreies (Reibebreies) das sonst als Verunreinigung in die Waschwässer (Fruchtwässer) gehen würde, in der Pülpe auf den Sieben zurückgehalten. Es findet somit gleichzeitig auch eine Reinigung der Stärkewässer von den später sich zersetzenden Eiweißkörpern statt.

Der andere Weg, der eingeschlagen werden kann, besteht darin, daß rohe Kartoffelstärke (Grünstärke) in Milchform in geeignete, mit Rührwerken versehene Gefäße gebracht, hier bis gegen 45 Grad C. erwärmt und mit Chlor, Chlorwasser oder Chlorkalkwasser behandelt wird. Es findet dann eine sehr rasche und anhaltende Veränderung der Stärke schon nach kurzer Einwirkung in der Richtung statt, »daß herausgenommene Proben bei Kochen mit Schwefelsäure oder einer anderen Säure keinen ätherisch widerlichen dextrinartigen Geruch mehr zeigen«.

Beabsichtigt man bei Anwendung des an zweiter Stelle beschriebenen Verfahrens nicht, die Stärke in Zucker überzuführen, so läßt man sie im Rührbottich absetzen, wäscht sie mit Wasser aus, trocknet sie in der üblichen Weise und erhält dann eine Handelswaare, die bei »Weiterverarbeitung auf Derivate geruchlose Producte liefert«. Falls die Stärke als geruchloses Ausgangsmittel zur Herstellung von Stärkezucker dienen soll, wird die in der beschriebenen Weise behandelte Stärkemilch in der üblichen Weise verkocht.

Der Erfinder fährt dann fort: »Bei der vorliegenden Erfindung handelt es sich nicht um eine beschleunigte Wirkung des Chlors im Sinne einer Bleichwirkung, sondern es sollen durch die Anwendung höherer Temperaturen Bedingungen geschaffen werden, bei denen das Chlor, abgesehen von der gleichzeitigen coagulirenden Wirkung, im Verfahren 1 im Stande ist, abbauend oder substituirend auf das in der Kartoffelstärke enthaltene ätherische Oel einzuwirken, wobei es somit Wirkungen äußert, die bei Anwendung der im Kartoffelstärkebetriebe ökonomisch zulässigen Mengen in der Kälte nicht zukommen. Die Bleichwirkung, die man auch durch andere Mittel erreichen könnte, ist zunächst ganz neben-

sächlich«. Die chemische Einwirkung des Chlors auf Kartoffelstärke glaubt der Patentsucher in der Art erklären zu können, daß das erwärmte Chlor in der Stärkemilch Cellulose zum Theile aufschließt, in das Stärkekorn eindringt, und dann die ungesättigten Kohlenwasserstoffgruppen des darin enthaltenen ätherischen Oeles, dessen Menge nach Payen 0·1—0·01 Gewichtsprocente beträgt, entweder zu leicht flüchtigen Verbindungen ohne Geruch chlorirt, oder in Verbindungen umwandelt, die bei höheren oder gewöhnlichen Temperaturen in dem Wasser der Stärkemilch löslich sind und durch Auswaschen entfernt werden können.

Unserer Meinung nach ist der erörterte Vorgang wohl im Stande, die beschriebenen Wirkungen hervorzurufen. Es darf jedoch nicht übersehen werden, daß die Verwendung von Chlor überhaupt besondere Maßnahmen und erhöhte Vorsicht voraussetzt, und daß außerdem die Anwendung höherer Temperaturen eine sorgsame Ueberwachung des Processes verlangt. Denn wenn auch die Verkleisterungstemperatur der Kartoffelstärke wesentlich über 45 Grad C. liegt, so ist doch darauf Rücksicht zu nehmen, daß durch die Unachtsamkeit eines Arbeiters die Temperatur zu hoch steigen und die Charge verderben kann. Und selbst wenn dies ausgeschlossen ist, müssen die Anwärmegefäße sehr sorgfältig construirt sein, damit auch eine örtliche Ueberhitzung, die zur Kleisterbildung führen würde, vermieden wird. Ein weiterer Vortheil des Verfahrens, der uns allerdings erst an zweiter Stelle interessirt, ist in der Abscheidung der im Fruchtwasser enthaltenen löslichen Eiweißkörper gelegen. Gerade diese sind es, die das leichte Faulen des Fruchtwassers bedingen und oft zu Calamitäten Anstoß geben, durch die sogar der Bestand mancher Stärkefabriken bedroht wird.

Die Erzeugung des Chlors kann auf verschiedene Weise geschehen. Der Patentinhaber macht darüber keine Angaben, da es sich jedoch nur um verhältnißmäßig geringe Mengen handeln kann, glauben wir den zweckmäßigsten Weg darin zu sehen, sich des Chlorkalkes zu bedienen. Um

gasförmiges Chlor zu erzeugen, bedarf man stets großer und gut construirter, daher theurer Vorrichtungen, während die Manipulation mit Chlorkalk verhältnißmäßig einfach und gefahrlos ist. Die Wirkung des Chlorkalkes könnte noch durch die Zugabe einer geringen Menge Säure verstärkt werden.

Ein mit dem erörterten Verfahren wörtlich gleiches Privilegium wurde unter Nr. 95/765 vom 6. Juli 1859 ab der Firma Siemens & Halske Actiengesellschaft in Berlin ertheilt.

Ein dem besprochenen ähnliches Verfahren, das ebenfalls in der Behandlung der Stärke mit Chlor gipfelt, wobei aber das Chlor im Augenblicke seiner Entstehung wirkt, wurde Dr. R. Witt und Siemens & Halske in Berlin im Deutschen Reiche unter Nr. 88447 vom 23. Juli 1894 ab patentirt; es heißt »Verfahren zur Gewinnung von Reinstärke aus Rohstärke«. Mit diesem Namen bezeichnet der Erfinder Dr. Witt die aus den verschiedenen Pflanzenstoffen in bekannter Weise durch Ausschlämmen gewonnene Stärke, die bekanntlich noch aus dem Zellsafte stammende Extractiv- und Farbstoffe hartnäckig zurückhält und die für die weitere Verarbeitung und Benützung der Stärke sehr hinderlich zu sein pflegen, denn sie verwandeln sich in theils gefärbte, theils übelriechende Zersetzungsproducte, die den aus der Stärke gewonnenen Derivaten anhaften und ihren Werth vermindern. Der Beseitigung dieser Verunreinigungen, sowie mancher nützlicher Verwendungsweise der Stärke steht namentlich — wie in der Patentschrift ausgeführt wird — der Umstand entgegen, daß in den Stärkekörnern die eigentliche Stärkesubstanz in Häutchen aus Cellulose eingeschlossen ist, welche die directe Berührung der Stärke mit den Reagentien selbst erschwert. Als Beispiel für die Wirkung dieser Cellulosehüllen diene der Verkleisterungsproceß, bei welchem die in heißem Wasser vollkommen lösliche Stärkesubstanz doch nicht zur wirklichen Lösung gelangt, sondern in den aufgeblähten Zellhäuten zurückgehalten wird und statt einer wahren Lösung den bekannten Kleister bildet.

Witt hat nun gefunden, daß man dahin gelangen kann, aus der Rohstärke eine Substanz herzustellen, die er als »Reinstärke« bezeichnet und in folgender Weise charakterisirt: Aus der Reinstärke sind nicht nur die oben genannten Farbstoffe und Extractivstoffe beseitigt, so daß die Stärkekörner die ihnen von Natur zukommende schneeweiße Farbe zeigen, sondern es sind auch die Cellulosemenbranen in solcher Weise aufgeschlossen, daß sie nur noch eben genügen, der Stärke ihre organisirte Form zu wahren, daß sie aber jeder chemischen Weiterbehandlung sofort nachgeben, in Lösung gehen und die reine Stärkesubstanz freigeben, die so jeder chemischen Weiterverarbeitung leicht zugänglich wird.

Eine solche Stärke verzuckert sich z. B. durch Mineralsäuren sehr leicht und glatt und ohne jede Spur eines üblen Geruches, sie geht willig in die verschiedenen Arten der Dextrine über, ohne sich dabei merklich zu bräunen, kurz sie ist viel werthvoller geworden, als die Rohstärke, aus der sie bereitet wurde.

Der Erfinder erreicht dieses wichtige Resultat dadurch, daß er die Cellulosemembranen der Stärkekörnchen in Oxycellulose überführt, die gegen chemische Einflüsse weit weniger widerstandsfähig ist, als die Cellulose selbst. Chemisch läßt sich die Reinstärke leicht und rasch dadurch charakterisiren, daß sie in verdünnter Kalilauge augenblicklich zu einer klaren, filtrirbaren Lösung löslich ist, während alle bekannten Rohstärken mit diesem Reagens übergossen, nur zu einer steifen Gallerte anquellen. Die in der Reinstärke enthaltene Oxycellulose ist eben in Alkalien löslich, während die Cellulose der Rohstärken durch Alkalien nur mercerisirt wird und daher die in der Lauge gelöste Stärkesubstanz in ähnlicher Weise umhüllt und festhält, wie es oben für die Kleisterbildung durch Hitze gezeigt wurde. Aus der nach diesem Verfahren erhaltenen Reinstärke läßt sich durch Lösen in Alkali, Filtriren und Neutralisiren die chemisch reine Stärkesubstanz gewinnen, wofür bis jetzt kein Verfahren bekannt war.

Man erhält die eben beschriebene Reinstärke jedesmal dann, wenn man Rohstärke der gleichzeitigen Einwirkung von Oxydationsmitteln und nascirendem Chlor (d. i. Chlor im Augenblicke seiner Entstehung) aussetzt, und zwar natürlich unter Einhaltung solcher Bedingungen, daß dabei die ziemlich widerstandsfähige Stärkesubstanz selbst nicht angegriffen wird. Durch die Oxydationsmittel werden die Farb- und Extractivstoffe zerstört, durch das nascirende Chlor aber wird der höchst wichtige Effect der Umwandlung von Cellulose in Oxycellulose herbeigeführt. Dieser Effect kann durch moleculares Chlor, also durch Chlorgas oder Chlorwasser in solcher Verdünnung, daß dabei die Stärkesubstanz selbst unverändert bleibt, nicht erreicht werden, dagegen vollzieht er sich glatt durch Chlor im Entstehungszustande.

Das neue Verfahren verbindet den Vorzug großer Billigkeit mit vollkommener Regulirbarkeit.

Man versetzt, nach der Patentschrift, die mit reinem Wasser zu einer Milch angerührte Rohstärke solange mit einer Auflösung von Kaliumpermanganat, als diese noch entfärbt wird. Da die Stärkesubstanz selbst von verdünntem Permanganat in der Kälte nicht angegriffen wird, so richtet sich der Verbrauch an diesem Reagens genau nach der Menge der vorhandenen Verunreinigungen, die dabei vollständig zerstört werden. Auch das Kaliumpermanganat erleidet eine Veränderung: es giebt Sauerstoff ab, der die zerstörende Wirkung ausübt und auf der Stärke schlägt sich Mangansuperoxyd (Braunstein) in feinster Vertheilung nieder, sie erhält dadurch eine braune Farbe. Würde es sich bloß um die vollkommene Bleichung der Stärke handeln, so brauchte man jetzt nur noch die abfiltrirte und ausgewaschene braun gefärbte Stärke mit schwefeliger Säure zu behandeln, wobei das Mangansuperoxyd augenblicklich in Lösung geht und die Stärke blendend weiß zurückläßt. Um aber auch noch die Aufschließung der Cellulose zu erreichen, trägt man die braune Stärke in sehr verdünnte Salzsäure ein und erhält die gewonnene chocoladefarbige Milch in steter Bewegung. Es vollzieht sich nun langsam

die Aufschließung der Cellulose durch das nascirende Chlor und dieser Proceß ist oft früher zu Ende, als alles Mangansuperoxyd verbraucht ist. Durch Entnahme von Proben, Waschen derselben mit schwefeliger Säure und Prüfung auf Alkalilöslichkeit überzeugt man sich von dem Fortschreiten des Processes. Sobald die Stärke glatt in Alkali löslich ist, wird sie abfiltrirt und durch Uebergießen mit wässeriger schwefeliger Säure oder verdünnten Bisulfitlösungen vom überschüssigen Mangansuperoxyd und gebildeten molecularem Chlor befreit, dann gründlich gewaschen und getrocknet. Sie hat dann die oben angegebenen Eigenschaften der Reinstärke.

Der Patentanspruch des Verfahrens lautet: Die Befreiung roher Stärke von Verunreinigungen durch Oxydation dieser letzteren und gleichzeitige Aufschließung der in der Stärke enthaltenen Cellulose durch Ueberführung derselben in Oxycellulose in der Weise, daß die rohe Stärke mit Oxydationsmitteln und nascirendem Chlor, am besten folgeweise mit Permanganat und verdünnter Salzsäure, behandelt wird.

Bevor wir zur Besprechung der chemischen und praktischen Seite dieses Verfahrens übergehen, sei bemerkt, daß wir es im Kleinen nachgeprüft haben. Es gelang uns thatsächlich, eine Stärke mit den in der Patentschrift angegebenen Eigenschaften in der angegebenen Weise zu erhalten, so daß die Ausführbarkeit und der Werth des Verfahrens — wenigstens was die rein chemische Seite desselben betrifft — über jeden Zweifel erhaben ist.

Zunächst müssen wir uns mit den in der Patentschreibung erwähnten »Cellulosehüllen« befassen. Die Thatsache, daß ein unlöslicher Antheil hinterbleibt, wenn Stärke mit kalten verdünnten Säuren behandelt wird, hat schon Nägeli veranlaßt, die Existenz zweier, sich verschieden verhaltender Stoffe in der Stärke anzunehmen, er nannte den sich lösenden Theil »Granulose«, den ungelöst hinterbleibenden »Cellulose«. Nach den neuesten Forschungen, um die sich besonders Arthur Meyer ein großes Verdienst erworben hat, ist diese Anschauung nicht zutreffend. Vielmehr

enthält das Stärkekorn nur eine einzige Substanz, und die unter dem Mikroskop wahrnehmbare, und besonders an gequollenen Stärkekörnern deutlich hervortretende verschiedene Dichte und Schichtung ist auf rein mechanische Verhältnisse zurückzuführen. Die als »Stärkecellulose« bezeichnete Substanz, die thatsächlich bei der Behandlung der Stärke mit Speichel, Salzlösungen oder verdünnten Säuren zurückbleibt, ist allerdings von der eigentlichen Stärke verschieden, jedoch nicht schon ursprünglich vorhanden gewesen. Sie ist vielmehr ein Umsetzungsproduct der Stärke, das erst durch die Einwirkung der betreffenden Agentien entstand; nach A. Meyer ist diese Substanz Amylodextrin.

Wir müssen daher nach dem gegenwärtigen Standpunkte der Forschung die Erklärung, die Witt für die Wirkung seines Verfahrens giebt, als nicht mehr zutreffend ansehen, da eben die Annahme der Existenz einer die Stärkekörner umgebenden Hülle von Cellulose nicht mehr haltbar ist. Dies ändert jedoch nichts an der Thatsache der Wirkung seines Verfahrens, sie ist aber unserer Anschauung nach darauf zurückzuführen, daß entweder nur die oberflächlichen Schichten des Stärkekornes oder seine ganze Masse eine Art Aufschließung erfährt, die sein allgemeines Verhalten und speciell jenes gegenüber Kalilauge verursacht. Besonders diese Reaction, die niemals versagt, wenn es sich darum handelt, sorgsam hergestellte Dextrine, die unter dem Mikroskope von unveränderter Stärke nicht zu unterscheiden sind, als Dextrine zu erkennen, führt uns auf die Vermuthung, daß die Einwirkung des nascirenden Chlores neben der reinigenden Wirkung desselben hauptsächlich eine Art Dextrinirung bedingt, und daß es auf diese Weise auch möglich sein dürfte, vorausgesetzt, daß durch die Einwirkung nascirenden Chlors längere Zeit hindurch nicht andere, tiefgreifende Zersetzungen der Stärke erfolgen, die Stärke vollständig zu dextriniren, und nicht nur im alkalilöslichen, sondern im wasserlöslichen Zustande zu erhalten.

Betrachten wir nun die chemische Seite der Witt'schen Reactionen und die zu ihrer Durchführung dienenden Re-

agentien. Der zerstörende Einfluß, den Kaliumpermanganat, die bekannten, häufig zur Bereitung eines Mundwassers benützten dunkelrothen Krystalle, auf viele organische Substanzen auszuüben vermag, ist bekannt. Es kommt dabei einzig und allein der Sauerstoff zur Wirkung, der im Kaliumpermanganat ($KMnO_4$) in relativ bedeutender Menge gebunden ist. In Berührung mit organischen Substanzen wird er abgespalten, und wirkt im Augenblick der Abspaltung kräftig oxydirend. Gleichzeitig wird das Mangan in Verbindung mit Sauerstoff als Mangansuperoxyd oder Braunstein (MnO_2) ausgeschieden. Es ist anzunehmen, daß die Permanganatlösung die einzelnen Stärkekörner nicht nur umspült, sondern auch in ihr Inneres eintreten wird. Dann vollzieht sich auch dort der geschilderte Vorgang, es wird zum Theil eine kräftige oxydirende Wirkung ausgeübt und gleichzeitig Braunstein in feinster Vertheilung niedergeschlagen.

Trifft Mangansuperoxyd mit Salzsäure zusammen, so setzen sich beide in Manganchlorid, freies Chlor und Wasser um:

$$MnO_2 + 4HCl = 2MnCl_2 + 2H_2O + 4Cl$$

Mangan-superoxyd	Salz-säure	Mangan-chlorid	Wasser	Chlor.

Im Augenblicke des Freiwerdens aus seinen Verbindungen besitzt aber das Chlor andere und viel kräftigere Eigenschaften, als nachher. Nach unserer gegenwärtigen Anschauung nehmen wir an, daß alle Verbindungen aus Atomen der Elemente zusammengesetzt sind. Einzelne Atome sind jedoch nicht existenzfähig, und es treten bei den Elementen stets mindestens 2 Atome zu einem Molecüle zusammen. Die obenstehende Gleichung giebt deshalb den Vorgang der Umsetzung zwischen Mangansuperoxyd und Salzsäure insoferne nicht richtig wieder, als nicht 4 Cl, d. s. 4 Atome Chlor, sondern $2Cl_2$, d. s. 2 Molecüle Chlor zu je 2 Atomen entstehen. Daß aber im Augenblicke der Abscheidung thatsächlich einzelne Atome Chlor vorhanden sind, geht aus der dann ungleich kräftigeren Wirkung desselben hervor. Wir kennen

auch ähnliche Beispiele bei anderen Elementen. Ein solches ist die kräftige Wirkung des aus dem Kaliumpermanganat ausgeschiedenen Sauerstoffes, dem gegenüber der in der Luft vorhandene, überhaupt der gewöhnliche gasförmige Sauerstoff ein träges Element zu nennen ist. Ein weiteres Beispiel zeigt der Wasserstoff. Auch Wasserstoff vermag im Momente seiner Entstehung, etwa wenn Zink mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wird, wobei Wasserstoff auftritt, ganz andere Wirkungen auszuüben, wie wenn wir ihn zunächst auffangen. Es ist daher vollkommen verständlich, wenn wir sehen, daß die nach dem Verfahren von Witt-Siemens behandelte Stärke andere Eigenschaften annimmt, die über die Bleichwirkung hinausgehen, als wenn sie nur mit gasförmigem Chlor in Berührung kommt.

Diese Einwirkung wird dadurch noch besonders begünstigt, daß der Braunstein aller Wahrscheinlichkeit nach nicht nur auf der Oberfläche der Stärkekörner, sondern auch im Innern derselben niedergeschlagen ist. Es wird sich daher Chlor an allen Stellen entwickeln, und im Augenblick seiner Entstehung, im »nascirenden Zustande« allerorts eine kräftige Wirkung ausüben. Und dadurch ist unserer Meinung nach hauptsächlich der Erfolg begründet, der durch dieses Verfahren erzielt werden kann.

So schön und elegant auch dieses Verfahren vom rein chemischen Standpunkte ist, so dürfen wir doch nicht verhehlen, daß wir über seine Anwendbarkeit in der Praxis einige Zweifel hegen. Diese Zweifel sind vor Allem in der verhältnißmäßig bedeutenden Complicirtheit des Processes begründet. Die Kosten der Rohmaterialien spielen wohl kaum eine nennenswerthe Rolle, weit eher dürfte eine Schwierigkeit in der Durchführung und in der Ueberwachung des ganzen Vorganges liegen. Auf dem Papiere nimmt sich solch ein Proceß allerdings sehr einfach aus, er läßt sich auch von der Hand des Chemikers im Kleinen glatt durchführen, im Großbetriebe ist jedoch die richtige Bemessung des Zusatzes von Permanganat, die Dosirung der Salzsäuremenge, sowie die Unterbrechung der Einwirkung des Chlores kaum so

leicht zu handhaben, wie im Becherglase. Jedenfalls wären dazu gut geschulte, gewissenhafte Arbeiter nöthig, es müßte eine fortlaufende Ueberwachung ihrer Manipulation stattfinden, und eigentlich müßte ein chemisch gebildeter Betriebsleiter zur Stelle sein. So wünschenswerth und vortheilhaft es auch für die Stärkezuckerindustrie wäre, wenn sie gleich ihrer Schwester, der Fabrikation des Zuckers aus der Rübe, unausgesetzt unter fachkundiger, chemischer Controle stände, so fürchten wir doch, daß es noch längere Zeit dauern wird, bis der Chemiker auch in dieser Industrie seinen dauernden Einzug gehalten haben wird.

Die Firma Siemens & Halske verfügt noch über ein drittes patentirtes Verfahren, das ebenfalls die Herstellung einer geruchlosen, löslichen Kartoffelstärke zum Gegenstande hat. Das darauf im Deutschen Reiche ertheilte Patent trägt die Nummer 103399, Classe 89, vom 17. Juli 1896. Von dem eben besprochenen Verfahren unterscheidet es sich dadurch, daß eine freies Chlor enthaltende Salpetersäure angewendet wird. Dabei können zwei Wege eingeschlagen werden:

1. Die gewaschene Grünstärke wird in Milchform mit der freies Chlor enthaltenden verdünnten Lösung der Salpetersäure versetzt, 1—1½ Stunden unter Umrühren wirken gelassen, centrifugirt, dann auf einem der bekannten Wege getrocknet und die Trocknung bei Temperaturen von 75 bis 80 Grad C. solange fortgesetzt, bis Proben nach dem Auswaschen in siedendem Wasser klar löslich und geruchlos sind. Die Lösung, mit der die Stärkemilch behandelt wird, wird so gewählt, daß nach dem Centrifugiren auf 1000 Kgr. später trockener Handelsstärke 1·5 Kgr. Salpetersäure von 64 Procent und 300 Gr. freies Chlor kommen.

2. Es wird Handelsstärke bei allmählichem Zusatz und unter guter Durchmischung mittelst geeigneter Rührwerke mit der genannten Salpetersäurelösung unter Anwendung einer feinen Brause vermischt, das Gemisch mehrere Stunden liegen gelassen, worauf das erhaltene, kaum handfeuchte Gut in den üblichen Trockenapparaten Temperaturen von

75—80 Grad C. bis zum Eintritte der Löslichkeit in heißem Wasser ausgesetzt wird. Am vortheilhaftesten hat sich ein Zusatz von 180 Liter einer Lösung von 1·5 Kgr. 64procentiger Salpetersäure und 300 Gr. darin gelöstem freien Chlor zu 1000 Kgr. Handelsstärke erwiesen. Die geruchlose lösliche Stärke kann als solche direct in den Handel gelangen, oder als Ausgangsmateriale zur Herstellung geruchloser Stärkederivate dienen.

Bei diesem Verfahren gelangt neben dem freien Chlor noch ein zweites, kräftig oxydirendes Agens zur Verwendung: die Salpetersäure. Wird Stärke mit concentrirter Salpetersäure behandelt, so entstehen bei Einhaltung gewisser Bedingungen explosible Verbindungen, die man als nitrirte Stärke oder kurz als »Nitrostärke« bezeichnet. Diese Verbindungen entstehen jedoch nicht, wenn, wie im vorliegenden Falle, nur relativ geringe Mengen verdünnter Salpetersäure angewendet werden.

Jedenfalls spielt sich hier ein ähnlicher Vorgang ab, wie bei der Behandlung der Stärke mit nascirendem Chlor, wobei diese ganz oder zum Theile in Dextrin oder dextrinähnliche Verbindungen umgewandelt wird. Gegenüber diesem Verfahren besitzt die Behandlung der Stärke mit chlorhaltiger Salpetersäure den großen Vortheil der Einfachheit. Auch die Lösung von Chlor in Salpetersäure ist leicht herzustellen, sie ist nichts anderes als das bekannte »Königswasser«, das erhalten wird, wenn man Salzsäure in genügend concentrirte Salpetersäure einträgt. Dann oxydirt die Salpetersäure den Wasserstoff der Salzsäure zu Wasser, und Chlor tritt im freien Zustande auf.

Ein anderes Verfahren zum Bleichen und Desinficiren von Stärkemehlen, D. R. P. Nr. 70275, hat E. Hermite in Paris und A. Dubosc in Rouen zu Erfindern. Es gipfelt ebenfalls in der Behandlung der Stärke mit Chlor, nur wird dieses nicht nach einem der bekannten Verfahren, sondern durch Elektrolyse chlorhaltiger Verbindungen hergestellt. Leitet man nämlich durch Wasser, das Chloride, wie Kochsalz (Chlornatrium) oder Chlormagnesium gelöst

enthält, den elektrischen Strom, so bewirkt er eine Zerlegung der Chloride, wobei unterchlorige Säure, die gleich dem Chlor sehr energisch wirkt, auftritt. Mit diesem in der besprochenen Weise vorbereiteten Wasser wird dann die Stärke gewaschen, oder es kann die Zerlegung der Chloride in dem Waschgefäße selbst vorgenommen werden. Die Wirkung ist dann die gleiche, wie wir sie schon besprochen haben. Der Patentanspruch dieses Verfahrens lautet:

»Verfahren zum Bleichen und Desinficiren von Stärke und Stärkemehlen, gekennzeichnet durch die Elektrolyse des in Verwendung genommenen Wassers in Gegenwart einer oder mehrerer Chlorverbindungen (wie Chlornatrium und Chlormagnesium), wobei die Stärke entweder direct mit diesem Wasser gemischt der Wirkung der Elektrolyse ausgesetzt oder mit vorher elektrolytisirtem Wasser behandelt werden kann.«

Von allen Verfahren, nach denen die Stärke mit Chlor behandelt wird, scheint uns dieses das Aussichtsreichste zu sein, dies deshalb, da thatsächlich heute, wo immer es nur angeht, das Bleichzwecken dienende Chlor durch Elektrolyse bereitet wird. Man bedient sich heute beispielsweise in der Papier-Fabrikation solchen Chlorwassers, desgleichen in der Textilindustrie, und es steht nach den bisher vorliegenden Erfahrungen außer Zweifel, daß man thatsächlich auf elektrolytischem Wege im Stande ist, Chlor, beziehungsweise unterchlorige Säure enthaltendes Wasser am billigsten herzustellen.

Endlich müssen wir noch eines weiteren Verfahrens gedenken, das ebenfalls die Gewinnung einer vollständig reinen, d. h. farb- und geruchlosen Stärke bezweckt. Dieses Verfahren, D. R. P. Nr. 70012, von Siemens & Halske in Berlin, beruht auf einer Behandlung der Stärke mit Chlor und Ozon. Der Patentanspruch lautet: Verfahren zum Bleichen und Geruchlosmachen von Stärke, Stärkegummi und deren Lösungen, darin bestehend, daß man sie gleichzeitig mit gasförmigem Chlor oder in wässeriger Lösung befindlichem Chlor und mit Ozon behandelt.

Dieses Verfahren verdient deshalb unser besonderes Interesse, weil es praktisch erprobt wurde und recht günstige Resultate ergab. Die »raffinirte Ozonstärke«, äußerlich der gewöhnlichen Kartoffelstärke sehr ähnlich, besitzt einen zart gelben Schein, löst sich in Wasser bei Siedetemperatur zu einem leichtflüssigen, durchaus durchsichtigen Kleister und giebt beim Kochen mit Säure keinen wahrnehmbaren Geruch. Ein weiteres Präparat, die »lösliche Ozonstärke« gleicht dem Aussehen nach ebenfalls der gewöhnlichen Stärke, doch löst sie sich schon in heißem Wasser zu einer klaren, leicht beweglichen Flüssigkeit. Wenn die Lösung erkaltet, so scheidet sich eine pastenartige, weißliche Masse ab, während die »raffinirte Ozonstärke« beim Erkalten nur butterartige Consistenz annimmt.

Wir haben es hier jedenfalls auch mit einem Verfahren zu thun, das auf der Verwendung des elektrischen Stromes beruht. Ozon ist eine Modification des Sauerstoffes, die bedeutend energischere Eigenschaften besitzt, als dieser. Es bildet sich, wenn der elektrische Funke durch feuchte Luft schlägt, der stechende Geruch, welchen wir häufig bei heftigen Gewittern wahrnehmen können, der durch Ozon hervorgerufen wird.

In den letzten Jahren ist man daran gegangen, Ozon in größeren Mengen künstlich darzustellen, beziehungsweise Luftsauerstoff durch Elektricität zu ozonisiren. Die Ausbeute an Ozon ist jedoch sehr gering, das Verfahren deshalb theuer. Der gleiche Uebelstand scheint auch der Ozonstärke anzuhaften, so daß kaum anzunehmen ist, daß sich derzeit diese Art der Vorreinigung, so günstige Resultate sie auch liefert, in den Stärkezuckerfabriken einbürgern wird.

Wenn wir das Gesagte nochmals überblicken, so sehen wir, daß heute schon verschiedene Verfahren bekannt sind, die eine weitergehende Reinigung der Stärke — und in erster Linie kommt Kartoffelstärke in Betracht — ermöglichen, als sie durch den gewöhnlichen Gang der Stärkeabscheidung erreicht werden kann. Für die Zwecke des Stärkezuckerfabrikanten sind heute fast alle diese Verfahren noch

zu complicirt, abgesehen vielleicht von der bloßen Behandlung der Stärke mit Chlor, die am leichtesten durchgeführt werden kann. Das Streben der Stärkezuckerfabrikanten soll jedoch darauf gerichtet sein, ein nach Möglichkeit reines Product herzustellen. Es wird daher in ihrem eigensten Interesse liegen, wenn sie auch diesen Bestrebungen, die Stärke auf ein höheres Stadium der Reinheit zu bringen, mit offenen Augen folgen, und den einen oder anderen Vorschlag selbst durch Versuche, wenn möglich im größeren Maßstabe durchgeführt, erproben. Manches dieser Verfahren kann im Laboratorium ganz ausgezeichnete Resultate geben, sich im Betriebe dagegen nicht bewähren, es kann jedoch auch das Umgekehrte der Fall sein. Das letzte Wort hat deshalb stets die Praxis zu sprechen, die einzig und allein auch im Stande ist, die ökonomische Seite zu beurtheilen.

3. Die Gesetze der Umwandlung der Stärke in Zucker.

Wohl keine andere Reaction ist so eingehend studirt worden, wohl über keinen anderen Umwandlungsproceß organischer Verbindungen liegen so zahlreiche Untersuchungen vor, wie gerade über die Umwandlung der Stärke in Glykose unter der Einwirkung verdünnter Säuren. Trotz der gewaltigen Summe von Arbeit und Zeit, die zur Ergründung der sich hierbei abspielenden Processe aufgewendet wurde, müssen wir bekennen, daß wir zwar in der Erkenntniß derselben sehr weit vorgeschritten sind, daß es aber doch noch nicht gelang, die letzten Zweifel über die Richtigkeit unserer heutigen Anschauungen zu bannen.

Das Wesentlichste über die verschiedenen Umwandlungsproducte, über die Zwischenstadien, die zu durchlaufen sind, ehe das Stärkemolecül in einzelne Dextrosemolecüle gespalten ist, haben wir in dem betreffenden Abschnitte erörtert. Für den Fabrikanten haben diese Erörterungen in erster Linie wohl nur theoretisches Interesse, doch ist ihr hoher praktischer Werth nicht zu verkennen, denn wenn es sich bei

der Herstellung des festen Stärkezuckers auch darum handelt, nach Möglichkeit alle Stärke in Dextrose überzuführen, so muß anderseits bei der Fabrikation des Stärkezuckersirups das Augenmerk darauf gerichtet sein, einen gewissen Antheil der Stärke in Form von Dextrinen zu erhalten, da diese dann die Dextrose am Auskrystallisiren verhindern.

Den verschiedenen — und wie wir schon erwähnten noch leider nicht vollständig bekannten — Umwandlungsproducten, die sich während des Abbaues der Stärke durch verdünnte Säuren bilden, wird der Stärkezuckerfabrikant daher nur in zweiter Linie besonderes Interesse entgegenbringen. Anders steht es dagegen mit der Frage, durch welche rein mechanischen Factoren das Maximum an Glykose erhalten werden kann, mit anderen Worten: welcher Weg einzuschlagen ist, um die höchste Ausbeute an Stärkezucker neben der geringsten an Dextrinen zu erzielen. Die Erörterung dieser Factoren wird uns jetzt zu beschäftigen haben.

Auf den Verlauf des Verzuckerungsvorganges nimmt eine große Anzahl von Umständen Einfluß. Als die wichtigsten derselben sind zu nennen:

1. Die Beschaffenheit der Stärke (Prima-, Secunda-Abfallstärke).
2. Die Herkunft der Stärke (Kartoffel-, Mais-, Weizenstärke 2c.).
3. Die Dichte der Stärkemilch.
4. Die Säure (Schwefelsäure, Salzsäure u. s. f.).
5. Die Menge der Säure im Verhältniß zur Menge der Stärke.
6. Der Verdünnungsgrad der Säure.
7. Die Kochdauer.
8. Die Temperatur.
9. Der im Kochgefäße herrschende Druck.

Wir sehen, daß eine namhafte Anzahl von Einzelumständen in Betracht kommt, und es liegt in der Natur der Sache, daß das erwünschte Ziel, eine vollständige Umwandlung der Stärke zu erreichen, auf verschiedenen Wegen er-

reicht werden kann, je nachdem man das eine oder das andere Moment überwiegen läßt. Vom rein ökonomischen Standpunkte aus ist jenes Verfahren als das beste zu bezeichnen, das die vollständigste Verzuckerung in der kürzesten Zeit herbeiführt.

Dies wird vornehmlich gefördert durch:

1. Anwendung sehr reiner Stärke.
2. Starke Verdünnung der Stärkemilch.
3. Verwendung einer relativ großen Säuremenge.
4. Andauernde Kochung in geschlossenen Gefäßen bei höherer Temperatur und unter Druck.

Mit der bloßen Anwendung dieser Factoren ist es jedoch nicht abgethan, es kommt vielmehr auch darauf an, daß sie in das richtige Verhältniß zueinander gebracht werden. Denn ein Zuviel ist hier ebenso schädlich, als ein Zuwenig.

Soll beispielsweise nach Möglichkeit reiner Traubenzucker dargestellt werden und wird der Kochproceß zu frühe unterbrochen, so wird sich im Dünnsafte noch eine namhafte Menge von Dextrinen und anderen Zwischenproducten finden. Kocht man dagegen zu lange, vielleicht unter zu hohem Druck und daher auch bei zu hoher Temperatur, so kann man wohl mit Sicherheit darauf rechnen, daß nun alle Stärke thatsächlich verzuckert wurde. Die Einwirkung der Säure beschränkt sich jedoch nicht nur auf die Stärke und die daraus entstehenden Dextrine, sondern sie erstreckt sich auch auf den entstandenen Zucker, den sie theils in gefärbte, unangenehm schmeckende Spaltungsproducte zerlegt, theils in sogenannte »Reversionsproducte« umwandelt. Diese Reversionsproducte sind nach unseren gegenwärtigen Erfahrungen den Dextrinen ähnliche, nur sehr schwer oder überhaupt nicht vergährende Körper, wie die Isomaltose, und es ist einleuchtend, daß sie ebenso nachtheilig sein müssen, wie die bei ungenügender Kochung zurückbleibenden, nicht vollständig bis zur Glykose abgebauten Umwandlungsproducte der Stärke.

Die erwähnten Zersetzungen und Veränderungen, die im Verlaufe des Kochprocesses die Glykose erfährt, lassen sich übrigens niemals vollständig vermeiden. Selbst bei der sorgfältigsten Durchführung der Umwandlung werden stets geringe Mengen Zucker zerstört und weiter verändert werden, so daß die Herstellung einer Lösung von wirklich reinem Stärkezucker, selbst bei Anwendung des vorzüglichsten Rohmateriales nicht erreichbar ist. Dabei haben wir nicht etwa den Unterschied zwischen einem »chemisch-reinen« und einem »technisch-reinen« Producte im Auge, sondern die durchschnittliche Beschaffenheit einer Handelswaare. Eines ist unter allen Umständen jedoch erreichbar und sollte das Ziel aller Stärkezuckerfabrikanten sein: die Gewinnung eines Stärkezuckers, der thatsächlich der Hauptmenge nach aus Glykose besteht und als »Raffinade« bezeichnet werden kann. Stärkezucker, die 20 Procent und mehr Dextrin enthalten, müssen nach dem gegenwärtigen Stande der Technik als minderwerthige Erzeugnisse angesehen werden, die ihre Ursache in einer zu wenig sorgsamen Arbeitsweise und nicht etwa in dem Mangel genügender, brauchbarer Methoden und Vorrichtungen haben.

Während man früher ausnahmslos die Verzuckerung in offenen Gefäßen bei gewöhnlichem Luftdrucke vornahm, ist man jetzt fast allgemein zum Kochen unter Druck in geschlossenen Gefäßen übergegangen. Dies bringt den Vortheil mit sich, daß die Verzuckerung nicht nur rascher, sondern auch vollständiger verläuft. Die Ursache ist leicht einzusehen, denn wir wissen, daß fast alle chemischen Reactionen durch Erhöhung der Temperatur eine Beschleunigung erfahren. Gleichzeitig wird Säure und kohlensaurer Kalk gespart, man benöthigt weniger Heizdampf, und endlich gestattet die Zeitersparniß eine bei Weitem bessere Ausnützung der Kochvorrichtungen, so daß die Leistungsfähigkeit der Anlage eine Steigerung erfährt.

Die Verwendung eines hohen Druckes bei hoher Temperatur begünstigt anderseits aber die erwähnte Zerstörung und Reversion der Glykose, und diese Erkenntniß hat zu

einem weiteren Vorschlage geführt. Es wurde nämlich empfohlen, die Temperatur nicht über eine gewisse Höhe zu steigern, den Druck, den sonst der Wasserdampf auszuüben pflegte, durch indifferente comprimirte Gase, etwa durch Preßluft oder Kohlensäure auszuüben. Unter diesen Umständen geräth jedoch die Flüssigkeit nicht ins Kochen, d. h. es kommt nicht zur Dampfbildung innerhalb der Flüssigkeit, sie bleibt vollständig in Ruhe, oder es finden doch nur ganz geringfügige Strömungen innerhalb der Flüssigkeitsmenge statt. Nun verläuft erfahrungsgemäß der Verzuckerungsproceß in einer bewegten Flüssigkeit rascher, wie in einer ruhenden, und einzelne Erfinder begegneten dem Uebelstande der Unbeweglichkeit der Flüssigkeit bei Verwendung von Preßluft zur Erzeugung des erhöhten Druckes dadurch, daß sie diese am Boden des Kochers einströmen ließen und dadurch Bewegung erzielten. Auf die technischen Einzelheiten einiger dieser Verfahren werden wir noch zu sprechen kommen.

Angesichts dieser zahlreichen zusammenwirkenden, den Verzuckerungsvorgang theils günstig, theils ungünstig beeinflußenden Umstände ist es für den Glykosefabrikanten von größter Bedeutung, den Zusammenhang des Temperatur- und Druckfactors bei der Verzuckerung zu kennen und über die Grenzen der Anwendbarkeit dieser Methoden Klarheit zu erlangen.

Ueber diese Verhältnisse unterrichtet uns eine sehr schöne, sachgemäße und dankenswerthe Arbeit, die Dr. Friedrich Lippmann ausgeführt hat.

Der genannte Forscher benützte als Kochgefäß bei seinen Versuchen einen kupfernen, innen verbleiten Converter (Autoclav), der 25 Liter faßte und die Anwendung eines Druckes bis zu 20 Atmosphären gestattete. Zur Heizung diente Dampf, und zwar wurde er durch eine mit engen Löchern versehene Bleischlange direct in die zu verzuckernde Flüssigkeit eingeführt. Zur Erzeugung des Druckes standen comprimirte Luft bis zu 4 Atmosphären, Dampf bis zu 8 Atmosphären und comprimirte Kohlensäure und schwefelige

Säure bis zum Maximaldrucke von 20 Atmosphären zur Verfügung. Die comprimirten Gase wurden ebenfalls direct in die Flüssigkeit eingeleitet, so daß sie gleichzeitig auch das Umrühren besorgten. Um die Wirkung von Temperatur und Druck genau verfolgen zu können, wurden die sonstigen Verzuckerungsbedingungen bei allen Versuchen gleichmäßig eingehalten, und zwar wurde nach vorhergehender Erprobung der für die Praxis günstigsten Verzuckerungsbedingungen die Stärkemilch derart verrührt, daß auf 1 Liter Wasser 250 Gr. reinste Kartoffelstärke genommen wurden; der Säurezusatz wurde so gewählt, daß 3 Procent reine concentrirte Schwefelsäure vom Gewichte der Stärke zur Verwendung gelangten, die Säure wurde mit der zehnfachen Wassermenge verdünnt.

Der Vorgang der Verzuckerung war gleich dem im Großbetriebe üblichen: Die verdünnte Schwefelsäure wurde in das leere Kochgefäß eingelassen und durch einströmenden Dampf zum Kochen erhitzt, dann wurde die Stärkemilch in dünnem Strahle zufließen gelassen und die Dampfeinströmung in solcher Weise geregelt, daß das Kochen der Masse niemals aufhörte und die Bildung eines dicken Kleisters vermieden wurde.

Sobald die Gesammtmenge der Stärke zugeflossen war, wurde der Converter geschlossen, mittelst Dampf die gewünschte Temperatur erzeugt, und dann durch Zuströmen von comprimirtem Gas der gewünschte Druck hervorgerufen. Dann wurde das Auslaßventil ganz wenig geöffnet und je nach der Art der vorgenommenen Verzuckerungsprobe etwas Dampf oder comprimirtes Gas einströmen gelassen, so daß im Converter eine sehr schwache, jedoch gleichförmige Ein- und Ausströmung entstand. In Zwischenräumen von 5—10 Minuten wurden Proben des Saftes entnommen, mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, filtrirt, eventuell entfärbt und die Menge der entstandenen Dextrose ermittelt.

Im Nachstehenden seien einige Zahlenreihen aus der citirten Abhandlung zur Illustration der aus den gesammten Versuchen zu ziehenden Schlußfolgerungen mitgetheilt, be-

züglich des weiteren hier nicht angeführten Zahlenmateriales sei auf das Original verwiesen.*)

Verzuckerung ausschließlich mit Dampf. Verzuckerungstemperatur daher dem Siedepunkte entsprechend.

Versuchs-Nummer	Verzuckerungsdruck	Verzuckerungstemperatur circa Grad Celsius	Höchster Dextrosegehalt in Procenten	Höchster Dextrosegehalt, gefunden nach einer Verzuckerungsdauer von Minuten
1	Normaler Luftdruck	105	92·7	260
2	1 Atmosphäre	122	93·3	190
3	4 Atmosphären	155	95·2	80
4	7 »	173	95·0	45

Druckerzeugung mit comprimirter schwefeliger Säure.

Versuchs-Nummer	Verzuckerungsdruck	Verzuckerungstemperatur circa Grad Celsius	Höchster Dextrosegehalt in Procenten	Höchster Dextrosegehalt, gefunden nach einer Verzuckerungsdauer von Minuten
12	3 Atmosphären	110—120	95·4	160
13	6 »	»	96·4	135
14	10 »	»	96·7	115
15	15 »	»	96·9	90
16	20 »	»	96·4	75

*) Oesterreichisch-ungarische Zeitschrift für Zuckerindustrie und Landwirthschaft, 26. Jahrgang, 1897, Seite 657 ff.

Druckerzeugung mit comprimirter Kohlensäure.

Versuchs-Nummer	Verzuckerungsdruck	Verzuckerungs-temperatur circa Grad Celsius	Höchster Dextrosegehalt in Procenten	Höchster Dextrosegehalt, gefunden nach einer Verzuckerungsdauer von Minuten
17	3 Atmosphären	130—140	97·0	140
18	6 »	»	96·8	115
19	10 »	»	96·8	90
20	15 »	»	96·9	70
21	20 »	»	96·7	55

Druckerzeugung mit comprimirter Kohlensäure. Arbeit mit vollkommen geschlossenem Converter.

Versuchs-Nummer	Verzuckerungsdruck	Verzuckerungs-temperatur circa Grad Celsius	Höchster Dextrosegehalt in Procenten	Höchster Dextrosegehalt, gefunden nach einer Verzuckerungsdauer von Minuten
24	3 Atmosphären	110—120	96·1	220
25	6 »	»	95·7	210
26	10 »	»	96·3	230
27	15 »	»	96·2	280
28	20 »	»	95·4	370

Verzuckerung ohne Druck bei geöffnetem Converter, jedoch wurde continuirlich comprimirte Luft in feinen Strahlen durch die Masse geblasen.

Versuchs-Nummer	Verzuckerungsdruck	Verzuckerungs-temperatur circa Grad Celsius	Höchster Dextrosegehalt in Procenten	Höchster Dextrosegehalt, gefunden nach einer Verzuckerungsdauer von Minuten
29	1 Atmosphäre	105	94·3	240

HCPB-HAH

Aus den mitgetheilten Zahlen ergiebt sich zunächst die Thatsache, daß die Verzuckerungsdauer — der Zeitraum, während welchem die Masse unter dem beabsichtigten Druck und der Temperatur bis zur Erreichung des höchsten möglichen Grades der Verzuckerung gehalten wurde — sowohl mit steigendem Druck als auch mit steigender Temperatur kürzer wird. Die Verkürzung ist aber der Druckerhöhung nicht umgekehrt proportional, sondern mit wachsendem Druck wird die Verzuckerungsdauer immer geringer. Bei hohen Drucken haben deshalb kleinere Druckdifferenzen nur einen geringen Einfluß, während sie bei niederen Drucken die Kochdauer bedeutend beeinflussen.

Am raschesten vollzieht sich der Verzuckerungsvorgang, wenn Druck und Temperatur im Einklange stehen, d. h. wenn die Temperatur dem Siedepunkte der Flüssigkeit unter dem gegebenen Drucke entspricht. Doch ist dann, wenn der Druck über 3 Atmosphären steigt, eine sehr rasche Zersetzung der Glykose, eventuell auch Reversion und in Folge dessen Braunfärbung und ätzender Geschmack der Säfte zu constatiren, die Abneigung, die in der Praxis gegen die Verzuckerung unter hohem Dampfdrucke herrscht, ist daher als berechtigt anzusehen.

Die Verzuckerung unter einem mittelst comprimirter Gase erzeugtem Drucke bei einer tief unter dem Siedepunkte der Masse liegenden Temperatur ergiebt qualitativ bedeutend günstigere Resultate, die Reinheit der Säfte ist größer, Geschmack und Farbe sind bedeutend besser. Doch muß, wie Lippmann ausführt, betont werden, daß die Anwendung des Gasdruckes bei niederer Temperatur nicht annähernd so energisch wirkt, wie der einer höheren Temperatur entsprechende, und durch diese erzeugte Dampfdruck. Da die Ursache dieser Erscheinung nicht in der Art des Druckes, ob er durch Dampf, Luft oder Kohlensäure ausgeübt wird, gesucht werden kann, folgt hieraus, daß die Steigerung der Temperatur ein weit energischer wirkender Verzuckerungsfactor ist, als die einseitige Erhöhung des Druckes. Trotzdem bietet die Verzuckerung unter hohem Druck und im

Verhältnisse niederer Temperatur nicht zu unterschätzende Vortheile, die in der Abkürzung der Verzuckerungsdauer und in der Dampfersparniß zu sehen sind.

Doch auch die günstige Wirkung der Steigerung der Temperatur bewegt sich innerhalb gewisser Grenzen. So ist es beispielsweise nicht vortheilhaft, die Temperatur über 120—130 Grad zu steigern, da dann in der Zeiteinheit nahezu ebensoviel Zucker zerstört wird und der Reversion anheimfällt, als mehr entsteht. Die Säfte sind dann nicht zuckerreicher, als wenn sie bei niederer Temperatur erzeugt werden, außerdem sind sie durch die Umwandlungsproducte verschlechtert, sind dunkel gefärbt und besitzen einen unangenehmen Geschmack.

Der Reinheitsquotient der Säfte, d. i. der Gehalt der Trockensubstanz an Dextrose schwankt zwischen 93 und 97 Procent und kann im Mittel zu 96 Procent angenommen werden. Aus den Versuchen Lippmann's ergiebt sich das bemerkenswerthe Resultat, daß unter sonst gleichen Verzuckerungsbedingungen, wie Stärkeverdünnung, Säurezusatz u. s. f., der Druck, so groß auch sein Einfluß auf die Verzuckerungsdauer ist, doch nur wenig Einfluß auf den Reinheitsquotienten ausübt. Bei genauer Einhaltung der Verzuckerungsdauer lassen sich bei sehr verschiedenen Druckhöhen nahezu gleich reine Säfte gewinnen. Auch die Temperatur, solange sie sich innerhalb gewisser Grenzen bewegt, beeinflußt die Reinheit nur unbedeutend, doch tritt, wie erwähnt, bei höherer Temperatur Zersetzung und Reversion in störender Weise auf.

Die Versuchsreihen, die bei Hochdruck, doch ohne die Flüssigkeit zum Sieden zu bringen und ohne sie künstlich durchzumischen, ausgeführt wurden, zeigen, daß dann schon bei Drucken von 2—4 Atmosphären die Verzuckerungsdauer länger war als bei jenen, bei denen die Flüssigkeit gemischt wurde. Mit steigendem Drucke wurde dieser Unterschied in der Verzuckerungsdauer immer größer, und bei Drucken über 6 Atmosphären fand im Gegensatz zu den sonstigen Versuchsergebnissen nicht nur keine Verkürzung der Ver-

zuckerungsdauer, sondern eine steigende Verlängerung derselben statt.

Den Umstand, daß die Bewegung der Masse im Stande ist, die Verzuckerung zu beschleunigen, erklärt Lippmann in ungezwungener Weise durch den günstigen Einfluß, den überhaupt die Bewegung auf den Verlauf vieler Processe ausübt. Es findet dann eben ein ununterbrochener Contact zwischen der Schwefelsäure und den Stärke- oder Dextrintheilchen statt, in ähnlicher Weise etwa, wie auch die Lösung eines Salzes in Wasser durch Rühren gefördert wird, da eben dann die noch ungelösten Salztheilchen mit immer neuen Flüssigkeitstheilchen in Berührung kommen, während die Lösung nur sehr langsam erfolgt, wenn das Salz in der sich zunächst bildenden concentrirten Lösung liegen bleibt. Ein Zusammenhang zwischen der Reinheit des Productes und der Wirkung der Preßluftstrahlen, derart, daß diese erhöhend auf die Reinheit wirken sollen, war, wie die Versuche klar bewiesen, nicht aufzufinden.

Bei der bisher angewandten Verzuckerungsmethode durch Dampf ohne oder mit Druck, in welch letzterem Falle der Druck durch den Heizdampf selbst hervorgebracht wurde, trat die Frage der künstlichen Bewegung des Saftes überhaupt nicht hervor, da die Verzuckerungstemperatur stets dem Siedepunkte unter dem gegebenen Drucke entsprach, die Masse daher kochte, und die Kochbewegung, das Wallen, eine künstliche Bewegung ersetzte. Bei den neueren Verzuckerungsmethoden, die die Verzuckerung bei hohem Druck, doch bei Temperaturen vornehmen, die unter dem, diesem Druck entsprechendem Siedepunkte liegen, tritt naturgemäß kein »Wallen« der Masse ein, im besten Falle wird eine schwache Blasenbildung erfolgen. Man kann annehmen, daß je größer die Differenz zwischen dem Siedepunkte und der Verzuckerungstemperatur ist, je höher also der Druck bei gleichbleibender Temperatur wird, desto weniger Bewegung im Converter herrscht. Es ist dann leicht verständlich, daß in der nahezu völlig unbewegten Masse die Verzuckerungsreactionen, überhaupt der Abbau der Stärkemolecüle nur

sehr langsam vor sich gehen, und sich mit Zunahme des Druckes verzögern.

Einen deutlichen Beweis dafür, daß die künstliche Saftbewegung, wie sie mit Hilfe der Gasdurchströmung erzielt wird, nur als Ersatz für die beim Sieden auftretende Wallung angesehen werden darf, ist das Ergebniß des Lippmann'schen Versuches Nr. 29, der unter den gleichen Bedingungen wie der Versuch Nr. 1, jedoch mit Luftdurchströmung ausgeführt wurde. Ein größerer Unterschied in Kochdauer und Reinheit ist zwischen beiden Versuchen nicht zu constatiren; kleinere Schwankungen in Kochdauer und Reinheit finden sich auch bei solchen Verzuckerungsproben, die unter ganz gleichen Bedingungen ausgeführt wurden, es ist ihnen daher wenig Gewicht beizulegen.

Wir müssen uns nun noch mit der Rolle der Säure befassen, die ihr beim Verzuckerungsprocesse zukommt. An einer früheren Stelle haben wir schon darauf hingewiesen, daß die Säure sich activ nicht an der Reaction betheiligt, insoferne wenigstens, als ihre Menge unverändert bleibt und sie nicht als Säure, sondern nur durch ihre Gegenwart wirkt. Diese Wirkung besteht in nichts anderem, als in einer Uebertragung des Wassers, denn wie wir wissen, stellt sich der Proceß der Verzuckerung in letzter Linie einfach als eine Wasseraufnahme dar, wobei je ein Molecül Stärke ein Molecül Wasser aufnimmt, und dadurch in Glykose übergeht. Theoretisch wäre man deshalb im Stande, mit einem Molecül Schwefelsäure eine unbegrenzte Anzahl von Stärkemolecülen zu verzuckern.

In der Praxis verwendet man natürlich größere Mengen, da von der Menge innerhalb gewisser Grenzen die Verzuckerungsdauer und die Beschaffenheit des Productes abhängt, anderseits doch die Säure auch in Mitleidenschaft gezogen wird. Diese Zerstörung der Säure steht jedoch mit der Zuckerbildung in keinem Zusammenhange, sie wird vielmehr durch andere, sich nebenher abspielende Processe bedingt. Und zwar durch theilweise Neutralisation, anderseits durch Reductionsvorgänge.

Wie wir wissen, enthält selbst die so sorgfältig als möglich gereinigte Stärke geringe Mengen Asche, die nichts anderes ist, als eine Verbindung von Mineralstoffen mit anorganischen oder organischen Säuren und anderen Substanzen. Auf diese Verbindungen wirkt nun die Säure in gleicher Weise ein, wie sie etwa kohlensauren Kalk unter Abspaltung von Kohlensäure zerlegt, wobei das Kalksalz der Säure entsteht. Damit ist aber ein Verbrauch an Säure verbunden, indem Salze derselben sich bilden. Auch das Wasser, das zur Bereitung der Stärkemilch verwendet wird, enthält stets gewisse anorganische Stoffe, besonders Kalk und Magnesia gelöst, die ihrerseits auch von der Säure gebunden werden.

Wirkt ferner die Säure, etwa Schwefelsäure auf den schon gebildeten Zucker ein, und wandelt sie ihn in übelriechende und -schmeckende, gefärbte Verbindungen um, so geht damit eine Reduction der Säure Hand in Hand. Es treten geringe Mengen schwefeliger Säure auf, ferner können auch Verbindungen zwischen Abbauproducten der Stärke und Schwefelsäure entstehen. Immer sind diese, die Verringerungen der Schwefelsäure bedingenden Momente von untergeordneter Bedeutung, und praktisch spielen sie schon deshalb keine Rolle, da stets mit einem diese Zerstörung der Säure bei Weitem überragendem Ueberschuß gearbeitet wird.

Würde man die Verzuckerung mit einer die üblichen Grenzen weit überschreitenden Säuremenge vornehmen, so würde, ganz abgesehen von den dadurch bedingten vermehrten Kosten, auch der Erfolg nur negativ sein, denn zu große Säuremengen begünstigen unter allen Umständen die Zerstörung der Glykose. Doch auch zu geringe Säuremengen wirken ungünstig, da dann selbst bei sehr langer Kochdauer nicht das Maximum der Verzuckerung erreicht wird. So zeigen Versuche, die Soxhlet ausgeführt hat, daß man bei Anwendung von 4·5 Theilen 0·5procentiger Schwefelsäure auf 1 Theil Stärke eine Maximalausbeute von 90 Procent Dextrose erhält, wenn man vier-

einhalb Stunden bei 1 Atom. Ueberdruck, also bei 121 Grad in geschlossenem Gefäße kocht. Durch Verlängerung des Kochprocesses, oder durch Anwendung der gleichen Säuremenge bei geringerer Verdünnung derselben, etwa als 1procentige Säure, wird die Ausbeute nicht vergrößert. Benützt man dagegen die doppelte Menge Säure, so steigt die Ausbeute an Dextrose auf 96 Procent, eine Zahl, die durch die besprochenen Versuche Lippmann's bestätigt wurde. Wir können daraus folgern, daß die Höhe der Ausbeute wesentlich von der Menge stark verdünnter Säure abhängig ist, die auf 1 Theil Stärke einwirkt. Wenn trotzdem in der Praxis in der Mehrzahl der Fälle mit bei Weitem größeren Säuremengen gearbeitet wird, so kann dies nur durch einen Vortheil, nämlich die Abkürzung der Kochdauer, bedingt sein, dem zahlreiche, und schwer ins Gewicht fallende Nachtheile, besonders die Zerstörung von Zucker und die dadurch bedingte Verunreinigung der Säfte entgegenstehen. In dem Maße, als die Vortheile des Kochens unter Druck immer mehr erkannt wurden, dürfte wohl auch die Verwendung der Säure innerhalb der zweckmäßigsten Grenzen allgemeiner werden. Die Folgen dieser verbesserten Arbeitsweise und ihr günstiger Einfluß auf die ganze Stärkeindustrie werden dann nicht ausbleiben: man wird ein reines Product herstellen, und dadurch den Consumentenkreis für Stärkezucker erweitern.

Der Schwefelsäure wird zum Zwecke der Beschleunigung der Verzuckerung mitunter auch ein Zusatz von Salpetersäure zu geben empfohlen. Gegen einen solchen Zusatz ist nicht viel einzuwenden, nur bringt er den Uebelstand mit sich, daß die Salpetersäure bei der Neutralisation kein unlösliches Kalksalz liefert, so daß sie, beziehungsweise ihre neutrale Verbindung im fertigen Producte enthalten bleibt.

Außer Schwefelsäure können auch andere Säuren, wie Salzsäure, schwefelige Säure, Oxalsäure und — nach einem der neuesten Zeit entstammenden Vorschlage — auch Flußsäure angewendet werden.

Bezüglich der Verwendung der Salzsäure ist zu bemerken, daß sie noch schneller wirkt, als die Schwefelsäure, so daß die Verzuckerung in kürzerer Zeit vollendet ist. Doch bildet sie bei der Neutralisation kein unlösliches Salz, sie bleibt daher in den Producten enthalten. In Amerika wird sie vornehmlich zur Darstellung von Sirupen benützt, man neutralisirt dann mit Soda (kohlensaurem Natrium), wobei Chlornatrium oder Kochsalz entsteht. Dieses Salz bleibt gelöst, man erspart daher die lästige Abscheidung des Gipses, langt mit einer Filtration, die nur die vorhandenen aus der Stärke stammenden Trübungen zu entfernen hat, aus, und genießt noch den weiteren Vortheil, daß der Sirup durch den Gehalt an Kochsalz einen kräftigeren, minder faden Geschmack erhält. Wir hatten Gelegenheit, zahlreiche solcher Sirupe zu untersuchen, die sich alle durch einen nicht unbedeutenden Gehalt an Kochsalz auszeichneten. Die gelöste Kochsalzmenge war so groß, daß sie unmöglich allein durch Neutralisation der Salzsäure entstanden sein konnte, es liegt deshalb die Vermuthung nahe, daß außerdem noch ein Zusatz von Kochsalz gegeben wird, um das Erzeugniß wohlschmeckender zu machen.

Ueber die Umwandlung der Stärke mittelst wasserfreier und wässeriger schweseliger Säure hat A. Bergé Versuche angestellt. Er fand, daß flüssiges Schwefelsäureanhydrid bei Temperaturen bis 80 Grad C. auf trockene Stärke nicht einwirkt. Erwärmt man stärker, so entsteht zunächst lösliche Stärke, dann Dextrin. Die Umwandlung ist bei 135—140 Grad vollständig, bei höheren Temperaturen bräunt sich das Product. Steigert man die Temperatur nicht weit über 115 Grad, so bildet sich nur wenig Dextrin, dagegen viel lösliche Stärke. Doch konnte Bergé dieses Resultat im Großbetriebe nur bei Anwendung vollständig trockener schweseliger Säure und trockener Stärke erreichen.

Durch die Einwirkung wässeriger Lösungen der schweseligen Säure bleibt die Stärke unter 45 Grad unverändert, bei 100 Grad kann man schon eine Lösung

sowie auch theilweise Verzuckerung der Stärke beobachten. Steigt die Temperatur beim Arbeiten in geschlossenen Gefäßen mit 1procentigen Lösungen von schweseliger Säure nicht über 115 Grad, so gewinnt man eine gummiartige Substanz, die aus wenig löslicher Stärke und Dextrinen besteht; außerdem enthält das Gemenge stets noch 5—10 Procent Dextrose. Arbeitet man dagegen bei Temperaturen zwischen 135 und 140 Grad, so verschwindet das Dextrin vollständig, und die Stärke wird glatt in Dextrose umgewandelt. Als die günstigsten Bedingungen für die Verzuckerung der Stärke mittelst schweseliger Säure giebt Bergé an: 25 Procent Stärke werden in 75 Procent 3—6procentiger schweseliger Säure eingetragen; die Temperatur sei 135—140 Grad C., der Druck 6 Atmosphären, Dauer der Einwirkung 1 Stunde. Die Schnelligkeit der Verzuckerung hängt von der Natur der Stärke und von ihrem Reinheitsgrade ab, da Verunreinigungen die Zuckerbildung verzögern.

Lintner und Düll haben ausgedehnte Versuche über den Abbau der Stärke mittelst Oxalsäure, einer organischen Säure von der Zusammensetzung $C_2O_4H_2$ ausgeführt. Sie kamen zu dem Resultate, daß die entstehenden Abbauproducte die gleichen sind, wie sie bei Anwendung von Mineralsäuren erhalten werden, als letztes Product der Einwirkung entsteht Dextrose. Ueber die Wirkung der Oxalsäure vom technischen Standpunkte aus, liegen allem Anscheine nach Versuche nicht vor, trotzdem sie in Frankreich zur Verzuckerung der Stärke verwendet wird. Einen Vortheil bringt die Verwendung der Oxalsäure jedenfalls mit sich: sie liefert ein weit unlöslicheres Kalksalz als die Schwefelsäure, das in einer Operation abgeschieden werden kann, was bekanntlich bei der Verzuckerung mit Schwefelsäure und der Ueberführung derselben in Gips nicht der Fall ist.

Die Verzuckerung der Stärke mittelst Flußsäure wurde Dr. F. Malinsky patentirt (D. R. P. Nr. 103592 ab 16. December 1897). Der Erfinder beschreibt den Vorgang mit folgenden Worten: Auf 100 Kgr. in beliebiger Menge

Wasser aufgerührter Stärke verwendet man je nach der Concentration 0·5 bis 1 Kgr. Fluorwasserstoffsäure, und zwar reichen zur Inversion von 100 Kgr. Stärke 500 Gr. einer 50procentigen Flußsäure hin, wogegen man von einer 20procentigen Säure 1 Kgr. anwenden muß. Diese Menge Flußsäure (0·5 bis 1 Kgr.) wird mit 10 Kgr. Wasser verdünnt. Von dieser Säuremischung setzt man die Hälfte zu der aufgerührten Stärke, die andere Hälfte bringt man in das Gefäß, in welchem die Stärke in Zucker verwandelt werden soll. Sobald die Flüssigkeit im Converter zum Sieden gebracht ist, läßt man die Stärke gleichmäßig in den Converter fließen, wobei die Masse im Kochen erhalten werden muß. Nach dem Einkochen wird der Druck nach Erforderniß beispielsweise auf 1 Athmosphäre erhöht und die Flüssigkeit unter gleichem Druck und somit bei gleicher Temperatur gehalten, bis die Stärke gehörig in Zucker übergeführt ist.

Die nothwendige Zeitdauer des Kochens richtet sich nach der Reinheit der verwendeten Stärke und beträgt bei Verarbeitung reiner Stärke etwa 1 Stunde, bei Verarbeitung minderwerthiger Stärkesorten bis 2 Stunden. Der richtige Zeitpunkt der beendeten Kochdauer wird in bekannter Weise durch Eintröpfeln von Jodtinctur in eine Saftprobe erkannt, wobei die Farbe der Jodtinctur unverändert bleiben muß.

Wenn wir von den unangenehmen Eigenschaften der concentrirten Flußsäure absehen — sie erzeugt sehr schwer heilende Wunden — und auch den Kostenpunkt nicht in Betracht ziehen, so wäre gegen ihre Verwendung vor Allem das Bedenken zu erheben, das sie außer Blei und Platin nahezu alle anderen Metalle mit großer Heftigkeit angreift. Das Kochen müßte deshalb in Bleigefäßen vorgenommen werden. Ein Vortheil wäre es dagegen, daß sie ein sowohl in Wasser, wie in Zuckerlösungen vollständig unlösliches Kalksalz liefert, das mit Leichtigkeit fortgeschafft werden kann. In den Filterpressen hinterbleibt dann ein Kuchen von Calciumfluorid, aus dem durch Zerlegung mit Schwefelsäure neuerdings Flußsäure erhalten wird, so daß die

Flußsäure selbst in einem Kreisprocesse Verwendung finden könnte, und nur die zur Zerlegung des Calciumfluorides nöthige Schwefelsäure und die unvermeidlichen Verluste an Flußsäure in Rechnung zu stellen wären.

Wir haben uns nun noch mit der Frage zu beschäftigen, wie groß die theoretische Ausbeutung an Stärkezucker überhaupt sein kann, wobei wir annehmen, daß die Stärke vollkommen rein und wasserfrei ist, und vollständig in Dextrose übergeführt wird. Vorher haben wir noch zu bemerken, daß die krystallisirte Dextrose in zwei Modificationen vorkommen kann, als wasserfreier Traubenzucker oder Dextroseanhydrid von der Formel $C_6H_{12}O_6$ und als wasserhaltige Verbindung mit einem Molecül Wasser $C_6H_{12}O_6 + H_2O$, wobei dieses Molecül Wasser chemisch gebunden ist.

Der Vorgang der Umwandlung der Stärke in Stärkezucker verläuft theoretisch nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Stärke}}{C_6H_{10}O_5} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Dextrose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Nun wurden durch eingehende Untersuchungen jene relativen Mengen der Elemente festgestellt, die im Stande sind, sich an einer Verbindung zu betheiligen. Man nennt diese Zahlen die Atom- oder Verbindungsgewichte, und mit ihrer Hilfe können wir das relative Gewicht eines Molecüles berechnen. Das Atomgewicht des Kohlenstoffes ist 12, des Sauerstoffes 16, des Wasserstoffes 1. Wir erfahren deshalb das relative Gewicht eines Molecüles Stärke, wenn wir die durch die Formel ausgedrückten Atome mit ihren Verbindungsgewichten multipliciren und die Producte addiren.

$$\begin{array}{rrr} C_6 & \times 12 = & 72 \\ H_{10} & \times 1 = & 10 \\ O_5 & \times 16 = & 80 \\ & & \hline & & 162 \end{array}$$

Ein Molecül Stärke ist somit 162. In gleicher Weise erfahren wir das Moleculargewicht des Wassers zu 18, das

des wasserfreien Traubenzuckers zu 180. Wir wissen daher, daß aus 162 Stärke im günstigsten Falle 180 Dextroseanhydrid, das sind aus 100 Kgr. Stärke 111·1 Kgr. Dextroseanhydrid entstehen können. Rechnen wir die Gleichung für die wasserhaltige Modification der Glykose aus, so erhöht sich die aus einem Molecül Stärke entstehende Menge noch um das Gewicht eines Molecüles Wasser, aus 162 Theilen Stärke entstehen dann 198 Theile Dextrose $C_6H_{12}O_6 + H_2O$, oder aus 100 Kgr. Stärke 122·2 Kgr.

4. Die Gewinnung des festen Stärkezuckers.

Wir wenden uns nun den Methoden zur Fabrikation des Stärkezuckers und des Stärkezuckersiraps zu. Der besseren Uebersicht wegen wollen wir die Darstellung des Sirups getrennt von jener des festen Stärkezuckers behandeln, obwohl beide Fabrikationsarten in vielen Theilen große Aehnlichkeit besitzen. Wir werden uns deshalb bei Besprechung der Sirup-Fabrikation umso kürzer fassen können.

Die Gewinnung des festen Stärkezuckers zerfällt in folgende Einzeloperationen:

a) Die Herstellung des Dünnsaftes;
b) das Abstumpfen der Säure;
c) die Filtration;
d) das Eindampfen und Reinigen des Saftes;
e) das Verkochen des Dicksaftes;
f) die Behandlung der Füllmasse.

In jedem dieser Abschnitte werden wir Gelegenheit haben, auf die theoretischen Erörterungen, mit denen wir uns bisher beschäftigten, zu verweisen.

a) Die Herstellung des Dünnsaftes.

Wenn es sich um die Herstellung von festem Traubenzucker handelt, so muß die Verzuckerung der Stärke so vollständig als möglich durchgeführt werden. Der Dünnsaft soll, abgesehen von jenen Verunreinigungen, die durch die Filtration entfernt werden können, der Hauptsache nach

eine Lösung von Dextrose bilden, in der nur geringe Mengen anderer Abbauproducte der Stärke, besonders Dextrine enthalten sein dürfen. Dies ist eine Forderung, die sich heute unschwer erreichen läßt, und sie liegt umsomehr im Interesse des Fabrikanten, als sich ein gut verkochter Dünnsaft in den späteren Stadien der Fabrikation ganz anders verhält als ein solcher, der durch größere Mengen Dextrin verunreinigt ist. Besonders die Krystallisation wird durch die Dextrine in der ungünstigsten Weise beeinflußt, sind größere Mengen dieser Körper zugegen, so verhindern sie überhaupt die Abscheidung der Dextrose. Es besteht deshalb ein wesentlicher Unterschied in der Durchführung des Verzuckerungsprocesses: will man festen Traubenzucker gewinnen, so muß die Verzuckerung der Stärkemilch so vollständig als möglich durchgeführt werden, dagegen ist sie zu unterbrechen, solange noch eine gewisse Menge unveränderter Dextrine vorhanden ist, wenn es sich um Gewinnung von Stärkezuckersirup handelt, denn dann fällt den Dextrinen die Aufgabe zu, das Auskrystallisiren der Dextrose zu verhindern.

Die Beschaffenheit des zur Verdünnung der Schwefelsäure und zur Bereitung der Stärkemilch benützten Wassers ist durchaus nicht gleichgiltig. Die Verwendung eines solchen Wassers, das große Mengen Salze enthält, ist selbstverständlich ausgeschlossen, desgleichen darf aber auch ein weiches Wasser nicht verwendet werden, wenn es große Mengen organischer Stoffe gelöst enthält. Diese würden nicht nur die Reinheit der Säfte verringern, sondern unter Umständen auch durch die Schwefelsäure verkohlt werden und den Saft färben. Im Allgemeinen wird dagegen jedes Wasser verwendbar sein, das den Anforderungen, die man an ein gutes Trink- oder Brauwasser zu stellen berechtigt ist, entspricht.

Mit Rücksicht auf die Construction der Kochapparate, in denen die Verzuckerung der Stärke vorgenommen wird, können wir zwei Arten der Verarbeitung unterscheiden, je nachdem das Kochen in offenen Gefäßen bei gewöhnlichem Luftdruck, oder in geschlossenen Apparaten (Convertern) bei erhöhtem Drucke vorgenommen wird.

Die Dimensionen eines hölzernen, zur Verarbeitung von 1500 Kgr. grüner Stärke bestimmten offenen Kochbottiches sind nach Krötke: Höhe 2·5 Meter, Durchmesser am Boden 1·73, oben 1·57 Meter. Das Kochgefäß ist mit einem gut aufliegenden Deckel versehen, dessen mittlerer Theil festliegt, hier ist der zur Ableitung der Dämpfe bestimmte, unmittelbar ins Freie führende Brüdenfang aufgesetzt.

Im Bottich befindet sich die aus Kupferblech verfertigte Heizschlange, die in 5—6 Windungen angeordnet ist, die einzelnen Windungen haben einen Durchmesser von 1·4 Meter, die lichte Weite des Rohres beträgt 6·5 Cm. Der Heizdampf strömt in die oberste Windung ein, von dem tiefsten Punkte der Schlange zweigt ein etwa 2 Cm. weites Rohr ab, um das Condenswasser und den nicht verdichteten Dampf abzuleiten. Läßt man den Heizdampf unmittelbar in die Flüssigkeit einströmen, zu welchem Zwecke dann die Heizschlange am Ende geschlossen und an der Oberfläche mit zahlreichen Oeffnungen versehen wird, so fällt dieses Ableitungsrohr weg.

Oberhalb und seitwärts des Kochbottiches ist ein zweites, mit einem Rührwerke versehenes Gefäß angeordnet, das zur Bereitung der Stärkemilch dient. Vom tiefsten Punkte dieses Bottichs führt ein mit einem Hahn versehenes Rohr nach dem Kochgefäße, durch das die Stärkemilch zufließen gelassen wird.

Zunächst bringt man in das Kochgefäß die erforderliche Menge Wasser, erhitzt es zum Sieden, fügt die vorher verdünnte Schwefelsäure zu, und läßt nun die Stärkemilch einfließen. Dabei ist darauf zu achten, daß die Flüssigkeit niemals aufhört zu kochen, sollte dies der Fall sein, so muß das Zufließen der Stärkemilch solange unterbrochen werden, bis wieder lebhaftes Wallen eintritt.

Falls man den Heizdampf unmittelbar in die Flüssigkeit einströmen läßt, ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß die Flüssigkeit durch das Condenswasser des Dampfes verdünnt wird. Dementsprechend hat man etwas weniges Wasser zum

Anrühren der Stärkemilch zu verwenden, die Vermehrung beträgt beiläufig ein Fünftel des Volumens.

Die zur Verzuckerung dienende Schwefelsäure soll niemals in der Weise verdünnt werden, daß man das Wasser zu ihr fließen läßt, auch wäre es gefährlich, die Schwefelsäure in das kochende Wasser zu gießen. Am besten geht man in der Weise vor, daß man die Schwefelsäure im dünnen Strahle unter lebhaftem Umrühren in die drei- bis vierfache Wassermenge gießt, und diese verdünnte Säure, die nun ohne Gefahr weiter verdünnt werden kann, dem im Kochgefäße befindlichen Wasser zusetzt.

Die Menge der Schwefelsäure beträgt in der Regel 3—4 Procent auf trockene Stärke bezogen, wenn es sich um Darstellung von festem Stärkezucker handelt, soll Sirup fabricirt werden, so wird in der Regel weniger, etwa 2 Procent, genommen.

Eines der wesentlichsten der bei der Fabrikation des Stärkezuckers zu beachtenden Momente ist, den Kochproceß nicht zu früh zu unterbrechen. Man verfolgt ihn mit Hilfe der schon besprochenen Jodprobe, wobei ganz besonders zu beachten ist, daß die Jodlösung stets erst der Probe zugesetzt werden darf, nachdem sie genügend erkaltet ist. Die Jodprobe zeigt jedoch nicht das vollständige Verschwinden der Dextrine an, vielmehr sind immer noch Dextrine vorhanden, wenn mit Jodlösung auch keine Färbung mehr auftritt. Man führt die Jodprobe am besten in der Weise aus, daß man eine Probe der Flüssigkeit in ein Probegläschen oder auf einen weißen Porzellanteller bringt, und nun einen oder zwei Tropfen der Jodlösung (1 Gr. Jod, 2 Gr. Jodkalium gelöst in 250 Cbcm. Wasser) zufließen läßt. Um sich von dem vollständigen Verschwinden der Dextrine zu überzeugen, muß man die Alkoholprobe anwenden. Sie gründet sich auf das Verhalten der Dextrine gegenüber Alkohol, die dadurch gefällt werden. Man versetzt zu diesem Zwecke eine Probe der Flüssigkeit aus dem Kochgefäße mit einer reichlichen Menge 96procentigem Alkohol, schüttelt um, und beobachtet, ob noch ein weißer Niederschlag oder

eine Trübung entsteht, dadurch ist die Gegenwart unveränderter Dextrine erwiesen. Doch auch diese Probe versagt, wenn schon verhältnißmäßig viel Zucker gebildet wurde, da er die Fällung der Dextrine durch Alkohol verhindert. Um eine vollständige Verzuckerung zu erzielen, bleibt daher nur ein Weg offen, der darin besteht, daß man das Kochen nicht beendet, sobald auch die Alkoholprobe kein Resultat mehr ergiebt, sondern es noch einige Zeit lang fortsetzt.

Bei Verwendung offener Kochgefäße währt es sehr lange Zeit, bis die vollständige Verzuckerung eintritt. Viele Fabrikanten von Traubenzucker warten daher diesen Punkt nicht ab, und begnügen sich damit, ein schlechtes, schmieriges, mit großen Mengen Dextrin verunreinigtes Product auf den Markt zu bringen, wodurch die gedeihliche Entwickelung der Traubenzuckerindustrie arg gehemmt wurde.

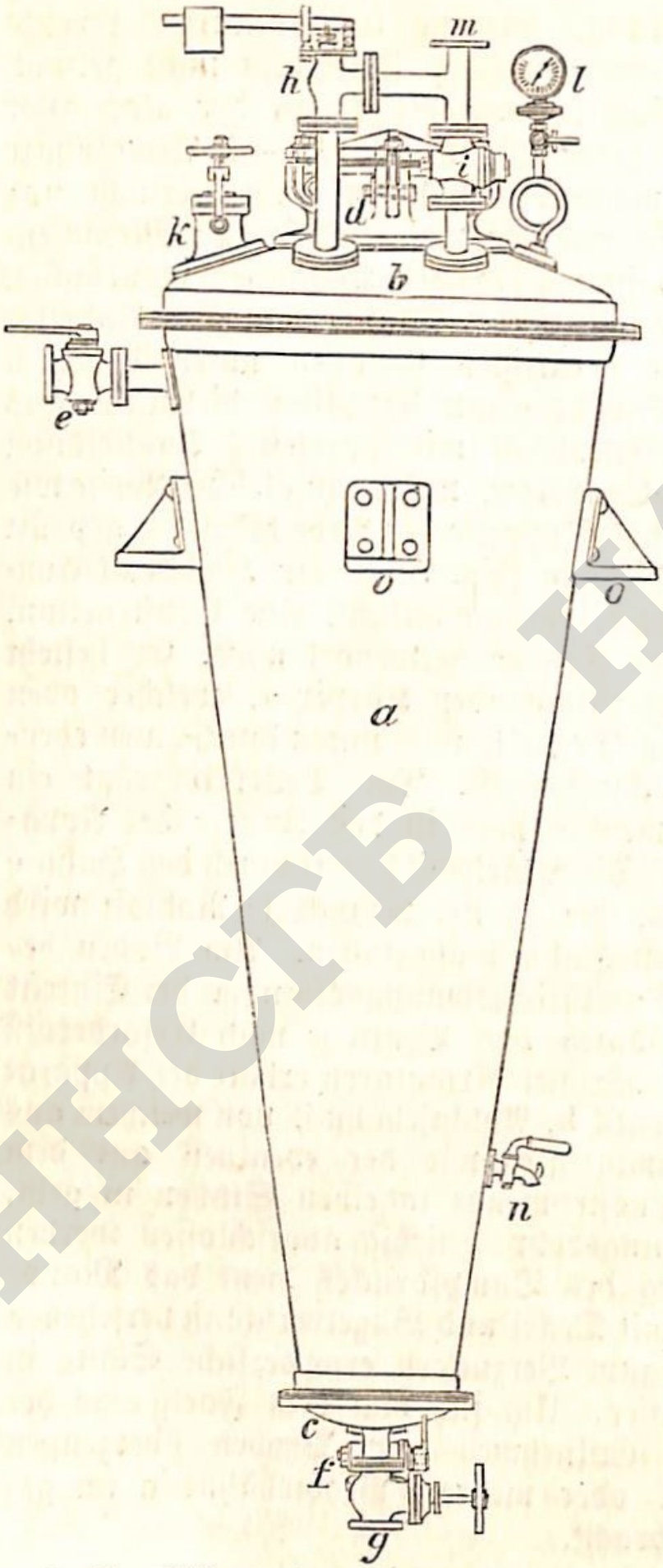
Erst durch die Einführung und Ausgestaltung des Hochdruckverfahrens haben sich die Verhältnisse gebessert, da es unter Verwendung von Druck und höherer Temperatur gelingt, eine ungleich vollständigere Verzuckerung in einer viel kürzeren Zeit zu erzielen. Vor der Verwendung hölzerner, allseits geschlossener Kochgefäße, wie sie seinerzeit in Verwendung standen, sei ausdrücklich gewarnt, denn Holz ist kein genügend widerstandsfähiges Materiale, um zur Anfertigung von Kochgefäßen, die einen mehrere Atmosphären betragenden Druck auszuhalten haben, verwendet zu werden.

Die Hochdruckapparate, deren man sich jetzt zur Verzuckerung der Stärke bedient, bestehen aus allseits geschlossenen Kesseln, die mit Blei ausgekleidet sind, um das Eisen der bei höherer Temperatur und gesteigertem Drucke besonders zerstörenden Wirkung der Schwefelsäure zu entziehen.

Der Druck, bei dem gearbeitet wird, beträgt bis zu 3 Atmosphären, man ist dadurch im Stande die Verzuckerungsdauer auf den fünften bis siebenten Theil jener Zeit zu reduciren, welche für die Verzuckerung in offenen Gefäßen erforderlich ist, ganz abgesehen davon, daß eine so

vollständige Verzuckerung, wie sie im Converter erreicht werden kann, in offenen Gefäßen überhaupt nicht gelingt. Man hat wohl versucht, durch Armirung der Kochfässer dieselben wenigstens gegen Druck für $^1/_2$—1 Atmosphäre widerstandsfähig zu machen, doch haben diese Versuche nur geringe Erfolge gehabt und die vielen Opfer an Menschenleben, welche die Explosion derartiger Kochfässer verursachte, sind wohl eine Warnung für jeden Constructeur oder Fabriksbesitzer geworden, in derartigen Gefäßen unter Druck zu arbeiten. Wirkliche Gewähr gegen Explosion bieten nur aus bestem Kupfer- oder Eisenblech mit säurefester Auskleidung hergestellte Hochdruck-Converter, welche in gleicher Weise wie die Dampfkessel auf das Doppelte des Arbeitsdruckes geprüft werden. In der Abbildung Fig. 5 ist ein Hochdruck-Converter, System Uhland, veranschaulicht, eine Construction, die vielfach mit bestem Erfolge verwendet wird. Er besteht aus einem unten spitz zulaufenden Körper a, welcher oben durch einen gewölbten Deckel b und unten durch einen ebensolchen Boden c geschlossen ist. Der Deckel b trägt ein Mannloch d, durch welches man in das Innere des Apparates gelangen kann. Die Stärkemilch tritt durch den Hahn e in den Converter ein, der fertig verzuckerte Rohsaft wird am Boden durch den Hahn f abgelassen. Am Boden befindet sich auch die Dampfeinströmungsöffnung, der Eintritt des Dampfes kann durch das Ventil g nach Erforderniß regulirt werden. An übrigen Armaturen erhält der Apparat noch ein Sicherheitsventil h, Abblasehahn i, von welchem aus der entweichende Dampf gleichwie der eventuell aus dem Sicherheitsventil h ausströmende in einen Stutzen m geht, an dem ein Ableitungsrohr beliebig angeschlossen werden kann; zur Erkennung des Dampfdruckes dient das Manometer l; durch den mit Deckel und Bügelverschluß versehenen Stutzen k wird die zum Verzuckern erforderliche Säure in den Apparat eingelassen. Um sich von dem Fortgange der Verzuckerung durch Entnehmen von Proben überzeugen zu können, sind ein oder mehrere Probirhähne n an geeigneter Stelle angebracht.

Fig. 5.



Hochdruck-Converter. (System Uhland.)

Gewöhnlich wird der Converter derartmontirt, daß der Obertheil sich ungefähr 1 Meter hoch über dem Fußboden befindet, während der Untertheil in das nächstniedrige Stockwerk hineinragt. Zur Befestigung dienen die vier Füße o.

Man kann im Hochdruck-Converter nicht nur bedeutend schneller und vollkommener verzuckern als dies in offenen Gefäßen möglich ist, sondern man ist auch in der Lage, nach Erforderniß verschiedene Säuren zu verwenden. Es ist außerdem nur mit Hilfe eines Hochdruck-Converters möglich, geringere Stärkesorten, welche stark faserhaltig sind, mit Vortheil zu verzuckern, und deshalb ist überall dort die Verwen-

НСГБ НААН

dung eines Converters von vorneherein geboten, wo man auf das Verarbeiten von Secunda- und Schlammstärke angewiesen ist.

Durch Anwendung des Hochdruckverfahrens werden Säfte erhalten, die frei von den Uebelständen sind, wie sie die Verkochung in offenen Gefäßen ergiebt. Sie sind zur Herstellung festen Traubenzuckers geeignet, immer ist jedoch eine sachgemäße Ueberwachung des Kochvorganges erforderlich, um ihn bei Erreichung des höchsten Zuckergehaltes zu unterbrechen, denn wie wir wissen, findet, wenn das Kochen zu lange fortgesetzt wird, eine empfindliche Zerstörung des Zuckers und Reversion desselben statt. Je nach dem angewandten Drucke und der Verdünnung der Stärkemilch, der Verzuckerungstemperatur und dem Säurezusatze erhält man einen Dünnsaft, der in der Trockensubstanz 92—97 Procent Traubenzucker enthält, während nur 3—8 Procent aus anderen Stoffen, vorwiegend aus Dextrinen neben Reversionsproducten, wie Isomaltose bestehen. Gegenüber dem alten Verfahren bedeutet dies einen gewaltigen Fortschritt, da man früher Säfte mit 20—30 Procent Nichtzucker verarbeiten mußte.

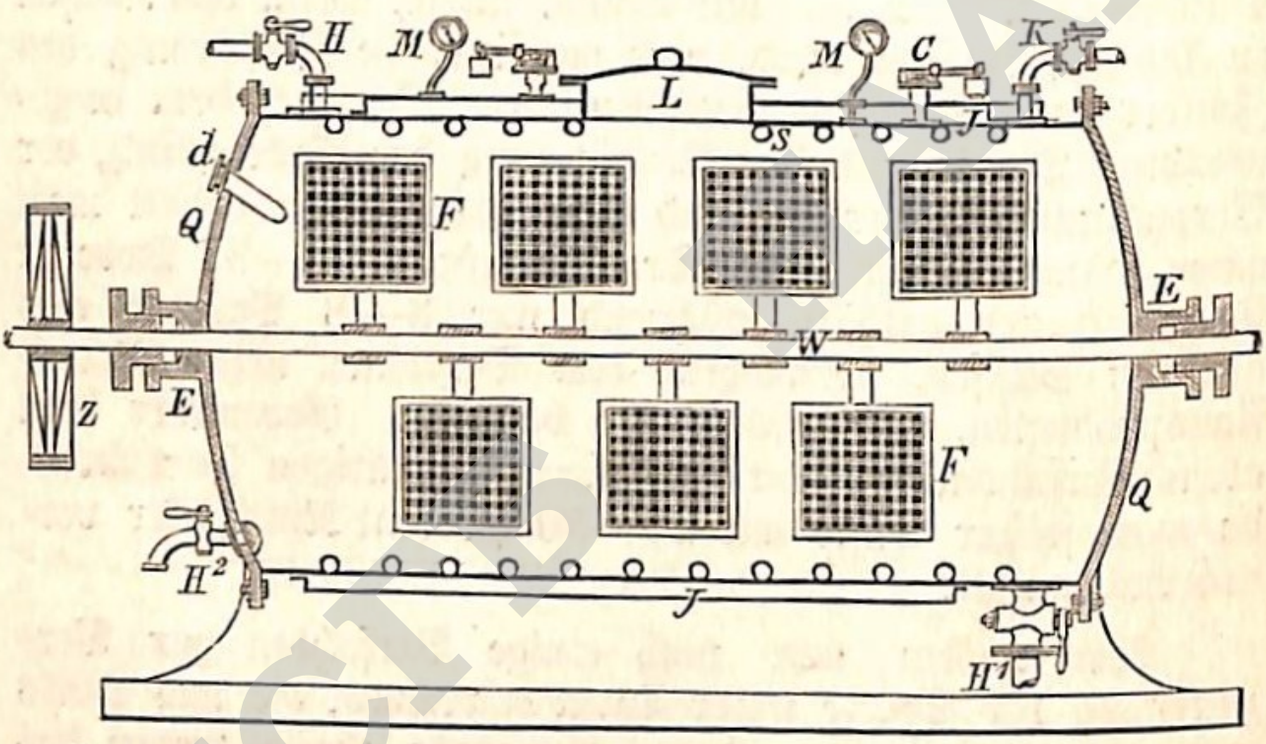
Wir wollen nun noch einige Verfahren zur Verzuckerung der Stärke unter Druck besprechen, die uns theils wegen der dabei verwendeten Apparate, theils wegen des gesammten Vorganges überhaupt interessiren.

Das Verfahren von Bergé zur Verzuckerung der Stärke durch schwefelige Säure unter Hochdruck D. R. P. Nr. 47572 bezweckt die Verzuckerung der Stärke in schnellerer und vollständigerer Weise als dies durch die bekannten Verfahren möglich war, zu bewirken, es besteht im Wesentlichen in der Anwendung von schwefeliger Säure unter Hochdruck im Autoclaven. Die Anwendung der schwefeligen Säure ist aber unter Anderem mit dem Uebelstande verbunden, daß sich aus ihr Schwefelsäure bilden kann, wenn sie mit Sauerstoff in Berührung kommt, es muß deshalb Vorsorge getroffen werden, daß die Bildung von Schwefelsäure

nicht stattfinden kann. Das Verfahren wird in folgender Weise durchgeführt:

Die schwefelige Säure wird in Form einer wässerigen Lösung in entsprechender Menge in den Autoclaven gefüllt, und darauf durch Einführen von Kohlensäure die in diesem vorhandene Luft verdrängt. Dann wird der zu verzuckernde Rohstoff langsam eingeschüttet und mit der schwefeligen Säure aufgerührt. Hierauf wird das Einpressen von Kohlen-

Fig. 6.



Bergé's Apparat zur Verzuckerung der Stärke. Längsschnitt.

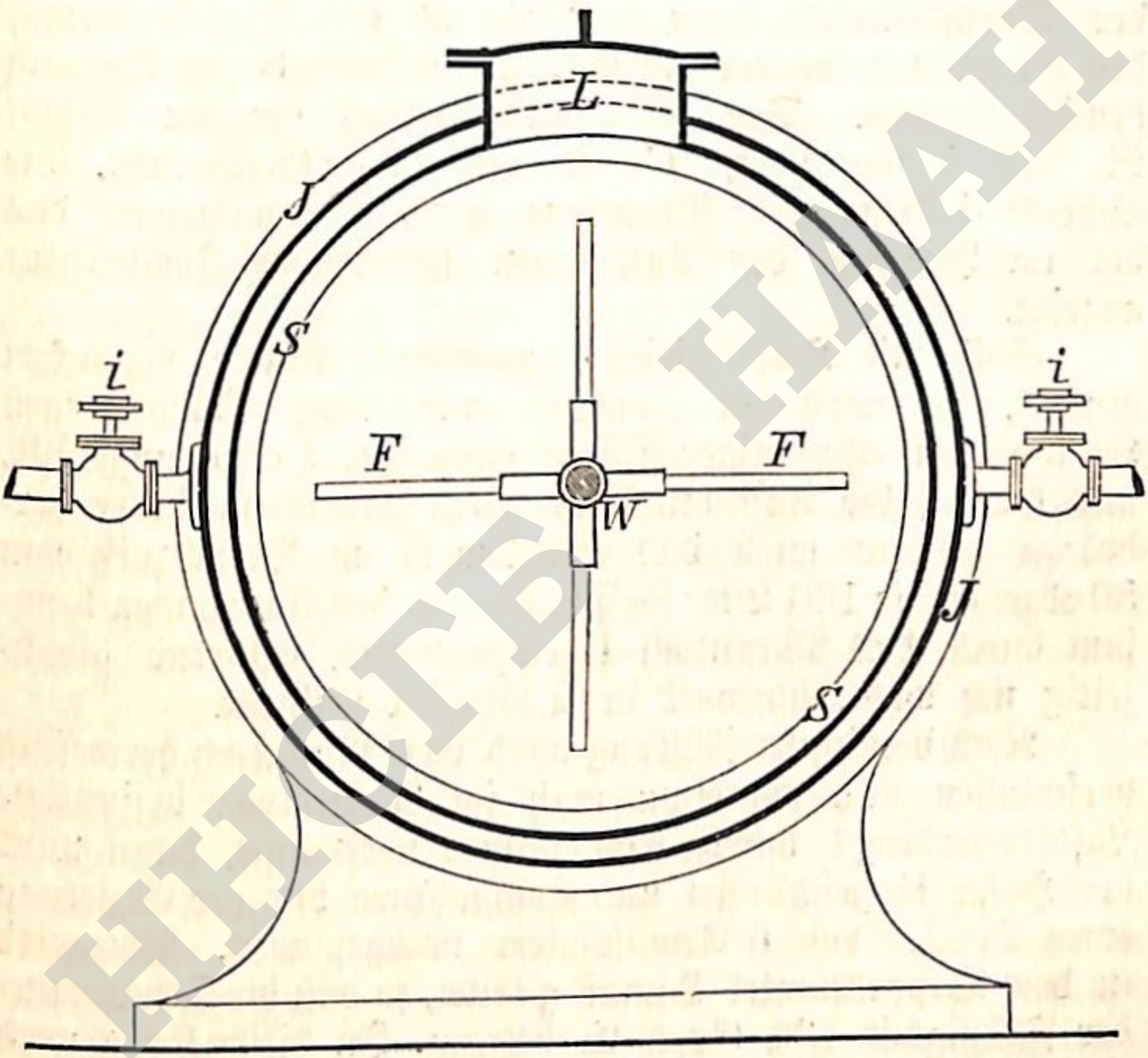
säure fortgesetzt, bis der erforderliche Druck im Inneren des Autoclaven erreicht ist, und nun wird nach Absperrung aller Hähne während der ganzen Reactionsdauer geheizt.

Zur praktischen Ausführung des Verfahrens schlägt Bergé die Verwendung des durch die Abbildungen Fig. 6 und 7 veranschaulichten Apparates vor.

Der Apparat besteht aus einem horizontalen, cylinderförmigen, festgelagerten Kupferkessel, der an den Enden mit Deckeln Q, die die Form von Kugelabschnitten besitzen, und durch Kautschukringe abgedichtet sind, verschlossen wird. Im Mittelpunkte der Deckel befinden sich Stopfbüchsen E, in denen

die Rührwelle W, hermetisch abgedichtet, gelagert ist. Diese Welle trägt im Inneren des Apparates vier Reihen gitterartig durchbrochener und rechtwinkelig gegeneinander verstellter Flügel F, die als Rührvorrichtung dienen. Diese Rührvorrichtung wird durch ein außerhalb des Kessels auf die Welle gekeiltes Zahnrad oder von der Riemenscheibe Z

Fig. 7.



Bergé's Apparat zur Verzuckerung der Stärke. Querschnitt.

aus in Rotation versetzt. Der Kessel trägt ferner noch ein hermetisch verschließbares Mannloch L, durch das das zu verzuckernde Material eingetragen wird. An beiden Enden befindet sich je ein Hahn H und K, der eine dient zum Einlaß, der andere zum Austritt der Gase.

An einer Seite des Kessels ist unten ein Hahn H^1 angebracht, der zur Entleerung des Autoclaven dient, während sich an der anderen Seite ein Hahn H^2 befindet, der zur Entnahme von Proben zur Controle der Verzuckerung bestimmt ist.

Der Autoclav ist mit einem Dampfmantel umgeben, die Manometer M zeigen den im Inneren des Autoclaven und den im Dampfmantel herrschenden Druck an. An Stelle des Dampfmantels kann auch ein an der Innenwandung des Autoclaven vorbeilaufendes Dampfrohr S zur Heizung benützt werden. Der Ein- und Auslaß für den Dampf ist mit i bezeichnet, C ist ein Sicherheitsventil, die Scheide d dient zur Aufnahme eines Thermometers, das die im Inneren des Autoclaven herrschende Temperatur anzeigt.

Soll mit Hilfe dieses Apparates Stärke verzuckert werden, so wird er zunächst mit einer 5procentigen Lösung von schwefeliger Säure etwa zur Hälfte angefüllt, und hierauf die Luft durch Einleiten von Kohlensäure verdrängt. Dann wird das Stärkemehl im Verhältniß von 50 Kgr. auf je 100 Liter Fassungsraum des Autoclaven langsam durch das Mannloch L eingeschüttet, während gleichzeitig sich das Rührwerk in Thätigkeit befindet.

Nach beendigter Füllung wird das Mannloch hermetisch verschlossen und die etwa noch im Autoclaven befindliche Luft neuerdings durch Kohlensäure verdrängt, dann wird der Hahn H geschlossen und Kohlensäure bis zur Erzielung eines Druckes von 6 Atmosphären nachgepumpt. Nun wird in den Doppelmantel Dampf geleitet, so daß die Temperatur der Flüssigkeit 135 Grad C. beträgt. In dieser Höhe wird sie solange erhalten, bis der sich zunächst bildende Kleister in lösliche Stärke verwandelt ist. Dann wird die Temperatur auf 120 Grad C. herunter gebracht und auf dieser Höhe bis zur Erzielung des gewünschten Verzuckerungsgrades erhalten.

Man öffnet den Gasaustrittshahn H, und nun können die benützten Gase frei entweichen oder auch

zur Wiederbenützung in geeigneten Vorrichtungen aufgefangen werden.

Das beschriebene Verfahren von dem uns nicht bekannt ist, daß es in der Praxis Eingang fand, hätte den großen Vortheil, daß die Neutralisation vollständig umgangen wird, da die schwefelige Säure nach Beendigung der Verzuckerung gasförmig entweicht, und die Bildung von Schwefelsäure durch den Luftabschluß verhindert wird. Ein Uebelstand ist aber jedenfalls die Complicirtheit, die Nothwendigkeit, sich eines indifferenten Gases zu bedienen und die verhältnißmäßig großen Säuremengen, die benützt werden müssen.

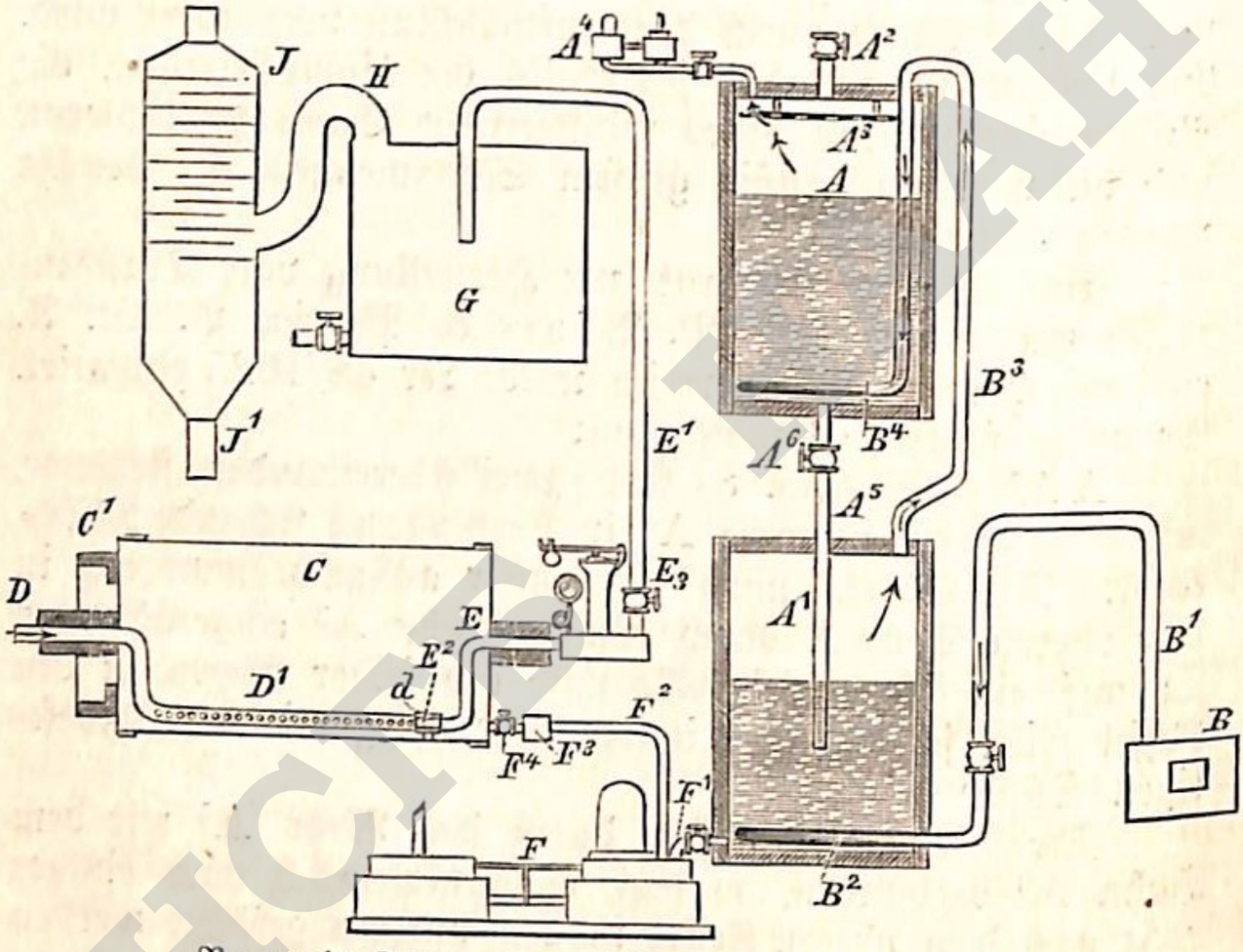
Ein anderer Apparat zur Herstellung von Traubenzucker wurde von Louis P. Bauer in Peoria, V. St. A. construirt, und in Oesterreich unter Nr. 48/1025 patentirt. Er besitzt folgende Einrichtung:

A A^1 (siehe Fig. 8) sind zwei übereinander stehende, mit einer Vacuumpumpe A^4 in Verbindung stehende Mischkessel. Die Stärke wird in Wasser aufgeschlämmt erst in den oberen Topf A durch den Füllhahn A^2 eingeführt, wo sie auf ein Sieb A^3 fällt und als feiner Regen in den Kessel tritt, so daß eine innige Berührung mit der schwefeligen Säure erfolgt.

Die beiden Kessel sind durch das Rohr A^5 mit dem Hahn A^6 verbunden, so daß die Stärkemilch nach einiger Zeit aus dem oberen Kessel in den unteren geführt werden kann. B ist ein bekannter Apparat zur Erzeugung von schwefeliger Säure, die durch ein Rohr B^1 zu einem mit Ausströmungsöffnungen versehenen, im Kessel A^1 liegenden Rohrring B^2 führt. Vom Kessel A^1 führt ein Rohr B^3 zu einem ähnlichen Rohrring B^4 im oberen Kessel A. Wenn die beiden Kessel mit Stärkemilch gefüllt sind und der Hahn A^6 geschlossen ist, wird die Luftpumpe A^4 in Betrieb gesetzt, wodurch die schwefelige Säure in Blasen durch die Stärkemilch in den beiden Kesseln A^1 A tritt und schließlich von der Luftpumpe abgesaugt wird. C ist ein horizontaler, im Lagern drehbarer Cylinder, der durch eine Riemenscheibe

C^1 in Rotation versetzt werden kann. In den Cylinder mündet unter Vermittlung einer Stoffbüchse ein Dampfrohr D, welches eine durchbrochene Partie D^1 besitzt. Bei d ist das Rohr D abgeschlossen, jedoch mit einem ähnlichen Rohre E verbunden, welches mit einem Klappenventil E^2

Fig. 8.



Bauer's Apparat zur Verzuckerung der Stärke.

versehen ist. Durch dieses Ventil kann die im Cylinder enthaltene Flüssigkeit in das Rohr E, das ebenfalls centrisch mit einer Stoffbüchse in den Cylinder eingesetzt ist, gepreßt werden.

Das Rohr E mündet unter Zwischenschaltung eines Ventils E_3 in ein Rohr E^1. Eine Pumpe F ist durch ein Rohr F^1 mit Absperrventil mit dem Kessel A^1 verbunden.

Das Druckrohr F^2 trägt eine beliebige Rohrkuppellung F^3, derart, daß bei nichtbewegtem Cylinder C das Rohr F^2

mit dem Füllventil F^1 verbunden werden und dadurch mit der Stärkemilch gefüllt werden kann. Nach der Füllung wird die Rohrkuppelung F^3 wieder gelöst, so daß der Cylinder sich ungehindert drehen kann. Das Rohr E^1 mündet in den Kühlraum G, von dem ein Rohr H in die Kammer J führt, durch die über Tropfplatten ein ununterbrochener Strom kalten Wassers geleitet wird.

Wenn die Stärkemilch völlig durch die Behandlung mit schwefeliger Säure in Dextrin verwandelt ist, wird sie durch die Pumpe F in den Cylinder C gepumpt, dieser in Rotation versetzt und hierauf Dampf unter Druck von 3—4 Atmosphären durch das Rohr DD^1 eingeleitet, bis die Umwandlung des Dextrins in Traubenzucker gänzlich vor sich gegangen ist. Nach diesem Proceß wird das Ventil F^3 geöffnet, wodurch der Dampf die im Cylinder enthaltene Traubenzuckerlösung durch das Klappenventil E^2 in das Rohr EE^1 und schließlich in den Kühlraum G preßt. Die freie schwefelige Säure strömt durch das Rohr H in die Kammer J, wo sie von dem durchströmenden kalten Wasser aufgenommen und gelöst wird.

Der Patentanspruch lautet: Ein Apparat zur Herstellung von Traubenzucker, bestehend aus zwei mit einer Luftpumpe A^4 verbundenen Kesseln AA^1, in die zum Einleiten von schwefeliger Säure dienende Rohrringe B^2 B^4 eingebaut sind, sowie einem drehbaren Convertirungscylinder C in dem die in den Kesseln AA^1 mit schwefeliger Säure behandelte Stärkelösung durch die Pumpe F eingepumpt werden kann, um nach Ueberführung in Traubenzucker in den Kühlraum G gepreßt zu werden, wo die sich abscheidende schwefelige Säure durch ein Rohr H in eine von Wasser durchflossene Kammer J tritt und vom Wasser absorbirt wird.

Bei dem gekennzeichneten Convertirungscylinder C hat die Anordnung des Klappenventiles E^2 am Rohr E zum Zwecke, daß der Dampf nach Oeffnung eines Ventiles E^3 die Traubenzuckerlösung selbstthätig in den Kühlraum G preßt.

Der Beschreibung dieses Apparates haben wir nicht viel hinzuzufügen. Auch hier wird die Verzuckerung mit Hilfe von schwefeliger Säure vorgenommen, die wohl aus dem Grunde bei den Erfindern der jüngeren Zeit so beliebt sein dürfte, da sie gleichzeitig auch entfärbend, bleichend wirkt. Die Erzielung farbloser Säfte läßt sich jedoch auch auf andere Weise erreichen, und wenn man schon der bleichenden Wirkung der schwefeligen Säure nicht entrathen will, so ist es unserer Anschauung nach zweckmäßiger, sie in einem späteren Stadium des Verfahrens zur Anwendung zu bringen. Man bleibe daher ruhig bei der Verzuckerung mit Schwefelsäure oder Salzsäure, und trachte, durch richtige Leitung der Verzuckerung lichte Säfte zu erzielen. Im Uebrigen läßt der Bauer'sche Apparat und seine Handhabung an Complicirtheit nichts zu wünschen übrig.

b) Das Abstumpfen der Säure.

Sobald der Kochproceß beendet ist, handelt es sich darum, die im Dünnsafte enthaltene Säure fortzuschaffen. Dies geschieht, indem man sie in ein unlösliches, oder doch in ein schwerlösliches Salz überführt. Das beste und billigste Material, daß dem Stärkezuckerfabrikanten zu diesem Zwecke zur Verfügung steht, ist der Kalk. Mit Kalk bildet Schwefelsäure eine krystallinische Verbindung, den Gips, im chemischen Sinne schwefelsauren Kalk.

Leider ist jedoch der schwefelsaure Kalk durchaus nicht in dem Grade unlöslich, wie es wünschenswerth wäre, um ihn nämlich in einer Operation aus dem Dünnsafte entfernen zu können. Schon in gewöhnlichem Wasser löst sich Gips auf, in Zuckerlösungen ist er noch mehr löslich. Wenn daher auch bei der Abstumpfung der Schwefelsäure die Hauptmenge derselben in Form von Gips niedergeschlagen wird, so bleibt doch ein nicht unbeträchtlicher Antheil desselben in Lösung, der erst nach und nach unlöslich wird, je mehr die Fabrikation fortschreitet und der Dünnsaft concentrirter wird.

Die Abstumpfung der Schwefelsäure wird dadurch erreicht, daß man den Saft mit einer Kalkverbindung, die durch Schwefelsäure zerlegt wird, vermischt. Solche Kalkverbindungen sind der gebrannte oder Aetzkalk, der durch Brennen von kohlensaurem Kalk (Kalkstein) erhalten wird, er ist die Sauerstoffverbindung des Metalles Calcium, und besitzt die Formel CaO. An der Luft oder beim Vermengen mit Wasser zieht er rasch Feuchtigkeit an, und geht in Calciumhydroxyd über. Eine andere in Betracht kommende Verbindung des Kalkes ist der Kalkstein, wie erwähnt, kohlensaurer Kalk, dessen reinstes Vorkommen wir in der Kreide und im Marmor zu sehen haben.

Wird kohlensaurer Kalk mit Schwefelsäure zusammengebracht, so verdrängt sie die Kohlensäure, die unter Aufbrausen entweicht, und es entsteht schwefelsaurer Kalk oder Gips nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} + \underset{\text{kohlensaurer Kalk}}{CaCO_3} = \underset{\text{Gips}}{CaSO_4} + \underset{\text{Kohlensäure.}}{CO_2}$$

Die entweichende Kohlensäure bedingt das starke Schäumen der Flüssigkeit während des Neutralisationsvorganges, es wäre daher naheliegend, sich des gebrannten Kalkes zu bedienen, wobei der erwähnte Uebelstand fortfällt. Leider ist jedoch der Aetzkalk zu diesem Zwecke nicht geeignet, da er, im Ueberschusse angewendet, die Dextrose unter Bildung gefärbter Zersetzungsproducte zerstört, und dies umso energischer, je wärmer die Flüssigkeit ist. Man könnte zwar diesen Uebelstand theoretisch vermeiden, indem man sich hütet, einen Ueberschuß von Kalk oder Kalkmilch in den Saft zu bringen, doch wäre nicht zu verhindern, daß örtlich größere Mengen Aetzkalk vorhanden sind als zur Abstumpfung der Säure hinreichen, und dort würde dann die unliebsame Zerstörung der Dextrose stattfinden. Es steht uns deshalb zur Abstumpfung der Schwefelsäure nur das eine Materiale, der kohlensaure Kalk, zur Verfügung. Wie bekannt, wird die Reinigung des Rübensaftes in der Rübenzuckerindustrie

ausschließlich unter Verwendung von Aetzkalk (Kalkmilch) durchgeführt, und es muß sogar darauf gesehen werden, daß die Säfte stets eine geringe Menge überschüssigen, freien Kalk enthalten, so daß sie alkalisch reagiren. Dies darf jedoch den Stärkezuckerfabrikanten nicht verleiten, sich ebenfalls des Aetzkalkes zu bedienen, denn der Stärkezucker wird durch Alkalien zerstört, während die Saccharose durch so geringe Mengen nicht ungünstig beeinflußt wird. Dagegen bezweckt man durch das Kochen mit Kalkmilch die Zerstörung der geringen, in jedem Rübensafte enthaltenen Mengen Invertzucker, und verhindert durch die alkalische Reaction des Saftes die Entstehung neuer Mengen.

Auch bei der Auswahl des zur Neutralisation der Schwefelsäure benützten Kalksteines ist Vorsicht am Platze, denn nicht jeder Kalkstein ist zu diesem Zwecke geeignet. Am besten ist es, vollkommen reinen kohlensauren Kalk, wie Kreide oder Marmor zu verwenden, wo diese nicht billig zu haben sind, wird man sich nach einem anderen Kalksteine umsehen müssen. Er muß jedoch ebenfalls so rein als möglich sein, soll nur geringe Mengen unlöslicher Verbindungen thoniger Natur enthalten, und darf nicht stark eisenschüssig sein. Nicht zu gebrauchen sind die sogenannten »dolomitischen Kalksteine«, die ein Gemenge von kohlensaurem Kalk und von kohlensaurer Magnesia sind. Denn die kohlensaure Magnesia setzt sich mit der Schwefelsäure in Kohlensäure und schwefelsaure Magnesia, das bekannte Bittersalz um, das in Wasser, und auch in dem Safte sehr leicht löslich ist.

Endlich sei darauf hingewiesen, daß in der Natur häufig Kalksteine mit organischen, sogenannten »bituminösen« Einschlüssen vorkommen, und solche, die auch Schwefelkies enthalten, entwickeln beim Uebergießen mit Säure den höchst unangenehm riechenden Schwefelwasserstoff. Auch diese Kalksteine sind zur Neutralisation nicht geeignet, da der Schwefelwasserstoff sich mit eventuell gelöstem Eisen umsetzen und zu einer unangenehmen, grünlichgrauen Färbung der Säfte Veranlassung geben würde. Wir empfehlen daher, ehe man sich für die Verwendung eines Kalksteines entscheidet, stets

eine Probe desselben in einem Gefäße mit verdünnter Schwefelsäure zu übergießen, und auf den dabei auftretenden Geruch zu achten. Die reine Kohlensäure riecht angenehm erfrischend und stechend, Schwefelwasserstoff ist an dem widerlichen, an faule Eier erinnernden Geruch zu erkennen, außerdem können aus den bituminösen Stoffen sich auch schlecht riechende Kohlenwasserstoffe entwickeln.

Um sich zu überzeugen, ob ein Kalkstein viel oder wenig thonige Stoffe enthält, übergießt man eine Probe mit verdünnter Salzsäure, und erwärmt. Es entweicht die Kohlensäure und der Kalk geht in sehr leicht lösliches Chlorcalcium über, während die thonigen Beimengungen der Hauptsache nach ungelöst hinterbleiben. Falls ihre Menge nicht zu groß ist, so daß sie die Filterstation unnöthig überlasten würden, und große Mengen Kalkstein zur Neutralisation erforderlich wären, üben sie keinen ungünstigen Einfluß aus. Steht einem Stärkezuckerfabrikanten stets der gleiche, nicht vollständig reine Kalkstein zur Verfügung, so empfehlen wir, in einer Probe desselben von irgend einer Untersuchungsstation den Gehalt an kohlensauren Kalk ermitteln zu lassen, man hat es dann leicht, die zur Neutralisation der im Safte enthaltenen Schwefelsäure erforderliche Menge zu bestimmen.

Aus der S. 99 mitgetheilten Gleichung für die Umsetzung zwischen Schwefelsäure und kohlensaurem Kalk können wir uns leicht berechnen, welche Menge theoretisch zur vollständigen Neutralisation erforderlich ist. Die Rechnung ergibt, daß 98 Theile reine, concentrirte Schwefelsäure 100 Theile kohlensauren Kalk benöthigen. Enthält der Kalkstein etwa nur 80 Procent kohlensauren Kalk, so ist die Menge im Verhältnisse von 80 : 100 zu vergrößern.

Arbeitet man nicht mit Schwefelsäure von 66 Grad Bé., die man als 100procentig ansehen kann, sondern mit einer verdünnteren Säure, so läßt sich, soferne man ihre Grädigkeit kennt, die Menge kohlensauren Kalkes ebenfalls sonder Mühe berechnen. Zeigt die Säure beispielsweise nur 60 Grad Bé. — und es liegt kein Grund vor, sich ausschließlich der höchstconcentrirten Säure zu bedienen, da sie am theuersten ist,

und ohnedies stark verdünnt werden muß — so lehrt uns ein Blick auf die im Anhange enthaltene Tabelle I über den Gehalt der Schwefelsäure, daß eine Säure von 60 Grad Bé. 78·1 Procent Schwefelsäure (H_2SO_4) enthält. Wir können uns daher nach der Gleichung:

$$78{\cdot}1 : 98 = x : 100$$
$$x = 79{\cdot}5$$

berechnen, daß wir für 100 Theile dieser Säure 79·5 Theile vollständig reinen, kohlensauren Kalk verbrauchen werden. Und, falls der Kalkstein nur 80 Procent kohlensauren Kalk enthält, nach der Gleichung:

$$x : 100 = 79{\cdot}5 : 80$$
$$x = 99{\cdot}3$$

daß wir von diesem Kalksteine zur Neutralisation von je 100 Theilen 60grädiger Säure 99·3, oder rund 100 Kgr. verwenden müssen.

Vor Ausführung der Neutralisation, die am besten nicht in den Kochgefäßen, sondern in besonderen Neutralisationsbottichen durchgeführt wird, muß der Kalkstein gut zerkleinert werden. Man wiegt eine etwas größere Menge als theoretisch zur Neutralisation hinreicht, ab, und trägt sie unter gleichzeitigem kräftigen Umrühren in kleinen Portionen in die zu neutralisirende Flüssigkeit ein. Es findet dann die besprochene Umsetzung statt, wobei die Kohlensäure entweicht, und die Bildung einer Schaumdecke veranlaßt. Durch kräftiges Rühren muß für ihre Vertheilung, um ein Ueberschäumen der Flüssigkeit zu verhindern, gesorgt werden, aus dem gleichen Grunde darf man das Kalksteinmehl nur nach und nach zusetzen.

Weitaus zweckmäßiger ist es, den kohlensauren Kalk nicht in Form eines trockenen Pulvers, sondern in Wasser aufgeschlämmt in den Saft zu bringen. Zu diesem Zwecke empfehlen wir, oberhalb und seitwärts des Neutralisationsbottichs, der für jede Charge so groß bemessen werden muß, daß ein entsprechender Steigraum erübrigt, ein zweites,

mit einer kräftig wirkenden Rührvorrichtung versehenes Gefäß aufzustellen. Dieses Gefäß wird mit Wasser gefüllt, und nun das Kalksteinpulver darin aufgeschlämmt und durch unausgesetzte Bewegung des Rührwerkes schwebend erhalten. Von der tiefsten Stelle dieses Gefäßes zweigt ein mit einem Hahne versehenes Rohr ab, das über einem bis auf den Boden des Neutralisationsbottichs reichendem, sich oben trichterförmig erweiterndem Bleirohre mündet. Die Kalksteinmilch fließt dann auf den Boden des mit saurem Safte gefüllten Gefäßes, findet hier Gelegenheit, sich rasch mit dem Safte zu mischen, was durch Rühren befördert wird, und es entfällt besonders der Uebelstand, daß sich in dem Schaume Kalksteinmehl festsetzt oder zu Klumpen zusammenballt. Selbstverständlich darf auch hier der Zusatz nur nach und nach geschehen.

Die Ausführung der Neutralisation wird wesentlich erleichtert, wenn man in der angegebenen Art die erforderliche Menge kohlensauren Kalk berechnet, und einen geringen Ueberschuß anwendet. Man erkennt übrigens das Herannahen des Sättigungspunktes daran, daß die Reaction an Heftigkeit verliert, daß sich nur mehr wenig Kohlensäure entwickelt, und endlich kann man sie auch mit Hilfe von Lackmuspapier verfolgen.

Wir kennen nämlich eine Anzahl von Farbstoffen, die je nachdem Säure oder Alkali, etwa Soda, zugegen ist, eine andere Färbung besitzen. So ist der Lackmusfarbstoff in saurer Lösung roth, in alkalischer blau, und ein mit alkalischer Lackmustinctur getränkter, blauer Papierstreifen wird, in den Saft getaucht, solange roth werden, als noch freie Säure zugegen ist. Auf die Farbenveränderung des Lackmus wirkt jedoch nicht nur die freie Schwefelsäure ein, sondern auch die Kohlensäure, die zum Theile in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Man wird daher, selbst wenn schon kohlensaurer Kalk im Ueberschusse vorhanden ist, immer noch eine saure Reaction constatiren können, und muß daher die Kohlensäure wegkochen. Der Saft wird durch einströmenden Dampf nochmals zum Sieden erhitzt, die gelöste Kohlen-

säure entweicht, die Abstumpfung der Säure wird auf jeden Fall vollendet, und außerdem bringt man den Saft gleichzeitig auf die zur Vornahme der Filtration geeignete hohe Temperatur.

Wir verfügen jedoch auch über Farbstoffe, die sich gegen starke Säuren und Alkalien ähnlich verhalten, wie der Lackmus, die jedoch durch schwache Säuren, wie Kohlensäure, nicht beeinflußt werden. Ein solcher Farbstoff ist beispielsweise das Methylorange, das durch Mineralsäuren kräftig roth, durch Alkalien dagegen gelb wird. Er wäre zur Erkennung des Neutralisationspunktes daher weitaus besser geeignet, als das Lackmuspapier; die Prüfung müßte in der Weise geschehen, daß man zu einer Probe des mit kohlensaurem Kalk versetzten Saftes, die man eventuell vorher durch ein Faltenfilter filtriren kann, einige Tropfen einer Lösung von Methylorange in Wasser zusetzt, und nun den Farbenumschlag beobachtet. Solange die Flüssigkeit noch deutlich roth wird, ist noch freie Schwefelsäure vorhanden, dagegen ist sie neutral, wenn keine Farbenveränderung mehr wahrzunehmen ist. An Stelle des Methyloranges könnte man auch mit einer Lösung des Congofarbstoffes getränktes Papier anwenden. Der Congofarbstoff ist ebenfalls gegen Kohlensäure unempfindlich, doch verhält er sich umgekehrt wie der Lackmus: Er wird durch Säuren gebläut, durch Alkalien geröthet.

Wie erwähnt, ist der schwefelsaure Kalk leider nicht vollständig unlöslich, er scheidet sich mit zunehmender Concentration der Säfte in den einzelnen Stadien der Fabrikation aus, verringert sehr rasch die Wirkung der Spodiumfilter, wo solche in Verwendung stehen, und ist überhaupt niemals vollständig zu entfernen. Es hat daher an Vorschlägen nicht gefehlt, diesen lästigen Begleiter vollständig abzuschaffen.

Ein solcher, im Principe sehr zweckmäßiger Vorschlag, wurde im Jahre 1881 von Kunheim & Co. gemacht. Die Genannten schlugen vor, nach der vollständigen Neutralisation mit kohlensaurem Kalke den Saft zu filtriren, dann mit

oxalsaurem Baryt zu versetzen und einzukochen. Der oxalsaure Baryt wird durch Fällen eines löslichen Barytsalzes, etwa einer Lösung von Chlorbaryum in Wasser mit oxalsaurem Ammon als weißer, schwerer, im Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten. Kocht man solchen oxalsauren Baryt mit einer Zuckerlösung, die Gips gelöst enthält, so setzen sich beide Verbindungen in der Weise um, daß schwefelsaurer Baryt und oxalsaurer Kalk entsteht. Beide Verbindungen, sowie auch der unverändert bleibende oxalsaure Baryt besitzen die Eigenschaft der Unlöslichkeit, die dem schwefelsauren Kalk fehlt, in hohem Grade, ja unter gewöhnlichen Verhältnissen können sie als vollständig unlöslich angesehen werden. Nach diesem Verfahren gelingt es also thatsächlich, allen Gips aus der Zuckerlösung zu entfernen, indem er in unlösliche Verbindungen übergeführt wird, die sich abfiltriren lassen.

So schön dieses Verfahren auch ist, so dürfte seine Anwendung wohl doch zu umständlich und vielleicht auch zu theuer sein. Außerdem fürchten wir, daß gegen seine Einbürgerung sanitäre, wenn auch unbegründete Bedenken erhoben würden, da alle Baryumverbindungen giftig sind, doch nur, soferne sie löslich sind. Mit Rücksicht auf die Giftigkeit des Baryts wurde in den meisten Staaten auch seine Benützung in der Rübenzuckerindustrie zur Entzuckerung der Melassen untersagt, trotzdem von autoritativer Seite nachgewiesen wurde, daß bei sachgemäßer Arbeit in den zum Consum bestimmten Endproducten unmöglich lösliche Barytverbindungen enthalten sein können.

Wird schwefelige Säure zur Verzuckerung der Stärkemilch verwendet, so muß sie, soferne sie nicht nach einem der geschilderten Verfahren wiedergewonnen wird, und dies überhaupt vollständig möglich ist, ebenfalls durch Neutralisation entfernt werden, und zwar bedient man sich dann ebenfalls des kohlensauren Kalkes. Es entsteht schwefligsaurer Kalk, der sich durch eine bei Weitem größere Unlöslichkeit vortheilhaft von dem schwefelsauren Kalke unterscheidet. Falls man, wie es mitunter geschieht, der Neutralisation

gleich eine Entfärbung des Dünnsaftes durch schwefelige Säure folgen läßt, muß ebenfalls nochmals mit kohlensaurem Kalk neutralisirt werden.

Die Abstumpfung von Oxalsäure oder von Flußsäure geschieht ebenfalls mit kohlensaurem Kalke, es entsteht dann oxalsaurer, beziehungsweise flußsaurer Kalk (Fluorcalcium), beide sind vollständig unlösliche Verbindungen, so daß bei der Verwendung der Oxalsäure, beziehungsweise der Flußsäure zur Verzuckerung alle Uebelstände, die mit der Verzuckerung durch Schwefelsäure verknüpft sind, wegfallen.

c) Die Filtration.

Nach beendeter Neutralisation handelt es sich darum, den ausgeschiedenen Gips, den unveränderten kohlensauren Kalk und die aus dem Kalksteine stammenden, ungelösten Verunreinigungen zu entfernen. Dies wird erreicht, indem man den Saft durch ein geeignetes, genügend dichtes Materiale filtrirt, was mit Hilfe verschiedener, mehr oder minder zweckmäßiger Vorrichtungen geschehen kann.

Gewöhnlich unterwirft man jedoch nicht die Gesammtmenge des Saftes der Filtration, sondern man überläßt ihn in hohen Gefäßen 12—24 Stunden der Ruhe. Während dieser Zeit setzt sich der schwefelsaure Kalk nebst allen anderen suspendirten Bestandtheilen zu Boden, und man kann den größten Theil des Saftes klar abziehen und von dem Schlamme trennen. Der vorwiegend aus schwefelsaurem Kalk bestehende Schlamm wird dann filtrirt und ausgewaschen, um den in ihm enthaltenen Stärkezucker zu gewinnen.

Durch diesen Vorgang wird die Menge der zu filtrirenden Flüssigkeit allerdings wesentlich verringert, doch ist damit der Nachtheil verbunden, daß der Saft erkaltet, die in ihm enthaltene Wärme verloren geht und sich deshalb die Kosten der weiteren Concentrirung erhöhen. Weit zweckmäßiger ist es deshalb, den Saft unmittelbar nach

Beendigung der Neutralisation vom Schlamme zu trennen und in den Verdampfapparat zu bringen.

Zur Filtration des Schlammes, wie auch des Saftes überhaupt, können verschiedene Vorrichtungen verwendet werden. Die primitivste Form bilden Fässer mit einem falschen, durchlochten Boden, der mit einem dichten Tuche, auf das Stroh oder Sand gebracht wird, bedeckt ist. Man gießt den Schlamm auf, bringt die zuerst noch trübe durchlaufende Flüssigkeit in das Gefäß zurück, und wiederholt den Vorgang solange, bis der Saft vollständig blank die Filtervorrichtung verläßt. Nach Beendigung der Filtration wird der Schlamm durch Aufgießen von warmem Wasser ausgesüßt.

Etwas zweckmäßiger und leistungsfähiger sind die Beutelfilter, wie sie uns die Abbildung Fig. 9 veranschaulicht. Mit A ist das Neutralisirgefäß bezeichnet, in dem die Heizschlange B liegt. In verschiedenen Abständen über dem Boden sind, aus der Zeichnung nicht ersichtliche Hähne angebracht, durch die der Saft nach dem Absetzen abgelassen werden kann. Durch das von der tiefsten Stelle des Behälters abzweigende Rohr wird der Schlamm und die letzten Reste des Saftes nach den in einzelnen Rinnen C liegenden Schläuchen D geleitet, die aus sehr dichtem Tuche verfertigt sind. Jeder dieser Schläuche ist durch ein Ventil ausschaltbar, dies hat den Zweck, einzelne derselben zu jeder beliebigen Zeit außer Betrieb setzen zu können.

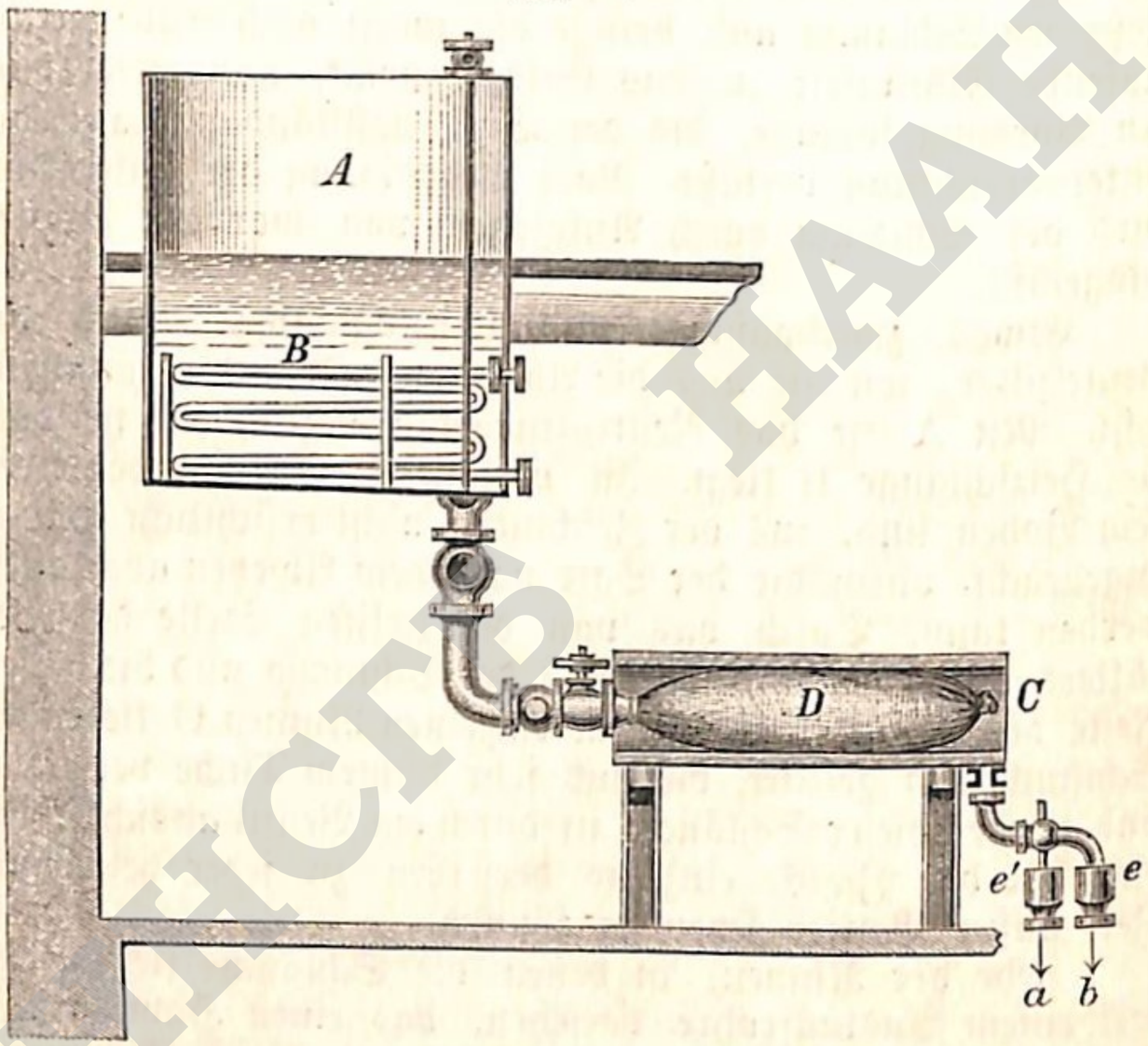
Jede der Rinnen, in denen die Schläuche liegen, ist mit einem Auslaufrohre versehen, das einen Hahn trägt. Je nach der Stellung desselben gelangt der Saft in die Rinne e' a oder e b. Man ist mit Hilfe dieser Einrichtung im Stande, den zuerst noch trüben Saft gesondert aufzufangen, und ihn wieder nach dem Absetzbottich zurückzubringen, während man den klaren Saft unmittelbar nach der Concentrationsvorrichtung leiten kann.

Um einen klaren Saft zu erhalten, darf das Absetzgefäß nicht zu hoch oberhalb der Filter sich befinden, damit der Saft diese nur unter geringem Drucke durchströmt.

Eventuell könnte man den Schlamm, um ihn besser filtrirbar zu machen, mit Sägespänen, Torfmull, Kieselguhr oder einem ähnlichen Stoffe vermengen.

In den Beuteln sammelt sich der Schlamm an, er enthält nach Beendigung der Filtration noch namhafte

Fig. 9.



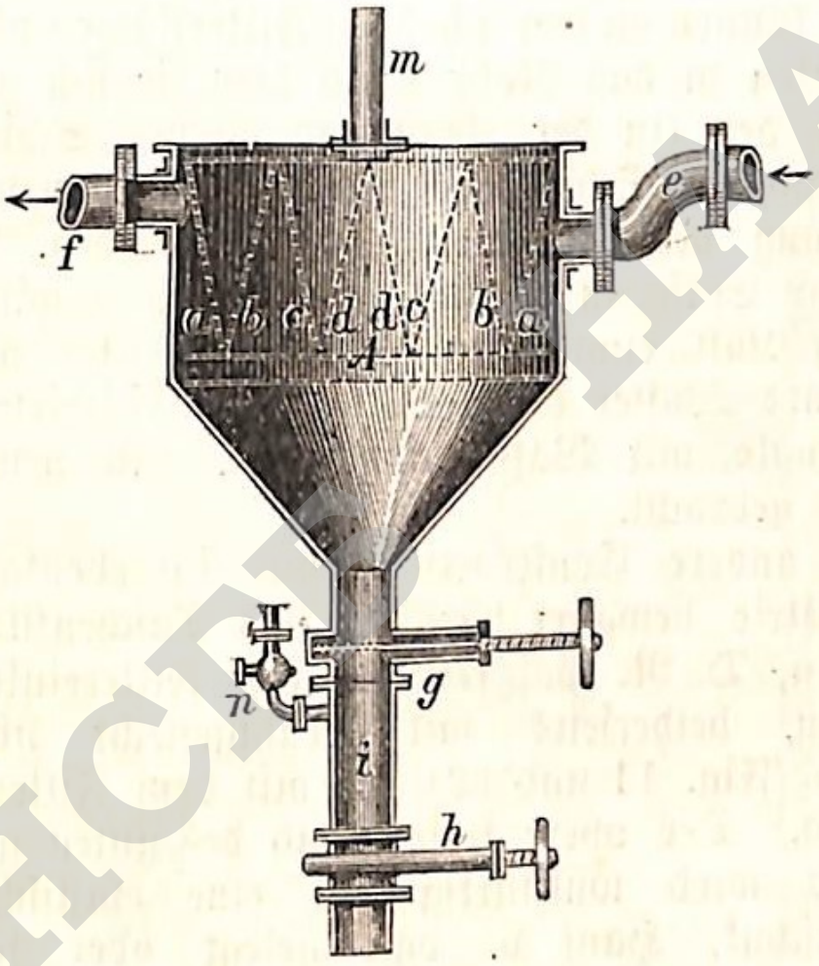
Beutelfilter.

Mengen Stärkezucker, die nicht verloren gehen sollen. Man gewinnt sie durch Auspressen der Säcke, wobei diese aber häufig platzen, und gewöhnlich nur ein trüber Saft gewonnen wird. Besser ist es deshalb, sie entweder durch Aufgabe von warmem Wasser auszusüßen, oder den Schlamm nochmals mit Wasser zu verrühren, absitzen zu lassen, und abermals der Filtration zu unterwerfen. Es liegt natürlich

im Interesse des Fabrikanten, das Aussüßen mit so wenig Wasser als möglich vorzunehmen, die beim Aussüßen erhaltene verdünnte Zuckerlösung wird am zweckmäßigsten zum Anrühren des Kalksteinpulvers, das zur Neutralisation dient, verwendet.

Weitaus zweckmäßiger als die beschriebenen Beutelfilter sind die in der Rübenzucker-Fabrikation zur Reinigung

Fig. 10.



Kegelfaltenfilter von Schwager.

des Saftes dienenden sogenannten »mechanischen« Filter. Hier muß der Saft ein dichtes Tuch, das über einer großen Oberfläche ausgelegt ist, passiren, außerdem ist in der Regel eine Vorrichtung vorhanden, die die Absonderung des Schlammes und eine Reinigung der Filteroberfläche gestattet.

Ein solches mechanisches Filter ist das von Schwager construirte Kegelfaltenfilter D. R. P. 56364, die Ab-

bildung Fig. 10 zeigt einen Durchschnitt durch diese Vorrichtung.

In dem Behälter A sind die Siebe a, b, c, d, welche die Form von Kegelmänteln besitzen, ineinander eingebaut, über sie wird das in der entsprechenden Form gewebte oder genähte Filtertuch gezogen. Der Zufluß des Saftes erfolgt durch das in den Raum unter den Sieben mündende Rohr e, der Ausfluß f ist oberhalb derselben angebracht. Die vom Filtertuche zurückgehaltenen festen Bestandtheile können an den schrägen Filterflächen nicht haften, sondern sinken in das Rohr i, in dem sie sich ansammeln. Wird nun der (in der Zeichnung offene) Schieber g geschlossen und der Schieber h geöffnet, so können sie ohne Unterbrechung der Filtration entfernt werden. Der Hahn m dient zur Entfernung der Luft, durch n wird bei der Entleerung Luft eingelassen. Um das Filter auszusüßen, wird warmes Wasser durchgeleitet, der abfiltrirte Schlamm wird abermals mit Wasser angerührt, und neuerdings in das Filter gebracht.

Eine andere Construction, die sich ebenfalls in der Zuckerindustrie bewährt hat, ist das Taschenfilter von A. Swoboda, D. R. P. 57056. Jede Filtereinlage besteht aus einem, beiderseits mit Drahtgeflecht überspannten Rahmen a (Fig. 11 und 12) der mit dem Filtersacke überzogen wird. Der obere freie Rand des unten geschlossenen Filtersackes wird wulstartig um eine elastische Einlage von Kautschuk, Hanf o. dgl. gelegt oder fest genäht. Diese Filtereinlagen werden durch Schlitze im Deckel B gesteckt. Die Abdichtung erfolgt durch den Kopftheil d, er besitzt eine solche Form, daß er für jede Einlage auch gleichzeitig die Ablaufrinne für das Filtrat bildet. d wird durch Bügel e fest an den Deckel B angepreßt. Die rohrförmigen Enden der Kopftheile d münden in eine gemeinschaftliche Sammelrinne C, die Rinne t, welche um den ganzen Deckel herum geführt ist, sammelt die beim Ausheben der Filtereinlagen von diesen abtropfende Flüssigkeit. Die zu filtrirende Flüssigkeit tritt durch D ein, der Schlammablauf er-

folgt durch E, das Mannloch F dient zum Reinigen des Filterkastens.

Diese beiden Constructionen, die nur als Beispiele dienen sollen, ließen sich in der gleichen Weise sowohl zur alleinigen Filtration des in den Absetzgefäßen hinterbleibenden Schlammes, wie auch zur Filtration der gesammten Dünnsaftmenge verwenden. Dem letztgenannten, jedenfalls

Fig. 11.

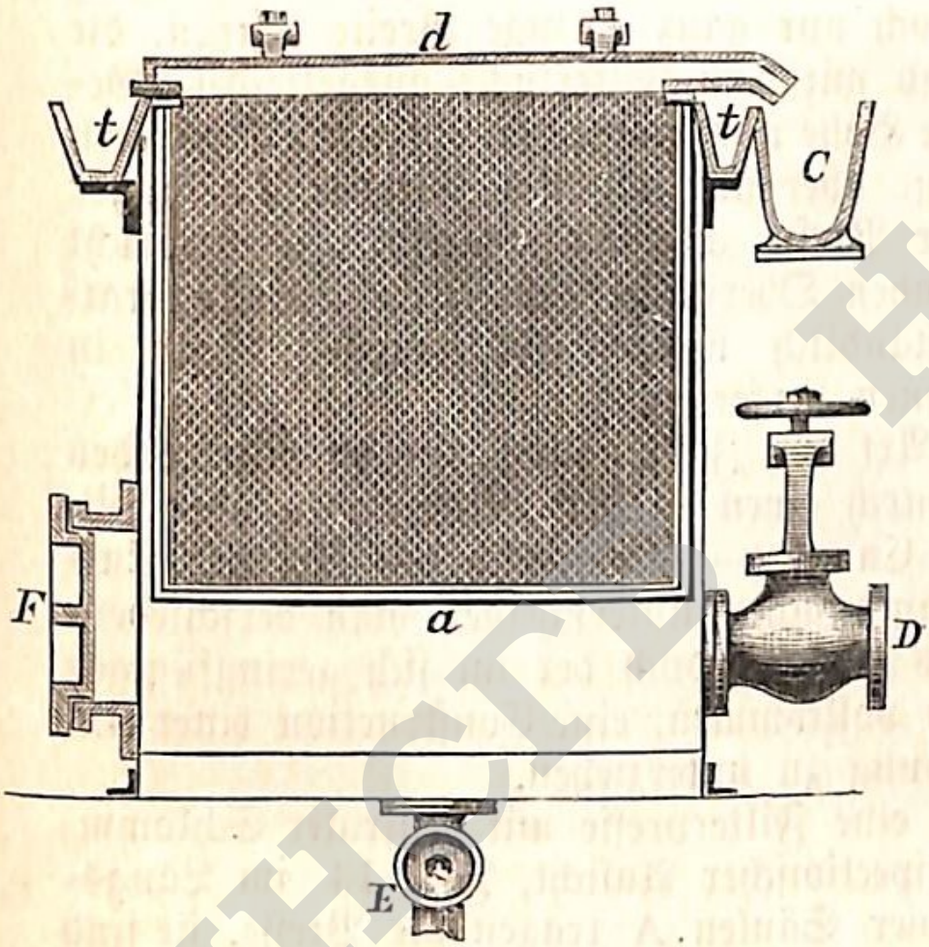
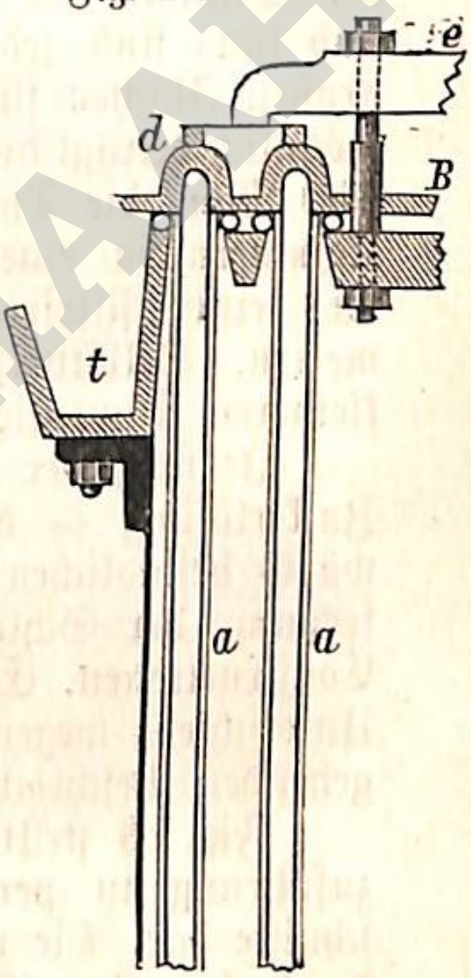


Fig. 12.



Taschenfilter von Swoboda.

zweckmäßigen und empfehlenswerthen Vorgange käme dabei der Umstand zu statten, daß alle diese Vorrichtungen sehr leistungsfähig sind, innerhalb kurzer Zeit das Filtriren großer Saftmengen gestatten, und nur eines geringen Ueberdruckes bedürfen.

Weitaus die zweckmäßigsten Filtrirvorrichtungen, wenn auch die complicirtesten und jene, die die größte Aufmerksamkeit bei der Bedienung erfordern, sind die Filterpressen.

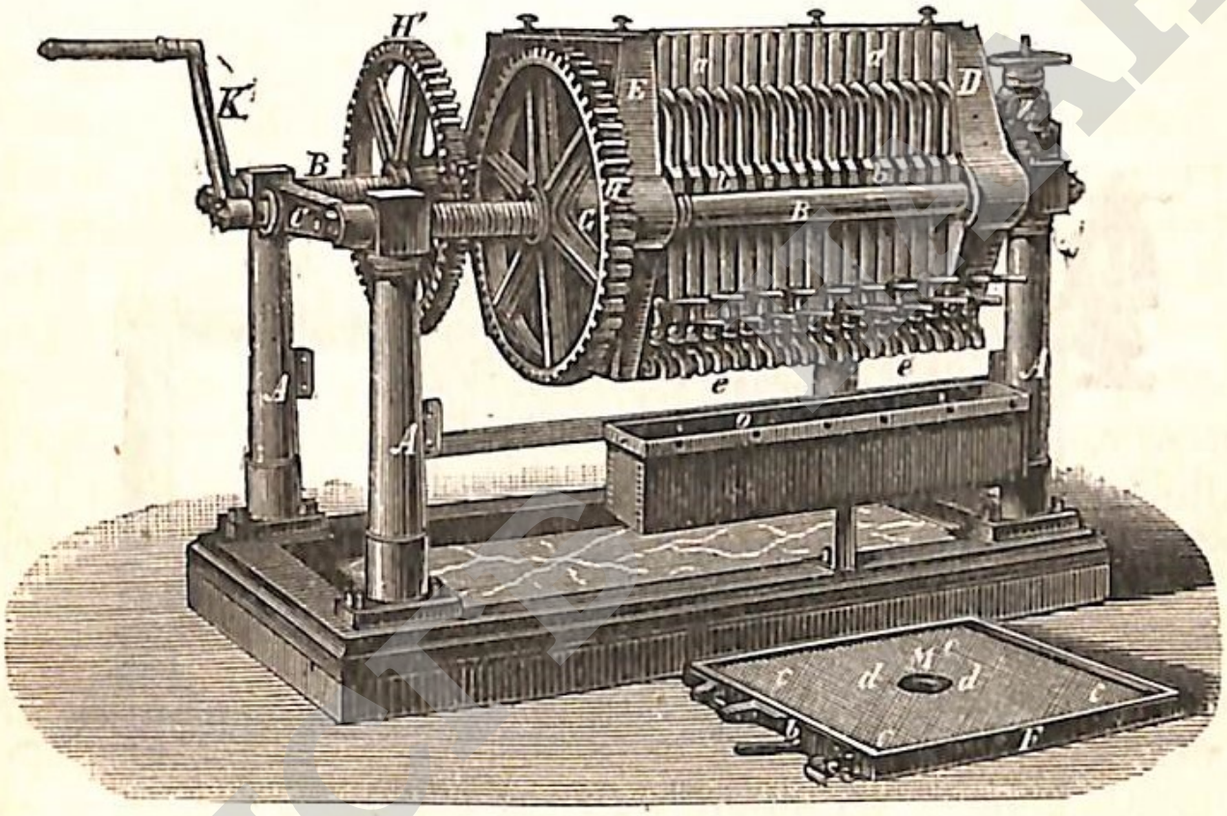
Sie sind äußerst leistungsfähig, filtriren sehr rasch und klar, und gestatten außerdem noch, das Aussüßen des Schlammes sehr vollständig unter Verwendung einer relativ geringen Wassermenge vorzunehmen. Ihre große Wirksamkeit beruht darauf, daß der Schlamm in einer dünnen Schichte auf der eine sehr große Oberfläche besitzenden Filterfläche ausgebreitet wird, und daß man ferner die Filtration durch Druck beschleunigt. Man erreicht dies in der Weise, daß der Schlamm in Kammern gebracht wird, die sehr hoch und lang sind, jedoch nur ganz geringe Breite besitzen, die großen Flächen sind mit dem Filtertuche ausgekleidet. Gewöhnlich beträgt die Höhe und Länge der einzelnen Kammern 650 Mm., die Tiefe aber nur 40 Mm. Werden 24 solcher Kammern in einer Presse aneinandergereiht, so entspricht dies einer filtrirenden Oberfläche von circa 20 Quadratmetern. Selbstverständlich werden Filterpressen auch in kleineren Dimensionen verfertigt.

Je nach der Art der Zubringung der zu filtrirenden Zuckerlösung — durch einen in der Mitte, oben oder seitwärts befindlichen Canal — sowie nach der Art der Entfernung der Schlammkuchen unterscheidet man verschiedene Constructionen. Es genügt jedoch der an sich geringfügigen Unterschiede wegen vollkommen, eine Construction einer eingehenden Beschreibung zu unterziehen.

Fig. 13 stellt eine Filterpresse mit centraler Schlammzuführung in perspectivischer Ansicht, Fig. 14 im Längsschnitte dar. Die vier Säulen A tragen die Presse, sie sind durch die Längsstücke B, das Endstück C und durch die Widerlager D verbunden. Die Filterkammern a sind zwischen dem festen Widerlager D und dem auf den Trägern B verschiebbaren Kopfstücke E angeordnet. Sie sind aus je zwei Rahmen zusammengesetzt, welche mittelst der Traghaken b auf B aufgehangen und durch E zusammengepreßt werden. Zu diesem Zwecke sind die Enden der beiden Träger B mit Schraubengängen versehen, auf denen sich die Schraubenmuttern G bewegen; die Enden der Muttern stützen sich auf das Kopfstück E. Die Bewegung der Muttern erfolgt

durch zwei an ihnen befestigte Zahnräder HH', in welche das Zahnrad l eingreift. Dieses sitzt auf einer Spindel, welche durch das Verbindungsstück C geht und durch die Kurbel K gedreht wird. Selbstverständlich müssen die Gewinde an den Trägern B nach entgegengesetzten Richtungen geschnitten sein. In Fig. 14 ist die Kurbel durch das an der Schraubenmutter G angebrachte Kopfstück L ersetzt, in

Fig. 13.



Filterpresse. (Ansicht.)

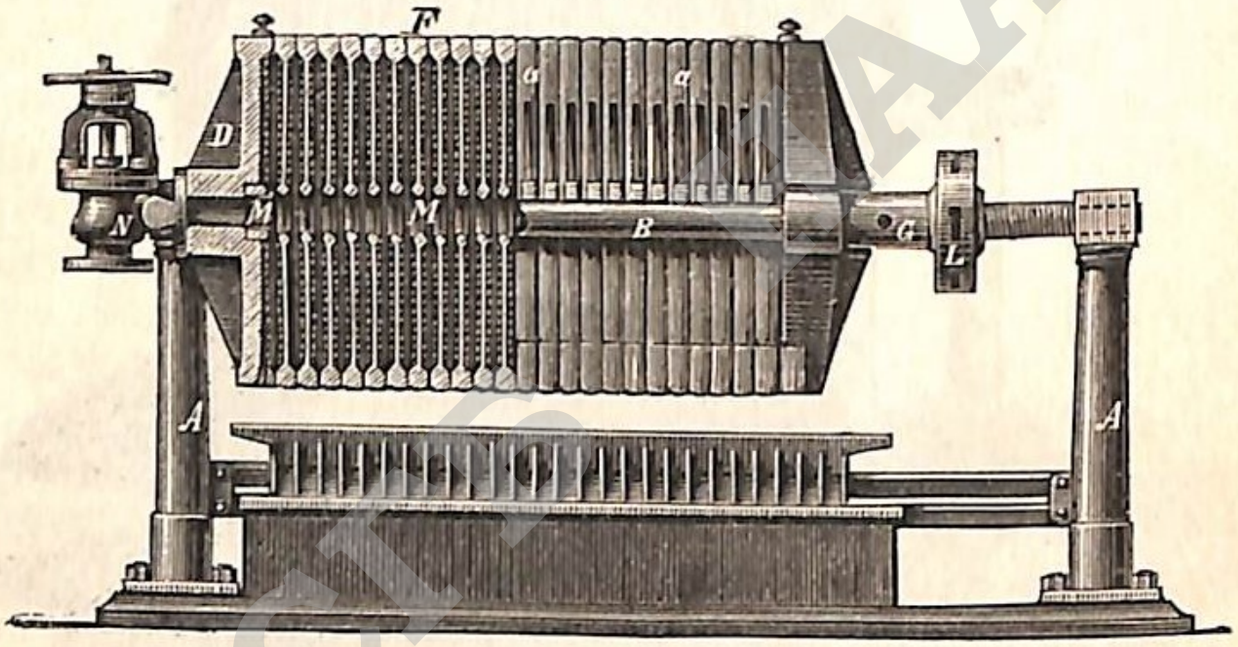
dessen Ausschnitte als Hebel dienende Eisenstangen eingesteckt werden.

Die Rahmen F bestehen aus einer beiderseits canellirten Platte, die Canellirungen verlaufen in verticaler Richtung. Diese Platten sind beiderseits mit durchlochten Platten d bedeckt, die durch Schrauben c befestigt sind. In der Mitte dieser Platten befindet sich ein weiter, kreisförmiger Ausschnitt, mit welchem sie sich an den Rand der in der inneren Platte angebrachten correspondirenden Oeffnung M legen. Wird nun eine Anzahl solcher Rahmen aufeinandergelegt,

so bilden je zwei eine allseits geschlossene Kammer, wie aus der Abbildung Fig. 14 ersichtlich ist. Die Oeffnungen M vereinen sich zu einem in der Mitte verlaufenden Canale, der mit allen Kammern communicirt, durch das Endstück D hindurchführt und durch das Ventil N mit der Saftzuleitung in Verbindung steht.

Ueber die gelochten Platten werden die Filtertücher gebreitet, und zwar derart, daß sie etwas über die Ränder der Rahmen hervorstehen; werden dann die Rahmen an=

Fig. 14.



Filterpresse. (Längsschnitt.)

einandergepreßt, so werden hierdurch einerseits die Tücher in ihrer Lage erhalten, anderseits wird auch die nöthige Dichtung zwischen den Rahmen erzielt. Um den mittleren Canal M jedoch frei zu erhalten, und das Eindringen von Schlamm in die für den Saftablauf bestimmten Räume zwischen den gelochten Platten und den Canellirungen zu verhüten, sind je zwei Tücher derart zusammengenäht, daß in der Mitte eine der Größe des Ausschnittes in den Platten gleiche, runde Oeffnung verbleibt. Eines der Tücher wird durch die Oeffnung im Rahmen hindurchgeschoben und beide werden dann glatt über der gelochten Platte ausgebreitet.

So ist dann, wenn die Presse zusammengestellt ist, jede Kammer im Inneren mit einem Sacke ausgelegt, der den Schlamm zurückhält, dem Safte jedoch den Durchtritt gestattet. Der in den Raum zwischen den durchlochten und den cannelirten Platten gelangte Saft fließt durch die Hähne e in den Trog O, von wo er weitergeleitet wird. Um das Oeffnen und Schließen der Hähne zu erleichtern, ordnet man sie abwechselnd in verschiedener Höhe an.

Bevor man den zu filtrirenden Saft in die Filterpresse leitet, thut man gut, sie auszudämpfen, bis der Dampf bei allen geöffneten Ablaßhähnen herausdringt. Dies hat den Zweck, eine Abkühlung des Saftes zu verhindern, da die Filtration — und dies gilt für alle Filter — im heißen Zustande besser verläuft, als im kalten. Dann wird durch N langsam das Gemisch von Saft und Schlamm treten lassen, die Flüssigkeit vertheilt sich langsam in der Presse, der Schlamm wird zurückgehalten, und aus den Hähnen e tritt klarer Saft aus. Reißt in einer der Kammern ein Tuch, so tritt aus dem betreffenden Hahne trüber Saft, der Hahn wird geschlossen und nach der nächsten Entleerung der Presse das betreffende Tuch erneuert.

Ist die Filtration beendet, so wird das Ventil N geschlossen und die Presse entleert. Zu diesem Zwecke wird das Kopfstück E zurückgeschoben, dann fällt der zwischen diesem und dem ersten Rahmen befindliche Schlammkuchen heraus. Der erste Rahmen wird dann an E geschoben u. s. f., bis die Presse entleert ist. Dann werden alle Rahmen wieder in ihre frühere Lage gebracht, die Schraubenmuttern angezogen und durch N kann neuerdings zu entsaftender Schlamm eingeleitet werden. Tritt zwischen zwei Filtrationen eine längere Pause ein, so thut man gut, die Presse nicht leer, sondern mit Wasser gefüllt stehen zu lassen.

Um den in den Schlammkuchen zurückbleibenden Saft zu gewinnen, wird er schließlich durch Einleiten von Dampf oder heißem Wasser verdrängt. Man setze das Aussüßen solange fort, bis die Saccharometeranzeige des ausfließenden Absüßwassers nahezu Null ist. Das Absüßwasser

wird am zweckmäßigsten zum Anrühren des Kalksteinpulvers benützt, auch kann man es zum Verdünnen der Stärkemilch verwenden. Doch halten wir diesen Vorgang nicht für angezeigt, da es zwecklos ist, schon gebildeten Zucker abermals der Einwirkung der Schwefelsäure unter Druck auszusetzen.

In die Filterpresse muß der zu filtrirende Saft unter einem gewissen Druck einströmen. Da dieser Druck größer ist, als er in normalen Anlagen durch das natürliche Gefälle erzielt werden kann, muß man sich besonderer Vorrichtungen bedienen, die den Saft von der Neutralisationspfanne nach der Filterpresse befördern.

Häufig werden zu diesem Zwecke die sogenannten Saftheber oder Montejus benützt. Sie bestehen aus einem allseits geschlossenem Cylinder, von dessen Deckel aus ein zur Ableitung des Saftes dienendes Rohr bis nahe auf den Boden reicht. Ein zweites Rohr dient zum Zuleiten des zu hebenden Saftes, ein drittes verbindet die Vorrichtung mit dem Dampfkessel. Ist der Cylinder mit Saft gefüllt, so schließt man das Zulaufventil, und öffnet den Dampfhahn. Der Dampf übt dann einen Druck auf die Flüssigkeitsoberfläche aus, wodurch der Saft in dem Steigrohre emporgedrückt wird. Die Kraft, mit der dies geschieht, ist umso größer, eine je höhere Dampfspannung im Kessel herrscht.

Diese Saftheber, von denen gewöhnlich zwei, abwechselnd arbeitende, vorhanden sind, sind jedoch mit verschiedenen Nachtheilen behaftet. Abgesehen davon, daß sie schon häufig der Anlaß schwerer Unfälle wurden, ist hervorzuheben, daß sie sehr viel Dampf verbrauchen, daß der Saft durch Condenswasser verdünnt wird, und daß es endlich auch für die Beschaffenheit des Saftes nicht zuträglich ist, ihn der Einwirkung gespannten, heißen Dampfes auszusetzen. Stets wird dabei Zucker zerstört, der den Saft färbt.

Weit zweckmäßiger ist es, an Stelle dieser Saftheber sogenannte Schlammpumpen zu benützen, die von einer Dampfmaschine aus betrieben werden, und ganz nach dem Principe der gewöhnlichen Saug- und Druckpumpen con-

struirt sind. Sie saugen den Saft einerseits an und pressen ihn anderseits nach der Filterpresse. Um eine Verstopfung der Pumpe durch Sand oder kleine Steine, die sehr leicht mit dem Kalksteinpulver in den Saft gelangen können, zu verhüten, schaltet man zweckmäßig in das Saugrohr der Pumpe einen sogenannten Steinfänger ein. Diese Vorrichtung besteht aus einem Gefäße, in welches mehrere Siebe eingesetzt sind, die der Saft, beziehungsweise Schlamm passiren muß. Die kleineren Verunreinigungen und der Gips werden sie ungehindert passiren, größere, die Wirkung der Pumpe gefährdende Stücke dagegen zurückgehalten.

Die Tücher der Filterpresse müssen von Zeit zu Zeit gereinigt werden. Zu diesem Zwecke werden sie unter warmem Wasser mit einer weichen Bürste gerieben, besser gelingt die Reinigung und die Entfernung des Gips, wenn man sie mit sehr stark verdünnter Salzsäure in einer großen Flüssigkeitsmenge auskocht. Der schwefelsaure Kalk wird dann unter Bildung von Chlorcalcium und freier Schwefelsäure gelöst. Die Tücher müssen jedoch noch aus der heißen Flüssigkeit entfernt und sofort gut mit reinem Wasser gespült werden, da sich nach dem Erkalten stets wieder schwefelsaurer Kalk niederschlägt.

Der in den Kammern der Filterpresse zurückbleibende abgesüßte Schlamm besteht der Hauptsache nach aus schwefelsaurem Kalk, der durch Sand und Thon, ferner durch geringe Mengen organischer Substanzen verunreinigt ist. Er wird seine beste Verwendung als Düngemittel finden.

d) Das Eindampfen und Reinigen des Saftes.

Der Dünnsaft ist nach dem Verlassen der Filterpresse durchaus keine reine Lösung von Stärkezucker. Neben Dextrose enthält er stets wechselnde Mengen Dextrine, dann Isomaltose, färbende Bestandtheile, und endlich Gips, der, wie wir wissen, zum Theile in der Zuckerlösung löslich ist. Außerdem ist sein Gehalt an Trockensubstanz gering; es handelt sich nun darum, einerseits den Saft auf eine solche

Concentration zu bringen, daß sich der Stärkezucker krystallinisch ausscheidet, anderseits die genannten Nichtzuckerstoffe zu entfernen. Dies wird durch verschiedene Hilfsmittel erreicht.

Die Ausscheidung des schwefelsauren Kalkes erfolgt in den weiteren Stadien der Fabrikation von selbst, da der Gips mit zunehmender Concentration des Saftes immer weniger löslich wird, und ausfällt. Diese Ausscheidung von Gips kann durch Absitzenlassen der Flüssigkeit, besser aber durch Verwendung der Filterpresse entfernt werden.

Die färbenden Bestandtheile des Saftes lassen sich durch Filtration über Knochenkohle und durch die Anwendung von schwefeliger Säure, beziehungsweise von schwefligsaurem Kalk wegschaffen, nur zur Entfernung des Dextrines verfügen wir über kein Mittel. Es muß daher, soferne es sich um die Gewinnung von reinem Stärkezucker handelt, von vorneherein das Augenmerk auf die Erzielung einer nach Möglichkeit vollständigen Verzuckerung gerichtet werden; je reiner der Dünnsaft ist, desto höher wird die Ausbeute sein, und desto besser wird er sich verarbeiten lassen.

Die Concentrirung des Saftes geschieht durch Verdampfen des in ihm erhaltenen Wassers. Die Aufeinanderfolge der genannten Operationen, das Entfärben, die Abscheidung des Gipses und die Concentrirung kann in verschiedener Weise vorgenommen werden. Man kann den Dünnsaft sofort über Spodium gehen lassen, man kann auch, wie es hauptsächlich früher geschah, schon in der Neutralisationspfanne Knochenkohle (Spodium) und eventuell auch schwefelige Säure anwenden. Man kann anderseits — und diesen Vorgang halten wir für den zweckmäßigsten — den Dünnsaft sofort auf eine solche Concentration bringen, bei der sich erfahrungsgemäß der Gips abscheidet, den »Dicksaft« in der Filterpresse entgipsen und über Spodium entfärben, um ihn dann im Vacuumapparat soweit einzudicken, daß er nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt. Der Einengung im Vacuum kann sich, wenn erforderlich, eine abermalige Filtration anschließen.

Es darf nicht übersehen werden, daß durch jede dieser Manipulationen sich die Gewinnungskosten des Stärkezuckers erhöhen müssen. Daher muß das Streben des Fabrikanten darauf gerichtet sein, mit den einfachsten Hilfsmitteln einen Saft von der größten möglichen Reinheit zu erzielen, und jede Operation nicht öfters auszuführen, als es unbedingt nöthig ist. So wäre es beispielsweise unklug, vor der ersten Filtration den Saft nur soweit zu concentriren, daß nur ein Theil des Gipses sich ausscheidet. Man wird daher trachten, in einer Operation die Gesammtmenge des schwefelsauren Kalkes aus der Zuckerlösung zu entfernen, um in den späteren Stadien damit nichts mehr zu thun zu haben. Die Aufeinanderfolge der einzelnen Operationen, die Art und Weise ihrer Durchführung wird sich auch stets nach dem zu erzielenden Producte, sowie nach der Anlage und Einrichtung der Fabrik richten. Wir können und müssen uns daher darauf beschränken, den allgemeinen Gang der Fabrikation zu schildern, um später an einzelnen typischen Beispielen auszuführen, wie in manchen großen Fabriken thatsächlich gearbeitet wird.

Als oberster Grundsatz soll jedoch in jeder Stärkezuckerfabrik gelten: so rasch als möglich zu arbeiten. Die Säfte sollen nie erkalten, denn dadurch geht nicht nur Zeit, sondern auch Geld verloren, da die bei der Abkühlung verlorengehende Wärme wieder zugeführt werden muß.

Zunächst handelt es sich darum, den Dünnsaft zu concentriren, und zwar soweit, daß sich der Gips abscheidet. In den älteren Fabriken wurde das Eindampfen in offenen Pfannen vorgenommen, die womöglich noch durch directe, unter der Pfannenwandung spülende Feuerung erwärmt wurden. Ein solcher Vorgang ist unbedingt verwerflich, da Ueberhitzungen des Kesselinhaltes nicht zu vermeiden sind, und dadurch Zerstörungen von Zucker, sowie eine dunklere Färbung des Saftes bedingt werden. Zweckmäßiger ist es schon, zum Eindampfen sich der Dampfschlange zu bedienen, doch auch auf diesem Wege geht das Verdampfen nur langsam von statten, außerdem wird Zucker zerstört. Denn

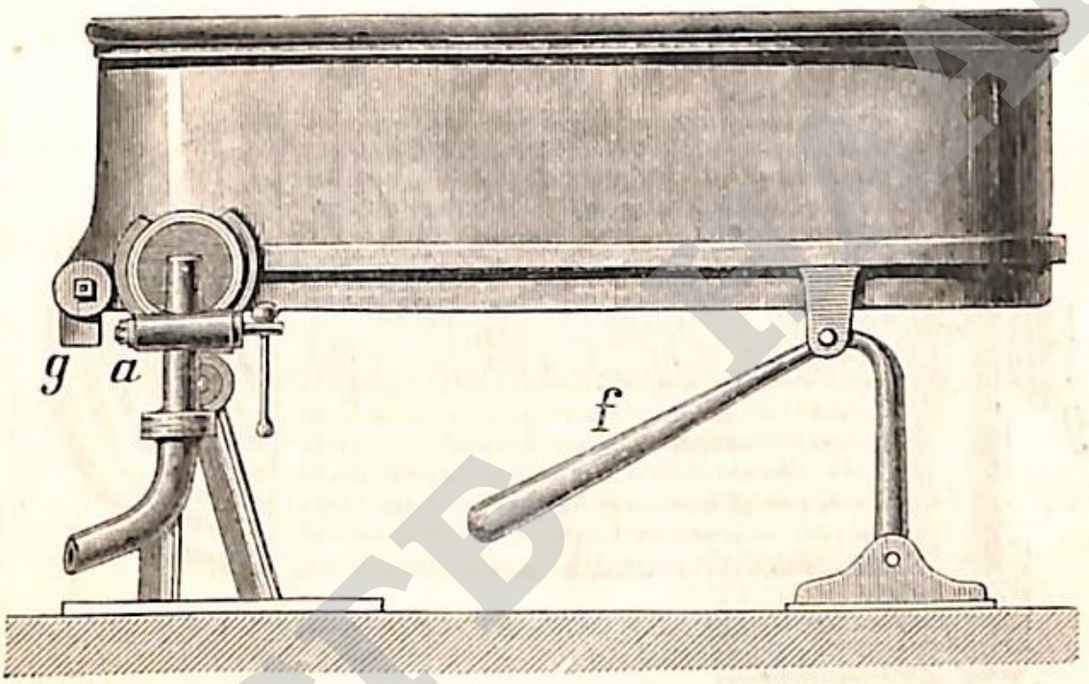
wir dürfen nicht übersehen, daß der Siedepunkt des Dünnsaftes über 100 Grad liegt, und daß er sich in dem Maße erhöht, in welchem die Concentration des Saftes steigt. Höhere Temperaturen wirken jedoch immer ungünstig auf die Beschaffenheit und die Reinheit des Saftes ein, und dies umsomehr, je länger ihnen der Saft ausgesetzt ist. Das Eindampfen des Dünnsaftes auf die Concentration des Dicksaftes sollte deshalb stets so vorgenommen werden, daß es bei niederer Temperatur und nach Möglichkeit rasch ausgeführt wird.

Das Eindampfen des Dünnsaftes wird durch den sich dabei ausscheidenden Gips wesentlich erschwert. Dampft man in offenen Pfannen ab, so bildet der Gips bald auf dem Boden der Pfanne und auf der Heizschlange eine Kruste, die den Uebergang der Wärme von der Heizschlange in die Flüssigkeit ungemein erschwert und verzögert. Die Heizschlangen müssen daher häufig gereinigt werden, der gleiche Uebelstand stellt sich jedoch auch in den Verdampfapparaten ein, und am zweckmäßigsten wäre deshalb die Anwendung solcher Vorrichtungen, die jenen ähnlich sind, die zur Abscheidung des Salzes in jüngster Zeit angewendet werden. Man hat nämlich auch das Eindampfen der Salzsoole zum Zwecke der Gewinnung des Kochsalzes in offenen Pfannen verlassen und nimmt das Eindampfen in geschlossenen Verdampfapparaten vor. Diese Verdampfapparate sind aber derart construirt, daß das mit zunehmender Concentration sich abscheidende Salz von Zeit zu Zeit entfernt werden kann und nicht Gelegenheit findet, sich an den Heizvorrichtungen festzusetzen. Ein Wegschaffen des Gipses wäre wohl seiner geringen Menge wegen nicht erforderlich, doch wäre schon ein großer Vortheil damit verbunden, Verdampfapparate zu besitzen, bei denen sich der Gips nicht festsetzt.

Wie erwähnt, ist das Eindampfen des Saftes in offenen Pfannen im höchsten Grade unrationell, da die Beschaffenheit des Saftes leidet und die Wärme nur äußerst schlecht ausgenützt wird. Einzig rationell ist es, nicht nur das Verkochen des Saftes, sondern schon das Eindampfen

desselben zur Concentration des Dicksaftes in Vacuumapparaten vorzunehmen, oder aber durch geeignete Vorrichtungen, wie etwa die Uhland'schen Röhrendampfapparate, dafür zu sorgen, daß der Saft nur ganz kurze Zeit der höheren Temperatur ausgesetzt wird. Ehe wir die Einrichtung derselben besprechen, wollen wir zunächst eine alte andere Construction von Verdampfvorrichtungen kennen lernen, es ist dies die Pecqueur'sche Pfanne.

Fig. 15.



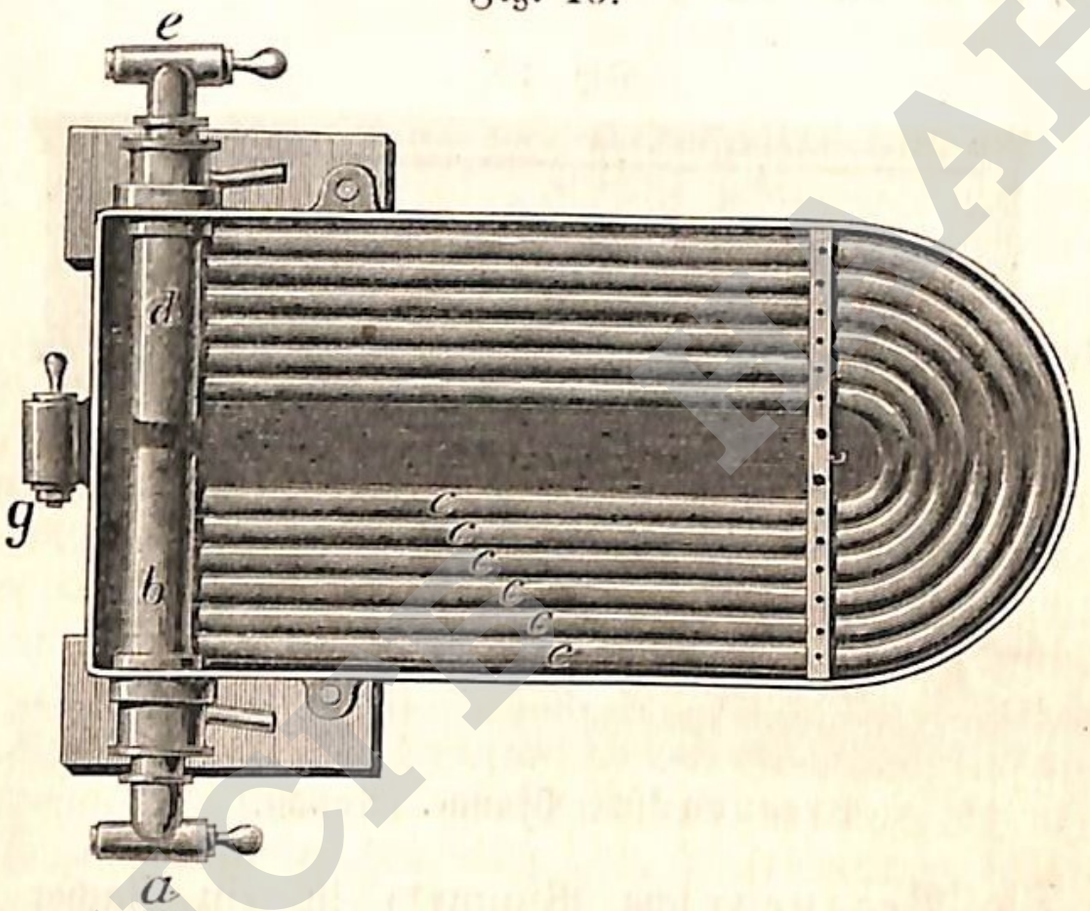
Pecqueur'sche Pfanne. (Ansicht.)

Die Pecqueur'sche Pfanne*) ist ein flacher Behälter A (Fig. 15 u. 16) aus Eisen verfertigt, an drei Seiten mit geraden Wänden versehen, die vierte ist halbkreisförmig gerundet. An dem einen Ende sind die beiden Rohrstutzen b und d in zwei in den einander gegenüber liegenden Wandungen der Pfanne befindlichen Stopfbüchsen frei drehbar gelagert. Die Stopfbüchsen sind äußerlich beide cylindrisch abgedreht und ruhen in Lagern, die auf zwei kurzen eisernen Säulen festgeschraubt sind. Beide Rohrstutzen sind an dem der Mittellinie der Pfanne zu gerichteten Ende geschlossen, beide sind aber untereinander durch sechs, der Form der

*) Stohmann, Muspratt's Technische Chemie. 1879.

Pfanne entsprechende gebogene Röhren c c c untereinander verbunden. In den beiden Stopfbüchsen, welche die Rohrstutzen b und d tragen, sind außerdem zwei Rohrenden eingesetzt, an denen sich die Hähne a und e befinden. Die Stopfbüchsen schließen dampfdicht ab, sie gestatten jedoch die freie Beweglichkeit sowohl des Röhrensystemes

Fig. 16.



Pecqueur'sche Pfanne. (Draufsicht.)

als auch der Pfanne um den in der Achse der beiden Stopfbüchsen liegenden Drehpunkt.

Der Hahn a steht mit der Zuleitungsröhre in Verbindung, welche Dampf von etwa drei Atmosphären Spannung unmittelbar vom Kessel zuführt. Dieser tritt in den Stutzen b und von diesem in die auf dem Boden der mit dem zu verdampfenden Saft gefüllten Pfanne liegenden Heizröhren c c c. Nachdem der Dampf die ganze Länge derselben passirt hat, tritt er in den Rohrstutzen d und wird

sammt dem condensirten Wasser durch den Hahn e der Retourleitung entweder wieder dem Kessel oder einem Dampfsammler zugeführt.

Um der Verbreitung der sich in großen Mengen entwickelnden Dämpfe im Arbeitsraume vorzubeugen, ist die Pfanne mit einem leichten Deckel, von dem ein Dampfabzug ins Freie führt, bedeckt.

Hat der Saft eine genügende Concentration erlangt, so läßt man ihn durch den am Boden der Pfanne angebrachten Rohrstutzen und Hahn g abfließen. Das Abfließen des letzten Restes befördert man dadurch, daß man der ganzen Pfanne durch Anziehen des Kniehebels f eine gegen das diesem entgegengesetzte Ende schwach geneigte Lage ertheilt, wobei sich die Pfanne in den Lagern, in denen die beiden Stopfbüchsen ruhen, dreht.

Während der Verdampfung scheidet sich Gips auf den Heizröhren ab, sie müssen deshalb nach jeder Operation gründlich gereinigt werden. Man spült zunächst den anhängenden Saft mit Wasser ab und läßt die verdünnte Lösung zu der nächsten zu verdampfenden Saftportion laufen; dann werden die Rohre mit einer harten Bürste gründlich bearbeitet. Diese Reinigung würde wohl an der nach oben gerichteten Seite des Röhrensystemes ausführbar sein, nicht aber an seinem unteren Theile, wenn das ganze System festläge. Da aber die Rohrstutzen b und d und mit ihnen die ganzen Heizröhren in ihren Stopfbüchsen drehbar sind, läßt sich das Röhrensystem aufrichten, so daß es von allen Seiten frei zugänglich wird.

So große Vortheile dieser Apparat auch gegenüber den gewöhnlichen offenen Pfannen besitzt, so ist mit seiner Anwendung doch der Nachtheil verbunden, daß die zu verdampfende Zuckerlösung bis zur Beendigung der Operation unausgesetzt in Berührung mit dem Systeme der Heizrohre bleibt, und daher auch stets der Einwirkung der hohen Temperatur ausgesetzt ist. Um diesen Uebelstand zu umgehen, hat man Verdampfapparate ersonnen, bei denen der Saft in kleinen Mengen auf die gewünschte Concentration

gebracht wird, und dann sogleich außer Berührung mit der Heizvorrichtung gelangt (Uhland's Röhrenverdampfapparat).

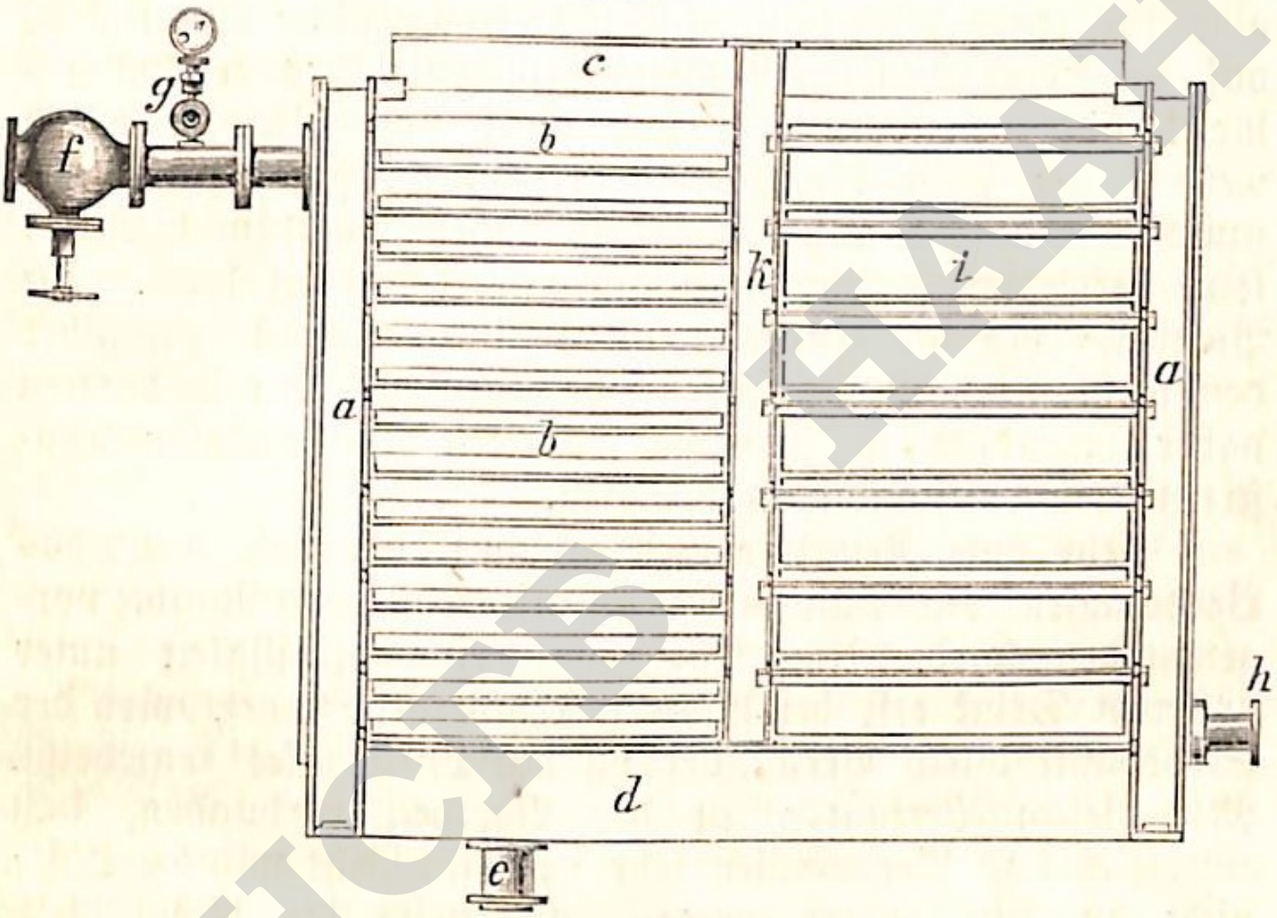
Der Röhrenverdampfapparat System Uhland (Fig. 17) besteht aus einer Anzahl horizontaler, übereinander gelagerter Heizröhren b, welche in senkrecht stehenden gußeisernen Dampfkammern a befestigt sind. Ueber den Röhren befindet sich eine Vertheilungsrinne c, welche mit feinen Löchern versehen ist, aus welchen der zu verdampfende Saft auf die Rohre b herabrieselt. Der eingedickte Saft sammelt sich in dem unter den Rohren befindlichen Sammelkasten d, aus welchem er durch den Stutzen e beliebig abgeleitet werden kann. Der Dampf tritt durch das Ventil f ein, man kann seine Spannung an dem Manometer g ablesen. Er wird im Apparate so geführt, daß er immer je zwei Röhren in gleicher Richtung durchstreicht, also bis zu seinem Austritte aus dem Condensationswasserstutzen h einen sehr langen schlangenförmigen Weg zurücklegen muß, wodurch die Dampfausnutzung außerordentlich gut wird.

Durch die heftige Verdampfung des in dünner Schicht über die Röhren gleitenden Saftes findet ein ziemlich starkes Verspritzen desselben statt. Um Verluste zu verhindern und den abspritzenden Saft sofort wieder auf die Heizröhren zu leiten, ist an dem Apparate eine sogenannte Jalousievorrichtung i angebracht. Sie besteht aus schräggestellten Blechen, welche in Schlitze der Dampfkammern a, respective des Zwischenständers k eingehängt werden, derart, daß sie den von einem Rohre abspritzenden Saft auf den höchsten Punkt des nächsten darunterliegenden Rohres leiten. Auf diese Weise wird erzielt, daß die Rohre stets gleichmäßig von Saft bedeckt sind, ein Anbrennen desselben ausgeschlossen ist und die Heizfläche stets im vollsten Umfange ausgenützt wird.

Um die entstehenden Dämpfe rasch und sicher abzuführen, versieht man den Verdampfapparat meist mit einer aus Holz herzustellenden Verkleidung, welche abnehmbare Thüren besitzt; diese Verkleidung endigt in einen über das

Dach der Fabrik hinausreichenden Schlot. Dies hat den Vortheil, daß dadurch eine sehr kräftige Luftbewegung entsteht, welche die lebhafte Verdampfung außerordentlich günstig beeinflußt. Der Vortheil des Röhrenverdampfers gegenüber den geschlossenen, unter Luftleere arbeitenden Vorverdampfern besteht neben seiner großen Billigkeit darin,

Fig. 17.



Röhren-Verdampfapparat. (System Uhland.)

daß hier bei der Verdampfung höhere Temperaturen in Anwendung kommen, welche für die Ausscheidung gewisser, in den Säften enthaltener Verunreinigungen vortheilhaft sind. Einen ungünstigen Einfluß auf die Farbe der Säfte üben die hohen Temperaturen deshalb nicht aus, weil die Berührungsdauer der Säfte mit den Dampfheizflächen nur nach Minuten zählt, während bei den geschlossenen Verdampfern die Temperatur zwar niedriger ist, aber die Berührungsdauer zwischen Säften und Dampfheizflächen niemals

weniger als eine Stunde, meist aber $1^1/_2$—2 Stunden beträgt. Der Apparat bietet außerdem den Vortheil bequemer Reinigung, da die Jalousievorrichtung in wenigen Minuten vollständig entfernt und die Rohre gänzlich freigelegt werden können, während bei den geschlossenen Verdampfern eine gründliche Reinigung kaum durchführbar ist, es sei denn, daß man chemische Mittel anwendet, deren Einwirkung auf die Apparate indessen deren Lebensdauer verkürzt. Es ist aber für einen ökonomischen Betrieb von größter Wichtigkeit, daß die Heizflächen der Verdampfapparate stets vollkommen blank und besonders frei von Kalk und Gips gehalten werden, da sonst die Wärmeübertragung ganz rapid abnimmt, und trotz außerordentlich hohen Dampfverbrauches keine befriedigende Verdampfung erzielt werden kann. Die Vortheile des Röhrenverdampfers sind demnach gegenüber den geschlossenen Verdampfern sehr bedeutend, und sie dürften daher besonders in kleineren Fabriken alle anderen Constructionen vollständig verdrängen.

Sehr gute Resultate erzielt man jedoch auch, wenn das Verdampfen des Dünnsaftes im luftverdünnten Raume vorgenommen wird. Umgekehrt, wie eine Flüssigkeit unter höherem Druck erst bei höherer Temperatur siedet, wird der Siedepunkt durch Verminderung des Luftdruckes erniedrigt. Mit diesem Verfahren ist der Vortheil verbunden, daß einerseits das Verdampfen sehr rasch geschieht und die Säfte nicht zu sehr erhitzt werden, anderseits die Möglichkeit, nicht nur Retourdampf mit geringer Spannung, sondern auch den sich aus der zu concentrirenden Flüssigkeit entwickelnden Dampf zu Heizzwecken zu verwenden.

Dampf von jeder Temperatur ist im Stande, eine Flüssigkeit zu verdampfen, deren Siedepunkt unter seiner Temperatur liegt, und die Verdampfung wird umso rascher von Statten gehen, je größer der Temperaturunterschied ist. Hat man beispielsweise Dampf zur Verfügung, dessen Temperatur nur wenig über 100 Grad liegt, so erniedrigt man den Siedepunkt der zu verdampfenden Flüssigkeit, indem man den auf ihr lastenden Druck vermindert. Der aus dem

Cylinder jeder Dampfmaschine ausblasende Dampf besitzt, nachdem er durch Expansion gearbeitet hat, immer noch eine Temperatur von 100 Grad. Man kann es jedoch auch so einrichten, daß der Dampf im Cylinder nicht vollständig expandirt, sondern noch mit einer Spannung von $1^1/_2$ Atmosphären austritt, seine Temperatur ist dann 112 Grad C. Wird solcher Dampf zur Erwärmung von Saft verwendet, dessen Siedepunkt durch entsprechende Druckverminderung auf 80 Grad C. gebracht wurde, so wird der Saft lebhaft kochen und verdampfen. Der sich aus dem verdampfenden Safte entwickelnde Dampf besitzt jedoch ebenfalls eine Temperatur von circa 80 Grad und er kann abermals dazu benützt werden, die Heizfläche eines Verdampfapparates zu erwärmen, in dem die Druckverminderung jedoch schon soweit geht, daß der Saft bei 60 Grad siedet; die Temperaturdifferenz von 20 Grad ist groß genug, um auch hier lebhaftes Sieden zu bewirken.

Die Verminderung des Dampfdruckes und damit Hand in Hand gehend, die Erniedrigung des Siedepunktes kann in verschiedener Weise erreicht werden. Man bedient sich zu diesem Zwecke zweier Vorrichtungen: der Luftpumpe und des Condensators; der letztere besteht in einer Vorrichtung, die es gestattet, den über einer Flüssigkeit lastenden Dampfdruck in der Weise aufzuheben, daß der Dampf in geeigneten Apparaten condensirt wird. Er wird dadurch in den tropfbarflüssigen Zustand übergeführt, und das Wasser übt auf die siedende Flüssigkeit keinen Druck mehr aus. Gewöhnlich finden beide Vorrichtungen gemeinschaftlich Anwendung.

Die Entwickelung und Ausgestaltung der nach diesen Grundsätzen construirten Verdampfapparate ist ein Verdienst der Rübenzuckerindustrie. Heute verfügen wir über eine große Anzahl solcher Systeme, und ein Blick in die Patentliteratur lehrt uns, daß man unausgesetzt bestrebt ist, sie zu verbessern und zu vervollkommnen. Für unsere Zwecke wird es vollauf genügen, wenn wir einzelne typische Constructionen kennen lernen.

Alle Verdampfapparate, die mit vermindertem Luftdrucke arbeiten, bestehen aus zwei, meist aus drei oder selbst mehreren nahezu gleich construirten Apparaten, »Körpern«, die untereinander in der Weise in Verbindung stehen, daß der sich im ersten, durch Abdampf von der Maschine geheiztem Körper entwickelnde Saftdampf aus diesem in die Heizschlange des zweiten Körpers geleitet wird. Der dritte Körper (oder schon der zweite, falls nur zwei Körper vorhanden sind) steht dann mit der Luftpumpe und dem Condensator in Verbindung, diese Apparate bewirken die Verminderung des Luftdruckes.

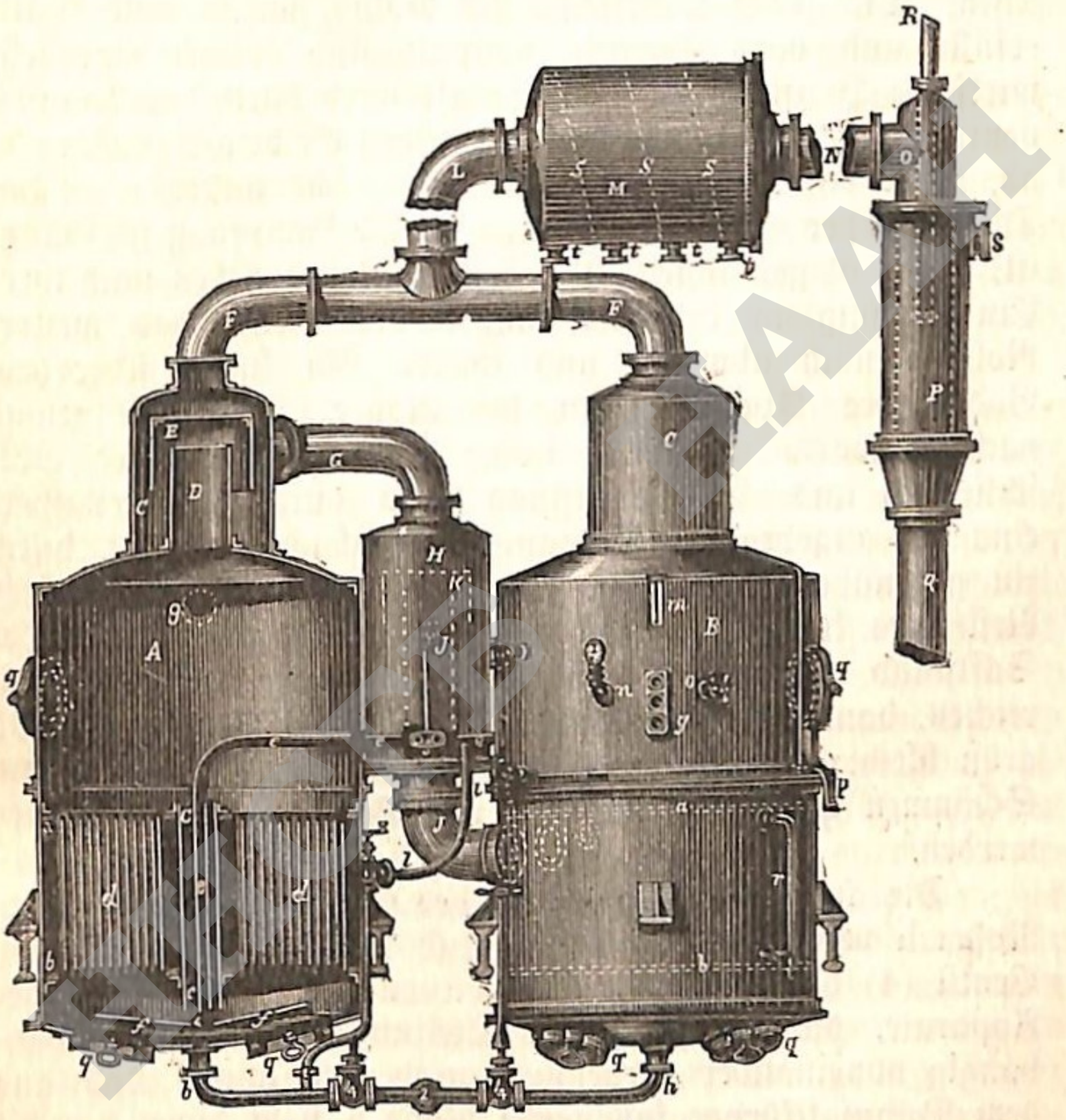
Ebenso steht jedoch auch der Heizraum des letzten Körpers mit dem Condensator in Verbindung, wodurch der Dampf, nachdem er den größten Theil seiner Wärme abgegeben hat, condensirt und dadurch auch der Luftdruck im ersten Körper erniedrigt wird. Bei einem Zweikörperapparat wird der Dünnsaft im ersten Körper bis zu einer gewissen Saccharometeranzeige eingeengt und im zweiten Körper vollständig auf die Concentration des Dicksaftes gebracht; bei Dreikörperapparaten vertheilt sich die anfängliche Concentrirung auf die beiden ersten Körper, so daß auch hier der Dicksaft erst im dritten Körper fertiggestellt wird.

Der Construction nach unterscheidet man stehende und liegende Verdampfapparate. In den stehenden Apparaten verlaufen die Rohre, in denen der Saft circulirt, vertical, bei den liegenden Apparaten strömt der Dampf durch ein horizontales, in dem zu verdampfenden Safte liegendes Heizrohrsystem. Die sich bildenden Niederschläge werden sich somit in den stehenden Apparaten im Inneren der Rohre, in den liegenden an deren Außenseite ablagern. Als ein Vortheil der stehenden Apparate muß es bezeichnet werden, daß der Niederschlag weitaus leichter entfernt werden kann.

Wir wollen nun die Einrichtung eines stehenden Zweikörperapparates, System Robert, kennen lernen, die uns die Abbildung Fig. 18 veranschaulicht. A ist der Dünnsaftkörper, B der Dicksaftkörper. Zwei horizontale Böden a b theilen sie in drei Räume. Die obere und die untere Ab-

theilung stehen durch das verticale, etwa 30 Cm. weite Rohr c in Verbindung, ferner sind noch engere Rohre mit etwa 55 Mm. Weite in großer Anzahl (250—300) d d voll-

Fig. 18.



Robert'scher Verdampfapparat.

ständig dicht eingefügt. Die obere, sowie die untere Abtheilung in Verbindung mit diesem Rohrsysteme bilden den Saftraum, die mittlere Abtheilung dient zur Aufnahme des Dampfes und ist der Heizraum. Durch ein Ventil tritt der

von der Dampfmaschine kommende Retourdampf ein; wäre seine Menge nicht ausreichend, so kann durch ein anderes Ventil hochgespannter Dampf aus dem Kessel zugeleitet werden. Um von allen Fällen unabhängig zu sein, ist der Dicksaftkörper ebenfalls mit diesen Dampfzuleitungen versehen. Die große Oberfläche der Rohre, welche vom Safte erfüllt und vom Dampfe umspült sind, bildet eine sehr wirksame Heizfläche. Der Dünnsaft wird durch das Doppelventil 3 zugeführt, von diesem zweigen die beiden Rohre e e' ab, deren eines (e) in den Dünnsaft-, das andere e' in den Dicksaftkörper mündet. Solange die Verdampfung im Gange ist, bleibt e' geschlossen. Die beiden Rohre gehen nach ihrer Einmündnng in den Verdampfkörper durch das weitere Rohr c nach abwärts und theilen sich knapp über dem Boden des Apparates in die Rohre f f, welche etwas nach aufwärts gekrümmt sind, durch sie fließt der Saft schließlich aus. Der Saftstand kann durch die drei übereinander angebrachten Glasaugen g beobachtet werden, durch ein gegenüber befindliches Auge g' wird mit Hilfe eines Reflectors künstliches Licht in den Apparat geworfen. Der Saftstand soll niemals über das unterste Auge hinaufreichen, damit der über dem Safte befindliche Raum genügend groß bleibt; nur dadurch kann Ueberkochen bei zu starkem Schäumen und das Mitreißen von Safttheilchen vermieden werden.

Die an der tiefsten Stelle des Apparates austretenden Rohre h vereinigen sich bei i, und sind beide durch je ein Ventil (4) verschließbar. Sie dienen zur Entleerung der Apparate, die bei geeigneter Stellung der Ventile unabhängig voneinander vorgenommen werden kann. Das aus dem Dünnsaftkörper kommende Rohr h steht durch k und l mit dem nach dem Dicksaftkörper B führendem Rohre e' in Verbindung. Es kann durch ein Ventil abgesperrt werden, und dient dazu, den Uebertritt des Saftes aus A nach B zu vermitteln.

Bei m ist ein Thermometer angebracht, das die Wahrnehmung der im Innern des Apparates herrschenden Tem-

peratur gestattet, n ist ein Federbarometer (Vacuummeter) zur Ermittelung des auf der Flüssigkeit lastenden Druckes. o ist ein kleiner, mit einem Trichter versehener Hahn, der zum Einlassen geschmolzenen Fettes in den Apparat dient, um die manchmal zu stürmische Verdampfung zu beruhigen, p dient zur Entnahme von Proben, q sind Mannlöcher, welche die Reinigung des Apparates gestatten.

Auf der oberen Wölbung der Apparate erhebt sich der Dom C. Der weite in diesem befindliche Rohrstutzen D wird von der Kappe E überspannt. An diese prallen die aus D ausströmenden Dämpfe und werden dadurch von dem größten Theile des mitgerissenen Saftes befreit, der durch die Oeffnungen, die zwischen C und D angebracht sind, nach A zurückläuft.

Der sich in A entwickelnde Saftdampf kann in zweierlei Weise abgeleitet werden. Einerseits durch F direct nach dem Condensator, dies geschieht nur dann, wenn A selbstständig funtioniren muß. Unter gewöhnlichen Umständen ist daher diese Leitung durch eine in die Flansche eingelegte Platte vollständig abgesperrt. Anderseits kann der Saftdampf auch durch G nach dem Heizraume von B gelangen. Dies ist in der Regel der Fall, der Dampf muß jedoch zunächst den Uebersteiger H passiren. Der Zweck dieser Vorrichtung besteht darin, den Dampf so vollständig als möglich von den mitgerissenen Safttheilchen zu befreien, was durch wiederholte Aenderung der Strömungsgeschwindigkeit des Dampfes erzielt wird. Der Uebersteiger besteht aus einem Cylinder mit sehr großem Querschnitte, das darin angebrachte Rohr J wird von der Kappe K überspannt. Die Wirkung dieses Apparates ist im Uebrigen die gleiche, wie die des Domes; der zurückgehaltene Saft wird durch ein am Boden abzweigendes Rohr zeitweilig nach dem Dünnsaftkörper geleitet. Die Höhe des Saftstandes am Uebersteiger läßt sich an einem Flüssigkeitsanzeiger ersehen.

Der im Uebersteiger entsaftete Dampf gelangt in das Heizrohrsystem des Dicksaftkörpers B, giebt an den in B befindlichen Saft den größten Theil seiner Wärme ab und

condensirt sich dabei zum Theile. Das Condensationswasser, gewöhnlich »Brüdenwasser« genannt, wird durch das Rohr r nebst dem nicht condensirten Dampf nach einem Wasserscheider geführt, aus dem das Brüdenwasser mittelst einer Pumpe abgesaugt wird, während der Dampf rasch nach dem Condensator geht.

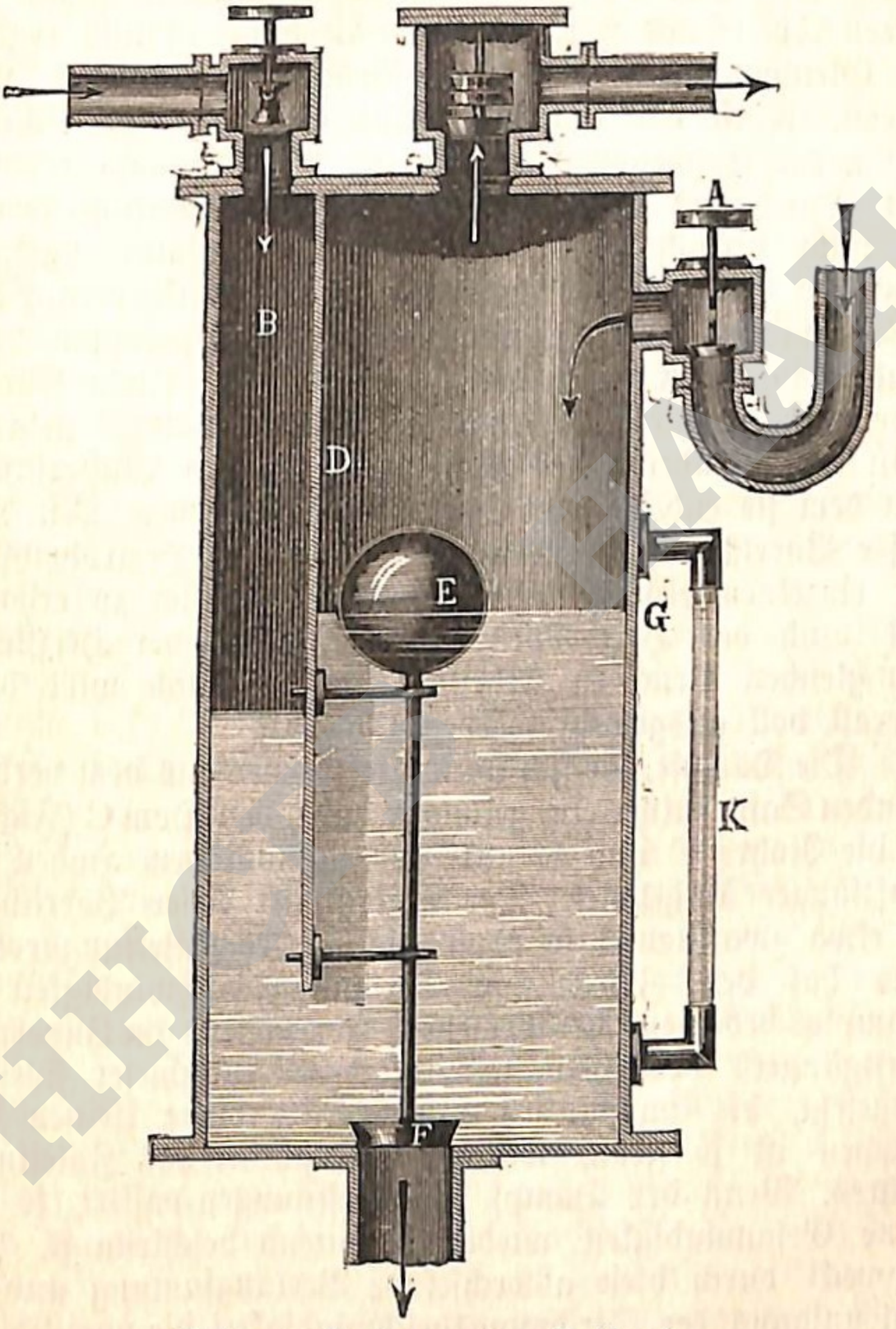
Die Brüdenwasserfänger besitzen meist die Form liegender oder stehender Cylinder. Am oberen Theile befindet sich das Einlaßventil zur Regulirung des eintretenden Condensationswassers, ferner ein Ventil, durch das der nicht condensirte Dampf auszutreten vermag. An der tiefsten Stelle ist ein Ventil angebracht, das den Uebergang des Brüdenwassers zur Brüdenpumpe vermittelt und regelt.

Das Heizsystem des zweiten Körpers steht mit dem genannten Einlaßventile für condensirtes Wasser und Dampf in directer Verbindung. Durch geeignete Stellung des Einlaßventiles kann somit auch der Druck in der Heizvorrichtung geregelt werden, und dadurch auch die gesammte Leistung des Apparates. Wird das Einlaßventil zu rasch geschlossen, so sammelt sich Condenswasser in den Heizröhren an und die Wärme wird weniger ausgenützt. Wird es dagegen zu stark geöffnet, so geht der Dampf zu stark über, es wird nur ein geringer Theil im Heizraume condensirt, und die Ausnützung der Wärme ist ebenfalls schlecht.

Nur durch fortwährende Regulirung am Einlaßventile lassen sich diese Uebelstände beheben. Man hat jedoch auch Vorrichtungen construirt, bei deren Anwendung diese Regulirung automatisch geschieht. Ein solcher Apparat ist der Brüdenwasserfänger von Jelinek, Fig. 19. Bei A strömt das Brüdenwasser ein, D ist eine Scheidewand, die nicht ganz bis auf den Boden des Gefäßes reicht, und zwei Kammern B und D bildet, die untereinander in Verbindung stehen. Durch das Brüdenwasser werden sie jedoch derart voneinander abgeschlossen, daß die Dämpfe in B sich nicht mit den unvollkommen condensirten Brüdendämpfen in D mischen können. E ist eine Schwimmkugel, die das Ventil F regulirt, um das condensirte Wasser auf der Höhe G zu er-

halten. Das Ventil F führt zur Brüdenwasserpumpe. Am

Fig. 19.



Brüdenwasserfänger von Jelinek.

oberen Theile der Vorrichtung befindet sich ein belastetes Ventil, das sich hebt, sobald der Dampfdruck im Heizsysteme

des zweiten Körpers ein gewisses Maximum überschreitet, dies tritt dann ein, wenn sich im Raume D Luft oder Gase ansammeln. Das Ventil über B setzt die Kammer B mit dem oberen Theile des Heizraumes in Verbindung und regulirt die Gleichmäßigkeit des Dampfdruckes im ganzen Heizsysteme. K ist ein Wasserstandanzeiger, der den richtigen Abzug der Condenswässer nach der Brüdenpumpe erkennen läßt. Durch das Ventil oberhalb der Schwimmkugel werden die nicht verdichteten Dämpfe dem Condensator zugeführt, wenn der Brüdenwasserfänger mit einem Zweikörperapparate in Verbindung steht. Ist dagegen ein Dreikörperapparat vorhanden, so treten sie in den Heizraum des dritten Körpers über, und die hier noch nicht verdichteten Dämpfe gelangen nebst dem Brüdenwasser nach einem anderen Wasserfänger, von dem sie endlich zum Condensator übergehen. Mit Hilfe dieser Vorrichtung ist man im Stande, die Heizrohrsysteme der einzelnen Körper rein von Brüdenwasser zu erhalten, und auch den Heizbrüden an jeder Stelle der Heizflächen den gleichen Druck zu ertheilen, die Heizfläche wird daher überall voll ausgenützt werden können.

Die Dämpfe, die sich im Dicksaftkörper aus dem verdampfenden Safte entwickeln, gelangen durch den Dom C (Fig. 18) in die Rohre F und L und werden nach dem Hodeck'schen Saftfänger M geleitet. Der Querschnitt dieser Vorrichtung ist etwa zwanzigmal so groß, als der des Zuleitungsrohres, dies hat den Zweck, die Strömungsgeschwindigkeit des Dampfes bedeutend herabzusetzen. Ferner sind im Innern des Saftgängers drei gelochte Platten sss in schiefer Stellung eingesetzt, die Summe der Querschnitte dieser kleinen Oeffnungen ist so groß, wie der Querschnitt des Zuleitungsrohres. Wenn der Dampf diese Oeffnungen passirt, so wird seine Geschwindigkeit wieder bedeutend beschleunigt. Man bezweckt durch diese abwechselnde Verlangsamung und Beschleunigung der Strömungsgeschwindigkeit die vom Dampfe mechanisch mitgerissenen Safttheilchen so vollständig als möglich niederzuschlagen, durch die Rohrstutzen ttt wird der sich ansammelnde Saft in ein gemeinschaftliches, in der

Zeichnung nicht angegebenes Rohr geleitet und endlich in den Dicksaftkörper gebracht.

Ein weiterer wesentlicher Bestandtheil der Verdampfapparate ist der Condensator. Durch das Rohr N tritt der Dampf aus dem Saftgänger in das verticale Rohr O, das luftdicht schließend in der Hülse P steckt, und in diese in der durch die punktirte Linie angedeuteten Länge hineinragt. Das am unteren Theile angesetzte Fallrohr Q muß eine Länge von mindestens 10 Meter besitzen, um das Zurücksteigen des Wassers, selbst bei vollständiger Luftleere des Dicksaftkörpers unmöglich zu machen; man läßt es in einem mit Wasser gefüllten Gefäße oder in einem Brunnen enden.

Die Condensation des Dampfes kann nur dadurch erfolgen, daß ihm Wärme entzogen wird. Dies läßt sich in der Weise erreichen, daß durch das mit zahlreichen kleinen Löchern versehene Rohr R, das sich innerhalb des Rohres O befindet, kaltes Wasser eingespritzt wird. Das Innere des Dampfraumes des Dicksaftkörpers steht mit dem Condensator in directer Verbindung, wird daher in diesem durch Condensation des Dampfes der Druck vermindert, so macht sich diese Druckverminderung auch gleichmäßig im Dicksaftkörper geltend.

Soll der Saft in diesem bei 60 Grad sieden, so muß das Barometer 611 Mm. zeigen. Kein Condensator wirkt jedoch so gleichmäßig, daß er allein die nöthige Druckverminderung hervorrufen kann. Die Ursache sind die im Einspritzwasser gelösten Gase, wie Luft und Kohlensäure, die durch die Erwärmung des Einspritzwassers ausgetrieben werden. Diese Gase würden bald den Dicksaftkörper erfüllen und die Wirkung des Condensators aufheben. Man ist daher genöthigt, neben dem Condensator auch noch eine Luftpumpe wirken zu lassen, welche mit dem Dicksaftkörper durch das an der Hülse P angesetzte Rohr S in Verbindung steht.

Je nachdem die Luftpumpe nur Luft aus dem Verdampfapparate abzusaugen hat, oder ob ihr auch die Fortschaffung des Condenswassers obliegt, unterscheidet man »trockene« und »nasse« Luftpumpen. Außer der Wegschaffung

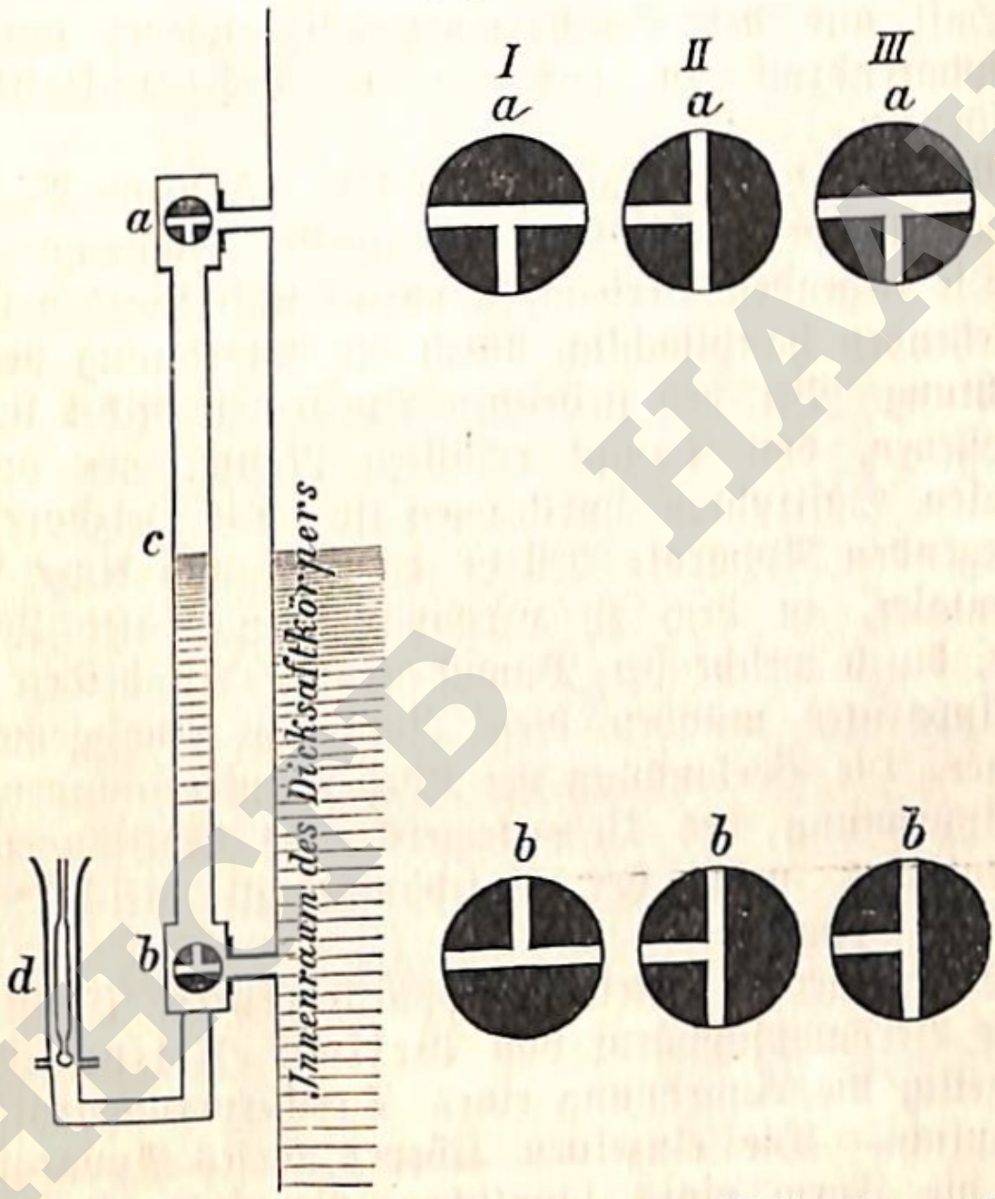
der Luft und des Condenswassers hat die Luftpumpe auch den Saftabzug aus dem Dicksaftkörper zu ermöglichen.

Die Ableitung des Dicksaftes geschieht durch das am Boden des Dicksaftkörpers angebrachte Rohr h durch Vermittlung des Ventiles 4 und der Rohrleitung i. Würde das Ventil 4 geöffnet, während der Apparat luftleer ist, so würde Saft nicht austreten, sondern solange Luft in den Apparat eintreten, bis das im Inneren vorhandene Vacuum aufgehoben ist, erst dann würde Saft ausfließen. Um dies zu verhindern und um zu ermöglichen, dem Dicksaftkörper jederzeit beliebige Mengen Saft entnehmen zu können, mündet das Rohr 2 in einen hermetisch geschlossenen Behälter, von dessen oberem Theile ein Rohr nach dem Condensator, beziehungsweise nach der Luftpumpe abzweigt. In diesem Behälter ist daher stets der gleiche Druck vorhanden, wie im Dampfraume des Dicksaftkörpers, und es kann somit durch 2 Luft nicht eintreten. Der Saft wird aber je nach der Stellung des Ventiles 4 in diesen Behälter fließen, und von da nach Bedarf weiter geschafft.

Wir haben uns nun noch mit der Arbeit am Zweikörperapparate zu beschäftigen. Zu Beginn des Betriebes muß zunächst die Luftpumpe in Gang gesetzt werden. Dann wird in den luftleeren Dicksaftkörper Dünnsaft von der Filterpresse eingezogen und sobald der Körper genügend gefüllt ist, durch Oeffnen des Dampfventiles zum Kochen erhitzt. Inzwischen wird der Dünnsaftkörper mit Saft gefüllt, der Saft zum Kochen gebracht, und, sobald der Saft lebhaft kocht, der Brüden in das Heizrohrsystem des Dicksaftkörpers geleitet, dem er nun die nöthige Wärme zuführt. Sobald im Dicksaftkörper der Saft soweit concentrirt ist, daß er nur mehr wenig oberhalb der Heizrohre steht, wird Saft aus dem Dünnsaftkörper nachgezogen; da im Dicksaftkörper die Luft weit stärker verdünnt ist, als im Dünnsaftkörper, genügt es, das entsprechende Ventil zu öffnen. Der Saft mischt sich sogleich mit dem dort schon vorhandenen, und circulirt fortwährend durch die Rohre, wobei er rasch Wasser verliert. Nun wird die Saftzufuhr nach beiden

Körpern in solcher Weise regulirt, daß im ersten Körper stets das gleiche Niveau erhalten wird. Hat sich im zweiten Körper Dicksaft von genügender Concentration angesammelt, so wird er continuirlich abgezogen und nach den Spodiumfiltern, beziehungsweise der Filterpresse geleitet.

Fig. 20.



Schema der Vorrichtung zur Entnahme von Saftproben aus dem Verdampfapparate.

Um stets Dicksaft von gleicher Concentration zu erhalten, muß diese von Zeit zu Zeit mit Hilfe des Saccharometers bestimmt werden. Man muß zu diesem Zwecke kleine Saftproben entnehmen, dies geschieht mit Hilfe des in unserer Abbildung mit p bezeichneten Apparates, dessen

Schema die Abbildung, Fig. 20, S. 137, veranschaulicht. a und b sind Dreiweghähne, c das Standglas, d die Hülse, in der das Saccharometer im Safte schwimmt. Ist der Probenehmer nicht in Benützung, so erhalten die Dreiweghähne a und b die mit I bezeichnete Stellung. Soll eine Probe in die Saccharometerhülse gebracht werden, so werden sie in die Stellung II gebracht. Die Stellung III dient endlich dazu, den Saft aus der Saccharometerhülse wieder durch den Atmosphärendruck in das Innere des Dicksaftkörpers zu befördern.

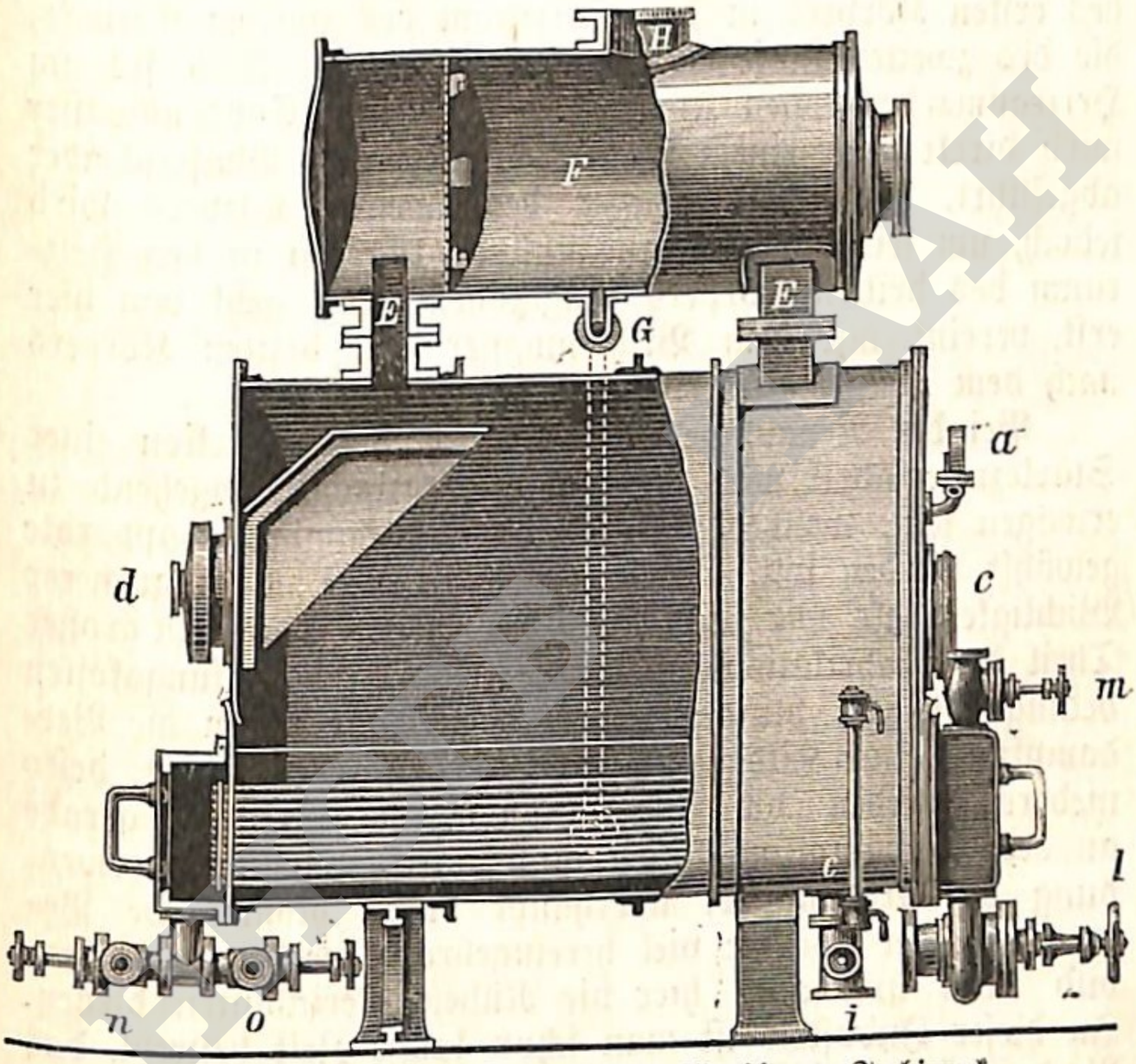
Meist wird der Dünnsaft, der 12—15 Grade Bé. besitzt, im Dicksaftkörper auf 28—33 Grade Bé. eingeengt.

Die liegenden Verdampfapparate unterscheiden sich von den stehenden hauptsächlich durch die Anordnung der Heizvorrichtung. Bei den stehenden Apparaten bildet sie einen geschlossenen, von Dampf erfüllten Raum, der von den verticalen Saftrohren durchzogen ist. Die Heizvorrichtung der liegenden Apparate besteht dagegen aus einer Anzahl horizontaler, in dem zu verdampfenden Safte liegenden Rohre, durch welche der Dampf strömt. An beiden Enden des Apparates münden diese Rohre in eine gemeinsame Kammer. Die Verbindung der Körper untereinander, sowie die Anordnung des Uebersteigers, des Saftfängers und Condensators nebst der Luftpumpe ist gleich der der stehenden Apparate.

Ein liegender Verdampfapparat neuerer Construction ist der Verdampfapparat von Wellner-Jelinek, der uns gleichzeitig die Anordnung eines Dreikörperapparates veranschaulicht. Die einzelnen Körper dieses Apparates besitzen die Form eines länglichen, viereckigen Koffers, der oben abgerundet ist, die Dampfkammern sind vorgebaut. Der Körper des Verdampfapparates, den uns Fig. 21 im Längsschnitte zeigt, wird blos bis zu der oberhalb der Heizrohre verlaufenden Linie mit Saft gefüllt, der darüber befindliche Raum beträgt dann das vier- bis fünffache des Volumens des eingezogenen Saftes, dadurch wird das Uebersteigen, beziehungsweise Ueberkochen fast unmöglich ge-

macht; mit F ist der Saftfänger bezeichnet. Die Heizrohre sind nur 20 Mm. weit, der Dampf muß sie daher sehr rasch durchströmen. Je acht Heizrohre werden durch eine gußeiserne Platte festgehalten, sie können herausgezogen

Fig. 21.



Liegender Verdampfapparat von Wellner-Jelinek.

und dann leicht gereinigt werden. Die Rohrbündel sind in solcher Weise angeordnet, daß sie der Dampf im Zickzack durchstreichen muß. Er tritt durch die Ventile m oder l ein, bei n verläßt er das System der Heizröhren. Für den Fall, daß nicht genügend Saftdampf, beziehungsweise Retourdampf vorhanden wäre, um mit ihm die einzelnen Körper

zu heizen, sind die Heizkörper durch Scheidewände in Abtheilungen getheilt, die, unabhängig voneinander, abwechselnd mit Retourdampf und mit Kesseldampf geheizt werden können.

Je drei der beschriebenen Apparate werden untereinander in der Weise verbunden, daß die Brüdendämpfe des ersten Körpers in den Heizraum des zweiten Körpers, die des zweiten in jenen des dritten treten. Das sich im Heizraume des ersten Körpers ansammelnde Condenswasser wird direkt nach einem Dampfsammler und Wasserscheider abgeführt, das Brüdenwasser des zweiten Körpers wird jedoch, um seine Wärme auszunützen zunächst in den Heizraum des dritten Körpers eingezogen, und geht von hier erst, vereint mit dem Brüdenwasser des dritten Körpers nach dem Wasserscheider.

Bei der Neuanlage oder bei der Reconstruction einer Stärkezuckerfabrik wird stets auch die Frage eingehend zu erwägen sein, welches System der Verdampfungsapparate gewählt werden soll. Diese Frage ist von umso größerer Wichtigkeit, als wir nicht übersehen dürfen, daß ein großer Theil der Fabrikationskosten durch die Verdampfungskosten bedingt ist. Je billiger daher dem Fabrikanten die Verdampfung eines Kilogrammes Wasser zu stehen kommt, desto niederer werden die Fabrikationskosten sein, und gerade an den Verdampfungskosten kann durch sparsame Verwendung des Abdampfes, überhaupt durch ökonomische Behandlung der Wärme viel hereingebracht werden. Als Vorbild kann uns auch hier die Rübenzuckerindustrie dienen. In dieser Industrie ist man schon lange Zeit bestrebt, das Verdampfen so billig als möglich zu machen, und als das Ergebniß dieser Bestrebungen haben wir die zahlreichen Verbesserungen an den Verdampfapparaten zu sehen, über die fast in jeder Nummer der Fachzeitschriften berichtet wird.

Wir empfehlen deshalb, sich nur neue und bewährte Constructionen anzuschaffen, denn der Vortheil der Mehrkörperapparate liegt nicht nur darin, daß sie billiger, sondern

auch darin, daß sie besser arbeiten, als die alten Systeme. Die bessere Arbeit kommt hauptsächlich in der Zeitersparniß und in der Erzielung eines werthvolleren, reineren Productes zum Ausdrucke.

Natürlich wird die Wahl des Verdampfapparates in erster Linie von der Größe der Anlage beeinflußt werden, hauptsächlich wird von diesem Umstande die Anzahl der Heizkörper abhängen. Man vergesse jedoch nie, daß die Ausnützung der Wärme umso besser ist, je mehr Körper in Verwendung stehen, zum mindesten sollten Zweikörperapparate benützt werden. In kleineren und mittleren Fabriken sind dagegen die Uhland'schen Röhrenverdampfapparate vortrefflich am Platze.

In dem Maße, als der Saft concentrirter wird, scheidet sich der gelöste Gips in Gestalt kleiner Krystalle aus, außerdem ist es nicht zu vermeiden, daß Zucker unter Bildung gefärbter Verbindungen zersetzt wird. Als nächste Operation ist daher der Dicksaft zu reinigen, und zwar hat die Reinigung sowohl in der Entfernung des Gipses, als auch in der Entfärbung zu bestehen.

Um den Gips wegzuschaffen, kann man in der gleichen Weise vorgehen, wie bei der Entfernung des durch die Neutralisation entstehenden Niederschlages. Man kann den Dicksaft in hohen Gefäßen absitzen lassen, um ihn dann klar abzuziehen, während man nur den Schlamm filtrirt und aussüßt, man kann aber auch die Gesammtmenge des Dicksaftes unmittelbar nach dem Verlassen des Verdampfapparates filtriren. Wir halten diesen Vorgang entschieden für zweckmäßiger, da dann die Wärme des Dicksaftes erhalten bleibt, und da anderseits die Arbeit keine Verzögerung erleidet. Die Filtration kann ebenfalls mit Hilfe der »mechanischen« Filter oder unter Verwendung einer Filterpresse geschehen, die Ausführung und das Aussüßen geschieht in der gleichen Weise, wie wir es schon besprochen haben. Jedenfalls ist es aber empfehlenswerth, für die Dicksaftfiltration eigene Filterpressen zu verwenden, oder doch die Presse, wenn sie vorher zur Filtration des vom

Neutralisationsgefäße kommenden Saftes diente, vorher gründlich zu reinigen.

In manchen Fabriken wird die Entfernung des sich während des Verdampfens abscheidenden Gipses gleichzeitig mit der Filtration über Knochenkohle vorgenommen. Wenn nun auch seine Menge bedeutend geringer ist, als die bei der Neutralisation entstehende, und wenn ferner auch die Spodiumfilter durch Auflage einer Schichte Sand oder Holzwolle geschont werden können, so halten wir diesen Vorgang doch nicht für zweckmäßig. Denn es wird nicht zu vermeiden sein, daß der Gips auch in die unteren Schichten der Knochenkohlefilter eindringt, die Poren der Kohle verlegt, und sie in weit kürzerer Zeit unwirksam und regenerationsbedürftig macht, als wenn sie blos mit blankem Safte in Berührung kommt.

Ehe wir jedoch die Einrichtung und die Wirkungsweise der Knochenkohlefilter kennen lernen, müssen wir vorher noch kurz ein Verfahren der Reinigung besprechen, das früher häufig angewendet wurde, heute aber wohl nur mehr in ganz kleinen, primitiv eingerichteten Fabriken anzutreffen ist. Es besteht darin, daß man der in der Verdampfpfanne siedenden Flüssigkeit fein gepulverte Knochenkohle zusetzt, und sie mit dieser einige Zeit kocht, bis der Saft die gewünschte Concentration erlangt hat. Die Kohle besorgt nun die Entfärbung, ihrer feinen Vertheilung wegen kann sie jedoch durch Filtration nur sehr schwer entfernt werden.

Man muß daher einen Kunstgriff anwenden, und die fein vertheilte Kohle in einen Niederschlag einhüllen. Zu diesem Zwecke läßt man die Flüssigkeit bis unter 60 Grad erkalten, und fügt dann auf je 100 Liter Flüssigkeit 2 Liter mit der gleichen Menge Wasser verdünntes Blut zu, und erhitzt neuerdings zum Sieden. Die im Blute enthaltenen Eiweißkörper gerinnen bei rund 70 Grad, sie umhüllen die Knochenkohle und den ausgeschiedenen Gips und bilden einen auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmenden Schaum, der abgeschöpft und abgepreßt wird.

Schließlich wird der Dicksaft selbst, um ihn vollständig zu klären, durch ein Beutelfilter filtrirt.

Dieser Vorgang ist im höchsten Grade unrationell. Denn einerseits setzt er die Verwendung offener Abdampfpfannen voraus, anderseits kann die Entfärbung unmöglich so sorgfältig und gründlich sein wie bei der langsamen Filtration über Knochenkohle, und drittens kann die Knochenkohle nur einmal verwendet werden. Außerdem wäre dieser Vorgang in einigermaßen bedeutenderen Fabriken wohl kaum regelrecht durchzuführen.

Die Knochenkohle wird in besonderen Fabriken durch Glühen gereinigter und entfetteter Knochen bei Luftabschluß hergestellt. Sie hat die Eigenschaft, Farbstoffe, jedoch auch gewisse Salze festzuhalten, während sie auf den Zucker nicht einwirkt. Ihre Wirkung ist nichts anderes als ein physikalischer Vorgang, sie beruht auf der Anziehung, die durch die große Oberfläche der Kohle bedingt ist.

Jeder Knochen besteht aus einem aus anorganischen Bestandtheilen (phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk) aufgebautem, äußerst feinem Gerüste, dessen Hohlräume mit organischer Substanz erfüllt sind. Werden entfettete Knochen unter Luftabschluß geglüht, so zersetzt sich die organische Sustanz unter Abscheidung von Kohlenstoff in äußerst feiner Vertheilung. Die Structur des Knochens bleibt dabei vollständig erhalten, und diesem innigen Gemenge von Kohle und den anorganischen Bestandtheilen verdankt das Spodium seine Wirksamkeit. Weder fein vertheilter Kohlenstoff allein, noch die vom Kohlenstoff befreiten Mineralstoffe sind im Stande, die gleiche Wirkung auszuüben, wie das Spodium.

Frische Knochenkohle wirkt am besten und raschesten, ihre Wirkung läßt umsomehr nach, je mehr sie mit absorbirten Stoffen, in unserem Falle mit den gefärbten Bestandtheilen des Saftes beladen ist. Durch Auswaschen mit Wasser lassen sich diese Stoffe nur zum Theile entziehen; um ihre Wirkung wieder ganz herzustellen, muß die Knochenkohle einer besonderen Behandlung, die man als »Wiederbelebung« bezeichnet, und die in gründlicher Reinigung mit darauf-

folgender Glühung besteht, unterworfen werden, dabei ist auch auf die Entgipsung Rücksicht zu nehmen.

Die Wirkung der Knochenkohle ist in erster Linie von ihrer Beschaffenheit und der Vorsicht abhängig, die zu ihrer Herstellung angewendet wurde. Schon ihr äußeres Ansehen gestattet ihren Werth zu erkennen. Gute, brauchbare Kohle soll eine tiefschwarze Färbung besitzen, eine graue Farbe zeigt eine zuweit gegangene, braune eine zu geringe Verkohlung an. Ferner soll die Kohle ein mattes Aussehen haben, hoher Glanz hängt meist mit geringer Porosität zusammen. Die Stücke dürfen sich nicht zu leicht zerbrechen lassen und sollen an der Zunge haften, das gegentheilige Verhalten deutet auf einen zu hohen Wassergehalt der Kohle hin. Gute Knochenkohle enthält etwa 10 Procent Wasser, 7·5—10 Procent Kohlenstoff, 7—8 Procent kohlensauren Kalk, und eine geringe Menge in Salzsäure unlöslicher, unverbrennlicher Bestandtheile, die jedoch 1 Procent nicht überschreiten soll.

Die Knochenkohle darf nicht in Form zu großer Stücke verwendet werden, denn dann saugen sie sich mit Saft voll, und halten ihn fest, so daß nur die Oberfläche zur Wirkung kommt. Sind dagegen die Stücke kleiner, besitzen sie etwa die Größe von Kirschkernen oder kleinen Bohnen, so vermag der Saft auch in das Innere einzudringen, wird aber dort von dem nachfließenden Safte verdrängt. Falsch wäre es, die Filter mit zu sehr zerkleinerter Knochenkohle zu füllen, auch der bei der Zerkleinerung der Kohle abfallende Staub muß durch Absieben entfernt werden, da er sonst den Anlaß zur Verstopfung der Filter bilden würde.

Ein weiterer Umstand, der beachtet werden muß, um die Knochenkohle vollständig auszunützen, ist die Temperatur, bei der filtrirt wird. Der Saft wird umso besser gereinigt, je wärmer er ist, auch die absorbirende Kraft der Kohle wird gesteigert, wenn man sie vor Beginn der Filtration erwärmt, indem man die Filter ausdämpft. Um ein zu rasches Auskühlen des Saftes während der Filtration zu verhindern, empfiehlt es sich, die Filter in einem warmen

Raume aufzustellen und sie außerdem noch mit Stoffen zu umkleiden, die ein schlechtes Wärmeleitungsvermögen besitzen.

Speciell bei der Knochenkohle, die in der Stärkezucker-Fabrikation angewendet werden soll, ist noch auf einen Umstand Rücksicht zu nehmen, der für den Rübenzuckerfabrikanten keine oder doch nur eine nebensächliche Bedeutung besitzt. Es ist dies der Gehalt der Knochenkohle an Aetzkalk. Wie wir schon erwähnten, enthält jede Knochenkohle kohlensauren Kalk, wird sie zu stark geglüht, so geht ein Theil desselben in Aetzkalk über. Bringen wir nun bei höheren Temperaturen Aetzkalk mit einer Traubenzuckerlösung zusammen, so wird Zucker zerstört, wobei sich gefärbte Verbindungen bilden. Enthält eine Knochenkohle größere Mengen von Aetzkalk, dadurch, daß sie zu heftig geglüht wurde, so ist ganz gut der Fall denkbar, daß der Saft durch die Filtration nicht nur nicht verbessert, sondern sogar verschlechtert wird. Um dies zu erkennen, verfährt man am besten in der Weise, daß eine Probe des Saftes in einem kleinen Gefäße mit Knochenkohle gekocht und dann durch Papier filtrirt wird. Vergleicht man dann den mit Knochenkohle behandelten Saft mit dem unfiltrirten, so läßt sich leicht aus dem Unterschiede der Färbung ein Rückschluß auf die Beschaffenheit der Knochenkohle ziehen.

Den Behältern, in welche die Knochenkohle gefüllt wird, den Filtern, kann man verschiedene Gestalt ertheilen, man kann sie mehr oder minder ähnlich jenen Vorrichtungen construiren, die schon seit langer Zeit in der Rübenzuckerindustrie Anwendung finden. Unter allen Umständen wird man jedoch verhältnißmäßig hohe Gefäße mit geringem Durchmesser benützen, denn dann bleibt der Saft längere Zeit mit der Kohle in Berührung, und auch das Aussüßen, d. h. die Gewinnung des nach Beendigung der Filtration der Kohle anhaftenden Saftes läßt sich besser ausführen. Das Aussüßwasser wird dann den Saft mehr vor sich herschieben, als sich mit ihm vermischen, wie es bei niederen aber

weiten Filtern der Fall wäre. Den gleichen Vortheil genießt man auch dann, wenn durch ein und dasselbe Filter nacheinander Säfte von verschiedener Concentration geschickt werden.

Um die Knochenkohle nach Möglichkeit auszunützen, empfiehlt es sich, den Saft stets über mehrere Filter laufen zu lassen, die verschieden lange in Verwendung stehen. Man filtrirt dann den Saft zuerst über jenes Filter, das schon am längsten benützt wird, und läßt ihn zuletzt über frische Kohle gehen, die am kräftigsten wirken wird. Je länger ein Filter in Verwendung steht, desto mehr geht die entfärbende Wirkung der Kohle zurück, endlich tritt ein Punkt ein, bei dem nur mehr eine ungenügende Entfärbung erzielt wird. Dann muß das Filter ausgeschaltet und die Kohle regenerirt werden, an seine Stelle tritt ein anderes, mit frischer Kohle beschicktes Filter.

Von großer Wichtigkeit für die glatte Durchführung der Filtration ist die Aufstellung der Filter. Da in der Regel der Saft durch mehrere Filter gehen muß, sind sie so anzuordnen, daß der Saft nur einmal gehoben zu werden braucht, und dann von einem Filter zum anderen strömt. Bei offenen Filtern erreicht man dies durch staffelförmige Anordnung, vom Boden des auf der höchsten Stufe stehenden Filters steigt dann ein Rohr auf, das oberhalb des nächsten, etwas tiefer stehenden Filters endet. Ist das erste Filter mit Saft gefüllt, so wird er nach Maßgabe des Zuflusses durch das erwähnte Rohr nach dem zweiten Filter fließen, dieses füllen, dann in der gleichen Weise auf ein drittes Filter, daß seinerseits tiefer steht, als das zweite gelangen u. s. f. Es muß aber unter Verwendung verschiedener Rohrleitungen auch möglich sein, den Saft vom ersten Filter sogleich nach dem dritten oder vierten zu leiten. Erfordert es der Betrieb und der Zustand der Kohle in den einzelnen Filtern von einem tiefer stehenden auf ein höher stehendes überzugehen, so muß dann allerdings der Saft mit Hilfe einer Pumpe gehoben werden.

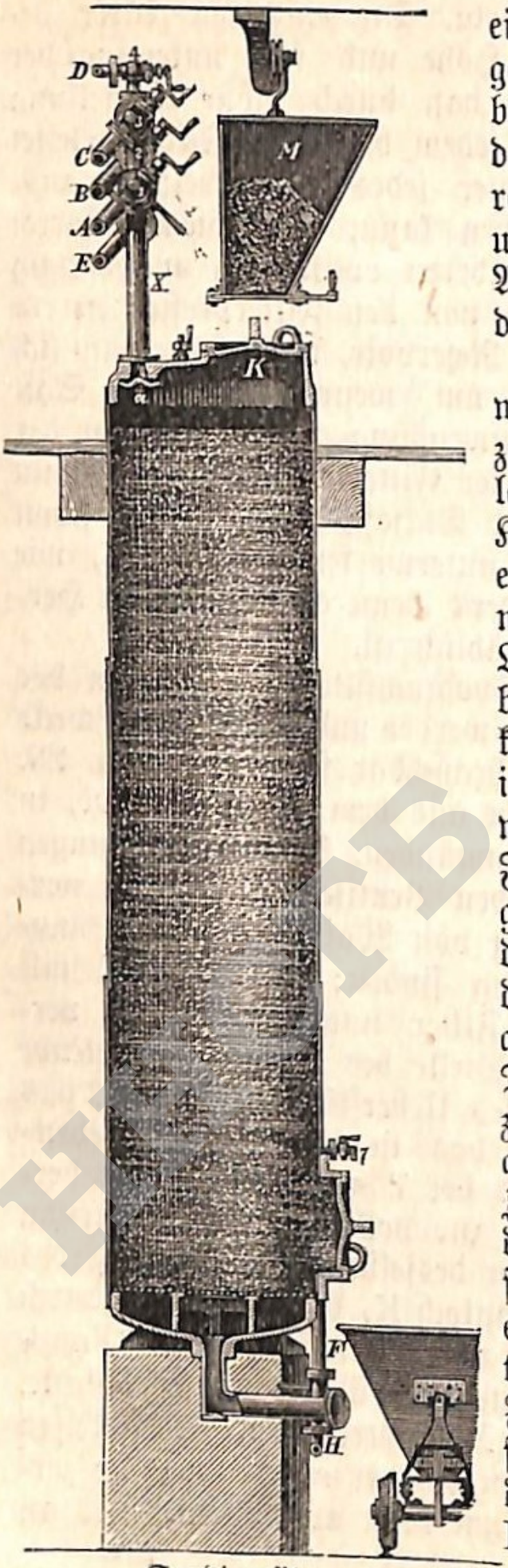
Alle diese Uebelstände lassen sich leicht umgehen, wenn man geschlossene Filter anwendet, in denen der Saft unter

seinem natürlichen Drucke steht. Die einzelnen Filter befinden sich dann in gleicher Höhe und sind untereinander in solcher Weise verbunden, daß durch bloße Umstellung von Ventilen der Saft nach jedem beliebigen Filter geleitet werden kann, daß man ferner jedes Filter beliebig ausschalten, ausdämpfen, aussüßen kann, mit einem Worte: daß jedes Filter von allen anderen vollständig unabhängig ist. Der Saft gelangt dann von den Filterpressen in ein oberhalb der Filter stehendes Reservoir, in diesem muß sich eine Dampfschlange befinden, um, wenn nöthig, den Saft anwärmen zu können. Die Anwendung geschlossener, in der besprochenen Weise angeordneter Filter ist besonders dann angezeigt, wenn nicht nur der Dicksaft, sondern auch schon der Dünnsaft der Filtration unterworfen werden soll, wie es in vielen Fabriken, besonders wenn es sich um die Herstellung von Sirup handelt, üblich ist.

Die Einrichtung eines Spodiumfilters, wie sie in der Rübenzuckerindustrie verwendet werden und auch für die Zwecke der Stärkezucker-Fabrikation brauchbar sind, zeigt Fig. 22. Die Armatur desselben besteht aus dem Rohrstutzen X, in den die übrigen Zuleitungen einmünden. Solcher Zuleitungen sind vier, A, B, C, D, mit den Ventilen 1, 2, 3, 4 vorhanden, die für die Zuleitung von Wasser, Dampf, Dünnsaft und Dicksaft Verwendung finden; das Rohr E mit einem Ventile gestattet die Filter untereinander zu verbinden. Das an der tiefsten Stelle des Filters austretende Rohr setzt sich in ein verticales Uebersteigrohr F fort, das durch E und ein Ventil in das in der Batterie nebenstehende Filter einmündet und bei 7 mit einem Hahne versehen ist. Das Rohr H dient zur vollständigen Entleerung des Filters nach dem Absüßen desselben. Die Füllung des Filters erfolgt durch das Mannloch K, die Entleerung durch das am unteren Theile angebrachte. Unterhalb dieses Mannloches liegt eine mit einem Leinentuche überzogene Siebplatte.

Die durch den Stutzen X austretenden Flüssigkeiten treffen auf den schalenförmigen Körper a, so daß sie zertheilt werden und das Spodium nicht aufwühlen. Der an

Fig. 22.



Spodiumfilter.

einer Schiene hängende Wagen M, dessen Boden aufklappbar ist, dient zur Zubringung der neuen, beziehungsweise regenerirten Knochenkohle, der untenstehende Kippwagen zur Abfuhr des gebrauchten Spodiums.

Soll ein Filter gefüllt werden, so wird es zunächst bis zur Hälfte mit Wasser vollaufen gelassen, worauf man die Knochenkohle zuschüttet; man erzielt durch diesen Vorgang nicht nur eine gleichmäßigere Lagerung, sondern auch eine bessere Schonung der Knochenkohle, wie wenn sie unmittelbar in das leere Filter gestürzt wird. Ehe man Saft in das Filter treten läßt, muß es ausgedämpft werden. Dies hat den Zweck, die in den Poren der Kohle verdichteten Gase auszutreiben, die Poren mit Dampf zu füllen, und gleichzeitig den Inhalt des Filters auf hohe Temperatur zu bringen. Zu diesem Zwecke läßt man durch das Dampfzuleitungsrohr solange Dampf zuströmen, bis er aus dem Hahne 7 austritt. Sowohl das bei der Füllung verwendete, wie das sich aus dem Dampfe condensirende Wasser läuft bei H ab.

Für die Durchführung der Arbeit mit der Filterbatterie läßt sich keine bestimmte Vorschrift geben, da sie je nach der Einrichtung der Fabrik und der üblichen Arbeitsweise verschieden sein wird. Wesentlich ist es, der Batterie die richtige Größe zu ertheilen, damit sie einerseits allen Saft aufzunehmen vermag und anderseits das theure Spodium genügend ausgenützt wird. Falls nicht nur der Dicksaft, sondern auch der Dünnsaft die Filter passirt, ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß dieser seinem Volumen nach in bedeutend geringerer Menge vorhanden ist als der Dünnsaft, so daß er das oder die Filter weitaus langsamer passiren muß, um alle Filter gefüllt zu erhalten.

Um wenigstens ein Beispiel der möglichen Arbeitsweise zu geben, wollen wir annehmen, die Filterbatterie bestehe aus sieben Filtern, die der Reihe nach mit I—VII bezeichnet sind. Ist nun beispielsweise das Filter IV zuletzt frisch gefüllt worden, so läßt man darüber Dicksaft gehen, der dann nach V und VI übertritt und endlich nach dem Vacuum abläuft. Gleichzeitig fließt Dünnsaft über das Filter I nach II und III, diese Filter haben schon zur Dicksaftfiltration gedient. Später wird der Zufluß des Dicksaftes auf V gestellt, er fließt aus VII ab, der Dünnsaft tritt in II ein und fließt durch IV ab, während das Filter I entleert und gefüllt wird, schließlich steht der Dicksaftzufluß auf VI und fließt durch I ab u. s. f. Mit der Batterie wird somit ohne Unterbrechung gearbeitet, sechs Filter sind stets in Thätigkeit, eines wird entleert und gefüllt.

Ehe ein Filter entleert und die darin enthaltene Kohle der Wiederbelebung zugeführt wird, muß es ausgesüßt werden. Zu diesem Zwecke leitet man heißes Wasser auf das Filter, die unten austretenden Absüßwässer werden am zweckmäßigsten dem Dünnsaft beigemengt. Es ist nicht empfehlenswerth, das Absüßen über eine gewisse Grenze zu treiben. Denn erstens dürfen wir nicht übersehen, daß das Absüßwasser verdampft werden muß, zweitens nimmt es nicht nur Zuckerlösung, sondern auch andere, von der Kohle festgehaltene, färbende Stoffe auf, so daß bei zu weitgehen-

dem Absüßen wieder ein Theil der durch die Filtration aus dem Safte entfernten Stoffe in den Gang der Fabrikation zurückgebracht würde. Es liegt daher im Interesse des Fabrikanten, nur einen Theil des in den Filtern vorhandenen Zuckers durch Absüßen zu gewinnen, den Rest jedoch verloren zu geben.

Wir gelangen nun zur Besprechung einer höchst wichtigen Operation von der, im Grunde genommen, der gesammte Erfolg der Filtration über Knochenkohle abhängt, es ist dies die Wiederbelebung derselben. Ihre Aufgabe besteht darin, die von der Kohle den Säften entzogenen Stoffe zu entfernen und der Kohle selbst, soweit dies überhaupt möglich ist, wieder die frühere entfärbende Kraft zu ertheilen. Bei der Wiederbelebung der Kohle handelt es sich um die Entfernung von drei Körpergruppen, erstens der den Säften entzogenen gefärbten Bestandtheile, zweitens des Gipses, der zum Theile ebenfalls von der Kohle festgehalten wird und sich besonders dann in größerer Menge ansammeln wird, wenn auch der Dünnsaft die Filter passirt und drittens des durch unvollkommene Aussüßung hinterbleibenden Zuckers, Dextrines u. s. f. Man erreicht die Wegschaffung dieser Stoffe durch verschiedene Processe, durch gründliches Waschen der Kohle mit Wasser und verdünnter Salzsäure, durch Einleitung eines Gährungs- oder richtiger Fäulnißvorganges, durch Glühen der Kohle, der Gips wird durch Kochen mit Sodalösung in kohlensauren Kalk umgesetzt, der durch Salzsäure gelöst wird. Unter allen diesen Operationen ist die Gährung entschieden am unangenehmsten, da sie unter Entwickelung eines höchst unangenehmen Geruches verläuft und auch die Wegschaffung der Abwässer mitunter große Schwierigkeiten verursacht. Diese Wässer enthalten in vollster Zersetzung begriffene organische Stoffe, dann Milliarden lebender Organismen, bringt man solches Wasser in einen Flußlauf, so wird er in der kürzesten Zeit verpestet. Dann siedelt sich eine Alge, die Beggiatoa alba an, die die in den Waschwässern enthaltenen Salze der Schwefelsäure unter Abscheidung von Schwefelwasserstoff

zersetzt, der Schwefelwasserstoff riecht nicht nur höchst widerlich, sondern er ist auch für Fische und andere Thiere äußerst schädlich. Es bleibt daher nichts anderes übrig, als diese Abwässer vorher über Rieselfelder zu führen.

Glücklicherweise kann man in der Stärkezuckerindustrie diesen Vorgang der Wiederbelebung, der seinerzeit den Rübenzuckerfabriken, als diese noch ausnahmslos unter Verwendung von Knochenkohle arbeiteten, große Schwierigkeiten bereitete, umgehen. Denn die Säfte, um deren Entfärbung es sich in der Stärkezuckerindustrie handelt, sind weit reiner als die Rübensäfte, es wird daher von der Kohle eine weitaus geringere Menge organischer Substanz zurückgehalten und, soferne man dafür sorgt, durch sorgsame Verzuckerung vom Anfange an reine Säfte zu erhalten, kann man die Wiederbelebung der Kohle auf das Waschen, Entgipsen und Glühen beschränken.

Wir empfehlen die Wiederbelebung in folgender Weise durchzuführen: Die den Filtern entnommene Kohle wird zunächst gründlich gewaschen, um alle in Wasser löslichen Bestandtheile zu entfernen. Das Waschen geschieht am zweckmäßigsten, besonders dann, wenn es sich um die Bewältigung größerer Mengen handelt, in besonderen Waschvorrichtungen. Es sind dies im Wesentlichen Tröge, in denen sich Rührvorrichtungen bewegen, während das Waschwasser auf der einen Seite zu- auf der anderen abfließt.

Nach dem Waschen wird das Entgipsen vorgenommen, ein Vorgang, der aber nur dann nöthig ist, wenn die Kohle mehr als 0·5—1 Procent schwefelsauren Kalk enthält. Ein größerer Gipsgehalt der Kohle ist aus zwei Gründen schädlich: erstens vermindert er das Absorptionsvermögen der Kohle sehr bedeutend, zweitens wird er zum Theile beim Glühen in Schwefelcalcium umgewandelt, es entstehen lösliche Schwefelverbindungen, die, falls sie in die Säfte gelangen, diese nachtheilig verändern würden, besonders wenn Eisen zugegen ist. Dann entsteht nämlich Schwefeleisen, das in den Zuckerlösungen sich mit dunkler Farbe löst.

Das Entgipsen wird durch Kochen der Knochenkohle mit verdünnter Sodalösung erreicht. Mit Soda, d. i. kohlensaurem Natrium, setzt sich der Gips in der Weise um, daß lösliches schwefelsaures Natrium und kohlensaurer Kalk entsteht:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$$

Gips — kohlensaures Natrium — kohlensaurer Kalk — schwefelsaures Natrium.

Der bei dieser Umsetzung entstehende kohlensaure Kalk verbleibt in der Kohle und ist, solange seine Menge nicht zu groß wird, als unschädlich anzusehen. Nur ist, wie wir schon erwähnten, beim Glühen darauf Rücksicht zu nehmen, daß er durch zu hohe Temperatur in Aetzkalk übergeht. Hat sich eine größere Menge kohlensaurer Kalk in der Kohle angesammelt, so muß sie noch mit verdünnter Salzsäure behandelt werden, um auch den kohlensauren Kalk zu lösen.

Das Entgipsen wird in der Weise vorgenommen, daß man die Kohle in eine geräumige, hölzerne Kufe füllt, die mit einem Wasserzuflußrohre und einem Rohre, durch das Dampf eingeleitet werden kann, ausgerüstet ist. Man läßt soviel Wasser zufließen, daß die Kohle vollständig bedeckt ist und läßt dann Dampf einströmen, bis das Wasser kocht. Dann wird Soda in kleinen Mengen eingetragen, und zwar soviel, bis das Wasser gegen Lackmuspapier deutlich alkalisch reagirt, d. h. rothes Lackmuspapier blau färbt. Man setzt dann das Kochen noch einige Zeit fort, läßt endlich die Flüssigkeit ablaufen und behandelt die Kohle noch solange mit Wasser, bis die alkalische Reaction verschwunden ist und weder rothes noch blaues Lackmuspapier verändert wird. Am zweckmäßigsten wird das Waschen ebenfalls in der Waschmaschine vorgenommen.

Soll auch der kohlensaure Kalk weggeschafft werden, so spült man die Kohle nach der Behandlung mit Sodalösung nur oberflächlich mehrmals ab und setzt dann stark verdünnte Salzsäure zu, in der sich der kohlensaure Kalk

unter Entwickelung von Kohlensäure zu einer in Wasser sehr leicht löslichen Verbindung, zu Chlorcalcium löst. Es muß dabei darauf Rücksicht genommen werden, daß die Kohle schon an und für sich kohlensauren Kalk enthält, seine Menge beträgt im normalen Spodium 6—8 Procent und sie darf unter die Grenze von 7 Procent nicht vermindert werden, soll nicht die Wirkung der Kohle beeinträchtigt werden. Aber auch der in der Kohle enthaltene phosphorsaure Kalk darf nicht angegriffen werden, man muß daher bei der Behandlung mit Salzsäure äußerst vorsichtig zu Werke gehen. Es darf immer nur soviel Salzsäure zugesetzt werden, als der thatsächlich zu lösenden Menge kohlensaurem Kalk entspricht, so daß der natürliche Gehalt von rund 7 Procent erhalten bleibt. Die Salzsäure muß ferner auch ziemlich rein sein, d. h. sie darf höchstens 0·1 Procent Schwefelsäure enthalten, da sonst wieder schwefelsaurer Kalk entstehen würde.

Die Menge der anzuwendenden Salzsäure kann nur durch die chemische Analyse ermittelt werden, indem man den Kohlensäuregehalt des zu regenerirenden Spodiums bestimmt und nur soviel Salzsäure anwendet, als zur Wegschaffung der 7 Procent überschreitenden Menge kohlensauren Kalkes erforderlich ist.

Ein Beispiel wird uns dies klar machen. Wir nehmen an, die zu regenerirende Knochenkohle enthalte 8 Procent kohlensauren Kalk, der natürliche Gehalt beträgt 7 Procent, es ist somit 1 Procent oder aus je 100 Kgr. Spodium 1 Kgr. kohlensaurer Kalk wegzuschaffen. Aus der Gleichung

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

kohlensaurer Kalk — Salzsäure — Chlorcalcium — Kohlensäure — Wasser

können wir berechnen, daß zur Lösung von 100 Kgr. kohlensaurem Kalk 72·9 Kgr. reine, wasserfreie Salzsäure nöthig sind. Wir ermitteln nun mit Hilfe der Spindel die Grade Beaumé, welche die Salzsäure besitzt und ersehen aus den im Anhange mitgetheilten Tabellen II und III

daß unsere Säure von 21 Grad Bé. 33·9 Theile wasserfreie Salzsäure in 100 Theilen enthält. Zur Lösung von 100 Kgr. kohlensaurem Kalk sind demnach $\frac{100 \times 72{\cdot}9}{33{\cdot}9} = 215{\cdot}04$ Kgr. Salzsäure erforderlich.

Und zur Lösung von 1 Kgr. kohlensaurem Kalk werden wir $\frac{1 \times 215{\cdot}04}{100} = 2{\cdot}15$ Kgr. Salzsäure benöthigen.

Damit die Kohle nicht ungleichmäßig von der Salzsäure angegriffen wird, darf diese immer nur in großer Verdünnung angewendet werden, etwa im Verhältnisse von 100 Theilen Wasser auf 1 Theil Säure. Die Kohle wird in die verdünnte Säure eingetragen und gut durchgearbeitet. Endlich wird die Kohle nochmals gründlich mit Wasser gewaschen.

Nun kann zur letzten Operation, zum Glühen der Kohle geschritten werden. Vorher ist es jedoch angezeigt, das Spodium gründlich auszudämpfen, um das in den Poren enthaltene Wasser, das noch viele Stoffe gelöst enthält, zu entfernen. Am besten nimmt man diese Operation in eisernen Cylindern vor; sie wird analog dem Ausdämpfen der Filter solange fortgesetzt, bis der Dampf nicht mehr condensirt wird.

Wurden die besprochenen Operationen in entsprechender Weise durchgeführt, so sind durch das Glühen hauptsächlich nur die organischen Substanzen zu zerstören. Durch das Erhitzen auf höhere Temperatur gelänge es wohl auch ohne vorhergehenden Waschproceß die organischen Substanzen zu vernichten, doch wäre dies für die Beschaffenheit der Knochenkohle nicht von Vortheil. Denn dann scheidet sich Kohlenstoff in ungemein feiner Vertheilung ab, der die Poren der Kohle verlegt und ihre Wirksamkeit bedeutend herabsetzt.

Bevor die Kohle in den Glühofen gebracht wird, muß sie getrocknet werden. Dies geschieht auf der Darre, einer aus Eisenplatten gebildeten Bühne, die durch abziehende Feuergase derart erwärmt wird, daß der dem Ofen zunächst

liegende Theil der heißeste, der entfernteste der kühlste ist. Ueber diese Fläche wird die Kohle langsam hinweggeschoben, wobei sie langsam das Wasser verliert, um schließlich auf der heißesten Partie vollständig getrocknet zu werden. Es ist jedoch darauf zu sehen, daß die Kohle nicht zu stark erhitzt wird, denn ganz abgesehen davon, daß sie sich entzünden könnte, rufen schon Temperaturen über 130 Grad C. ganz beträchtliche Verluste an Kohlenstoff hervor.

Auch die Glühtemperatur ist strenge einzuhalten, sie soll 400 Grad nicht überschreiten. Wird die Kohle stärker erhitzt, so geht einerseits kohlensaurer Kalk in Aetzkalk über, anderseits sintert die Kohle zusammen, sie wird dichter, und die Poren schließen sich, wodurch das Absorptionsvermögen geschwächt wird.

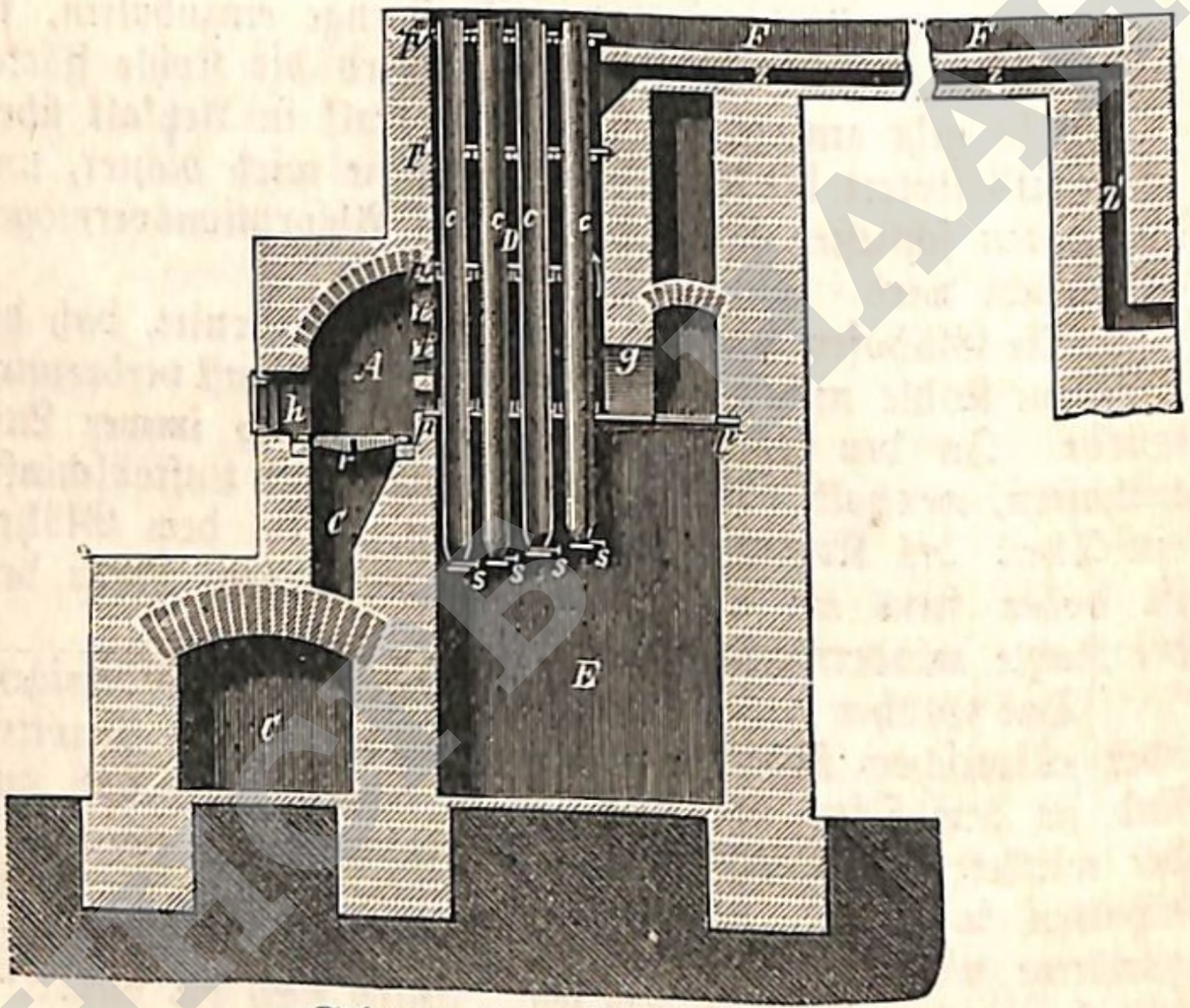
Die Glühöfen sind in solcher Weise construirt, daß die Luft zur Kohle nicht zutreten kann, da diese sonst verbrennen würde. In den Poren der Kohle ist jedoch immer Luft enthalten, weshalb selbst bei dem sorgfältigsten Luftabschlusse ein Theil des Kohlenstoffes verbrennt. Mit dem Glühen ist daher stets ein Substanzverlust verbunden, durch den die Kohle minderwerthiger wird.

Das Glühen wird in langen Retorten mit kreisförmigem oder elliptischem Querschnitte vorgenommen. Diese Retorten sind in dem Ofen in solcher Weise eingemauert, daß nur der mittlere Theil erhitzt wird. Der obere Theil wird heiß erhalten, so daß die von oben nachsinkende Kohle hier vorgewärmt wird, der untere dagegen kalt, um der Kohle Gelegenheit zu geben, zu erkalten. Unten sind die Retorten durch Schieber verschlossen, von Zeit zu Zeit wird der Schieber geöffnet und Kohle entnommen, die in gut verschließbaren eisernen Kasten vollständig erkalten gelassen wird. Man hat auch selbstthätig wirkende Entleerungsvorrichtungen construirt, welche die Kohlenentnahme regelmäßig besorgen.

Die Abbildung Fig. 23, S. 156, zeigt einen Schatten'schen Spodiumglühofen im Verticalschnitte. A ist der Feuerraum mit dem Roste r und den Heizöffnungen h,

C ist die Aschengrube. Die vier Plattten p, p', p'', p''' theilen den Glühraum D in drei Zonen. Durch diese nehmen die Verbrennungsgase in der Richtung der Pfeile ihren Weg, bis sie durch die Füchse z z unter die Darrfläche F F geführt werden, und durch z' in den Schlot entweichen. Das obere Ende der Glühröhren c liegt in gleicher Höhe mit der

Fig. 23.



Schatten'scher Spodiumglühofen.

Darrfläche F, das untere reicht in den Kühlraum E, wo es durch einen Schieber s verschlossen wird. Da der mittlere Theil der Retorten, der im Glühraume liegt, einer stärkeren Abnützung unterworfen ist, als die anderen Theile, werden die Retorten aus drei Stücken zusammengesetzt, die untereinander beliebig ausgewechselt werden können. Oben sind die Retorten offen, sie werden mit einer hohen Kohlen-

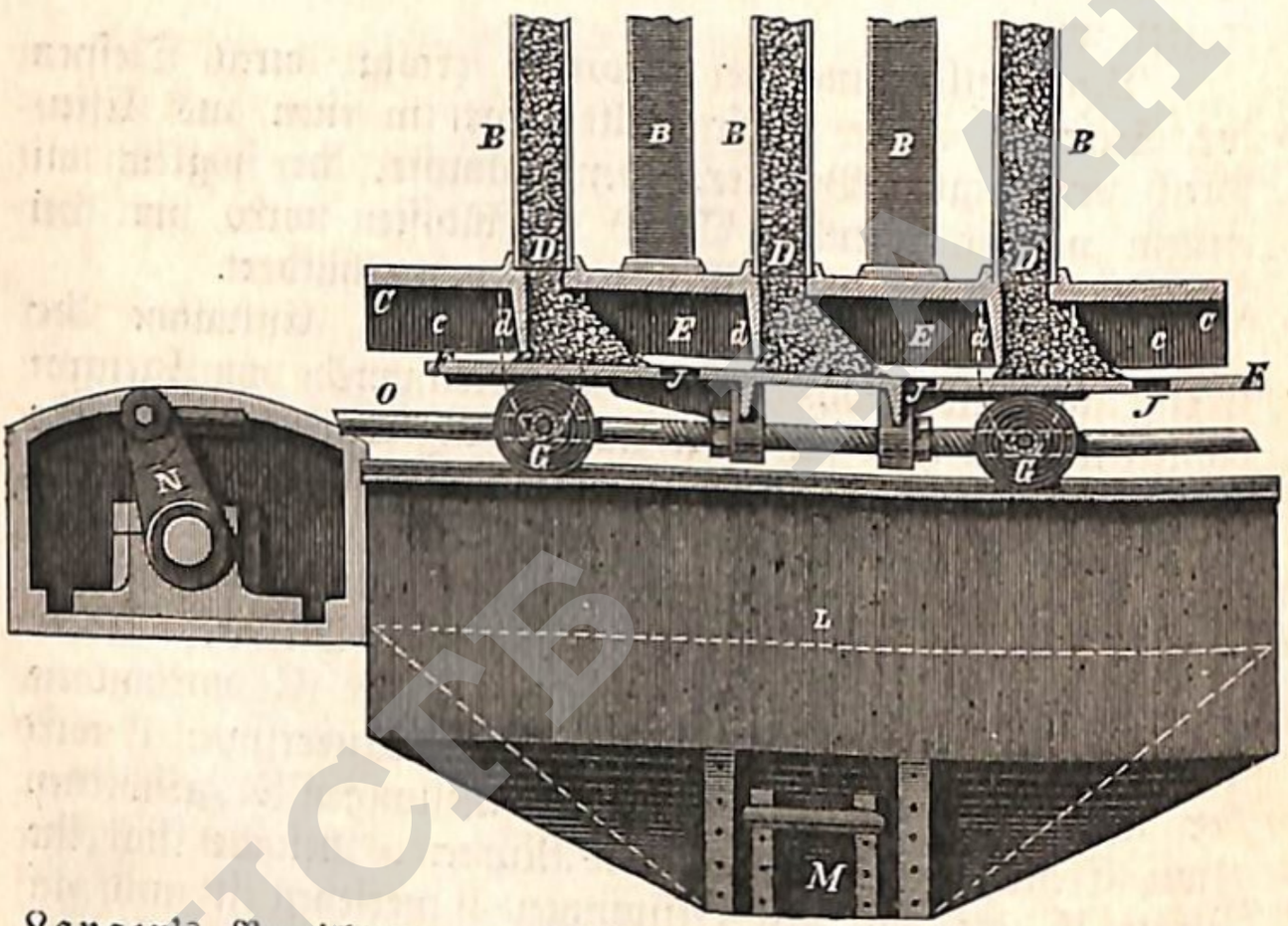
schichte überdeckt, die nachsinkt, sobald aus dem unteren Theile Kohle entfernt wird, die Retorten bleiben daher stets gefüllt. In den Kühlraum E wird von außen durch Canäle kalte Luft zugeführt, die Feuerung A ist von dem Glühraume D durch ein aus Stein verfertigtes Gitter f getrennt, das die heiße Luft derart vertheilt, daß sie nicht direct auf die Rohre trifft, sondern in den Zwischenräumen circulirt, wodurch die gleichförmige Erhitzung aller Rohre erzielt wird.

Die Entleerung der Retorten erfolgt durch Oeffnen der Schieber s, die Kohle fällt sofort in einen aus Eisenblech verfertigten Behälter, den Dämpfer, der sogleich mit einem gut schließenden Deckel verschlossen wird, um den Zutritt der Luft zur heißen Kohle zu verhindern.

Eine Vorrichtung zur selbstthätigen Entnahme der fertig geglühten Kohle aus den Retorten wurde von Langen construirt; sie hat sich dort, wo sie angewendet wurde, sehr gut bewährt. Fig. 24 veranschaulicht diese Einrichtung. Die Glührohre B sind unten offen und ruhen auf einer Eisenplatte C, die derart mit angegossenen Leisten versehen ist, daß sie die Ränder der Rohre dicht umschließen. Jedem der Rohre entspricht eine in der Platte C vorhandene Oeffnung D. Durch Längsrippen c und Querrippen d wird der untere Raum in einzelne Abtheilungen E geschieden. Zwei Centimeter unterhalb der Rippen c befindet sich eine Platte F, die mit den Oeffnungen J versehen ist und auf Rädern G ruht; durch die Zugstange O ist sie mit der Kurbel N verbunden, von der aus ihr eine hin- und hergehende Bewegung ertheilt wird. Die im unteren Theile der Rohre erkaltete Kohle fällt durch die Oeffnungen D und lagert sich auf der Platte F, wobei sie den Kasten E soweit füllt, als ihrem natürlichen Böschungswinkel entspricht. Wird F um eine kleine Strecke verschoben, so nimmt das in jedem Kasten liegende Kohlenquantum an dieser Bewegung theil und macht die Oeffnung D frei, wodurch eine entsprechende Menge Kohle aus den Rohren B nachfällt. Wird darauf F um die gleiche Länge zurückgezogen,

so wird die Kohle an dieser Bewegung durch die feststehende Wand d gehindert und ein Theil der Kohle fällt durch s in den Raum L, von wo sie durch die Klappe M entfernt wird. Dieser Vorgang wiederholt sich immerwährend, und es erfolgt ein fast ununterbrochenes Ausziehen erkalteter und Nachrutschen vorgewärmter Kohle.

Fig. 24.



Langen's Vorrichtung zur selbstthätigen Entnahme der geglühten Knochenkohle.

Je länger die Knochenkohle benützt wird und je öfter sie den Proceß der Wiederbelebung mitgemacht hat, desto unwirksamer wird sie. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Poren sich immer mehr verengen, während gleichzeitig der Gehalt an Kohlenstoff abnimmt. Endlich wird ein Zustand erreicht, in dem sie nicht mehr mit Erfolg zur Entfärbung verwendet werden kann, doch ist sie dann durchaus noch nicht als werthloses Material anzusehen. Vielmehr

kann sie ihres hohen Gehaltes an Phosphorsäure, beziehungsweise phosphorsauren Kalkes wegen — der Gehalt an Phosphorsäure beträgt rund 25—32 Procent — noch als Rohmateriale zur Herstellung künstlicher Düngemittel dienen, doch empfehlen wir, die Aufschließung zu Superphosphat nicht selbst zu besorgen, sondern das Altspodium einer Düngerfabrik zu verkaufen, die es nach seinem Gehalte an Phosphorsäure bezahlen wird.

In diesem Abschnitte haben wir mit Absicht das Eindampfen des Saftes und die Reinigung desselben mit Knochenkohle recht ausführlich besprochen. Welchen Vorgang man einschlagen wird, und welcher Apparate man sich mit dem größten Vortheile bedienen wird, dies hängt natürlich immer von der Größe der Anlage und dem zu erzeugenden Producte ab. Handelt es sich um die Herstellung des gewöhnlichen Kistenzuckers, so wird wohl eine einmalige Filtration des Dünnsaftes über Kohle genügen, das erste Eindampfen bis zur vollständigen Abscheidung des Gipses kann in offenen Pfannen erfolgen, worauf man die Entfernung des Gipses vornimmt. Nach einer nochmaligen eventuellen Filtration über Kohle wäre der Saft dann im Vacuum fertig zu verkochen. Wir betonen jedoch abermals, daß ein umso besseres, der Raffinade der Rübenzuckerfabriken umso ähnlicheres Product erzielt werden wird, je sorgfältiger man alle Operationen vornimmt. Mit der sorgsamen Ausführung der Verzuckerung allein ist es jedoch nicht abgethan, ebenso große Sorgfalt ist auch auf die Reinigung und das Verdampfen des Dünnsaftes zu verwenden. Ein reiner Dicksaft läßt sich jedoch nur unter Verwendung richtig construirter Verdampfapparate erzielen, und deshalb haben wir auch die typischen Constructionen dieser Apparate, die sich in der Rübenzuckerindustrie bewährt haben, ausführlich besprochen. Welcher von den zahlreichen einzuschlagenden Wegen, die alle zum Ziele führen, der beste ist, welche Beschaffenheit das zu erzeugende Endproduct haben soll, dies zu bestimmen ist einzig und allein Sache der Calculation, genau so, wie es in der Rübenzuckerindustrie nur

eine mit dem Rechenstifte zu lösende Frage ist, ob sich der Rohzuckerfabrikant darauf beschränken soll, ausschließlich Rohwaare zu erzeugen, oder ob es vortheilhafter ist, gleich consumfähige Waare, etwa Krystallzucker, darzustellen. Unsere Meinung geht unter allen Umständen dahin, daß es endlich an der Zeit wäre, mit allen Kräften die Darstellung eines wirklich reinen Stärkezuckers anzustreben, und dies läßt sich nur mit vollkommenen Einrichtungen erreichen.

Schließlich wollen wir uns nochmals mit der Spodiumfrage befassen. Die Knochenkohle ist ein theurer Körper, und das Bestreben des Stärkezuckerfabrikanten wird daher naturgemäß darauf gerichtet sein, so wenig als möglich von diesem Körper zu verbrauchen und ihn womöglich durch andere, billigere Mittel zu ersetzen. Ein solches Mittel ist die Anwendung der schwefeligen Säure oder des unterschwefeligsauren Kalkes, der entweder vor Beendigung der Neutralisation oder im Vacuum zugesetzt wird. Die schwefelige Säure bewirkt allerdings — wenn auch nicht immer — eine kräftige Entfärbung, wir dürfen jedoch nicht vergessen, daß ihre Wirkung nicht auf einer Ausscheidung der färbenden Bestandtheile, wie sie das Spodium besorgt, sondern nur auf einer Bleichung derselben beruht. Die früher färbenden Bestandtheile verbleiben somit im Safte, nur sind sie jetzt farblos, eine Erhöhung der Reinheit ist damit nicht verbunden.

Dagegen glauben wir, daß sich wohl Mittel und Wege finden ließen, um das Spodium durch andere, billigere Stoffe zu ersetzen, wie uns zahlreiche Versuche, die wir ausführten, gelehrt haben.

Bei der Fabrikation des gelben Blutlaugensalzes hinterbleibt nämlich ein Rückstand, die Schwärze oder der Satz, der der Hauptsache nach aus fein vertheilter Kohle besteht. Diese Schwärze besitzt in hohem Grade die Eigenschaft, Farbstoffe zurückzuhalten; sie wird zu diesem Zwecke schon seit langer Zeit bei der Herstellung von reinem Ceresin oder Paraffin verwendet. Versuche haben uns gelehrt, daß sich die Schwärze, die weit billiger ist, als die Knochen-

kohle, bei reinen Säften unter Einhaltung gewisser Bedingungen vortrefflich zur Entfärbung eignet.

Augenblicklich sind diese Versuche allerdings noch nicht soweit gediehen, um ein abschließendes Urtheil darüber abzugeben, doch sind wir gerne bereit, ihre Ergebnisse privatim den Herren Interessenten mitzutheilen.

e) Das Verkochen des Dicksaftes.

Der vom Gips befreite und über Knochenkohle filtrirte Dicksaft muß nun weiter eingedickt werden, und zwar so weit, daß er nach dem Erkalten krystallisirt. Während das Verdampfen des Dünnsaftes eventuell noch in offenen Pfannen erfolgen kann, muß das Verkochen unbedingt im Vacuum vorgenommen werden, soll ein halbwegs besseres Product erzeugt werden. Denn je concentrirter der Saft wird, desto mehr unterliegt der Zucker den zerstörenden Einwirkungen der höheren Temperatur, und mit der Concentration steigt der Siedepunkt. Würde man daher den Saft in offenen Pfannen weiter concentriren, so gingen zum größten Theile die Vortheile verloren, die man durch die Reinigung erzielte.

Das Eindicken des Saftes auf die erforderliche Concentration — 40—46 Grad Bé. — kann mit Hilfe verschiedener Apparate geschehen. Man kann sich dazu des beschriebenen Robert'schen Zweikörperapparates bedienen, man kann auch einen liegenden Verdampfapparat verwenden. Am besten thut man jedoch, das Verkochen des Dicksaftes in besonderen Vacuumapparaten vorzunehmen, die jenen Vorrichtungen gleich oder doch ähnlich construirt sind, die in der Rübenzucker-Fabrikation zum Verkochen des Dicksaftes, beziehungsweise zur Herstellung der Füllmasse dienen. Abgesehen von ihrer besonderen Einrichtung empfiehlt sich dies aus dem Grunde, da ihre Entleerungsvorrichtungen derart construirt sind, daß sie die Entleerung des selbst bei höherer Temperatur ziemlich zähflüssigen, fertig gekochten Saftes mit Leichtigkeit gestatten, was bei den gewöhnlichen Vacuum-

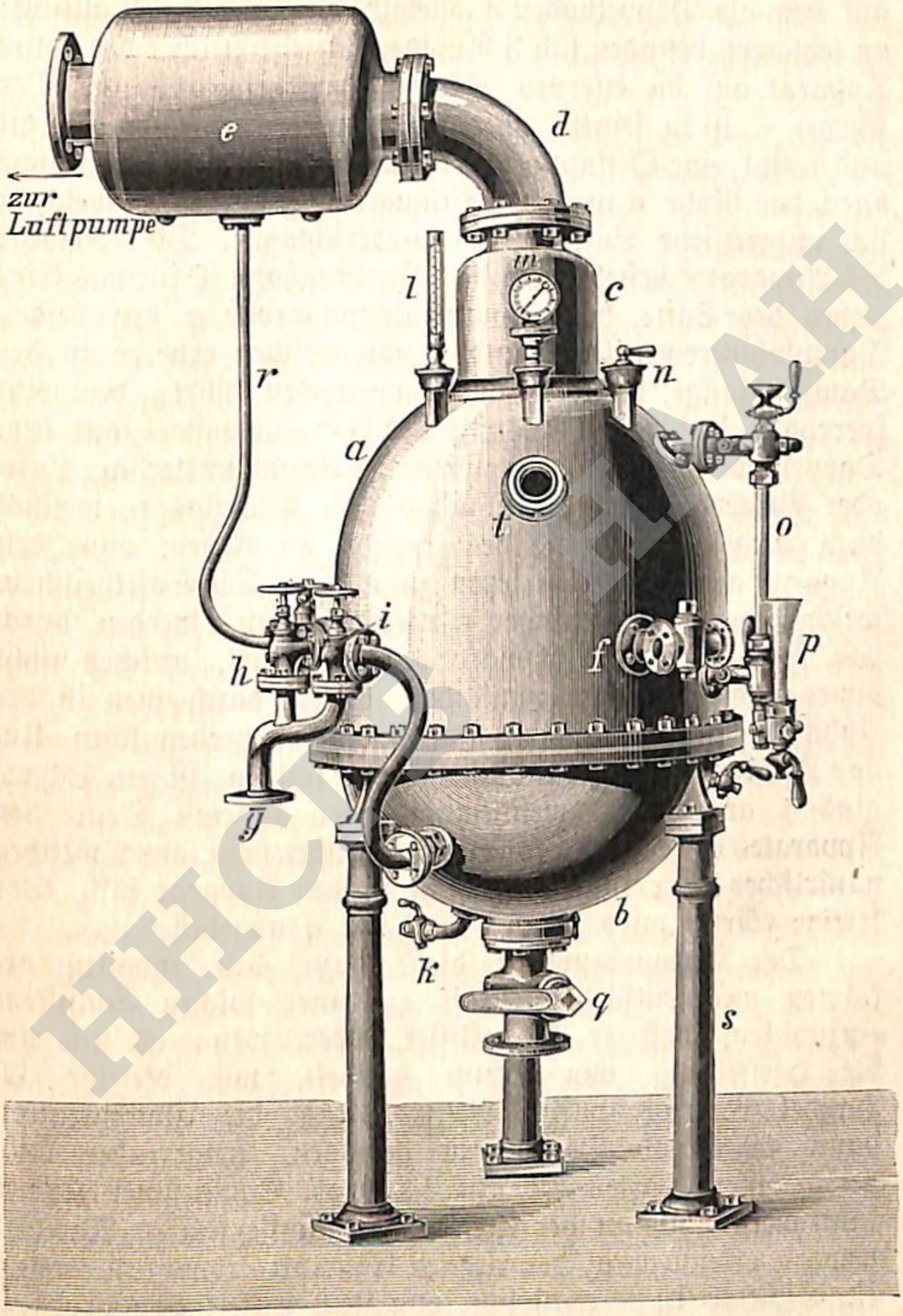
verdampfapparaten nicht immer zutrifft. Endlich ist auch darauf Rücksicht zu nehmen, daß das Volumen des Saftes mit steigender Concentration immer geringer wird, so daß das Fertigkochen besser in kleinen Apparaten geschieht.

Es liegt im Interesse des Fabrikanten, das Verkochen des Saftes so rasch als möglich vorzunehmen, da dann einerseits Zeit gespart wird, anderseits die Säfte weniger durch die Temperatur beeinflußt werden. Die rasche Durchführung des Verkochens wird dadurch ermöglicht, daß man im Vacuumapparate den Unterschied zwischen der Temperatur des Heizdampfes und der Siedetemperatur des Saftes so groß als möglich macht. Zu diesem Zwecke wird man mit hochgespanntem Heizdampfe bei starker Luftverdünnung arbeiten, und man wird in die Dampfschlangen nicht Retour- oder Brüdendämpfe, sondern unmittelbar vom Dampfkessel kommenden Dampf einleiten.

Die Führung des Heizdampfes in den Vacuumapparaten erfolgt meist in Schlangenrohren, die in zahlreichen Windungen im Inneren des Apparates gelagert sind. Sie münden in einen Dampfsammler, in dem der nicht verdichtete Dampf von dem Condenswasser getrennt wird. Meist sind mehrere Heizschlangen vorhanden, die untereinander jedoch nicht in Verbindung stehen, so daß man sie nacheinander in Betrieb setzen kann, sie können jedoch auch zu einer einzigen Schlange vereinigt werden.

Um die Heizfläche zu vergrößern, versieht man die Vacuumapparate gewöhnlich mit einem Doppelboden, in dem man directen Dampf, oder den Retourdampf von den Dampfschlangen einströmen lassen kann. Der Doppelboden verringert jedoch auch die Wärmeausstrahlung, so daß sich die dem Boden zunächst liegenden Saftpartien nicht zu sehr abkühlen. Der Saftfänger, sowie die Luftverdünnungsvorrichtungen sind bei den Vacuumapparaten in gleicher Weise wie bei den Verdampfapparaten angeordnet. Aus Fig. 25 können wir die Einrichtung eines speciell für die Zwecke der Stärkezucker-Fabrikation bestimmten Vacuumapparates, System Uhland, entnehmen.

Fig. 25.



Vacuumapparat. (System Uhland.)

Der Apparat besteht aus dem Hauptkörper a, welcher auf dem als Doppelboden ausgebildeten Untertheil b aufsitzt; an letzterem befinden sich 3 Ansätze, mittelst welcher der ganze Apparat auf die eisernen Säulen s aufgeschraubt ist. Der Körper a ist in seinem oberen Theile glockenförmig geformt und besitzt eine Oeffnung für die abziehenden Dämpfe, welche durch das Rohr d in den Saftfänger e gelangen, in welchem sich mitgerissene Safttheilchen niederschlagen. Die Armatur des Apparates besteht aus dem Dreiweghahn f für das Einziehen der Säfte, dem Dampfzuleitungsrohr g, den beiden Dampfabsperrventilen h und i, von welchen ersteres zu der Dampfschlange, letzteres zum Doppelboden führt; dem Absperrhahn k für den Austritt des Condenswassers aus dem Doppelboden, dem Thermometer l, Vacuummeter m, Luft- oder Butterhahn n, Saftstand o und Kelchglas p, welches dazu dient, die Dichte des Sirups zu messen, ohne den Apparat außer Betrieb setzen zu müssen. Die Safttheilchen, welche sich im Saftfänger e niederschlagen, werden durch das Rohr r in den Apparat zurückgeführt, welches nicht direct in den letzteren einmündet, sondern durch einen in der Abbildung nicht sichtbaren Hahn gesperrt werden kann. Um das Kochen im Apparat beobachten zu können, ist ein Schauglas t angebracht, welchem auf der anderen Seite des Apparates ein ebensolches Glas gegenüber steht, durch welches natürliches oder künstliches Licht in den Apparat fällt. Der fertige Sirup wird durch den Hahn q abgelassen.

Der Vacuumapparat dient dazu, den endgiltig geklärten und entfärbten Saft zu einer solchen Consistenz einzudicken, daß er krystallisirt, oder, wenn es sich um die Herstellung von Sirup handelt, wie dieselbe im Handel verlangt wird. Meist beträgt die Concentration dann 42 Grad Bé. warm gewogen, steigt aber auch bei gewissen Sorten bis auf 44 Grad. Ein geübter Kocher kann meist schon an der Art, wie die Masse sich im Apparat bewegt, erkennen, ob der richtige Concentrationsgrad erreicht ist. Sicherer ist es natürlich, von Zeit zu Zeit eine Probe zu nehmen und, wie bereits kurz erwähnt, ist an dem Apparat

eine Einrichtung angebracht, welche dies ermöglicht ohne das Kochen unterbrechen zu müssen. Schließt man nämlich die beiden Hähne, welche den Saftstand o mit dem Apparatkörper verbinden ab, so bleibt im Saftstand ein gewisses Quantum Saft zurück, welches genau dieselbe Concentration hat, wie der Saft im Apparate selbst. Oeffnet man alsdann den oben am Saftstand befindlichen Lufthahn, sowie den unten befindlichen, die Verbindung mit dem Kelchglas p herstellenden Hahn, so tritt die im Saftstande enthaltene Flüssigkeit in das Kelchglas ein und man ist im Stande, eine Aräometerspindel in den Saft einsenken zu können. Die ganze Manipulation beansprucht nur wenige Secunden, so daß die unvermeidliche Differenz in der Concentration des Saftes im Apparat und im Kelchglas gleich Null ist.

Für den Safteinzug wird gewöhnlich an Stelle des einfachen Hahnes ein Dreiweghahn angebracht, damit man in der Lage ist, erforderlichen Falls aus zwei verschiedenen Gefäßen Saft einsaugen zu können. Das Kochen kann sowohl mit directem als auch mit Abdampf erfolgen, oder man kann eine Mischung von beiden anwenden, doch hat man stets dafür zu sorgen, daß weder in der Schlange noch im Doppelboden der Dampfdruck zu hoch steigt, da in Folge der Schwere der Füllmasse die auf den weiter unten gelegenen Dampfheizflächen befindlichen Theile derselben eine höhere Temperatur haben, als die oberen Safttheile, und bei höherer Dampfspannung in den Heizkörpern diese Temperatur-Differenz derart werden kann, daß Gelbfärbung des Sirups eintritt. Es ist außerdem darauf zu achten, daß die Heizflächen nirgends frei liegen, sondern stets vom Saft bedeckt sind, der oberste Punkt der Heizfläche soll niemals mehr als 10 Cm. unter dem Spiegel der Füllmasse liegen.

Um den Apparat bequem reinigen zu können, ist ein in der Abbildung nicht sichtbares Mannloch angebracht, durch welches alle innenliegenden Theile bequem zugänglich sind. Außerdem befindet sich am Apparat noch ein ebenfalls aus der Abbildung nicht ersichtlicher Dreiweghahn, mit Anschluß an die Dampf- und Wasserleitung, so daß man nach Be-

darf den Apparat ausdämpfen und auswaschen kann. Bei Verarbeitung richtig gereinigter Säfte und continuirlichem Betrieb ist indessen in den meisten Fällen eine Reinigung des Apparates nicht nur überflüssig, sondern sie kann unter Umständen sogar nachtheilig auf die Qualität des Sirups einwirken; es kommt sogar oft vor, daß in einem frisch-gereinigten Apparat, und sei derselbe noch so gut ausgespült, Trübungen im Sirup entstehen, welche indessen meist nach einmaliger, höchstens zweimaliger Benützung wieder verschwinden.

In der Rübenzucker-Fabrikation unterscheidet man zwei Arten des Verkochens, die Anwendung finden, je nachdem reine oder minderreine Säfte zu verarbeiten sind. Im ersten Falle wird die Eindickung des Saftes im Vacuum soweit getrieben, daß sich dort schon Zucker in Form kleiner Krystalle ausscheidet, die nach und nach größer werden. Entleert man dann das Vacuum, und läßt man die »Füllmasse« erkalten, so bilden diese Krystalle ebensoviele Angliederungspunkte, sie werden rasch größer und endlich erstarrt die Masse zu einem festen Kuchen, der aus Zuckerkrystallen besteht, die in der »Melasse«, dem nicht krystallisirenden Antheil, der allen »Nichtzucker« enthält, eingebettet liegen. Man bezeichnet diese Arbeitsweise als »Kochen auf Korn« sie kann, wie erwähnt, nur angewendet werden, wenn sehr reine Säfte zu verarbeiten sind.

Minder reine Säfte müssen »blank gekocht« werden. Das heißt, man engt sie im Vacuum nur soweit ein, daß sie nach dem Erkalten erstarren, zur Krystallbildung im Vacuumapparate kommt es daher nicht.

Auch die Stärkezuckerlösungen können in der Regel nur in dieser Weise behandelt werden, da sie einerseits weit weniger rein sind, als die Dicksäfte der Rübenzuckerfabriken, und da anderseits das Krystallisationsvermögen der Dextrose geringer ist als jenes des Rohrzuckers. Besonders scheint es in weit höherem Masse, als dies bei der Saccharose der Fall ist, durch die Gegenwart von »Nichtzucker«, in unserem Falle hauptsächlich von Dextrinen und Umwand-

lungsproducten der Dextrose, beeinflußt zu werden. Wenn man nun auch bei der Herstellung von festem Stärkezucker von Anfang an dahin abzielt, die Verzuckerung so weitgehend als möglich durchzuführen, und endlich Säfte mit hoher Reinheit zu erzielen, so genügen doch die in der Trockensubstanz enthaltenen 4—9 Procente Nichtzucker, die Krystallisation erheblich zu stören, und sie besonders erst bei niederer Temperatur eintreten zu lassen. Doch selbst dann ist eine eigentliche Krystallisation nicht zu erzielen, und man muß um sie einzuleiten, und rascher und in der gewünschten Richtung durchzuführen, zu besonderen Hilfsmitteln greifen. Diese Hilfsmitteln bestehen im Einrühren von reinen Dextrosekrystallen, die dann die Rolle der beim Kochen auf Korn im Vacuum gebildeten Krystallkeime übernehmen. Uebrigens sei noch bemerkt, daß sich auch Dextroselösungen auf Korn kochen lassen, wenn sie genügend rein sind. Säfte von solcher Reinheit lassen sich jedoch nicht unmittelbar aus der Stärke herstellen, sondern sie können nur im Wege der Raffination erhalten werden.

Die Arbeit am Vacuumapparate ist eine der schwersten, die in der Stärkezuckerindustrie vorkommen. Es lassen sich darüber keine allgemeinen Regeln aufstellen, vielmehr ist es die Erfahrung des Siedemeisters, die hier in ihre Rechte tritt, und die ihm den richtigen Zeitpunkt wahrnehmen läßt, das Verkochen zu unterbrechen. Die Dauer des Verkochens, das Verhalten des Saftes während desselben und natürlich auch der Ausfall des Productes werden sich immer nach der Durchführung der Verzuckerung der Stärke und der Reinigung des Saftes richten, so daß sie in erster Linie von der chemischen Zusammensetzung des Saftes, von seinem Gehalte an »Nichtzucker« abhängen. Das Verkochen wird jedoch um so besser und glatter von Statten gehen, je reiner der Saft ist, je sorgfältiger bei der Verzuckerung verfahren wurde.

f) Die Behandlung der Füllmasse.

Läßt man den vom Vacuumapparate ablaufenden, genügend concentrirten Saft erkalten, so erstarrt er endlich

zu einem Brei von Dextrosekrystallen, die durch die nicht krystallisirbaren Umwandlungsproducte der Stärke verkittet sind. Soll reiner Stärkezucker, der frei von den Nichtzuckerstoffen ist, dargestellt werden, so ist die Krystallisation ebenfalls das nächste Stadium des Vorganges, denn sie bietet die einzige Handhabe, um den Zucker vom Nichtzucker zu trennen. Nur wird dann der einzuschlagende Weg ein anderer sein, wie wenn es sich um die Gewinnung des gewöhnlichen Kisten- oder Raspelzuckers handelt.

Der sogenannte Kistenzucker wird erhalten, indem man den aus dem Vacuum abgelassenen Saft erstarren läßt. Je nach seiner Reinheit erhält man dann eine mehr feste oder butterähnliche Masse, die sich von dem Stärkezuckersirupe nur durch den geringen Gehalt an Dextrin unterscheidet. Die Masse wird umso fester sein, je weniger Dextrin sie enthält und umso weicher, je mehr Dextrin enthalten ist, denn das Dextrin krystallisirt einerseits selbst nicht, sondern bildet eine zähe Lösung, anderseits verhindert es je nach seiner Menge eine größere oder geringere Dextrosemenge an der Krystallisation. Ein scharfer Unterschied zwischen diesem Producte und dem flüssig bleibenden Stärkezuckersirup ist somit nicht vorhanden, wir müssen daran festhalten, daß eine genügend große Dextrinmenge im Stande ist, das Auskrystallisiren der Dextrose überhaupt zu verhindern und daß ferner selbst geringe Dextrinmengen immer eine gewisse Menge Dextrose in Lösung erhalten. Wir begreifen daher auch, weshalb der Stärkezucker umso fester und körniger wird, je reiner er ist.

Um aber reinen oder doch nahezu reinen Stärkezucker zu erhalten, der etwa der Raffinade der Rübenzuckerfabrikanten entspricht, müssen besondere Wege eingeschlagen werden. Denn wie wir wissen, gelingt es nie, die Stärke vollständig zu verzuckern, immer wird eine größere oder geringere Menge derselben in Form von Dextrinen erhalten bleiben oder es treten Reversionsproducte des schon gebildeten Stärkezuckers auf, die den Saft ebenfalls verunreinigen. Auch durch die weitere Reinigung des Saftes,

durch die Filtration über Knochenkohle gelingt es nicht, diese Stoffe fortzuschaffen, ihre Menge erfährt vielmehr durch das Verdampfen und Verkochen eine Zunahme, da durch den Einfluß der hohen Temperatur unbedingt Zucker zerstört und umgewandelt wird. Um diese Stoffe von der Dextrose zu trennen, giebt es nur ein Mittel: es besteht in der Krystallisation und der Absonderung der krystallisirten von dem nicht krystallisirtem Antheile. Und je vollständiger diese Absonderung vorgenommen wird, ein desto reineres Product werden wir erhalten.

Die verschiedenen Verfahren, die zu diesem Zwecke vorgeschlagen wurden, gründen sich alle auf die Thatsache, daß selbst aus sehr unreinen Lösungen, sobald diese nur überhaupt so beschaffen sind, daß die Krystallisation eintreten kann, sich stets nur Krystalle von reiner Dextrose ausscheiden. Die entstehenden Krystalle sind nicht mit den Nichtzuckerstoffen imprägnirt, sondern reiner Stärkezucker, die Nichtzuckerstoffe selbst bleiben gelöst und bilden die mehr oder minder zähe Flüssigkeit, in der die Krystalle ruhen. Gelingt es daher, diese Lösung der Nichtzuckerstoffe, der Melasse, wie sie wohl am besten genannt wird, von den Krystallen zu trennen, so muß reiner Zucker hinterbleiben und dies ist der Punkt, auf dessen Erreichung alle Verfahren, die zur Darstellung eines wirklich reinen Stärkezuckers in Vorschlag gemacht wurden, abzielen.

Für den Fabrikanten ist jedoch nicht nur die Beschaffenheit des Endproductes, sondern auch die Ausbeute maßgebend. Die Arbeitsweise wird deshalb eine solche sein müssen, daß allerdings einerseits reiner Zucker fällt, daß jedoch anderseits die größtmögliche Menge gewonnen wird. Auch diesem Umstande tragen die meisten Verfahren zur Gewinnung reinen Traubenzuckers Rechnung, und zwar dadurch, daß sie Mittel und Wege anwenden, den aus der Füllmasse auskrystallisirenden Antheil an reiner Dextrose zu erhöhen.

Eines dieser Mittel haben wir schon kurz erwähnt, es besteht darin, in den genügend concentrirten und selbstver-

ständlich entsprechend reinen Saft Zuckerkrystalle einzurühren. Dadurch wird dann die Krystallisation angeregt, durch Umrühren kann sie beschleunigt werden. Nun krystallisirt, wie wir schon auseinandergesetzt haben, die Dextrose in zwei Modificationen, einerseits als gewöhnliche Dextrose mit einem Molecül Krystallwasser, anderseits wasserfrei als sogenanntes Dextroseanhydrid. Beide Formen unterscheiden sich untereinander durch die Form ihrer Krystalle, denn während das Dextrosehydrat sechsseitige Täfelchen bildet, tritt das Dextroseanhydrid in Form sehr feiner Nadeln auf. Dies sind jedoch nicht die einzigen Gestalten, in denen beide Modificationen erhalten werden können, vielmehr entstehen diese gut ausgebildeten Krystalle in nicht zu kleinen Individuen nur dann, wenn die Beschaffenheit und die Concentration der Lösung eine entsprechende war und wenn die Krystallisation bei der richtigen Temperatur eingeleitet und durchgeführt wurde. Sonst scheidet sich sowohl das Hydrat als auch das Anhydrid in Form von blumenkohlähnlichen Gebilden, eventuell kleineren Warzen, beziehungsweise harten, zusammenhängenden Krusten ab, die sich nur unvollständig von der Melasse trennen lassen.

Man muß daher trachten, nicht zu kleine, gut ausgebildete und nicht oder nur wenig zusammenhängende Krystalle zu erhalten und dies wird zum Theile auch durch die Einhaltung der richtigen Krystallisationstemperatur erreicht. Endlich ist zu bemerken, daß aus ein und derselben Dextroselösung, je nachdem man sie mit Hydrat- oder mit Anhydridkrystallen anrührt, Dextrose in Form des Hydrates oder des Anhydrids erhalten werden kann.

Wir gehen nun zur Besprechung einzelner Verfahren über, die zum Zwecke der Darstellung eines reinen Traubenzuckers, beziehungsweise zur Reinigung der ersten Krystallisation vorgeschlagen wurden. Wohl das älteste Verfahren dieser Art ist die Darstellung des Preßzuckers nach Anthon. Es besteht im Wesentlichen darin, daß die Krystalle von der Melasse durch Abpressen getrennt werden. Anthon beschrieb dieses Verfahren mit folgenden Worten:

1200 Kgr. trockener Stärke werden mit 1400 Kgr. Wasser zu einer gleichförmigen Milch abgerührt und dann in einem gleichförmigen Strahle in das Kochgefäß laufen gelassen in dem eine Mischung von 200 Kgr. Wasser und 24 Kgr. Schwefelsäure zum Kochen erhitzt wurde und in das man fortwährend durch ein Bleirohr Dampf zuleitet. Der Dampfstrom und der Zufluß der Stärkemilch sollen in solcher Weise regulirt werden, daß die Mischung nicht aus dem Kochen kommt. Im Winter kann zur leichteren Erreichung dieser Forderung die Stärke mit warmem Wasser angerührt werden, doch darf sich kein Kleister bilden. Der Zufluß der Stärke ist in solcher Weise zu regeln, daß binnen einer Stunde die Gesammtmenge der Stärkemilch in den Kocher gelaufen ist. Nachdem die Stärkemilch in den Kocher gelaufen ist und die Mischung etwa eine Stunde im Kochen erhalten wurde, kocht man noch $4^1/_2$—5 Stunden fort.

Hat die Mischung insgesammt $5^1/_2$—6 Stunden gekocht, so neutralisirt man im Kochgefäße selbst, wozu man 30 Kgr. gutes Spodium und 25—30 Kgr. geschlämmte Kreide verwendet. Die Kreide muß man vorher mit Wasser anrühren und dann durch ein engmaschiges Sieb laufen lassen.

Zuerst streut man nach und nach 10 Kgr. Spodium in die kochende Mischung und läßt dann durch eine bis in die untere Hälfte des Kochers reichende Bleiröhre Kreidemilch in einem dünnen Strahle einfließen, selbstverständlich mit der Vorsicht, daß die stark schäumende Flüssigkeit nicht überläuft. Nachdem man soviel Kreide zugesetzt hat, daß die Mischung nur noch kaum merklich sauer reagirt, unterbricht man den Kreidezufluß und setzt die weiteren 20 Kgr. Spodium zu. Die anzuwendende Spodiummenge kann man nach Bedarf vermehren oder vermindern, hat aber als Regel festzuhalten, daß $^1/_3$ des Spodiums vor und $^2/_3$ nach der Neutralisation zugesetzt werden muß.

Dann läßt man die Flüssigkeit noch 5—10 Minuten lang aufwallen und filtrirt sie siedend heiß durch ein Beutelfilter. Das Filter, in das auch aller auf dem Boden des

Kochers liegende Schlamm gebracht wird, wird solange mit Wasser ausgesüßt, bis das Aussüßwasser nur noch 2 bis 4 Grad Bé. zeigt. Der erst abfließende Dünnsaft muß dünnflüssig, beinahe farblos und blank sein und warm gewogen circa 16 Grad Bé. besitzen.

Den noch heißen Dünnsaft dampft man sogleich ab und zwar, wenn man gewöhnlich erstarrten Zucker erzeugen will, auf 33—36 Grad Bé., heißgewogen, wenn man ihn aber auf hart krystallisirten Zucker verarbeiten will, auf circa 33 Grad Bé. heiß gewogen ab, und läßt ihn siedend heiß abermals durch ein Beutelfilter laufen. Dann läßt man den Sirup auskühlen, entweder auf einem kleinen Kühlschiffe oder in mehreren, mit Zinkblech ausgefütterten Holzbehältern. Nach dem Auskühlen setzt man einige Kilogramme halberstarrter Stärkezuckermasse von der vorhergehenden Kochung zu und rührt kräftig und wiederholt um.

Nach 10—20 Stunden wird die Masse soweit erstarrt sein, daß man, soferne es sich um die Darstellung von gewöhnlichem Zucker handelt, diesen in Fässer, Kisten 2c. gießen und darin vollständig erhärten lassen kann. Je mehr man beim Einrühren der Mischung Zuckermasse in den Sirup gerührt und geschlagen hat, desto gleichförmiger erstarrt der Zucker.

Soll dagegen hartkrystallisirter Zucker hergestellt werden, so darf man nicht auf ein vollständiges Erhärten, sondern muß im Gegentheile auf das Weichbleiben der Masse hinwirken. Zu diesem Zwecke kocht man in diesem Falle nur auf etwa 33 Grad Bé. ein, rührt nicht zu kräftig und nicht so oft und unterwirft die Zuckermasse endlich der Pressung, wenn sie eine ganz steife Consistenz erlangte, so daß man sie nur mehr mit einiger Mühe schöpfen kann.

Zur Pressung verwendet man Tücher von grober, fester grauer Leinwand und gewöhnliche Preßbleche von quadratischer Form mit 47—53 Cm. Seitenlänge. Das Einschlagen des Breies geschieht in der Weise, daß man einen 4 Cm. hohen hölzernen Rahmen von 44—49 Cm. im Lichten auf das Blech legt, ein Preßtuch kreuzweise

darüber legt, den Zuckerbrei aufträgt, diesen gleichmäßig ebnet, die Falten des Tuches zusammenschlägt, den Rahmen emporhebt, ein frisches Blech auflegt und so fortfährt bis der Preßraum gefüllt ist. Die Presse wird dann nach und nach und sehr langsam zugezogen, um die Tücher nicht zu sprengen. Fließt endlich nach dem kräftigsten Pressen kein Sirup mehr aus, so betrachtet man die Pressung als beendet.

Man bedient sich hydraulischer oder kräftig wirkender Schraubenpressen, sie sollen so construirt sein, daß der Preßraum etwa $1^3/_4$ Meter hoch ist und der eingesetzte Stoß nicht seitlich ausweichen kann. Am zweckmäßigsten ist es, doppelt zu pressen: zuerst in einer schwachen Vorpresse und dann nach Ueberschichtung der Bleche in einer zweiten kräftigen Nachpresse. Die nach Beendigung der Pressung aus den Tüchern genommenen Preßkuchen sind nun so reiner Stärkezucker, daß er zur Weinveredelung, zu Liqueuren, Confituren ꝛc. verwendet werden kann.

Will man diese Kuchen in Hutform bringen, so müssen sie geschmolzen werden. Man zerschlägt sie in kleine Stücke und schmilzt sie ohne Wasserzusatz in einem mehr flachen als tiefen halbrunden Kessel auf einem Dampfbade. Das Schmelzen unterstützt man durch schwaches Umrühren, man nimmt es bei niederer Temperatur vor. Mit dem Erhitzen fährt man solange fort, bis wohl alle Klumpen zergangen nicht aber alles Zuckermehl aufgelöst ist. Bei 400 Kgr. Zucker dauert dieses Schmelzen 3—4 Stunden. Vollständig darf der Zucker nicht gelöst werden, da eben die in der Flüssigkeit hinterbleibenden Zuckerkrystalle die Bedingung zur Einleitung einer schönen Krystallisation bilden. Hat sich also die Hauptmenge des Zuckers gelöst, wobei die Temperatur dann etwa 75 bis 81 Grad C. beträgt, so füllt man die Masse in Formen oder läßt sie, falls sie noch zu dünnflüssig wäre, bis zur Erlangung der erforderlichen Consistenz abkühlen. Nach circa 2 Tagen ist der Zucker durch und durch fest, worauf man die Brote aus den Formen nimmt. Nur selten tritt der Fall ein, daß man die Formen einige Zeit stehen lassen

muß, um dem Sirup Gelegenheit zu geben, abzutropfen, in der Regel läuft überhaupt kein Sirup ab.

Von 100 Kgr. trockener Stärke erhält man etwa 57 Kgr. Preßkuchen und etwa 50 Kgr. Preßsirup. Dieser Sirup kann entweder mit stark dextrinhaltigem Stärkesirup gemischt und als solcher verkauft oder gesondert auf ein zweites Product Preßkuchen verarbeitet werden. Zu diesem Zwecke dampft man auf 36—37 Grad Bé., heiß gewogen, ab, läßt ihn erkalten und wie oben angegeben erstarren, worauf man ihn gleichfalls abpreßt. Die auf diese Weise erhaltenen Preßkuchen sind kein schönes Product, man thut daher besser, die Preßsirupe als solche zu verkaufen.

Um ein nach Möglichkeit weißes Product zu erlangen, ist die Anwendung der schweseligen Säure zuweilen angezeigt, man geht dann nach der Vorschrift von Anthon in folgender Weise zu Werke: Man unterbricht das Neutralisiren, sobald man die halbe Menge der überhaupt erforderlichen Kreidemenge zugesetzt hat und bringt in das Kochfaß $1^1/_2$—2 Kgr. trockenen oder 5 Kgr. flüssigen schwefeligsauren Kalk, läßt 10 Minuten fortkochen und fügt dann erst den Rest der Kreide zu.

Der nach diesem Verfahren gewonnene Stärkezucker ist hart und weiß wie Melis, er enthält nach den Angaben Anthons 95·3 Procent Zucker und 4·7 Procent Wasser. Nach diesem Verfahren ist es jedoch ausgeschlossen, daß thatsächlich nur reiner Zucker vorliegt, denn wenn es durch die Pressung auch gelingt, die Hauptmenge der Dextrine wegzuschaffen, ein gewisser Theil wird stets zurückbleiben und das Product verunreinigen.

Eine Kritik dieses Verfahrens ist wohl nicht nöthig, wenn wir beachten, daß es aus einer Zeit stammt, in der die Aufschließung der Stärke nach dem Hochdruckverfahren noch nicht bekannt war. Daß es durch Abpressen gelingen muß, aus sehr reinen Säften auch sehr reinen Zucker zu erhalten, ist selbstverständlich, doch können eben wirklich reine Säfte nach dem seinerzeit von Anthon empfohlenen Verfahren nicht erhalten werden. Außerdem kennt man jetzt

verschiedene Verfahren, bei denen die Trennung der Krystalle von der Melasse in viel gründlicherer und zweckmäßigerer Weise vorgenommen wird, als es nach dem Preßverfahren möglich ist.

Zur Anwendung dieser Verfahren, die im Wesentlichen im Abschleudern des den Krystallen anhaftenden Sirups in der Centrifuge und im »Decken« mit Dampf, Wasser oder reiner Zuckerlösung bestehen, ist es jedoch nöthig, daß genügend große Krystalle vorhanden sind. Solche lassen sich nach dem beschriebenen Anthon'schen Verfahren nicht erzielen, dagegen ist die Lösung dieser Aufgabe auf andere Weise gelungen.

So empfahl Soxhlet, den Sirup so weit abzudampfen, daß er kaum noch knetbar ist und ihn dann mit 10—25 Theilen siedendem Methylalkohol (Holzgeist) zu mischen, worauf man ihn bei einer Temperatur von 30 bis 40 Grad C. krystallisiren läßt. Nach diesem Verfahren erhält man thatsächlich den Zucker in größeren, mehr körnigen Krystallen, die durch Pressen oder durch Auswaschen in der Centrifuge gereinigt werden können, aus Methylalkohol krystallisirt der Zucker als Anhydrid aus. Um dichte, geschlossene Brote herzustellen, empfahl Soxhlet ferner, die durch Abschleudern erhaltene poröse Menge mit einem Gemisch von 80—100 Theilen Methylalkohol und 100 Theilen concentrirtem Sirup zu sättigen und die Zwischenräume auszufüllen.

Dann läßt man die eingebrachte Masse krystallisiren, saugt den flüssig bleibenden Antheil ab und verdrängt den Rest durch reinen Methylalkohol. Der Siedepunkt des Methylalkohol liegt bei 66 Grad C., er kann somit leicht durch Erwärmen der Brote ausgetrieben, im Vacuum vollständig entfernt und wiedergewonnen werden. Trotzdem dieses Verfahren sehr gute Resultate lieferte und auch der Verlust an Methylalkohol nur ein geringer ist, hat sich der Soxhlet'sche Vorschlag doch nicht in der Praxis eingebürgert, wohl aus dem Grunde, da seine Ausführung zu umständlich ist.

Ein weiteres Verdienst Soxhlet's ist es, genau die Umstände studirt zu haben, unter denen die Krystallisation des Stärkezuckers am günstigsten verläuft. Er erhielt festen durchscheinenden Stärkezucker, und zwar normales Dextrosehydrat, wenn der Sirup auf 46 Grad Bé., heiß, bei 90 Grad C. gewogen, eingedampft und bei einer Temperatur von 35—50 Grad C. ganz langsam krystallisiren gelassen wird. Krystallisirt der Sirup bei niederer Temperatur, so entstehen Warzen, während bei correcter Durchführung ein Krystallbrei resultirt, der in der gleichen, später zu besprechenden Weise, wie die Melisfüllmasse der Rübenzuckerfabriken verarbeitet und gereinigt werden kann.

Ein auf diesen, von Soxhlet erforschten Grundsätzen aufgebautes Verfahren wurde unter Nr. 21401 dem Chemiker einer amerikanischen Stärkezuckerfabrik, Dr. A. Behr in Deutschland patentirt, doch handelt es sich hier um die Darstellung von wasserfreiem Traubenzucker aus wässerigen Lösungen der Dextrose.

Behr führt in der Patentschrift aus, daß der Traubenzucker des Handels wesentlich aus dem krystallisirten Hydrat des Traubenzuckers besteht, das im reinen Zustande 9·09 Procent Krystallisationswasser enthält. Er krystallisirt in tafelförmigen Krystallen, die gewöhnlich sehr klein und zu kugelförmigen Aggregaten vereinigt sind; es schmilzt unterhalb 100 Grad C. Wasserfreier Traubenzucker krystallisirt in Form von Nadeln oder Säulen, die erst bei 146 Grad C. schmelzen und, bis zu dieser Temperatur erhitzt, kein Wasser verlieren. Während früher wasserfreier Traubenzucker nur aus seiner Lösung in starkem Alkohol erhalten werden konnte, hat Behr gefunden, daß dies auch aus einer Lösung in Wasser möglich ist. Zu diesem Zwecke wird eine Lösung von Traubenzucker in Wasser von solcher Concentration hergestellt, daß sie nur ungefähr 13 Procent Wasser enthält. Die Lösung wird in Behälter gefüllt und bei einer Temperatur von 30 Grad C. erhalten, bis die Krystallisation des wasserfreien Traubenzuckers beendet ist. Die Zeitdauer, die unter diesen Umständen zur Vollendung der Krystalli-

sation erforderlich ist, richtet sich nach der Reinheit der Masse, so daß die Krystallisation umso länger dauert, je unreiner die Lösung ist. Die Krystallisation wird jedoch bedeutend beschleunigt, wenn man eine geringe Menge fein vertheilten krystallisirten wasserfreien Traubenzucker in die Masse einträgt und durch Rühren innig mit ihr vermischt. Arbeitet man beispielsweise mit einer Zuckerlösung, deren Reinheitsgrad 92 beträgt, d. h. die in 100 Theilen Trockensubstanz 92 Theile reinen Traubenzucker enthält, so genügt ein Zusatz von einem Fünfhunderttausendstel bis einem Dreihunderttausendstel eines gröberen Pulvers der Krystalle um die Krystallisation so einzuleiten, daß sie in etwa einer Woche beendet ist und die Krystalle doch groß genug werden, um nach dem Zerkleinern die Masse in der Schleuder bearbeiten zu können. Ein stärkerer Zusatz der Krystalle würde zwar eine raschere aber auch eine feinere Krystallisation bedingen. Das Rühren der Masse zum Zwecke der gleichförmigen Vertheilung des Krystallmehles darf nicht länger fortgesetzt werden, als nöthig ist, um diese gleichförmige Vertheilung zu bewirken, da zu langes Rühren in der gleichen Weise wie ein größerer Zusatz der Anregekrystalle wirkt und die Abscheidung kleinerer Krystalle bedingt. Behr nimmt die Vermischung der Krystalle mit der Lösung in folgender Weise vor: Die abgewogene Menge der Krystalle wird in etwa einem Tausendstel der vorhandenen Lösung eingerührt, diese Mischung dann der Hauptmenge der Lösung, welche sich in der Vacuumpfanne befindet, hinzugefügt und das Ganze etwa eine halbe Minute gekocht. Statt dessen könnte man auch die Masse durch ein Rührwerk während einer gewissen Zeit in Bewegung setzen. Für reinere Lösungen kann der Zusatz der Krystalle vermindert, für minder reine vermehrt werden. Die geeignete Menge muß aber für die verschiedenen Qualitäten von Zucker und für die gerade angewendete Art des Einbringens der Krystalle durch Versuche festgestellt werden. Nach Beendigung der Krystallisation wird die Masse aus den Behältern entfernt, durch ein Brechwerk oder mit Hilfe einer

Schneidemaschine zerkleinert und die nun halbflüssige Masse in eine Schleuder (Centrifuge) gewöhnlicher Construction gebracht. Das Abschleudern und, wenn nöthig, das Ausdecken erfolgt in derselben Weise, als wenn eine Rübenzuckerfüllmasse auf gewöhnlichen Rohzucker verarbeitet wird. Der den Krystallen anhaftende Sirup hat nach dem Zerkleinern der Masse in hohem Grade das Bestreben, durch eine secundäre Krystallisation trübe und steif zu werden. Man kann die daraus hervorgehenden Nachtheile vermeiden, wenn man die Masse unmittelbar nach dem Zerkleinern schleudert und keine Anhäufung der zerkleinerten Masse zu Stande kommen läßt.

Die zur Aussaat benützten Krystalle des wasserfreien Traubenzuckers, sowie die Gefäße und Leitungen, mit denen die concentrirte Lösung in Berührung kommt, müssen frei von krystallisirtem Traubenzuckerhydrat sein. Im entgegengesetzten Falle krystallisirt auch Traubenzuckerhydrat mit aus und verhindert die erfolgreiche Durchführung des Verfahrens.

Nach diesem Vorgange werden in Amerika bedeutende Mengen Traubenzuckeranhydrid bereitet, wie Dr. Josef Krieger*) in New-York in einer sehr interessanten Broschüre ausführt. Die Entstehungsgeschichte dieses Verfahrens, die Krieger mittheilt, ist interessant genug, um hier im Auszuge wiedergegeben zu werden. In Amerika wurde nämlich sogenannter geschabter Traubenzucker (High converted and shaved grape sugar) in großer Menge erzeugt. Die Rübenzucker-Industrie hatte damals in Amerika noch nicht die heutige Bedeutung erlangt, trotzdem war das Pfund Rohr- oder Rübenzucker mit einem Eingangszolle von 2 Cents belegt worden. Der größte Theil des Landes, namentlich der Westen consumirte den Rohrzucker in der Form von gelben weichen Zuckern (soft sugars) wie sie heute kaum mehr

*) Die Fabrikation von Stärke, Dextrin, Glukose und Traubenzucker aus Mais in den Vereinigten Staaten von Nordamerika von Dr. Josef Krieger, New-York. »Zeitschrift für Spiritus-Industrie« 1894.

zum Kochen verwendet werden. Diese Verhältnisse gaben die Veranlassung zur Gründung von Gesellschaften »Sugar Refining Companys« die reine weiche Rohrzuckersorten aus den Raffinerien bezogen, sie mit 10 oder 14, gewöhnlich jedoch mit 25 Procent geschabten Traubenzucker mischten und dadurch in der Lage waren, das Erzeugniß zu einem weit billigeren Preise als den reinen Rohrzucker in den Handel zu bringen. Die genannten Gesellschaften erfreuten sich sehr guter Einnahmen, dies veranlaßte eine große Zuckerraffinerie, sich selbst eingehend mit dieser Frage zu beschäftigen, und den zur Mischung nöthigen Traubenzucker selbst zu erzeugen. Der Chemiker dieser Raffinerie war Herr Dr. A. Behr, seine Versuche führten ihn zu der Entdeckung, daß Traubenzuckeranhydrid auch aus wässerigen Lösungen erhalten werden kann. Das Traubenzuckeranhydrid war aber ein Körper, der sich von dem »geschabten Traubenzucker« äußerst vortheilhaft unterschied, es war chemisch reiner Zucker, der in einer Mischung mit Rohrzucker kaum zu erkennen war, während der geschabte Traubenzucker sich langsamer löste als der Rohrzucker, ziemlich bedeutende Mengen Dextrin enthielt und daher unter keinen Umständen eine so tadellose Mischung erzielen ließ.

Auf Grund dieser Entdeckung wurde im Jahre 1881 die »Chicago Sugar Refining Company« mit einem Anlagecapital von über einer Million Dollars ins Leben gerufen, um einerseits krystallisirten Traubenzucker im allergrößten Maßstabe herzustellen, anderseits die gewinnbringende Mischung mit Rohrzucker selbst zu besorgen.

Das Unternehmen hat sich allerdings nicht in dem Sinne realisirt, wie es geplant war. Wohl gelang die Herstellung des reinen, krystallisirten Traubenzuckers vollständig, doch war er nicht geeignet, in Mischungen mit weichen Rohrzuckern an Stelle des gewöhnlichen, geschabten Traubenzuckers zu treten.

Das Traubenzuckeranhydrid bindet nämlich leicht Wasser und geht in das Hydrat über. Reibt man das Anhydrid mit 10 Procent Wasser zusammen, so erstarrt es binnen

kurzer Zeit cementartig zu einer harten weißen Masse. Diese Erscheinung tritt auch ein, wenn das Anhydrid mit weichem Rohrzucker gemischt wird. Die Mischung verlor beim Lager in den Fässern nach einiger Zeit vollständig den Charakter des weichen Zuckers und backte zu festen Krusten zusammen.

Dagegen hat sich das Traubenzuckeranhydrid einen anderen, wenn auch minder ausgebreiteten Markt erobert. Es wird seines niederen Preises wegen überall an Stelle von Rohrzucker angewendet, wo der Zucker vergohren werden soll. Die größten Consumenten sind die Weinfabrikanten, welche in den mittleren Staaten, namentlich vom Ohio bis Missouri, die sogenannten »nativen« einheimischen Weine herstellen. Auch in der Bierbrauerei wird das Anhydrid, wenn auch in geringerer Menge, zur Herstellung weiniger, alkoholreicher Exportbiere verwendet.

Ueber die Darstellung von »Anhydrons Grape Sugar« (Traubenzuckeranhydrid) macht Krieger folgende Mittheilungen. Die Stärke wird in dünner Lösung convertirt, um einen hohen Reinheitscoefficienten der Füllmasse zu erhalten. Die Stärkemilch enthält 16·5 Procent Stärke; auf je 100 Pfund trockene Stärke werden 1·5 Procent Schwefelsäure von 66 Grad Bé. genommen und eine halbe Stunde bei 3 Atmosphären Druck erhitzt. Die Verarbeitung, Behandlung mit Knochenkohle u. s. f. geschieht in bekannter Weise, die Füllmasse wird auf $41^3/_8$ Grad Bé. bei 80 Grad C. eingedampft, in den Kühler gelassen mit 1 Procent »Saat« gut und gleichmäßig gemischt und in die Krystallisirformen ausgefüllt.

Die »Saat« ist zur Gewinnung gut ausschleuderbarer Krystalle mit großer Sorgfalt auszuwählen. Sie darf nur aus reinen Anhydridkrystallen bestehen; sie wird mit Hilfe des Mikroskopes eingehend controlirt und die Abwesenheit von Hydratkrystallen festgestellt. Die Unterscheidung gelingt leicht an dem verschiedenen Habitus der Krystalle.

Die Saat kann das erste Mal durch Auskrystallisiren des Anhydrids aus Alkohol gewonnen werden, später werden aus dem Producte besonders schöne, reine Stücke ausgewählt,

zerkleinert und, vor Feuchtigkeit sorgfältig geschützt, aufbewahrt.

Die Krystallisationsgefäße haben die Form eines Trapezoids. Das obere Viereck ist 12 und 8 Zoll lang, die 8 Zoll verjüngen sich nach unten auf 6 Zoll, um das Herausschlagen der krystallisirten Masse zu erleichtern. Die Höhe der einzelnen Formen ist ungefähr 6 Zoll.

Je acht dieser gußeisernen Formen stehen übereinander, dazwischen sind durchbrochene Platten eingeschaltet, die durch Kautschukeinlagen abgedichtet sind. Je sechs solcher Colonnen sind auf kleinen Waggons aufgebaut und durch Anker derart befestigt, daß sie leicht abgebrochen werden können. Die Formen, Waggons und alle zugehörenden Theile werden vor der Füllung mit heißem Wasser gereinigt und im Trockenraume sorgfältig getrocknet.

Die Waggons fassen demnach $6 \times 8 = 48$ Formen oder Sectionen; sie werden beim Ausfüllen schnell unter den Kühler geschoben; mit einem Ruck am Hahngriffe füllen sich die sechs Colonnen von unten bis oben durch sechs correspondirende Ausläufe und rollen mit Füllmasse gefüllt in die Krystallisationsräume, die auf einer Temperatur von 40 Grad C. gehalten werden. Gewöhnlich nach drei Tagen ist die Krystallisation soweit fortgeschritten, daß mit dem Ausschleudern begonnen werden kann. Das Fortschreiten der Krystallisation muß gut überwacht werden.

Bei zu geringer Krystallisation ist die Ausbeute an Anhydrid mangelhaft, bei zu weit fortgeschrittener Krystallisation können die Verunreinigungen nicht mehr durch Ausschleudern entfernt werden, da der Inhalt der Formen dann eine geschlossene, compacte Masse bildet. Die gleich unliebsame Erscheinung stellt sich auch ein, wenn nicht das Anhydrid, sondern das Hydrat auskrystallisirt, bei sorgsamem Betriebe ist dies jedoch niemals der Fall. Nachlässigkeit bei der Reinigung der Krystallisirgefäße, die vor der Verwendung vollständig frei von Zucker sein müssen, sowie Verunreinigungen der Saat mit Hydratkrystallen, verursachen die

Bildung des Hydrates und dadurch das vollständige Mißlingen gut schleuderbarer Krystallisationen.

Ist der Krystallisationsproceß richtig verlaufen, so wird der Zucker in Centrifugen ausgeschleudert. Die Verankerung der Formen auf den Waggons wird abgeschraubt, die einzelnen Formen werden abgebrochen, und je acht davon in eine Centrifuge eingesenkt, ausgeschleudert und mit reiner, concentrirter Zuckerlösung gedeckt. War die Krystallisation gut verlaufen, so ist der Zucker in einer halben bis ganzen Stunde vom Sirup und den Verunreinigungen getrennt.

Der Zucker wird aus den Formen herausgeschlagen, einzelne Partien, welche vielleicht zu festen Massen erstarrt sind, werden ausgeschaltet, und das Uebrige wird zwischen Walzen zerquetscht, in Fässern verpackt, und in den Handel gebracht. Soll der Zucker den höchsten Anforderungen an Reinheit genügen, so wird er nochmals umkrystallisirt, worauf er dann vollständig rein und weiß erscheint.

Das auf diese Weise gewonnene Traubenzuckeranhydrid bildet leichte, weiße krystallinische Massen mit reinem, süßen Geschmack, die Süßkraft erreicht jedoch nur $^3/_5$ jener des Rohrzuckers. Dextrin und andere Verunreinigungen sind nur in Spuren vorhanden, der Wassergehalt beträgt bis zu 1 Procent.

Wie Krieger weiter mittheilt, hat auch die Verwerthung des abfallenden Schleudersirupes eine interessante und lehrreiche Geschichte, sie hängt mit der Fabrikation des »Climax-Zuckers« innig zusammen.

Der in der Centrifuge abgeschleuderte Sirup enthält alle in der Füllmasse enthaltenen Verunreinigungen, und ist namentlich reich an den zwischen der Stärke und dem Traubenzucker stehenden Zwischenproducten: Dextrinen und Isomaltose. Anfangs wurde dieser Sirup verdünnt, nochmals mit Säure behandelt, über Knochenkohle filtrirt, eingedampft, und eine weitere Partie wasserfreier Traubenzucker daraus durch Krystallisation gewonnen. Man gelangte jedoch bald zur Einsicht, daß man besser neue Stärke in Arbeit nimmt, weil die Fabrikationskosten die

gleichen, das Rohmateriale verhältnißmäßig billig und die Ausbeuten größer sind. Man that daher besser, den Schleudersirup billig zu verkaufen.

Wird der ausgeschleuderte Sirup ohne weitere Behandlung sich selbst überlassen oder in Pfannen ausgegossen, so erstarrt er bald zu einem harten, schmutzigbraunen Zucker, dessen Bruchflächen jedoch nicht matt wie die des gewöhnlichen Stärkezuckers sind, sondern eine eigenthümliche krystallinische Beschaffenheit besitzen.

Dieser Zucker wird als »Climax-Sugar« in den Handel gebracht. Er ist härter als der gewöhnliche Traubenzucker, zeigt das beschriebene krystallinische Aussehen, enthält nur 12—13 Procent Wasser und in 100 Theilen Trockensubstanz 90 Theile Dextrose.

Lange suchte man vergebens nach einem Absatzgebiete, und der Preis sank auf $^3/_4$ bis $^1/_2$ Cents pro Pfund. Endlich gelang es, ihn in England abzusetzen, wo man ihn als Zusatz bei der Bereitung des Porter und Ale verwendete. Der Verbrauch stieg bald so hoch, daß bei sehr guten Preisen der erstarrte Schleudersirup nicht mehr genügte, die Nachfrage zu decken. Man ging daher daran, den Climax-Zucker direct aus Stärke herzustellen, indem man die verzuckerte Stärke, ohne sie über Knochenkohle gehen zu lassen, bis auf $41^3/_8$ Grad Bé. eindampft, mit 1 Procent Anhydridsaat mischt, in Pfannen ausfüllt und die erstarrten, ausgeschlagenen Kuchen mit einer besonderen Maschine in »Chips« verwandelt. Die erwünschte dunkle Farbe wird, wenn nöthig, durch Zugabe von Zuckercouleur erzeugt. Man erzeugte auch weißen Climaxzucker aus Saft, der mit Knochenkohle gereinigt wurde; er dient speciell zur Bereitung des »Pale Ale«.

Für den Climaxzucker ist die krystallinische Beschaffenheit der frischen Bruchflächen und die »Chipsform« charakteristisch. Die erstgenannte Erscheinung wird durch die Bildung der Anhydridkrystalle bewirkt, die man durch Aussaat von Anhydrid vor dem Ausfüllen anregt. Die »Chips« sind Stücke etwa in der Größe der Austerschalen. Sie dürfen jedoch nicht flach, sondern müssen etwas muschelförmig aus-

gehölt sein, denn dann können sich die Stücke nicht flach aufeinander legen, Wasser oder Bier kann in den Zwischenräumen circuliren, wodurch die Auflösung wesentlich beschleunigt wird.

Die Maschine zur Herstellung der Chips besteht aus einer Welle, auf der meißelförmige Messer von der Größe eines Fingers sitzen, die Schneiden an den Messerenden sind halbrund. Der Kuchen wird von der Maschine ruckweise vorwärtsgeschoben und die Messer meißeln den Zucker in Form der gewünschten, etwas ausgehöhlten Stücke ab. Die nicht zerkleinerten Enden der Kuchen und die zu großen Stücke werden beim nächsten Ausfüllen in die Pfannen gedrückt und erstarren mit der Füllmasse zu neuen Kuchen, die von der Maschine besser verarbeitet werden, als kleine Stücke.

Die Darstellung des schon erwähnten hochconvertirten und geschabten Traubenzuckers (High converted and shaved grape sugar) geschieht nach Krieger in folgender Weise:

Zu Stärkemilch von 11 Grad Bé. werden $2^3/_4$ Procent Schwefelsäure ($2^3/_4$ Pfund auf je 100 Pfund trockener Stärke) gegeben und in einem kupfernen Converter unter einem Druck von $2^3/_4$ Atmosphären 10 Minuten länger erhitzt, als die Probe mit 95procentigem Alkohol das Verschwinden des Dextrines anzeigt. Dann wird mit Kalk neutralisirt, filtrirt, mit Knochenkohle behandelt und auf 43 Grad Bé. bei 40 Grad R., also Pfannenhitze gemessen, eingedickt. Vor dem Ausfüllen in Pfannen wird der Zucker mit 1 Procent »Saat« versetzt und gut gerührt.

Die »Saat« ist in diesem Falle guter, reiner, harter, fein geschabter Zucker von einer früheren Partie, und das Eintragen der Saat hat den Zweck, den Zucker schnell zur Krystallisation anzuregen, damit er recht hart und fest wird, was innerhalb dreier Tage der Fall sein muß.

Dieser Zucker wird von den »Candymakers« gebraucht, meist wird er aber zu »Shaved grape sugar« verarbeitet. Zu diesem Zwecke werden die Zuckerblöcke, sobald sie vollständig hart geworden sind, aus den Pfannen geschlagen

und in die Schabemaschine gebracht. Hier nimmt ein stehender Cylinder den Zucker auf. Auf dem Boden des Cylinders rotirt eine Scheibe, die mit stellbaren Messern versehen ist, diese Messer schaben von den Zuckerblöcken papierdünne Stücke ab, die von selbst in Fragmente von Grießkorngröße zerfallen.

Manche Fabriken bringen den geschabten Zucker noch in Trockenräume, um ihn vollends zu trocknen. Dies verursacht nicht nur weitere Kosten, sondern es wird auch das Aussehen des Zuckers nachtheilig beeinflußt, da er matt wird.

Wurde von sehr reiner Stärke ausgegangen, die Verzuckerung soweit als möglich durchgeführt, gute Knochenkohle verwendet, der Zucker hinreichend concentrirt, nach Zusatz der Saat bis zum eben beginnenden Trübwerden gerührt und auch sonst sorgfältig gearbeitet, so ist das nachherige Trocknen des Zuckers nicht nur überflüssig, sondern mit Bezug auf die Herstellungskosten und das Aussehen des Zuckers sogar nachtheilig. Nur muß man sich hüten, nach dem Eintragen der Saat zu lange zu rühren, da sonst der Zucker im Kühler erstarrt und das Ausfüllen in Pfannen unmöglich wird.

Wie aus den Mittheilungen Krieger's hervorgeht, ist es nach dem Behr'schen Verfahren möglich, einen Stärkezucker zu gewinnen, der sich mit Bezug auf seine Reinheit den besten Raffinaden der Rübenzuckerindustrie ebenbürtig zur Seite stellt. Das Behr'sche Traubenzuckeranhydrid enthält nur sehr geringe Mengen Dextrin und bis zu einem Procent Wasser, die Rohrzuckerraffinaden bestehen ebenfalls nicht aus vollständig, im chemischen Sinne, reinem Zucker. Die allgemeine Verwendung des Stärkezuckers zu verschiedenen Zwecken scheiterte bisher hauptsächlich daran, daß keine genügend scharfe Definition für »reinen« Zucker vorhanden ist, während nur »reiner« Zucker für Weinveredelung benützt werden darf. Daß die gewöhnlichen Stärkezuckerarten mit 20 und mehr Procent Dextrin nicht als »rein« bezeichnet werden können, ist einleuchtend, wohl aber kann, unserer Meinung nach, das Traubenzuckeranhydrid

auf diese Benennung Anspruch erheben. Die Producte, die bei der Vergährung von reinem Traubenzucker und von reinem Rohrzucker entstehen, sind vollständig gleich, in beiden Fällen wird der Zucker in Alkohol und Kohlensäure gespalten, außerdem entstehen noch Glycerin, Bernsteinsäure und andere Stoffe als normale Nebenproducte der alkoholischen Gährung. Der reine Traubenzucker ist daher dem reinen Rohrzucker vollkommen ebenbürtig, und es wäre nur im Interesse der Landwirthschaft gelegen, wenn dem Stärkezucker ein gewisses Absatzgebiet eröffnet würde, auf dem seine Verwendung keiner Beschränkung unterliegt, gewissermaßen als Gegengewicht gegen die Bevorzugung und Begünstigung, deren sich die Rübenzuckerindustrie in fast allen civilisirten Ländern des Festlandes erfreut. Selbstverständlich wäre jedoch unter allen Umständen an der Forderung festzuhalten, daß nur wirklich reiner Stärkezucker, also Dextrose mit jenem Reinheitsgrade, als sie nach dem gegenwärtigen Stande der Fabrikation erzeugt werden kann, das sind mindestens 99·0 Theile Dextrose in 100 Theilen trockenen Zucker, verwendet wird.

Wir wollen nun noch ein Verfahren besprechen, das ebenfalls die Herstellung eines sehr reinen Stärkezuckers, und zwar des Dextrosehydrates, gestattet. Es ist dies das Verfahren von Cords und Virneisel, das im Jahre 1882 unter Nr. 21749 in Deutschland patentirt wurde.

Nach diesem Verfahren wird eine Stärkezuckerlösung von 30 Graden Saccharometer bei gewöhnlicher Temperatur krystallisiren gelassen. Die Lösung muß einen Reinheitsquotienten von 95 besitzen, d. h. sie darf in 100 Theilen Trockensubstanz nicht mehr als 5 Theile Nichtdextrose enthalten. Der Krystallbrei wird mit seinem halben bis ganzen Volumen farblosen Dünnsaftes von 20 Grad Saccharometer bei gewöhnlicher Temperatur in einer Maischmaschine, wie sie in der Rübenzucker-Fabrikation verwendet wird, rasch und innig durchgemaischt. Die nun dünnflüssige Stärkezuckermaische wird auf einen Nutschapparat gebracht, der Apparat in Gang gesetzt und der abgenutschte Zucker noch zwei- bis

dreimal mit farblosem Dünnsaft gedeckt. Dadurch wird die Melasse durch reinen Dünnsaft verdrängt, der nun weiße Krystallzucker wird endlich bei gewöhnlicher Temperatur unter Anwendung eines Luftstromes getrocknet.

Nach J. H. Roß in Buffallo (D. R. P. Nr. 29124) wird zur Herstellung von Traubenzuckerhydrat eine wässerige Lösung von Traubenzucker von 41—42 Grad Bé. aus der Vacuumpfanne in einem mit Rührwerk und Heiz-, beziehungsweise Kühlschlange versehenen Gefäße bis etwa 18 Grad abgekühlt. Während des Abkühlens setzt man der Lösung 1—1·5 Procent krystallisirten Traubenzucker oder eine starke Lösung von altem Traubenzucker zu, und zwar unter stetem Umrühren, damit sich der Zusatz gut mit der Lösung verbinde. Die Masse wird dann von Neuem unter stetem Umrühren auf ungefähr 65 Grad erhitzt, wobei der beinahe festgewordene Traubenzucker schmilzt und gleichzeitig ein beträchtlicher Theil des in demselben enthaltenen Wassers ausgetrieben wird. Die heiße Flüssigkeit wird dann in Pfannen abgezogen, in denen man sie abkühlen und krystallisiren läßt.

Diese Pfannen sind am besten mit einem durchlöcherten Boden versehen, dessen Oeffnungen verschlossen werden können. Der Verschluß geschieht entweder mit Hilfe von Holzpflöcken, oder aber besser durch einen zweiten durchlöcherten Boden, der sich nach Art der Registerschieber verschieben läßt, so daß entweder die Oeffnungen beider Böden zusammenfallen, oder die Oeffnungen des einen Bodens von den vollen Stellen des anderen verdeckt sind. Die Temperatur des Raumes, in welchem diese Pfannen stehen, wird auf 18—20 Grad gehalten. Nach drei oder vier Tagen ruhigen Stehens ist ein großer Theil des in den Pfannen enthaltenen Zuckers auskrystallisirt. Nun werden die Löcher im Boden der Pfanne geöffnet, so daß die zurückgebliebene Flüssigkeit von den Krystallen ablaufen kann. Diese Flüssigkeit besteht aus einer wässerigen Lösung von Dextrin, Traubenzucker und anderen flüssigen oder löslichen Stoffen. Um alle Flüssigkeit von den am Boden und den Seiten

angesetzten Krystallen zu entfernen, kehrt man die Pfannen um und beläßt sie in dieser Stellung, bis die Flüssigkeit vollständig abgeflossen ist. Die Flüssigkeit, welche nach der Krystallisation hinterbleibt, wird in Behälter gefüllt, concentrirt und zu verkäuflichem Traubenzucker verarbeitet. Sie enthält alle bitteren Bestandtheile der ursprünglichen Traubenzuckerlösung.

Es ist leicht einzusehen, daß es nach diesem Verfahren nicht möglich sein kann, thatsächlich die Krystalle von der Melasse vollständig zu trennen, ganz abgesehen, daß auch die Krystallisation nicht so rein und vollständig sein wird, wie nach dem Soxhlet'schen, beziehungsweise Behr'schen Verfahren.

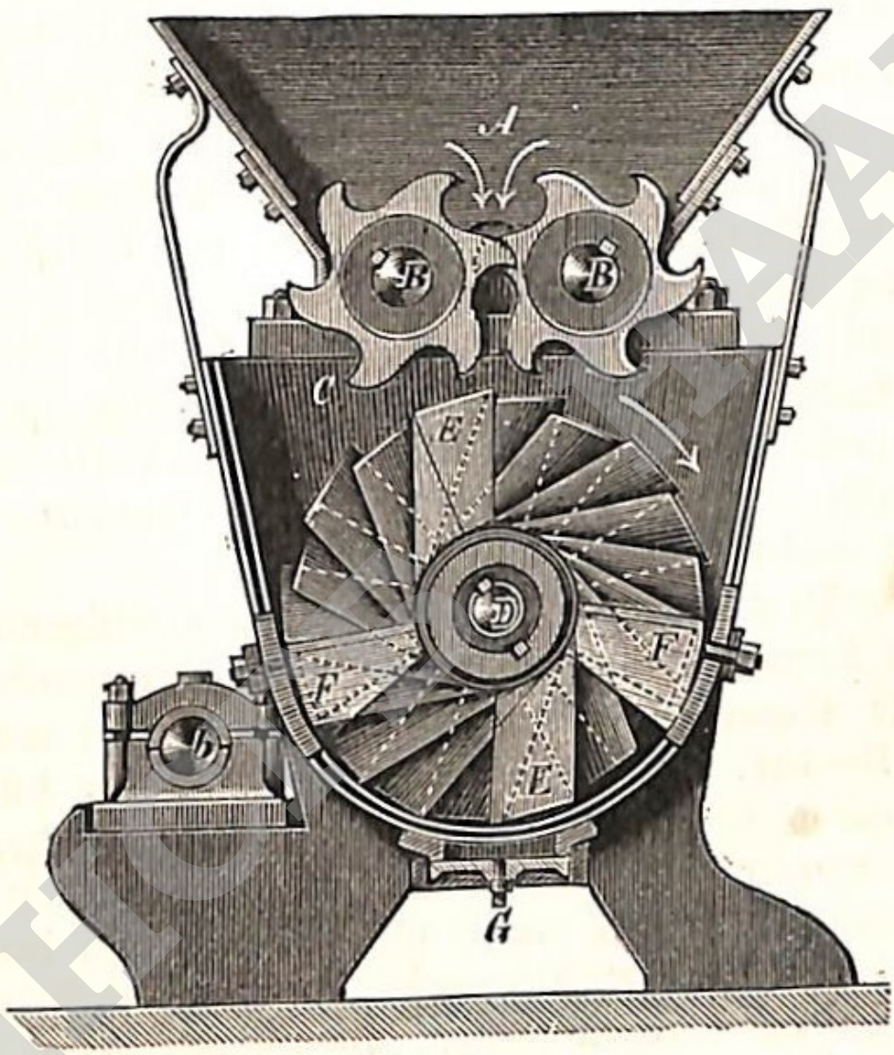
Wir haben nun noch jene in der Rübenzuckerindustrie schon seit langer Zeit in Verwendung stehenden Apparate zu besprechen, mit deren Hilfe die weitere Reinigung des Krystallbreies vorgenommen werden kann.

Eine Maischmaschine, wie sie bei Ausführung des Cord-Virneisel'schen Verfahrens angewendet wird, ist in Fig. 26 abgebildet. Sie besteht aus dem Füllrumpf A, aus dem die Zuckerklumpen in das aus den beiden Walzen B bestehende Brechwerk fallen. Auf der im Maischtroge C liegenden Welle D sind 19 Messerplatten EE in spiralförmiger Stellung aufgezogen. An der Wandung des Troges sind überdies noch Messerplatten FF befestigt, zwischen denen die an der Welle befestigten hindurchgehen. Der durch den Rumpf eingegossene Einmaischsirup wird auf diese Weise gründlich mit der zerkleinerten Krystallmasse gemischt, die Entleerung erfolgt durch den Schieber G, der Antrieb von der Welle b aus.

Auch zum Abnutschen der eingemaischten Krystallmasse kann man sich der gleichen Vorrichtung bedienen, die in der Rübenzucker-Fabrikation zur Trennung der Zuckerkrystalle von der Melasse verwendet wird. Eine solche Nutschbatterie besteht aus einem Systeme von Röhren, auf denen in regelmäßigen Entfernungen kleine Trichter aufgesetzt sind. Diese Trichter sind mit kleinen Kautschukhütchen ausge-

kleidet. Das ganze Röhrensystem mündet schließlich luftdicht in den Sirupsammler, einem eisernen Behälter, der mit der Luftpumpe in Verbindung steht. Die Formen werden mit der Spitze in die Trichter eingesetzt, durch ihr Gewicht pressen sie sich fest auf die Kautschukzwischenlagen und schließen dadurch luftdicht ab. In die Formen, welche die

Fig. 26.



Maischmaschine von Fesca.

bekannte Zuckerhutform besitzen, wird der Krystallbrei eingefüllt, dann wird die Luftpumpe in Thätigkeit gesetzt und das gesammte Rohrsystem evacuirt. Der äußere Luftdruck lastet nun einseitig auf der Krystallmasse, die Luft ist bestrebt, in das Vacuum einzudringen, und schiebt den flüssigen Sirup vor sich her, der sich im Sirupsammler ansammelt. Die konische Form der Formen begünstigt die

Trennung des Sirups von den Krystallen, die überdies auch noch durch die Schwerkraft befördert wird. Um schließlich die Krystalle blank zu spülen, wird noch farbloser Dünnsaft aufgegossen, der die Krystallmasse passirt und den Sirup vollständig verdrängt, so daß endlich nur reine Krystalle, benetzt mit einer geringen Menge verdünnter, reiner Zuckerlösung hinterbleiben. Wird nun das Absaugen genügend lange Zeit fortgesetzt, so daß ein Luftstrom die Brote passirt, so wird das Wasser aus der Zuckerlösung verdampfen und diese nach und nach erstarren, wodurch die Hohlräume zwischen den einzelnen Dextrosekrystallen ebenfalls mit Zucker ausgefüllt werden. Dieser Vorgang könnte entschieden durch Anwendung eines mäßig erwärmten Luftstromes befördert werden.

Wohl die wichtigste und zweckmäßigste Vorrichtung zur Trennung der Krystalle von der Melasse ist die Centrifuge, und zwar deshalb, weil mit ihrer Hilfe dieser Vorgang nicht nur am vollständigsten, sondern auch am raschesten ausgeführt werden kann.

Dem Principe nach bestehen alle Centrifugen aus einer gelochten Trommel, welche innerhalb eines eisernen Mantels in rasche Umdrehung um ihre Achse versetzt wird. Wird nun ein Körper, beispielsweise eine mit Melasse durchtränkte Krystallmasse in die rotirende Trommel gebracht, so wird jedes Theilchen vermöge der Centrifugalkraft von dem Bestreben erfaßt, sich so weit als möglich von dem Mittelpunkte der Trommel zu entfernen. Die flüssigen Theile können diesem Streben folgen, sie werden gegen die Wandung der Trommel gedrängt und fließen durch die Löcher ab, während die Zuckerkrystalle diese nicht passiren und zurückgehalten werden. Der Sirup sammelt sich innerhalb des Mantels an und wird durch ein Rohr continuirlich abgeleitet. Es ist einleuchtend, daß diese Trennung umso vollständiger erfolgen wird, je besser die Masse krystallisirt ist und je dünnflüssiger der Sirup ist.

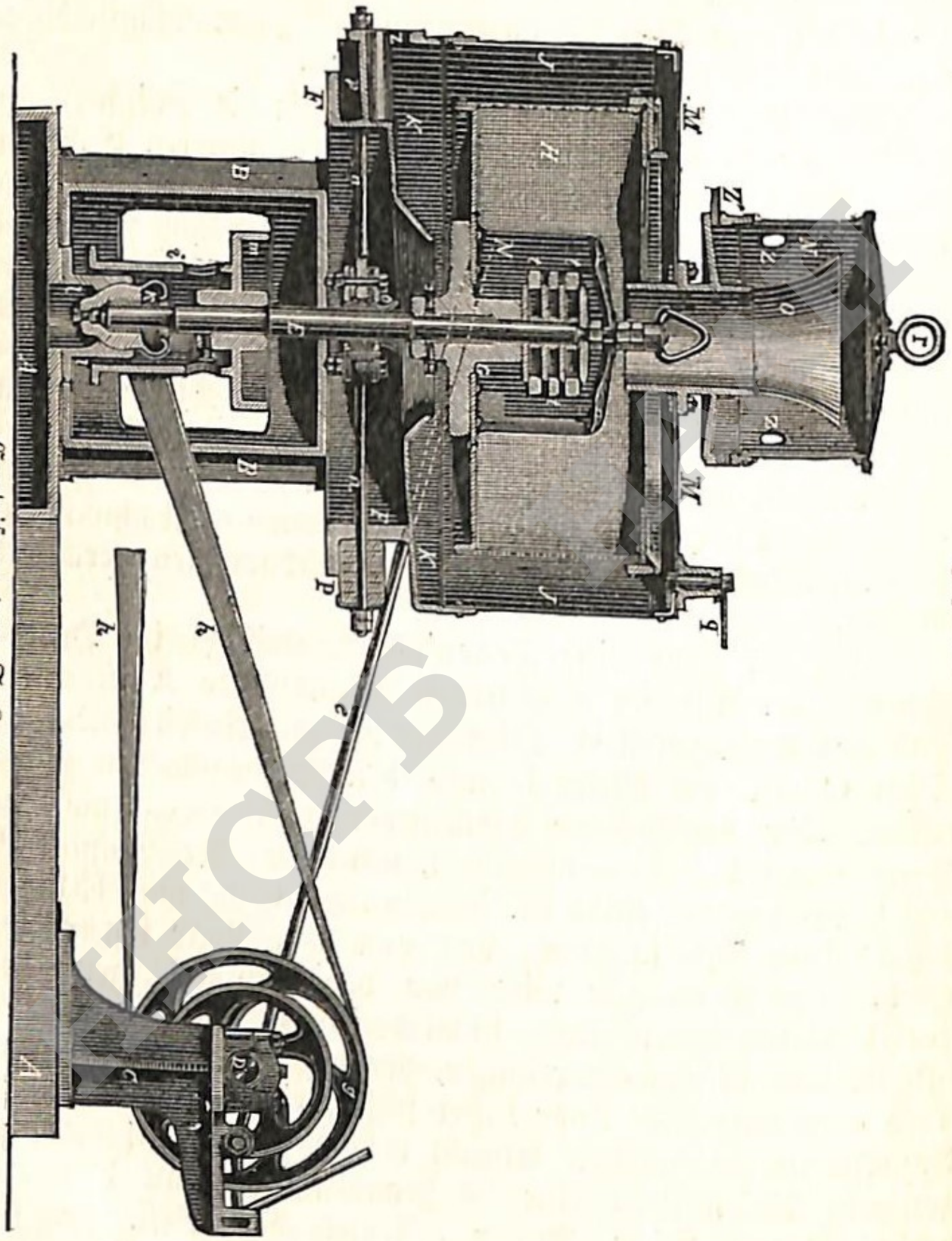
Der Construction nach unterscheidet man zwei Centrifugensysteme, das deutsche und das englische, der Unterschied

beider Systeme ist hauptsächlich in der Anordnung der Achsenlager zu sehen. Das deutsche System wird wohl am besten als das System Fesca bezeichnet, da sich der genannte Constructeur die größten Verdienste um die zweckmäßigste Ausgestaltung der Centrifugen erworben hat.

Bei dem Fesca'schen Systeme läuft die Spindel, an der die Trommel befestigt ist, mit ihrem unteren Ende in einem Kugelspurlager, das obere Ende wird durch ein von Kautschukpuffern gehaltenes Halslager in seiner Lage fixirt. Bei dem englischen Systeme ist das Halslager fest mit dem eisernen Untergestelle verbunden. Die deutschen Centrifugen können daher um die verticale Lage pendeln und sich bei ungleichmäßiger Belastung auch schräge stellen, die Stöße werden von den Kautschukpuffern aufgefangen und unschädlich gemacht, es ist daher kein Fundament von besonderer Festigkeit nöthig. Die englischen Centrifugen können nicht schwanken, sie müssen daher auf gut gemauerten Fundamenten verankert werden.

Fig. 27 stellt eine Fesca'sche Centrifuge im Durchschnitte dar. Auf der gußeisernen Grundplatte A ist einerseits das Untergestell B, anderseits der zum Antrieb dienende Theil C mit der Welle D und den Riemenscheiben g befestigt. Der verschränkte Treibriemen h überträgt die Bewegung auf die Riemenscheibe i, welche an der Spindel E der Centrifuge befestigt ist. Das untere Ende von E dreht sich in dem Spurlager K, das von dem Bocke l getragen wird. Das Halslager wird von dem Ringe F getragen. Durch diesen gehen sechs schmiedeeiserne Stangen n, die sich in dem Ringe o vereinigen, der das Halslager umfaßt. Das entgegengesetzte Ende führt frei durch F hindurch, über dasselbe ist eine größere Anzahl weicher Kautschukplatten p gezogen, die mittelst einer Schraubenmutter an F angepreßt werden. Diese Puffer gestatten der Welle gewisse Schwankungen auszuführen. Auf dem Eisenstücke G ist der Boden der Trommel befestigt. Die Trommel selbst ist aus starkem, gelochtem Blech verfertigt und innen mit einem engmaschigen Drahtnetze ausgelegt; der obere Rand der

Trommel springt nach einwärts etwas vor. Der Mantel J, dessen Boden nach einer Seite schwach geneigt ist, fängt den



Centrifuge von Becca.

Fig. 27.

abgeschleuderten Sirup auf und leitet ihn nach dem Abflußrohre Z. Der Mantel wird oben durch den Deckmantel M verschlossen, der durch den Schieber q in seiner

Lage festgehalten wird. Der Ring r dient zum Einhängen eines Flaschenzuges, mittelst dem der Deckel nebst den daran befindlichen, zum Decken gehörenden Vorrichtungen in die Höhe gehoben werden kann.

Innerhalb des Konus N befindet sich der Fesca'sche Gleichgewichtsregulator. Er besteht aus vier an der Spindel befestigten Scheiben, zwischen denen, frei gleitend, drei genau abgedrehte Metallringe t eingelegt sind. Ist die Trommel durch die eingeworfene Zuckermasse allseits gleichmäßig belastet, so lagern sich die Ringe bei der Rotation der Trommel genau concentrisch; ist dagegen die Belastung einseitig, so neigt sich die Trommel in der Richtung der Ueberlastung, die Ringe werden durch die Centrifugalkraft in die entgegengesetzte Richtung getrieben und stellen dadurch die normale Lage der Trommel wieder her.

Um die Trommel zum Stillstande zu bringen, dient die an der Spindel E befestigte Bremsscheibe m. An sie können mittelst eines Hebels Holzklötze mit großer Kraft angepreßt werden, durch die Reibung wird die Umdrehungsgeschwindigkeit rasch verringert und endlich bleibt die Trommel stehen.

Die Entleerung dieser Art von Centrifugen geschieht durch Ausschaufeln derselben. Man benützt jedoch jetzt sehr häufig Constructionen, bei denen der Boden der Laufrommel durch einen kreisförmigen Schieber gebildet wird, der nach Beendigung des Schleuderers geöffnet wird, worauf die Zuckermasse herausfällt. Diese Centrifugen mit unterer Entleerung gestatten eine viel raschere Aufeinanderfolge der einzelnen Schleuderungen, sonst ist ihre Construction die gleiche, wie wir sie eben kennen lernten.

Nicht genügend solid gebaute oder unrichtig behandelte Centrifugen haben schon oft zu schweren Unglücksfällen Anlaß gegeben, es sei deshalb gestattet, die beim Schleudern zu beachtenden Vorsichtsmaßregeln kurz zu besprechen. Die Zuckermasse muß innerhalb der Trommel nach Möglichkeit gleichmäßig vertheilt werden, außerdem darf die Centrifuge

niemals über jenes Maß, für das ihre Construction berechnet ist, belastet werden.

Da sich mit der Umdrehungsgeschwindigkeit die Schwungkraft und mit ihr die Gefahr des Zerreißens erhöht, darf die Umdrehungszahl niemals 1000, höchstens 1100 Touren pro Minute übersteigen. Auch darf die in voller Bewegung befindliche Trommel nie plötzlich, sondern immer nur nach und nach zum Stillstande gebracht werden.

Wir haben nun noch den Vorgang zu besprechen, der zur Trennung der Zuckerkrystalle von der Melasse in der Centrifuge eingeschlagen wird. Im Principe ist er der gleiche, wie beim Decken auf der Nutsche, auch hier wird die zwischen den Krystallen vorhandene Lösung des Nichtzuckers durch reinere Zuckerlösungen verdrängt, an ihrer Stelle kann jedoch auch Wasser oder Dampf angewendet werden, auch kann man durch Anwendung eines Stromes warmer Luft die Melasse soweit verflüssigen, daß sie vollständig oder doch nahezu vollständig abgeschleudert wird.

Der Vorgang der Entfernung der Melasse vollzieht sich im Gegensatze zum Decken mit Luftleere in der Centrifuge weit rascher, so daß man in der Lage ist, in ungleich kürzerer Zeit ein consumfähiges Product herzustellen.

Wird das Decken mit Wasser vorgenommen, indem man es in Form eines feinen Regens in die Trommel der im Gange befindlichen Centrifuge einspritzt, so durchdringt es die Zuckermasse, verdrängt und verdünnt den Sirup zwischen denselben und spült die Krystalle ab. Es ist jedoch nicht zu umgehen, daß das Wasser auch schon krystallisirten Zucker auflöst und somit die Ausbeute verringert. Weit zweckmäßiger ist es daher, zum Decken eine Zuckerlösung zu benützen, die nur wenig Zucker auflösen kann. Man geht in der Weise zu Werke, daß man zunächst eine minder reine Zuckerlösung anwendet und dieser immer reinere Zuckerlösungen folgen läßt, bis man endlich zum Schlusse noch eine Lösung von solcher Reinheit, wie sie das darzustellende Product besitzen soll, benützt.

Das Abschleudern der Melasse wird natürlich bedeutend vollständiger und rascher erfolgen, wenn man sie in einen dünnflüssigeren Zustand überführt. Dies geschieht am besten durch mäßiges Erwärmen, in der Weise, daß man Dampf in die Centrifuge einströmen läßt. Hier wird der Dampf von der Centrifugalkraft erfaßt und in die Zuckermasse getrieben, in der er sich condensirt. Die Wassertröpfchen bewirken das Verdrängen und Auswaschen des Sirups, gegenüber der Wasserdecke besitzt dieses Verfahren den Vortheil, daß local stets nur geringe Wassermengen zur Wirkung kommen, die nur wenig Zucker aufzulösen vermögen, auch wird das Decken durch die höhere Temperatur günstig beeinflußt.

Eine Abart der Dampfdecke ist die »Dampfnebeldecke«, die darin besteht, daß der Dampf mit Luft gemischt in die Trommel eingeblasen wird. Die Wassertröpfchen dringen in die Krystallmasse ein und verflüssigen den Sirup soweit, daß er von dem Luftstrome mitgerissen wird. Die auf Seite 192 befindliche Abbildung einer Centrifuge zeigt auch die Einrichtung zur Erzeugung der Dampfnebeldecke. Sie besteht aus der auf dem Deckel angebrachten Lufthaube N, in der das sich nach oben erweiternde Rohr O steckt. Ist die Trommel im Umlaufe begriffen, so wird durch die in der Lufthaube angebrachten Oeffnungen z, die nach Bedarf erweitert oder verengt werden können, ein starker Luftstrom eingesaugt. Dieser Luftstrom mischt sich mit dem durch ein in der Zeichnung nicht ersichtliches Rohr unter ganz geringer Spannung eintretendem Dampfe und strömt durch O in das Innere der Trommel. Das vom Dampfe mitgerissene Wasser wird in der Lufthaube zurückgehalten und fließt durch z ab.

Endlich müssen wir noch eines Verfahrens gedenken, das ebenfalls die Trennung der Krystalle von der Melasse in der Centrifuge bezweckt und Dr. S. Hamburger unter Nr. 82575 vom 31. März 1894 ab im Deutschen Reiche patentirt wurde. Das Verfahren besteht darin, daß der Inhalt der Krystallisationsgefäße rasch in die Centrifuge ge-

bracht wird, die man sofort anlaufen läßt. Die Krystallmasse besitzt dann noch annähernd die Temperatur der Krystallisationsräume, also etwa 30 Grad C. Gleichzeitig wird in die Centrifuge ein erwärmter Luftstrom geleitet, so daß die Temperatur der auszuschleudernden Krystallmasse nicht erheblich unter 30 Grad sinkt. Der Erfolg der Arbeitsweise ist sofort ersichtlich, indem die Mutterlauge sich in reichlicher Menge vom Krystallkuchen trennt, wodurch dieser in Folge der Abscheidung von Dextrin, Gummiarten, Farbstoffen 2c. nicht nur an Reinheit gewinnt, sondern auch bedeutend entfärbt wird. Im Allgemeinen genügt unter dem Einflusse der erwärmten Luft ein Schleudern von ungefähr viertelstündiger Dauer. Der Patentanspruch lautet: Verfahren zur Raffination von Stärkezucker, darin bestehend, daß man beim Centrifugiren des Krystallkuchens von rohem Stärkezucker erwärmte Luft einleitet, um die Mutterlauge flüssig zu erhalten und dadurch leichter zu entfernen.

Es ist einleuchtend, daß durch diesen Vorgang eine ziemlich vollständige Trennung der Krystalle von der Melasse möglich sein muß, außerdem ist damit der Vortheil verbunden, daß die Krystalle mit keinem Lösungsmittel in Berührung kommen. Doch wird es unserer Meinung nach nicht möglich sein, thatsächlich alle Melasse zu entfernen, und man wird zum Schlusse des Schleuderns immer noch eine Flüssigkeit, am besten eine reine Dextroselösung, anwenden müssen.

Selbst bei der sorgfältigsten Arbeitsweise wird es wohl nie gelingen, ein thatsächlich reines und blendend weißes Product zu erzeugen. Dies ist in der Regel auch in der Rübenzuckerindustrie nicht der Fall, immer hinterbleibt ein durch ganz geringe Mengen von Verunreinigungen verursachter gelblicher Farbenton. Das consumirende Publicum verlangt jedoch einen weißen Zucker, und um solchen zu erzeugen, bedient man sich eines Kunstgriffes, der darin besteht, die Gelbfärbung durch eine schwache Blaufärbung zu verdecken. Auch zur Herstellung rein weißer Dextrose kann dieser Vorgang angewendet

werden, umsomehr, als damit keine Benachtheiligung des Consumenten verbunden ist, die Waare in ihrer Zusammensetzung nicht beeinflußt wird, und endlich der zugesetzte Farbstoff keine gesundheitsschädliche Wirkung ausübt. Wie Krieger in seiner citirten Broschüre mittheilt, wird dieser Vorgang in Amerika ganz allgemein angewendet. Man verwendet dort zum Bläuen des Zuckers und der Sirupe einen mehr violetten Farbstoff, da bei Anwendung eines reinen Blau leicht ein grünlicher Farbenton entsteht. Saare sagt, daß bei einem zarten, gelblichen Scheine eine Mischung von Anilinblau und Anilinviolett, bei gelberen Producten nur Violett benützt wird. In der Rübenzuckerindustrie wird zum Bläuen allgemein Ultramarin verwendet, und wir machen darauf aufmerksam, daß im Deutschen Reiche ausschließlich die Verwendung dieses Farbstoffes zu dem erwähnten Zwecke gestattet ist. Sinngemäß muß daher diese Bestimmung auch auf das Färben von Stärkezuckerfabrikaten Anwendung finden. Die Bestimmung dürfte jedoch noch aus jener Zeit stammen, in der man nicht alle Theerfarbstoffe vollständig arsenfrei herstellen konnte. Jetzt kennen wir eine große Anzahl solcher, vollkommen unschädlicher Farbstoffe, die daher auch zum Färben von Nahrungs- und Genußmitteln angewendet werden können.

Eine quantitative Ueberführung der Stärke in Dextrose ist, wie wir wissen, nicht durchführbar, es müssen daher nothwendiger Weise stets bei der Fabrikation unreine Zuckerlösungen, die Schleudersirupe oder Melassen abfallen. Sie sind Lösungen von Dextrose, Dextrinen und anderen Abbauproducten der Stärke in Wasser, außerdem sind sie stets durch Farbstoffe mehr oder weniger gefärbt. Immerhin repräsentiren sie einen nicht zu vernachlässigenden Werth, und es muß die Frage aufgeworfen werden, in welcher Weise diese Abläufe am besten verwerthet werden können.

Der naheliegendste Vorgang ist der, sie abermals zu verkochen und dann krystallisiren zu lassen, eventuell könnte man sie nochmals im Converter mit Säure behandeln, um wenigstens einen Theil der die Krystallisation hemmenden

Dextrine zu verzuckern. Man erhält dann einen minder reinen Stärkezucker, ein sogenanntes »zweites Product«, daß jedoch niemals die gleiche Beschaffenheit besitzen kann, wie die auf den ersten Wurf fallende Raffinade.

Wir dürfen eben nicht vergessen, daß einerseits in diesen Abläufen alle verunreinigenden Bestandtheile, besonders die gefärbten Zersetzungsproducte des Stärkezuckers angehäuft sind, und daß anderseits diese Lösung durch das abermalige Verkochen, eventuell Convertiren auch nicht an Reinheit gewinnt. Hat man für das zweite Product ein geeignetes Absatzgebiet, dann mag der erwähnte Vorgang am Platze sein, sonst wird es sich wohl am besten empfehlen, die Abläufe durch Mischen mit stark dextrinhaltiger Zuckerlösung so zu verändern, daß sie nicht mehr krystallisiren, und sie als, natürlich ebenfalls gefärbten und unreinen, Sirup zu verkaufen.

Gerade für den erstarrten Sirup, für das Product, das wir als Climaxzucker kennen lernten, dürfte sich vielleicht in der neuesten Zeit, wenn es billig genug abgegeben werden kann, ein neues Absatzgebiet eröffnen. Man ist in den Kreisen der Rübenzuckerfabrikanten heute bestrebt, den Nachproducten dieser Industrie dadurch einen Markt zu eröffnen, daß man sie an Landwirthe zu Fütterungszwecken verkauft, selbstverständlich unter der Voraussetzung, daß sie steuerfrei abgegeben werden können. Seit Jahren wird auch die Rübenzuckermelasse verfüttert und, wie gleich bemerkt werden soll, mit vollem Erfolge, trotzdem bei Verfütterung dieses Abfallproductes stets eine gewisse Vorsicht am Platze ist, da es seines hohen Salzgehaltes wegen Erkrankungen, wenn in zu großen Mengen verabreicht, hervorrufen kann. Die Nachproducte der Rübenzuckerfabriken enthalten zwar auch diese Salze, doch in weit geringerer Menge, als die Melasse, außerdem sind sie weitaus zuckerreicher und wasserärmer als diese, so daß sie zu Fütterungszwecken auch besser geeignet wären.

Ein noch besseres Futtermittel müssen jedoch die Nachproducte der Stärkezuckerindustrie bilden, da sie nur ge-

ringe Mengen Asche enthalten, die der Hauptsache nach nur aus Gips bestehen kann, sie sind daher vollständig frei von den Kalisalzen, die die Verfütterung zu großer Melassemengen bedenklich machen. Wenn es somit möglich ist, diese Erzeugnisse zu einem entsprechenden Preise auf den Markt zu bringen, so würden sie gewiß gerne von den Landwirthen gekauft werden, denn die physiologische Wirkung des Traubenzuckers muß der des Rohrzuckers zum Mindesten gleich sein, und die Dextrine können sich zum Mindesten im Organismus des Thieres nicht anders verhalten, als die unveränderte Stärke.

Endlich können diese Nachproducte, beziehungsweise der erstarrte Ablaufsirup auch in der Spiritusindustrie Verwendung finden, denn die Dextrose ist glatt vergährbar, und Versuche, die Lippmann mit solchen Nachproducten ausgeführt hat, ergaben, daß auch ein Theil der Nichtzuckerstoffe vergohren werden kann.

Wir sehen also, daß sich auch für diese Stoffe eine größere Zahl möglicher Verwerthungsarten ergiebt, so daß die so überaus wünschenswerthe Darstellung wirklich reinen Stärkezuckers an der Unverthbarkeit der Abfälle wohl nicht scheitern kann.

Wenn wir das in diesem Abschnitte Gesagte nochmals überblicken, so sehen wir, daß die Gewinnung reinen Stärkezuckers von den folgenden Grundbedingungen abhängt:

1. Verarbeitung eines nach Möglichkeit reinen Ausgangsmateriales.

2. Durchführung der Verzuckerung unter Druck, Umwandlung der größtmöglichen Menge Stärke in Dextrose.

3. Sorgfältige Neutralisation und Filtration, sorgfältige Entfernung des Gipses, auch jenes, der erst mit fortschreitender Concentration des Saftes unlöslich wird.

4. Verdampfen und Verkochen bei niederer Temperatur, also im luftverdünnten Raume. Rasche Durchführung dieser Arbeit.

5. Behandlung der Säfte mit einer ausreichenden Menge guter Knochenkohle in besonderen Filtern.

6. Anregung der Kryſtalliſation durch Ausſaat reiner Kryſtalle von Dextroſehydrat, beziehungsweiſe -anhydrid, Erwärmung der Kryſtalliſationsräume auf 30—35 Grad C.

7. Sorgfältige Trennung der Kryſtalle von der Melaſſe. Eventuell Raffination durch nochmalige Kryſtalliſation.

8. Sachgemäße Ueberwachung jeder Operation, Verwendung zweckmäßiger Apparate.

Das Hauptgewicht iſt auf die Erzielung reiner Säfte zu legen, es wäre verfehlt, ſich zum Zwecke der Gewinnung eines Stärkezuckers von guter Beſchaffenheit auf die endliche Reinigung der kryſtalliſirten Maſſe zu verlaſſen. Die Erzielung reiner Säfte iſt ſogar verhältnißmäßig leichter, einfacher und billiger, als die Raffination, es liegt ſchon aus dieſem Grunde im eigenſten Intereſſe des Fabrikanten, die Verzuckerung ſo vollſtändig als möglich durchzuführen, ganz abgeſehen davon, daß davon auch die Ausbeute abhängt.

5. Die Darſtellung des Stärkezuckerſirups.

Die Dextrine, die als Umwandlungsproducte der Stärke bei dem Abbau derſelben mit Säuren auftreten, beſitzen die Eigenſchaft, die gleichzeitig entſtehende Dextroſe an der Kryſtalliſation zu verhindern. Wird daher die Verzuckerung der Stärke in ſolcher Weiſe geleitet, beziehungsweiſe nur ſoweit durchgeführt, daß der reſultirende Dickſaft eine genügende Menge dieſer Dextrine enthält, ſo kann er ſehr ſtark eingedampft werden, ohne daß nach dem Erkalten eine Abſcheidung von Dextroſekryſtallen eintritt. Ein ſolches Erzeugniß ſind die Stärkezuckerſirupe, deren Gewinnung wir nun beſprechen wollen. In Amerika, dem Hauptlande der Stärkezuckerinduſtrie, führen dieſe Producte den Namen »Glukoſe«.

Auch bei der Erzeugung des Kartoffelſirups und überhaupt der Stärkezuckerſirupe hat der Grundſatz zu gelten, daß nur von einem reinen Ausgangsmateriale ausgegangen werden darf. Die Verzuckerung iſt verhältnißmäßig leichter

durchzuführen, als wenn es sich um Gewinnung von festem Zucker handelt, da sie eben nicht vollständig sein darf. Man kann deshalb das Kochen ganz gut in offenen Gefäßen vornehmen, wenn auch nicht zu übersehen ist, daß sie in geschlossenen Convertern unter Druck weit rascher verläuft.

Als Kennzeichen für die genügende Verzuckerung dient gewöhnlich die rothe Jodreaction, d. h. der Proceß wird unterbrochen, sobald eine Probe mit Jodlösung sich nur mehr roth färbt. Dann sind neben Dextrose noch genügende Mengen von Dextrinen, besonders von Erythrodextrin vorhanden, die das Krystallisiren der Masse verhindern. Wenn auch der Punkt, bis zu dem die Verzuckerung getrieben werden darf, nicht ganz scharf umschrieben ist, da es für den Ausfall des Productes ziemlich einerlei ist, ob etwas mehr Zucker und etwas weniger Dextrin vorhanden ist, oder umgekehrt, wenn nur der Sirup nicht erstarrt und blank bleibt, so muß der Verlauf der Umwandlung der Stärke doch sorgfältig beobachtet sein. Denn durch eine mangelhafte Durchführung dieses Processes können sich Fehler ergeben, die den Ausfall des Productes vollständig verderben. Würde man beispielsweise zu lange kochen und die Verzuckerung zu weit treiben, so würde im schlimmsten Falle der Sirup nach dem Erkalten erstarren. Ueberwiegt der vorhandene Stärkezucker aber nur wenig die zulässige Menge, so wird unter Umständen ein solcher Sirup sehr lange blank bleiben, mit der Zeit tritt endlich doch eine Ausscheidung von krystallisirter Dextrose auf, besonders dann, wenn der Sirup stark bewegt wird, er verliert seine Klarheit, wird blind, und erstarrt endlich vollständig zu einem Krystallbrei. Für den Fabrikanten ist diese Erscheinung natürlich umso unangenehmer, wenn sie erst eintritt, wenn der Sirup schon in den Händen der Abnehmer ist.

Doch auch der entgegengesetzte Fehler kann begangen werden: die Stärke wird zu wenig verzuckert. Dann sind in dem Safte Abbauproducte vorhanden, die der löslichen Stärke am nächsten stehen, sie ertheilen dem Sirup einen bläulichen, dem Ansehen stark verdünnten Kleisters ähnlichen

Schimmer, der Saft bleibt »blind«, geht nur sehr schwer durch die Filter, und ist zur Herstellung eines tadellosen Stärkesirups ebenfalls ungeeignet. Das sicherste Erkennungszeichen ist das Verhalten eines solchen Saftes gegen Jodlösung, mit der er eine violette, und nicht die erwünschte rothe Färbung liefert. Wird der Fehler rechtzeitig erkannt, so kann er durch nochmalige Verzuckerung behoben werden. Zu stark verzuckerte Säfte sind mit solchen, die bedeutende Mengen Dextrin enthalten, zu vermischen.

Das Verzuckern, beziehungsweise das Kochen der Stärke, soll auch hier nur in verdünnten Lösungen vorgenommen werden, und zwar deshalb, da umso weniger Zucker zerstört wird, je verdünnter die Säure ist. Concentrirte Säure erzeugt gefärbte, übelriechende und -schmeckende Umwandlungsproducte.

Der Ausfall des Sirups wird durch die Art der Säure nicht beeinflußt. Es ist deshalb einerlei, ob man mit Schwefelsäure oder Salzsäure arbeitet, doch hat als Regel zu gelten, daß man weniger Säure verwendet, wie wenn man eine nach Möglichkeit vollständige Verzuckerung herbeiführen will.

Gegenüber der Schwefelsäure verdient jedoch die Verwendung der Salzsäure unbedingt den Vorzug, da einerseits die Umwandlung rascher verläuft, anderseits bei der Neutralisation nicht Gips, sondern Chlornatrium, Kochsalz entsteht, das in dem Sirup unter allen Umständen gelöst bleibt, und seiner Verwendung zu den verschiedensten Zwecken nicht hinderlich im Wege steht. Durch den Gehalt an Kochsalz wird sogar der Geschmack des Sirups günstig beeinflußt, er ist dann weniger fade. Verwendet man zur Verzuckerung Schwefelsäure, so muß ganz besonders auf eine vollständige Abscheidung des Gipses gesehen werden, denn er bleibt, wie wir wissen, zum Theile gelöst, und scheidet sich erst mit zunehmender Concentration vollständig ab. Erfolgt die Abscheidung nur mangelhaft, so treten im fertigen Producte dann eigenthümlich flimmernde Gipskryställchen auf, die sich mitunter erst nach längerer Zeit,

wenn der Sirup schon lange die Fabrik verlassen hat, einstellen.

Das erste Eindicken des Dünnsaftes hat daher stets soweit zu geschehen, daß aller Gips zur Ausscheidung gelangt, dies ist bei einer Concentration von 31—33 Grad Bé. der Fall. Außerdem muß aber auch die Filtration sehr sorgfältig vorgenommen werden. Trübt sich der Sirup erst nach seiner Fertigstellung, so bleibt kein anderes Mittel über, als ihn zu verdünnen und wieder als Dünnsaft zu behandeln.

Die Neutralisation wird in der gleichen Weise vorgenommen, wie wenn es sich um die Gewinnung festen Zuckers handelt. Auch hier ist es am zweckmäßigsten, das Neutralisiren nicht im Kochgefäße, sondern in einem besonderen Neutralisirbottiche auszuführen. Eine Ausnahme wäre nur bei der Verwendung von Salzsäure gestattet, da dann keine unlöslichen Neutralisationsproducte entstehen.

Die Neutralisation muß sehr sorgfältig vorgenommen werden, und es muß darauf gesehen werden, daß höchstens ganz geringe Mengen freier Säure hinterbleiben. Die Gegenwart größerer Mengen könnte nämlich dahin führen, daß der ganz richtig gekochte Dünnsaft im weiteren Verlaufe der Fabrikation »überreif« wird, und sich endlich Dextrose ausscheidet. Selbst ganz geringe Mengen Säure wirken, wie wir wissen, bei höherer Temperatur verzuckernd ein, und es wäre deshalb der Fall sehr gut denkbar, daß ein saurer Dünnsaft während des Verdampfens noch soweit convertirt wird, daß endlich Dextrose auskrystallisirt, und das richtige Verhältniß zwischen Zucker und Dextrin nicht mehr vorhanden ist. Außerdem würde ein zu saurer Saft auch die Verdampfvorrichtungen angreifen, das Spodium verderben und, falls man mit Salzsäure arbeitet, zur Bildung löslicher Eisen- oder Kalksalze, letztere aus der Knochenkohle, Anlaß geben.

Zur Neutralisation der Salzsäure kann man ebenfalls kohlensauren Kalk verwenden, es entsteht dann nach der Gleichung:

$$2\,HCl + CaCO_3 = 2\,CaCl + CO_2$$

Salzsäure — kohlensaurer Kalk — Chlorcalcium — Kohlensäure,

neben Kohlensäure, die entweicht, Chlorcalcium, das ebenfalls löslich ist, jedoch den Geschmack nicht günstig beeinflußt. Weit zweckmäßiger ist es daher, zur Neutralisation kohlensaures Natrium (Soda) zu verwenden, mit ihr setzt sich die Salzsäure in der folgenden Weise um:

$$2\,HCl + Na_2CO_3 = 2\,NaCl + CO_2 + H_2O$$

Salzsäure — Soda — Chlornatrium — Kohlensäure — Wasser.

Zur Neutralisation von je 100 Theilen reiner Salzsäure (HCl) werden demnach 146·0 Theile reines Natriumcarbonat erforderlich. Dabei darf jedoch nicht übersehen werden, daß die Salzsäure stets Wasser enthält, worauf bei der Neutralisation Rücksicht zu nehmen ist. Sind beispielsweise 100 Theile einer Säure zu neutralisiren, die bei 15 Grad C. 25 Grade am Baumé'schen Areometer zeigt, so entnehmen wir der im Anhange mitgetheilten Tabelle II, daß eine solche Säure 42·4 Theile Chlorwasserstoff (HCl) in 100 Theilen enthält. Und zur Neutralisation von 100 Theilen einer solchen Säure sind dann nur

$$\frac{42{\cdot}4 \times 146{\cdot}0}{100} = 61{\cdot}90$$

Theile reines kohlensaures Natrium zu verwenden. Das gewöhnliche im Handel vorkommende kohlensaure Natron krystallisirt jedoch mit 10 Molecülen Wasser, was bei der Berechnung ebenfalls zu berücksichtigen ist. Wasserfrei oder doch nahezu wasserfrei ist dagegen die calcinirte Soda, die daher auch am besten zur Neutralisation der Salzsäure benützt wird. Die calcinirte Soda enthält jedoch stets geringe Mengen Aetznatron, die sich zwar ebenfalls mit Salzsäure unter Bildung von Chlornatrium umsetzen, die aber

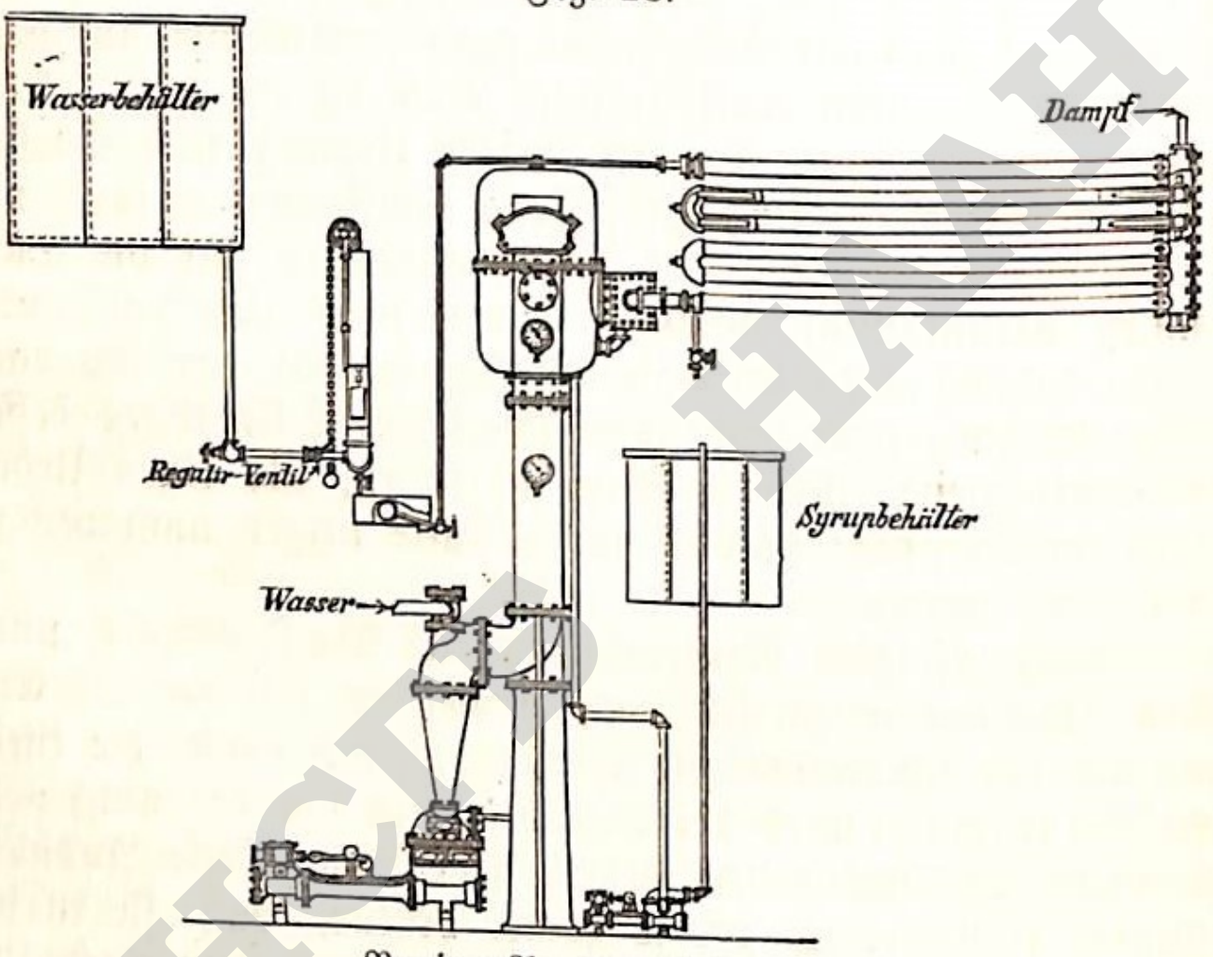
zur Bildung gefärbter Umwandlungsproducte Anlaß geben können, wenn die Flüssigkeit durch zu großen Sodazusatz alkalisch reagirt. Das Neutralisiren hat daher stets mit großer Sorgfalt zu geschehen, und ist durch Verwendung eines passenden Indicators, am besten des schon erwähnten Methyloranges unausgesetzt zu überwachen. Die Probe mit Methylorange darf nur in einem erkalteten Theile der Flüssigkeit ausgeführt werden. Um den Neutralisationspunkt ganz sicher zu treffen, könnte man auch in der Weise vorgehen, daß man mit Soda nicht ganz neutralisirt und dann etwas kohlensauren Kalk zufügt. Doch ist ein solcher Vorgang nicht nöthig, da bei einiger Uebung und Vorsicht auch die Neutralisation mit Soda vollständig gelingt, und durch die Verwendung des Kalksteinpulvers nur die Säfte unnütz verunreinigt werden, soferne man nicht vollständig reinen kohlensauren Kalk zur Verfügung hat, der sich dann ebenfalls ganz ohne Rückstand löst. Jedenfalls ist es besser, den Saft ganz schwach sauer zu lassen, als einen Ueberschuß anzuwenden; schwach saure Säfte neigen auch weniger zum Nachdunkeln.

Nach erfolgter Neutralisation ist die Flüssigkeit unter allen Umständen zu filtriren, wobei es sich um die Entfernung der schaumartigen Abscheidungen handelt, die theils von Verunreinigungen der Stärke, theils von der nicht vollständigen Löslichkeit der Stärke herrühren. Diese Ausscheidungen sind jedoch oft so zarter Natur, daß sie in der Filterpresse nicht oder nur unvollständig zurückgehalten werden können. Falls auch die Filtration unter ganz mäßigem Drucke kein günstiges Resultat ergiebt, dürfte das Aufschlämmen von Holzschliff im Safte oder die Verwendung von Sandfiltern wohl stets zu dem gewünschten Ziele, einen vollständig blanken Saft zu erhalten, führen.

Ueber die weitere Behandlung des Saftes, über das Filtriren, über Spodium und über das Eindampfen ist wohl nicht mehr viel zu sagen. Es gilt auch hier der Grundsatz, daß der Saft nach Möglichkeit heiß die Knochenkohlefilter passiren soll, und daß das Eindampfen im Vacuum

zu geschehen hat. Doch wollen wir an dieser Stelle noch die Construction eines ganz eigenartigen Verdampfapparates besprechen, der sich sowohl in der Rübenzucker-Fabrikation, als auch in Amerika zur Darstellung der Glukose bestens bewährt hat. Es ist dies der Yarian-Verdampfapparat, der auf einem ganz anderen Principe beruht, als die gewöhnlichen schon an früherer Stelle besprochenen Verdampf-

Fig. 28.



Yarian-Verdampfapparat.

apparate; die Abbildung, Fig. 28, veranschaulicht seine Einrichtung.

Die wesentlichsten Theile dieses Apparates bestehen aus einem Schlangenrohre, aus einer Kammer zur Trennung des Dampfes von der condensirten Flüssigkeit (Abscheider) und der Luftpumpe. Er eignet sich ganz besonders zur Bewältigung großer Flüssigkeitsmengen, die Speisung und Entleerung geschieht selbstthätig, und zur Heizung ist nur Retourdampf von sehr geringer Spannung und niederer

Temperatur erforderlich. Die Erhitzung der zu verdampfenden Säfte erfordert bei diesem Apparate nur eine Minute Zeit gegenüber stundenlanger Dauer in anderen Apparaten; die Heizschlangen können leicht durch Dampf gereinigt werden. Die Höhe der Flüssigkeitsschicht beeinträchtigt bei allen anderen Apparaten sehr die Wirkung der Luftleere, bei dem Yarian-Verdampfapparate braucht überhaupt nur eine ganz dünne Flüssigkeitsschicht im Kochen erhalten zu werden.

Die Schlangen des Apparates bestehen aus doppelten, ineinanderliegenden Röhren, einer inneren aus Kupfer, einer äußeren aus Eisen verfertigten, die so miteinander verbunden sind, daß zwei fortlaufende Schlangen entstehen. Die innere kupferne nimmt selbstthätig die zu verdampfende Saftmenge auf und steht mit der Luftpumpe in Verbindung; in die äußere, durch den Zwischenraum zwischen dem Kupferrohre und dem Eisenmantel gebildete, strömt der Heizdampf ein. Sobald die Flüssigkeit im inneren Rohre kocht, treibt sie der sie bildende Dampf in fein vertheiltem Zustande vorwärts bis zum Abscheider, in dem Dampf und Flüssigkeit getrennt werden; der Dampf geht zum Condensator der Luftpumpe, die concentrirte Flüssigkeit wird durch eine Abflußröhre abgesaugt und nach einer beliebigen Stelle der Fabriksanlage geschafft. Die nach diesem Systeme gebauten Mehrkörperapparate besitzen den Vorzug, daß der Saft im ersten Körper nur ganz kurze Zeit der hohen Temperatur ausgesetzt bleibt, so daß die Zerstörung des Zuckers auf das unvermeidliche geringste Maß reducirt wird.

Ein Umstand, auf den in Amerika großes Gewicht gelegt wird, und der ganz wesentlich zur Herstellung eines farblosen und farblos bleibenden Sirups beiträgt, ist das rasche Kühlen desselben, nachdem er das Vacuum verlassen hat. Das Nachdunkeln dürfte wahrscheinlich auf eine energische Einwirkung des Luftsauerstoffes auf die heiße Masse zurückzuführen sein, die besonders dann eintritt, wenn der Saft mit schwefeliger Säure behandelt wurde, und diese Einwirkung wird umso weniger energisch, je kühler der Sirup

ist. Um ihn daher rasch auf niedere Temperaturen zu bringen, kann man ihn über Rieselkühler laufen lassen; in Amerika bedient man sich zu diesem Zwecke besonderer Kühlgefäße, die O. Saare*) mit folgenden Worten beschreibt: »Die Kühlgefäße (Coolers) sind runde cylindrische Gefäße, welche im Innern ein System von kupfernen Kühlschlangen haben, so zwar, daß eine Schlange in der Nähe der Windungen der Kühlbütte an dieser hinaufgeht, während eine andere mit doppelter Windung in der Mitte des Gefäßes angebracht ist. Der Boden des Gefäßes ist kegelförmig zugespitzt und mit Ablaßhähnen versehen. In dem Kegel befindet sich ein schnell gehendes Flügelrad, welches die Flüssigkeit in Bewegung hält.«

Wir haben nun noch einige specielle Vorschriften zur Erzeugung von Stärkezuckersirup zu besprechen. Ein älteres Verfahren wurde von Krötke angegeben; es interessirt uns deshalb, da zur Verzuckerung der Stärke neben Schwefelsäure auch Salpetersäure angewendet wird, wodurch der Abbau der Stärke eine wesentliche Beschleunigung erfährt.

Nach Krötke werden zur Umwandlung von je 100 Kg. Stärke 10 Kg. Schwefelsäure und 1·17 Kg. Salpetersäure verwendet, die Verzuckerung ist nach längstens einer Stunde vollendet, schon nach drei Viertelstunden muß mit der Jodprobe begonnen werden. Mit dem Kochen der Masse ist aufzuhören, wenn die Probe mit Jodlösung nicht mehr violett oder röthlich wird, sondern die »Rum- oder Jodfarbe« zeigt.

Die Verwendung der Salpetersäure halten wir für einen entschiedenen Nachtheil dieses Verfahrens. Denn abgesehen davon, daß die Salpetersäure eine womöglich noch unangenehmere Säure ist, als die concentrirte Schwefelsäure, da sie alle Körper ungemein heftig angreift, dürfte

*) Die Industrie der Stärke und der Stärkefabrikate in den Vereinigten Staaten von Amerika und ihr Einfluß auf den englischen Markt. Von Dr. O. Saare, Vorsteher der Versuchsstation des Vereines der Stärkeinteressenten in Deutschland. Mit 8 Textafeln. Berlin 1896. Julius Springer.

sie wohl einen rascheren Abbau der Stärke bewirken, ihrer kräftigen oxydirenden Wirkung wegen gleichzeitig aber auch eine weitgehende Zerstörung verursachen. Ferner ist zu bedenken, daß man die Schwefelsäure wohl vollständig ausfällen kann, nicht aber die Salpetersäure, sie bleibt als salpetersaurer Kalk im Safte gelöst. Der salpetersaure Kalk schmeckt jedoch salzigbitter und wird daher kaum den Geschmack des Sirups so günstig beeinflussen, wie dies durch Kochsalz geschieht.

Eine ausführliche und lehrreiche Darstellung der Fabrikation des Stärkesirupes aus Maisstärke finden wir in den schon citirten hochinteressanten Schriften Krieger's und Saare's, die wir hier im Auszuge wiedergeben wollen.

Stärkesirup und Stärkezucker wird in Amerika nur aus Maisstärke hergestellt, und zwar wird immer nur die feuchte, »grüne« Stärke verwendet, die aus den Stärketischen ausgestochen und direct mit Wasser zu Stärkemilch von der gewünschten Concentration angerührt wird. Hauptsächlich werden zwei Typen Sirup fabricirt, die »Mixing Glucose«, übereinstimmend mit dem gewöhnlichen deutschen Kartoffelsirup, und »Confectioners Glucose«, mit den Eigenschaften unseres Capillärsirups.

Neben diesen beiden Sorten wird noch »Jelly Glucose«, ein Sirup von 43 Grad Bé. hergestellt, während Mixing Glucose 42, Confectioners Glucose 44 Grad Bé. besitzt.

Die Bezeichnung der Grädigkeit weicht nach Saare in Amerika von der in Deutschland üblichen Bezeichnungsweise ab. Die amerikanischen Glucosefabrikanten haben sich geeinigt, die Dichte nach Graden Baumé, bezogen auf 100 Grad Fahrenheit, entsprechend 37·8 Grad C. oder 30·2 Grad R. anzugeben. Die Abweichung gegenüber den deutschen Graden bei 17 Grad R. beträgt daher etwa 1 Grad Bé., so daß die Mixing Glucose mit 39 bis 41 Grad Bé. amerikanisch, 40 bis 42 Grad Bé. deutsch, und die Confectioners Glucose mit 43 Grad Bé. 44 Grad Bé.

deutsch zeigt. Sie soll übrigens mitunter auch auf 44 Grad Bé. entsprechend 45 Grad Bé. der deutschen Bezeichnungsweise eingedickt werden.

Der gewöhnliche Sirup oder die Mixing Glucose wird nach Saare in Amerika in folgender Weise hergestellt:

Die ausgestochene Stärke wird in Rührquirlen mit Wasser, dem die Hälfte der zu verwendenden Säuremenge zugesetzt wurde, zu einer Milch von 22—24 Grad Bé. (21·5 Grad Bé. entsprechen 37 Procent wasserfreier Stärke) angerührt. Die Stärkemilch läuft in den mit der anderen Hälfte der Säure und etwas Maischwasser beschickten Converter bei offenem Ventil oder wird in denselben gepumpt, wobei sie gleich unter Druck gelassen werden kann.

Um die vorhandenen Convertoren nach Möglichkeit auszunützen, wird häufig auch in der Weise verfahren, daß die Stärke zunächst in aus Holz verfertigten Vorkochbottichen mit der ganzen Säuremenge verflüssigt und dann durch ein weiteres Rohr mit etwa 15 Cm. Durchmesser in den Converter abgelassen wird, worauf man schnell anheizt. Die Maische bleibt dann unter einem Drucke von 2 bis $2^1/_3$ Atmosphären bis zur rothen Jodreaction stehen, die nach 20—30 Minuten erreicht wird. Dann muß der Quotient 50 betragen, d. h. die aus dem Reductionsvermögen bestimmte Dextrosemenge muß 50 Procent der mit Hilfe der Spindel ermittelten Trockensubstanz ausmachen. Jedenfalls dürfen nicht mehr als 35 Procent Dextrose in der Trockensubstanz vorhanden sein, da der Sirup sonst leicht krystallisirt.

Zum Verzuckern werden $^3/_4$ Theile concentrirte Salzsäure auf 100 Theile trockene Stärke angewendet; die gewöhnlichen, stehenden oder liegenden Convertoren fassen etwa 8000 Kg. grüne Stärke mit 45 Procent Wasser.

Nach dem Kochen wird die Maische in Neutralisationsbottiche gebracht und mit Soda nahezu neutralisirt, wobei Rührwerke oder einströmende comprimirte Luft für beständige Bewegung der Flüssigkeit sorgen. Um das Nachdunkeln

der Sirupe zu verhüten, soll es vortheilhaft sein, nur so weit zu neutralisiren, daß die in 100 Cbcm. Saft verbleibende Säuremenge 3—4 Cbcm. einer Schwefelsäure entspricht, die im Liter 10 Gr. Schwefelsäure (H_2SO_4) enthält. Ferner soll es sich empfehlen, zur Neutralisation nicht Soda allein zu verwenden, sondern erst einen Theil der Säure mit kohlensaurem Kalk abzustumpfen und erst den Rest mit Soda zu neutralisiren, und zwar im Verhältnisse von 1 Theil Marmor zu 4 Theilen calcinirter Soda, da dadurch Eiweißtrübungen leichter vermieden werden, die Scheidung des Schlammes schneller erfolgt und der Saft schöner durch die Kohle läuft.

Der Dunstfang (Wrasenfang) über den Neutralisationsbottichen ist ganz aus Holz verfertigt. Die Bretter werden mit Falzen ineinander gefügt und Eisenklammern nur an der Außenseite angebracht, dadurch wird das Rosten derselben und das Abtropfen von eisenhaltigem Wasser in die Maische vermieden.

Auf dem Safte scheidet sich eine grünliche, fettige Schlammschicht ab, die hauptsächlich aus Maisöl besteht. Der Saft wird abgezogen und er, wie auch der Schlamm in Filterpressen filtrirt. Der Dünnsaft besitzt 14 bis 15 Grad Bé.

Nun passirt der Dünnsaft die Knochenkohle. Sie ist feiner gesiebt, als dies in deutschen Fabriken üblich ist, sie wirkt daher vermöge ihrer größeren Oberfläche stärker entfärbend. Vor der Dünnsaftfiltration wird die Knochenkohle zum Entfärben des Dicksaftes benützt.

Der filtrirte Saft wird nun entweder in einem Yarian-Verdampfapparat oder in einem anderen auf 23 Grad Bé. concentrirt und dann in einem Robert'schen Verdampfapparate oder überhaupt von vorneherein in diesem oder in einem Vacuum auf 30 Grad Bé. eingedickt; der Dicksaft geht durch Filterpressen oder direct auf Kohlenfilter.

In einigen Fabriken wird dreimal über Kohle filtrirt, und zwar geht dann der Saft mit 30 Grad nach der ersten Filtration nochmals über frisch regenerirte Kohle,

ehe er vollständig eingedickt wird. Die Benützung einer frisch gefüllten Batterie geschieht dann derart, daß sie zunächst zur Filtration von 30gradigem Safte zum letzten Male vor dem Eindicken, dann zur Filtration von 30gradigem Safte, der zum ersten Male über Kohle geht, und endlich zur Filtration des Dünnsaftes verwendet wird. Dann wird der Saft im Vacuum auf 39—41 Grad Bé., entsprechend 40—42 Grad Bé. nach deutscher Usance, eingedickt.

In vielen amerikanischen Fabriken wird dem Sirup im Vacuum doppelschwefeligsaures Natrium oder doppelschwefeligsaurer Kalk in geringer Menge zugesetzt, um die Gelbfärbung zu beseitigen. Dieser Zusatz wird jedoch nicht allgemein als nöthig angesehen, da er bei Säften, die weiß kochen, nicht erforderlich ist, bei anderen oft nur eine sehr geringe Wirkung ausübt. Jedenfalls ist die Verwendung eines Salzes der schwefeligen Säure zweckmäßiger als die Arbeit mit gasförmiger schwefeliger Säure, da diese zu schnell entweicht und daher nur eine geringe Wirkung ausübt. Den schwefeligsauren Kalk stellen sich manche Fabriken selbst her, indem sie einen Theil der schwefeligen Säure, die zum Quellen des Maises benützt wurde, mit Dampf auskochen, das entweichende Gas mit Bronzeschlangen abkühlen und in Kalkmilch leiten, es entsteht dann eine Lösung von etwa 7·5 Grad Bé.

Für die Bereitung der Mixing Glucose unter Verwendung von Schwefelsäure giebt Krieger das folgende, in Amerika übliche Verfahren an: Die grüne Stärke wird zu einer Milch von 21 Grad Bé. aufgeschlämmt, und für 100 Pfund trockener Stärke werden $1^3/_4$ Pfund Schwefelsäure von 66 Grad Bé. verwendet und im offenen Bottich solange gekocht, bis eine hellgelbe Jodjodkaliumlösung beim Eintröpfeln der Conversionsflüssigkeit eben noch etwas dunkler gefärbt wird, was 2—3 Stunden dauert.

Die Confectioners Glucose (Capillärsirup) wird besonders von Zuckerbäckern verwendet, deren Ansprüche bezüglich ihrer Beschaffenheit sehr bedeutend sind. Es muß

deshalb — wie Saare ausführt — von einer besonders reinen Stärke ausgegangen werden, es wird deshalb gerne zweimal gefluthete Stärke verwendet. Ferner wird weniger stark verzuckert und das Kochen schon unterbrochen, wenn die Färbung mit Jodlösung noch etwas dunkler ist, als bei Herstellung der Mixing Glucose. Der Quotient darf höchstens 46—48 Procent betragen, da höher verzuckerte Waare, mit Rohrzucker vermischt, zur Herstellung von Zuckerwaaren sich nicht eignet. Außerdem dürfen nur Kupfergefäße benützt werden.

Nach Krieger wird Confectioners Glucose nach der folgenden Vorschrift bereitet: Es wird Stärkemilch von 15 Grad Bé. verwendet und für je 100 Pfund trockene Stärke 1·5 Pfund Schwefelsäure und außerdem 0·7 Pfund Salpetersäure zugegeben. Auch werden größere Mengen doppeltschwefeligsaures Natrium zugesetzt.

Bezüglich der Verwendung der schwefeligen Säure müssen wir bemerken, daß, unserer Erfahrung nach, darin von den amerikanischen Glukosefabriken oft des Guten zu viel gethan wird. Wir hatten wiederholt Capillärsirup, unzweifelhaft amerikanischer Herkunft, in Händen, der zwar dem Aussehen nach eine tadellose Beschaffenheit besaß, jedoch unangenehm kratzend und deutlich nach schwefeliger Säure schmeckte.

In vielen amerikanischen Fabriken wird nach Krieger zur Herstellung von Confectioners Glucose auch Salzsäure verwendet, sie arbeiten nach der folgenden Vorschrift: Zur Conversion von 1920 Gallonen (7430 Liter) Stärkemilch von 18·5 Grad Bé. werden 40 Pfund concentrirte Salzsäure benützt.

Die Hälfte der Säure wird in den kupfernen Converter gebracht, die andere Hälfte wird zu der Stärkemilch gegeben, dann wird Dampf eingeleitet, die Milch in den Converter gepumpt und der Druck während der ganzen Zeit auf $2^1/_3$ Atmosphären erhalten, bis entnommene Proben die richtige Jodreaction zeigen, dies ist nach $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden der Fall, dann wird sofort ausgeblasen.

Daß man in Amerika großen Werth auf das rasche Kühlen der Sirupe zu legen pflegt, haben wir schon erwähnt, desgleichen eine Vorrichtung besprochen, wie sie nach einer Beschreibung O. Saare's in Amerika zu diesem Zwecke angewendet wird.

Die Ursache einiger Fehler, die der fertige Sirup zeigen kann, haben wir schon erörtert, als solche waren die Ausscheidung von Dextrose- und von Gipskrystallen zu nennen, dann aber auch zu geringe Verzuckerung, wobei nahezu unveränderte Stärke Trübungen der Säfte bewirkt. Es muß jedoch noch ein weiterer Fehler erörtert werden, der allerdings nur selten auftritt, seine Erkennung und Beseitigung haben wir Saare zu verdanken. Dieser Fehler, der in einer Trübung des Sirupes besteht, wird durch Ausscheidungen von Eisenphosphat hervorgerufen, die Proben waren meist schleiernd und zeigten bisweilen deutliche, flockige Ausscheidungen. Mit Schwefelammonium behandelt, wurden sie grünschwarz bis schwarz, durch Ammoniak entstanden schwach gelbliche Flocken, die sich zusammenballten und durch Schmelzen mit kohlensaurem Natronkali in Eisenoxyd und Phosphorsäure zerlegen ließen. Solche blinde Sirupe enthielten 0·054 Procent phosphorsaures Eisenoxyd, während blanke Sirupe nur Spuren oder höchstens 0·006 Procent Eisenphosphat enthielten.

Doch auch Sirupe, die fast kein Eisenphosphat enthalten, können Eisen, und zwar vermuthlich als Salz einer organischen Säure, enthalten, und müssen daher vor dem Export auf den Eisengehalt geprüft werden, da sie mit der Hopfengerbsäure die Farbe des Bieres beeinträchtigen können, weshalb die amerikanischen Brauer vollkommen eisenfreie Sirupe verlangen, Gerbsäure und lösliche Eisenverbindungen bilden nämlich gerbsaures Eisen, das je nach der Concentration grünlich bis tiefschwarz gefärbt erscheint. Die bekannte »Gallustinte« wird durch Mischen von Eisenvitriol mit Galläpfelauszug bereitet.

Das Auftreten der Trübung durch Eisenphosphat erklärt Saare folgendermaßen: Nach der Conversion dürfte

sich in den Säften wahrscheinlich Eisenphosphat in geringer Menge befinden, da Phosphorsäure stets in den Stärkekörnern und geringe Mengen Eisen immer im Wasser, der Salzsäure 2c. vorhanden sind. Unter normalen Verhältnissen wird das Eisenphosphat beim Neutralisiren unlöslich und bis auf ganz belanglose Mengen entfernt. Ist dagegen das Wasser reich an organischen Verbindungen und Eisen, und kommen aus der durch längeres Lagern gesäuerten, feuchten Stärke und aus den Säuerungen in den Filtern und Reservoiren in Folge von Betriebsstörungen noch organische Säuren hinzu, so wird Eisenphosphat im Dünnsafte gelöst bleiben, im fertigen Sirupe jedoch ausgeschieden werden.

Als Vorbeugungsmittel empfiehlt Saare das Wasser von seinem Eisengehalte zu befreien, was durch starkes Lüften, Absetzenlassen und filtriren geschehen kann, dann gründliche Reinigung aller Gefäße, einschließlich der Kohlefilter, mit Dampf und nach Möglichkeit heißes Verarbeiten des Dünnsaftes.

Auch Condenswasser kann Trübungen des Sirupes verursachen, wenn es nicht vollständig fettfrei ist, desgleichen Mikroorganismen, die jedoch nur während des Kühlens in den Sirup gelangen können oder schon in den Fässern vorhanden sind, da sie, falls sie schon in einem früheren Stadium in den Saft gelangen, sicher durch das Verkochen getödtet werden müssen.

Die gewöhnlichen und bekannten Verwendungsarten des Kartoffelsirups brauchen wir wohl nicht zu besprechen. Dagegen wollen wir der, besonders in Amerika zu hoher Blüthe entwickelten Darstellung der sogenannten »Tafelsirupe« näher treten.

Diese Tafelsirupe kommen unter verschiedenen Namen, wie »Honigthau«, »Honigsirup«, »Ahornsirup« u. s. w., in den Handel; sie sind im Wesentlichen nichts anderes, als Traubenzuckersirupe von 41—42 Grad Bé., die mit Zuckerrohrsirup oder Zuckerrohrmelassen und verschiedenen, den Geschmack verbessernden Beimengungen versetzt werden. Ihre Herstellung geschieht entweder in den Traubenzuckerfabriken

selbst, die jedoch die Glukose nur mit den Zuckerrohrsirupen mischen, oder in eigenen Mischanstalten, die dann auch die erwähnten, den Geschmack beeinflußenden Zuthaten zufügen. Im Allgemeinen wird in folgender Weise verfahren:

Zunächst wird Stärkemilch von 20—22 Grad Bé. mit Säuren gekocht, der Dünnsaft besitzt dann 15 Grad Bé. Diese Flüssigkeit wird nach dem Neutralisiren durch Filterpressen und über Knochenkohle filtrirt, in einem Vacuumapparat auf 29 Grad Bé. eingedickt und abermals über Knochenkohle filtrirt. Dann wird die Flüssigkeit im Vacuum auf 30 Grad Bé. verkocht und endlich in einen mit Heizschlangen und einer Rührvorrichtung versehenen Behälter abgelassen. Nun wird das Rührwerk in Bewegung versetzt und zunächst eine concentrirte Lösung von Kochsalz zugegeben, sie hat den Zweck, den faden Geschmack der Dextroselösung zu verdecken. Gleichzeitig wird der Zuckerrohrsirup oder ein Theil desselben zugegeben und das Rührwerk solange laufen gelassen, bis beide Sirupe innig gemengt sind. Dann wird durch Filterpressen, deren Kammern mit einem besonders dichten Gewebe ausgekleidet sind, filtrirt, der Saft in einen Vacuumapparat eingezogen und fertig verkocht. Wurde im Mischapparate nur ein Theil des Rohrzuckersirups zugegeben, so wird die weitere Menge im Vacuum zugefügt. Ist der Saft auf 41—42 Grad Bé. eingedickt, so wird er in einen Kühler abgelassen und, wenn seine Temperatur auf 85 Grad gesunken ist, aromatisirt, worauf er in Fässer aus Linden- oder Cypressenholz abgefüllt wird.

Das Verhältniß, in dem Dextrosesirup und Zuckerrohrsirup gemengt werden, schwankt innerhalb ziemlich weiter Grenzen, in der Regel enthalten die Speisesirupe 95—96 Procent Stärkezuckersirup und 4—5 Procent Zuckerrohrsirup, doch werden auch Mischungen im Verhältnisse von 70 zu 30 hergestellt.

Jene Tafelsirupe, die in eigenen Mischanstalten bereitet werden, werden durch Vermischen von Glukosesirup von 40—42 Grad Bé. mit wechselnden Mengen in offenen

Kesseln verkochten Melassen, Centrifugalmelassen der Plantagen, Honig- oder Ahornsirup, hergestellt. Diese Mischanstalten gehen in folgender Weise vor:

Die in Fässern bezogene Glukose wird in einen warmen Raum gestellt, bis sie dünnflüssig geworden ist, dann werden die Fässer in einen eisernen, mit Heizschlange und Rührvorrichtung versehenen Behälter entleert. Nach Zugabe der Melasse, des Honigs, Ahornsirups und der nöthigen aromatisirten Zusätze, wie Vanille, wird das Rührwerk in Thätigkeit gesetzt und solange laufen gelassen, bis die Masse homogen wurde, dann wird sie abgekühlt und in Fässer gefüllt. Das Rührwerk muß derart construirt sein, daß keine Luft in den Sirup gelangt, denn es ist sehr schwierig, solche größere oder kleinere Luftblasen nachträglich zu entfernen.

Wie Krieger berichtet, sind neben den Siruphändlern und Zuckerwaarenfabrikanten (Confectioners, Candymakers) die »Jelly«-Fabrikanten die Hauptabnehmer der amerikanischen Glukose. Sie kaufen die beim Dörren und Trocknen der Aepfel abfallenden Schalen und Kerngehäuse auf, kochen sie mit Wasser zu Gelée ein, mischen Glukose hinzu, färben das Gelée, wenn nöthig, noch roth, versetzen es mit irgend einem Fruchtaroma und bringen es als Apfel-, Himbeer-, Erdbeer- 2c. Gelée in den Handel. Solches Gelée enthält etwa die Hälfte Glukose.

Auch in Deutschland werden ähnliche Erzeugnisse consumirt und unter verschiedenen Namen in Verkehr gebracht. Nach unseren Untersuchungen besaßen vier solche, dem Detailhandel entnommene Proben folgende Zusammensetzung:

	Weißer Sirup	Brauner Sirup	Citronatsirup	Honigsirup
Specifisches Gewicht	1·438	1·429	1·424	1·429
Grade Balling	83·35	82·00	81·30	82·00
Trockensubstanz	84·19	82·15	81·91	81·10
Wasser	15 81	17·85	18·09	18·90

	Weißer Sirup	Brauner Sirup	Citronat-sirup	Honig-sirup
Dextrose	39·77	27·63	35·01	50·78
Dextrin	34·88	33·56	33·87	19·31
Organischer Nichtzucker	9·14	18·96	11·43	9·26
Asche	0·40	2·00	1·60	1·75
Kochsalz	0·23	0·84	0·81	0·21

Der »Honigsirup« löste sich nicht, wie die anderen Proben, vollständig blank in Wasser, doch konnte er durch Ausschleudern oder Filtriren geklärt werden. Die mikroskopische Untersuchung der suspendirten Theile ergab, daß sie nahezu ausschließlich aus Pollenkörnern bestehen, unter denen solche von Geranium, Malve und Fichte mit Sicherheit erkannt werden konnten. Hieraus ist zu schließen, daß dieser Sirup entweder thatsächlich einen geringen Zusatz von Honig erhalten hat, oder daß er zum Zwecke der Erzeugung des charakteristischen Honiggeruches und Honiggeschmackes mit Bienenwachs gekocht worden ist, das stets auch Pollenkörner enthält. Jedenfalls war aber die zugesetzte Menge Honig recht gering und keinesfalls größer, als sie zur Hervorrufung des an Honig erinnernden Geruches und Geschmackes unbedingt erforderlich war. Dieser Sirup erstarrte nach längerem Stehen unter Abscheidung von Dextrosekrystallen zu einer butterähnlichen Masse in ähnlicher Weise, wie dies auch bei echtem Honig der Fall ist. Vermuthlich wurde dieser Sirup, um die gleiche Erscheinung hervorzurufen, mit einer Lösung von Stärkezucker versetzt, worauf auch der, im Vergleiche mit den anderen drei Proben auffallend hohe Dextrose- und sehr geringe Dextringehalt hinweist.

Die zur Erzeugung eines tadellosen Stärkezuckersirupes erforderlichen Maßnahmen lassen sich in folgende Sätze formuliren:

1. Verarbeitung sorgfältig gereinigter Stärke, Verwendung von reinem Wasser zum Anrühren der Stärkemilch.

2. Kochen mit Schwefelsäure, besser mit Salzsäure, es darf nur ein Theil der Stärke verzuckert werden, der andere Theil muß jedoch als Dextrin (30—40 Procent der Trockensubstanz) vorhanden sein.

3. Sorgfältige Neutralisation und Filtration. Falls mit Schwefelsäure gearbeitet wird, ist strenge darauf zu sehen, daß die Gesammtmenge des gelösten Gipses nach dem Einkochen ausgeschieden wird.

4. Verdampfen und Verkochen im luftverdünnten Raume.

5. Rasches Kühlen des fertig verkochten Sirups.

Der wesentlichste Unterschied gegenüber den Verfahren zur Gewinnung festen Stärkezuckers liegt somit in der Durchführung des Kochprocesses. Es ist jedenfalls ein geringerer Fehler, weniger Stärke in Dextrose überzuführen, als zu viel, und dadurch blinde Sirupe zu erhalten. Doch hängt der süße Geschmack des Sirups mit seinem Gehalte an Dextrose zusammen, so daß es nicht rationell wäre, nur »Dextrinlösungen« zu erzeugen, d. h. zu kurz zu kochen. Wird unter Berücksichtigung der angegebenen Gesichtspunkte verfahren, dann müssen auch die in Europa erzeugten Stärkezuckersirupe in allen Fällen jenen amerikanischer Provenienz gleichwerthig sein, denn das Rohmateriale, das unsere Stärkezuckerfabrikanten zur Verfügung haben, ist, sorgsame Durchführung der Abscheidung der Stärke vorausgesetzt, nicht besser und nicht schlechter, als jenes der Vereinigten Staaten.

6. Die Gewinnung des Stärkezuckers und Stärkezuckersirups aus den Rohmaterialien mit Umgehung der Absonderung der Stärke.

Die Darstellung des Stärkezuckers, beziehungsweise der Dextrosesirupe nach den Verfahren, die wir bisher kennen lernten, setzt immer die vorhergehende Abscheidung der Stärke aus den zu verarbeitenden Rohmaterialien voraus. Außerdem ist es zur Erzielung eines tadellosen Productes unbedingt nöthig, nur sehr reine Stärke zur Verarbeitung zu

bringen, die Abscheidung der Stärke muß daher so sorgfältig als möglich geschehen, und der einzige Vortheil, den der Stärkezuckerfabrikant gegenüber dem Stärkefabrikanten besitzt, liegt darin, daß er die Stärke im nassen Zustande verarbeiten kann. Durch die der Verzuckerung nothwendiger Weise vorausgehende Abscheidung und Reinigung der Stärke wird der Preis des Stärkezuckers natürlich wesentlich erhöht, dazu kommt noch, daß es selbst bei der allersorgfältigsten Arbeit nicht möglich ist, alle in den Rohmaterialien enthaltene Stärke zu gewinnen und in Stärkezucker überzuführen. Von der in den Kartoffeln vorhandenen Stärke lassen sich nur 85—90 Procent gewinnen, der Rest bleibt in der Pülpe, und die bei der Verarbeitung von Mais erzielbare Ausbeute ist noch schlechter, da im großen Durchschnitte aus Mais mit 65 Procent Stärke nur etwa 53 Procent Stärke mit 12 Procent Wasser, das sind 27 Procent vollkommen trockene Stärke gewonnen werden.

Es lag angesichts dieser Thatsachen der Gedanke nahe, ein Verfahren der Stärkezucker-Fabrikation aufzufinden, das es ermöglicht, direct aus den Rohmaterialien Stärkezuckerlösungen herzustellen, und dadurch nicht nur die Abscheidung der Stärke als solche zu umgehen, sondern auch die Ausbeute zu verbessern. Wenn auch diese Frage heute leider noch nicht, oder doch nicht vollständig gelöst ist, so wollen wir sie wegen ihres großen Interesses für die Stärkezucker-Fabrikation und ihre Zukunft doch in den Kreis unserer Betrachtungen ziehen. Wir wollen uns dabei jedoch strenge nur an jene Vorschläge halten, die vollständig der Ueberschrift dieses Abschnittes entsprechen, und nichts mit jenen Anpreisungen zu thun haben, durch die Verfahren empfohlen werden, die im Grunde doch nichts anderes sind, als der gewöhnliche Vorgang, wobei die Stärke zunächst in Form einer concentrirteren oder verdünnteren Milch abgeschieden wird.

Der Lösung des Problems der directen Erzeugung des Stärkezuckers oder mit anderen Worten der Gewinnung eines genügend reinen Saftes aus der in den Zellen eingeschlossenen Stärke stellen sich verschiedene Momente hinder-

lich in den Weg. Zunächst müssen wir auf die Wichtigkeit der Verarbeitung genügend reiner Stärke verweisen, und uns vor Augen halten, welche bedeutenden Mengen fremder Stoffe durch die Absonderung und Reinigung der Stärke im Fruchtwasser ꝛc. entfernt werden. Gerade diese Stoffe, besonders die Eiweißverbindungen, müssen eliminirt werden, denn sie verunreinigen nicht nur den Saft, sondern sie werden bei der Conversion durch die Säure ebenfalls verändert, es entstehen gefärbte, übelriechende und schmeckende Verbindungen, denen sich ferner auch Umwandlungsproducte der Cellulose beimengen, die ebenfalls störend wirken. Ferner ist zu berücksichtigen, daß beispielsweise bei der directen Verarbeitung der Kartoffel nur ein sehr verdünnter Saft erhalten werden kann, wodurch sich die Verdampfungskosten nicht unbeträchtlich erhöhen, außerdem hält die hinterbleibende Pülpe, wenn auch nicht unveränderte Stärke, so doch nennenswerthe Mengen Dextrose zurück, die, falls sie durch Auslaugen gewonnen werden, zur weiteren Verdünnung des Saftes Anlaß geben, falls man sie verloren giebt, die Ausbeute wesentlich verringern.

Auf diese Verhältnisse nahmen die älteren Vorschläge zur directen Gewinnung von Stärkezucker aus den Rohmaterialien, besonders aus den Kartoffel jedoch keine Rücksicht. Alle diese Verfahren laufen darauf hinaus, die genügend zerkleinerten Kartoffeln mit Säuren zu kochen, die Zuckerlösung zu gewinnen und dann erst weiter zu reinigen, ein Vorgang, der niemals zum Ziele führen kann.

Erst M. Bondonneau hat sich ein Verfahren patentiren lassen, das dem Gesagten wenigstens theilweise Rechnung trägt, das Patent wurde ihm unter Nr. 84398 vom 10. März 1894 ab in Deutschland ertheilt.

Nach den Ausführungen Bondonneaus in der citirten Patentschrift ist die Herstellung krystallisationsfähiger Glukoselösungen aus Kartoffeln ohne vorhergehendes Ausziehen des Stärkemehles nicht gelungen, weil bei Zusatz des stets kalkhaltigen Waschwassers zu dem an Alkaliphosphaten reichen Vegetationswasser des Kartoffelreibsels sich unlösliches Kalk-

phosphat bildet, das bei seiner Ausscheidung stickstoffhaltige Substanzen (Eiweißkörper) mit niederreißt, die sich dann bei dem nachfolgenden Kochprocesse mit verdünnten Säuren, gleichzeitig mit aus der Cellulose sich bildenden Zersetzungsproducten, in schlammige, den Filtrations- und Krystallisationsproceß hindernde Producte umsetzen. Zwar wurde schon früher vorgeschlagen, zur Reinigung des Kartoffelreibsels an Stelle des gewöhnlichen Wassers schwach angesäuertes Wasser zu verwenden, jedoch machte die durch das Kochen mit verdünnten Säuren bedingte Volumvermehrung der Cellulose das Aussüßen derselben unmöglich. Die Bondonneau'sche Erfindung bezweckt nun, diese Uebelstände zu beseitigen und unter Verwendung geeigneter Apparate in einfacher Weise krystallisationsfähige Glukoselösungen zu gewinnen. Unter Berücksichtigung der erwähnten Beobachtung, daß einerseits auch Spuren von Kalk in dem zum Entfernen des Vegetationswassers der Kartoffeln benützten Waschwasser die Niederschlagung von Eiweißkörpern in Folge der Ausfällung von phosphorsauren Kalksalzen verursacht, welche später nicht mehr entfernt werden können, und dann bei der Verzuckerung und Krystallisation des Zuckers direct hindernd wirken, anderseits durch fortgesetztes Kochen mit verdünnten Säuren aus der Cellulose schlammige, voluminöse, das Aussüßen des gebildeten Glukosesirups erschwerende Stoffe gebildet werden, verfährt der Erfinder in der Weise, daß er zunächst die zum Zwecke der Entfernung der Eiweißkörper fein zerriebene Kartoffelmasse entweder direct mit der zur Umwandlung der in ihr enthaltenen phosphorsauren Alkalien in lösliche, phosphorsaure Salze hinreichenden Säuremenge versetzt und dann mit gewöhnlichem Wasser auswäscht, oder diese Säure dem Waschwasser zufügt und mit demselben auswäscht, bis es keine Spur von Eiweißstoffen mehr enthält.

Dieser erste Theil des Verfahrens hat den Zweck, die Bildung von unlöslichem Kalkphosphat und das Niederreißen von Eiweißkörpern zu verhindern. Die Eiweißstoffe werden somit durch das Waschwasser vollständig entfernt,

und es hinterbleibt ein reines Gemenge von Stärke und Cellulose.

Bondonneau hat nun ferner gefunden, daß sich die Stärke trotz der beigemengten Cellulose ebenso wie reine Stärke schon bei einer Temperatur unterhalb 100 Grad verzuckern läßt. Bei den älteren Verfahren mußte man, da man immer mit unreiner Stärke und Cellulose arbeitete, und die Verzuckerung unreiner Stärke erst bei höherer Temperatur erfolgt, die Kartoffelreibsel mit der Säure längere Zeit kochen.

Dabei zersetzte sich die Cellulose sowohl durch die Einwirkung der Säure als auch durch die stete Bewegung, in der die Masse erhalten wurde. Beides vermeidet der Erfinder, indem er die Verzuckerung unterhalb des Siedepunktes des Wassers vornimmt, und unter Anwendung geeigneter Apparate die Bewegung der Cellulose während der Verdrängung der Glukoselösung verhindert.

Die Kartoffeln werden zunächst so weitgehend als möglich zerrieben, um womöglich jede Zelle mit dem Waschwasser in Berührung zu bringen, und dadurch die vollständige Entfernung der Eiweißstoffe, die nicht durch die Zellwandung diffundiren, zu erreichen. Dem Reibsel setzt man dann entweder direct etwas mehr als die zur Entfernung der Alkaliphosphate erforderliche Säuremenge zu, oder aber $^1/_2$ Theil Säure auf 1000 Theile Wasser, und wäscht damit aus, bis das gesammte Vegetationswasser der Kartoffeln verdrängt ist und das Waschwasser keine Spur von Eiweißkörpern mehr enthält.

Die so vorbereitete, aus reiner Cellulose und reinem Stärkemehle bestehende Substanz wird nun in einem mit Rührwerk versehenen, mit Dampf heizbaren, allseits geschlossenem Apparate der Verzuckerung unterworfen, nachdem man vorher die feuchte oder trockene Substanz in einem Mischapparate mit der zur Erzeugung einer breiigen Masse erforderlichen Wassermenge verrührt hat, der zwei Drittel bis drei Viertel der zur Verzuckerung erforderlichen Säuremenge zugesetzt wurden.

Die zur Verdünnung nicht benützte Wassermenge bringt man mit dem übrigen Drittel oder Viertel der Säure in den Verzuckerungsapparat und läßt, nachdem man die Temperatur der Flüssigkeit in demselben auf etwa 95 Grad gebracht hat, den Inhalt des Mischgefäßes unter Umrühren langsam in den Verzuckerungsapparat einfließen, wobei man die Temperatur constant erhält.

Der Verzuckerungsproceß dauert 4—5 Stunden, während dieser Zeit wird die Masse in Bewegung erhalten. Zur Verzuckerung können alle jene Säuren verwendet werden, die Stärke in Zucker überführen. Die Dauer des Vorganges hängt ganz von der Menge und Wirkungsfähigkeit der angewendeten Säure ab. Als geeignetstes Mischungsverhältniß hat Bondonneau gefunden:

Vorbereitete Kartoffeln:

Feucht	100 Kgr.,	trocken	30 Kgr.
Säure	1 »	»	1 »
Wasser	25 »	»	95 »

Der Verzuckerungsproceß ist beendet, sobald eine Probe auf Zusatz von Jod Orangefärbung annimmt; dann geht man zur Trennung des Saftes von der Cellulose über. Dies geschieht durch Filtriren und Auswaschen, und zwar in der Weise, daß man den Saft unter Zusatz von Wasser so langsam durch den Filterboden eines Bottichs treten läßt, daß die Cellulose schwebend erhalten wird.

Der filtrirte Saft dient zur Herstellung von Sirup, er braucht zu diesem Zwecke nur neutralisirt, über Knochenkohle filtrirt, und im Vacuum bis zur nöthigen Concentration eingedickt zu werden.

Um festen Stärkezucker herzustellen, muß der Saft nochmals verzuckert werden, um das Dextrin in Glukose zu verwandeln. Dies wird durch Kochen im offenen Gefäße oder besser im Autoklaven ausgeführt.

Der Patentanspruch des Bondonneau'schen Verfahrens lautet: »Ein Verfahren zur Herstellung krystalli-

sationsfähiger Traubenzuckerlösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man aus dem Kartoffelreibsel dadurch alle Eiweißkörper entfernt, daß man der Abwässerung genügend Säure zusetzt, um die vorhandenen phosphorsauren Salze in saure Salze überzuführen, um die vollständige Verzuckerung dann durch Erhitzung unter dem Siedepunkte vornehmen zu können, und daß man den so erhaltenen Saft dadurch von der Cellulose scheidet, daß man ihn unter Wasserzusatz so langsam durch den Filterboden eines Bottichs hindurchtreten läßt, daß die Cellulose schwebend bleibt.«

Einen anderen Weg schlägt C. Pieper in seinem unter Nr. 77158 vom 22. August 1891 ab im Deutschen Reiche patentirten »Verfahren zur Darstellung von Traubenzucker und Traubenzuckersirup unmittelbar aus Kartoffelreibsel, Kartoffelpülpe, Schlammstärke und anderen stärkemehlhaltigen Producten« ein. Er zerlegt die Umwandlung der Stärke in Zucker in zwei getrennte Operationen, indem er zunächst nur die Stärke verflüssigt, um sie dann vollständig zu verzuckern. Nach dem Reiben der Kartoffeln wird zu diesem Zwecke die Pülpe nicht von dem Reibsel getrennt, sondern in den Stärkebassins abgewässert. Die so gewonnene Masse wird nun in der gleichen Weise wie die Stärkemilch in ein Kochgefäß gebracht und mit Säure bis zur Verflüssigung der gesammten Stärke und der Befreiung der Kartoffelfaser von ihr gekocht, was durch Entnahme von Proben leicht zu erkennen ist. Die Säuremenge und der Druck sind auf Grund vorzunehmender Proben so niedrig bemessen, daß die Cellulose nicht angegriffen wird. Ferner ist die Anwendung geschlossener Kochgefäße geboten, um das Ueberschäumen zu verhüten; als Säure dient Schwefelsäure oder eine andere geeignete Säure. Sobald die Probenahme ergiebt, daß die gesammte Stärke flüssig geworden ist, wird der gesammte Inhalt des Kochers nunmehr unmittelbar und auf geschlossenem Wege durch eine Filtrirvorrichtung in einen zweiten, zur Beendigung der Inversion dienenden Kocher gedrückt. Dadurch wird die der Filtration sonst entgegenstehende Verdickung der Lösung durch Abkühlung ver-

hindert, sowie gleichzeitig auch jede Unterbrechung der Inversion vermieden, denn die Filtration geht während derselben vor sich. Falls man die Gewinnung festen Traubenzuckers beabsichtigt, verdoppelt man bei der zweiten Inversion die Menge der Säure.

Werden die Kartoffeln zunächst zu Kartoffelmehl oder Stärke und nur die geringeren Sorten derselben zu Sirup oder Zucker verarbeitet, so führt man das Verfahren in der Weise aus, daß man die Pülpe in die zu invertirende Stärkemilch fließen läßt, und dann die Inversion in der beschriebenen Weise in zwei Abschnitten mit dazwischen erfolgender Filtration vornimmt. Das Verhältniß zwischen Faser und Stärke wird dann bedeutend enger, weil man die von der Gesammtmenge der Kartoffeln gelieferte Pülpe mit höchstens ein Drittel bis einhalb der gewonnenen Stärke zu mischen hat. In diesem Falle benöthigt man natürlich eine bedeutend größere Filterfläche.

Da die Mischung von Stärkemehl und Pülpe wegen des großen Wassergehaltes der letzteren zu dünne Säfte ergeben würde, ist es zweckmäßig, durch eine geeignete Vorrichtung die Mischung nach Bedarf zu entwässern, was durch Hochstellen der Mischbottiche und ein enges Sieb geschehen kann, das die Stärketheilchen während des Entwässerns zurückhält. Es lassen sich bei dieser Einrichtung Zuckersäfte mit 10 Grad Bé. und darüber gewinnen. Aus der Schlammstärke lassen sich die darin neben anderen mechanischen Verunreinigungen enthaltenen feinen Faserstoffe durch Auswaschen und Sieben nur unter großen Stärkeverlusten trennen, wenn man weiße, verkaufsfähige Stärke erzielen will. Nach dem vorliegenden Verfahren läßt sich die Schlammstärke in vortheilhafter Weise auf Traubenzucker, beziehungsweise Sirup verarbeiten, da die Fasern und andere Verunreinigungen durch Filtration von der durch die Inversion filtrirbar gewordenen Schlammstärke getrennt werden können.

Der Patentanspruch des Pieper'schen Verfahrens lautet: »Verfahren zur Darstellung von Traubenzucker und Trauben-

zuckersirup aus (abgewässertem) Kartoffelreibsel, Kartoffelpülpe, Schlammstärke und anderen stärkemehlhaltigen Producten, dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Kochen des Gutes mit Säure bis zur Verflüssigung der Stärke erhaltene Lösung zur Abscheidung der Fasern unmittelbar auf geschlossenem Wege durch eine Filtrirvorrichtung in einen zweiten Kocher drückt, in welchem die Inversion zu Ende geführt wird.«

Von den beiden besprochenen Verfahren unterscheidet sich wesentlich das von Laßmann ausgearbeitete. Während Bondonneau und Pieper Säuren zur Verzuckerung, beziehungsweise Lösung der Stärke verwenden, benützt Laßmann die verzuckernde Wirkung der im Malze enthaltenen Diastase. Unter ihrer Einwirkung entsteht jedoch nicht Dextrose, sondern Maltose neben Dextrinen, durch Kochen mit Säuren werden sie und die Maltose in Glykose übergeführt. Die Trennung des Saftes von der Pülpe (der Kartoffelbrei wird vorher entwässert, mit Dampf verkleistert und dann nach der Abkühlung mit Malz behandelt) geschieht in Filterpressen, das Verfahren besitzt den großen Vortheil, daß die Cellulose vollständig unverändert bleibt. Dagegen wird die Trennung der im Zellsafte gelösten Verbindungen von der Cellulose und Stärke nur unvollkommen durchgeführt, und der Saft wird durch das Malz, das ebenfalls lösliche Stoffe enthält, ebenfalls verunreinigt.

Keines der besprochenen Verfahren hat die directe Darstellung von Stärkezucker aus den Rohmaterialien, so wünschenswerth auch die Lösung dieses Problems wäre, in befriedigender Weise gelöst, und das gleiche ist auch bei allen anderen Verfahren der Fall, die wir aus diesem Grunde übergehen können. Die Kartoffel ist noch ein relativ reines Rohmateriale, weil sie im Verhältnisse zu ihrem Stärkegehalte nur geringe Mengen anderer Substanzen enthält. Wenn selbst hier sich so bedeutende Schwierigkeiten ergeben, so ist mit Bestimmtheit anzunehmen, daß sich bei Versuchen, andere Rohmaterialien, wie Mais oder Reis direct zu verarbeiten, noch größere Hindernisse in den Weg stellen werden.

Denn die stärkehaltigen Körnerfrüchte enthalten in der Trockensubstanz noch weit größere Mengen Eiweißkörper, Fett, Farbstoffe u. s. f. als die Kartoffel.

Trotzdem die bisher bekannten Verfahren nur als Etappen auf dem endlich zum Ziele führenden Wege angesehen werden müssen, und trotzdem keines derselben in der Praxis Fuß zu fassen vermochte, stehen wir doch auf dem Standpunkte, die endliche Lösung der directen Verarbeitung der Kartoffel als sicher anzusehen. Nur müssen die Erfinder darauf bedacht sein, besondere Reinigungsverfahren zu ersinnen, die die Gewinnung eines ebenso reinen Dünnsaftes ermöglichen, als er bei Verarbeitung reiner Stärke erhalten wird.

Doch darf dabei auch das ökonomische Moment nicht vernachlässigt werden. Wir haben schon darauf hingewiesen, daß bei solchen Verfahren nothwendigerweise mit sehr verdünnten Lösungen gearbeitet werden muß, wodurch sich die Verdampfungskosten ganz wesentlich erhöhen. Zu den Kosten der Verdampfung gesellen sich dann noch die Kosten für die besondere Reinigung, wahrscheinlich auch vermehrte Anlagekosten für Maschinen und Apparate, kurz eine Reihe von Posten, deren Summe sehr leicht die Kosten der Herstellung von Stärkezucker oder Sirup nach den gewöhnlichen Verfahren aus Stärke oder Stärkemilch überschreiten kann. Und damit wäre einem solchen Verfahren, und wenn es das Problem in noch so vollkommener und genialer Weise lösen würde, selbstredend der Zutritt in die Praxis verwehrt. Im Interesse der Kartoffelstärke-Industrie wäre es ganz besonders wünschenswerth, recht bald von der bisher üblichen Arbeitsweise zur directen Verarbeitung der Kartoffeln übergehen zu können.

II.

Die Fabrikation des Dextrins und der löslichen Stärke.

Wird Stärke mit Wasser gekocht, so bildet sich eine zähe Masse, die sich zwar durch große Klebkraft auszeichnet, in der jedoch die Stärke nicht gelöst, sondern nur in gequollenem Zustande vorhanden ist. Verändert man dagegen den Zusammenhang der Stärkemolecüle etwa durch Erhitzen der Stärke auf höhere Temperatur, durch Einwirkung verdünnter Säure oder durch das im Malze enthaltene chemische Ferment, so entstehen Abbauproducte der Stärke, die nun thatsächlich in Wasser löslich sind. Man bezeichnet diese Verbindungen als Dextrine, oder, falls die Umwandlung der Stärke weniger weit vorgeschritten ist, als »lösliche Stärke« und mit ihrer Darstellung wollen wir uns nun beschäftigen.

Im Handel kommen diese Abbauproducte der Stärke unter verschiedenen Namen vor, wie Röstgummi, Leiogomme oder Leiocome, dann Dextringummi, Gommeline blanche, jaune, brune, Gomme d'Alsace, British gum, American gum u. s. f. Der werthbestimmende Bestandtheil aller dieser Producte ist das Dextrin, doch zeigen sie untereinander große Verschiedenheit, die von der Art der Herstellung abhängt. Denn es ist nicht möglich, die Stärke nur in Dextrin überzuführen, stets werden auch geringere oder größere Mengen anderer Umwandlungsproducte entstehen, die die Eigenschaften des Erzeugnisses beeinflussen. Wird die Stärke einem Röstprocesse unterworfen, so geht sie wohl der Hauptmenge nach in Dextrin über, daneben entstehen jedoch auch braun gefärbte, saure Röstproducte, geringe Mengen Zucker u. s. f. Auch die Temperatur und die Zeit, während der die Stärke höheren Temperaturen ausgesetzt ist, ist be-

stimmend für die Umwandlungsproducte und die Beschaffenheit des Endproductes, desgleichen die Qualität der Stärke, denn es ist einleuchtend, daß eine vollständig reine Stärke andere Röstproducte ergeben wird, als eine solche, die durch Eiweißkörper, Cellulose u. s. f. verunreinigt ist.

Die Umwandlung der Stärke in Dextrin kann auf verschiedene Weise vorgenommen werden. Das einfachste Verfahren besteht darin, die Stärke in geeigneten Vorrichtungen auf etwa 200 Grad C. zu erhitzen. Sie geht dann zum größten Theile in Dextrin über, doch bilden sich neben diesem auch andere, gefärbte Umwandlungsproducte, die dem Dextrin eine gelbe bis dunkelbraune Farbe ertheilen, die umso intensiver ist, je höher die Rösttemperatur war und je länger die Stärke der Einwirkung der höheren Temperatur unterworfen wurde.

Die Umwandlung der Stärke in Dextrin kann jedoch wesentlich beschleunigt werden, wenn man gleichzeitig neben der Wirkung der höheren Temperatur auch die abbauende Wirkung der Säuren benützt. Man erhält dann nicht nur ein besseres Produet, sondern es vollzieht sich die Umwandlung in weitaus kürzerer Zeit. Doch dürfen, um die Bildung von Stärkezucker nach Möglichkeit zu vermeiden, nur sehr geringe Säuremengen verwendet werden.

Man kann zur Gewinnung einer zum größten Theile aus Dextrin bestehenden Lösung auch in der Weise zu Werke gehen, daß man Stärkemilch mit verdünnten Säuren kocht, den Proceß der Umwandlung jedoch nicht soweit fortschreiten läßt, als es zur Erzielung von Stärkezuckersirup nöthig ist. Die Dextrinlösung kann dann entweder als solche in den Handel gebracht, oder durch vollständiges Eindampfen und Trocknen in sogenannten Krystallgummi verwandelt werden.

Endlich wird die Stärke auch durch das im Malze enthaltene chemische Ferment, die Diastase, abgebaut, wobei zunächst lösliche Stärke, dann Dextrine und endlich Maltose entstehen. Durch Regelung der Temperatur bei diesem Vorgange hat man es bis zu einem gewissen Grade

in der Hand, den Abbau der Stärke so zu leiten, daß viel oder wenig Dextrin gebildet wird.

Praktische Bedeutung besitzen von diesen Verfahren nur die Umwandlung der Stärke durch Rösten mit oder ohne Zusatz verdünnter Säuren, dann noch die Dextrinbildung durch Kochen mit Säuren, doch ist dieser Vorgang entschieden am umständlichsten und die Herstellung von Krystallgummi, sogenannten Amerikangummi, kann, wie wir sehen werden, auch auf einem anderen, weit einfacherem Wege erreicht werden.

Bei der Fabrikation von Dextrin spielt die größte Rolle die Temperatur, der das Röstgut ausgesetzt wird. Die Apparate, deren man sich bedient, müssen deshalb so eingerichtet sein, daß man die Regelung der Temperatur vollständig in der Hand behält, daß man sie nach Belieben rasch oder langsam steigern und auf einer bestimmten Höhe erhalten kann, und daß endlich der Röstvorgang jederzeit sich unterbrechen läßt. Der Forderung nach einer gleichmäßigen Temperatur wird jedoch nicht genügend entsprochen, wenn ein an einer Stelle des Röstapparates angebrachtes Thermometer eine constante Temperatur anzeigt, sondern der Apparat muß in solcher Weise construirt sein, daß auch das Röstgut an allen Stellen dieser Temperatur gleichmäßig ausgesetzt ist. Man kann dies durch zwei Maßnahmen erreichen, einerseits durch Anbringung eines correct wirkenden Rührwerkes im Röstapparate, anderseits — und dies ist das wichtigste Moment — durch zweckmäßige Ausführung der Erwärmung. Durch directe Feuerung kann eine gleichmäßige Erhitzung niemals bewirkt werden. Denn es läßt sich dabei nicht vermeiden, daß die am Boden der Röstvorrichtung liegende Stärke stärker erhitzt wird, als die oberen Schichten und selbst durch kräftiges Rühren kann dieser Uebelstand und der daraus erwachsende Nachtheil nicht aufgehoben werden. Außerdem ist es bei der directen Heizung niemals möglich, die Temperatur gleichmäßig im gewünschten Tempo zu steigern und sie dauernd auf der gleichen Höhe zu erhalten.

Weit zweckmäßiger ist es schon, das Röstgefäß mit einer die Wärme schlecht leitenden Flüssigkeit, etwa mit Oel, zu umgeben. Dann findet der Uebergang von den niederen zu den höheren Temperaturen weit langsamer und gleichmäßiger statt. Ungleichmäßigkeiten in der Feuerung wirken nicht unmittelbar auf das Röstgut ein, das Röstgefäß wird an allen Stellen gleichmäßig erwärmt und endlich behält das Oelbad längere Zeit seine Wärme, so daß bei aufeinanderfolgenden Operationen an Feuerungsmateriale gespart wird. Ein Nachtheil ist es dagegen, daß die Oelbäder einen unangenehmen Geruch verbreiten, daß das Oel von Zeit zu Zeit erneuert werden muß, und daß seine Verwendung bei unachtsamer Handhabung auch zu Bränden Anlaß geben kann, besonders wenn bei höheren Temperaturen geröstet wird. Doch ist nicht zu verkennen, daß die Apparate mit Oelbädern gegenüber der directen Feuerung einen großen Fortschritt bedeuten, und daß bei geeigneter Behandlung ganz vorzügliche Resultate erzielt werden, abgesehen davon, daß die Anlagekosten weit geringer sind, wie bei Verwendung der Dampf- oder Heißwasserheizung.

Entschieden das zweckmäßigste Heizsystem, das zur Erzeugung von Dextrin angewendet werden kann, ist die Heizung unter Vermittlung von heißem Wasser, das in allseits geschlossenen Röhren sich befindet und als Wärmeüberträger dient. Dieses System wurde von R. Lehmann in Dresden zur größten Vollkommenheit ausgebildet.

Die Wärmeübertragung findet durch eine Anzahl einzelner, nathloser Stahlrohre statt, welche an beiden Enden zugeschweißt und mit Wasser gefüllt sind. Diese Rohre, die unter sich in gar keiner Verbindung stehen, ragen mit einem Ende in den Feuerraum einer kleinen Ofenanlage und nehmen hier Wärme auf, um sie an die Röstgefäße, welche dicht über den Rohren liegen, zu übertragen. Die Rohre werden sorgfältig auf 500 Atmosphären Druck geprüft, im Betriebe jedoch nur bis etwa 80 Atmosphären in Anspruch genommen, so daß das Zerspringen ausgeschlossen ist. Eines der Heizrohre ist verlängert und

mit einem Manometer versehen, das die in den Rohren herrschende Spannung anzeigt. Die Leistungsfähigkeit dieses

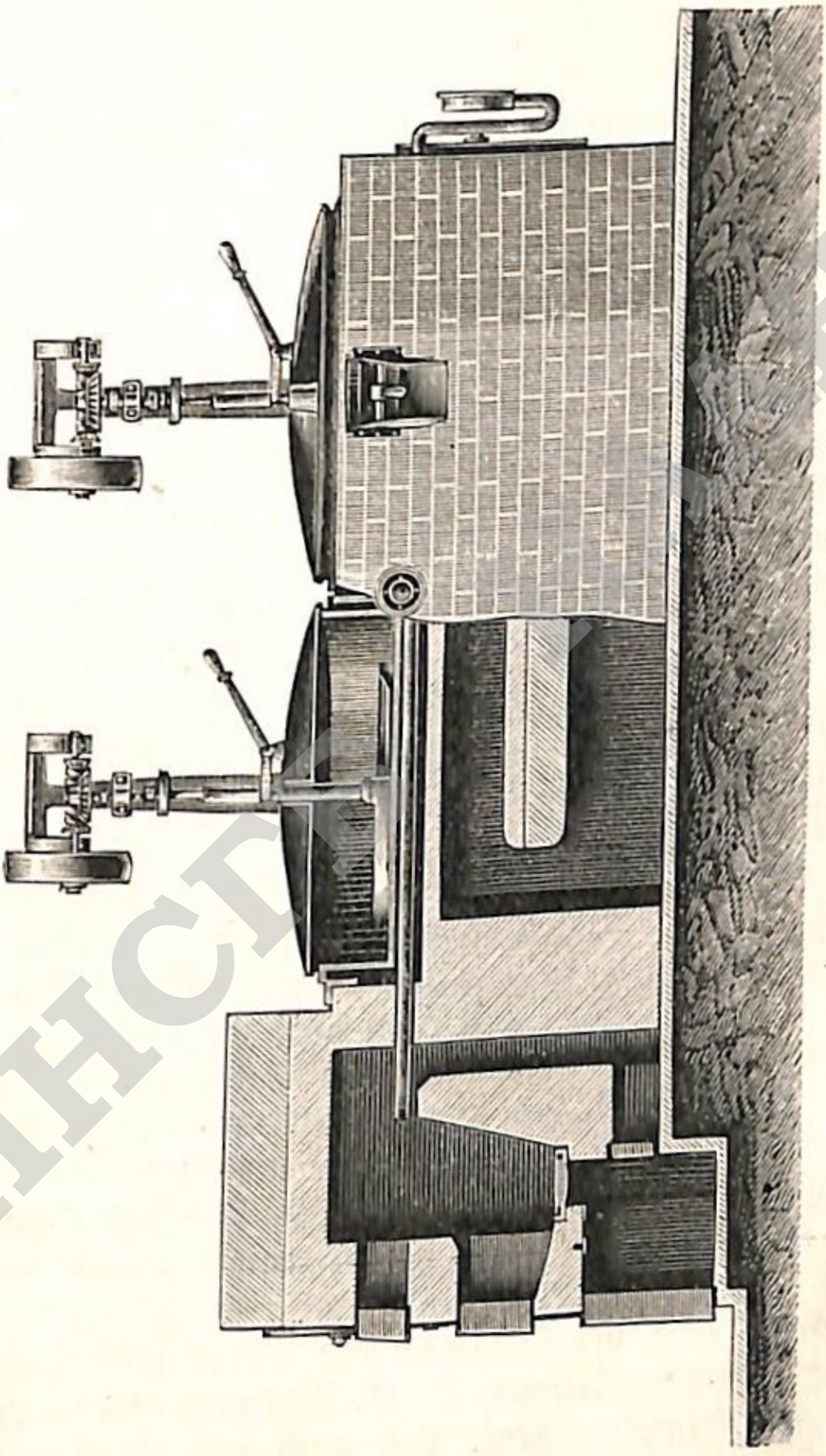


Fig. 29. Lehmann's Röstapparat.

Apparates, den Fig. 29 veranschaulicht, ist sehr groß, der Kohlenverbrauch gering. Die Beheizungsart ist die gleiche,

welche Ingenieur Lehmann seit Jahren mit bestem Erfolge bei Brot-, Waffel- und Biscuit-Backöfen, sowie Trockenöfen verschiedener Art anwendet.

1. Die Gewinnung des Dextrins durch Rösten der Stärke.

Wird trockene Stärke gleichmäßig auf 200—275 Grad C. erhitzt, so wird sie zum Theile in Dextrin umgewandelt. Außer Dextrin entstehen jedoch auch andere, gefärbte Umwandlungsproducte, so daß je nach der Rösttemperatur eine mehr oder minder braun gefärbte Masse entsteht, die man als »Röstgummi« bezeichnet. Das Röstgummi unterscheidet sich daher von den nach anderen Verfahren erhaltenen hellen Producten nur dadurch, daß es weniger Dextrin enthält, und daß neben diesem auch andere, durch die hohe Temperatur bedingte Zersetzungsproducte vorhanden sind.

Zum Rösten der Stärke kann man die verschiedensten Apparate verwenden. So beispielsweise rotirende Trommeln oder Cylinder, die mit der zu röstenden Stärke beschickt werden oder flache Gefäße, in denen sich Rührvorrichtungen bewegen und die Außen von den Feuerungsgasen umspült werden. Doch wird es mit Hilfe dieser Vorrichtungen nur möglich sein, ein sehr ungleichförmiges Product herzustellen, da eben auf die Regulirung der Temperatur keine oder doch zu geringe Rücksicht genommen wird.

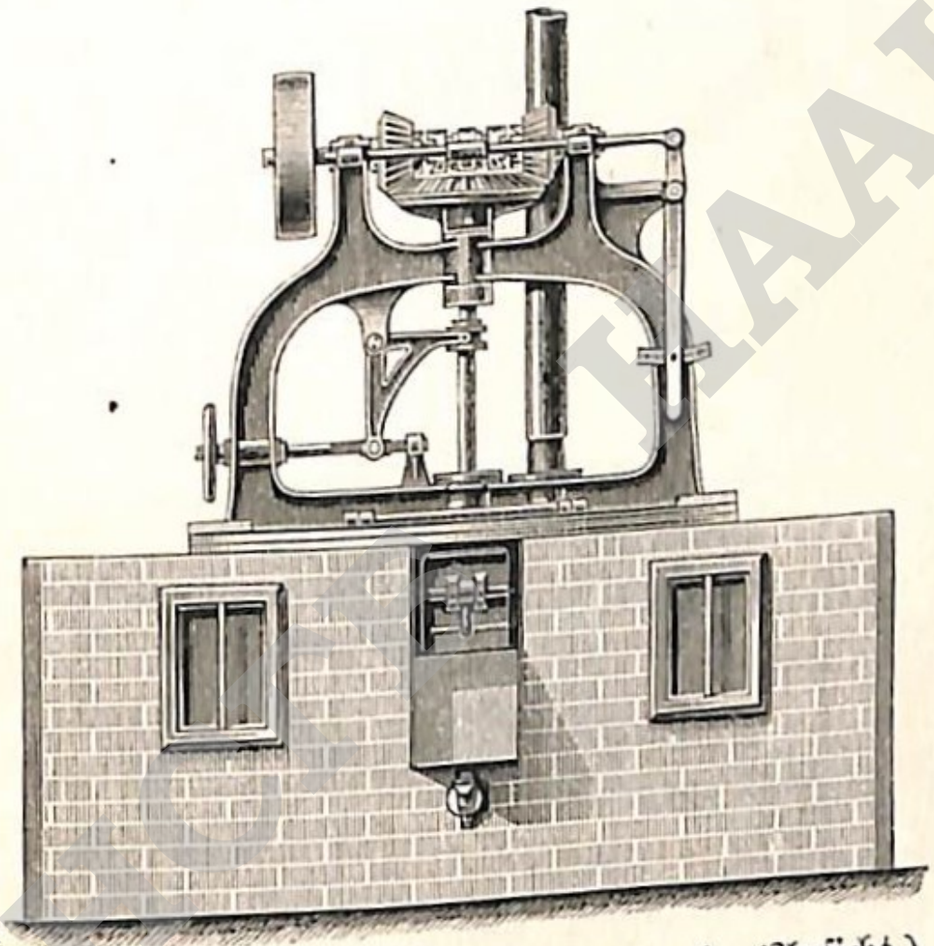
Weit zweckmäßiger sind daher jene Apparate, bei denen die Uebertragung der Wärme mit Hilfe eines Oelbades geschieht, eine solche Vorrichtung veranschaulichen die Abbildungen Fig. 30 und 31.

Es ist dies der Uhland'sche Dextrinröstapparat, der von der bekannten Firma W. H. Uhland in Leipzig-Gohlis sowohl als Einzelapparat, als auch als Zwillingsapparat hergestellt wird. Die Vorrichtung besteht aus einem äußeren gußeisernen Heizkessel und einem inneren, gußeisernen Röstkessel, in dem sich ein Rührwerk bewegt, das so construirt

ist, daß das Röstgut bei jeder Umdrehung gewendet und gemischt wird.

Um den Röstkessel rasch entleeren zu können, kann das Rührwerk auch nach rückwärts bewegt werden, an dem Kessel ist eine Auslaufrinne angebracht, durch die sich das Dextrin sehr rasch und vollkommen aus dem Kessel ent-

Fig. 30.



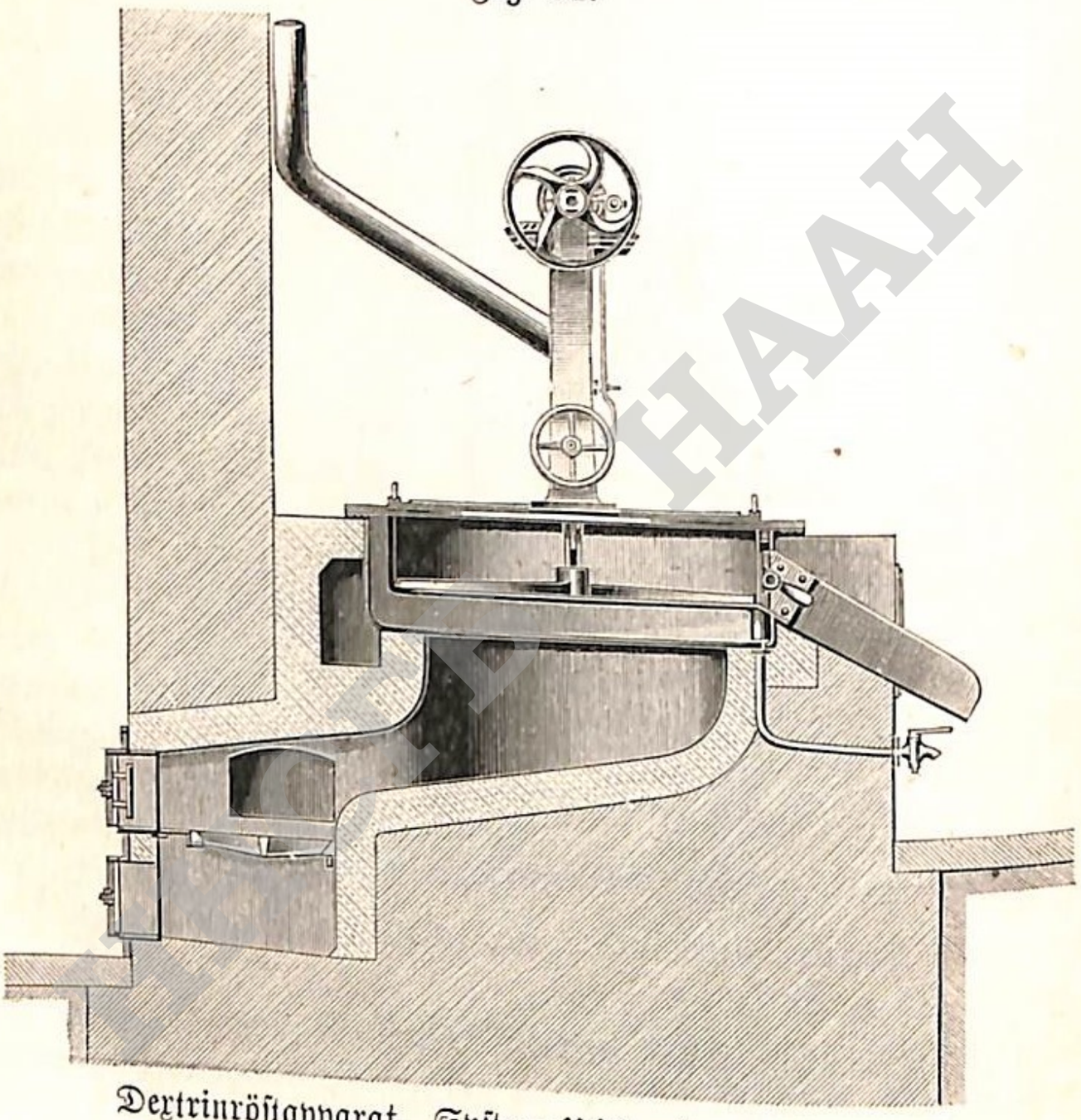
Dextinröstapparat. System Uhland. (Ansicht.)

fernen läßt. Um ferner den Röstkessel bequem reinigen zu können, ist das Rührwerk mit einer Hebevorrichtung versehen, die es leicht und rasch auszuheben gestattet.

Zur Erzielung einer gleichmäßigen Ueberleitung der Wärme in das Röstgut wird der Raum zwischen dem Röstkessel und dem Heizkessel mit Oel gefüllt. Zum Aufgeben des zu röstenden Materiales, sowie zur Beobachtung der Röstung und zur Entnahme von Proben ist der Apparat mit zwei aufklappbaren Deckeln versehen, die bequem zu handhaben

sind. Diese Deckel schließen sich an einen quer über den Röstkessel liegenden Steg und lassen sich soweit öffnen, daß der Röstkessel auch in der kürzesten Zeit durch Ausschöpfen entleert oder gereinigt werden kann, falls einmal durch be-

Fig. 31.



Dextrinröstapparat. System Uhland. (Durchschnitt.)

sonders nachlässige Bedienung das Röstgut angebrannt sein sollte. Zur Ableitung der flüchtigen Zersetzungsproducte, die sich beim Rösten der Stärke bilden, sind an jedem Apparate Dunstrohre angebracht, die ins Freie führen oder in einen gut ziehenden Schornstein münden.

Die Höhe der Temperatur läßt sich bei der Uhland'schen Construction durch zweckmäßige Feuerung mittelst Schieber und Klappen mit Leichtigkeit reguliren; überdies kann die Einwirkung des Feuers auf den Heizkessel in jedem Moment aufgehoben und dadurch der Ueberhitzung des Röstgutes in der einfachsten Weise vorgebeugt werden.

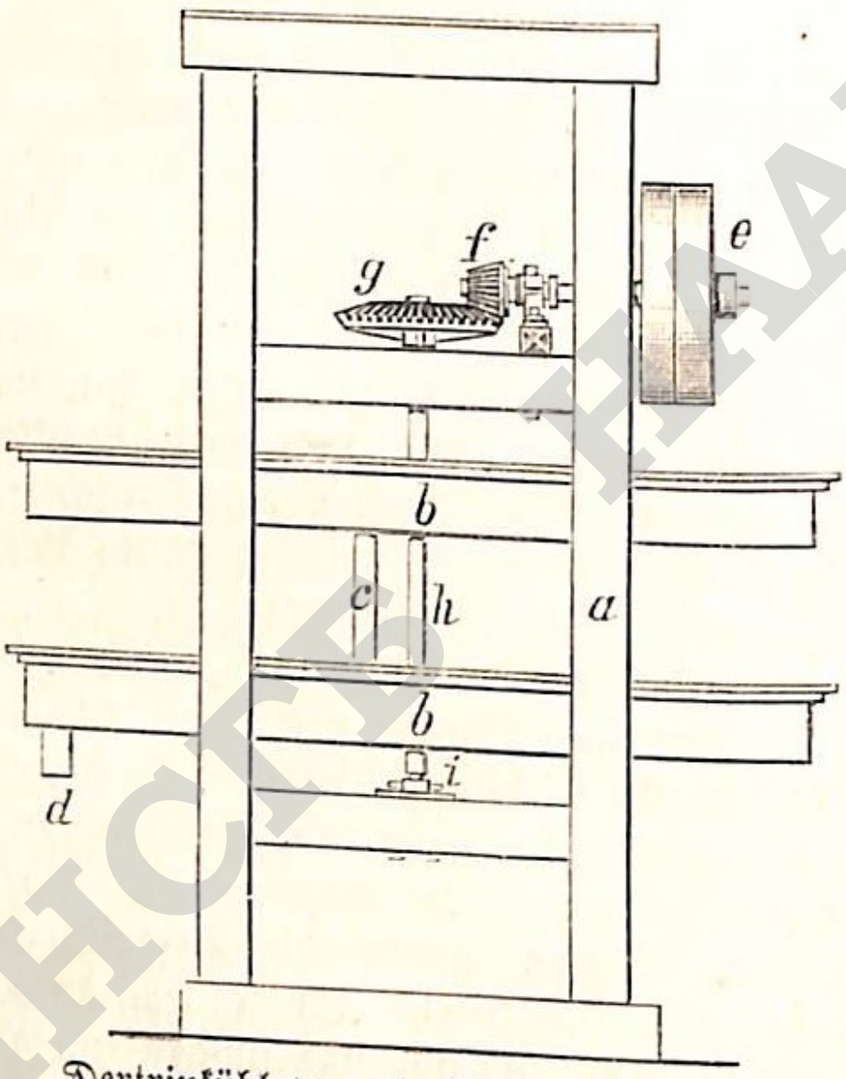
Jeder Apparat ist mit einer vollständigen Feuerungsgarnitur, sowie mit einem Thermometer, Vorrichtungen zum Einfüllen und Ablassen des Oeles 2c. ausgestattet und wird so complet geliefert, daß er nach der Einmauerung sofort betriebsfähig ist. Die Zwillingsapparate besitzen eine gemeinschaftliche Feuerungsanlage, in größeren Betrieben wird in der Regel eine Anzahl solcher Zwillingsapparate in einer Reihe nebeneinander aufgestellt. Diese Röstapparate System Uhland sind nicht allein zur Herstellung der gewöhnlichen Dextrinsorten, sondern ganz speciell auch zur Fabrikation von weißem wie von ganz dunklem Dextrin (Leiogomme) geeignet. Sie werden gewöhnlich in der vortheilhaftesten Größe für einen Fassungsraum des Röstkessels von circa 100 Kgr. Stärke geliefert.

Von ganz besonderer Wichtigkeit, und zwar in der Hauptsache bei der Fabrikation hellgelber und weißer Dextrine, ist die schnelle Kühlung derselben in dem Augenblick, in welchem der gewünschte Grad der Dextrinirung respective die geforderte Farbennuance erreicht ist. Durch längere Einwirkung der Wärme würde die Dextrinirung, in erhöhtem Maße aber die Farbe sich ändern und somit das fertige Dextrin nicht mit der am Röstapparat vorgenommenen Schlußprobe übereinstimmen. In kleineren Fabriken begnügt man sich damit, das aus dem Röstapparat kommende Dextrin entweder in einem luftigen Raum auf dem Boden auszubreiten; oder man vertheilt es in dünner Schicht auf Zinkbleche, die auf Gestelle gesetzt werden. Dieses Verfahren ist für größere Production zu wenig rationell und für die Arbeiter, welche die heißen Bleche zu bewegen haben, geradezu gefährlich. Man benützt deshalb mit Vortheil einen mechanischen Dextrinkühlapparat, welcher derart eingerichtet

ist, daß das fertige Dextrin selbstthätig aus dem Röst-apparat zugeführt und das gekühlte Dextrin ebenfalls selbst-thätig in Säcke gefüllt oder, falls erforderlich, nach der Sichterei transportirt wird.

Wie aus der Dispositionszeichnung einer Dextrinfabrik (S. 256) ersichtlich ist, wird vor den Auslauf des Röst-

Fig. 32.



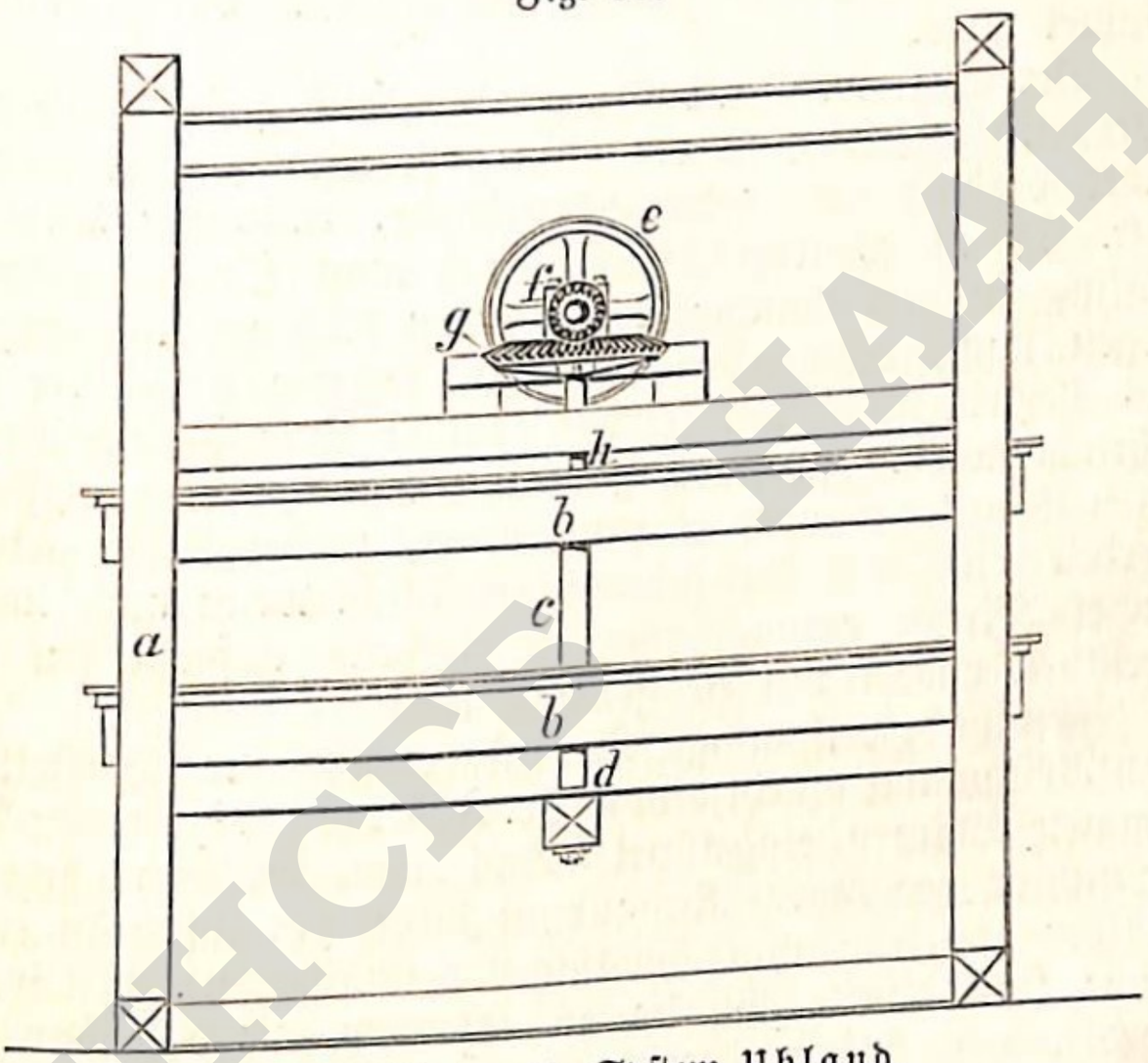
Dextrinkühlapparat. System Uhland.

apparates eine Transportschnecke gelegt, welche das Dextrin einem am Kühlapparate stehenden Elevator zuführt; letzterer hebt das Gut in die obere Abtheilung des Kühlapparates, und zwar derart, daß es am Umfange an geeigneter Stelle eintritt.

Der Kühlapparat (System Uhland) besteht, wie die Abbildungen (Fig. 32 und 33) zeigen, gewöhnlich aus zwei

Abtheilungen; die Anzahl der letzteren kann indessen für große Leistung auch auf drei oder vier erhöht werden. Jede Abtheilung besteht aus einer flachen schmiedeeisernen Pfanne b von circa drei Meter Durchmesser; die Pfannen sind auf einem hölzernen Gerüst a in genau horizontaler Lage montirt. Durch die Pfannenmitte geht, entsprechend

Fig. 33.



Dextrinkühlapparat. System Uhland.

abgedichtet, eine senkrechte Welle h, welche durch Vermittlung konischer Räder f g und der Riemscheiben e in langsame Umdrehung versetzt wird. Sie stützt sich auf das auf einer Traverse stehende Spurlager i und trägt innerhalb der flachen Pfannen zwei Rührarme, die mit schräg gestellten, dicht über dem Boden der Pfannen gleitenden Blechen versehen sind. Diese Bleche sind so eingestellt, daß das am Umfange der oberen Pfanne durch den Elevator eingewor-

fene Dextrin breit auseinandergezogen und zugleich langsam nach der Mitte zu transportirt wird, wo es durch das Rohr c nach unten in die zweite Pfanne fällt. Die in dieser Pfanne arbeitenden Rührbleche sind so eingestellt, daß das Dextrin langsam nach außen gezogen wird, bis es schließlich durch einen am Umfange befindlichen, durch Schieber absperrbaren Auslauf d den Kühlapparat verläßt und entweder direct in Säcken aufgefangen oder nochmals gesichtet wird.

Der Weg, welchen das zu kühlende Dextrin, flach ausgebreitet, beschreibt, ist ein außerordentlich großer, und es findet deshalb eine sehr ausreichende, rationelle Kühlung statt. Es ist selbstverständlich, daß man für ausreichende Lüftung in dem Raume, welcher den Kühlapparat enthält, sorgen muß, damit die entwickelte Wärme abgeführt und das Dextrin stets mit frischer, kühler Luft in Berührung gebracht wird. Zweckmäßig wendet man zu diesem Zwecke einen Ventilator oder Exhaustor an, wobei dafür gesorgt werden muß, daß der sich unvermeidlich, wenn auch in geringer Menge entwickelnde Dextrinstaub aufgefangen und eventuell wieder nutzbar gemacht wird.

Einige zweckmäßige Veränderungen zur Herstellung von Röstgummi wurden von Dr. F. Krieger*) in den Vereinigten Staaten eingeführt. Das nach den gewöhnlichen Verfahren gewonnene Röstgummi bildet ein lichtbräunliches Pulver von sehr ungleichmäßiger Beschaffenheit. Mit freiem Auge sind dunkle Punkte zu erkennen, die offenbar von verbrannter Stärke herrühren, anderseits sind noch ganz lich unbeschädigte und nicht veränderte Stärkekörner bei genauer Untersuchung wahrzunehmen.

Das Röstgummi wird in den Kattundruckereien zum Anmachen und Verdicken der Farben verwendet und soll mit Wasser angemacht einen elastisch-zähen Brei von dicker Beschaffenheit geben, der leicht und rein aus den in die Druckwalzen eingravirten Dessins herausgeht, scharf

*) Siehe Fußnote, Seite 178.

begrenzte Zeichnungen auf dem bedruckten Stoffe hinterläßt und nicht schmiert. Stärkekleister läßt sich zu diesem Zwecke nicht so gut verwenden, da die damit verdickten Farben in den Mustern stecken bleiben und die Stärke später nicht so leicht ausgewaschen werden kann. Reines Dextrin besitzt ebenfalls die nachtheilige Eigenschaft, zu schmieren.

Den erwähnten Anforderungen der Kattundrucker vermag jedoch das im Oelbad erzeugte Röstgummi nur zum Theile zu entsprechen, das es in der Regel noch zu bedeutende Mengen nicht umgewandelter Stärke, anderseits auch schon verbrannte Stärke enthält. Dagegen ist es Krieger gelungen, durch gleichmäßiges längeres Erhitzen bei Dampftemperaturen ein vorzügliches Product zu erhalten, und zwar ohne Verwendung eines Rührwerkes, ohne Verwendung des Oelbades und ohne specielle Controle der Rösttemperatur.

Krieger verfährt in der Weise, daß gepulverte nach dem sauren Proceß gewonnene Stärke ohne jeden Zusatz in Bleche mit aufgebogenem Rande ungefähr 2·5 Cm. hoch gefüllt und in einen Raum gebracht wird, der durch Dampfrohre auf etwa 150 Grad C. erhitzt werden kann. Die Bleche sind aus galvanisirtem Eisen verfertigt und stehen direct und unmittelbar auf den Heizrohren über- und nebeneinander. Die Wände des Kastens werden mit schlechten Wärmeleitern bekleidet, um die Hitze zusammenzuhalten, eine mit Gegengewichten ausbalancirte Fallthür mit doppelten Wandungen vermittelt den Zugang.

Das Erhitzen dauert 24—28 Stunden, je nach der Farbe, bis zu welcher das Gummi gebrannt werden soll. Ist die Hälfte der Zeit verflossen, so werden die Bleche systematisch umgestellt, um ein gleichmäßig erhitztes Product zu erzielen. Die obersten Bleche kommen nach unten, die äußeren nach innen, um die Fehler der ungleichmäßigen Erhitzung auszugleichen, da der Raum in der Mitte und oben heißer, an den Wänden dagegen kühler ist. Im Uebrigen bedarf der Apparat außer der Beschickung, dem Wechseln und dem Herausnehmen der Bleche keiner weiteren

Beaufsichtigung, da die Temperatur durch den Dampfdruck gegeben ist, der natürlich vom Kessel gleichmäßig erhalten werden muß. Der Ausfall des Productes wird nicht wesentlich beeinflußt, wenn die Erhitzung einige Stunden länger oder kürzer dauert.

Sorgsam ist nur darauf zu achten, daß während der Bleche kein offenes Licht oder Feuer in der Nähe ist. Der dann in der Luft vertheilte, ungemein feine Staub entzündet sich nämlich sehr leicht und verbrennt dann mit explosionsartiger Heftigkeit; wie Krieger erwähnt, hat die Außerachtlassung dieser Vorsichtsmaßregel schon wiederholt zu furchtbaren Explosionen geführt, denen auch Menschenleben zum Opfer fielen.

Nach Krieger's Angaben ist das nach diesem Verfahren aus Maisstärke gewonnene Product dem durch Rösten bei höheren Temperaturen hergestellten in jeder Hinsicht weitaus überlegen. Es ist gleichmäßig, zeigt keine dunklen, verbrannten Theile, ist bedeutend ausgiebiger, indem es bei gleichem Verhältnisse von Gummi und Wasser eine substantiellere Paste von hellerer Farbe giebt. Auch enthält es keine rohe, unaufgeschlossene Stärke, läßt sich daher leicht aus den bedruckten Geweben durch Auswaschen entfernen und entspricht daher den Anforderungen des Kattundruckers in jeder Hinsicht am besten.

Das Wesen dieses Verfahrens besteht eigentlich nur in der Anwendung niederer Rösttemperaturen, die jedoch längere Zeit auf das Röstgut einwirken und es ist klar, daß dadurch ein besseres Product erzielt werden muß, umsomehr, wenn es sich um die Darstellung von Röstgummi aus Maisstärke handelt, die weit weniger rein ist, als die Kartoffelstärke. Allerdings dauert die Umwandlung bedeutend länger, als bei stärkerer Erhitzung. Höchst unrationell ist jedoch der von Krieger verwendete und empfohlene Apparat, wenn er auch wesentlich einfacher ist, als jene Vorrichtungen, die mit Rührwerken versehen sind. Jedenfalls ließe sich der gleiche Effect auch mit anderen Röstapparaten erzielen, etwa mit dem Lehmann'schen Systeme, wobei noch

der Vortheil vorhanden wäre, daß keine kostspieligen, zur Erzeugung von hoch gespanntem Dampfe geeigneten Dampfanlagen vorhanden zu sein brauchen, denn erst Dampf mit 5 Atmosphären besitzt eine Temperatur von 150 Grad C.

2. Die Gewinnung des Dextrins unter Mitwirkung von Säuren.

Der Abbau der Stärke wird durch die Gegenwart freier Säuren wesentlich beschleunigt. Bei ihrer Verwendung liegt jedoch die Gefahr nahe, daß der Abbau der Stärke nicht stehen bleibt, wenn sie eben in Dextrin umgewandelt ist, sondern daß der Proceß noch weiter verläuft und bis zur Bildung von Zucker fortschreitet. Ganz läßt sich dies überhaupt nicht vermeiden, dagegen gelingt es durch geeignete Maßnahmen, die Zuckerbildung auf ein Minimum zu beschränken. Die wichtigsten dieser Grundbedingungen, nur der Hauptsache nach Dextrin und nicht ein Gemenge von Dextrin mit größeren Mengen Zucker zu erhalten, sind einerseits die Anwendung nur sehr geringer Säuremengen und die Verarbeitung der mit Säure präparirten Stärke im trockenen Zustande. Ist die Stärke zu feucht, so wird sich stets eine geringe Menge Dextrin lösen und auf gelöstes Dextrin ist die Einwirkung der Säure weit energischer, so daß eine ansehnliche Menge verzuckert wird.

Zur Darstellung des Dextrins mit Hilfe von Säuren können alle Säuren verwendet werden, die auch zur Darstellung des Stärkezuckers Anwendung finden, doch wird man sich solcher Säuren bedienen, die ganz oder doch theilweise flüchtig sind und daher während der Erhitzung zum größten Theile entweichen. Solche Säuren sind Salzsäure und Salpetersäure, während die Schwefelsäure erst bei sehr hohen Temperaturen, die praktisch bei der Dextrin-Fabrikation niemals erreicht werden, sich in Dampf verwandelt.

Der Ausfall des Productes ist in hohem Grade von der Menge der Säure und auch von ihrer Natur abhängig.

Je größere Säuremengen verwendet werden, desto näher liegt die Gefahr, daß größere Mengen Zucker entstehen, wodurch die Klebkraft des Dextrins vermindert wird. Ferner beeinflußt die Natur der Säure den Farbton des Dextrins, indem Salzsäure ein mehr gelbes, Salpetersäure ein röthlichgelbes Dextrin erzeugt. Die Salzsäure wird gewöhnlich im Verhältnisse von 1:200, die Salpetersäure im Verhältnisse von 1:400 angewendet, doch haben diese Zahlen durchaus nicht als strenge einzuhaltende Norm zu gelten.

Bei der Darstellung des Dextrins unter Mitwirkung von Säuren lassen sich folgende Operationen unterscheiden:

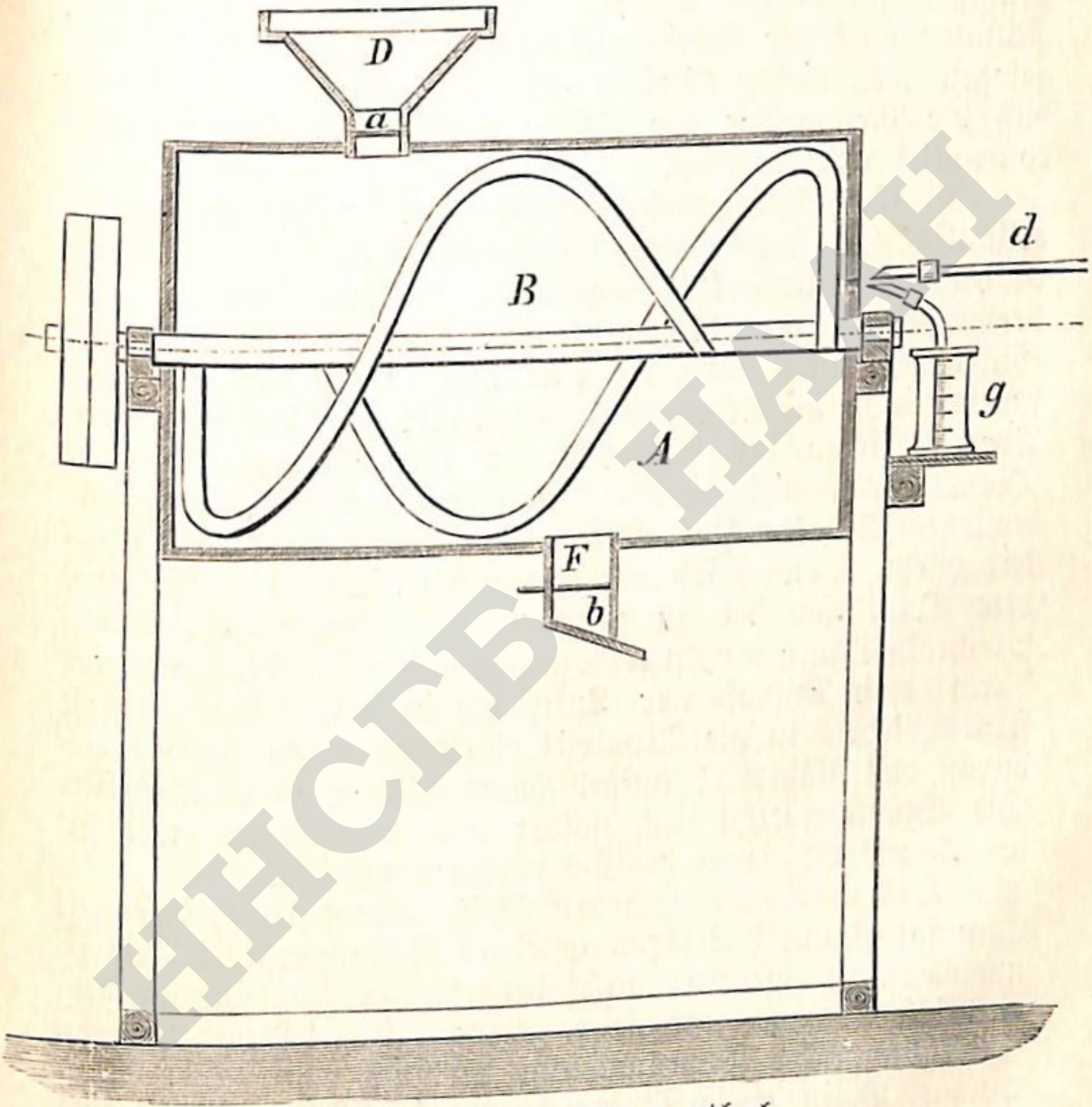
1. Das Präpariren und Trocknen der Stärke.
2. Das Pulverisiren der Stärke.
3. Das Rösten der Stärke und
4. das Kühlen des fertigen Productes.

Das Präpariren der Stärke, d. i. das Mengen derselben mit der Säure muß so innig als möglich vorgenommen werden, denn nur dadurch läßt sich eine gleichmäßige Einwirkung der Säure auf die Stärke erzielen. In vielen Fabriken wird diese Operation durch Handarbeit bewirkt, weit besser ist es jedoch, sich dazu besonderer Mischvorrichtungen zu bedienen, die außer der gründlichen Mischung auch die Verwendung nur sehr geringer Flüssigkeitsmengen gestatten.

Als Regel hat zu gelten, die Stärke nur im trockenen Zustande dem Rösten zu unterwerfen. Mischt man die Stärke mit der Säure durch Handarbeit, so ist es, um eine gleichmäßige und innige Mischung zu erzielen, unerläßlich, die Säure stark mit Wasser zu verdünnen, und die präparirte Stärke muß dann künstlich getrocknet werden. Verwendet man dagegen geeignete Mischvorrichtungen, in denen die Stärke durch Rührvorrichtungen aufgepulvert wird, und läßt man gleichzeitig die Säure in Form eines Nebels eintreten, so gelingt, soferne man genügend trockene Stärke angewendet hat, die Mischung auf trockenem Wege, d. h. die Stärke enthält dann nur so geringe Mengen Feuchtigkeit, daß sie sofort oder nach dem Lagern, um die Mischung und

Vertheilung der Säure vollständiger zu machen, in den Röstapparat gebracht werden kann.

Fig. 34.



Mischapparat von Blumenthal.

Ein solcher Mischapparat wurde Herrn Theodor Blumenthal unter Nr. 11120 vom 27. Februar 1880 ab im Deutschen Reiche patentirt. Die Abbildung (Fig. 34) veranschaulicht seine Einrichtung.

Das Stärkemehl wird in ein geschlossenes Gefäß aus Holz gebracht, durch ein schnell gehendes Rührwerk in nach Möglichkeit gleichmäßig vertheiltem und lockerem Zustande erhalten und die kalte Säure mit Hilfe eines Dampf- oder Luftstrahlgebläses in das Gefäß befördert. Innerhalb weniger Minuten wird die Säure gleichmäßig von der Stärke aufgesogen. Mit diesem Verfahren ist der Vortheil verbunden, daß die Menge der der Stärke zugeführten Säure genau controllirt werden kann.

Die Einrichtung dieses Apparates ist aus der Abbildung ersichtlich. A ist eine dicht schließende Trommel aus Holz, in der ein Rührwerk B angebracht ist, das circa 40 Umdrehungen in der Minute macht. Das zu präparirende Stärkemehl wird durch einen Trichter D mit dem Absperrschieber a in die Trommel A eingefüllt; zur Entleerung der Trommel dient der Schlot F mit dem Absperrschieber b. Die Trommel wird bis etwa zu einem Drittel mit möglichst trockenem Stärkemehle gefüllt und das Rührwerk in Thätigkeit gesetzt. Dann wird die in dem Gefäße G enthaltene, dem Quantum der zu präparirenden Stärke genau entsprechende Säure mittelst eines gewöhnlichen Strahlapparates d durch einen Dampf- oder Luftstrom in Form eines äußerst feinen Nebels in die Trommel eingeblasen, wo sie mit der durch das Rührwerk aufgelockerten Stärke zusammentrifft. Die Stärke sättigt sich sofort mit der Säure, und in der kürzesten Zeit ist die Präparation beendet.

Das in der angegebenen Weise behandelte Stärkemehl kann sofort durch Erhitzen in einen Röstapparat in Dextrin umgewandelt werden, und bedarf, da die angewendete Flüssigkeitsmenge nur sehr gering ist, keiner weiteren Trocknung. Die Imprägnirung verläuft sehr rasch. Man kann z. B. in einer Trommel von 1·5 Meter Länge und 1 Meter Durchmesser 100 Kg. Kartoffelmehl in fünf Minuten mit 0·25 Kg. Salpetersäure von 40 Grad Bé. völlig gleichmäßig imprägniren.

Die Einrichtung des Zerstäubungsapparates kann ebenfalls aus der Zeichnung ersehen werden. Die Säure wird

in das mit einer Theilung versehene Glasgefäß G gefüllt, die Theilung erleichtert es, stets das entsprechende Säure-quantum abzumessen. In das Gefäß G taucht ein Glasrohr, das oben umgebogen ist und in eine enge Spitze ausläuft. Auch das horizontale Rohr d ist zu einer Spitze ausgezogen, die mit der des verticalen Rohres unter einem Winkel zusammentrifft. Wird nun durch d ein kräftiger Dampf- oder Luftstrahl getrieben (zur Erzeugung des Luft-stromes genügt ein gewöhnlicher Blasbalg), so entsteht um die Spitze des verticalen Rohres ein luftverdünnter Raum, und die Säure wird aus G emporgetrieben. Sobald sie aus der Spitze austritt, wird sie von dem Luft- oder Dampf-strome erfaßt, zerstäubt, und in das Innere der Trommel befördert.

Zum Trocknen der grünen oder der präparirten Stärke können die verschiedenartigsten Apparate verwendet werden, am zweckmäßigsten sind jedoch die sogenannten Canal-trocknungsanlagen, bei denen das zu trocknende Gut langsam einen Canal passirt, während ihm erwärmte Luft entgegen-strömt. Eine solche, sehr vollkommene Vorrichtung wurde von W. H. Uhland in Leipzig-Gohlis construirt.

Viele Canaltrocknungsanlagen leiden an dem Uebel-stande, daß die warme Luft sich im Canale oben, die kältere Luft sich dagegen unten hält, dadurch trocknen die oberen Schichten des Trockengutes rascher, die unteren langsamer, ja sie bleiben häufig sogar noch feucht, während die oberen Schichten schon trocken sind. Bei der Canaltrocknung nach Uhland's Patent ist dieser Uebelstand vollständig beseitigt, da bei diesem System der Trockencanal mit geheizter Preß-luft gefüllt wird, die ihn ununterbrochen mit entsprechender Geschwindigkeit durchströmt und an jedem Canalquerschnitte überall die gleiche Temperatur besitzt. Dies beruht darauf, daß erkaltete Luft an Spannung verliert und daher rasch durch warme Luft von höherer Spannung ersetzt werden muß, wenn an jedem Canalquerschnitte nicht allein überall die gleiche Spannung, sondern auch die gleiche Temperatur herrschen soll, da bewegte Luft im Gegensatze

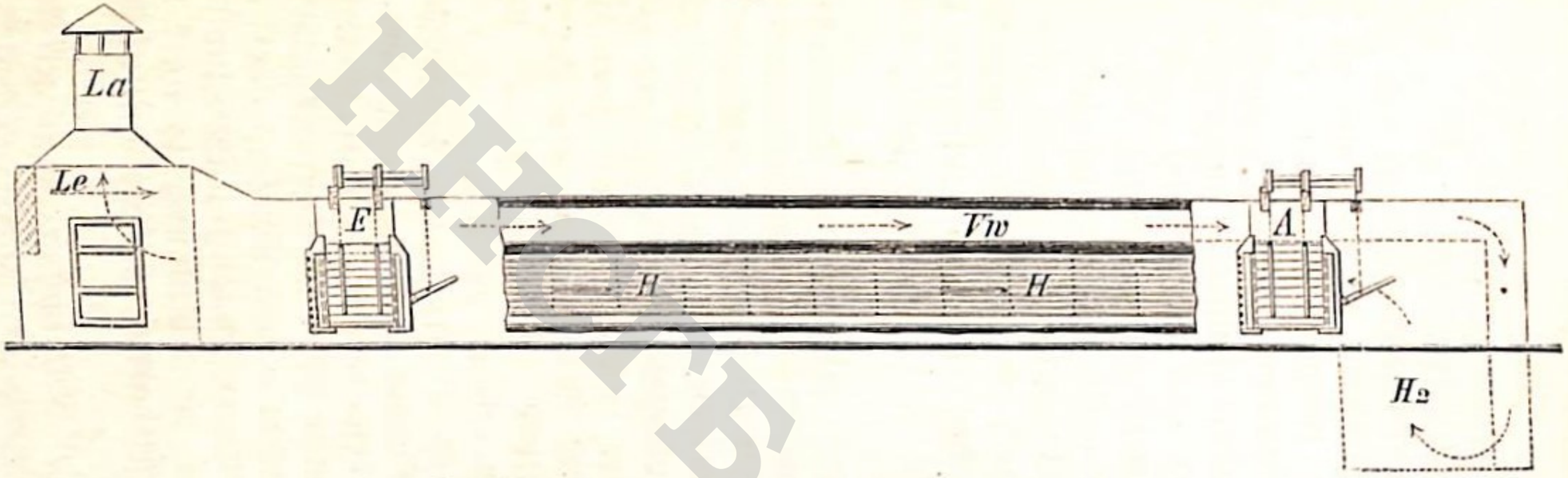
zu ruhender ein guter Wärmeleiter ist und ihren Wärmeüberschuß rasch an die benachbarten Luftschichten abgiebt, beziehungsweise einen solchen aufnimmt.

Eine Canaltrocknungsanlage nach Uhland's Patent ist in den Fig. 35 und 36 im Längsschnitt und Grundriß dargestellt. Die Luftführung erfolgt in der Richtung der punktirten Pfeile, während sich das Trockengut in der Richtung der schwarzen Pfeile durch den Canal bewegt. Die Luft tritt bei Le in den Trockencanal ein, durchströmt die Vorwärmeabtheilung Vw, zieht am Ende des Canales nach unten, um am Ende der Heizkammer H_2 auf die erforderliche Temperatur gebracht zu werden, steigt dann im gepreßten Zustande in den eigentlichen Trockencanal auf, denselben entgegen der Bewegungsrichtung des Trockengutes durchströmend, und tritt, mit den Wasserdämpfen beladen, bei La ins Freie. Durch eigenthümliche Vorrichtungen läßt sich sowohl die Bewegung der Luft, als auch ihre Temperatur genau reguliren.

Zur Erwärmung der Luft kann ebensogut Dampf, wie directe Feuerung benützt werden. Die Canaltrocknung ist daher ganz unabhängig vom Dampfbetrieb und läßt sich besser als alle anderen Trockenanlagen, die in der Regel nur mit Dampfheizung betrieben werden können, anwenden. In Fabriken mit Dampfbetrieb genügt in der Regel der Abdampf vollständig zur Erwärmung der für die Trockenanlage erforderlichen Luft.

Zum Einbringen der Trockenhorden dient die Gliederthür bei E und zum Vorschub der Horden der Mechanismus M. Die Horden bewegen sich, wie die schwarzen Pfeile andeuten, durch den Canal und verlassen ihn bei A, wo ebenfalls eine Gliederthür mit entsprechender Vorrichtung zum bequemen Herausnehmen der Horden vorhanden ist. Diese Gliederthüren haben den großen Vortheil, daß sie immer nur bis zur Höhe der Horden geöffnet zu werden brauchen, die man eben herausnehmen will, und daß dadurch eine Abkühlung, wie sie durch Oeffnung der ganzen Thür entstehen würde, nicht stattfinden kann.

Fig. 35.



Canaltrocknungsanlage. System Uhland. (Längsschnitt.)

Fig. 36.



Canaltrocknungsanlage. System Uhland. (Grundriß.)

НЕОБНАЛ

Nach der Präparation, beziehungsweise dem Trocknen wird die Stärke noch auf einer Mühle und Sichtmaschine gut zerkleinert, und dann in Form eines feinen Pulvers in den Röstapparat gebracht. Die Construction dieser Vorrichtungen haben wir schon kennen gelernt, es genügt daher darauf zu verweisen, daß die Röstung bei weitaus niederer Temperatur vorgenommen werden muß, wie wenn es sich um die Herstellung von Röstgummi handelt. Durch die Wirkung der Säure wird eben die Umwandlung der Stärke in Dextrin wesentlich erleichtert und beschleunigt, und die Anwendung höherer Temperaturen hat eigentlich nur den Zweck, die Verwendung sehr geringer Säuremengen und die Durchführung der Operation innerhalb kurzer Zeit zu ermöglichen. Die Rösttemperaturen, die gewöhnlich angewendet zu werden pflegen, liegen zwischen 100 und 120 Grad C., je niederer die Temperatur ist, bei der geröstet wird, desto heller fällt das Product aus.

Da die zur Umwandlung erforderliche Temperatur verhältnißmäßig nieder ist, kann man die Verwendung eines eigentlichen Röstapparates unter Umständen umgehen und die gesäuerte Stärke scharf trocknen. Sie wird dann zum Theile ebenfalls in Dextrin übergehen, doch ist die Umwandlung nie so vollständig, so daß ein solches seiner Zusammensetzung nach zwischen der Stärke und dem Dextrin liegendes Product das eigentliche Dextrin zwar in vielen, jedoch nicht in allen Fällen zu ersetzen vermag.

Nach dem Rösten muß das Dextrin, um Nachdunkeln zu verhüten, rasch auf niedere Temperaturen gebracht werden. Am besten geschieht dies in besonderen Kühlvorrichtungen, etwa in weiten Pfannen, in denen sich ein Rührwerk bewegt. Zu rasch, etwa unter Verwendung von Wasser, darf die Abkühlung jedoch nicht erfolgen, da sich sonst leicht Klumpen bilden, besonders dann, wenn die Abkühlung so stark ist, daß sich auf dem Dextrin Wasserdampf aus der Luft niederschlägt.

Handelt es sich um die Gewinnung von gelöstem Dextrin, so wird die Dextrinirung der Stärke am besten in

Kochgefäßen mit Säure vorgenommen. Man setzt jedoch den Kochproceß nur solange fort, bis die Jodprobe das Verschwinden der Stärke anzeigt, d. h. bis keine blaue Färbung mehr wahrnehmbar ist. Die der Hauptsache nach Dextrin enthaltende Lösung wird dann filtrirt, über Knochenkohle entfärbt und bis zur gewünschten Concentration eingedampft. Verdampft man die Lösung vollständig zur Trockne, und wurde sie genügend entfärbt, so erhält man dem arabischen Gummi ähnliche Massen.

Diese Art der Darstellung von raffinirtem oder krystallisirtem Dextrin, sogenanntem künstlichen arabischem Gummi ist jedoch nicht zweckmäßig, da einerseits beim Kochen mit Säure stets größere Mengen Zucker entstehen, als bei der Herstellung des Dextrins durch Rösten, und da anderseits mit sehr verdünnten Lösungen gearbeitet werden muß. Weit besser ist es daher, durch Rösten erhaltenes Dextrin in Wasser zu lösen, und zwar in solcher Menge, daß die Lösung etwa 20 Grad Bé. zeigt, sie zunächst durch Filtration von den ungelösten Bestandtheilen zu befreien und dann mit Knochenkohle zu entfärben. Krieger empfiehlt, die entfärbte Lösung bis zur Sirupconsistenz einzudampfen und auf glatt gewebtes Baumwollzeug aufzutragen, das über Holzrahmen gespannt ist. In staubfreien Trockenräumen wird die Masse dann bis zur Sprödigkeit getrocknet.

Um aus Maisstärke Dextrin herzustellen, geht Krieger in folgender Weise zu Werke: 120 Kg. trockene Maisstärke werden mit 400 Cbcm. concentrirter Salpetersäure, die mit Wasser auf 2 Liter verdünnt ist, mit Hilfe eines Zerstäubers gemischt.

Nach vollzogener Mischung wird die pulverige Stärke auf dieselben Bleche und in denselben Vorrichtungen erhitzt, die oben bei der Darstellung des Röstgummis aus Maisstärke beschrieben wurden.

Für weißes Dextrin wird die Stärke zwei Stunden, für lichtgelbes vier Stunden, für dunkelgelbes bis zu fünfzehn Stunden erhitzt. Die Bleche werden auch hier nach Ablauf der halben Erhitzungsdauer umgestellt.

Von dem aus Kartoffelstärke bereiteten Dextrin unterscheidet sich das aus Maisstärke hergestellte vortheilhaft durch den Geruch. Während das Kartoffelstärkedextrin einen charakteristischen Gurkengeruch besitzt, der, wie es scheint, überhaupt nicht beseitigt werden kann, und überall, wo dieses Dextrin verwendet wird, hervortritt, ist der Geruch des nach Krieger's Verfahren aus Maisstärke bereiteten Dextrins nach seinen Angaben nur sehr schwach, ganz verschieden vom Kartoffeldextrin und durchaus nicht unangenehm, an gummirten Sachen wird er überhaupt nicht wahrgenommen. Das Maisstärkedextrin besitzt die gleiche Klebfähigkeit und ist zu allen Verwendungsarten ebenso tauglich wie das Kartoffelstärkedextrin. Von diesem unterscheidet es sich nur dadurch, daß es im rohen Zustande immer eine schwach getrübte, niemals vollkommen klare Lösung giebt. Diese Erscheinung ist nach Krieger auf zwei Ursachen zurückzuführen. Erstens sind die Stärkekörner des Mais bedeutend kleiner als die der Kartoffel, die Maisstärke enthält daher mehr Hülsen, die auch weniger durchscheinend sind als die der Kartoffelstärke, und zweitens ist es sehr schwierig, die letzten Spuren von Eiweißstoffen und Fett aus der Maisstärke zu entfernen. Dies sind die Ursachen der geringen milchigen Trübung der Maisdextrinlösung, die jedoch ihre technische Verwendung nicht nachtheilig beeinflußt.

Zur Umwandlung der Stärke in Dextrin können, wie erwähnt, alle Säuren, die bei genügend langer Einwirkung eine Verzuckerung der Stärke bewirken, verwendet werden. Man kann deshalb außer Salzsäure und Salpetersäure auch Oxalsäure, Milchsäure u. s. f. anwenden. Hier wollen wir noch ein Verfahren besprechen, bei dem schwefelige Säure verwendet wird. Das Verfahren, Deutsches Reichspatent Nr. 55868, vom 27. April 1890, von Dr. Albert H. J. Bergé, besteht darin, daß die Stärke vollständig trocken in einem geschlossenen Behälter einer Atmosphäre von schwefeliger Säure unter Druck bei einer geeigneten Temperatur ausgesetzt wird, wobei sowohl der Druck als auch die Temperatur

je nach der Natur des zu verarbeitenden Stoffes und des zu erzielenden Productes wechseln.

Der in Stärkegummi oder Dextrin umzuwandelnde stärkemehlhaltige Stoff kann in beliebiger Form, als Stärke, Kartoffelmehl, Getreidemehl, geschrotenes, gebrochenes oder ganzes Getreide angewendet werden. Der Behälter, der den Rohstoff aufnimmt, braucht nur hermetisch verschließbar und gleichmäßig heizbar zu sein, was am besten dadurch erzielt wird, daß er in einem Oelbade oder durch Dampfheizung auf die entsprechende Temperatur gebracht wird; um das Schwefeligsäureanhydrid gleichmäßig zur Wirkung zu bringen, ist es mit einer Rührvorrichtung versehen. Die Anordnung kann jedoch auch so getroffen werden, daß der Behälter, der die Form eines Cylinders besitzt, selbst über oder in der Heizvorrichtung drehbar ist.

Eine Art der Anordnung dieses Apparates veranschaulicht Fig. 37. Er besteht aus einem einfachen cylindrischen Behälter B, welcher an beiden Enden mittelst Hohlzapfen H in Ständern S drehbar gelagert ist. Im Innern des Behälters ist eine Dampfleitung D von mehreren Reihen von Röhren angeordnet. Dieselbe wird durch das an einem der Hohlzapfen H anschließende Rohr R gespeist und schließt durch die beiden Röhren R'R', welche mit Verschlußventilen VV ausgestattet sind, an den anderen Hohlzapfen an, durch den der Dampf abzieht. Die Hohlzapfen sind mit dampfdicht schließenden Stopfbüchsen ausgestattet. Der ganze Behälter ist in den Ständern S mit Hilfe von Zahnrädern ZZ' und der Riemenscheibe R_2 drehbar. Der Behälter ist mit einem leicht zu öffnenden und hermetisch verschließbaren Mannloche M und mit Ein- und Auslaßhähnen E und A für die schwefelige Säure versehen.

Zur Durchführung des Verfahrens füllt man den Behälter zuerst mit der Stärke oder dem stärkehaltigen Stoffe bis etwa zur Hälfte und darauf mit schwefeliger Säure, und zwar von unten mittelst eines vom Einlaßhahne E bis auf den Boden herabreichenden durchlochten Rohres. Dadurch wird alle im Apparate vorhandene Luft ausgetrieben;

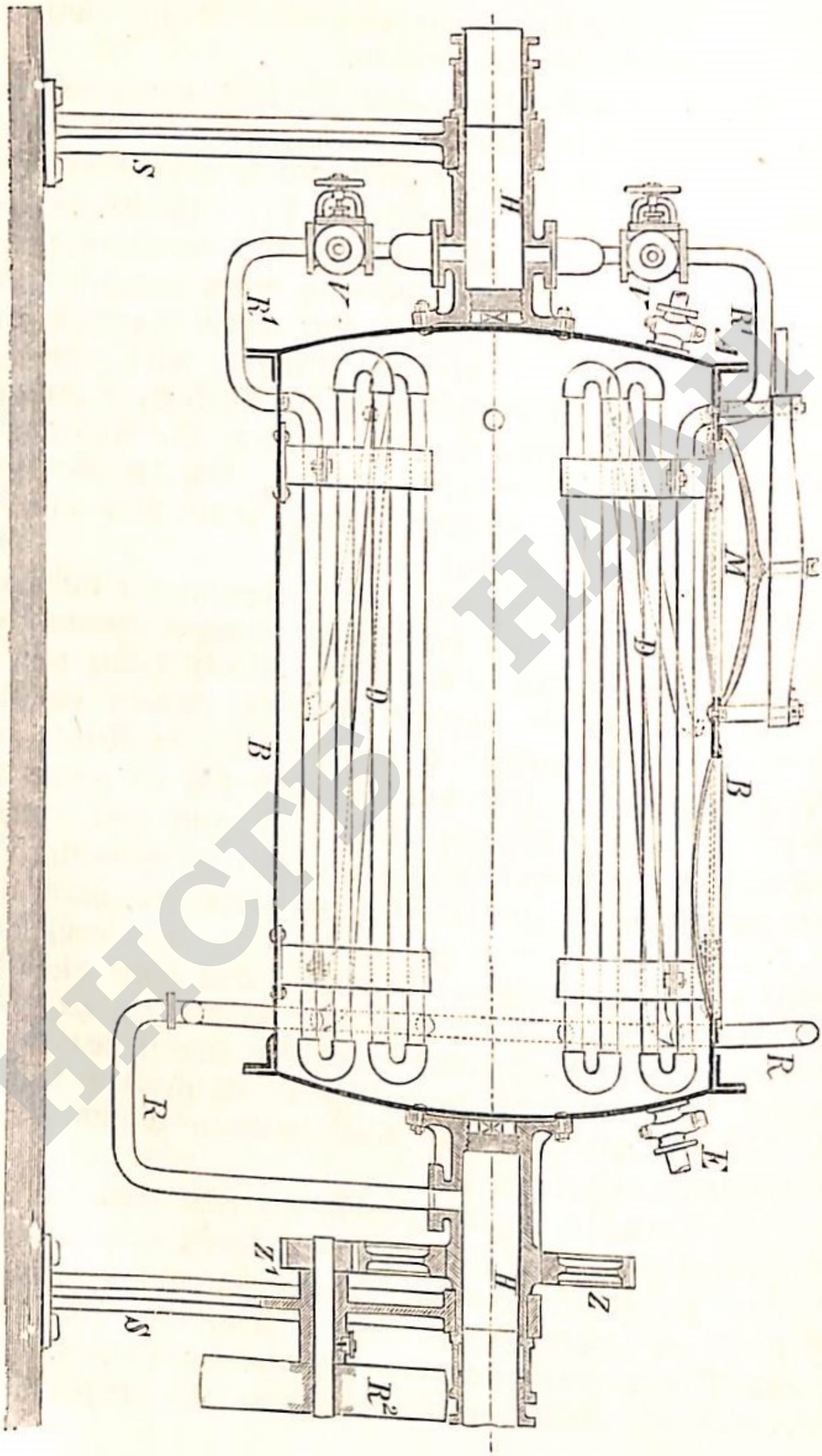


Fig. 37.

Berg's Apparat zur Darstellung von Dextrin.

HCFD HAAN

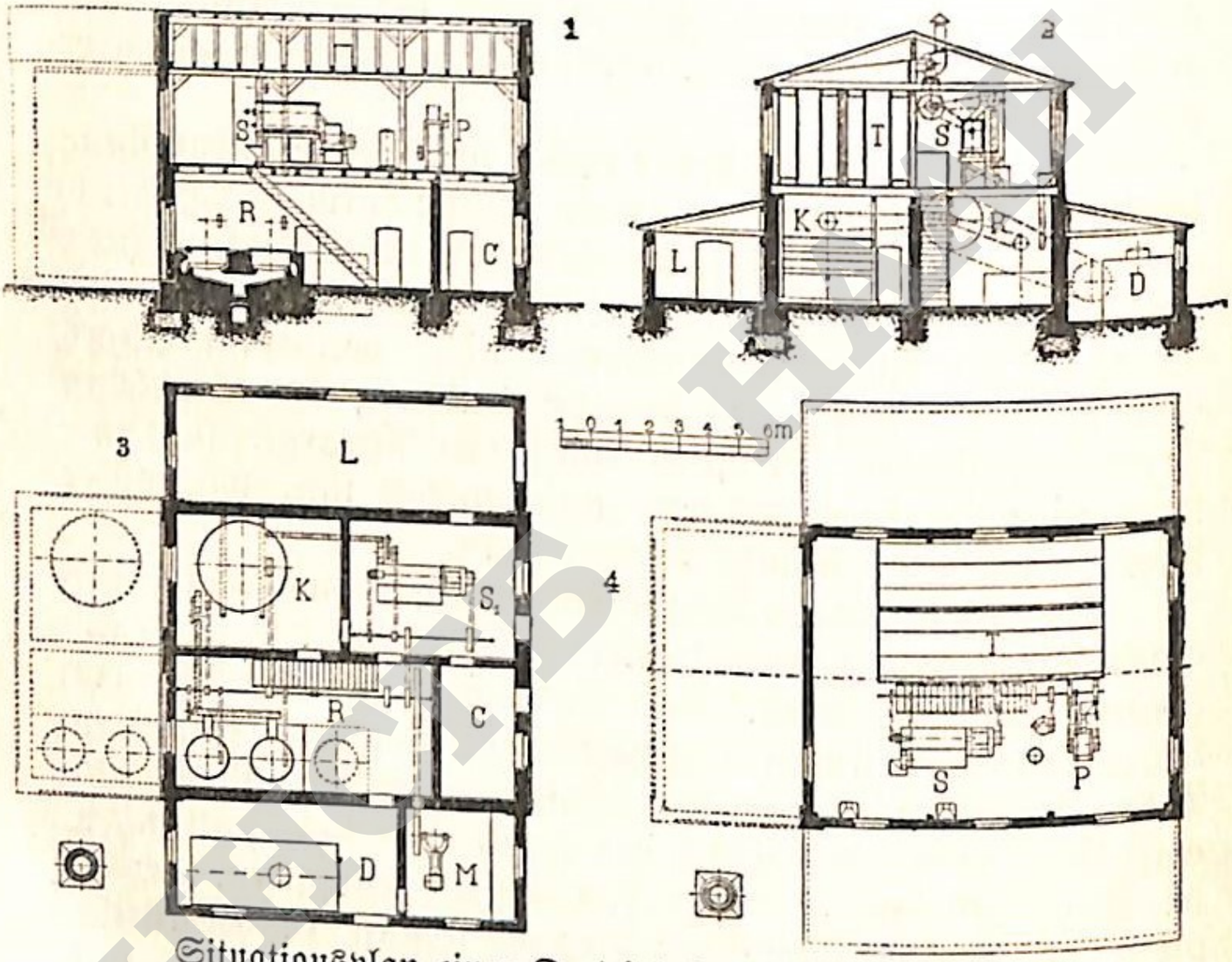
sie tritt oben durch den Auslaßhahn A aus, der verschlossen wird, sobald der Behälter vollständig mit Schwefeligsäure-anhydrid gefüllt und der Stoff vollständig imprägnirt ist. Dann wird, je nach der Umwandlungsfähigkeit des Roh-stoffes und der gewünschten Löslichkeit des Stärkegummis auf eine zwischen 120 und 190 Grad C. liegende Tempe-ratur erhitzt, wobei auch der im Behälter herrschende Druck, der Temperatur entsprechend, in Folge der Ausdehnung der gasförmigen schwefeligen Säure durch die Wärme schwächer oder stärker ist.

Durch Steigerung des Druckes wird die Umwandlung beschleunigt, man preßt zu diesem Zwecke durch den Hahn E gasförmige schwefelige Säure bis zur erforderlichen Höhe des Druckes nach. Statt dessen kann auch ein anderes, die Wirkung der schwefeligen Säure nicht beeinträchtigendes Gas benützt werden. Ist die Umwandlung der Stärke in Dextrin vollzogen, so öffnet man den Apparat, läßt die schwefelige Säure entweichen, und entleert ihn, worauf er sofort neuerdings benützt werden kann.

Das Wesen dieses Verfahrens besteht somit darin, daß trockene Stärke mit einer trockenen Säure bei höherer Tem-peratur gemengt wird. Nun sagt ein alter Lehrsatz, daß Körper nur im flüssigen Zustande aufeinander einwirken. Wäre die Stärke oder die schwefelige Säure thatsächlich wasserfrei, so würde wohl kaum eine Einwirkung stattfinden, da aber beide Körper stets Feuchtigkeit enthalten, genügt diese, um den Vorgang der Dextrinbildung zu vermitteln. Jedenfalls wird die Zuckerbildung nur gering sein, und die schwefelige Säure gleichzeitig auch bleichend auf das fertige Product wirken, trotzdem ist uns von der Anwen-dung dieses Verfahrens in der Praxis nichts bekannt, wohl aus dem Grunde, da der Apparat selbst, sowie die Arbeit mit schwefeliger Säure entschieden umständlicher ist, als die Darstellung des Dextrins nach den gewöhnlichen, besprochenen Verfahren, mit deren Hilfe es bei sachgemäßer Arbeit eben-falls gelingt, eine in jeder Beziehung tadellose Waare zu erzeugen.

In Fig. 38, 1—4 ist die Anlage einer Dextrinfabrik, nach System Uhland, dargestellt. Darin bezeichnet: D Dampfkesselraum, M Dampfmaschinenraum, P Stärke-Präparation, T Trocknerei, S Sichterei für getrocknete, präparirte Stärke, R Röstraum, K Kühlraum, S_1 Sichterei für fertiges Dextrin, außerdem ist noch ein Labaratorium C und ein Lagerraum L vorgesehen. Das Präpariren der Stärke erfolgt mit einem Stärke-Präparationsapparat, in welchem die Stärke in fein vertheiltem Zustand mit der Präparationsflüssigkeit innig gemischt wird. Diese letztere wird mittelst Luftdruck durch Zerstäubungsdüsen der Stärke zugeführt, wobei eine Einrichtung getroffen ist, daß man sowohl den Zutritt der Stärke, als auch der Präparationsflüssigkeit

Fig. 38.



Situationsplan einer Dextrinfabrik. System Uhland.

genau reguliren kann, so daß ein continuirliches Arbeiten ermöglicht wird. Das Trocknen der präparirten Stärke erfolgt in den beiden Trockenkammern T, welche mit entsprechenden Gestellen versehen sind und durch den Abdampf der Betriebsmaschinen geheizt werden. Rationeller noch als diese Trockenkammern, jedoch nur für größere Betriebe anwendbar, arbeiten die Uhland'schen Canaltrockenanlagen, in welchen die zu trocknende Stärke der Warmluft auf Horden oder Wagen entgegengeführt und auf diese Weise mit geringen Kosten getrocknet wird. Da sich die feuchte Stärke in den Trockenräumen selbst bei noch so sorgfältiger Beobachtung des Trockenprocesses etwas zusammenballt und es von Wichtigkeit ist, die Stärke so fein vertheilt als möglich in die Röstapparate zu bringen, läßt man sie nach dem Trocknen eine kräftig wirkende Centrifugal-Sichtmaschine passiren, welche den größten Theil der Stücke aufzulösen und abzusichten im Stande ist. Der noch verbleibende unaufgelöste Rest fällt von der Sichtmaschine direct in einen Walzenstuhl, in dem die Körnchen zerrieben werden, worauf man sie die Sichtmaschine nochmals passiren läßt. Das Sichtgut wird unter der Sichtmaschine in Säcken aufgefangen, deren Inhalt gewöhnlich der Füllung eines Röstkessels entspricht, so daß man ohne weiteres Abwägen den Inhalt eines Sackes direct in den Röstkessel entleeren kann.

Um öfteres Heben der Säcke möglichst zu vermeiden, ist die Präparation, die Trocknung und die Sichterei für die präparirte Stärke, wie aus den Abbildungen ersichtlich, im ersten Stockwerk angeordnet, so daß man durch Vermittlung von hölzernen Schloten die fertig präparirte und gesichtete Stärke direct in die Röstkessel befördern kann. Letztere stehen im Erdgeschoß und bilden zusammen einen sogenannten Zwillingsapparat mit gemeinsamer Feuerung. In den Röstapparaten, welche aus je einem Doppelkessel mit Oelfüllung bestehen, wird nun die präparirte Stärke je nach der zu erzeugenden Dextrinart bei mehr oder minder hoher Temperatur und während längerer oder kürzerer Zeit geröstet, wobei durch eine entsprechend construirte Rührvorrich-

tung die Stärketheilchen fortwährend innig gemischt und mit den auf eine bestimmte Temperatur erwärmten Wandungen des Röstkessels in Berührung gebracht werden. Die Feuerung der Röstapparate ist vom eigentlichen Röstraum vollständig getrennt und das Beheizen erfolgt vom Kesselhause aus, sodaß jede Verunreinigung des Dextrins durch Kohlenstaub vermieden wird.

Das fertige Dextrin wird aus den Röstapparaten mit Hilfe einer besonderen Vorrichtung selbstthätig entleert und durch Vermittlung zweier Transportschnecken und eines Elevators auf einen Kühlapparat, System Uhland gebracht. Dieser besteht aus flachen, eisernen Pfannen von großem Durchmesser, welche auf einem Holzgerüst derart übereinander montirt sind, daß durch eine Rührvorrichtung das Dextrin auf der ganzen Fläche der Pfannen gleichmäßig vertheilt und einmal von außen nach innen, sodann aber von innen nach außen transportirt wird. Am Umfange der unteren Pfanne ist ein Ablaufstutzen vorgesehen, an welchem entweder der zur Aufnahme des gekühlten Dextrins bestimmte Sack angehängt wird oder er mündet, wie in der Abbildung Skizze 3, in eine Transportschnecke, welche das Dextrin der Sichterei zuführt. Der Kühlapparat hat sich besonders für helle Dextrine, welche zur Vermeidung des Nachdunkelns sehr schnell gekühlt werden müssen, außerordentlich bewährt und bietet gegenüber der früheren gebräuchlichen Methode das Dextrin mit der Hand auf Blechen auszubreiten, wesentliche Vortheile.

Je nach der Art des Dextrins und der Sorgfalt, mit welcher dasselbe im Röstapparat behandelt wird, haben sich während des Röstprocesses kleine Körnchen oder Klümpchen gebildet, welche aus dem Dextrin entfernt oder zum mindesten noch zerkleinert werden müssen, um dasselbe zu einer marktfähigen Waare zu machen. Man läßt deshalb das fertige Dextrin eine Centrifugalsichtmaschine passiren, wobei man je nach der Art des Auswurfes diesen nachmahlt und mit dem Dextrin mischt, oder man stellt ein minderwerthiges Product daraus her.

Wie aus der Abbildung Fig. 38, S. 256, ersichtlich ist, wurde bei der Disposition der Anlage auf größte Bequemlichkeit und Uebersichtlichkeit des Betriebes Rücksicht genommen, ferner ist Vorsorge getroffen, daß die Production durch Aufstellung weiterer Röst- und Kühlapparate 2c. verdoppelt werden kann, in welchem Falle das Gebäude nach den punktirt eingezeichneten Linien zu vergrößern sein würde. Durch Anordnung von Pfeilern und Bogen auf der für die Vergrößerung bestimmten Seite des Gebäudes kann man die alten Räume mit den anzubauenden so verbinden, daß jede Beeinträchtigung der Uebersichtlichkeit vermieden wird. Die Aufstellung der Apparate bei eventueller Vergrößerung ist ebenfalls durch punktirte Linien angegeben.

3. Die Darstellung der „löslichen Stärke".

In jüngster Zeit waren zahlreiche Verfahren Gegenstand von Patentanmeldungen, die alle darauf hinauslaufen, Stärke durch geeignete Behandlung in einen solchen Zustand überzuführen, daß sie in warmem oder heißem Wasser klar löslich ist. Fast alle dieser Präparate zeigen, unter dem Mikroskope betrachtet, noch ganz das Aussehen der unveränderten Stärkekörner, doch ist der Zusammenhang des Stärkemolecüles soweit gelockert, daß diese Erzeugnisse keinen Kleister, sondern mit heißem Wasser eine Lösung bilden.

Mit Jodlösung geben diese »löslichen Stärken« theils blaue, theils violette Färbungen, aller Wahrscheinlichkeit sind sie nichts anderes, als das erste Abbauproduct der Stärke oder das höchste Dextrin.

Die Bedeutung dieser Producte für die Praxis ist sehr groß. Denn einerseits werden sie in vielen Fällen weit besser als der Kleister, so zum Appretiren oder Kleben, Verwendung finden, anderseits geht, wie wir schon an früherer Stelle ausgeführt haben, vielfach mit der Umwandlung der Kartoffelstärke in »lösliche Stärke« eine Verbesserung ihres Geruches und Geschmackes Hand in Hand,

so daß diese Erzeugnisse mit großem Vortheile auch als Zwischenproducte zur Erzeugung von Dextrin oder von Stärkezucker und Sirup verwendet werden können.

Die meisten Verfahren zur Darstellung solcher Umwandlungsproducte der Stärke sind erst seit kurzer Zeit bekannt, und es ist daher begreiflich, daß nur einzelne derselben bisher in der Praxis erprobt wurden. Trotzdem glauben wir, diese Producte besprechen zu sollen, da sie voraussichtlich eine große Zukunft haben werden, und es erfahrungsgemäß längere Zeit dauert, bis sich Neuerungen in der Praxis Bahn brechen. Endlich dürfen wir nicht übersehen, daß so manche Erfindung, die bei ihrem ersten Auftreten noch mit zahlreichen Mängeln behaftet ist, doch verbessert und ausgestaltet werden kann, und endlich bedeutende Erfolge erzielt.

Einige Verfahren, die nicht nur eine Reinigung, sondern auch eine theilweise Aufschließung der Stärke bezwecken, haben wir schon in dem Abschnitte »Die Reinigung der Stärke nach besonderen Verfahren« kennen gelernt. Es ist dies beispielsweise das D. R. P. Nr. 88447 von Dr. N. Witt und Siemens & Halske, laut welchem die Stärke mit nascirendem Chlor behandelt wird, sie wird dadurch zwar nicht in Wasser, wohl aber in Alkalien löslich. Ein anderes Verfahren der genannten Firma besteht in der Behandlung der Stärke mit Salpetersäure, die freies Chlor enthält, (D. R. P. Nr. 103399) die Stärke wird dadurch geruchlos und in heißem Wasser löslich.

Ein Zusatz zu diesem Patente wurde der Firma Siemens & Halske unter Nr. 103400 vom 15. December 1896 ab ertheilt, es besteht darin, daß an Stelle der Salpetersäure des Hauptverfahrens andere Mineralsäuren, wie Salzsäure oder Schwefelsäure, oder organische Säuren, wie Oxalsäure oder Weinsäure zur Anwendung gelangen, die in den benützten verdünnten Lösungen freies wirksames Chlor absorbirt enthalten.

Die Ausführung dieses Verfahrens besteht ähnlich wie jene des Hauptverfahrens darin, daß je nach der gewünschten

Qualität des Fabricates entweder Grünstärke in Milchform oder schon fertige Handelsstärke als Mehl mit 1—3 von Tausend (bezogen auf handelstrockene Stärke) Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure oder Weinsäure oder anderen Säuren angesäuert werden, wobei die zur Anwendung gelangenden verdünnten Lösungen dieser Säuren soviel wirksames, freies Chlor absorbirt enthalten, daß »auf handelstrockene Waare« bezogen, auf 1000 Kgr. Stärke etwa 300 Gr. freies Chlor kommen.

Das auf diese Weise mit chlorhaltiger Säure versetzte Stärkeproduct wird, wenn der Zusatz der Agentien zur Stärkemilch erfolgte, erst nach dem Centrifugiren oder, wenn die Säurelösungen mit mäßigen Wassermengen unter Benützung geeigneter Brausen der handelstrockenen Stärke zugesetzt wurden, direct auf die Trockenapparate gebracht und in geeigneten Trockenkammern oder Apparaten auf Temperaturen bis zu 80 Grad C. solange erhalten, bis entnommene, ausgewaschene Proben in siedendem Wasser klar löslich sind.

Die auf diesem Wege unter Ersparung weiterer Waschprocesse erhaltene geruchlose lösliche Stärke ist eine im technischen Sinne säure- und chlorfreie Stärke, sie kann direct in den Handel gebracht oder als Ausgangsmateriale für andere geruchlose Stärkederivate benützt werden.

Ein weiteres Verfahren der Firma Siemens & Halske haben wir in dem genannten Abschnitte ebenfalls schon seinen Hauptzügen nach kennen gelernt, es trägt die Patent-Nr. 70012 und beruht auf der Einwirkung von Chlor und Ozon auf die Stärke. Dadurch wird ihr Bau so verändert, daß sie bei der Behandlung im Röstofen oder Hochdruckapparat sehr gut aufgeschlossen und in Folge dieser Wirkung als helles Gummi erhalten wird. Ferner sollen die stets braun bis gelb gefärbten, unangenehm riechenden und schmeckenden Gummilösungen des nach den bekannten Methoden gewonnenen Stärkegummis, welche nach den jetzigen Bleichverfahren eine langwierige Behandlung mit Knochenkohle durchmachen müssen, durch die Chlor-

Ozonbehandlung vollständig entfärbt und dadurch gleichzeitig desinficirt, geruch- und geschmacklos gemacht werden. Bei der technischen Herstellung hell gefärbter Stärkegummisorten nach diesem Verfahren können zwei Wege eingeschlagen werden. Entweder läßt man vor der Ueberführung in Gummi auf die in Rührwerken mit Wasser in Emulsion erhaltene Rohstärke gleichzeitig einen Strom von Chlor und Ozon solange einwirken, bis der technische Bleichgrad erreicht ist, oder man sättigt die Emulsion zuerst mit Chlor und läßt unmittelbar darauf einen Ozonstrom wirken. Oder man behandelt die aus Leiogomme hergestellten concentrirten, gewöhnlich braunen bis gelben Gummilösungen direct mit einem Chlor-Ozonstrom oder in der Weise, daß man die Lösung zunächst schwach mit Chlor sättigt und dann einen Ozonstrom durchleitet.

Der Grund, weshalb man mit diesem Verfahren schon bei Anwendung geringer Mengen von Chlor und Ozon ein vollkommenes Bleichen und Geruchlosmachen der fraglichen Producte erzielt, ist darin zu suchen, daß Chlor und Ozon sich in ihrer Wirkung ergänzen, d. h. der eine Theil der der Stärke oder dem Stärkegummi beigemischten Farbstoffe wird von dem Chlor, der andere Theil dagegen von dem Ozon angegriffen. Wollte man diese Körper allein durch Behandlung mit Chlor oder Ozon bleichen, so würde der beabsichtigte Zweck einerseits nicht vollkommen erreicht werden können, und anderseits würden erheblich größere Mengen jener Bleichmittel und eine längere Einwirkung derselben auf das zu bleichende Materiale erforderlich sein. Werden dagegen Chlor und Ozon entweder gleichzeitig oder nacheinander angewendet, so tritt die geschilderte Wirkung ein.

Wie wir schon auf Seite 65 erwähnten, kommen nach diesem Verfahren hergestellte Stärkepräparate unter der Bezeichnung »raffinirte Ozonstärke«, »lösliche Ozonstärke«, »Ozon-Rohgummi«, dann als verschiedene Sorten von »Krystallgummi« in den Handel.

Die raffinirte Ozonstärke gleicht in ihrem Aussehen sehr der gewöhnlichen Kartoffelstärke, sie ist zartgelb gefärbt

und löst sich in kochendem Wasser zu einem leichtflüssigen, durchaus durchsichtigen Kleister. Wird sie mit Säuren gekocht, so tritt — wie Saare berichtet — kein wahrnehmbarer Geruch auf. Schon dieser Umstand allein würde dieses Präparat, wenn es zu genügend billigen Preisen geliefert werden kann, zu einem sehr werthvollen Ausgangsmateriale für die Stärkezucker-Fabrikation machen.

Auch die lösliche Ozonstärke ist in heißem Wasser zu einer klaren, leicht beweglichen Flüssigkeit löslich. Sie wird sich besonders für Appreturzwecke eignen, da sie besser die Fasern der Gewebe durchdringt. Dadurch wird die Waare griffiger, auch vermag sie mehr Appretur aufzunehmen, ohne brüchig und hart zu werden.

Die Lösungen dieses Stärkepräparates liefern beim Erstarren eine pastenartige, weißliche Masse, eine andere lösliche Ozonstärke nimmt beim Erkalten der wässerigen Lösung butterartige Consistenz an. Sie soll zum Befestigen von Gegenständen auf Glas und zur Herstellung wetterfester Anstriche mit Wasserfarben Verwendung finden, da sie nur in heißem, nicht aber in kaltem Wasser löslich ist.

Das Ozon-Rohgummi ist nach Saare ein dextrinartiger Körper, der sich von dem gewöhnlichen Dextrin durch einen zart süßlichen Geschmack und durch Geruchlosigkeit unterscheidet, in kaltem Wasser ist es ziemlich klar löslich und für Appreturzwecke geeignet.

Die Krystallgummiarten sehen dem Gummi arabicum sehr ähnlich und zerfallen in krystallartige Bruchstücke. Saare beschreibt drei Arten, eine hellere, dem Gummi arabicum sehr ähnliche, eine zweite, etwas dunklere, und eine dritte, bernsteinbraune. Es sind dies Producte, von denen die Lösung des ersten mit Jodlösung sich violett, des zweiten rothviolett und des dritten roth färbt, so daß sie sich mehr und mehr den Erythrodextrinen nähern. Sie zeichnen sich durch Geruchlosigkeit und fast vollständige Geschmacklosigkeit aus, besitzen also Vortheile nach allen Richtungen hin.

Stärke kann auch auf nassem Wege in die lösliche Modification übergeführt werden, wenn man sie längere Zeit, etwa drei Tage mit nicht zu verdünnter, 7·5—15procentiger Säure bei einer Temperatur von 40 Grad C. digerirt, doch geht dabei viel Stärke als Dextrin und Zucker in Lösung. Der Vorgang kann jedoch nach dem Verfahren von B. Bellmas in Berlin (D. R. P. Nr. 110957 vom 22. April 1897 ab) in wesentlich kürzerer Zeit, innerhalb 12—24 Stunden und ohne Verlust durchgeführt werden, wenn man die Aufschließung bei 50—55·5 Grad C. vornimmt; es genügt dann auch, mit einer 1—3procentigen Säure zu arbeiten.

Zur Ausführung dieses Verfahrens versetzt man 1000 Kgr. trockener Stärke mit einer solchen Menge 2procentiger Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure, als erforderlich ist, um die Stärke in eine dicke Milch zu verwandeln.

Verarbeitet man nasse Stärke, so wird die Säure entsprechend stärker genommen, so daß auf 1000 Kgr. lufttrockene Stärke 16—24 Kgr. Säure kommen. Die Stärkemilch wird dann bei 50—55·5 Grad C. solange erhalten, bis die Aufschließung beendet ist. Dann wird sie aufgerührt, mit Wasser zum Zwecke der Entfernung der Säure gewaschen, bis sie neutral ist, centrifugirt und getrocknet. Die nach diesem Verfahren hergestellte Stärke ist vollständig aufgeschlossen, sie ist ohne Rückstand sowohl in kochendem Wasser als auch in 2procentiger Natronlauge bei 16 Grad C. löslich.

Endlich wollen wir noch das Verfahren zur Herstellung aufgeschlossener Stärke in trockenem, wasserlöslichem Zustande von J. Kantorowitz und M. Neustadt, D. R. P. Nr. 88468 vom 13. September 1895 ab, erwähnen, da hier ein von den bisher besprochenen ganz abweichender Weg eingeschlagen wird. Die Stärke wird nämlich zunächst aufgeschlossen, und dann aus der Lösung durch Magnesiumsulfat ausgeschieden, getrocknet und pulverisirt. Dieses Verfahren wird in folgender Weise durchgeführt:

Stärke beliebiger Art und Herkunft wird durch Behandlung mit Aetzkali- oder Natronlösung aufgeschlossen, das Alkali neutralisirt und aus der neutralen Stärkelösung die Stärke durch Zusatz von Magnesiumsulfat ausgeschieden. Nachdem die Salzlösung abgelassen wurde, wird mit reinem Wasser bis zur vollständigen Entfernung der Salze gewaschen, dann die ausgefällte Stärke getrocknet und schließlich fein gemahlen.

Die durch Magnesiumsulfat gefällte Stärke besitzt zwar die gleichen chemischen, jedoch andere physikalische Eigenschaften als die rohe Stärke. Sie färbt sich mit Jod blau, und ist in kaltem Wasser unlöslich, mit der zehnfachen Menge Wasser gekocht giebt sie jedoch nicht, wie die rohe Stärke, einen dicken Kleister, sondern eine dünnflüssige Lösung. Die Bindekraft ist nach Angabe der Patentinhaber beinahe eben so groß als die des thierischen Leimes, während die Bindekraft des Kartoffelstärkekleisters nicht einmal ausreicht, um ein etwas scharf satinirtes Papier zu kleben. Die Ergiebigkeit übertrifft die des Rohproductes ebenfalls ganz bedeutend.

Wir sehen also aus den mitgetheilten Verfahren, daß es nicht nur möglich ist, durch geeignete Behandlung die Stärke so zu verändern, daß sie löslich wird, sondern daß dabei auch Producte entstehen, die nicht nur die Dextrine zu ersetzen vermögen, sondern ihnen und ihrer praktischen Verwendbarkeit in mancher Hinsicht überlegen sind. Wenn auch nur einzelne dieser Verfahren in die Praxis Eingang gefunden haben, so verdienen doch alle diese Bestrebungen zur Herstellung löslicher Stärke die volle Aufmerksamkeit der Stärkeindustriellen, denn es ist durchaus nicht ausgeschlossen, daß gerade diese Präparate noch eine hohe technische Bedeutung erlangen werden. Denn wir dürfen uns nicht verhehlen, daß selbst die reinsten Dextrinsorten, die auf den Markt kommen, mit gewissen Mängeln behaftet sind, und daß ihre Gewinnung nicht nur eine umständliche, sondern auch eine theure Operation ist. Außerdem ist es nicht leicht und erfordert große Erfahrung, stets ein Product

von der gleichen Qualität zu erzeugen. Gelingt es dagegen auf einem anderen Wege, ein durchaus reines Präparat von stets constanter Zusammensetzung und gleichen Eigenschaften, das außerdem geruch- und geschmacklos ist, herzustellen, und sind die Herstellungskosten entsprechend, dann wird sich ein solches Erzeugniß sicher den Markt erobern, einerlei ob es nun direct, oder als Ausgangsmateriale für andere Producte verwendet wird.

III.

Die Darstellung der Maltose und der Malzzuckersirupe.

Unter dem Einflusse der im keimenden Getreidesamen enthaltenen Diastase wird Stärke unter gewissen Bedingungen in ähnlicher Weise abgebaut, wie durch Säuren, doch entsteht nicht Stärkezucker oder Dextrose, sondern eine andere Zuckerart, die Maltose oder der Malzzucker. Neben Maltose werden bei diesem Abbaue der Stärke durch Diastase auch Dextrine gebildet, und zwar wechselt das Verhältnis zwischen Maltose und Dextrinen je nach den Bedingungen, der Temperatur, Zeit ꝛc., unter denen die Diastase zur Wirkung kommt. Früher war man der Meinung, daß die bei der Einwirkung der Diastase auf die Stärke entstehenden Dextrine von jenen verschieden sind, die sich bilden, wenn Stärke durch Säure abgebaut wird. Die neuesten Forschungen haben jedoch die Unrichtigkeit dieser Anschauung ergeben, und die durch Diastase bewirkten Spaltungsproducte der Stärke unterscheiden sich von denen, die durch die Wirkung der Säuren entstehen, nur dadurch, daß im ersten Falle der Hauptsache nach Maltose, im zweiten dagegen Dextrose gebildet wird.

Die Maltose gehört zur Gruppe der Disaccharide oder Saccharosen, und ist nach der Formel

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$$

zusammengesetzt. Im reinen Zustande bildet sie feine weiße Nadeln, die sich warzenförmig gruppiren, sie ist im Wasser, Methyl- und Aethylalkohol leicht löslich, in letzerem jedoch etwas schwerer als die Dextrose. Das Krystallwasser entweicht langsam bei 100 Grad im Vacuum. Wird Maltose mit verdünnten Säuren erwärmt, so geht sie in Dextrose über:

$$\underset{\text{Maltose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = 2\,\underset{\text{Dextrose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Die Diastase gehört zur Gruppe der ungeformten, das heißt im Gegensatze zu den Fermenten, durch welche die Alkohol-, Milchsäure-, Essigsäuregährung ꝛc. hervorgerufen wird, nicht organisirten Fermenten, sie bildet sich in größerer Menge in dem keimenden Getreidesamen. Die Menge der entstehenden Diastase ist im hohen Maße von den Bedingungen abhängig, unter denen das Getreide keimt, die Aufgabe der Malzbereitung ist es, nach Möglichkeit diastasereiche Getreide-, beziehungsweise Gerstekörner zu liefern. Dies wird durch die Einhaltung bestimmter Bedingungen, unter denen man die Gerste keimen läßt, erreicht, außerdem noch durch die Dauer der Keimung, da bei zu lange fortgesetzter Keimung die Menge der Diastase wieder verringert wird.

Nicht alle Gerstensorten sind in gleicher Weise zur Gewinnung eines diastasereichen Malzes geeignet. Einzelne Sorten keimen rascher, andere langsamer, zur Darstellung von Malz empfiehlt es sich daher, stets Gerstesorten gleicher Herkunft zu verarbeiten, da bei Verwendung eines ungleichmäßigen Rohmaterials auch die Keimung ungleich rasch verlaufen wird. Im Allgemeinen zeichnen sich die dünnschaligen Gerstesorten durch rasche, die dickschaligen durch langsame Keimfähigkeit aus.

Um die Gerste zur Keimung zu bringen, muß genügend Feuchtigkeit und Wärme zugegen sein. Die günstigste Temperatur für den Verlauf der Keimung ist 24 Grad C., diese Temperatur ist jedoch mit der günstigsten Mälzungstemperatur, bei der die größte Menge Diastase entsteht, durchaus nicht identisch. Vielmehr wird gerade dann ein besonders diastasereiches Malz erhalten, wenn die Keimung durch niedere Temperaturen verzögert wird. Diese Temperaturen liegen zwischen 10 und 17 Grad C. Um diese Temperaturgrenzen leicht einhalten zu können, nimmt man daher die Keimung der Gerste in Kellerräumen vor, in denen sie flach ausgebreitet wird.

Eine der wichtigsten Bedingungen zur Erzielung eines guten, diastasereichen Malzes ist die Reinlichkeit. In einem Malzkeller darf daher unter keinen Umständen die Ansammlung von Schmutz geduldet werden, denn er ist die Brutstätte für unzählige Organismen, die dann auf das Malz übergehen, sich hier kräftig entwickeln und sein Verderben bewirken. Besonders schädlich in dieser Hinsicht sind Schimmelbildungen. Es muß deshalb dafür gesorgt sein, daß der Malzkeller in allen seinen Theilen sorgfältig gereinigt werden kann, der Boden und die Wände müssen glatte fugenfreie Flächen bilden, außerdem muß Wasser in genügender Menge vorhanden sein, um eine kräftige Bespülung aller Flächen zu ermöglichen.

Selbst ruhende Getreidesamen athmen, d. h. sie nehmen Sauerstoff auf und geben Kohlensäure ab. Im Augenblicke der beginnenden Keimung nimmt die Athmungsintensität bedeutend zu, die Haufen erwärmen sich stark und es werden ansehnliche Mengen Kohlensäure abgeschieden.

Für die grüne Pflanze ist die Kohlensäure ein unentbehrlicher Nährstoff, für die noch nicht ergrünte, somit auch für das keimende Getreidekorn dagegen Gift. Durch zweckmäßige Ventilationsvorrichtungen muß deshalb für die Fortschaffung der Kohlensäure aus dem Malzkeller unausgesetzt Sorge getragen werden.

Bevor die Gerste in den Malzkeller gelangt, muß sie sorgfältig von dem anhängenden Schmutze und Staube befreit werden. Man unterzieht sie zu diesem Zwecke einem gründlichen Waschproceß, gewöhnlich wird damit gleichzeitig das Einquellen der Gerste verbunden. Man bringt zu diesem Zwecke die Gerste in ein sich nach unten konisch verjüngendes Gefäß, in das solange Wasser zu- und abgeleitet wird, bis es vollständig klar abläuft. Gleichzeitig steigen auch die tauben, nicht keimfähigen Körner an die Oberfläche. Die Gerste bleibt dann solange im Wasser liegen, bis sie vollständig davon durchdrungen ist, was je nach der Beschaffenheit der Sorte längere oder kürzere Zeit beansprucht. Als Kennzeichen der genügenden Quellung dienen verschiedene Merkmale. So löst sich die Schale durch Drücken leicht vom Korne ab, das Korn läßt sich über den Nagel biegen, schneidet man ein Korn der Quere nach durch, so zeigt sich nur in der Mitte des Querschnittes ein weißer, trockener Punkt.

Ist die Gerste genügend mit Wasser durchtränkt, so wird das Quellwasser abfließen und die Gerste abtropfen gelassen, worauf man sie auf die Malztenne bringt und das Quellmalz zunächst in Haufen von 30—40 Cm. Höhe ausbreitet. Durch die im Anfange höhere Schichtung will man das Zusammenhalten der sich entwickelnden Wärme begünstigen, und dadurch das Eintreten des Keimungsvorganges beschleunigen. Der Beginn der Keimung tritt je nach der Temperatur nach 18—30 Stunden ein, zugleich beginnt das Korn zu »spitzen«, d. h. die Wurzelspitze der jungen Pflanze tritt aus der Samenschale hervor.

Nun muß auch darauf gesehen werden, daß die Temperatur im Inneren der Haufen nicht zu hoch steigt. Sie werden daher mit hölzernen Schaufeln gewendet »gewiddert« und gleichzeitig flacher ausgebreitet. Das Widdern wird wiederholt, sobald die Temperatur im Innern der Haufen 15—18 Grad C. überschreitet, es wird solange fortgesetzt, als es ohne die immer länger werdenden Würzelchen zu beschädigen, ausgeführt werden kann. Die Würzelchen, je drei oder vier

von jedem Korne, verfilzen sich nach und nach, so daß jeder Haufen eine innig zusammenhängende Masse bildet, in diesem Stadium heißt das Malz »Filzmalz«. Außer den Würzelchen hat sich jedoch auch der Blattkeim entwickelt, er ist nun unter der Samenschale deutlich sichtbar und hat sich bis an das andere Ende des Kornes vorgeschoben, dies ist gleichzeitig ein Kennzeichen, daß nun der Keimungsvorgang zu unterbrechen ist. Der ganze Vorgang des Malzens dauert unter diesem Verhältnisse 8—10 Tage. Um ein besonders diastasereiches Malz zu erzielen, wie es in der Spiritus-Fabrikation und auch für die Zwecke der Darstellung der Maltose und der Malzzuckersirupe gebraucht wird, pflegt man den Keimungsvorgang bei einer 14·5 Grad C. nicht übersteigenden Temperatur durch 20 Tage zu führen, wobei der Blattkeim über das Korn hinauswächst.

Das fertige Malz heißt »Grünmalz« und kann sofort zur Verzuckerung von Stärke oder stärkehaltigen Rohstoffen benützt werden. 100 Theile Gerste geben 140—150 Theile Grünmalz. Es ist jedoch nicht conservirbar, und muß deshalb bald verwendet werden, daher ist der Mälzungsvorgang stets so zu leiten, daß nicht mehr Malz erzeugt wird, als man verbraucht.

In der Bierbrauerei ist das Grünmalz nicht verwendbar, da es hier nicht nur auf die Ausnützung seiner verzuckernden Kraft ankommt, sondern mit dem Malze auch gewisse färbende und schmeckende Bestandtheile in das Bier gelangen sollen. Diese Stoffe entstehen im Malze, wenn man es einer höheren Temperatur aussetzt, wobei gleichzeitig die Keimung unterbrochen wird. Je nach der Temperatur, bei der »gedarrt« wird, erhält man lichteres oder dunkleres Malz.

Durch das Darren wird jedoch stets ein Theil der Diastase zerstört, abgesehen davon, daß auch lösliche Stoffe entstehen. Die Wirkung von 100 Theilen Grünmalz ist der einer gleichen Menge Darrmalz gleich. Da aber aus 100 Theilen Gerste 140—150 Theile Grünmalz, dagegen nur 80—84 Theile Darrmalz gebildet werden, folgt, daß durch

das Darren etwa die Hälfte der im Grünmalze vorhandenen Diastase wirkungslos wird. Wenn man daher gezwungen ist, Darrmalz auch für solche Zwecke zu bereiten, wo eine nach Möglichkeit hohe Ausbeute an Maltose erzielt werden soll, so darf das Darren nur bei niederer, etwa 40 Grad C. nicht überschreitender Temperatur vorgenommen werden.

Mälzereien in denen gutes Malz erzeugt werden soll, bedürfen einer kostspieligen Einrichtung, außerdem müssen große, geeignete Räume zur Verfügung stehen. Es wird daher, wenn es sich um die Darstellung von Maltose und Malzzuckersirupen handelt, weitaus besser sein, sich das Malz nicht selbst zu bereiten, sondern es von einer Brauerei oder Spiritusfabrik zu beziehen, außerdem bietet die Verwendung von Grünmalz gegenüber jener des Darrmalzes große Vortheile. Denn abgesehen davon, daß es weit mehr und wirksamere Diastase enthält, giebt es auch weniger lösliche Bestandtheile ab, so daß reinere Lösungen erhalten werden können.

Ebenso wie die Entstehung der Diastase von verschiedenen Umständen, vor Allem von der Temperatur abhängig ist, wird auch ihre verzuckernde Kraft gegenüber Stärke durch verschiedene Umstände beeinflußt. Um daher einen nach Möglichkeit hohen Procentsatz Maltose zu erzielen, müssen ganz bestimmte Temperaturgrenzen eingehalten werden.

Diastase wirkt auch auf nicht verkleisterte Stärke ein, doch vollzieht sich dann die Umwandlung derselben in Maltose und Dextrin so langsam, daß sie für die Zwecke der Praxis nicht in Betracht kommt. Bringt man dagegen Malzschrot oder einen, die Diastase gelöst enthaltenen Malzauszug mit schon verkleisterter Stärke zusammen, so beginnt die Einwirkung schon bei 0 Grad, wird jedoch mit steigender Temperatur in folgendem Verhältnisse energischer:

0	Grad	C.	7
10	»	»	20
20	»	»	38

30 Grad C. 60
40 » » 98

Die größte Menge Maltose wird bei Temperaturen zwischen 55 und 65 Grad C. gebildet, und zwar entstehen dann unter normalen Verhältnissen aus 100 Theilen trockener Stärke 81·9 Theile Maltose und 19·1 Theile Dextrine. Arbeitet man jedoch mit verdünnteren Lösungen, etwa mit solchen, deren Concentration unter 10 Grad Saccharometer liegt, so kann man, wie Dubrunfaut und Cuisinier gezeigt haben, bei 55 Grad C. und sehr lange dauernder Einwirkung nahezu die Gesammtmenge der Stärke in Maltose überführen.

Ebenso wie die Wirkung der Diastase bei niederen Temperaturen nur sehr gering ist, wird sie auch bei höheren, oberhalb des angegebenen Optimums von 55—65 Grad C. liegenden immer geringer, um endlich ganz zu erlöschen. Oberhalb 75 Grad C. hört ihre Wirkung vollständig auf, ist dagegen schon Zucker zugegen, so ist sie auch bei 85 Grad C. noch wirksam, allerdings vermag sie dann nicht mehr Zucker zu bilden, wohl aber verflüssigt sie noch die Stärke. Aber auch bei Temperaturen, die zwischen 70 und 80 Grad C. liegen, verflüssigt sie die Stärke, und zwar mindestens eben so rasch, als bei den eigentlichen, günstigsten Temperaturen, allerdings werden auch dann nur sehr geringe Mengen Maltose gebildet.

Wird Diastase in Lösungen für sich allein oder bei Gegenwart von wenig Maltose erhitzt, so verliert sie durch das Eintreten der Gerinnungserscheinungen bei 68—70 Grad C. den größten Theil ihrer zuckerbildenden Kraft, und dann vermag sie nur mehr etwa 30procentige Maltose zu bilden. Bei niederen Temperaturen ist sie dann nahezu ohne Einwirkung auf das Stärkemehl, überhaupt ist jede Stufe des durch die Wärme herbeigeführten Gerinnens der Diastase von einer Veränderung in ihrem Verhalten gegen die Stärke und den entstehenden Umwandlungsproducten derselben begleitet.

Außer von der Temperatur ist die verzuckernde Kraft der Diastase aber auch von der Concentration abhängig. In Flüssigkeiten, die etwa 20 Procent trockene Stärke im verkleisterten Zustande enthalten, wird beispielsweise schon nach etwa halbstündiger Einwirkung das Verhältnis von 80·9 Maltose und 19·1 Dextrin erreicht, während bei höheren Concentrationen weniger Maltose und mehr Dextrine gebildet werden.

Die Diastase wirkt aber nicht nur auf die Stärke, sondern auch auf die Dextrine ein, und führt diese in Zucker über. Je mehr Maltose jedoch vorhanden ist, desto weniger energisch wird die Umwandlung der Dextrine in Zucker.

Am kräftigsten ist die Wirkung der Diastase in sehr schwach saueren Lösungen, schwächer ist sie in neutralen Flüssigkeiten. Doch wird sowohl durch alkalische, wie auch durch zu stark saure Reaction die Wirkung der Diastase höchst ungünstig beeinflußt.

Wir sehen also, daß man es durch entsprechende Combination zwischen der Concentration der zu verzuckernden Lösung und der Temperatur, bei der man die Diastase einwirken läßt, bis zu einem gewissen Grade in der Hand hat, viel oder wenig Maltose, wenig oder viel Dextrine entstehen zu lassen. Arbeitet man beispielsweise mit verdünnten Lösungen bei niederer Temperatur, so gelingt es, nahezu nur Maltose zu erhalten, wird dagegen mit concentrirteren Lösungen bei 70—80 Grad C. gearbeitet, so werden der Hauptsache nach nur Dextrine entstehen. Man muß jedoch daran festhalten, daß es nicht möglich ist, nur Maltose oder nur Dextrine zu erzeugen, denn der Abbau des Stärkemolecüls durch die Diastase erfolgt nicht in der Weise, daß zunächst lösliche Stärke, dann Dextrine und endlich Maltose gebildet wird, sondern alle Abbauproducte entstehen gleichzeitig und unter allen Umständen nebeneinander, wenn auch die hauptsächliche Bildung des einen oder anderen Abbauproductes durch die Temperatur und die Concentration besonders begünstigt wird.

Aus dem Gesagten geht aber auch hervor, daß es mit Hilfe der Diastase sehr gut möglich ist, Dextrine, beziehungsweise dextrinhaltige Lösungen zu erzeugen, ein Verfahren, das früher häufig benützt, heute kaum mehr angewendet wird.

Die Darstellung der reinen Maltose ist für die Praxis nur von sehr geringer Bedeutung, da sie mit keinen, für die Technik irgendwie werthvollen specifischen Eigenschaften begabt ist, und überall dort, wo sie angewendet werden könnte, ebenso gut durch den billiger und leichter vollständig rein darstellbaren Stärkezucker ersetzt werden kann. Es unterliegt nicht dem geringsten Zweifel, daß man auch die Maltose im Großen aus Stärke herstellen könnte, und dann ein ebenso brauchbares Präparat erhielte, wie es der reine Stärkezucker ist. Da aber, wie gesagt kein Bedarf nach reiner Maltose vorliegt, können wir uns darauf beschränken einige Verfahren zu besprechen, die ihre Gewinnung im Kleinen betreffen.

Zur Darstellung der Maltose rührt man nach der Vorschrift von Herzfeld 500 Gr. Stärke mit 500 Wasser von 30 Grad an, fügt langsam 4 Liter kochendes Wasser hinzu und kühlt den Kleister auf 60 Grad C. ab. Dann wird der Malzauszug zugefügt, den man durch Digeriren von 100 Gr. Darrmalz mit 500 Gr. Wasser bei 30—40 Grad bereitet. Nach zweistündiger Einwirkung, während welcher die Temperatur genau auf 60 Grad erhalten werden muß, filtrirt man, concentrirt das Filtrat auf $^3/_4$ Liter und setzt eine solche Menge Alkohol von 87 Procent zu, daß der Alkoholgehalt der ganzen Lösung 60—70 Procent beträgt.

Durch den Alkohol werden die Dextrine ausgeschieden, nach 15 Stunden gießt man die Lösung von den sirupartigen Dextrinen ab, entfernt den Alkohol durch Destillation, dampft zu einem dünnen Sirupe ein und kocht diesen am Rückflußkühler mit 1 Liter 87—90procentigem Alkohol, wobei nur die Maltose gelöst wird Die erkaltete Lösung läßt man 24 Stunden in einem geschlossenen Gefäße stehen,

wobei sich ein unreines Product abscheidet, filtrirt dann von diesem ab, concentrirt den Sirup und läßt den Rest des Alkohols bei 20—25 Grad C. langsam verdunsten; man erhält so Maltose in weißen Warzen oder als feines, krystallinisches Pulver, das man aus 85procentigen Alkohol umkrystallisirt. Rührt man in den Sirup einige Maltosekrystalle ein, und läßt man ihn in dünner Schicht, etwa auf flachen Porzellantellern stehen, so wird bei öfterem Umrühren schon nach acht Tagen die ganze Masse fest. Man reibt sie dann mit Methylalkohol zu einem dünnen Brei an, preßt diesen ab, und krystallisirt den Rückstand so oft aus starkem Aethylalkohol um, bis eine Lösung des Zuckers in Wasser vollständig farblos ist.

Nach Soxhlet wird in folgender Weise verfahren: 2 Kgr. Stärke werden mit 9 Liter Wasser kalt angerieben, im Wasserbade verkleistert, und, sobald die Temperatur auf 60—65 Grad gesunken ist, mit dem bei 40 Grad bereitetem Auszuge von 120—140 Gr. lufttrockenem Malze versetzt. Man läßt das Gemenge eine Stunde bei 60 Grad stehen, erhitzt zum Kochen, filtrirt die heiße Flüssigkeit und verdunstet das Filtrat in flachen Schalen zur Sirupconsistenz. Die Gesammtmenge des Sirups kocht man mehrmals mit 90procentigem, und zuletzt einen Theil desselben mit absolutem Alkohol aus, und verdampft den letzten Auszug zu einem dünnen Sirupe, worauf sich bald unreine Maltose krystallinisch ausscheidet. Die Auszüge mit 90procentigem Alkohol werden stark eingekocht, und nach dem Erkalten wird die vorher erhaltene Maltose in sie eingerührt; nach 3—5 Tagen ist die Lösung zu einem steifen Brei erstarrt, den man mit Methylalkohol anreibt, wiederholt wäscht und auspreßt. Hat man einen Schüttelapparat zur Verfügung, so kann man — nach Herzfeld — schon durch einstündiges Schütteln der mit etwas Maltose versetzten sirupdicken Lösung reichliche Abscheidung von Krystallen erzielen.

Um die Maltose noch weiter zu reinigen, löst man je 100 Gr. des trocken gepreßten Präparates in 30 Cbcm.

heißem Wasser, erhitzt mit 260 Cbcm. 90procentigem Alkohol zum Kochen, und filtrirt, oder man löst je 100 Gr. derselben Maltose in 24 Cbcm. siedendem Wasser, setzt 600 Cbcm. Methylalkohol zu, kocht auf, filtrirt, und läßt erkalten.

Eine dritte Vorschrift rührt von Cuisinier her. Er vertheilt 50 Gr. reinste, neutral reagirende Stärke in 200 Cbcm. Wasser von 40 Grad, gießt unter Umrühren und im continuirlichen Strahle 700 Cbcm. siedendes Wasser hinzu und kühlt den Kleister, der völlig gleichmäßig, knotenfrei, durchscheinend und nicht opalisirend sein muß, sogleich auf 50 Grad ab. Man setzt nunmehr 50 Procent einer frischen, klaren Infusion zu, die durch mäßiges Abpressen von bestem, vier Tage mit 4 Theilen Wasser eingequelltem Grünmalze zwischen doppelter Leinwand erhalten und durch Filtrirpapier filtrirt wurde. Die sehr rasch eintretende Verflüssigung beschleunigt man durch Umschütteln, füllt nach einigen Minuten zu 1 Liter auf, giebt 1 Gr. Chloroform zu, und läßt nun bei 50 Grad stehen, bis die Verzuckerung vollständig wurde. Die von einem feinen Niederschlage sorgfältig abfiltrirte Flüssigkeit wird siedend mit reiner Blutkohle behandelt, und im Vacuum zum Sirup eingedickt, in den man einige Maltosekrystalle einrührt, die ganze Masse erhärtet sehr rasch, und wird durch Abpressen und Umkrystallisiren vollständig gereinigt.

Endlich haben wir noch das Verfahren von Dubrunfaut zu erwähnen, das im Jahre 1881 im Deutschen Reiche unter Nr. 19125 patentirt wurde. Zunächst wird die zu verzuckernde Stärke mit dem 12—20fachen Gewichte Wasser gemengt, und durch Erwärmen auf 70 Grad verkleistert. Dann wird der Kleister mit einem Malzaufgusse behandelt, der aus einer solchen Menge Malzmehl bereitet wurde, daß sie 25—30 Procent des Gewichtes der Stärke beträgt. Die Temperatur der Mischung darf nicht über 50 Grad steigen, bei dieser Temperatur soll sie auch solange erhalten werden, als zur Umwandlung in Zucker erforderlich ist, das sind etwa 60—72 Stunden. Die Zuckerlösung wird

dann nach einem geeigneten Verfahren geklärt, über nicht alkalische Knochenkohle filtrirt, im Vacuum oder in offenen Gefäßen eingekocht und endlich erkalten gelassen, wobei sie krystallisirt. Durch Pressen oder Centrifugiren kann die Krystallmasse leicht von der Lösung, die bitter schmeckende Stoffe, Dextrin und färbende Bestandtheile enthält, getrennt werden; um sie ganz rein zu erhalten, wird sie vorsichtig geschmolzen, in Wasser gelöst und abermals krystallisiren gelassen.

Das wesentliche dieses Verfahrens besteht darin, daß die Diastase auf die Stärke bei niederer Temperatur einwirkt, wobei die größte mögliche Maltosemenge erzielt wird. Sonst weicht es eigentlich nicht von den weiteren Maßnahmen ab, die wir als erforderlich zur Gewinnung eines reinen Stärkezuckers kennen gelernt haben. Anstatt die Krystallmasse abzupressen, könnte sie auch in der Centrifuge gedeckt werden.

Praktisch wichtiger als die feste, krystallisirte Maltose sind die Sirupe, die eine den Stärkezuckersirupen ähnliche Zusammensetzung besitzen, nur mit dem Unterschiede, daß sie Maltose anstatt Dextrose enthalten. Ihre Bedeutung stammt jedoch nicht daher, daß sie, wie der Capillärsirup in gewissen Gewerben verwendet werden, sondern sie dienen hauptsächlich diätetischen und medicinischen Zwecken. Vielfach werden solche Maltosesirupe als »Malzextract« oder unter anderen Namen, oft vermengt mit Chinin, Eisen- oder Jodpräparaten als specifische Mittel gegen alle möglichen krankhaften Zustände angepriesen, und zu ganz enorm hohen Preisen abgesetzt. Sie riechen und schmecken angenehm, und dies, sowie die Unkenntniß des Publicums in solchen Dingen mag viel dazu beigetragen haben, daß einzelne »Erfinder« ganz ansehnliche Vermögen an solchen Präparaten verdienten, und wohl auch heute noch verdienen. Es ist ja sicher, daß die in diesen Präparaten enthaltene Maltose, dann das Dextrin, und je nach der Herstellung eventuell auch die geringen Mengen Eiweißkörper leicht resorbirt werden, und daß diese Extracte bei Reizzuständen

der Schleimhäute auch eine mildernde Wirkung ausüben werden, doch ist damit noch lange nicht gesagt, daß sie sicher wirkende Mittel gegen Magenleiden, ja selbst gegen Tuberculose sind. Freilich: der Geheimmittelschwindel findet stets Gläubige, und gerade mit solchen Maltosepräparaten hat er seine größten Triumphe gefeiert.

Je nach ihrer Darstellung können wir zwei Arten von Maltosesirupen unterscheiden, solche die durch Verzuckerung von Stärke mit Diastase, beziehungsweise Malzauszug bereitet wurden, und solche, die nichts anderes sind, als eingedickte Malzauszüge. Die ersten enthalten je nach ihrer Bereitung wechselnde Mengen Maltose und Dextrin, und je nach der Menge des zur Verzuckerung dienenden Malzes und der Beschaffenheit desselben, ob Grün- oder Darrmalz, größere oder geringere Mengen sonstiger, aus dem Malze stammender Stoffe, wie Salze, Eiweißkörper, Farbstoffe und so fort. Die durch Eindicken von Malzauszügen bereiteten Sirupe sind im Wesentlichen auch nichts anderes, nur sind sie reicher an den genannten Extractstoffen. Es sei übrigens bemerkt, daß das, was von vielen Seiten als reines »Malzextract« in den Handel gebracht wird, aus nichts anderem besteht, als aus Maltosesirupen, die mit Malzextract aus sehr dunklem, etwas geröstetem Malze versetzt sind, wodurch sie das angenehme Aroma und den charakteristischen Geschmack erhalten. Mitunter wird auch von der Verwendung von Maltosesirupen Abstand genommen, und gewöhnlicher Stärkezuckersirup mit einem Auszuge von Farbmalz versetzt. Dadurch werden die Herstellungskosten allerdings bedeutend erniedrigt, da die Verwendung des theueren Malzes sehr eingeschränkt ist, wird ein solches Präparat aber als »Reinstes Malzextract« oder einem ähnlichen Namen verkauft, so ist dies nichts anderes als — Betrug.

Die Erörterung der Herstellung der Maltosesirupe können wir kurz fassen, da wir die Bedingungen der Verzuckerung der Stärke durch die Diastase schon besprochen haben. Auch bei Herstellung solcher Sirupe aus reinem Malze muß auf diese Bedingungen Rücksicht genommen

werden, denn dann hat die Diastase die Aufgabe, die im Malze vorhandene unveränderte Stärke in Zucker, beziehungsweise Dextrin überzuführen. Auch hier darf nicht die Gesammtmenge der Stärke verzuckert werden, vielmehr müssen auch Dextrine entstehen, die das Präparat zwar weniger süß, jedoch vollmundiger erscheinen lassen, und die ferner auch die Krystallisation der Maltose verhindern.

Zur Erkennung des Fortschreitens der Verzuckerung, beziehungsweise des Abbaues der Stärke dient auch hier die Jodreaction, und man läßt die Diastase solange einwirken, bis eine klare Probe durch Jod nicht mehr blau gefärbt wird. Durch Aufkochen wird die Wirkung der Diastase unterbrochen, gleichzeitig werden die aus dem Malze stammenden Eiweißkörper coagulirt und in Flocken abgeschieden.

Die Darstellung des Malzextractes aus Malz geschieht am besten in folgender Weise: Das Malz wird, je nachdem es naß oder lufttrocken ist, gequetscht oder geschroten, mit der drei- bis vierfachen Wassermenge angerührt und einige Stunden sich selbst überlassen, das Anrühren kann zweckmäßig mit warmem Wasser (30—40 Grad C.) vorgenommen werden. Dann wird das Gemenge, am besten durch einströmenden Dampf auf 60—65 Grad C. erwärmt, wobei man mit einem Rührscheit, in dem ein Thermometer steckt, umrührt. Ist die angegebene Temperatur erreicht, so unterbricht man die Dampfeinströmung und setzt sie nur für kurze Zeit wieder in Gang, um die Temperatur nicht zu tief sinken zu lassen.

Zeigt die Jodprobe das Verschwinden der Stärke an, so läßt man die Flüssigkeit aufkochen, dann absitzen, filtrirt sie durch einen Tuchbeutel, preßt den Rückstand, die Trebern, ab, filtrirt den Ablauf und vereinigt ihn mit der Flüssigkeit, die bei sorgsamer Arbeit ziemlich klar sein wird. Je nachdem man nun ein lichteres oder dunkleres Extract herstellen will, filtrirt man über Knochenkohle, oder entfärbt durch Einrühren von Knochenkohle oder Blutkohle, filtrirt eventuell nochmals und dampft bis zur Sirupconsistenz

ein. Häufig wird das Malzextract noch mit 5 Procent Glycerin gemengt, um seine Haltbarkeit zu erhöhen.

Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß man die nicht concentrirten Malzauszüge nicht zu lange Zeit stehen lassen darf, da sie einen ausgezeichneten Nährboden für zahlreiche Organismen, die stets in der Luft enthalten sind, abgeben. Sie würden sehr leicht zu schimmeln beginnen, in Gährung gerathen oder sauer werden, wodurch nicht nur ein Verlust an Zucker eintreten, sondern auch der Geschmack nachtheilig verändert würde. Genügend eingedichtetes Malzextract kann natürlich ebenso wie Capillärsirup zur Herstellung von Zuckerwaaren, von sogenannten »Malzbonbons« verwendet werden.

Ganz ähnlich ist die Herstellung der Malzzuckersirupe aus Stärke. Der Unterschied besteht eigentlich nur darin, daß man hier die verzuckernde Kraft der im Malze enthaltenen Diastase auch dazu verwendet, nicht nur die im Malze vorhandene, sondern auch eine weitere Stärkemenge in Maltose und Dextrin zu spalten. Je nachdem man dabei den Verzuckerungsvorgang leitet, kann man viel oder wenig Maltose erhalten, und auch Sirupe erzeugen, die so dextrinreich sind, daß sie nach dem Eindicken sofort als Klebstoffe oder Appreturmittel verwendet werden können.

Es finden sich in der Literatur zahlreiche ältere Verfahren, die die Verzuckerung der Stärke mittelst Malz zum Gegenstande haben, wir können sie umso eher übergehen, als wir die Grundzüge der Wirkung der Diastase eingehend besprochen haben, und da ferner die meisten dieser Vorschläge aus einer Zeit stammen, wo die Wirkung der Diastase auf die Stärke noch nicht so vollständig studirt war, wie heute. Deshalb finden sich in diesen Vorschriften mitunter recht merkwürdige Temperaturangaben. Wir wissen heute, daß die Temperatur, bei welcher die Diastase wirkt, einen ziemlich großen Spielraum besitzt, daß je nach der Temperatur aber das Product verschieden ist. Um Mißverständnissen vorzubeugen, sei darauf hingewiesen, daß man früher der Ansicht war, durch die Einwirkung der Diastase

auf Stärke entstünde ebenfalls Stärkezucker, es ist daher in diesen Verfahren immer von der Darstellung von Stärkezuckersirupen die Rede. Es entsteht jedoch nicht Stärkezucker, sondern Malzzucker oder Maltose, dagegen sind die durch die Einwirkung der Diastase sich bildenden Dextrine vollständig identisch mit jenen, die beim Abbaue der Stärke mit Säuren entstehen.

Als allgemeine Regeln für die Erzeugung von Maltosesirup aus Stärke haben folgende Grundsätze zu gelten:

Soll ein maltosereicher, dagegen dextrinarmer Sirup gewonnen werden, so muß mit verdünnteren Lösungen, die etwa 10 Procent trockene Stärke enthalten, gearbeitet werden. Nach der Verkleisterung ist die Flüssigkeit auf 55 Grad C. abzukühlen, und bei dieser Temperatur solange mit geschrotetem Malz zu digeriren, bis Jod keine, oder nur mehr eine schwache Färbung hervorruft.

Dextrinreiche, dagegen maltosearme Sirupe werden erhalten, indem man die Stärke etwa mit dem vier bis fünffachen Gewichte Wasser verkleistert, und bei 70—80 Grad C. mit Malz behandelt, bis mit Jodlösung keine Blaufärbung mehr eintritt, was gewöhnlich in verhältnißmäßig sehr kurzer Zeit der Fall ist.

Auf je 100 Kgr. Stärke kann man 10—12 Kgr. lufttrockenes Malz rechnen, das Malz ist vor der Verwendung zu quetschen oder zu schroten.

Zur Erzielung zuckerreicher Lösungen muß bei großer Verdünnung gearbeitet werden, dadurch werden die Verdampfungskosten erhöht, und es wird ferner durch die andauernde Einwirkung der Wärme Zucker zerstört und umgewandelt. Diesen Nachtheilen will Dr. Paul Degener durch sein »Verfahren zur Verzuckerung von Stärke durch Malz zu Maltose, beziehungsweise Dextrin«, D. R. P. Nr. 46110 vom 1. Juni 1887 ab dadurch begegnen, daß er die Stärke oder die stärkehaltige Substanz nicht mit Wasser, sondern mit einer Flüssigkeit, die bereits verzuckerte Stärke enthält, verkleistert, sie dann auf die entsprechende Temperatur abkühlt, und nun Malzauszug einwirken läßt. Der

Malzauszug wird am besten durch systematische Auslaugung des zerkleinerten Malzes, durch »Diffusion« gewonnen, weniger zweckmäßig verwendet man zerkleinertes Malz. Nach vollzogener Verzuckerung wird aufgekocht, und eventuell von dem ausgeschiedenen Eiweiß abfiltrirt.

Die so gewonnene Lösung von Maltose und Dextrin dient abermals zur Verkleisterung einer neuen Menge Stärke, bis ihre Concentration auf 40—50 Grad Balling gestiegen ist. Dadurch soll nach den Angaben des Erfinders eine hellere Farbe der Producte, vollkommenere Verzuckerung, besserer Geschmack und endlich wesentliche Ersparniß an Abdampfkosten und Malz erreicht werden.

Der Malzauszug wird derart hergestellt, daß man Wasser von circa 30 Grad ein System miteinander in Verbindung stehender Auslaugegefäße, in denen sich das zerkleinerte Malz befindet, in der Weise passiren läßt, daß das frisch zulaufende Wasser immer mit dem am meisten erschöpften Malz in Berührung kommt, der concentrirte Auszug aber mit frischem Malz. Man erhält dadurch eine concentrirte Lösung der Diastase, die die Lösung der zu verzuckernden Stärke nur unerheblich verdünnt.

Nach diesem Verfahren ist es unzweifelhaft möglich, ökonomischer zu arbeiten, als nach dem gewöhnlichen Verfahren, nur hegen wir das Bedenken, daß mit zunehmender Concentration der Lösung die Verzuckerung immer langsamer verlaufen und immer weniger Maltose, dagegen mehr Dextrin gebildet werden wird.

IV.

Die Darstellung der Zuckercouleur.

Wird Zucker über offenem Feuer auf höhere Temperaturen erhitzt, so erleidet er eine tiefgreifende Veränderung. Bei Temperaturen zwischen 180 und 200 Grad bilden sich braun gefärbte Zersetzungsproducte, der Hauptsache nach Caramel, die nicht mehr süß schmecken und sich in Wasser wie auch in Alkohol lösen. Das Färbevermögen dieser Zersetzungsproducte des Zuckers ist sehr bedeutend, schon ganz geringe Mengen färben farblose Flüssigkeiten gelb, größere ertheilen ihnen eine dunkelgelbe bis dunkelbraune Farbe. Man benützt diese Eigenschaft der Zersetzungsproducte des Zuckers, des Caramels, zum Färben verschiedener Flüssigkeiten, wie von künstlichem Rum und Cognac, von Liqueuren, Essig u. s. f.

Ursprünglich wurde die Zuckercouleur ausschließlich durch Erhitzen von Rohrzucker oder von Rohrzuckersirupen gewonnen, heute bedient man sich zu diesem Zwecke des Stärkezuckers oder des Stärkezuckersirupes, in beiden Fällen entstehen die gleichen, oder doch sehr ähnliche Zersetzungsproducte, so daß sowohl aus Rohrzucker, wie aus Stärkezucker gewonnene Couleur gleich gut zum Färben von Flüssigkeiten verwendet werden kann. Da aber der Stärkezucker weit billiger ist, als der Rohrzucker, wird heute fast ausschließlich die erstgenannte Zuckerart zur Herstellung der Couleur verwendet.

Hauptsächlich dient die Zuckercouleur zum Färben alkoholhaltiger Flüssigkeiten, und zwar gewöhnlich von solchen, die, wie künstlicher Rum oder Cognac, einen hohen Alkoholgehalt besitzen. Von diesen Producten verlangt man jedoch, daß sie vollständig klar und blank sind, es darf somit durch die Färbung mit Couleur keine Trübung verursacht werden. Nun löst sich wohl das Caramel klar in

starkem Alkohol, nicht aber auch die Umwandlungsproducte, die aus dem Dextrin entstehen, beziehungsweise das Dextrin selbst. Wird daher Stärkezucker zur Herstellung von Zuckercouleur benützt, und soll die Couleur zum Färben alkoholhaltiger Flüssigkeiten dienen, so muß zu ihrer Bereitung ein nach Möglichkeit dextrinfreier Stärkezucker oder Sirup verwendet werden, da sonst beim Vermischen mit Alkohol Dextrin oder in Alkohol unlösliche Zersetzungsproducte desselben ausgeschieden werden.

Die Darstellung der Zuckercouleur ist eine verhältnißmäßig einfache Operation, die trotzdem große Sachkenntniß erfordert, denn das Erhitzen muß im richtigen Momente unterbrochen werden, soll ein allen Anforderungen entsprechendes Product gewonnen werden. Wird zu wenig und zu kurze Zeit erhitzt, so hinterbleibt unveränderter Zucker und die Lösung besitzt nicht die Färbekraft, die man von ihr verlangt. Erhitzt man dagegen zu lange und zu stark, so entstehen neben Caramel noch andere, höchst unangenehm schmeckende Zersetzungsproducte des Zuckers, die der Couleur einen scharfen, kratzenden Beigeschmack ertheilen, außerdem wird ein Theil des Zuckers soweit verändert, daß eine dichte glasige Kohle hinterbleibt, wodurch Substanzverluste entstehen. Die Kunst der Bereitung der Zuckercouleur gipfelt somit hauptsächlich in der Erkennung des Endpunktes der Umwandlung.

Alle Zuckerarten sind gegen die Einwirkung von Alkalien bei höherer Temperatur sehr empfindlich, sie erleiden durch ihre Gegenwart Zersetzungen, die hauptsächlich unter Bildung gefärbter Producte verlaufen. Man kann deshalb solche Körper, wie Soda oder Aetznatron, auch zur Darstellung der Couleur benützen, es ist jedoch darauf Rücksicht zu nehmen, daß sie in dem fertigen Producte verbleiben, und unter Umständen die Beschaffenheit der zu färbenden Waare ungünstig beeinflussen können. Allerdings ist ihre Menge in den praktisch zur Verwendung kommenden Couleurmengen sehr gering, so daß sie nur eine geringe, oder in den meisten Fällen überhaupt keine nachtheilige Wirkung

ausüben können. Man vermag jedoch auch ohne Verwendung von Alkalien eine tadellose Couleur herzustellen, so daß man diese Stoffe durchaus nicht unbedingt, wie viele Couleurfabrikanten glauben, verwenden muß.

Manche Vorschriften zur Darstellung von Zuckercouleur empfehlen die Beigabe von kohlensaurem Ammon. Dieser Körper besitzt die Eigenschaft, bei höherer Temperatur sich glatt in Kohlensäure und Ammoniak zu zersetzen, sowohl die Kohlensäure, als auch das Ammon sind flüchtig, und es wird daher die fertige Couleur nichts von diesen Stoffen enthalten. Gerade die große Flüchtigkeit des Ammons dürfte jedoch bedingen, daß es nur sehr wenig, vielleicht sogar überhaupt nicht auf den Zucker einwirkt und die Zersetzung desselben beschleunigt. Die Verwendung von kohlensaurem Ammon ist deshalb zum Mindesten überflüssig, wenn nicht überhaupt wirkungslos.

Die Zersetzung, die der Zucker durch das Erhitzen erfährt, äußert sich außer durch die Braunfärbung auch dadurch, daß er sehr stark schäumt und umherspritzt, ferner entweichen eigenthümlich riechende gasförmige Zersetzungsproducte. Ueberhaupt tritt eine beträchtliche Vergrößerung des Volumens ein, der Kessel, den man zur Herstellung benützt, muß deshalb sehr groß gewählt werden. Sehr wesentlich für die Erzeugung einer guten Couleur ist es, die Masse fortwährend in Bewegung zu erhalten. Man kann dies durch Rühren mit einem Rührscheit bewirken, besser jedoch in der Weise, daß der Kessel mit einem Rührwerke versehen wird, das durch Menschen- oder Maschinenkraft in Bewegung erhalten wird. Je mehr sich die Caramelisirung ihrem Ende nähert, desto zähflüssiger wird der Inhalt des Kessels und desto größere Kraft ist zum Umrühren erforderlich. Das Rührwerk ist deshalb mit einem Vorgelege zu versehen, um das Rühren zu erleichtern.

Die Gefahr des Anbrennens der Masse ist besonders am Boden des Kessels groß, das Rührwerk muß deshalb so beschaffen sein, daß es auch den ganzen Boden des Kessels bestreicht, im Allgemeinen wird es zweckmäßiger

sein, mehr flache und große, als tiefe und schmale Kessel zu verwenden, da dann nicht nur eine größere Fläche erhitzt wird, sondern das Rühren und Mischen leichter und vollständiger vorgenommen werden kann. Um durch die Dämpfe nicht beläftigt zu werden, versieht man den Kessel mit einem gut schließenden Deckel, der aus zwei Theilen besteht. Der rückwärtige Theil liegt fest auf und trägt einen ins Freie oder in einen Schlot führenden Abzug für die Dämpfe, der vordere ist aufklappbar und ermöglicht das Füllen und Entleeren des Kessels.

Die Abbildung Fig. 39 veranschaulicht die Einrichtung einer Anlage zur Bereitung von Zuckercouleur mit zwei Kesseln, eine Construction der Firma W. H. Uhland in Leipzig-Gohlis. Die Kessel a sitzen ungefähr zur Hälfte mit ihrem unteren Theile im Mauerwerk, das von den Feuercanälen durchzogen ist. Sie enthalten ein dicht am Boden anstreifendes Rührwerk, das durch Vermittlung der konischen Räder b c durch die auf der horizontalen Welle e sitzenden Riemenscheiben d angetrieben wird. Jeder Kessel hat vier Tragfüße f, mittelst welchen er auf dem Mauerwerk aufruht. Zum Ablassen der fertig gebrannten Couleur dienen die Ablaßhähne g.

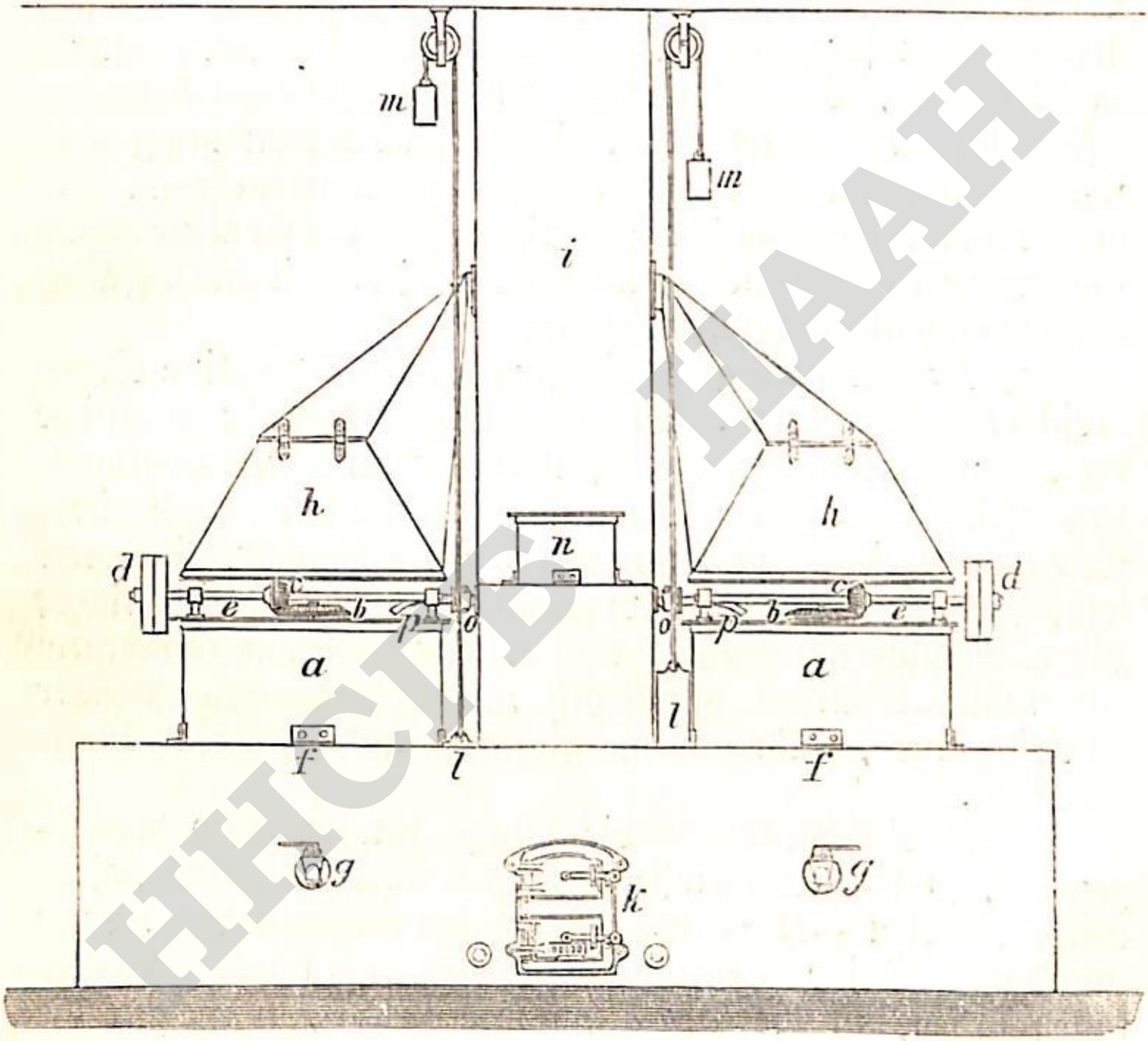
Um die Dämpfe abzuführen, wird über jedem Kessel eine Haube h angebracht, deren obere Oeffnung in den Schornstein i einmündet, so daß der durch den Schornstein erzeugte Zug die entstehenden Dämpfe ansaugt und, mit den Heizgasen gemischt, ins Freie führt. Die Vorderseite der Haube ist aufklappbar, um den Kessel zum Beschicken und Reinigen bequemer zugänglich zu machen.

Die Feuerung ist, wie bereits erwähnt, für beide Kessel gemeinsam, doch so, daß das Feuer unter jedem Kessel für sich durch die mit Gegengewichten m versehenen Schieber l jederzeit abgesperrt werden kann. Zur Beschickung des Rostes und zur Regulirung des Zuges dient die Feuerthür k.

Um jederzeit heißes Wasser, sowohl zum Verdünnen der fertig gebrannten Couleur, als auch zur Verhinderung

des Ueberschäumens der kochenden Masse, zur Hand zu haben, ist zwischen den Kesseln ein Wassergefäß n angeordnet. Dasselbe sitzt über dem in die Esse i gehenden gemeinsamen letzten Zuge und wird auf diese Weise stets von

Fig. 39.



Couleurkessel. System Uhland.

den abziehenden Feuergasen bespült. Es hat an jeder Seite einen Hahn o mit Rohranschluß p, durch welchen das Wasser in die Kessel a fließt.

Die Heizung der Couleurkessel kann sowohl mit festem Brennmaterial, als auch mit flüssigem oder gasförmigem er-

folgen. Letztere Anordnung besitzt den Vorzug, daß man durch einfaches Auslöschen der Flammen die Hitze sofort mäßigen kann.

Die Temperatur, bei der die Caramelisirung des Zuckers stattfindet, liegt zwischen 180 und 200 Grad, eine Erhitzung über 200 Grad ist besser zu vermeiden, da dann schon eine weitergehende Zersetzung des Zuckers eintritt. Um von der Wirkung der Feuerung bis zu einem gewissen Grade unabhängig zu sein, und das Anbrennen des Zuckers sicher zu vermeiden, könnte man daher die Erhitzung des Couleurkessels auch mit Dampf von entsprechender Spannung oder unter Verwendung eines Paraffinbades vornehmen. Es würde dann allerdings die Fertigstellung der Couleur etwas längere Zeit beanspruchen, man würde jedoch in allen Fällen ein gleichmäßiges Product erhalten.

Zur Bestimmung des Endpunktes der Operation dienen verschiedene Anzeichen. Schon der eigenthümliche brenzliche Geruch und die dunkle Farbe, welche die Schmelze annimmt, sind Zeichen, daß die Operation zu beenden ist. Weitere Erkennungszeichen sind durch das Verhalten der Schmelze selbst gegeben. Sie soll von dem Rührscheite in dicken, zähen Strähnen abfließen, und in dünner Schicht an einem eingetauchten Stabe anhaftend, an diesem rasch zu einer dunkelbraunen, glänzenden, glasigen und spröden Masse erstarren.

Wird ein Draht in die Masse getaucht und herausgezogen, so soll eine große Menge Couleur an ihm haften bleiben, wobei zahlreiche Blasen aufgeworfen werden. Auch kann man kleine Tropfen der Couleur in kaltes Wasser fallen lassen, ist die Operation fast beendet, so steigen die Tropfen rasch in die Höhe und zischen an der Oberfläche des Wassers. Dies ist dadurch bedingt, daß der Tropfen äußerlich rasch abgekühlt wird und erstarrt, während im Inneren noch flüssige, sehr heiße Couleur vorhanden ist. Das Wasser durchdringt dann die äußere feste Schicht und kommt mit der heißen Flüssigkeit im Inneren zusammen, wobei sich das Wasser in Dampf verwandelt.

Auch der Geschmack der Proben ist zu beachten. Sie sollen rein bitter, jedoch nur sehr wenig süß schmecken, der süße Geschmack würde auf das Vorhandensein noch unveränderten Zuckers hinweisen.

Ist das »Brennen« der Couleur beendet, so wird sie im Kessel mit Wasser — etwa 50 Liter auf je 100 Kgr. Zucker — verdünnt. Das Wasser muß im heißen Zustande in den Kessel gegossen werden, da sonst die Abkühlung zu plötzlich erfolgt und durch die Dampfbildung Couleur umhergeschleudert würde. Durch fortgesetztes Rühren beschleunigt man die Vertheilung und Lösung, während man schon früher das Feuer zurückgezogen hat. Dann wird die Flüssigkeit ausgeschöpft, durch ein dickes Tuch filtrirt und in großen Bottichen oder Fässern erkalten gelassen.

Sehr wesentlich ist die Prüfung der fertigen Couleur auf ihr Verhalten gegen Alkohol. Sie muß, je nach dem Zwecke, zu dem sie verwendet werden soll, mit stärkerem oder schwächerem Alkohol eine klarbleibende Lösung geben. Spirituosen- oder Rumcouleur muß in 80procentigem Spiritus vollkommen klar löslich sein, Biercouleur, die zum Färben von Bier, Wein, Essig u. s. f. dient, kann geringe Mengen Dextrin enthalten, muß sich jedoch in 75procentigem Alkohol lösen. Zuckercouleur, die in 75procentigem Alkohol nicht oder nur zum Theile löslich ist, oder solche, die sich auch in Wasser nicht vollständig löst, sollte überhaupt nicht in den Handel gebracht werden.

Das Verhalten der Couleur gegenüber Alkohol ist nicht nur von der Beschaffenheit des Ausgangsmateriales, sondern auch von der Ausführung des »Brennens« abhängig. Denn selbst aus ganz reinem, dextrinfreiem Zucker entstehen durch andauernde Einwirkung der höheren Temperatur Zersetzungsproducte (Huminkörper), die wohl in Wasser, nicht aber in stärkerem Alkohol löslich sind. Gerade diese Stoffe bedingen jedoch in erster Linie die Färbekraft der Couleur, und darauf muß Rücksicht genommen werden. Eine in stärkerem Alkohol »stehende«, d. h. klar bleibende Couleur darf deshalb nicht so stark gebrannt werden, wie eine solche, die nur für

niedrigprocentige Waare bestimmt ist, sie wird daher im Allgemeinen auch nicht die gleiche Färbekraft besitzen, wie diese. Zur Erkennung des Punktes, wann die Couleur in 75procentigem und wann sie in 80procentigem Alkohol steht, kann die oben erwähnte Probe des Eintröpfelns in kaltes Wasser dienen: sie steht noch in 80procentigem Alkohol, wenn die Tropfen nicht an die Oberfläche kommen, brennt man dagegen so stark, daß die Tropfen im Wasser an die Oberfläche steigen, so färbt sie zwar kräftiger, bleibt dann jedoch nur mehr in 75procentigem Alkohol klar.

Nach Krötke wird Rum- oder Spirituscouleur in folgender Weise hergestellt: In den mit einer Rührvorrichtung versehenen aus starkem Eisenblech verfertigten Kessel, dessen Boden etwas gewölbt ist, werden 100—200 Kgr. zerschlagener Blockzucker oder besser heißer, dextrinarmer Sirup gebracht und geschmolzen. Sobald der geschmolzene, beziehungsweise verflüssigte Zucker zu kochen beginnt, werden für je 100 Kgr. Zucker 3 Kgr. krystallisirte Soda in Stückchen von Wallnußgröße in kleinen Portionen zugesetzt. Nach jedem Zusatze steigt die Masse stark und entwickelt eine beträchtliche Menge Schaum, dem Uebersteigen muß durch kräftiges Rühren entgegengearbeitet werden.

Ist endlich die Gesammtmenge der Soda in den Kessel eingetragen, so wird bei lebhaftem Feuer weitergebrannt. Die Masse nimmt nach und nach eine braune Farbe an, beginnt stark zu spritzen, und stößt dichte weiße, eigenthümlich riechende Dämpfe aus. Je mehr sich das Brennen dem Ende nähert, desto mehr muß das Feuer gemäßigt werden, da die Schmelze, die nun fast kein Wasser mehr enthält, sonst sehr leicht verkohlt. Ist endlich auf Grund der vorzunehmenden, schon besprochenen Proben das Ende der Umwandlung erreicht, so werden auf je 100 Kgr. des Zuckers 50 Liter heißes Wasser zugesetzt, die Couleur gelöst, und endlich wird ihre Dichte mit Hilfe des Aräometers ermittelt. Zeigt sie 35 Grad B., so ist sie in der Regel dick genug, zeigt sie weniger, so muß sie noch einige Minuten abdampfen, um die nöthige Concentration zu erhalten. Endlich wird sie

durch dichtes Tuch filtrirt und in das Lager- oder Kühlfaß gebracht.

Zur Herstellung von Biercouleur empfiehlt Krötke auf je 5 Kgr. Stärkezucker 100 Gr. grob gestoßenes kohlensaures Ammon zuzusetzen, das Brennen ist beendet, wenn eine mittelst eines Holzstäbchens von der Größe eines Federhalters entnommene, in kaltes Wasser getauchte Probe mürbe ist und sich zwischen den Fingern leicht zerdrücken läßt. Ist sie dagegen noch hart und schmeckt sie süß, so muß das Brennen noch solange fortgesetzt werden, bis die Probe nach dem Erstarren mürbe ist und nicht mehr süß schmeckt.

Aßmus empfiehlt, 4 Kgr. krystallisirte Soda oder 3 Kgr. Aetznatron im Kessel in der doppelten Menge Wasser aufzulösen, dann 120 Kgr. Stärkezucker oder 130 Kgr. Stärkesirup zuzusetzen und weiter in der üblichen Weise zu verfahren. Nach Beendigung der Operation wird die Schmelze in 30—40 Kgr. Wasser gelöst.

Nach diesem Verfahren erreicht man jedenfalls eine gleichmäßigere und langsamere Einwirkung des Alkalis, da zunächst das Wasser verdampft, die Masse sich nach und nach concentrirt, und nur langsam auf höhere Temperatur gebracht wird.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß das Dextroseanhydrid nach Behr nicht die Eigenschaft besitzt, zu caramelisiren, sondern beim Erhitzen auf höhere Temperaturen verkohlt, so daß es zur Herstellung von Zuckercouleur nicht verwendet werden kann. Dagegen läßt sich aus einem Gemenge von Dextrose mit Sirup eine gute Couleur herstellen, der zur Couleur-Fabrikation benützte Zucker soll deshalb nicht mehr als 87 Procent Dextrose in 100 Theilen Trockensubstanz enthalten.

V.

Die Fabrikation des Invertzuckersirups.

Der angenehme süße Geschmack des Honigs, sowie der meisten Früchte wird der Hauptsache nach durch ein Gemenge zweier Zuckerarten, der Dextrose und der Lävulose (Traubenzucker und Fruchtzucker) bedingt. Die Mengen, in denen diese beiden Zuckerarten vorhanden sind, sind einander gleich oder doch fast gleich, und ein Gemenge gleicher Theile Dextrose und Lävulose pflegt man, obwohl es durchaus keine einheitliche Zuckerart ist, mit dem Namen »Invertzucker« zu bezeichnen.

Invertzucker kann in einfacher Weise künstlich dargestellt werden, denn, wie Dubrunfaut im Jahre 1830 nachwies, spaltet sich der Rohrzucker, die Saccharose, unter der Einwirkung verdünnter Säuren, gewisser Fermente und Enzyme in ein Gemenge gleicher Theile Dextrose und Lävulose. Die Saccharose lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab, das Gemenge von Dextrose und Lävulose, das bei der Spaltung der »Inversion« des Rohrzuckers entsteht, dagegen nach links, und von diesem Verhalten wurde die Bezeichnung »Invertzucker« abgeleitet.

Im vollständig reinen Zustand bildet der Invertzucker einen farblosen Sirup, der zwar nicht süßer als Rohrzucker, doch entschieden angenehmer als dieser schmeckt. Im Dunkeln aufbewahrt, tritt keine Veränderung des Sirupes ein, dagegen scheidet er, dem Lichte ausgesetzt, dem Grade der Bestrahlung entsprechend, Dextrose in Krystallen ab, und erstarrt mitunter auch zu einer festen, weißen Krystallmasse, die bei Temperaturen über 50 Grad C. wieder flüssig wird, dann aber nicht mehr zu erstarren vermag.

Verdünnte Lösungen des Invertzuckers zersetzen sich bei Luftzutritt ziemlich leicht, doch können verdünnte, reine, neutrale Lösungen auf dem Wasserbade vorsichtig einge-

dunstet werden, ohne wesentlich verändert zu werden. Dagegen verändern sich concentrirte Lösungen schon bei 60 Grad merklich, und bei 115—120 Grad entweichen gasförmige Zersetzungsproducte, namentlich Kohlensäure, wobei zugleich schwach rechtsdrehende, durch verdünnte Säuren anscheinend nicht mehr in Zucker zurückzuverwandelnde Substanzen entstehen. Kocht man Lösungen des Invertzuckers anhaltend, so wird er ebenfalls zersetzt, und die Linksdrehung geht später in Rechtsdrehung über, die solange anhält, als überhaupt noch unveränderter Zucker vorhanden ist.

Von verdünnten Säuren wird der Invertzucker in der Kälte langsam, bei höheren Temperaturen sehr rasch angegriffen und bei anhaltendem Kochen vollständig zersetzt. Doch erstreckt sich die Zersetzung nicht gleichzeitig auf die Dextrose und Lävulose, sondern es wird vielmehr die Lävulose zunächst angegriffen und in andere, nicht mehr gährungsfähige Verbindungen umgewandelt.

Wie erwähnt, ist der Invertzucker zwar nicht süßer als Rohrzucker, doch schmeckt er weit angenehmer als dieser, und diese Eigenschaft bedingt zum Theile die Verwendung, die er findet. Zum größeren Theile ist seine Benützung jedoch auf den Umstand zurückzuführen, daß er in vielen Fällen den Rohrzucker zu vertreten vermag, besonders dort, wo man den Rohrzucker vorerst auflösen müßte, so bei der Herstellung von Fruchtsäften, Liqueuren und Marmeladen, dann zur Verbesserung des Weines. Wenn es auch nicht schwer fällt, concentrirte Rohrzuckerlösungen zu bereiten, so erfordert dies doch immer Zeit und Arbeit, der Invertzucker wird dagegen im flüssigen Zustande geliefert, schmeckt besser als Rohrzucker, und man vermeidet die Bereitung einer Lösung, man kann vielmehr den Invertzuckersirup unmittelbar verwenden.

Außerdem geht bei der Verwendung der Rohrzucker überall dort, wo er durch Invertzucker ersetzt werden kann, mit der Zeit in Invertzucker über. Schon ganz geringe Mengen organischer Säuren bewirken die Inversion, und

diese sind in allen Fruchtsäften enthalten. Wird daher Rohrzucker zur Bereitung von Marmeladen oder Fruchtsäften benützt, so wird der Zucker mit der Zeit invertirt, und erst bis dies eingetreten, bekommen die Erzeugnisse den angenehmen, stark süßen Geschmack. Die Thatsache, daß Liqueure bei längerem Lagern besser werden, ist nebst anderen Umständen, die man als das »Harmonischwerden« bezeichnet, zum größten Theile auf die Invertirung des Rohrzuckers zurückzuführen. Der Invertzucker verleiht dann diesen Erzeugnissen die angenehme Vollmundigkeit und den öligen Charakter, und es ist einleuchtend, daß ein Liqueur umso eher reif und verkaufsfähig werden wird, wenn man gleich an Stelle von Rohrzucker Invertzucker zu seiner Herstellung verwendet, denn die Inversion durch verdünnte Säuren vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur immer nur langsam. Damit soll nicht gesagt sein, daß ein mit Invertzucker bereiteter Liqueur sofort in den Verkehr gebracht werden kann und soll, bis die volle Harmonie des Geschmackes eintritt, wird es immer einige Zeit dauern, doch wird die Reife viel rascher eintreten, wie wenn er ausschließlich unter Benützung von Rohrzucker bereitet wurde.

Werden Invertzuckerlösungen zur Weinverbesserung verwendet, so bezweckt man dadurch eine Vermehrung des Alkoholgehaltes und der anderen Producte der alkoholischen Gährung, besonders des Glycerins, das den Extractgehalt des Weines vermehrt und ihm die erwünschte Vollmundigkeit verleiht. Zu diesem Zwecke kann ebensogut Rohrzucker benützt werden. Zwar ist der Rohrzucker direct nicht gährungsfähig, sondern er wird erst durch das in der Hefe vorhandene chemische Ferment, das »Invertin« in Invertzucker verwandelt, dessen Componenten Dextrose und Lävulose dann von der Hefe weiter gespalten, d. h. in Alkohol, Kohlensäure, Glycerin ꝛc. zerlegt werden, und man könnte zu diesem Zwecke ebensogut Rohrzuckerlösungen benützen, da sie fast ebenso rasch vergähren, wie der Invertzucker. Wenn trotzdem viele Weinproducenten die Verwendung des Invertzuckers vorziehen, so liegt dies hauptsächlich in der Bequemlichkeit, der Dar-

stellung der Zuckerlösung enthoben zu sein. Diese Vorliebe kann jedoch mitunter auch auf einen anderen Umstand zurückgeführt werden. Neben einem entsprechenden Gehalte an Alkohol und an den den lieblichen Geruch und Geschmack des Weines bedingenden Körpern muß er auch eine entsprechende Menge Extract enthalten. Nun ist selten oder wohl niemals eine Invertzuckerlösung frei von Umwandlungsproducten des Zuckers, vornehmlich der Lävulose, die durch die Einwirkung der zur Inversion verwendeten Säure bei höheren Temperaturen entstehen. Diese Umwandlungsproducte sind jedoch nicht gährungsfähig, sie vermehren daher den Extractgehalt, der besonders in den sogenannten »Ausbruchweinen« ziemlich bedeutend sein muß. Man verwendet daher Invertzucker, um dadurch nicht nur den Alkoholgehalt, sondern auch die Extractmenge zu erhöhen, und mitunter wird sogar direct vom Invertzuckerfabrikanten ein nicht vollständig vergährbarer Invertzuckersirup verlangt, dessen Herstellung allerdings keinen Schwierigkeiten unterliegt.

Mitunter quälen die Abnehmer den Invertzuckerfabrikanten auch damit, daß sie einen vollständig invertirten, d. h. nur Invertzucker enthaltenden Sirup verlangen und die Uebernahme eines solchen, der einige Procente Rohrzucker enthält, entweder verweigern, oder ihn doch nur nach Bewilligung empfindlicher Abzüge übernehmen. Bemüht sich dann der Fabrikant der Forderung nach einem vollständig invertirten Sirupe zu entsprechen, und zwar durch anhaltendes Kochen mit Säure, so erreicht er schließlich das Ziel, gleichzeitig wird jedoch eine bedeutende Menge Zucker zerstört, und es kann sehr leicht der Fall eintreten, daß der Invertzuckersirup zwar die ausbedungene Concentration, etwa 70 Grade B. besitzt, darin jedoch nur 67 Procent Invertzucker enthält, während 3 Procent in Form von Umwandlungsproducten der Lävulose vorhanden sind. Es wäre daher Sache der Fabrikanten, in dieser Richtung aufklärend auf ihre Abnehmer einzuwirken, anderseits muß ihr Bestreben sein, eine nach Möglichkeit hoch invertirte Waare zu erzeugen, dies ist jedoch nur bei genauer Einhaltung der

für den Verlauf der Inversion günstigsten Bedingungen möglich.

Endlich sei noch darauf verwiesen, daß wirklich reiner Invertzuckersirup die Eigenschaft besitzt, dem Lichte ausgesetzt, nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei zu erstarren. Wird solcher vollständig invertirter Sirup sogleich verarbeitet, wie etwa bei seiner Verwendung zur Verbesserung des Weines, so verursacht dieses Verhalten, das immer erst nach einiger Zeit eintritt, keinen Nachtheil. Anders ist es dagegen, wenn der Sirup dauernd klar bleiben soll, oder wenn er geraume Zeit lagert, ehe er zur Verwendung gelangt.

Dann müssen Mittel angewendet werden, um das Auskrystallisiren der Dextrose überhaupt unmöglich zu machen. Ein solches Mittel, um dauernd klarbleibende Speisesirupe zu erhalten, ist der Rohrzucker. Ist neben Dextrose und Lävulose eine genügende Menge Rohrzucker vorhanden, so verhindert er die Krystallisation, er spielt also in diesem Falle die gleiche Rolle, wie die Dextrine in den Stärkezuckersirupen, die ebenfalls das Auskrystallisiren der Dextrose verhindern. Man kann auch direct Stärkezuckersirup zusetzen, und erzielt dadurch das gleiche Resultat. Doch ist dann das Gemisch nicht mehr reiner Invertzucker, es enthält Dextrin, das es einerseits zu vielen Zwecken ungeeignet macht, anderseits ist ein solcher Vorgang nicht correct, da der Stärkezuckersirup billiger ist, als der Invertzucker, im Gemenge mit diesem jedoch als Invertzucker bezahlt wird.

Um daher klarbleibende Speisesirupe darzustellen, soll einzig und allein der von Herzfeld empfohlene Vorgang eingehalten werden, der darin besteht, daß der Rohrzucker in verdünnter Lösung vollständig invertirt wird, dann gebe man eine solche Rohrzuckermenge zu, daß einerseits sich keine Krystalle ausscheiden können, und daß anderseits der Sirup auf die gewünschte Concentration gebracht wird. Es ist bei diesem Verfahren jedoch darauf zu achten, daß keine nennenswerthen Säuremengen im fertigen Producte enthalten sind, da diese mit der Zeit den zugesetzten Rohrzucker ebenfalls invertiren würden. Sinkt dann der Gehalt

an Rohrzucker unter eine gewisse Grenze, so tritt doch Krystallisation ein.

Zur Darstellung von Invertzuckersirupen soll unter allen Umständen ein reines Ausgangsmateriale verwendet werden. Am besten eignet sich dazu der unter dem Namen »Krystallzucker« oder »Sandzucker« in den Handel gebrachte, aus verhältnißmäßig großen, losen Krystallen bestehende Rohrzucker, da er sehr rein ist, und auch leichter in Wasser gelöst werden kann, als die dichte Raffinade in Broden. Es liegt wohl der Vorgang nahe, Invertzucker aus Rohzucker, dem durch anhaftende Melasse gelb bis braun gefärbten Endproducte der Rohzuckerfabriken und dem Zwischenproducte der Raffinerien, herzustellen, doch kann aus Rohzucker niemals ein wohlschmeckender Invertzuckersirup gewonnen werden. Denn der Rohzucker enthält stets nicht invertirbaren Nichtzucker, der einen unangenehmen Geschmack besitzt, außerdem namhafte Mengen von Salzen (Asche), die das Product ebenfalls ungünstig beeinflussen würden. Anders verhielte sich der Rohzucker der Rohrzuckerfabriken, der angenehm aromatisch schmeckt und nicht die geradezu widerlich riechende und schmeckende Melasse der Rübenzuckerfabriken enthält. Aus diesem Ausgangsmateriale, das allerdings auf dem europäischen Continente nicht, oder nur zu einem sehr hohen Preise zu erhalten wäre, könnte allerdings ein wohlschmeckender Sirup gewonnen werden, doch niemals wirklich reiner, d. h. nur Dextrose und Lävulose enthaltender Invertzuckersirup. Ein solches Product kann nur aus einem reinen Ausgangsmateriale gewonnen werden, es ist aber einerlei, ob der Krystallzucker oder die Raffinade aus Zuckerrohr oder aus Zuckerrübe dargestellt wurde.

Ein weiteres, ebenfalls unter Umständen in Betracht kommendes Ausgangsmateriale sind gewisse Abläufe »Sirupe« der Raffinerien, die ziemlich rein sind und nur relativ geringe Mengen Nichtzucker und Salze enthalten. Diese Abläufe, die ziemlich concentrirt sind, können ebenfalls durch Behandlung mit verdünnten Säuren in der Wärme invertirt werden, doch ist daran festzuhalten, daß sie niemals

vollständig rein sind, und deshalb auch niemals die Erzeugung eines wirklich reinen Invertzuckersirupes gestatten.

Endlich müssen wir schon an dieser Stelle jener Speisesirupe gedenken, die nach einem besonderen Verfahren direct aus Zuckerrübe hergestellt werden und einen großen Theil des Zuckers in Form von Invertzucker enthalten. Diese Producte, im nördlichen Deutschland als »Rübensaft« bekannt, werden als Ersatzmittel des Fettes auf Brot gestrichen genossen, sie sind sehr zähflüssig, beinahe dunkelbraun gefärbt, und sehr unrein, da sie außer Zucker viel Nichtzucker und Asche enthalten. Trotzdem ist ihr Geschmack nicht unangenehm, wenn er auch in keiner Weise mit dem des reinen Invertzuckersirupes in Parallele gestellt werden kann. Die Gewinnung dieses »Rübensaftes« wird in Deutschland von der Gesetzgebung begünstigt, während sie in Oesterreich der gleichen Besteuerung unterliegen würde, wie reiner Zucker, und daher, da der »Rübensaft« zu weit billigerem Preise abgegeben werden muß, als die Raffinade, in Oesterreich-Ungarn nicht Gegenstand der fabriksmäßigen Herstellung werden kann.

1. Die Wirkung der Säuren auf die Saccharose.

Die Inversion des Rohrzuckers, die Spaltung in gleiche Theile Dextrose und Lävulose ist ein verhältnißmäßig einfacher Vorgang. Er vollzieht sich bei Gegenwart geringer Säuremengen schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher jedoch beim Erwärmen, und kann auch dadurch bewirkt werden, daß man eine Zuckerlösung unter Druck erhitzt. Genau wie bei der Umwandlung der Stärke in Stärkezucker spielt auch hier die Säure nur die Rolle eines Wasserüberträgers, und theoretisch wären unendliche Mengen Rohrzucker durch eine gegebene Säuremenge invertirbar. Doch verläuft, wie erwähnt, die Inversion nur unter Einhaltung gewisser Bedingungen, zu denen in erster Linie die Temperatur und die Concentration zu zählen sind, rasch

und unter der geringsten Zerstörung von Zucker, und zur raschen Invertirung ist auch eine gewisse, wenn auch sehr geringe Säuremenge erforderlich. Häufig wird jedoch gerade dagegen gefehlt, und eine viel zu große Säuremenge benützt, dadurch wird eine größere Menge Zucker zerstört, und das Product erhält einen unangenehmen Beigeschmack, der besonders dann deutlich hervortritt, wenn Mineralsäuren, wie Salzsäure oder Schwefelsäure, verwendet wurden. Organische Säuren, wie Weinsäure oder Citronensäure, ertheilen dagegen dem Invertzuckersirupe, wenn sie nicht in zu großen Mengen vorhanden sind, einen angenehmen, obstartigen Geschmack.

Die Spaltung des Rohzuckermolecüles vollzieht sich unter Wasseraufnahme in Dextrose und Lävulose, und kann durch das folgende Schema dargestellt werden:

$$\underset{\text{Rohrzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underbrace{\underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Lävulose}}{C_6H_{12}O_6}}_{\text{Invertzucker.}}$$

Aus dieser Gleichung können wir berechnen, daß aus 342 Theilen Saccharose 360 Theile Dextrose plus Lävulose entstehen, oder aus 100 Theilen Rohrzucker entstehen 105·2 Theile Invertzucker. Da der Krystallzucker und die Raffinade sehr rein sind, und 99·5 bis 99·8 Procent Saccharose enthalten, wird dieses Verhältniß auch in der Praxis erreicht, vorausgesetzt, daß nicht durch sorglose und nichtsachgemäße Herstellung namhafte Mengen Zucker zerstört werden.

Die Herstellung von Invertzuckersirupen kann nach zwei allgemeinen Verfahren ausgeführt werden, je nachdem man die Inversion in verdünnter oder concentrirter Lösung vornimmt. Jedes dieser Verfahren besitzt gewisse Vortheile, doch auch nicht zu verkennende Nachtheile, und der größte Vortheil der Arbeit mit concentrirten Lösungen besteht wohl darin, daß man eine concentrirte Zuckerlösung erhält, die sofort in den Verkehr gebracht und nicht erst durch Ein-

dampfen concentrirt werden muß. Arbeitet man mit verdünnten Lösungen, und wird das Eindampfen über freiem Feuer oder in offenen Pfannen bei gewöhnlichem Drucke vorgenommen, so werden nennenswerthe Mengen Zucker zerstört und der Sirup färbt sich gelb bis braun, man müßte daher auch hier Vacuumapparate anwenden, wodurch die Herstellungskosten natürlich beträchtlich erhöht würden. Man ist jedoch im Stande, hochconcentrirte, 80procentige Zuckerlösungen binnen kurzer Zeit und unter Verwendung minimaler Säuremengen zu invertiren, ohne daß irgendwie nennenswerthe Zuckerverluste eintreten, und ohne eine unvollständig invertirte Lösung zu erhalten; man wird daher am besten thun, diesen noch näher zu besprechenden Weg einzuschlagen.

Zur Inversion können sowohl anorganische (Mineralsäuren) wie organische Säuren verwendet werden, doch ist die Umwandlung der Saccharose in Invertzucker durchaus nicht an das Vorhandensein solcher Säuren geknüpft. Denn es gelingt auch, wie wir schon erwähnt haben, die Saccharose durch anhaltendes Erwärmen auf 100 Grad in wässeriger Lösung, oder rascher bei einer höheren Temperatur als 100 Grad zu invertiren, desgleichen unter gleichzeitiger Anwendung von Druck. Auch Glycerin vermag das Rohrzuckermolecül zu spalten, ferner das Invertin der Hefe, das Ptyalin des Speichels und andere nichtorganisirte und organisirte Fermente, für die Praxis besitzt jedoch nur die invertirende Kraft gewisser Säuren, vor Allem der Salzsäure, der schwefeligen Säure und der Schwefelsäure, dann von organischen Säuren Weinsäure und Citronensäure Bedeutung. Außerdem wäre noch die Kohlensäure zu erwähnen, die laut einem patentirten Verfahren ebenfalls zur Herstellung von Invertzuckerlösungen geeignet sein soll, doch haben mit genügender Sorgfalt ausgeführte Versuche ergeben, daß ihr Inversionsvermögen zum mindesten ungemein gering ist.

Wird Rohrzucker mit gasförmiger Salzsäure behandelt, so verwandelt sich der Zucker in ein Gemenge von Ulminsäure und Caramelin. Concentrirte wässerige Salzsäure ver-

kohlt ihn vollständig, dagegen wird er durch verdünnte Salzsäure rasch invertirt, und zwar verläuft dieser Proceß schon bei gewöhnlicher Temperatur. Läßt man Salzsäure auf Rohrzucker in der Wärme einwirken, so reichen schon sehr geringe Mengen Säure aus, um den Zucker vollständig zu spalten. So genügt es nach Soxhlet 9·5 Gr. Zucker mit 800 Cbcm. Wasser und 100 Cbcm einer Salzsäure von 0·09 Procent 30 Minuten hindurch auf 100 Grad zu erhitzen, um sie vollständig zu invertiren; nach Maumenè sind sogar nur 0·001 Procent Salzsäure nöthig, um 1 Theil Zucker gelöst in 5—6 Theilen Wasser durch fünf Minuten anhaltendes Kochen in Invertzucker zu verwandeln. Ueberhaupt hängt der Verlauf der Inversion nur von dem Verhältnisse zwischen der Menge der Säure und des Wassers ab, nicht aber von der Menge des Zuckers. Trägt man beispielsweise in heiße, verdünnte Salzsäure Zucker bis zur Sirupdicke ein, so erhält man concentrirte, sehr säurearme Invertzuckersirupe, und selbst eine 92·6procentige Zuckerlösung giebt nach Lippmann*) mit 0·01 Procent Salzsäure eine Stunde lang bei 104—110 Grad geschmolzen, eine gelbliche, stark hygroskopische, bonbonähnliche Masse wasserfreien Invertzuckers.

Wird eine Zuckerlösung mit Salzsäure anhaltend gekocht, so tritt Zersetzung ein, deren Hauptproducte Ameisensäure, Lävulinsäure und Humuskörper sind. In erster Linie wird die Lävulose angegriffen und verändert, bei anhaltendem Kochen wird jedoch auch der Traubenzucker zersetzt.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird Rohrzucker vollständig verkohlt, da ihm die Schwefelsäure die Elemente des Wassers entzieht, wobei Kohlenstoff abgeschieden wird. Verdünnte Schwefelsäure invertirt dagegen die Saccharose ebenfalls leicht und zwar schon in der Kälte, rascher jedoch beim Erwärmen. Nach Maumenè kann schon durch fünf

---

*) Die Chemie der Zuckerarten. Von Dr. Edmund O. von Lippmann. 2. Auflage, Braunschweig, 1895.

Minuten langes Erhitzen eine Lösung von 1 Theil Zucker in 5—6 Theilen Wasser mit 0·001 Procent Schwefelsäure vollständig invertirt werden. Erwärmt man nach Burkhard eine Lösung von 400 Gr. Zucker und 100 Cbcm. Schwefelsäure, die 1·25 Gr. H_2SO_4 enthält, in einem Liter Wasser allmählich auf 68 Grad C. und kühlt man dann sofort in kaltem Wasser ab, so erhält man eine etwa 50procentige wasserhelle Lösung von reinem Invertzucker.

Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt ebenfalls Zersetzung ein, und zwar entstehen neben Ameisensäure Huminkörper, während weit weniger Lävulinsäure gebildet wird, als durch die Einwirkung der Salzsäure.

Die Inversion des Rohrzuckers wird auch durch schwefelige Säure bewirkt, und zwar verläuft sie besonders bei höheren Temperaturen rasch, nur ein kleiner Theil der schwefeligen Säure wird dabei in Schwefelsäure übergeführt. Erhitzt man nach Tummeley eine reine Zuckerlösung, deren Zuckergehalt 16—30 Procent beträgt, mit schwefeliger Säure von 0·5—1 Procent Gehalt in einem geschlossenen Gefäße am Wasserbade auf 100 Grad, so ist nach Ablauf von 15, beziehungsweise 30 Minuten schon aller Zucker invertirt. Da die schwefelige Säure durch Aufkochen sehr leicht nach der Inversion entfernt werden kann, und nur sehr geringe Mengen Schwefelsäure gebildet werden, so wäre dieses Verfahren auch zur Darstellung des Invertzuckers im Großen geeignet; wir werden auch noch ein Verfahren zur Darstellung von Invertzucker, bei dem mit schwefeliger Säure gearbeitet wird, kennen lernen.

Auch Salpetersäure vermag Saccharose zu invertiren, und zwar genügen ebenfalls schon geringe Mengen, doch wird sich die Verwendung dieser Säure zur fabriksmäßigen Herstellung deshalb weniger eignen, da die Einwirkung der Salpetersäure selbst in großer Verdünnung auf den Invertzucker weit heftiger ist, als die aller anderen Säuren.

Trockene Kohlensäure verändert trockenen Zucker in keiner Weise, doch soll sie bei Gegenwart von Wasser inver-

tirend wirken. In der Kälte und bei gewöhnlichem Drucke ist diese Wirkung nur gering, dagegen soll sie in der Wärme und unter starkem Druck erheblich intensiver werden. Während eine bei 17 Grad mit Kohlensäure gesättigte Zuckerlösung erst nach 150 Tagen vollständig invertirt war, sollte nach Lippmann diese Reaction beim Kochen unter 6—10 Atmosphären Druck binnen einigen Wochen vollendet sein. Auch Follenius beobachtete, daß beim Zerstäuben siedender Zuckerlösungen durch einen mit vier Atmosphären Druck arbeitenden Kohlensäureinjector, in ein mit Kohlensäure von $1^1/_4$ bis $1^1/_2$ Atmosphären Spannung gefülltes Gefäß, vollständige Umwandlung in farblosen, sehr rein schmeckenden Invertzucker stattfinde; es wurde ihm auf Grund dieser Beobachtung ein Verfahren zur Herstellung des Invertzuckers im Großen patentirt. Dagegen konnte Vier diese Angaben nicht bestätigen, und nach Eckleben bewirkt die Kohlensäure nur dann die Inversion, wenn sie gleichzeitig auch geringe Mengen anderer Säuren, beispielsweise 0·1 Procent Essigsäure enthält, oder wenn gleichzeitig solche Salze, wie etwa Chlornatrium, zugegen sind, aus denen Säuren in Freiheit gesetzt werden können. Follenius hält jedoch an seinen Angaben fest, und auch Maumenè bestätigte diese Beobachtung. Jedenfalls ist das Verhalten des Rohrzuckers gegenüber Kohlensäure angesichts dieser Widersprüche noch nicht genügend geklärt und da die meisten Versuche durch Erhitzen mit Kohlensäure in wässeriger Lösung und bei hohem Drucke ausgeführt wurden, ist es nicht unmöglich, daß die der Kohlensäure zugeschriebene invertirende Wirkung nur zum geringsten Theile auf das Conto derselben, vielmehr auf die Spaltung des Rohrzuckers überhaupt durch Wasser, Wärme und Druck zurückzuführen ist.

Nach Besemfelder lassen sich Invertzuckerlösungen auch mit schwefelsaurem Eisen und schwefelsaurer Thonerde herstellen, und es sind zur Inversion selbst concentrirter Zuckerlösungen nur geringe Mengen dieser Salze erforderlich. Auch auf dieses Verhalten wurde ein Patent genommen, das wir noch zu besprechen haben werden.

Wie erwähnt, vermögen auch organische Säuren die Saccharose zu invertiren. Besonders die stärkeren organischen Säuren, wie Citronensäure, Weinsäure und Oxalsäure wirken sehr energisch, ihre Anwendung bringt den Vortheil mit sich, daß sehr reine, von den durch die Anwendung der Mineralsäuren entstehenden Nebenproducten freie Invertzuckerlösungen erhalten werden. Außerdem wirken diese Säuren noch in der Weise günstig, daß sie dem Sirup einen angenehmen, erfrischenden, obstartigen Geschmack ertheilen.

In der Kälte und bei gewöhnlicher Temperatur ist die Wirkung der organischen Säuren sehr gering, und die Inversion vollzieht sich nur sehr langsam. Bei höherer Temperatur ist die Wirkung weit energischer, und es genügen nach den Angaben verschiedener Forscher 0·01, ja angeblich sogar auch schon 0·00001 Procent Weinsäure, um selbst concentrirte Rohrzuckerlösungen zu invertiren. Im Allgemeinen kann man jedoch sagen, das die Inversion langsamer verläuft, als bei Verwendung von Mineralsäuren, und daß die Reactionsgeschwindigkeit mit abnehmender Säuremenge und zunehmender Verdünnung der Lösung kleiner wird. Man muß daher, falls man mit organischen Säuren arbeitet, stets länger erhitzen, als bei Verwendung von Mineralsäuren, und wenn auch durch die organischen Säuren keine Umwandlungsproducte des Zuckers, oder doch nur in sehr geringen Mengen auftreten, so ist doch zu bedenken, daß auch durch die andauernde Einwirkung höherer Temperaturen Zucker umgewandelt und zerstört wird.

Ausgedehnte Versuche über das Inversionsvermögen der Weinsäure, Citronensäure und Oxalsäure gegenüber Saccharose hat in jüngster Zeit H. Gillot ausgeführt; er gelangte ebenfalls zu dem Ergebnisse, daß die Weinsäure ein etwas stärkeres Inversionsvermögen gegenüber der Saccharose besitzt, als die Citronensäure, und die invertirende Kraft der Oxalsäure am größten ist. Für jede dieser drei Säuren wächst die erzeugte Invertzuckermenge beträchtlich mit der Temperatur, Säuremenge und Zuckermenge, doch ist die entstehende Menge Invertzucker keinem der drei Factoren proportional. Dagegen

wächst bei constanter Temperatur, Säuremenge und Zuckermenge die Invertzuckermenge mit der Wirkungsdauer im proportionalen Verhältnisse.

2. Die Durchführung der Inversion.

Wir haben nun im Allgemeinen die Wirkung der Säuren auf den Rohrzucker kennen gelernt, und können daher zur Besprechung der Durchführung der Inversion in der Praxis zum Zwecke der Darstellung von Invertzuckersirupen übergehen. Als Grundsatz können wir hinstellen, daß das Product umso besser sein wird, je reiner die Zuckerlösung war, von der man ausging, je rascher die Inversion durchgeführt wurde, je geringer die angewendete Säuremenge und endlich je niederer die Inversionstemperatur war. Werden diese Grundsätze im Allgemeinen eingehalten, so gelingt es in einem Zuge, einen hochconcentrirten, wohlschmeckenden und farblosen Sirup zu erzielen, der unmittelbar in den Verkehr gebracht werden kann, und höchstens noch eines Zusatzes von Rohrzucker bedarf, um die Krystallisation zu verhindern.

Häufig combiniren kleinere Fabrikanten die Herstellung von Invertzuckerlösungen mit der Fabrikation des Candiszuckers. Sie verwenden zu diesem Zwecke Krystallzucker, der in heißem Wasser gelöst wird, und zwar wird die Lösung auf eine solche Concentration gebracht, daß sich beim Erkalten Zucker ausscheidet. Man füllt die concentrirte Zuckerlösung in kleinere Gefäße, die Candispotten, in denen Bindfaden gespannt sind, und stellt sie in die auf etwa 40 Grad geheizten Krystallisirstuben. Hier kühlt nun die Zuckerlösung sehr langsam ab und der Zucker scheidet sich in großen, schönen, wohlausgebildeten Krystallen aus, die sich an den Wänden und Böden der Krystallisirgefäße, vorzugsweise jedoch an den Bindfaden ansetzen. Nach Beendigung der Krystallisation wird die erübrigende Lösung von den Krystallen abgegossen, diese läßt man abtropfen, wäscht sie noch mit schwach kalkhaltigem Wasser, und bringt sie nach dem Trocknen unmittelbar in den Handel.

Die ablaufende Lösung wird dann zur Herstellung des Invertzuckers benützt. Durch weiteres Einkochen könnte sie zwar neuerdings zur Krystallisation gebracht werden, doch enthält sie dann schon eine nicht zu übersehende Menge Nichtzucker, die den Verlauf der Krystallisation ungünstig beeinflußen würde. Auch würden die Candiskrystalle nicht mehr so rein und farblos wie jene der ersten Krystallisation werden. Handelt es sich um die Herstellung gelben oder braunen Candiszuckers, so wird die Zuckerlösung mit einer geringen Menge Zuckercouleur gefärbt.

Um diese zurückbleibende Zuckerlösung, die gewöhnlich etwa 60 Procent Zucker enthält, in Invertzuckersirup zu verwandeln, wird in folgender Weise verfahren. Die Zuckerlösung wird in etwa 1 Meter tiefe konische Kupferkessel, deren oberer Durchmesser etwa 40 Cm. beträgt, und die mit Handhaben versehen sind, eingegossen, die Kessel sind in die Platte eines Herdes in solcher Weise eingesetzt, daß sie allseits vom Feuer umspült werden.

Auf je 100 Kgr. der Zuckerlösung werden 100 Cbcm. einer Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·125 zugesetzt, sie enthält 24·8 Procent wasserfreie Salzsäure und wird erhalten, wenn man 578 Cbcm. der käuflichen, reinen concentrirten Salzsäure mit Wasser auf ein Liter verdünnt. Nun wird der Inhalt des Kessels zum Kochen erhitzt, gleichzeitig wird öfters umgerührt. Der sich an der Oberfläche ansammelnde Schaum wird mit Hilfe eines Löffels abgeschöpft.

Sobald die Flüssigkeit kocht, wird mit dem Ausschöpfen begonnen, während dieser Operation jedoch das Kochen unter allmählicher Verkleinerung des Feuers andauern gelassen. Der fertige Invertzuckersirup kommt in Fässer oder Kufen, in denen er erkaltet.

Nach diesem Verfahren erzeugte Invertzuckersirupe sind immer gelb gefärbt, da stets Zucker zerstört wird und sich färbende Zersetzungsproducte bilden. Ferner ist die Inversion nie vollständig, selbst bei anhaltendem Kochen bleiben 1—2 Procent Rohrzucker unverändert, und außerdem wird eine ansehnliche Menge Lävulinsäure gebildet. Der Ver-

lust an Zucker ist so bedeutend, daß z. B. 60procentige Zuckerlösungen, die der Inversion unterworfen wurden, nach Beendigung derselben zwar 61—62 Procent Trockensubstanz zeigen, da während der Operation Wasser verdampft, daß sie jedoch trotzdem nur 58—59 Procent Invertzucker und unveränderten Rohrzucker enthalten. Dieses primitive Verfahren wäre daher geeignet, solche Invertzuckersirupe herzustellen, die einen Gehalt an unvergährbarer Substanz enthalten sollen.

Als ein Vortheil des Verfahrens ist zu bezeichnen, daß es in sehr kurzer Zeit und mit wenig kostspieligen Vorrichtungen durchgeführt werden kann. Das Product besitzt jedoch durchaus nicht jene Eigenschaften, die einen richtig bereiteten Invertzuckersirup auszeichnen sollen, und es wird nur dort am Platze sein, wo es sich um die Darstellung eines Sirupes handelt, der sehr bald nach der Erzeugung vergohren wird, und der, wenn er zur Verbesserung gefärbter Weine, oder zur Herstellung der sogenannten »Ausbruchweine« dient, auch gefärbt sein kann.

Der größte Fehler, der diesem Verfahren anhaftet, besteht jedoch darin, daß über offenem Feuer gekocht wird. Denn gerade das Ueberschreiten der Temperatur von 100 Grad bedingt die Zerstörung des Zuckers, und der Siedepunkt einer Zuckerlösung mit 60 Procent Zucker liegt schon bei 103, der einer 70procentigen schon bei 106·5 Grad C. Je concentrirter daher die Lösung ist, desto stärker wird sie erhitzt, ganz abgesehen davon, daß durch die Verwendung des offenen Feuers locale Ueberhitzungen auf weit höhere Temperaturen kaum zu vermeiden sein werden.

Viel zweckmäßiger wäre es daher, die Temperatur durch Rühren mit einem Thermometer stets zu controliren und sie nicht über 100 Grad C. steigen zu lassen, oder aber den Kessel mit der Zuckerlösung in einem Wasserbade zu erhitzen. Dann kann die Temperatur nicht über 100 Grad steigen, und es wird weit weniger Zucker zerstört, die Lösung minder intensiv gefärbt werden. Wo ein Dampfkessel zur Verfügung steht, kann man die Erhitzung auch mittelst Dampf von

gewöhnlicher Spannung vornehmen, und zur Erzeugung des Dampfes eventuell einen gewöhnlichen Dampferzeuger aufstellen, wie sie in Käsereien gebraucht werden. — Ein vollständig invertirter, von Umwandlungs- und Zersetzungsproducten des Zuckers freier Invertzuckersirup läßt sich bei Verarbeitung so concentrirter Lösungen überhaupt nach diesem Verfahren nicht erzielen. Man müßte mit weit verdünnteren, etwa 30procentigen Lösungen arbeiten, und sie nachträglich im Vacuum eindicken, wodurch nicht nur die Herstellungskosten erhöht, sondern auch im Vacuum Umwandlungsproducte entstehen würden. Handelt es sich nur um die Herstellung eines klarbleibenden, invertzuckerhaltigen Speisesirupes, so könnte man die 30procentige, invertirte Lösung, eventuell nach Neutralisation der freien Säure mit der eben ausreichenden Menge Soda, mit einer concentrirten Lösung von Saccharose vermischen, die Saccharose verhindert dann das Auskrystallisiren der Dextrose.

Unter Berücksichtigung der den Verlauf der Inversion des Rohrzuckers günstig und nachtheilig beeinflußenden Verhältnisse haben Dr. A. Wohl und Dr. A. Kollrepp ein »Verfahren zur Darstellung von Invertzucker durch Schmelzen von Raffinaden und hochprocentigem Rohrzucker mit sehr geringen Mengen von Mineralsäuren« (D. R. P. Nr. 57368 vom 11. Juli 1889) ausgearbeitet. Sie haben gefunden, daß sich Rohrzucker auch in Lösungen, die mehr als 30 Procent Zucker enthalten, leicht und ohne weitere Zersetzung invertiren läßt, wenn in besonderer Weise vorgegangen wird. Dieses Verfahren ist auf folgende Beobachtungen gegründet:

1. Die Geschwindigkeit der Inversion des Rohrzuckers in concentrirter Lösung durch verdünnte Mineralsäuren ist innerhalb der von den Erfindern geprüften Grenzen (40- bis 80procentige Zuckerlösungen bei Inversionstemperaturen von 45—105 Grad) weit weniger abhängig von dem Verhältnisse der angewendeten Säuremenge zu dem vorhandenen Zucker, als zum vorhandenen Wasser, d. h. von der Concentration der invertirenden Säure. Da nun eine 80pro-

centige Zuckerlösung nur $^1/_{26}$ soviel Wasser auf die gleiche Menge Zucker enthält, als eine 20procentige, so wäre z. B. bei völliger Unabhängigkeit von dem Zuckerüberschusse für die vollständige Inversion einer 80procentigen Lösung unter sonst gleichen Umständen auch nur $^1/_{16}$ soviel Säure auf Zucker erforderlich, als bei einer 20procentigen Lösung, weil dann die invertirende Säure in beiden Fällen die gleiche Concentration besitzt. Wegen des gleichzeitig die Inversion verzögernden Einflusses des überschüssigen Zuckers ist thatsächlich etwa $^1/_{12}$ der für 20procentige Lösungen erforderlichen Säuremenge nothwendig, für 60procentige Lösungen circa $^1/_6$, für 40procentige circa $^5/_{12}$.

2. Bei der Inversion des Rohrzuckers mit Säuren verläuft neben der Zerlegung der Saccharose eine mit der Concentration der Zuckerlösung wachsende Rückbildung von Condensationsproducten der Dextrose, Lävulose und beider untereinander, welche der Zersetzung und Färbung vorausgeht und sie begleitet, und deren Geschwindigkeit mit der Concentration der Säure schneller als das Inversionsvermögen zunimmt. Es giebt nun für jede Säure eine sehr schwache Concentration, in welcher sie bei $^1/_2$—1stündigem Erhitzen auf 80—95 Grad, Rohrzucker in einer Menge, welche bis zum Vierfachen der angewendeten, verdünnten Säure betragen kann, vollkommen invertirt ohne Zersetzung und Färbung des gebildeten Invertzuckers und so, daß die erwähnte Rückbildung ungemein gering wird.

Für eine 80procentige Rohrzuckerlösung z. B. betragen demnach die nöthigen Säuremengen, auf Zucker berechnet:

0·01—0·02	Procent	Salzsäure,
0·02—0·03	»	Bromwasserstoffsäure,
0·02—0·03	»	Salpetersäure,
0·03—0·05	»	Schwefelsäure,
0·05—0·20	»	Flußsäure,
0·15—0·25	»	Phosphorsäure,
0·20—0·40	»	schwefelige Säure.

Die ersten, für jede Mineralsäure gegebenen Zahlen geben die eben erforderlichen Mengen an, die zweiten die zulässigen oberen Grenzen, bei denen noch ungefärbte Producte erhalten werden. Für nicht farblose Producte kann die Säuremenge entsprechend der gewünschten Färbung bis etwa auf das Fünffache der erforderlichen Menge vermehrt werden, ohne den Geschmack des Productes zu schädigen. Die Färbung durch den Säureüberschuß tritt umso leichter ein, je concentrirter die Zuckerlösung ist.

3. Das für die Inversionsgeschwindigkeit geltende Gesetz der gegenseitigen Abhängigkeit von Inversionstemperatur, Säuremenge und Erhitzungsdauer gilt auch annähernd bei dem neuen Verfahren, so daß dasselbe auch niedrigere, beziehungsweise höhere Temperaturen als 80—95 Grad zuläßt, wenn man entsprechend der von den Erfindern festgestellten Ab-, beziehungsweise Zunahme der Inversionsconstanten der Säuren für die Inversion in concentrirter Lösung die Säuremenge vermehrt, beziehungsweise vermindert oder die Erhitzungsdauer verlängert oder verkürzt, oder die Größe dieser beiden Factoren verändert, jedoch so, daß ihr Product für die gleiche Temperatur annähernd constant bleibt; bei den starken Säuren wird die Wirkung der Inversion bei Verminderung der Menge unter 0·01 Procent Salzsäure u. s. f. bereits durch die säurebindende Wirkung der minimalen Aschenmengen beeinflußt, die auch in den besten Raffinaden enthalten sind.

Die folgende, für den Gebrauch in der Praxis bestimmte Tabelle giebt unmittelbar die Zeit in Stunden an, die bei verschiedenen Inversionstemperaturen erforderlich ist, um für die angegebene Concentration der Zuckerlösung und die angegebenen Säuremengen eine annähernd vollständige Inversion herbeizuführen. Die für die Säuremengen angeführten Zahlen bedeuten Procente wasserfreier Salzsäure, bezogen auf Zucker; bei Benützung anderer Säuren sind die nach der obenstehenden Angabe gleichwirkenden Mengen einzusetzen.

Inversionsdauer in Stunden:

Concentration der Zuckerlösung:	80 Procent						70 Procent					60 Procent			40 Procent		
Procente Salzsäure auf Zucker:	0·0025	0·005	0·01	0·025	0·05	0·1	0·008	0·017	0·045	0·085	0·17	0·013	0·027	0·14	0·03	0·15	0·3
25 Grad	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	ca. 500	—	—	—	—
40— 50 »	—	—	84	34	18	5¼	—	65	20½	12	5¼	—	—	7½	—	13½	7
50— 60 »	—	—	22½	9	4½	2¼	—	19	6½	3	1½	—	12	2	35	4½	⅖
60— 70 »	—	—	6	2¾	1½	⅔	—	5	1¼	⅘	—	—	2⅔	½	5½	1	⅖
70— 80 »	—	—	2	1	⅗	—	3½	1¾	½	—	—	3	1½	-	2½	½	—
80— 90 »	—	1½	¾	—	—	—	1	½	---	—	—	⅘	⅖	—	⅘	—	—
90—100 »	—	½	⅓	—	—	—	½	¼	—	—	—	½	⅕	—	½	—	—
100—110 »	⅖	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

FIGIFIAH

Das auf die Beobachtungen der Erfinder sich gründende technische Verfahren zur directen Herstellung eines farblosen, concentrirten und rein schmeckenden Invertzuckersirups wird, wenn es sich um die Verarbeitung von Raffinaden mit einem 0·03 Procent nicht übersteigenden Gehalt an Asche handelt, in der folgenden Weise durchgeführt:

1000 Kgr. fein gemahlener weißer Zucker wird in eine, mit einem Rührwerk versehene, durch einen Dampfmantel oder durch eine Dampfschlange von großer Heizfläche heizbare Pfanne eingetragen und darin mit 2·4 Hktr. Wasser bei etwa 95 Grad C. geschmolzen. Nach Abstellung des Dampfes werden in die Masse 0·264 Kgr., entsprechend 0·222 Liter reine concentrirte Salzsäure vom specifischem Gewichte 1·188, die vorher mit 10 Liter Wasser verdünnt wurde, eingerührt, worauf die Temperatur etwa eine halbe Stunde auf 90—80 Grad C. erhalten wird. Eine Erhitzung über 95 Grad ist nach der Zugabe der Säure nach Möglichkeit zu vermeiden, denn unter den angegebenen Bedingungen beginnt schon bei etwa 100 Grad C. schnell Condensation und Zerstörung von Lävulose unter Gelbfärbung. Verlängerung der Erhitzung ist bei Temperaturen unter 95 Grad C. zulässig, da erst nach einstündigem Schmelzen Gelbfärbung eintritt. Bei ganz aschefreier Raffinade kann man die Invertirung auch mit der Hälfte der angegebenen Säuremenge durch ein- bis zweistündige Digestion bewirken.

Der abgezogene, rasch abgekühlte, farblose und dickflüssige, etwa 85procentige, direct gebrauchsfähige Invertzuckersirup enthält etwa 94 Procent des angewendeten Rohrzuckers in Form von Invertzucker. In der Lösung sind 0·08 Procent freie Salzsäure enthalten, die durch Einrühren von 0·23 Kgr. doppeltkohlensaurem Natron oder eines anderen passend gewählten Salzes in das Chlorid übergeführt werden kann. Das Verfahren gestattet sehr rasches Arbeiten, da man die Inversion bei hoher Temperatur beginnen kann, um den Zucker rasch zu lösen und dann die concentrirte Lösung zur Vollendung der Inversion bis auf die gewünschte,

der angewendeten Säuremenge entsprechende Temperatur abkühlen läßt.

Soll der Sirup filtrirt werden, so kann man zur Erleichterung der Filtration die Inversion auch in schwächerer als 70—80procentiger Lösung ausführen und die filtrirte Lösung dann im Vacuum bis zur gewünschten Concentration eindampfen.

Auch eine concentrirtere als 80procentige Zuckerlösung läßt sich nach dem beschriebenen Verfahren invertiren. Bei Erhöhung der Inversionstemperatur auf 110 Grad können noch 100 Theile Zucker bei Zusatz von 0·01 Procent Salzsäure mit 8 Theilen Wasser zu einer bonbonartigen Masse zusammengeschmolzen werden, die bei einstündiger Digestion etwa 75 Procent des verwendeten Zuckers als Invertzucker enthält.

An Stelle der Salzsäure können in der gleichen Weise auch die anderen Mineralsäuren in den angegebenen, beziehungsweise entsprechend berechneten Mengen verwendet werden. Arbeitet man mit schwefeliger Säure, so ist eine geschlossene Schmelzpfanne zu benützen; die Säure kann entweder durch Oxydation in Schwefelsäure übergeführt und als Natriumsulfat in dem Sirupe belassen, oder, wie auch bei Anwendung einer etwas größeren Menge Flußsäure erforderlich, mittelst kohlensaurem Kalk ausgefällt werden. Wo bei Anwendung einer niederen Inversionstemperatur oder größerer Verdünnung eine Vermehrung der Säure erforderlich ist, soll vorzugsweise mit Salzsäure gearbeitet werden, weil selbst ein Kochsalzgehalt von $^1/_4$ bis $^1/_3$ Procent weder die Verwendbarkeit noch den Geschmack des Productes beeinträchtigt.

Bei Verarbeitung aschereicher Zucker ist außer der zur Inversion erforderlichen Säuremenge stets im Mittel 0·40 bis 0·45 der Aschesalze an Salzsäure zuzuführen, von anderen Mineralsäuren eine den Aequivalentgewichten entsprechend größere Menge, wobei man indessen nach Vorschrift der Erfinder für die Berechnung die Flußsäure als

halbbasisch, die Schwefelsäure als anderthalbbasisch und alle anderen Säuren als einbasisch annehmen soll.

Zur Umwandlung von Zuckern mit über 0·1 Procent Asche eignen sich vorzugsweise Schwefel-, Fluß-, Phosphor- oder schwefelige Säure, da deren Inversionsconstanten durch die Neutralsalze herabgedrückt werden, so daß die zulässige Grenze der invertirenden Säuremenge leichter einzuhalten ist; der Ueberschuß derselben kann durch Fällen mit kohlensaurem Kalk und Filtration entfernt werden. Für 60—70-procentige Zuckerlösungen und Inversionstemperaturen von 80—95 Grad verwenden die Erfinder: bei Schwefelsäure 0·9 Procent der Asche, bei Flußsäure 0·75 Procent derselben, bei schwefeliger Säure und Phosphorsäure das Drei-, beziehungsweise Zweifache der Asche bei Zucker mit weniger als 0·2 Procent Salzen und das Anderthalbfache bei Zuckern von höherem Salzgehalt; für 100—110 Grad etwa drei Viertel der für 80—95 Grad erforderlichen Menge.

Auch hier ist es besonders beim Arbeiten mit concentrirten Lösungen vortheilhaft, möglichst geringe Säuremengen anzuwenden, da in der dicken Lösung die Kalksalze einen ziemlich zähen Schlamm bilden und die Verwendung größerer Mengen Absüßwassers, z. B. zum Auflösen des Zuckers, den Nachtheil hat, daß der in diesem gelöste Invertzucker sich während des Anheizens leicht unter Bildung gefärbter Verbindungen zersetzt. Ist dagegen nur eine geringe Menge Schlamm abzusüßen, so kann das Absüßwasser zum Verdünnen der Säure verwendet werden.

Soll das Verfahren benützt werden, um nur die Krystallisation concentrirter Rohrzuckerlösungen zu verhindern, so wird die Dauer der Inversion auf die Hälfte, ein Viertel bis ein Drittel der Zeit herabgemindert, die der gewählten Inversionstemperatur und Säuremenge entspricht.

Der nach einer der beschriebenen Herstellungsweisen erhaltene Sirup soll Verwendung als Ersatzmittel für Zucker in solchen Fällen finden, in denen die feste Form des Versüßungsmittels unbequem ist oder die besonderen Eigen-

schaften des Invertzuckers, die mildere Süßigkeit und leichtere Vergährbarkeit, seine Verwendung vortheilhaft erscheinen lassen, besonders als Winterfutter für die Bienenwirthschaft, zum Versüßen von Spirituosen und Süßweinen, zur Champagner-Fabrikation und zu anderen Zwecken.

Für alle Verwendungsarten können die Natriumsalze der angegebenen Säuren in jenen Mengen, die bei der Inversion 80procentiger Lösungen bei einer Temperatur von 80—95 Grad nach der gegebenen Vorschrift in das Product gelangen, in demselben auch als durchaus unschädlich belassen werden; für die Salze der Salz-, Schwefel- und Phosphorsäure gilt dies für so große Mengen, als das Verfahren überhaupt beansprucht.

Die Patentansprüche des Wohl-Kollrepp'schen Verfahrens lauten:

1. Verfahren der Herstellung von Invertzucker, bestehend in der Behandlung mehr als 40procentiger, besonders 70- bis 80procentiger Zuckerlösungen bei Temperaturen von mehr als 40 Grad C., vorzugsweise von 70—95 Grad C., mit etwa $^1/_{10}$ Procent oder weniger hydratfreier Salz-, Bromwasserstoff-, Salpetersäure, oder $^4/_{10}$ Procent Schwefel-, Phosphor-, Fluß- oder schwefeliger Säure bei etwa 80 Procent und bis zur dreifachen Menge bei 40procentiger Zuckerlösungen.

2. Die Anwendung des unter 1. angegebenen Verfahrens zur Verarbeitung aschereicher Zucker unter Vermehrung des Säurezusatzes, um die zur Zerlegung der Aschensalze erforderlichen Mengen, so daß im Ganzen etwa ein- bis dreimal soviel hydratfreie Salzsäure angewendet wird, als die Menge der Asche beträgt für 80—95 Grad, bei niederer Temperatur entsprechend mehr, und Entfernung des Säureüberschusses bei Benützung von Schwefelsäure, schwefeliger Säure, Phosphor- und Flußsäure durch Ausfällen mit Calciumcarbonat und Filtration.

Die besprochene Patentschrift läßt an Ausführlichkeit wohl nichts zu wünschen übrig, so daß eine weitere Erläuterung derselben überflüssig ist. Auffällig wird es vielleicht

erscheinen, daß als Ausgangsmaterialien neben Raffinaden auch »hochprocentige Rohzucker« genannt sind. Dazu ist zu bemerken, daß der Begriff des »Rohzuckers« sehr dehnbar ist. Als Rohzucker ist sowohl ein Product mit nur 80 Procent Zucker, als auch ein solches zu bezeichnen, das 99 Procent Zucker enthält und durch Melasse gefärbt ist. Wie wir uns durch zahlreiche Versuche überzeugten, geben Rohzucker mit dem normalen Gehalte von 94 bis 96 Procent Zucker stets unangenehm riechende und schmeckende Invertzuckersirupe, dagegen ist es durchaus nicht ausgeschlossen, daß bei Verwendung höher polarisirender Zucker, etwa solcher mit 97—99 Procent Zucker — die dann wohl nicht mehr als »Rohzucker« im eigentlichen Sinne des Wortes angesehen werden können — und bei niederen Inversionstemperaturen auch aus diesen Ausgangsmaterialien zu vielen Zwecken brauchbare Invertzuckersirupe nach dem Wohl-Kollrepp'schen Verfahren erhalten werden können.

Als Zusatz zu dem besprochenen Verfahren wurde unter dem Titel »Verfahren zur Darstellung von Invertzucker« den beiden Erfindern Wohl und Kollrepp noch ein weiteres Patent (D. R. P. Nr. 62933 vom 5. September 1890 ab) ertheilt, das hauptsächlich die Verarbeitung von Rohzuckern und die weitere Reinigung der Invertzuckerlösung zum Gegenstande hat. Als Hauptmoment der Reinigung bezeichnen die Erfinder die Beseitigung der flüchtigen organischen Säuren; sie haben gefunden, daß sich dies sehr gut mit dem im Hauptpatente beschriebenen Verfahren combiniren lasse und auf diese Weise weit einfacher zu erzielen sei, als bei den bekannten Verfahren, bei denen Melassen stark verdünnt, angesäuert und im Vacuum wieder eingedampft werden.

Zur Ausführung des Verfahrens behandeln die Patentinhaber die hochconcentrirte, saure Rohzuckerlösung mit kalter oder vorgewärmter Luft, die beispielsweise durch einen Injector angesaugt wird. Dadurch werden die flüchtigen organischen Säuren in kurzer Zeit ohne Eindampfen der Flüssigkeit verflüchtigt, und zwar umso leichter und voll-

ständiger, je höher die Temperatur, je stärker der Dampf- oder Luftstrom und je concentrirter die Lösung der zu verflüchtigenden Säuren, also auch, je concentrirter die Zuckerlösung ist. Anderseits wird der Grad der anwendbaren Concentration und Temperatur der Zuckerlösung durch die immer stärker werdende Bildung von Caramel begrenzt. Aus diesem Grunde wird die Concentration von 85 Procent und die Temperatur von 110 Grad nicht überschritten. Außerdem ist die Verflüchtigung der Säuren am stärksten zu Anfang des Processes, während die Caramelbildung in erheblichem Maße erst gegen Ende des Processes auftritt. Deshalb schmilzt man den Rohzucker erst mit 10 bis 15 Procent Wasser und der erforderlichen Menge Säure zusammen und regulirt dann die äußere Wärmezufuhr, Dampf- und Luftmenge derart, daß nach Ablauf der Zeit, die zur Inversion und Austreibung der erwähnten Säuren erforderlich ist, die Concentration der Zuckerlösung durch theilweise Condensation des eingeleiteten Dampfes sich gerade auf den gewünschten Concentrationsgrad gebrauchsfähigen Sirups (75—80 Grad Bé.) herabgemindert hat.

Die Behandlung erfolgt in einem offenen Kessel, der durch einen Doppelboden geheizt wird, und in dem eine Dampfschlange mit vielen Windungen und sehr zahlreichen, ganz gleichmäßig vertheilten Löchern oder Schlitzen liegt. Die Löcher oder Schlitze sind so angeordnet, daß sie einander gegenüberstehen, so daß eine möglichst gleichmäßige Vertheilung von Luft und Dampf in der Flüssigkeit erfolgt.

Die gleiche Wirkung kann auch erzielt werden, indem man nur Luft oder Luft und wenig Dampf hindurchbläst und allmählich die entsprechende Menge vorgewärmten Wassers zufließen läßt, so daß immer die gewünschte Concentration erhalten wird.

Wird Rohzucker verarbeitet, so braucht er zu Anfang nicht völlig gelöst zu sein, weil man so die Concentration der bereits vollkommen gelösten Säuren der am Rohzucker hängenden Melasse hoch, die des Zuckers verhältnißmäßig niedrig erhalten kann.

Die Bemessung der anzuwendenden Säuremenge erfolgt hier besser nicht nach dem gesammten Aschengehalte, sondern nach dem jedesmaligen Gehalte an Salzen organischer Säuren und man verfährt dazu in folgender Weise:

5 Gr. des zu verarbeitenden Productes (Rohzucker oder Ablaufsirup) werden in einem Platinschälchen verkohlt. Der Rückstand wird mit 5—10 Cbcm. Normalsäure versetzt, einige Minuten gekocht und die verbrauchte Säure wird dann durch Zurücktitriren gemessen. Die gefundene Menge giebt direct in Aequivalenten die Alkalimenge an, die an organische Säuren gebunden war, unabhängig von dem wechselnden Verhälnisse zwischen Kali, Kalk und Natron, und unabhängig von dem Gehalte an Calciumsulfat oder Chlornatrium.

Für eine Inversionstemperatur von 110—100 Grad genügt die äquivalente Menge Schwefelsäure, beziehungsweise die nach dem Hauptpatente gleichwirkende Menge einer anderen Säure; bei 100—90 Grad ist ein Drittel mehr erforderlich. Die Inversionszeit beträgt dann eine halbe bis eine Stunde; eine irgendwie erhebliche Caramelbildung wird, trotz der energischen Behandlung der hocherhitzten und hochconcentrirten Zuckerlösung mit Luft und Dampf, bei dieser in allen Fällen richtigen Art der Bemessung der Säure mit Sicherheit vermieden.

Innerhalb der Inversionszeit werden die organischen Säuren soweit verflüchtigt, daß die Acidität des erhaltenen Invertzuckers um etwa die Hälfte und mehr reducirt wird, also soweit, als dem Gehalte an flüchtigen Säuren entspricht. Aus diesem Grunde kann dann auch für weniger gute Producte die zugesetzte Säure für viele Zwecke im Producte als Natronsalz belassen werden.

Im anderen Falle ist die Neutralisation der dickflüssigen Lösung durch kohlensauren Kalk oder andere Carbonate wegen der starken Schaumbildung nicht zweckmäßig. Man wendet deshalb nunmehr nach der noch vorhandenen Acidität des Sirups bemessene Mengen einer etwa 5procentigen Lösung von Zuckerkalk (Calciumsaccharat) an, die

durch Sättigen einer 20procentigen Zuckerlösung mit Kalk bereitet wird, und trennt den heißen Sirup durch Filtration vom Niederschlage.

In den nach diesem Verfahren zu verarbeitenden Producten, Rohzuckern und Abläufen sind wohl größere Mengen organischer Säuren enthalten, doch ist nur ein geringer Theil derselben mit Wasserdämpfen flüchtig, wie Ameisen-, Essig- und eventuell Buttersäure. Die beiden an erster Stelle genannten Säuren würden wohl kaum den Geschmack des Sirups sehr ungünstig beeinflußen, dagegen wohl die Buttersäure, falls sie in größeren Mengen vorhanden ist. Wenn trotzdem durch das Einleiten von Luft oder Dampf eine Geschmacksverbesserung des Sirups erzielt wird — den Beweis müssen wir den Erfindern überlassen — so dürfte sie möglicher Weise wohl mehr auf die Oxydation gewisser, im nicht oxydirten Zustande unangenehm riechender und schmeckender Producte zurückzuführen sein, als auf die Austreibung der Säuren; eine Verminderung der sauren Reaction könnte wohl ebenfalls durch die Oxydation bedingt sein.

Sehr zweckmäßig ist jedenfalls die Abstumpfung der Säure mittelst Zuckerkalk, mit dem sich die Säure in ein unlösliches Kalksalz und freien Rohzucker umsetzt, das Entweichen der Kohlensäure und das lästige Schäumen des Sirups bei Verwendung von kohlensaurem Kalk wird dadurch in sehr eleganter Weise vermieden.

Es sei übrigens bemerkt, daß man zur Abstumpfung der Mineralsäuren sich auch sehr gut der Salze der Weinsäure oder Citronensäure bedienen könnte, es entsteht dann das betreffende Salz der Mineralsäure, während Wein- oder Citronensäure in Freiheit gesetzt wird. Zur Neutralisation und Ausfällung der Schwefelsäure könnte wein- oder citronensaurer Kalk benützt werden. Die an Stelle der Mineralsäuren ausgeschiedenen geringen Mengen Wein- oder Citronensäure würden den Geschmack des Invertzuckersirups nur günstig beeinflussen, doch hätte man sich zu hüten, mehr als die erforderliche Menge zuzusetzen.

Ein interessantes Verfahren zur Inversion der Saccharose wurde von Dr. E. Bessemfelder (D. R. P. Nr. 83026 vom 1. November 1893) ausgearbeitet. An Stellen flüchtiger oder nicht flüchtiger Säuren verwendet der Erfinder zur Inversion sauer reagirende Metallsalze, z. B. Aluminium- oder Eisensulfat, die nach Beendigung der Inversion durch Umsetzung mit Erdalkalialuminaten vollständig aus der Lösung entfernt werden.

Nach den Angaben des Erfinders liegt der Vortheil dieses Verfahrens darin, daß es eine rasche Durchführung der Inversion bei mäßiger Temperatur ermöglicht und eine genaue Regelung der Hydrolyse gestattet, ohne Veranlassung zu der bei der Inversion mit freien Säuren so leicht eintretenden Bräunung in Folge theilweiser Zersetzung der Zuckerlösung zu geben.

Die Anwendung von Thonerdeverbindungen, sei es in Form von Thonerdesulfat als Inversionsmittel, sei es in Form von Erdalkalialuminat als Fällungsmittel, bietet außerdem den Vortheil, daß das ausfallende Thonerdehydrat zugleich auch klärend und stark entfärbend auf die Lösung einwirkt. Nach den Erfahrungen des Erfinders scheint das sich ausscheidende, also gewissermaßen im Entstehungszustande einwirkende Thonerdehydrat besonders kräftig niederschlagend auf die Metallsalze zu wirken. So wird aus nicht zu stark invertirten Zuckerlösungen z. B. das Eisen, das sich sonst aus Zuckerlösungen nur sehr schwer entfernen läßt, bis auf eine äußerst geringe Menge abgeschieden.

Wegen der günstigen Wirkung des Thonerdehydrates ist es am vortheilhaftesten, das Verfahren so auszuführen, daß man mit Thonerdesulfat invertirt und mit Erdalkalialuminat ausfällt, da dann eine größere Menge Thonerde zur Wirkung kommt.

Als für das Verfahren typisch sei seine Ausführung beispielsweise mittelst Aluminiumsulfat und Baryum- oder Strontiumaluminat beschrieben.

Lösungen von Saccharose von circa 70 Grad Brix werden je nach ihrer Reinheit mit einem kleinen oder

größeren Procentsatze (0·5—3 Procent und mehr) Thonerdesulfat versetzt und bei circa 85 Grad C. bis zur gewünschten Höhe invertirt. Bei einer Zuckerlösung mit einem Quotienten von 98—99 wird mit 1·5 Procent Thonerdesulfat in etwa drei Stunden vollständige Inversion erreicht. Nach Beendigung der Inversion wird eine concentrirte Lösung von Baryum- oder Strontiumaluminat bis zur Neutralisation zugegeben, unter Einwirkung eines schwachen Kohlensäurestromes die Temperatur auf 100 Grad gesteigert, filtrirt und im Vacuum bei guter Luftleere bis zur gewünschten Concentration eingedickt.

Die schwefelsaure Thonerde (Thonerdesulfat) setzt sich mit dem Baryumaluminat in der Weise um, daß schwefelsaurer Baryt und Thonerdehydrat entsteht, beide Stoffe sind unlöslich, außerdem besitzt die frischgefällte Thonerde auch die Eigenschaft, Farbstoffe mitzureißen.

Die Lösung wird dann filtrirt, aus dem in der Filtervorrichtung zurückgehaltenem Niederschlage kann nach Zerstörung der mitgerissenen Verunreinigungen und Farbstoffe durch Glühen die Thonerde und das Aluminat regenerirt werden.

Das beschriebene Verfahren ist mit den einfachsten, in jeder Zuckerfabrik vorhandenen technischen Mitteln ausführbar. Es setzt ferner nicht die Anwendung festen Zuckers voraus, der vorher aufzulösen wäre, sondern kann direct auf Säfte mit geringer Reinheit (93—95 Procent Zucker in der Trockensubstanz) angewendet werden. Der Aschengehalt wird nach den Angaben des Erfinders durch dieses Verfahren zum Mindesten nicht erhöht und die Reinheit der Säfte erheblich verbessert.

Nach dem Wortlaute der Patentschrift besitzt dieses Verfahren gewisse Vortheile, doch ist nicht zu verkennen, daß seine Ausführung im Großen lange nicht so einfach ist, wie die anderer Verfahren. Wird beispielsweise nach dem Wohl-Kohlrepp'schen Verfahren gearbeitet, so erhält man glatt einen Sirup von der gewünschten Concentration, der keiner weiteren Behandlung mehr unterzogen werden

muß, zu dessen Herstellung man außer der Säure keinen anderen Stoff benöthigt, und der, genügende Reinheit des Ausgangsmateriales vorausgesetzt, unmittelbar consumfähig ist. Diese Vortheile treten uns nicht, oder doch nur zum Theile, bei dem Bessemfelder'schen Verfahren entgegen, zu dessen Durchführung besondere Vorrichtungen und Präparate nöthig sind. Ein Vortheil ist es allerdings, daß der Zucker nicht mit freien Säuren zusammenkommt, daß die die Inversion bewirkende Verbindung nahezu vollständig entfernt wird, und daß Dank der reinigenden Wirkung des Thonerdehydrates auch unreinere Lösungen mit Erfolg verarbeitet werden können.

Endlich wollen wir noch ein Verfahren besprechen, das die Gewinnung wenigstens eines Theiles der in der Melasse enthaltenen Zuckermenge bezweckt. Die Melasse der Rübenzuckerfabriken enthält zwar circa 50 Procent Zucker, doch sind noch etwa 30 Procent anderer Stoffe, darin circa 10 Procent Salze vorhanden, die nicht nur die Krystallisation des Zuckers verhindern, sondern der Melasse auch einen derart unangenehmen Geschmack und Geruch ertheilen, daß ihre Verwendung zu Genußzwecken ausgeschlossen ist. Es gelingt zwar, einen Theil des in der Melasse enthaltenen Zuckers nach besonderen Verfahren zu gewinnen, und zwar als Saccharose, doch sind diese Verfahren ziemlich umständlich, und der größte Theil der Melasse geht daher an Spiritusfabriken, ein Theil wird in neuerer Zeit mit großem Erfolge verfüttert.

Durch Behandlung der Melasse mit Säuren gelingt es ohne weiteres, den Zucker zu invertiren, doch wäre ein solcher aus Melasse bereiteter Sirup seines Gehaltes an Nichtzuckerstoffen wegen nicht consumfähig. Eine Reinigung würde, abgesehen von den Kosten, die größten Schwierigkeiten verursachen, wenn sie technisch überhaupt durchführbar ist. Dagegen läßt sich nach dem D. R. P. Nr. 67087 vom 19. Juni 1892 ab »Verfahren zur Verwerthung von Melasse durch Verarbeitung derselben auf Lävulose« (Chemische Fabrik auf Actien, vorm. E. Schering, in Berlin)

ein Theil des in der Melasse enthaltenen Zuckers gewinnen, doch ist dieser Zucker nicht Invertzucker, das Gemenge gleicher Theile Dextrose und Lävulose, sondern es wird nur die bei der Inversion entstehende Lävulose gewonnen, während die Dextrose in Lösung bleibt.

Das Verfahren beruht auf der Thatsache, daß sowohl die Dextrose als auch die Lävulose mit Kalk gut charakterisirte Verbindungen eingehen, daß sich das Kalklävulosat jedoch bei niederen Temperaturen ausscheidet, während der Dextrosekalk nebst den Nichtzuckerstoffen in Lösung bleibt. Aus dem Lävulosekalk kann leicht Lävulose dargestellt werden, indem man ihn durch Kohlensäure in Lävulose und kohlensauren Kalk zerlegt.

Nach der Patentschrift wird das Verfahren in folgender Weise durchgeführt: 100 Kgr. Melasse werden mit etwa 600 Kgr. Wasser verdünnt und in Thon- oder emaillirten Eisengefäßen invertirt. Zur Inversion verwendet man am besten Salzsäure, deren Menge nach dem Aschengehalte der Melasse bemessen wird. Nach Beendigung der Inversion wird durch Zusatz von Eis oder durch Rohrkühlung die Temperatur bis auf 0 Grad erniedrigt und dann durch Kalkzusatz unter Umrühren der Lävulosekalk ausgefällt. Wenn keine Fällung mehr eintritt, so trennt man den Niederschlag von der Gesammtflüssigkeit, wäscht ihn mit Eiswasser gründlich aus und zersetzt ihn durch Kohlensäure. Man kann auch die Melasse nur mit 300 Kgr. Wasser verdünnen, dann empfiehlt es sich jedoch, aus der nach der Zersetzung mit Kohlensäure erhaltenen schwachgelblichen Lävuloselösung zur Reinigung die Lävulose nochmals mit Kalk zu fällen.

Wie wir wissen, kann die Inversion der Saccharose auch durch organische Säuren erfolgen. Die Umwandlung erfolgt zwar etwas langsamer als bei Verwendung von Mineralsäuren und ist auch nicht so vollständig, doch bietet die Verwendung organischer Säuren verschiedene Vortheile, deren wesentlichste darin zu sehen sind, daß solche Sirupe in der Regel nur geringe Neigung zur Krystallisation be-

sitzen, und daß die freie Säure nicht nur nicht weggeschafft zu werden braucht, sondern dem Sirup sogar einen angenehmen Geschmack ertheilt. Endlich wird nur eine ganz verschwindend geringe Zuckermenge zerstört.

Ein Verfahren, das auf der Verwendung organischer Säuren beruht, und das im Großbetriebe für alle weißen Consumzucker des Handels ohne weitere Vorproben anwendbar ist, hat Herzfeld angegeben. Seine Vorschrift lautet:

Man löst 125 Gr. Weinsäure in 75 Litern Wasser, trägt allmählich 100 Kgr. weißen Krystallzucker ein, wobei langsam in solcher Weise erwärmt wird, daß die Temperatur binnen einer Stunde auf 103 Grad C. steigt, und filtrirt den Sirup heiß. Er ist ungefärbt, auch ohne Neutralisation consumfähig und sehr wohlschmeckend, muß aber, falls er längere Zeit als klare Flüssigkeit aufbewahrt werden soll, mit 10—20 Procent Stärkesirup versetzt werden.

Ein Fehler mancher Invertzuckersirupe, der sich mitunter in höchst unliebsamer Weise bemerkbar macht, besteht darin, daß sie nach einiger Zeit ganz oder theilweise zu einem Krystallbrei erstarren. Er kann auf zweierlei Weisen behoben werden, wir müssen jedoch daran festhalten, daß hoch invertirte reine Zuckerlösungen, dem Lichte ausgesetzt, stets Neigung zur Krystallisation besitzen.

Das eine Gegenmittel gegen das Krystallisiren der Invertzuckersirupe haben wir eben kennen gelernt, es besteht in der Zugabe von Stärkezuckersirup. Dann ist es hauptsächlich das Dextrin des Capillärsirupes, das die Krystallisation verhindert, wie überhaupt »Nichtzucker« die Löslichkeit des Zuckers erhöht und dadurch seine Ausscheidung hintanhält.

Der Verwendung von Stärkezuckersirup zu dem gedachten Zwecke können wir jedoch nicht rückhaltslos zustimmen, wenn diese Praxis auch von vielen Invertzuckerfabrikanten häufig geübt wird. Denn einerseits macht eine Zugabe von Stärkezuckersirup die Invertzuckerlösung zu manchen Verwendungsarten ungeeignet, und zwar durch den Dextringehalt. Wird solcher dextrinhaltiger Sirup zur Herstellung von Liqueuren verwendet, so kann sehr leicht der

Alkohol eine Ausscheidung von Dextrin und Trübung des Productes verursachen.

Anderseits ist der Stärkezuckersirup billiger und, mit Rücksicht auf seinen Gehalt an unvergährbaren Stoffen minderwerthiger, als der reine Invertzuckersirup; durch einen solchen Zusatz findet daher eine Verminderung des Gebrauchswerthes statt, die im Preise nicht zum Ausdrucke kommt. Und die Versuchung liegt jedenfalls nahe, dem Invertzuckersirup eine größere Menge Stärkezuckersirup zuzusetzen, als zur Verhinderung der Krystallisation unbedingt nöthig ist.

Dagegen ist gegen das zweite Mittel, die Krystallisation durch unveränderten Rohrzucker zu verhindern, nichts einzuwenden. Die Gefahr der Ausscheidung von Dextrose besteht hauptsächlich bei concentrirteren Sirupen, Herzfeld und Möller haben jedoch gefunden, daß selbst hochconcentrirte Invertzuckersirupe klar bleiben, wenn in ihnen Invertzucker und Rohrzucker im Verhältnisse 1:1 enthalten ist.

Dies kann entweder dadurch erreicht werden, daß man nur unvollständig invertirt, so daß nur ein Theil, etwa die Hälfte der Saccharose in Invertzucker übergeführt wird, oder dadurch, daß man einem hochinvertirten, weniger concentrirten Invertzuckersirup soviel Saccharose nach dem Neutralisiren zusetzt, daß annähernd gleiche Theile Rohrzucker und Invertzucker vorhanden sind.

Im ersten Falle wird man wohl besser mit organischen Säuren als mit Mineralsäuren arbeiten, im zweiten Invertzuckersirup mit etwa 35 Procent Trockensubstanz herstellen und nach der Neutralisation darin eine solche Menge Saccharose auflösen, daß der Gehalt an Trockensubstanz auf 75—76 Procent steigt. Bei der Herstellung unreiner Sirupe hat man damit zu rechnen, daß geringe Mengen Salze Zucker oder Glukose ausfällen, größere dagegen lösend wirken können. Das Optimum des Verhältnisses zwischen Invertzucker und Rohrzucker kann dadurch eine Verschiebung erfahren, in welcher Richtung, wäre jedoch

durch Versuche in jedem Einzelfalle festzustellen. Die Speisesirup-Fabrikanten dürften deshalb gut thun, regelmäßig den Gehalt ihrer Producte an Rohrzucker und Invertzucker festzustellen und darauf zu achten, daß das einmal ermittelte beste Verhältniß zwischen Rohrzucker und Invertzucker bei Herstellung einer bestimmten Sirupqualität stets eingehalten wird. Endlich muß darauf geachtet werden, daß das fertige Product nicht zu sauer reagirt, denn sonst schreitet die Inversion selbst bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch nur langsam, fort. Dadurch wird mit der Zeit das richtige Verhältniß zwischen Rohrzucker und Invertzucker gestört, und es kommt endlich doch zur Ausscheidung von Glykosekrystallen, was vermieden werden soll.

3. Die Gewinnung invertzuckerhaltiger Sirupe aus Zuckerrüben.

Im nördlichen Theile Deutschlands wird nach einem verhältnißmäßig einfachen Verfahren aus Zuckerrübe ein Sirup erzeugt, der eine braune Farbe besitzt, durchaus nicht unangenehm schmeckt, und seiner geringen Herstellungskosten wegen zu sehr billigem Preise abgegeben werden kann. Mit reinen Zuckerlösungen kann dieses Erzeugniß allerdings nicht in Concurrenz treten, und es vermag den reinen Zucker auch nur theilweise zu vertreten. Dagegen wird es von dem minder bemittelten Theile der Bevölkerung gerne gekauft und, als Ersatz für Butter auf Brot gestrichen, genossen.

Das Ausgangsmateriale für die Gewinnung dieses Productes ist die Zuckerrübe. Nach einem eigenthümlichen Verfahren wird der Saft gewonnen, einer mehr mechanischen Reinigung durch Filtration unterzogen und dann eingedickt. In der Rübe ist fast ausschließlich Saccharose enthalten, trotzdem enthält der nach dem in seinen Grundzügen beschriebenen Verfahren hergestellte Sirup beträchtliche Mengen Invertzucker, obgleich mit Absicht kein die Umwandlung

des Zuckers in Invertzucker begünstigender Weg eingeschlagen wird. Die Inversion eines Theiles der Saccharose wird hier einerseits durch die Einwirkung der in der Rübe enthaltenen organischen Säuren, anderseits durch die höhere Temperatur bewirkt, der der Saft ausgesetzt ist.

Die Gewinnung dieses »Rübensaft« genannten Productes, wie sie in gut eingerichteten Fabriken ausgeführt wird, zerfällt in drei Abschnitte, und zwar:

1. Die Gewinnung des Saftes aus den gewaschenen und gedämpften Rüben.
2. Reinigung des Saftes mittelst Braunkohle.
3. Eindicken und Lagern des gereinigten Saftes.

Zunächst gelangt die gewaschene Rübe in schmiedeeiserne Gefäße, die ähnlich wie die in den Rübenzuckerfabriken benützten Diffuseure geformt sind. Hier wird sie mit directem Dampfe ausgedämpft, beziehungsweise gekocht, durch die hohe Temperatur wird ein großer Theil der im Safte der Rübe gelösten Eiweißkörper unlöslich und geht nicht in den zuckerhaltigen Saft über. Das Condenswasser mischt sich mit dem Safte. Die gedämpften Rüben werden dann auf einer Rübenreibe zerkleinert und der Brei in hydraulischen Pressen ausgepreßt.

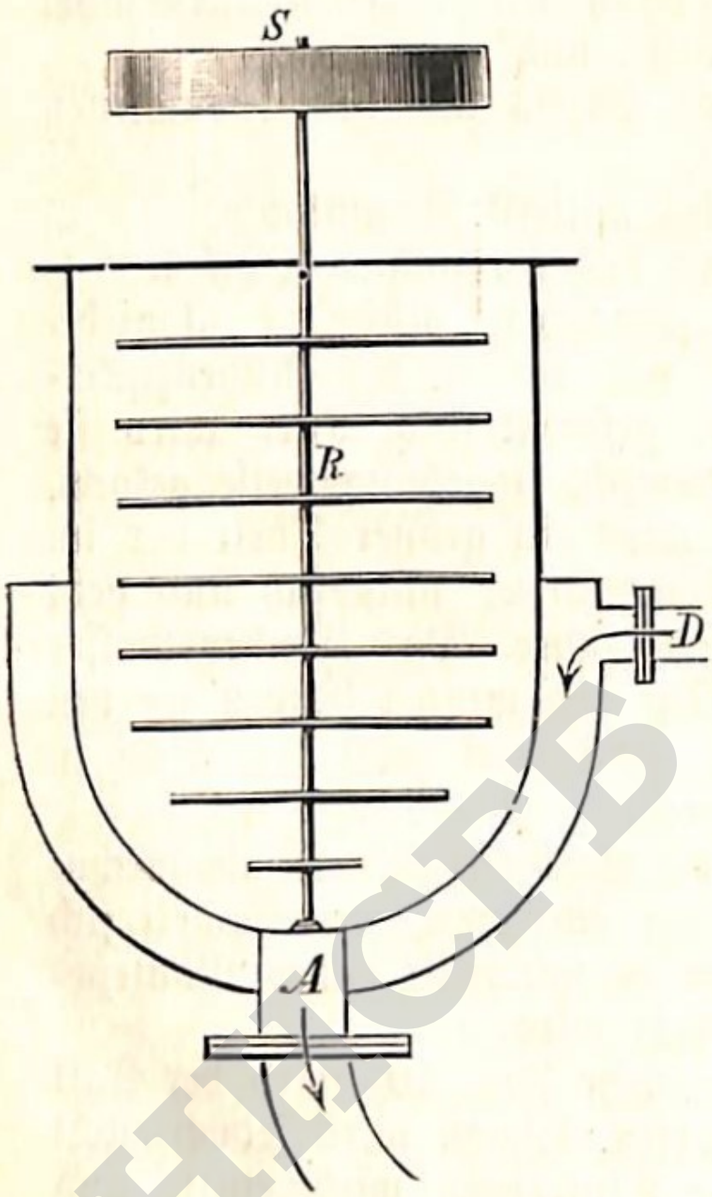
Der trübe Saft passirt ein Schüttelsieb, um die mechanisch beigemengten Antheile zu entfernen, er sammelt sich in einem Kasten an, aus dem er mit Hilfe eines Montejus nach den Mischgefäßen befördert wird.

In diesen Mischgefäßen (siehe Fig. 40) wird der Saft der ersten Reinigung unterworfen. Hierzu wird jedoch nicht Kalk verwendet, sondern die Läuterung wird einzig und allein durch inniges Verrühren mit Braunkohle, die auf das feinste gepulvert ist, bewirkt.

Das Mischgefäß ist aus Kupferblech verfertigt und mit einem doppelten Boden versehen, um das Anwärmen mittelst Dampf zu gestatten. Im Innern der Vorrichtung befindet sich ein Rührwerk R, das von der Riemenscheibe S aus angetrieben wird. Sobald dieses Mischgefäß mit Saft gefüllt ist, wird die gepulverte Braunkohle, und zwar 200 Kgr.

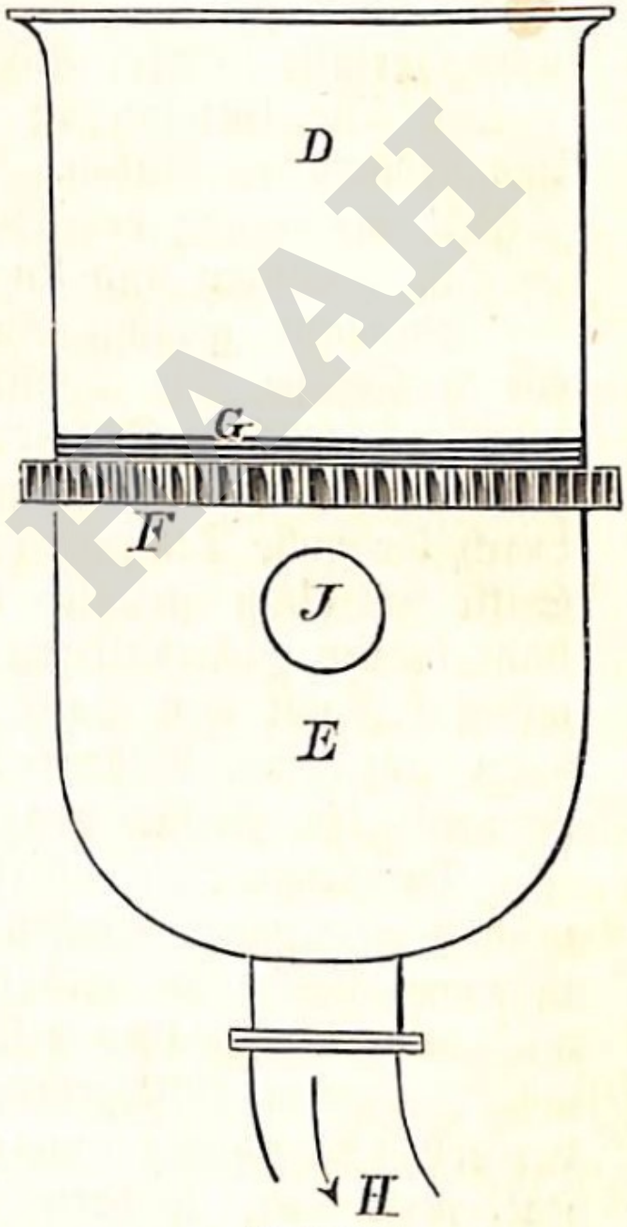
pro 1000 Liter Saft eingetragen, durch bei D in den Raum zwischen beiden Böden einströmenden Dampf erhitzt und innig gemengt. Nach Beendigung dieser Arbeit wird die ganze Masse durch A abgelassen und auf mehrere Nutsch-

Fig. 40.



Mischgefäß.

Fig. 41.



Nutschfilter.

filter vertheilt, worauf das Mischwerk neuerdings gefüllt wird.

Die zur Reinigung dienende Braunkohle wird zunächst auf einer Konusmühle vorgebrochen, wozu sie lufttrocken sein muß, und dann auf einer Staubmühle oder mit Hilfe eines Desintegrators in einen feinen Staub verwandelt. Für

das Gelingen der Reinigung ist es unerläßlich, daß die Kohle im staubförmigen Zustande zur Anwendung gelangt. Ihre Wirkung kann nur rein mechanisch sein, indem sie einerseits durch Oberflächenabsorption entfärbend wirken dürfte, anderseits jedoch auch ein sehr gutes Filtermateriale bildet, von dem alle noch im Safte suspendirten Stoffe zurückgehalten werden.

Die Nutschfilter, die zur Filtration des mit dem Kohlenpulver vermischten Saftes angewendet werden (Fig. 41), bestehen aus zwei luftdicht miteinander verbundenen Kästen D und E, an deren Verbindungsstelle ein starker, gußeiserner Siebboden angebracht ist. Auf diesem Siebboden F befinden sich einige Lagen starker Filtertücher G. Der Boden des Kastens ist mit einer Oeffnung H versehen, an der ein Rohr angeflanscht ist, dieses Rohr dient zum Ablassen des filtrirten Saftes; seitlich unter dem Siebboden befindet sich eine ebenfalls mit einer Rohrleitung verbundene Oeffnung J, welche nach der Luftpumpe führt. Schließlich wird der filtrirte Saft mittelst eines Montejus nach den Spodiumfiltern gedrückt, welche die gewöhnliche, bekannte Einrichtung besitzen.

Der filtrirte Saft wird nun in den Vacuumapparat gezogen und bis auf Sirupconsistenz eingedickt, es darf hier jedoch nicht zur Ausscheidung von Zuckerkrystallen, auch nicht zum Erkalten des Saftes kommen. Schließlich wird der Saft in ein doppelwandiges Gefäß, zwischen dessen beiden Mänteln kaltes Wasser circulirt, gebracht und hier unter Rühren abgekühlt. Dann wird er in Fässer abgezogen und einige Zeit lagern gelassen, bevor er in den Handel kommt.

In der beschriebenen Weise arbeiten jedoch nur die großen, gut eingerichteten Rübensaftfabriken. Neben ihnen besteht eine Anzahl kleinerer, die jede Reinigung weglassen und sich nur darauf beschränken, den aus der Rübe gewonnenen Saft auf die erforderliche Concentration zu bringen. Dies geschieht dann in der Regel über freiem Feuer in offenen Pfannen. Je nach der Einrichtung der

Fabrik ist somit die Fabrikation dieses Rübensaftes mehr oder minder vollständig und sorgfältig, demnach zeigen auch die unter dem Namen »Rübensaft« in den Handel gebrachten Producte eine große Verschiedenheit mit Bezug auf ihr Aussehen und ihre Zusammensetzung. Thatsächlich werden auch neben Producten von ganz lichter Färbung solche mit sehr dunkler Farbe in den Verkehr gebracht.

Die Gewinnung des Saftes aus den Rüben kann auch direct, mit Umgehung der Pressung, erfolgen. So wird nach dem Verfahren von Brill und M. Merker (D. R. P. Nr. 63796) in folgender Weise verfahren:

Die gewaschenen Rüben werden auf einer Schnitzelmaschine, wie sie in den Rübenzuckerfabriken gebräuchlich sind, zerkleinert und dann in einen Behälter gebracht, der mit einem, dicht am Boden befindlichen, mit einem Filtertuche überdeckten Siebe versehen ist. Nun wird der Behälter fest verschlossen und die darin befindliche Rübenmasse durch 30—40 Minuten der Einwirkung von gespanntem, trockenem Wasserdampfe ausgesetzt. Ist das Dämpfen beendet, so wird eine unterhalb des Siebes befindliche Ablaufvorrichtung geöffnet, während der Dampfdruck beibehalten wird. Dann läuft sofort der klare Zuckersaft mit einer dem Saftgehalte der Rüben annähernd entsprechenden Concentration ab. Nun wird der Dampfdruck in dem Behälter aufgehoben, und der in den Schnitzeln noch enthaltene zuckerhaltige Saft durch Einlassen von Wasser direct und ohne zu kochen abgetrieben.

Der Saft kann dann sofort verdampft werden. Die Umwandlung eines Theiles des Rohrzuckers in Invertzucker bewirkt hier im Vereine mit den organischen Säuren die Temperatur und der Druck.

Dieses Verfahren besitzt den Nachtheil, daß sich das Condenswasser mit dem Safte mischt und ihn verdünnt, außerdem werden durch die hohe Temperatur und den Druck auch Bestandtheile der Rübe gelöst, die sonst nicht in Lösung gehen würde. Ferner wird durch die hohe Temperatur und den Druck auch Zucker zerstört, wodurch

der Saft einen brenzlichen Geschmack und eine dem Absatze nachtheilige, dunkle Farbe erhält.

Nach dem Verfahren zur Herstellung von Rübensirup von F. H. Werner in Velpke, Braunschweig, D. R. P. Nr. 83091 vom 28. März 1895 ab, werden diese Nachtheile vermieden, indem man die Rübe in doppelwandigen Gefäßen (Vacuums) kocht und den sich beim Kochen bildenden Brüden durch eine Pumpe absaugt. Die Kochgefäße sind in Batterien aufgestellt und untereinander verbunden.

Der Heizdampf, der mit den Rüben selbst nicht in Berührung kommt, wird zwischen die doppelten Wandungen des ersten Gefäßes eingelassen, und strömt durch die anderen in gleicher Weise weiter, das Condenswasser wird schließlich durch einen Condenstopf zum Speisegefäß des Kessels geleitet. Den Brüden eines Kochgefäßes zur Erwärmung des nächsten zu verwenden, ist nicht zweckmäßig, da er ätzend ist und die Wandungen der Gefäße bald zerstören würde; er besitzt einen unangenehmen, bitteren Geschmack.

Die in der angegebenen Weise unter Luftleere gekochten Rüben liefern einen hellen, rein schmeckenden Saft, der daraus gekochte Saftsirup ist goldgelb, klar, und besitzt einen wirklich angenehmen, reinen honigartigen Geschmack. Das Filtriren und Verdampfen geht wesentlich leichter von Statten, der Saft dampft rasch und ruhig ein, bildet keinen Schaum und steigt nicht über.

Wir hatten wiederholt Gelegenheit, nach dem Werner'schen Verfahren hergestellten »Rübensaft« zu untersuchen, und können daher aus eigener Erfahrung bestätigen, daß seine Beschaffenheit die aller ähnlichen Producte bei Weitem übertrifft. Wenn es sich um die Errichtung von Rübensaftfabriken handelt, wird es sich der ausgezeichneten Beschaffenheit des Productes wegen unter allen Umständen empfehlen, nur nach diesem Verfahren zu arbeiten.

Als Beispiel für die Zusammensetzung solches »Rübensaftes« diene die folgende, von uns ausgeführte Analyse:

Specifisches Gewicht . . .	1·4028	Procent
Grade Balling	78·0	»

Trockensubstanz	78·12	Procent
Wasser	21·88	»
Rohrzucker	28·97	»
Invertzucker	32·06	»
Organischer Nichtzucker . . .	13·68	»
Asche	3·41	»

Diese Probe enthält zwar annähernd gleiche Mengen Rohrzucker und Invertzucker, doch ist dieses Verhältniß nicht bei allen Proben constant. Die meisten enthalten, besonders wenn sie bald nach der Herstellung untersucht werden, weit weniger Invertzucker. Wenn trotzdem kein Zucker auskrystallisirt, so ist dies auf den hohen Gehalt dieser Sirupe an Nichtzucker zurückzuführen. Das Einhalten eines bestimmten Verhältnisses zwischen Rohrzucker und Invertzucker ist daher bei diesen Sirupen weit weniger wichtig, als bei jenen, die durch Inversion aus reiner Saccharose hergestellt wurden.

Die Fabrikation des »Rübensaftes« oder »Rübensirupes« konnte sich in Deutschland nur aus dem Grunde gut entwickeln, da diese Fabriken von der eigentlichen Zuckersteuer befreit sind, und ihr Erzeugniß, das in keiner Weise mit den reinen Producten der Rübenzuckerfabriken concurriren kann, zu einem mäßigen Preise abgeben können. In dem Augenblicke, wo sie ebenso wie die Rübenzuckerfabriken besteuert würden, wäre ihre Existenz unmöglich. Nun ist es zwar ein nationalökonomischer Grundsatz, jedes Rohmateriale soweit als möglich zu veredeln, und demnach wäre es richtiger, aus der Rübe nur weißen Zucker, nicht aber solchen Sirup zu gewinnen. Trotzdem verdient diese Industrie am Leben erhalten zu werden, denn sie ermöglicht es auch den Unbemittelten, sich den als Nahrungsmittel werthvollen Zucker zu einem sehr billigen Preise zu verschaffen. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend wäre es wünschenswerth, daß auch andere Staaten der Fabrikation des Rübensirupes die gleichen fiskalischen Vergünstigungen einräumen, wie dies in Deutschland geschah. Eine irgendwie nennenswerthe Schädigung der Zucker-Industrie und des Staates

würde daraus nicht erwachsen, da jene Kreise, die solchen Sirup kaufen, als Consumenten der ausgezeichneten, doch hochbesteuerten Raffinade wohl kaum eine Rolle spielen.

VI.

Die Ausführung der chemischen Controle in der Stärkezucker-, Dextrin- und Invertzucker-industrie.

Sowohl die Darstellung des Stärkezuckers und des Dextrins als auch die des Invertzuckersirupes muß unbedingt zu den auf chemischer Grundlage beruhenden Industrien gezählt werden. Nur unter Einhaltung der im vorstehenden erörterten günstigsten Bedingungen, und nur bei steter Beachtung der chemischen Eigenschaften der zu verarbeitenden Ausgangsmaterialien kann es gelingen, tadellose Producte zu erzeugen. Es ist somit nothwendig, daß der Fabrikant heute über die sich in seiner Branche abspielenden Vorgänge rein chemischer Natur ebenso im Klaren ist, wie über die praktische Seite ihrer Durchführung; die Zeit, da man blind nach »Recepten« arbeiten konnte, und doch einen materiellen Erfolg erzielte, weil eben Jeder so arbeitete, ist heute vorbei. Nur der Fabrikant wird reussiren, der auch den Chemismus seiner Branche beherrscht.

Umsomehr muß es bedauert werden, daß selbst in solchen Fabriken, in denen richtig gearbeitet wird, und die gute, ja selbst ausgezeichnete Producte erzeugen, der Controle der Arbeitsweise auf chemischem Wege und der Zusammensetzung des Endproductes kein oder doch nur ein zu geringes Gewicht beigelegt wird. Denn die Ballingspindel allein ist zwar ein höchst nützliches und brauchbares In-

strument, das in kurzem Wege in vielen Fällen eine vollauf genügende Aufklärung giebt, alle Fragen vermag es jedoch nicht zu beantworten, und gar manche Betriebsstörung wäre vermieden, gar mancher Anstand bei Abstoßung der Waare umgangen worden, wenn sich die Herren Stärkezucker- und Invertzuckerfabrikanten entschließen würden, sich auch mit der analytischen Chemie auf besseren Fuß zu stellen.

Wenn wir heute die Entwickelung der Rübenzuckerindustrie verfolgen, so sehen wir, daß alle die Fortschritte, die auf diesem Gebiete erzielt wurden, nur unter gleichzeitiger Zuhilfenahme der Kunst des Chemikers zu Stande kamen.

Nur die chemische Analyse vermag über die Beschaffenheit der Rübe, über die Reinheit der Säfte und über den Werth des Endproductes erschöpfende Aufklärung zu geben. Der »Blick« und das »Gefühl des Praktikers« sind zwar sehr willkommene Eigenschaften eines technischen Leiters, sie können und werden aber nur zu oft gerade dann versagen, wenn man einer genauen Auskunft am dringendsten bedarf.

Die Aufgabe der chemischen Controle liegt jedoch nicht allein darin, den Gang der Fabrikation vor Entgleisungen zu bewahren. Sie ist vielmehr auch das einzige Mittel, um den Fabrikanten über die Ausbeute, über die Verwerthung des Ausgangsmateriales zu belehren, sie allein weist ihm die Wege, sein Erzeugniß zu verbessern und dadurch wirksam dem Drucke der Concurrenz zu begegnen. Die chemische Controle ermöglicht somit einzig und allein eine richtige Buchführung und gestattet dem Fabrikanten, stets die Fabrikation mit einem Blicke zu übersehen. Sie ist daher auch für den Stärkezucker-, Dextrin- und Invertzuckerfabrikanten von ebensolcher Wichtigkeit, wie für den Zuckerindustriellen, Brauer und Spiritusfabrikanten. Alle diese, und noch viele andere große Industrien würden gewiß keinen Heller für eine chemisch gebildete Hilfskraft ausgeben, wenn ihnen daraus nicht ein greifbarer Nutzen erwüchse.

Allerdings sind dies Großindustrien im vollsten Sinne des Wortes und mancher Stärkezuckerfabrikant wird uns einwenden, daß bei der Kleinheit seines Betriebes die Besoldung eines Chemikers nicht lohnend wäre. Der Einwand ist nicht von der Hand zu weisen. Er schließt jedoch nicht aus, daß der Fabrikant selbst soweit geschult ist, um die erforderlichen Untersuchungen durchzuführen, die dazu erforderliche Zeit sich zu verschaffen wird ihm nicht schwer fallen, besonders dann, wenn er sich einmal von dem Werthe der ständigen Controle zu überzeugen Gelegenheit gehabt hat.

Der Einführung der chemischen Controle in die besprochenen Industrien die Wege zu ebnen ist der Zweck dieses Abschnittes. Wir müssen uns jedoch darauf beschränken, nur die allgemeinen Grundzüge anzugeben, und die wichtigsten Operationen näher zu beschreiben. Gleichzeitig müssen wir aber auch der Meinung entgegentreten, an der Hand einer Beschreibung wäre jeder Beliebige sofort im Stande, die erforderlichen Operationen glatt durchzuführen und es einem Chemiker vom Fach gleichzuthun. Dies ist ein Irrthum, dem man nur zu oft begegnen wird. Wohl gelingt es je nach der Begabung des Betreffenden, ihn binnen kürzerer oder längerer Zeit für ein bestimmtes Gebiet der analytischen Chemie »abzurichten«, d. h. ihm die nöthigen Handgriffe beizubringen und ihm über die Handhabung der erforderlichen Geräthschaften zu belehren, doch darf dann ein in solcher Weise mechanisch Geschulter ja nicht glauben, nun schon ein Chemiker zu sein. Wir haben wiederholt die Wahrnehmung gemacht, daß solche Praktiker, die im Laboratorium unter ständiger Anleitung und Aufsicht ganz annehmbar gearbeitet haben, in dem Augenblicke, wo sie sich selbst überlassen wurden, vollständig versagten und hilfesuchend zu ihrem Lehrmeister zurückkehrten. Und dies nur deshalb, weil ihnen die theoretischen Grundlagen abgingen.

Wir empfehlen deshalb auf Grund unserer Erfahrung Jedem, der sich für seine Branche in der analytischen Chemie ausbilden will, zunächst sich mit den allgemeinen Grund-

lagen der Chemie vertraut zu machen, und dann erst zur praktischen Thätigkeit in einem Laboratorium überzugehen. Nur dann wird er dort mit Aussicht auf einen dauernden Erfolg prakticiren, er muß sich jedoch darauf gefaßt machen, je nach seinem Fleiße und seiner Begabung längere Zeit dort zuzubringen und darf sich nicht der Hoffnung hingeben, schon nach wenigen Tagen mit allen erforderlichen Kenntnissen ausgerüstet zu sein. — Die Anforderung, aus einem Menschen, der von dem Wesen der Chemie keinen Begriff hat, innerhalb acht Tagen einen firmen Analytiker heranzubilden, wird jedoch leider nur zu oft an den Berufschemiker gestellt, und wenn er diese ehrenvolle Aufgabe kurzer Hand abweist, wird ihm vielleicht noch — Brotneid vorgeworfen. Weshalb geschieht es wohl nie, daß ein Vater seinen Sohn zu einem Maler bringt, und ihn ersucht, den Sprößling innerhalb acht Tagen zu einem Raffael auszubilden? — —

Unsere Anleitung zur Ausführung der chemischen Controle soll somit nichts anderes sein, als ein Führer für den genügend Vorgebildeten, ein Wegweiser, in dem er die besten, erprobtesten und am raschesten zum Ziele führenden Methoden kurz dargestellt findet. Denn für die Zwecke der Fabrikation ist es nicht nur nöthig, daß die Methoden richtige Resultate geben, sondern daß diese auch rasch zur Stelle sind. Wenn die Analyse, die einen Fehler im Betriebe nachweist, erst fertig wird, wenn das Endproduct schon vorliegt, oder vielleicht die Fabrik schon verlassen hat, dann hat sie nahezu ihren ganzen Werth eingebüßt, und sie könnte höchstens noch dazu dienen, diese Fehler ein anderes Mal zu vermeiden.

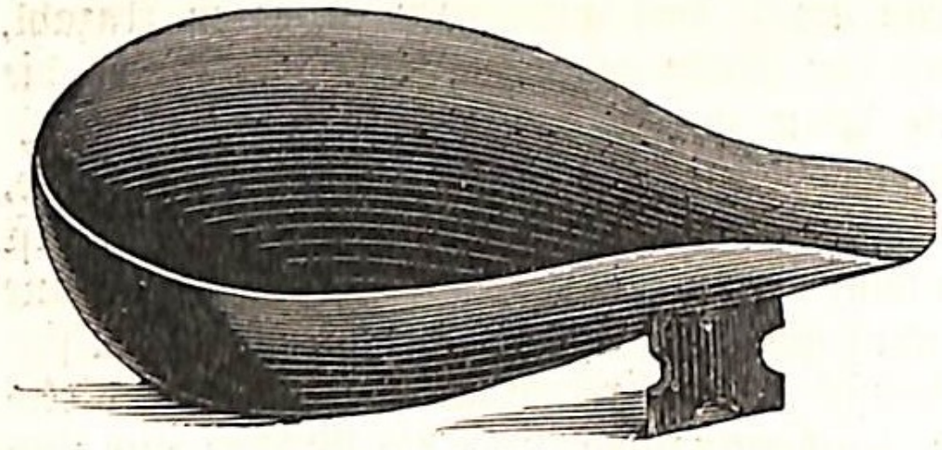
Ein Moment, von dem die Richtigkeit der Untersuchung abhängt, darf niemals außer Acht gelassen werden: die zur Untersuchung gelangende Probe muß ihrer Zusammensetzung nach der durchschnittlichen Beschaffenheit der Substanz, aus der sie entnommen wurde, entsprechen. Handelt es sich beispielsweise darum, den Wassergehalt einer größeren Partie gesackter Stärke zu ermitteln, so darf man sich nicht darauf

beschränken, aus einem einzigen Sacke eine Probe zu entnehmen. Vielmehr muß dies aus einer größeren Anzahl, etwa 10 Procent der Säcke geschehen, und man wird die Einzelproben, die dann gut zu mischen sind, nicht gleichmäßig von oben wegnehmen, sondern sie auch der Mitte, überhaupt dem Inneren entnehmen. Bei Flüssigkeiten ist vor der Probenahme durch tüchtiges Umrühren für eine gleichmäßige Beschaffenheit zu sorgen, desgleichen bei Flüssigkeiten, die feste Stoffe suspendirt enthalten, wie bei Stärkemilch. Nach der Probeentnahme sind die Proben gut und in solcher Weise zu verwahren, daß sie keine, ihre Zusammensetzung beeinflussenden Veränderungen erfahren können.

1. Die Untersuchung der Stärke.

Am häufigsten wird es sich darum handeln, den Gehalt einer Stärke an Wasser, beziehungsweise Trockensubstanz kennen zu lernen. Die Bestimmung wird durch Trocknung einer gewogenen Stärkemenge und abermalige Wägung des trockenen Rückstandes ermittelt. Das Ergebniß ist jedoch von der Art und Weise der Trocknung abhängig, denn wird die Stärke zu stark erhitzt, so erleidet sie selbst Veränderungen, wird sie zu rasch erhitzt, so verkleistert sie, und der Kleister wird dann nur unvollständig entwässert. Nach unseren Erfahrungen thut man am Besten, etwa 10 Gr. der Stärke durch 24 Stunden bei genau 100 Grad C. zu trocknen. Dies geschieht in folgender Weise: Man wiegt in einem tarirten Wägeschiffchen oder in einer tarirten Neusilberschale (Fig. 42), genau 10 Gr. der zu untersuchenden Stärke ab und bringt sie mit Hilfe eines Pinsels verlustlos in ein Wägegläschen (Fig. 43), dessen Gewicht bekannt ist, und am besten mit Hilfe eines Schreibdiamants in das Glas eingegraben wird. Dann bringt man das offene Wägegläschen in einen Wasserbadtrockenschrank (Fig. 44), der folgende Einrichtung besitzt: Ein aus Metall verfertigter Kasten ist von einem zweiten, größeren, ebenfalls aus Kupferblech verfertigten Kasten umgeben, im Zwischenraume

Fig. 42.



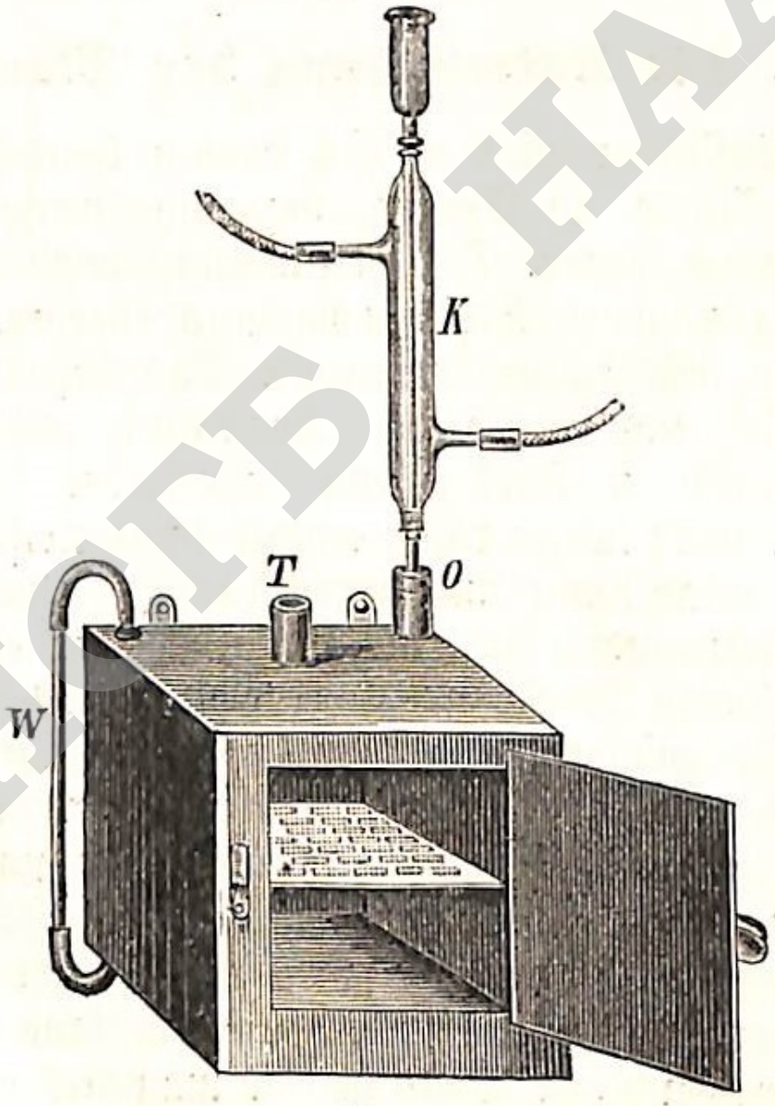
Neusilberschale.

Fig. 43.



Wägegläschen.

Fig. 44.

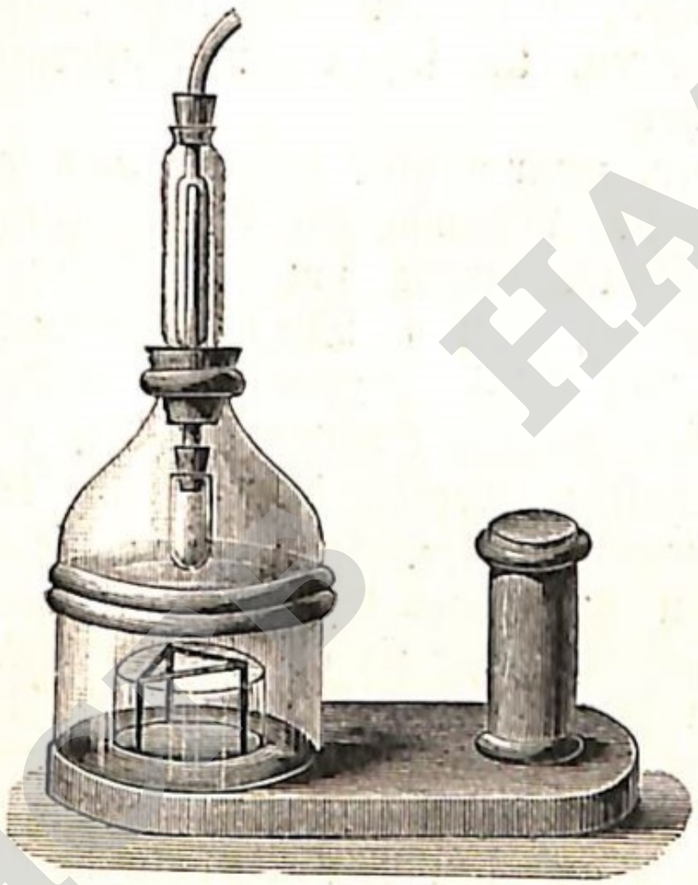


Wasserbadtrockenschrank.

befindet sich Wasser, das durch einen Gas- oder Spiritus-brenner kochend erhalten wird. Der innere Kasten ist durch

eine Thüre zugänglich und um eine größere Anzahl von Proben aufnehmen zu können, ist er durch eine horizontale Platte getheilt. Bei O wird das Wasser eingefüllt, dann wird ein Rückflußkühler K aufgesetzt, in dem sich die Wasserdämpfe condensiren und in den Raum zwischen den beiden Kästen zurückfließen. W ist ein Wasserstandsanzeiger, der die Menge des im Kasten befindlichen Wassers erkennen läßt, durch

Fig. 45.



Exsiccator.

die Oeffnung T, die niemals vollständig verschlossen werden darf, kann ein Thermometer eingeführt werden.

Zunächst wird die Stärke vorgetrocknet, und zwar bei einer Temperatur von etwa 50 Grad C., bis die Hauptmenge des Wassers entwichen ist. Man erreicht dies, indem man das offene Wägegläschen oben auf den Trockenkasten stellt. Heizt man den Trockenkasten bei Beginn der Untersuchung erst an, so kann man die Probe ruhig in den Kasten stellen, da die Temperatur im Innern so langsam

steigt, daß schon die Hauptmenge des Wassers entwichen ist, ehe die Verkleisterungstemperatur erreicht wird.

Nach Ablauf von 24 Stunden nimmt man das Wägegläschen aus dem Kasten, verschließt es mittelst des zugehörigen, eingeschliffenen Glasstöpsels, und läßt es in einem Exsiccator (Fig. 45) über concentrirter Schwefelsäure erkalten. Dann kann es sofort gewogen werden. Der Gewichtsverlust gegenüber dem Gewichte vor der Trocknung entspricht dem verdampften Wasser, hat man genau 10 Gr. Stärke abgewogen, so braucht man diese Differenz nur mit 10 zu multipliciren, um sofort den Wassergehalt in Procenten zu erfahren.

Eine andere, zwar minder genaue, doch weitaus rascher zum Ziele führende Methode zur Ermittelung des Wassergehaltes der Stärke wurde von Scheibler angegeben. Sie beruht darauf, daß 1 Theil Stärkemehl mit einem Wassergehalte von 11·4 Procent und 2 Theile Alkohol, dessen specifisches Gewicht 0·8339 beträgt, sich zueinander indifferent verhalten. Enthält dagegen die Stärke weniger als 11·4 Procent Wasser, so entzieht sie dem Alkohol Wasser und sein specifisches Gewicht wird geringer, enthält sie mehr Wasser, so giebt sie es an den Alkohol ab, wodurch sich sein specifisches Gewicht erhöht. Aus dem specifischen Gewichte des Alkohols, ermittelt, nachdem er einige Zeit mit der Stärke in Berührung war, kann man somit einen Rückschluß auf den Wassergehalt der Stärke ziehen.

Dieses Verfahren wird in der folgenden Weise durchgeführt:

Genau 41·7 Gr. Stärke werden abgewogen, in ein trockenes, gut verschließbares Glas gebracht und mit genau 100 Cbcm. Alkohol von 90 Gr. Tralles, entsprechend dem specifischen Gewichte 0·8339 übergossen. Man läßt eine Stunde unter häufigem Umschütteln stehen, filtrirt dann rasch durch ein trockenes Faltenfilter, und ermittelt das specifische Gewicht des Alkohols mit Hilfe eines Alkoholometers, das das specifische Gewicht oder Grade Tralles angiebt. Aus der im Anhange mitgetheilten Tabelle V entnimmt man

dann den dem specifischen Gewichte entsprechenden procentigen Wassergehalt der Stärke.

Dieses Verfahren ist allerdings nicht so genau, wie die Ermittelung des Wassergehaltes durch Trocknung, doch gestattet es, den Wassergehalt innerhalb 70—80 Minuten zu ermitteln, und zwar mit einer, den Bedürfnissen des Fabrikanten in der Regel vollauf entsprechenden Genauigkeit. Scheibler hat zur Ausführung dieses Verfahrens auch ein Aräometer construirt, an dem unmittelbar Procente Wasser abgelesen werden können.

Eine noch einfachere Methode zur Bestimmung des Wassergehaltes der Kartoffelstärke hat O. Saare*) angegeben. Sie beruht darauf, daß nach zahlreichen Versuchen Kartoffelstärke verschiedener Herkunft, auf absolute Trockensubstanz bezogen, stets dasselbe specifische Gewicht von rund 1·65 zeigt, d. h. 1 Cbcm. Stärke wiegt 1·65 Gr. Enthält nun eine Stärkeprobe 20 Procent Wasser, so hat man in 100 Gr. derselben 80 Gr. absolut trockene Stärke, diese 80 Gr. nehmen einen Raum von $\frac{80 \times 100}{165} = 48{\cdot}5$ Cbcm. ein. Bringt man die 100 Cbcm. in einen bis zur Marke 250 Cbcm. fassenden Kolben, und füllt mit Wasser bis zur Marke auf, so sind im Kolben $250 - 48{\cdot}5 = 201{\cdot}5$ Cbcm. oder Gramme Wasser, zusammen also mit der Stärke $20 + 80 = 281{\cdot}5$ Gr. enthalten.

Saare hat nun auf diese Weise für jeden beliebigen Wassergehalt der Kartoffelstärke das Gewicht berechnet, das man erhält, wenn man 100 Gr. der Stärke mit Wasser auf das Volumen von 250 Cbcm. bringt. Die Zahlen sind der im Anhange enthaltenen Tabelle VI zu entnehmen.

Für die Ausführung dieser Methode zur Bestimmung des Wassergehaltes der Stärke giebt Saare die folgende Vorschrift:

---

*) Die Fabrikation der Kartoffelstärke. Von Prof. Dr. O. Saare, Vorsteher des Laboratoriums des Vereins der Stärkeinteressenten in Deutschland. Berlin, 1897.

In einer tarirten Porzellanschale werden genau 100 Gr. der zu untersuchenden Stärke abgewogen und soviel destillirtes oder Condensationswasser von 14 Grad R. zugesetzt, daß sich die Stärke zu einer dünnflüssigen Milch aufrühren läßt. Es empfiehlt sich, die Milch 5—10 Minuten stehen zu lassen, damit alle Klümpchen zerfallen. Diese Milch wird dann durch einen Trichter in einen Glaskolben, der bis zur Marke 250 Cbcm. faßt, gegossen, die Schale mittelst einer Spritzflasche mit Wasser von 14 Grad R. ausgespült und Alles ohne Verlust in den Kolben gebracht. Dann wird Wasser von 14 Grad R. nachgefüllt bis zu der am Kolbenhalse angebrachten Marke, so zwar, daß der unterste Punkt des Meniscus mit der Marke genau zusammenfällt. Dann wird der Kolben sammt dem Inhalte gewogen und von dem gefundenen Gewichte das ein für alle Mal festgestellte Gewicht des ganz trockenen Kolbens abgezogen. Die erhaltene Zahl gestattet dann, aus der erwähnten Tabelle direct den Wassergehalt der untersuchten Stärke in Procenten zu entnehmen.

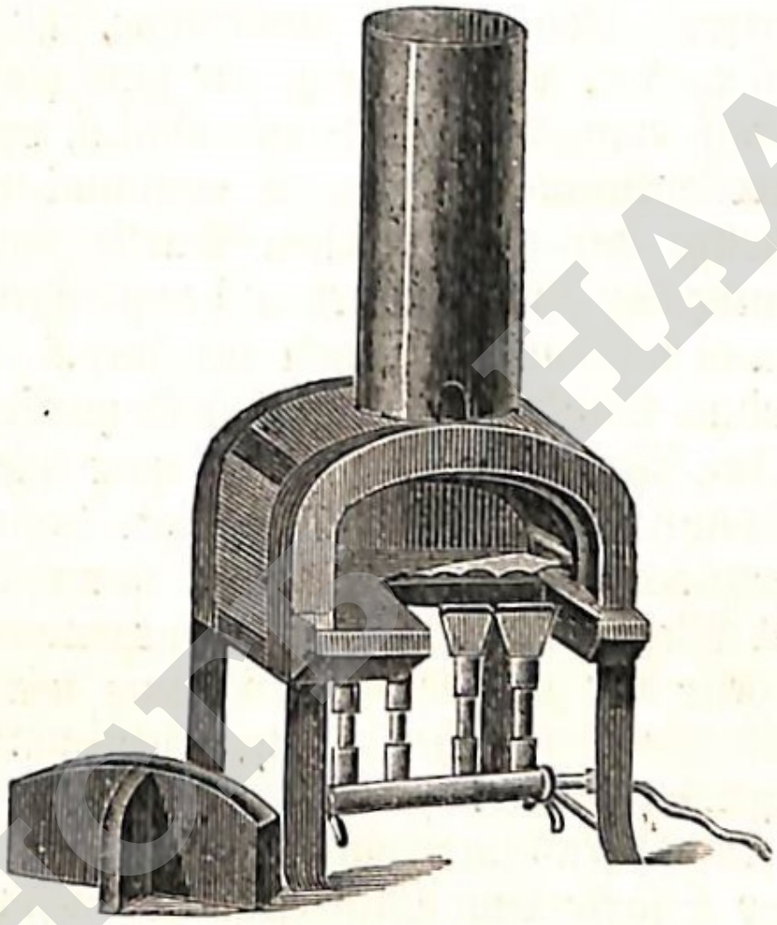
Diese Methode giebt Resultate, die auf ein halbes Procent genau sind. Sie fallen noch genauer aus, wenn man den Kolben zunächst nicht ganz bis zur Marke mit Wasser füllt, und ihn dann etwa eine halbe Stunde lang in ein mit Wasser von 14 Grad R. gefülltes größeres Gefäß stellt, damit der Inhalt des Kolbens genau die Temperatur von 14 Grad R. annimmt. Dann erst wird mit Wasser genau bis zur Marke aufgefüllt und der Kolben gewogen.

Nach diesem Verfahren werden auch bei nicht zu stark verunreinigten Nachproducten wie Tertiastärke genügend genaue Zahlen erhalten. Die Ausführung einer Bestimmung erfordert längstens eine Stunde, es können gleichzeitig so viele Bestimmungen nebeneinander ausgeführt werden, als 250 Cbcm.-Kolben vorhanden sind.

Der Gehalt der Stärke an Asche wird ermittelt, indem man eine bekannte Menge in einem Platinschälchen vollständig verascht. Man wiegt zu diesem Zwecke am besten

abermals 10 Gr. ab, bringt sie in ein Platinschälchen, dessen Gewicht bekannt ist, und verascht sie darin über einer nicht zu großen, nicht rußenden Flamme. Die Temperatur darf nicht zu hoch sein, da sonst die Asche schmilzt, Kohletheilchen umhüllt, und ihre Verbrennung hindert. Die gewöhnlich, selbst bei sehr sorgfältiger Veraschung hinterbleibenden Kohlepartikelchen befeuchtet man nach dem Erkalten der

Fig. 46.



Muffelofen.

Schale mit einer Lösung von salpetersaurem Ammon, trocknet, indem man die Schale wiederholt durch die Flamme zieht, und erhitzt dann abermals. Die Zunahme des Gewichtes der Schale nach der vollständigen Veraschung multiplicirt mit 10 giebt den Aschengehalt der untersuchten Stärke in Procenten an.

Hat man solche Bestimmungen häufig vorzunehmen, so empfiehlt es sich, die Veraschung in einem kleinen Muffelofen, dessen Einrichtung aus Fig. 46 ersichtlich ist, vor-

zunehmen. Man stelle die Schale mit der Stärke in die kalte Muffel, und regulire die Flammen so, daß dunkle Rothglut nicht überschritten werde.

Handelt es sich darum, in einer Stärkeprobe, die zur Gewinnung von Stärkezucker dienen soll, etwa in Schlammstärke, die Menge der Gesammtstärke zu bestimmen, so könnte man in der Weise vorgehen, daß man das Wasser, die Asche und die Faser von 100 abzieht, und die verbleibende Differenz als reine, verzuckerbare Stärke ansieht. Dieses Verfahren liefert jedoch stets ungenaue, zu hoch ausfallende Zahlen. Der einzige Weg, der zum Ziele führt, besteht darin, daß man die Stärke thatsächlich verzuckert, und die Menge des entstandenen Zuckers bestimmt, woraus man dann die Menge der vorhandenen Stärke berechnen kann. Die Bestimmung des Zuckers wird in der gleichen Weise ausgeführt, wenn es sich darum handelt den Gehalt eines Stärkezuckers oder eines Stärkezuckersirupes an Dextrose zu ermitteln. Wir wollen den Gang der Operation schon hier besprechen, und können dann später auf das Gesagte verweisen.

Die Verzuckerung der Stärke kann sowohl mit Säuren als auch mit Malzauszug (Diastase) vorgenommen werden. In einem Theile der zuckerhaltigen Lösung wird der Zuckergehalt mittelst Fehling'scher Lösung bestimmt. Man verfährt in folgender Weise:

3 Gr. annähernd lufttrockener Stärke oder bei stark wasserhaltiger Stärke dem Wassergehalte entsprechend mehr, werden genau abgewogen und in einen bis zur Marke genau 500 Cbcm. fassenden Kolben verlustlos eingetragen. Dann fügt man etwa 200 Cbcm. Wasser und 20 Cbcm. Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·125 zu und erhitzt den Kolben genau $2^1/_2$ Stunden in kochendem Wasser, in das er soweit eintauchen muß, daß das Niveau der Flüssigkeit im Kolben in gleicher Höhe mit dem des kochenden Wassers steht. Benützt man einen Kolben mit langem Hals, so sind weitere Maßnahmen nicht erforderlich, besitzt der Kolben jedoch nur einen kurzen Hals, so thut man gut, ein etwa 50 Cm. langes Glasrohr aufzusetzen, in dem sich das verdampfende

Wasser condensirt und wieder in den Kolben zurückfließt.

Die Säure wandelt nun die Stärke in Dextrose um. Nach Ablauf der angegebenen Zeit wird der Kolben aus dem Wasserbade genommen, sein Inhalt rasch auf etwa 20 Grad C. abgekühlt und nun eine solche Menge verdünnter Natronlauge unter fortwährendem Umschwenken zufließen gelassen, daß die Flüssigkeit eben schwach sauer bleibt. Ein Ueberschuß von Natronlauge ist zu vermeiden, da dadurch die Dextrose zum Theile zerstört würde. Dann füllt man mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf, mischt den Inhalt des Kolbens durch wiederholtes Umschütteln und filtrirt einen Theil der Flüssigkeit durch ein trockenes Faltenfilter. In genau 25 Cbcm. des klaren Filtrates wird die Menge der vorhandenen Dextrose ermittelt.

Die Bestimmung ist auf das Verhalten der Dextrose gegenüber alkalischer Kupferlösung gegründet. Manche Zuckerarten, wie die Dextrose und die Lävulose, das Gemenge derselben, der Invertzucker, dann Maltose, Milchzucker u. a. besitzen die Eigenschaft, alkalische Kupferlösung zu reduciren, wobei roth gefärbtes Kupferoxydul abgeschieden wird. Die Menge des Kupferoxydules steht im Verhältnisse zur Menge des vorhandenen Zuckers, die einzelnen Zuckerarten besitzen jedoch ein verschiedenes Reductionsvermögen. Auch ist die Menge des Kupferoxydulniederschlages nicht direct proportional der Zuckermenge, d. h. zwei Theile Zucker reduciren nicht doppelt soviel Kupferlösung, wie ein Theil. Man muß sich deshalb besonderer Tabellen bedienen, aus denen man die einer gefundenen Kupfermenge entsprechende Menge Zucker ablesen kann.

Würde man eine Kupferlösung, etwa eine Lösung von Kupfersulfat mit einem Alkali versetzen, so würde voluminöses, blaues Kupferoxydhydrat gefällt werden. Sind jedoch organische Säuren zugegen, so entstehen lösliche Doppelsalze und die Flüssigkeit nimmt nur eine prächtige, tiefblaue Farbe an. Eine solche alkalische, organische Säuren enthaltende Kupferlösung ist die Fehling'sche Lösung.

Die Fehling'sche Lösung muß vor jeder Bestimmung frisch bereitet werden, indem man gleiche Volumina einer Lösung von Kupfersulfat (Kupfervitriol) und einer aus weinsaurem Natronkali (Seignettesalz) und Aetznatron bereitete Lösung zusammengießt.

Die Kupfervitriollösung muß genau 69·26 Gr. reinen krystallisirten und nicht verwitterten Kupfervitriol im Liter gelöst enthalten. Das Kupfersulfat wird vorher einmal aus verdünnter Salpetersäure und dreimal aus Wasser umkrystallisirt, zwischen Filtrirpapier abgepreßt und bei Zimmertemperatur in flacher Schicht liegen gelassen, bis die Krystalle nicht mehr am Papiere haften.

Die Seignettesalzlösung wird bereitet, indem man 173 Gr. Seignettesalz in 400 Cbcm. Wasser löst und der Lösung 100 Cbcm. einer Natronlauge zufügt, die in einem Liter 516 Gr. reines Aetznatron enthält.

Zur weiteren Durchführung der Bestimmung wird wie folgt verfahren.

30 Cbcm. der Kupferlösung und 30 Cbcm. der Seignettesalzlösung werden in einem etwa 300 Cbcm. fassenden dünnwandigen Becherglase gemischt und mit 60 Cbcm. Wasser versetzt.

Dann läßt man aus einer Pipette 25 Cbcm. der aus der Stärke durch Verzuckern mit Salzsäure bereiteten Lösung zufließen, mischt durch Umschwenken und erhitzt auf einem Drahtnetz zum Kochen. Die Flüssigkeit bleibt zunächst unverändert, mit der Zunahme der Temperatur geht ihre Farbe in Folge des ausgeschiedenen Kupferoxydules in Violett und endlich in Roth über. Sobald sie zu kochen beginnt, kehrt man eine zwei Minuten anzeigende kleine Sanduhr um und erhält die Flüssigkeit bei kleiner Flamme solange im Kochen, bis der Sand abgelaufen ist. Dann wird sofort filtrirt, im durchfallenden Lichte betrachtet, muß die Flüssigkeit blau sein, ist sie farblos oder gelblich gefärbt, so ist dies ein Zeichen, daß in der angewendeten Flüssigkeitsmenge zu viel Dextrose enthalten war und die Bestimmung muß mit einer geringeren Menge der

Dextroselösung wiederholt werden. Eine willkürliche Vermehrung der Fehling'schen Lösung ist nicht statthaft.

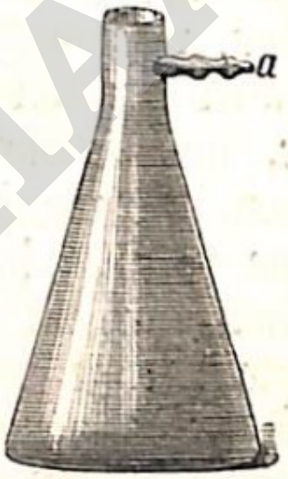
Das ausgeschiedene Kupferoxydul läßt sich durch Papier nur sehr schlecht abfiltriren, da es ungemein leicht durch die Poren des Filters geht. Man bedient sich daher zur Filtration der Soxhlet'schen Asbestfilterröhrchen und

Fig. 47.



Soxhlet'sches Asbestfilter.

Fig. 48.



Saugflasche.

beschleunigt die Filtration durch Anwendung einer Saugpumpe.

Die Soxhlet'schen Asbestfilter (Fig. 47) sind aus schwer schmelzbarem Glase angefertigt und werden mit langfaserigem, mit Salpetersäure ausgekochtem Asbest gefüllt. Dies geschieht in der Weise, daß man zunächst eine Lage langfaserigen Asbest in das Röhrchen bringt und ihn mit einem am Ende breitgedrückten Glasstabe mäßig fest-

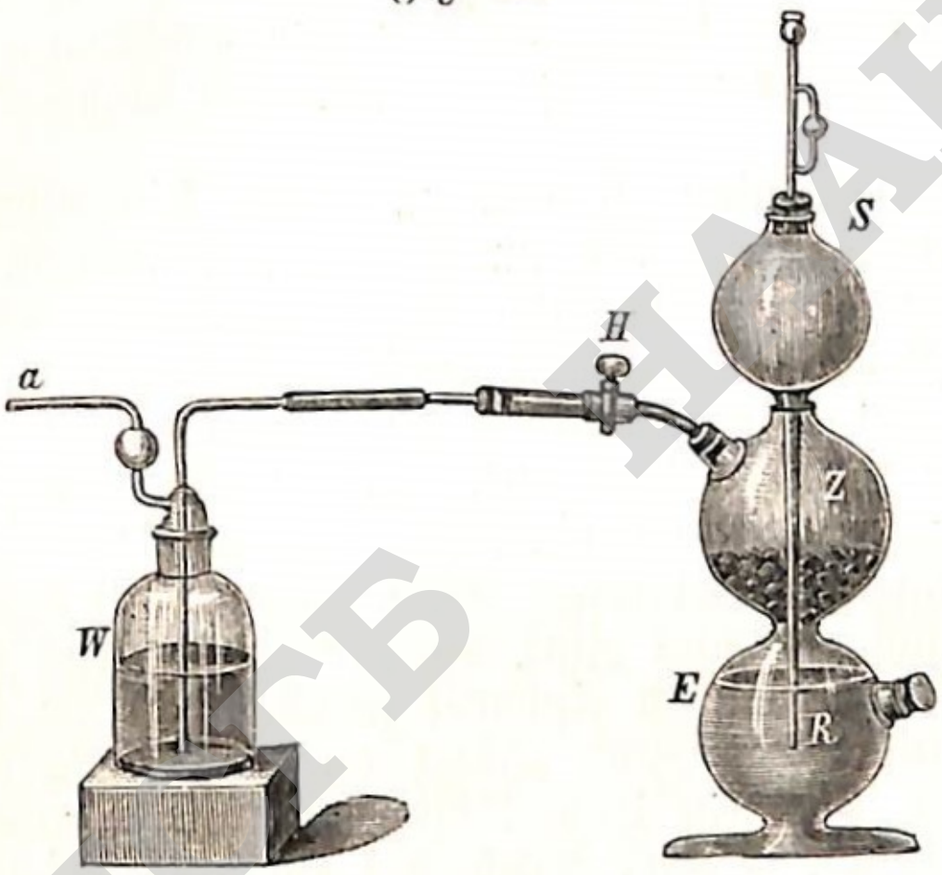
drückt. Dann befestigt man das Röhrchen mittelst eines gut schließenden Kautschukstöpsels auf einer dickwandigen Saugflasche (Fig. 48) die bei a mit einer Wasserstrahlluftpumpe in Verbindung steht. Nun werden noch einige Lagen Asbest in das Röhrchen gebracht, wobei man darauf sieht, daß sich die Asbestfasern kreuzen und nicht durchwegs in der gleichen Richtung liegen. Durch Aufgießen von Wasser, Absaugen desselben und Andrücken der Asbestlagen mit Hilfe des Glasstabes erzeugt man nach und nach eine 1—1·5 Cm. hohe Asbestschicht, die, wenn sie sorgfältig bereitet ist, das Kupferoxydul vollständig zurückhält. Zweckmäßig bringt man zum Schlusse des Füllens noch etwas sehr zarten, in Wasser aufgeschlämmten Asbest in das Röhrchen, um die Filterschicht vollkommen dicht zu machen. Dann wird der Asbest mit Fehling'scher Lösung, mit heißem Wasser, mit Alkohol und Aether gewaschen, das Röhrchen in einem Trockenschranke oder gleich über einer freien Flamme vollständig getrocknet und gewogen.

Soll nun die durch die 25 Cbcm. der Dextroselösung reducirte Menge Kupferoxydul abfiltrirt werden, so wird das Röhrchen neuerdings auf der Saugflasche befestigt, die Luftpumpe wirken gelassen und die Asbestschicht mit Wasser durchfeuchtet. Auf das Röhrchen wird ein kleiner Trichter lose aufgesetzt (falls man nicht die sehr zweckmäßigen, sich oben trichterförmig erweiternden Röhrchen benützt) und durch ihn die Flüssigkeit aus dem Becherglase eingegossen. Ist das Röhrchen richtig vorbereitet, so wird sie sehr rasch abgesogen, während das Kupferoxydul von der Asbestlage zurückgehalten wird. Während des Filtrirens ist darauf zu achten, daß das Röhrchen niemals vollständig leer wird, denn sonst werden mitunter geringe Mengen Kupferoxydul mitgerissen, was unter allen Umständen vermieden werden muß. Das im Becherglase verbleibende Kupferoxydul wird mit Hilfe der Spritzflasche, die mit warmem Wasser gefüllt ist, in das Röhrchen gespült, den an den Wänden haftenden Theil löst man mittelst eines mit einer Kautschukkappe versehenen Glasstabes los und spült ihn ebenfalls in das

Röhrchen. Diese Operation muß sehr sorgfältig vorgenommen werden, im Becherglase dürfen keine wahrnehmbaren Mengen Kupferoxydul zurückbleiben.

Ist alles Kupferoxydul auf dem Asbestfilter gesammelt, so wäscht man gründlich mit heißem Wasser aus, verdrängt das Wasser durch Alkohol, diesen durch Aether und trocknet das Röhrchen abermals vollständig.

Fig. 49.



Kipp'scher Wasserstoffentwickelungsapparat.

Da der Niederschlag von Kupferoxydul angeblich keine gleichmäßige Zusammensetzung besitzt, so soll er nicht als solcher gewogen werden, sondern muß vorerst zu Kupfer reducirt werden. Dies geschieht durch Reduction im Wasserstoffstrome. Sie wird in der Weise ausgeführt, daß das Röhrchen bei a mit einem durchbohrten Kautschukstöpsel, durch den ein Glasrohr geschoben ist, verschlossen und an einem Stative in schwach geneigter Lage befestigt wird. In einem Kipp'schen Apparate, der mit einer, mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Waschflasche (Fig. 49) in Verbin-

dung steht, wird Wasserstoff entwickelt, an die Waschflasche W wird bei a das Röhrchen mittelst eines Kautschukschlauches befestigt.

Man erhitzt nun das Röhrchen mäßig an jener Stelle, an der sich das Kupferoxydul befindet und leitet gleichzeitig einen mäßigen Strom Wasserstoffgas durch, das Gas wird in der Waschflasche W getrocknet. Der Wasserstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff des Kupferoxydules zu Wasser, welches entweicht, während metallisches Kupfer hinterbleibt. Das Wasser condensirt sich zunächst in dem vorderen Theile des Röhrchens und wird durch mäßiges, vorsichtiges Erwärmen verjagt.

Die Reduction ist beendet, wenn kein Wasserdampf mehr entweicht und der im Röhrchen befindliche Niederschlag eine gleichmäßige helle Kupferfarbe angenommen hat. Man läßt dann den Inhalt des Röhrchens im Wasserstoffstrome vollständig erkalten und wiegt abermals. Die Zunahme des Gewichtes entspricht der Menge des Kupfers.

Der erwähnte Kipp'sche Apparat zur Entwickelung von Wasserstoffgas besitzt folgende Einrichtung: In der Kugel Z befindet sich gekörntes Zink, durch S wird soviel verdünnte Schwefelsäure in den Apparat gefüllt, daß sie das Zink eben bedeckt. Das Zink zerlegt die Schwefelsäure, wobei Zinksulfat, das sehr leicht löslich ist, entsteht und Wasserstoff entweicht, er wird durch den Hahn H abgeleitet. Ist der Hahn nicht soweit geöffnet, daß die Gesammtmenge des Wasserstoffgases entweichen kann, so übt das Gas einen Druck auf die Säure aus, sie weicht zurück und wird durch das Rohr R in die Kugel S emporgetrieben. Sobald das Zink nicht mehr mit der Säure in Berührung ist, wird die Wasserstoffentwickelung geringer, der Druck des Gases läßt nach und die Flüssigkeit sinkt langsam herab, bis sie wieder auf das Zink einwirkt und der erwähnte Vorgang sich neuerdings wiederholt. Auf diese Weise kommt ein ziemlich gleichmäßiger Gasstrom zu Stande, der solange vorhält, als Zink in Z, beziehungsweise freie Säure in E vorhanden ist. Bedarf man des Apparates nicht mehr,

so genügt das Absperren des Hahnes H, um das Zink und die Säure außer Contact zu bringen, worauf die Wasserstoffentwickelung aufhört.

Man unterlasse niemals, die in der Waschflasche und im Röhrchen enthaltene Luft vor Ausführung der Reduction vollständig durch Wasserstoffgas, das man längere Zeit hindurchstreichen läßt, zu verdrängen, da sich sonst das bei der Entzündung ungemein heftig explodirende Knallgas bilden kann.

Zu der beschriebenen Methode ist zu bemerken, daß die Neutralisation der Dextroselösung mit Natronlauge unterbleiben kann, soferne man die Zuckerbestimmung unmittelbar nach dem Abkühlen der Lösung ausführt. Sie muß nur dann vorgenommen werden, wenn man die Lösung längere Zeit stehen lassen will und hat den Zweck, Veränderungen des Zuckers durch die Säure vorzubeugen.

Auch die Reduction des Kupferoxydulniederschlages zu Kupfer kann unterbleiben. Denn wie Ambühl, Czadek, Freyer u. a. gefunden haben, besitzt der Kupferoxydulniederschlag durchaus keine so ungleichmäßige Zusammensetzung, wie man früher annahm, man kann daher aus seinem Gewichte unmittelbar durch Multiplication mit dem Factor 0·88785 die entsprechende Menge Kupfer berechnen und aus der Tabelle die ihr entsprechende Menge Dextrose entnehmen.

Bevor man die mit der Dextroselösung versetzte Fehling'sche Flüssigkeit zu erhitzen beginnt, muß stets Alles vorbereitet, das Soxhlet'sche Röhrchen gewogen und auf der Saugflasche befestigt, die Spritzflasche mit warmem Wasser gefüllt, Alkohol und Aether — am besten in kleinen ganz aus Glas verfertigten Spritzflaschen — bereitgestellt sein. Mit dem Filtriren hat man unmittelbar nach Beendigung des Kochens zu beginnen und diese Operation in einem Zuge durchzuführen.

Wir wollen nun die Operation nochmals an der Hand eines Beispieles durchgehen.

Es sei der Gehalt einer Stärkeprobe an Stärke zu bestimmen. Wir haben genau 3 Gr. Stärke abgewogen, verzuckert, abgekühlt, auf genau 500 Cbcm. verdünnt und filtrirt. Vom klaren Filtrate kochten wir 25 Cbcm. mit Fehling'scher Lösung und filtrirten das Kupferoxydul durch ein trockenes, gewogenes Asbeströhrchen und wogen nach der Reduction abermals. Wir fanden:

Asbeströhrchen + Kupfer	17·6085 Gr.
Asbeströhrchen leer	17·3295 »
Kupfer gefunden	0·2790 Gr.

Der im Anhange enthaltenen Tabelle VII zur Bestimmung des Traubenzuckers (Dextrose) nach F. Allihn entnehmen wir, daß 0 2790 Gr. Kupfer 145·0 Mgr. oder 0·1450 Gr. Dextrose entsprechen. Diese Menge war in 25 Cbcm. unserer, aus der Stärke bereiteten Dextroselösung enthalten.

Da wir zur Darstellung von 500 Cbcm. dieser Lösung genau 3 Gr. Stärke verwendeten, ist in 25 Cbcm. derselben eine 0·1500 Gr. Stärke entsprechende Menge Dextrose enthalten. Es wurden somit aus 0·1500 Gr. Stärke 0·1450 Gr. Dextrose, aus 100 00 Gr. Stärke 96·66 Gr. Dextrose gebildet entsprechend = 96 66 Procent Dextrose.

Um die gefundene Dextrose auf Stärke umzurechnen, haben wir sie mit dem Factor 0·9 zu multipliciren, wir erfahren dadurch, daß die Stärkeprobe 96·66 × 0·9 = 86·99 Procent Stärke enthielt.

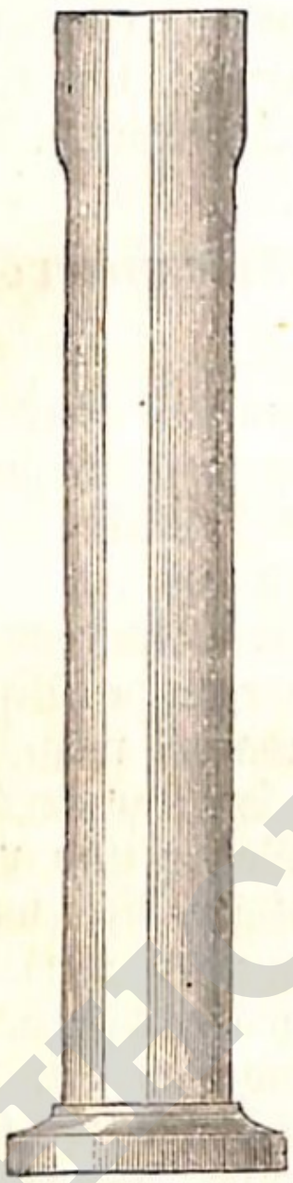
E. Wein hat eine Tabelle berechnet, aus der direct die der gefundenen Menge Kupfer entsprechende Menge Stärke oder Dextrin entnommen werden kann. Diese Tabelle ist in dem von E. Wein herausgegebenen Büchlein*) enthalten.

Genau nach dem gleichen Verfahren läßt sich auch der Gehalt von Kartoffeln oder eines anderen Rohmaterials

*) Tabellen zur quantitativen Bestimmung der Zuckerarten. Nebst erläuterndem Texte. Von Dr. E. Wein. Stuttgart, 1888.

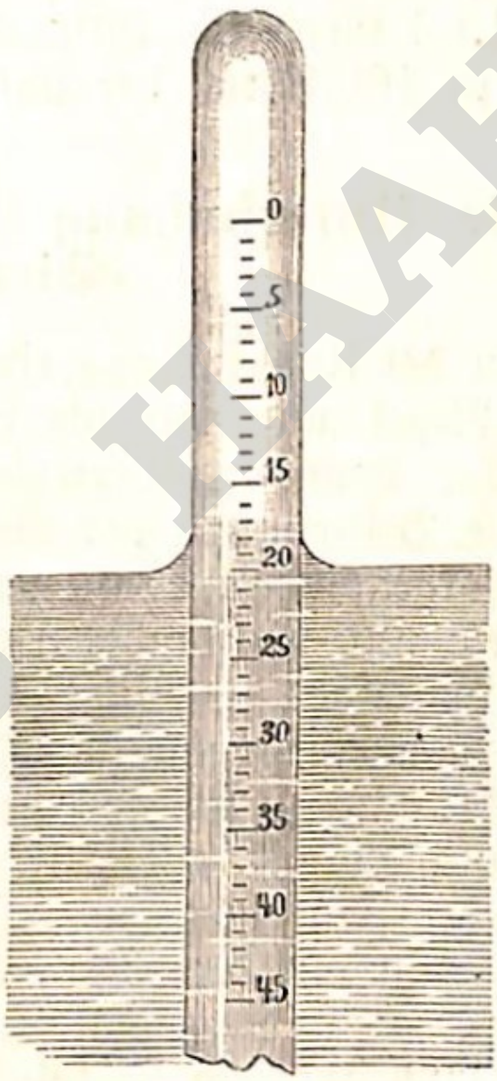
der Stärke-Fabrikation an Gesammtstärke ermitteln, doch thut man dann gut, eine Probe des Rohmaterials vorher zu trocknen, zu zerkleinern und erst diese Probe mit Salzsäure zu behandeln. Mit der Trocknung muß selbstverständlich eine Wasserbestimmung verbunden werden, desgleichen muß

Fig. 50.



Standgefäß.

Fig. 51.



Spindel.

man den Wassergehalt der getrockneten Substanz kennen, um den Stärkegehalt der frischen Substanz berechnen zu können.

Wollte man nach diesem Verfahren den Stärkegehalt einer Stärkemilch ermitteln, so hätte man anstatt 3 Gr. etwa 8—12 Gr. derselben abzuwägen und zu verzuckern.

Den Gehalt einer Stärkemilch an Stärke, beziehungsweise Trockensubstanz ermittelt man jedoch am besten mit Hilfe der Baumé'spindel. Zu diesem Zwecke wird die gut aufgerührte Stärkemilch in ein hohes, sich oben etwas erweiterndes Standgefäß (Fig. 50) gefüllt und nun rasch die Spindel eingesenkt. Sobald die Spindel zur Ruhe kommt, liest man in der Mitte, der etwas am Glasröhrchen, das im Innern die Scala trägt, emporgezogenen Flüssigkeit ab. (Fig. 51.) 1 Grad Bé. entspricht annähernd 2 Gr. trockener Stärke in 100 Cbcm. der untersuchten Stärkemilch.

2. Die Untersuchung des Stärkezuckers und -Sirupes.

Bei der Untersuchung eines Stärkezuckers wird es sich in der Regel nur um die Bestimmung des Wassers und der Asche, dann der Dextrose und des Dextrins handeln.

Die Bestimmung des Wassers wird am besten in der Weise vorgenommen, daß man ein Glasschälchen mit ausgeglühtem und vollständig trockenem Quarzsande füllt, einen kurzen Glasstab hinzufügt und das Ganze wägt. Dann bringt man eine bekannte Menge des Stärkezuckers, etwa 3—5 Gr. hinzu, löst ihn in heißem Wasser und verrührt die Flüssigkeit gut mit Hilfe des Glasstäbchens, wobei jedoch weder Flüssigkeit noch Sand verspritzen darf. Dann trocknet man auf dem Wasserbade ein, wobei man öfter umrührt und stellt die Schale schließlich noch in den Wasserbadtrockenschrank, wo sie solange verbleibt, bis ihr Gewicht sich nicht mehr verringert. Die Zunahme des Gewichtes gegenüber der Schale vor der Beschickung mit Stärkezucker ergiebt die Menge wasserfreien Zuckers, beziehungsweise Trockensubstanz, die in der zur Untersuchung verwendeten Probe enthalten war.

Das Verrühren mit Sand hat den Zweck, den Zucker (und die Dextrine) über eine große Oberfläche zu vertheilen und dadurch das Austrocknen zu beschleunigen. Noch rascher kommt man zum Ziele, wenn man den Zucker nicht in

Wasser, sondern in Methylalkohol löst, da man dadurch den gleichen Zweck, die Vertheilung des Zuckers über eine große Oberfläche, erreicht, der Methylalkohol (Holzgeist) jedoch weit leichter verdampft, als das Wasser. Nur darf man den Methylalkohol nicht auf dem kochenden Wasserbade verjagen, da er zu lebhaft sieden, verspritzen oder überkochen könnte. Man stellt die Schale daher nur in etwa 70 bis 80 Grad warmes Wasser oder auf ein Sandbad, das bis auf diese Temperatur erhitzt wurde. Erst bis die Hauptmenge des Methylalkohols abgedampft ist und sich in der Schale keine größere Flüssigkeitsmenge mehr befindet, stellt man sie in den Trockenschrank. Auch hier muß natürlich öfters umgerührt werden.

Soll das Wasser in reinen, körnigen und nicht in schmierigen, dextrinreichen Stärkezuckern bestimmt werden, so ist es nicht nöthig, den beschriebenen Vorgang einzuschlagen. Man kann sich dann vielmehr darauf beschränken, 10 Gr. des zerkleinerten Zuckers in ein flaches Schälchen, dessen Gewicht bekannt ist, einzutragen und das Schälchen sammt dem Inhalte nach dem Trocknen abermals zu wägen.

Zur Bestimmung der Asche verwendet man etwa 5 Gr. der Probe, die man in einer nicht zu kleinen Platinschale zunächst mit einem gewöhnlichen Brenner erhitzt. Mehr als 5 Gr. zu verwenden, ist nicht rathsam, da der Zucker beim Verbrennen sich stark aufbläht und übersteigen würde. Man muß daher das Erhitzen sehr vorsichtig vornehmen. Das Schäumen kann man abschwächen, wenn man von Zeit zu Zeit einige Cubikcentimeter Alkohol in die Schale bringt und anzündet. Ist endlich der Zucker verkohlt, so bringt man die mit der sehr voluminösen Kohle gefüllte Schale in die Muffel, und verbrennt die Kohle vollständig. Durch Wägung der Schale nach der Veraschung erfährt man die in der veraschten Zuckermenge enthaltene Asche.

Soll der Gehalt an Gips ermittelt werden, so wäre die Asche in verdünnter Salzsäure zu lösen, vom Ungelösten durch Filtration zu trennen, und die Schwefelsäure durch Fällen mit Chlorbaryumlösung bei Siede-

hitze zu ermitteln. Der schwefelsaure Baryt wird, nachdem er sich abgesetzt hat, auf einem Filter aus sehr dichtem, aschefreiem Papier gesammelt, gut mit heißem Wasser gewaschen, das Filtrat sammt dem Niederschlag in einem gewogenen Platintiegel geglüht, bis das Papier vollständig verbrannt ist, und endlich der Tiegel abermals gewogen. Multiplicirt man die Menge des gefundenen schwefelsauren Baryts mit dem Factor 0·5833, so erhält man unmittelbar die Menge des in der veraschten Probe enthaltenen Gipses

Der Gehalt der Stärkezuckersirupe an Trockensubstanz, beziehungsweise Asche und Wasser wird in der gleichen Weise bestimmt.

Zur Ermittelung des Dextrosegehaltes wird nach der Methode von Allihn (siehe S. 346) verfahren. Man löst etwa 10 Gr. des zu untersuchenden Stärkezuckers, von Stärkezuckersirupen je nach ihrer Concentration etwas mehr, zu einem Liter Wasser, und bringt einen aliquoten Theil dieser Lösung, die wenn erforderlich filtrirt wird, und die nicht mehr als 1 Procent Dextrose enthalten darf, dann zu 60 Cbcm. der Fehling'schen Lösung, die mit 60 Cbcm. Wasser verdünnt ist. Man kocht 2 Minuten, filtrirt durch ein Asbestfilter u. s. f.

Diese Methode giebt jedoch nur bei ziemlich reinen Stärkezuckern richtige Resultate, die erhaltenen Zahlen werden umso ungenauer, je mehr Dextrin vorhanden ist, denn die Dextrine beeinflussen das Reductionsvermögen der Dextrose. Handelt es sich daher um die Bestimmung der Dextrose in unreinen Stärkezuckern, oder in Stärkezuckersirupen, so muß ein anderer Weg eingeschlagen werden, den E. Sieben angegeben hat. Man verwendet dann eine nach Möglichkeit neutrale Lösung von Kupferacetat, die wohl durch Dextrose, nicht aber durch Maltose und Dextrin reducirt wird.

Die Lösung von Kupferacetat soll annähernd 15·86 Gr. Kupfer im Liter enthalten, man ermittelt ihren Gehalt an Kupfer, indem man eine bekannte Menge mit überschüssiger

Traubenzuckerlösung kocht, das Kupferoxydul durch ein Asbestfilter zurückhält, reducirt und wägt.

Zur Ausführung der Bestimmung bringt man genau 100 Cbcm. der Kupferacetatlösung in gut verschließbare Flaschen, und fügt 25 oder 50 Cbcm. der Traubenzuckerlösung, die im Liter 20 Gr. Stärkezucker oder Sirup enthält, zu. Die Flaschen werden dann gut verschlossen, und 2 Tage lang bei 45 Grad C. digerirt. Die Dextrose reducirt nun eine äquivalente Menge Kupferacetat, während die Dextrine nicht zur Wirkung kommen.

Ist die Reduction beendet, so wird in einem aliquoten Theile der Flüssigkeit der jetzt noch vorhandene Kupfergehalt in der Weise ermittelt, daß man sie mit überschüssiger Traubenzuckerlösung unter Zusatz von alkalischer Seignettesalzlösung kocht. Man verwendet 45 Cbcm. der Seignettesalzlösung und 40 Cbcm. einer 1procentigen Traubenzuckerlösung. Das ausgeschiedene Kupferoxydul wird in bekannter Weise bestimmt. Aus der Differenz zwischen dem ursprünglichen Kupfergehalt der Kupferacetatlösung und dem nach der Einwirkung des Stärkezuckers gefundenen kann man die im Stärkezucker oder Stärkezuckersirup vorhandene Dextrosemenge mit Hilfe der Allihn'schen Tabelle berechnen.

Will man auch das Dextrin bestimmen, so muß es zunächst in Dextrose übergeführt werden. Zu diesem Zwecke werden 5 Gr. Stärkezucker oder Sirup in 400 Cbcm. Wasser gelöst, mit 40 Cbcm. Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·125 versetzt, und eine Stunde lang in kochendem Wasser erhitzt. Dann wird rasch abgekühlt, eventuell mit Natronlauge eben neutralisirt, auf 500 Cbcm. aufgefüllt und in 25 Cbcm. die Menge des nun vorhandenen Traubenzuckers bestimmt. Von der Gesammtmenge zieht man den nach der Methode von Sieben gefundenen wirklich vorhandenen Traubenzucker ab, und rechnet die Differenz durch Multiplication mit dem Factor 0·9 auf Dextrin um.

Häufig handelt es sich um die Ermittelung der Menge der in einem Stärkezucker oder Stärkezuckersirup vorhan-

denen vergährbaren Stoffe. Ihre Menge ist nur in ganz reinen Stärkezuckern mit der der Dextrose gleich, da auch die Dextrine, zum Theile wenigstens, vergohren werden. Man kann deshalb die Menge der vergährbaren Antheile nur durch eine Gährprobe bestimmen, und zwar ermittelt man entweder den Gewichtsverlust, bedingt durch die entwichene, als Gährungsproduct auftretende Kohlensäure, oder man bestimmt in der vergohrenen Flüssigkeit den Gehalt an Alkohol, und schließt von diesem auf die Menge der vergährbaren Bestandtheile. Man verfährt in folgender Weise:

100 Gr. Stärkezucker oder Sirup werden in 1 Liter Wasser gelöst, von der Lösung bringt man 200 Cbcm. in einen 500 Cbcm. fassenden Kolben und setzt 20—25 Gr. frische Preßhefe zu. Dann verschließt man den Kolben mit einem zweifach durchbohrten Kautschukstöpsel, durch dessen eine Oeffnung ein rechtwinkelig gebogenes Rohr bis nahe auf den Boden des Kolbens reicht, während die andere Oeffnung ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr aufnimmt. Dann wird der Apparat gewogen, das rechtwinkelig gebogene Rohr durch ein mit einem Stückchen Glasstab verschlossenes Stück Kautschukschlauch verschlossen und die Vorrichtung solange bei einer Temperatur von 17—20 Grad C. stehen gelassen, bis das Gewicht nicht mehr abnimmt.

Dies wird nach etwa 4 Tagen in der Regel der Fall sein.

Dann öffnet man den Verschluß an dem rechtwinkelig gebogenem Rohre, ersetzt ihn durch ein kurzes, mit Chlorcalcium gefülltes Rohr, und saugt nun mit Hilfe eines Aspirators Luft durch den Apparat, die bei dem rechtwinkelig gebogenen, bis nahe auf den Boden des Kolbens reichendem Rohre eintritt. Die beiden Chlorcalciumrohre haben den Zweck, sowohl die eintretende, als auch die austretende Luft vollständig zu entwässern, so daß nur trockene Kohlensäure entfernt wird. Nun wird der Kolben abermals gewogen, der Gewichtsverlust entspricht der bei der Gährung entstandenen Kohlensäure.

Durch die Einwirkung der Hefe zerfällt die Dextrose nach der folgenden Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 = 2CO_2 + 2C_2H_6O$$

Dextrose Kohlensäure Alkohol.

In Wirklichkeit entsteht jedoch nicht glatt Alkohol und Kohlensäure, sondern es werden nur etwa 95 Procent des Zuckers nach dieser Gleichung zerlegt, während aus den restlichen 5 Procent andere Stoffe, vorzugsweise Glycerin entstehen. Die Menge der vergährbaren Stoffe berechnet man aus der entstandenen Kohlensäure, indem man ihre Menge mit 2·045, oder richtiger, da eben nicht ausschließlich Kohlensäure und Alkohol entsteht, mit 2·15 multiplicirt.

Bestimmt man in der vergohrenen Flüssigkeit den Alkohol, indem man etwa die Hälfte abdestillirt, das Destillat auf 200 Cbcm. auffüllt und sein specifisches Gewicht oder mit Hilfe eines Alkoholometers direct den Gehalt an Alkohol ermittelt, so berechnet man aus diesem den Gehalt an vergährbaren Stoffen durch Multiplication mit dem Factor 2·06.

Zur Ermittelung der Grade Balling oder Baumé eines Stärkezuckersirups kann die Senkwage seiner Zähflüssigkeit wegen (Sirup imponderabl) bei gewöhnlicher Temperatur nicht verwendet werden. Man muß dann zunächst das specifische Gewicht bestimmen, und die diesem entsprechenden Grade Balling oder Baumé aus einer Tabelle entnehmen.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes, d. i. das Gewicht der Volumseinheit, geschieht durch Wägung eines bekannten Volumens. Man benützt zu diesem Zwecke nicht zu weithalsige Glaskölbchen (Pyknometer), die bis zur Marke genau 50 oder 100 Cbcm. Wasser fassen. Durch Erwärmen verflüssigt man den Sirup und füllt das Kölbchen bis etwas über die Marke an, worauf man es bei 17·5 Grad C. solange stehen läßt, bis der eingefüllte Sirup diese Temperatur angenommen hat. Er contrahirt sich dabei, und zieht sich bis unter die Marke zurück. Der Hals des Kölbchens oberhalb der Marke muß vollständig rein sein.

Das Gewicht des leeren und trockenen Kölbchens ist bekannt, man wägt nun das außen vollständig trockene Kölbchen sammt dem Sirup, und läßt dann aus einer Bürette soviel Wasser zulaufen, daß der Meniscus eben auf der Marke aufsitzt. Die Menge der hierzu erforderlichen Flüssigkeit notiren wir uns; wenn wir sie von 50 oder von 100 (je nachdem wir ein bis zur Marke 50 oder 100 Cbcm. fassendes Kölbchen verwendeten) abziehen, erfahren wir, welches Volumen die gewogene Menge Sirup einnimmt. Dividiren wir das Gewicht des Sirups durch sein Volumen, so erfahren wir, welches Gewicht 1 Cbcm. des Sirups besitzt.

Beispiel:

Gewicht des Kölbchens mit Sirup . .	82·732 Gr.
» » leeren 50 Cbcm.-Kölbchens .	12·165 »
Gewicht des Sirups .	71·567 Gr.

Um das Kölbchen bis zur Marke anzufüllen, verbrauchten wir 0·8 Cbcm. Flüssigkeit, 70·567 Gr. Sirup nehmen somit ein Volumen von $50 - 0{\cdot}8 = 49{\cdot}2$ Cbcm. ein. $70{\cdot}567 : 49{\cdot}2 = 1{\cdot}434$, oder 1 Cbcm. des Sirups wiegt 1·434 Gr. Diesem specifischem Gewichte entsprechen 82·7 Grade Balling oder 44·4 Grade Baumé.

Um die Grädigkeit des Sirups mit Hilfe der Spindel zu bestimmen, muß er vorher durch Erwärmen dünnflüssig gemacht werden. In Amerika hat man sich, wie Saare berichtet, auf die Temperatur von 140 Grad F., entsprechend 48 Grad R. oder 60 Grad C. geeinigt. Ein Kupfercylinder wird mit dem Sirup gefüllt, in kochendes Wasser gestellt, und darin solange belassen, bis sich das Wasser auf 137 Grad F. abgekühlt hat, dann beträgt die Temperatur des Sirups 146 Grad F. Die Spindel steht etwa 10 Minuten in warmem Wasser und wird naß in die Glykose getaucht. Die Ablesung bei 140 Grad F. wird um 1 Grad Bé. erhöht und giebt dann die richtige Anzeige bei 100 Grad F. der vereinbarten Temperatur (circa 30·5 Grad R. oder 38 Grad C.) an. Vor dem Spindeln wird mittelst eines

Holzspatels der Schaum von dem Sirup abgezogen. Deutsche Grade bei 14 Grad R. sind um 1 Grad höher als die amerikanischen.

Man bedient sich auch der folgenden (Zuckerbäcker-Probe, Confectioners test) Proben, um den Gebrauchswerth des Sirups zu bestimmen. Der Capillärsirup wird rasch unter Umrühren auf 145 Grad C. erhitzt und auf eine Marmorplatte oder auf weißes Papier gegossen. Die erstarrte Masse soll farblos oder höchstens zart gelb gefärbt sein. Bräunt sie sich oder wird sie trübe, so ist sie minderwerthig. Je höher die Temperatur ist, die sie verträgt, ohne sich zu färben, um so höher ist ihr Werth.

3. Die Untersuchung des Dextrins.

Die Ermittelung des Gebrauchswerthes des Dextrins geschieht wohl am besten durch Ausführung eines den Verhältnissen der Praxis angepaßten Versuches. Trotzdem kann es mitunter interessant sein, auch die allgemeine Zusammensetzung einer Dextrinsorte zu ermitteln, dann ist folgender Weg einzuschlagen:

Der Gehalt an Wasser wird durch Trocknen bei 100 Grad C. genau in der gleichen Weise, wie wir es bei Stärke besprochen, bestimmt.

Durch Lösen einer bekannten Menge in Wasser, Trennung des ungelösten Rückstandes von der Flüssigkeit durch ein getrocknetes und gewogenes Filter, das nach der Filtration abermals getrocknet und gewogen wird, ermittelt man den Gehalt der Probe an in Wasser unlöslichen Bestandtheilen.

In einem aliquoten Theile der klaren Lösung, die auf ein bekanntes Volumen gebracht wird, kann man nach den besprochenen Methoden den Gehalt an Zucker und an Dextrin bestimmen, endlich wird durch vollständige Veraschung der Gehalt an anorganischer Substanz erhoben.

Von großer Wichtigkeit kann mitunter die Bestimmung der freien Säure sein, die in einem Dextrine enthalten ist.

Zu diesem Zwecke werden 10 oder 20 Gr. der Probe abgewogen, in einer Porzellanschale mit Wasser übergossen und mit 1—2 Tropfen eines Indicators, wie Lackmustinctur, Methylorange oder Phenolphtalein versetzt. Dann läßt man aus einer Bürette solange Normal-Natronlauge tropfenweise zufließen, bis der Farbenumschlag das Erreichen des Neutralisationspunktes anzeigt. Man drückt den Säuregehalt entweder in Cubikcentimetern Normal-Natronlauge pro 100 Gr. Dextrin aus, oder man kann ihn auch in Grammen Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure u. s. w. angeben.

Normal-Natronlauge enthält im Liter 39·95 Gr. Aetznatron (NaOH), 1 Cbcm. entspricht:

0·03637 Gr. Salzsäure,
0·06289 » Salpetersäure,
0·04891 » Schwefelsäure.

Um Knochenleim, Dextrin und arabisches Gummi mit Sicherheit voneinander zu unterscheiden, empfiehlt H. Borntträger das zu untersuchende Product mit 50procentiger Flußsäure zu erwähnen. Ist Knochenleim in irgend nennenswerther Menge vorhanden, so tritt sofort ein intensiver Geruch nach Buttersäure auf, der an alten Käse erinnert. Dieser Geruch stellt sich dagegen nicht ein, wenn nur Dextrin oder arabisches Gummi vorliegt.

Um Dextrin und Stärke, die selbst mit Hilfe des Mikroskopes oft nicht zu unterscheiden sind, zu identificiren, benützt man am besten ihr Verhalten gegen Kali- oder Natronlauge. Mit nicht zu verdünnter Lauge übergossen, giebt Stärke einen zähen Kleister, während Dextrin eine klare Lösung bildet.

4. Die Untersuchung der Maltose und der Maltosesirupe.

Der allgemeine Gang der Untersuchung, die Ermittelung des Gehaltes an Wasser und Trockensubstanz, der

Asche, dann der in Wasser unlöslichen Bestandtheile u. s. f. gleicht dem, den wir bei der Besprechung der Untersuchung des Stärkezuckers und Stärkezuckersirups beschrieben haben.

Auch die Bestimmung der Maltose wird in der gleichen Weise, mittelst Fehling'scher Lösung, vorgenommen. Nur ist zu bemerken, daß die Maltose ein anderes Reductionsvermögen besitzt als der Stärkezucker, zur Ermittelung der der gefundenen Kupfermenge entsprechenden Menge Maltose ist daher die im Anhange enthaltene Tabelle VIII, berechnet von E. Wein, zu benützen.

Es werden 25 Cbcm. der Kupferlösung und 25 Cbcm. der Seignettesalzlösung gemischt und mit 25 Cbcm. der Zuckerlösung, die nicht mehr wie 1 Procent Maltose enthalten darf, versetzt, worauf man die Flüssigkeit 4 Minuten lang kochen läßt.

Um auch das Dextrin zu bestimmen, wäre dieses vorher mit Salzsäure zu verzuckern, und die Gesammtmenge des reducirenden Zuckers zu ermitteln. Bei der Berechnung des Resultates müßte man jedoch beachten, daß dann in der Lösung nicht mehr Maltose, sondern nur Dextrose vorhanden ist, da auch die Maltose durch die Einwirkung der Säure in Dextrose übergeht.

Auch hier beeinflußt das Dextrin das Reductionsvermögen der Maltose, so daß keine absolut verläßlichen Zahlen nach der angegebenen Methode erhalten werden. Die Sieben'sche Methode kann keine Verwendung finden, da die Kupferacetatlösung durch Maltose nicht reducirt wird.

Der einzige Ausweg, wenigstens annähernd genau die Menge des Dextrins zu bestimmen, bestände darin, es mit Alkohol zu fällen und abzufiltriren, das gefällte Dextrin wäre zum Zwecke der Reinigung wiederholt in Wasser zu lösen und neuerdings mit Alkohol niederzuschlagen.

5. Die Untersuchung des Rohrzuckers und der Invertzuckersirupe.

Für den Invertzucker-Fabrikanten wird es von Interesse sein, einerseits den Gehalt seines Ausgangsmateriales, sei es nun reiner Rohrzucker, Krystallzucker oder Ablaufsirup, an Zucker, anderseits die Zusammensetzung des fertigen Invertzuckersirups kennen zu lernen. Wenn auch der Gang der einzelnen Bestimmungen im Großen und Ganzen der gleiche ist, wie wir ihn kennen lernten, so finden doch auch abweichende Methoden Anwendung, die ein besonders rasches Arbeiten gestatten, und diese sollen hier besprochen werden.

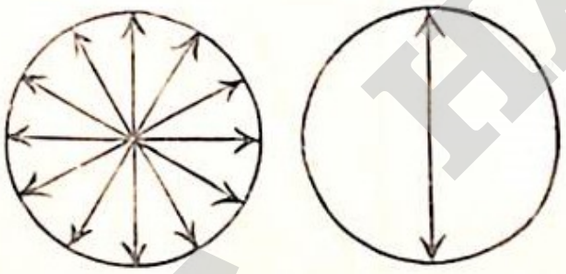
a) Bestimmung der Saccharose.

In den Ausgangsmaterialien zur Darstellung des Invertzuckers wird es sich in erster Linie um die Ermittelung ihres Gehaltes an Saccharose (Rohrzucker) handeln. Sie kann nach drei Methoden vorgenommen werden. Man kann die Saccharose auf optischem Wege durch Polarisation bestimmen, und dies ist der einfachste und kürzeste Weg. Man kann sie durch Erwärmen mit Säuren invertiren, und die entstandene Menge des Invertzuckers gewichtsanalytisch mittelst Fehling'scher Lösung oder ebenfalls durch Polarisation erheben, und man kann endlich den Gehalt reiner Zuckerlösungen mit Hilfe des Saccharometers bestimmen. Liegen Gemenge von Rohrzucker und Invertzucker vor, so kann die Ermittelung des Gehaltes an beiden Zuckerarten ebenfalls durch Polarisation, oder mittelst Fehling'scher Lösung geschehen. Wir haben daran festzuhalten, daß einerseits Rohrzucker rechtsdrehend ist und Fehling'sche Lösung nicht reducirt, während Invertzucker die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ablenkt, und Fehling'sche Lösung unter Abscheidung von Kupferoxydul reducirt.

Zunächst wollen wir die Polarisation und die Polarisationsapparate besprechen. Den Weltraum haben wir uns mit Materie in äußerst feiner Vertheilung erfüllt zu denken,

diese Materie nennen wir Aether oder Lichtäther. Das Licht, das wir wahrnehmen, wird durch wellenförmige Bewegung, durch Schwingung dieser Aethertheilchen hervorgerufen. Diese Schwingungen erfolgen immer senkrecht auf die Fortpflanzungsebene des Lichtstrahles, sie können demnach in den unendlich vielen Radien eines Kreises liegen, den wir uns um den Lichtstrahl als Mittelpunkt beschrieben denken (Fig. 52a). Durch gewisse Umstände können wir jedoch diese Schwingungen derart beeinflussen, daß sie in einer Ebene liegen und parallel sind (Fig. 52b). Licht, das sich durch solche parallele Aetherschwingungen fortpflanzt, nennt man polarisirtes Licht, es unterscheidet sich durch seine

Fig. 52a. Fig. 52b.



Schwingungsebenen des gewöhnlichen und des polarisirten Lichtes.

Eigenschaften von dem gewöhnlichen, nicht polarisirten Lichte.

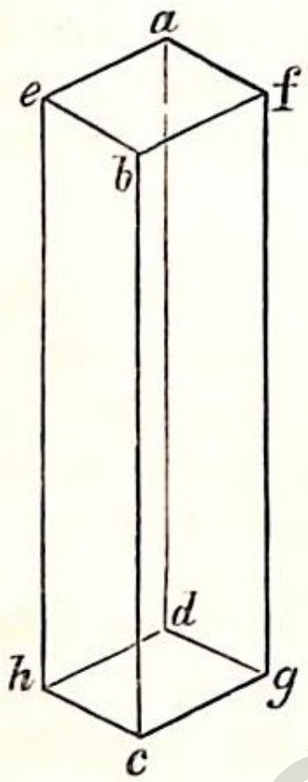
Das geeignetste Mittel, polarisirtes Licht zu erhalten, ist in der entsprechenden Verwendung von Kalkspatkrystallen gegeben. Geht ein gewöhnlicher, nicht polarisirter Lichtstrahl durch einen Kalkspatkrystall, so wird er doppelt gebrochen, dabei jedoch auch polarisirt. Wird ein Krystall von isländischem Doppelspat (Kalkspat) auf ein Blatt Papier gelegt, auf dem sich ein schwarzer Punkt befindet, so nimmt man zwei schwarze Punkte wahr. Der einfallende Lichtstrahl wurde somit in zwei Strahlen von verschiedenem Brechungsvermögen zerlegt, die beide »polarisirt« sind.

Solche Kalkspatkrystalle werden zur Herstellung der Polarisationsapparate verwendet. Da sie jedoch Doppelbilder liefern, und diese die Beobachtungen sehr erschweren

oder ganz unmöglich machen würden, werden sie in solcher Weise zugeschliffen und hergerichtet, daß der eine der beiden Lichtstrahlen eliminirt wird. Man stellt sie zu einem Prisma zusammen, das nach seinem Erfinder Nicol'sches Prisma genannt wird.

Die Herstellung eines Nicol'schen Prismas geschieht in der Weise, daß ein Kalkspatrhomboeder (Fig. 53) an

Fig. 53.



Herstellung eines Nicol'schen Prismas.

Fig. 54.

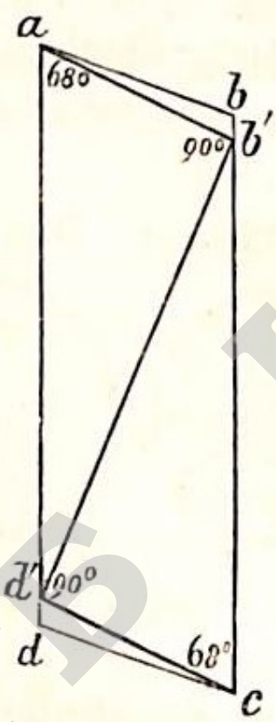
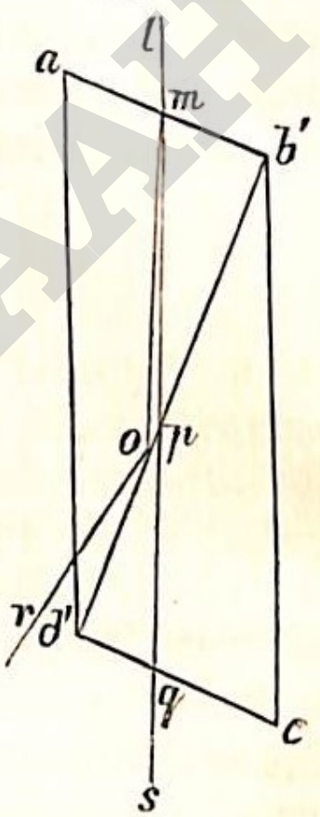


Fig. 55.



Zerlegung eines Lichtstrahles im Nicol'schen Prismas.

den natürlichen Endflächen a, f, b, c und d, g, c, h von denen die erste mit der Kante ad, die zweite mit cb einen Winkel von 71 Grad bildet, soweit abgeschliffen wird, daß diese Winkel nur mehr 68 Grad betragen (Fig. 54). Dann wird das Prisma in der Richtung b'd', die zu ab' und cd' senkrecht stehen muß, in zwei Hälften zersägt und diese werden, nachdem die Schnittflächen polirt wurden, wieder mit Canadabalsam in ihrer ursprünglichen Lage zusammengekittet. Schließlich werden die Seitenflächen geschwärzt, und das »Nicol« in einer Messinghülse befestigt.

НСТБ НАН

Fällt nun ein Lichtbündel l m (Fig. 55) auf die Endfläche ab', so wird es beim Eintritte in das Prisma in zwei polarisirte Lichtstrahlen zerlegt. Der schwächer gebrochene Strahl mpq durchdringt bei p die Balsamschichte und tritt in der Richtung qs aus, die zur Einfallsebene lm parallel liegt. Der stärker abgelenkte Strahl mo trifft bei o die Balsamschichte, und wird nach or reflectirt, so daß er vollständig eliminirt wird. Er trifft auf die geschwärzte Seitenwand des Prismas und wird hier absorbirt.

Eine durch die Ecken a, c, d, des ursprünglichen Kalkspatprismas gelegte Ebene, bildet den sogenannten Hauptschnitt. Da die Schwingungsebene des austretenden Lichtstrahles senkrecht zu diesem Hauptschnitte des Nicols liegt, so steht sie auch senkrecht zum austretenden Strahle.

Werden zwei solcher Nicol'scher Prismen in der durch Fig. 56 veranschaulichten Weise hintereinandergelegt, so deuten die Linien bbm und b'b'n die Hauptschnitte, die Linien aam und a'a'n die darauf senkrecht stehenden Polarisationsebenen an. Das Nicol P sei unbeweglich, das Nicol A um seine Achse drehbar. Ist die Stellung beider Prismen die gleiche und fällt ein gewöhnlicher Lichtstrahl m in P ein, so wird er polarisirt und tritt in der Richtung von n wieder aus. Gelangt er nun nach A, so erleidet er keine Zerlegung, sondern er wird nur schwach gebrochen und tritt am Ende von A wieder aus. Wird das Nicol A um 180 Grad gedreht, so wiederholen sich diese Vorgänge, da dann die Polarisationsebenen zueinander wieder parallel liegen.

Dreht man dagegen A nur um 90 Grad (Fig. 57), so stehen die Hauptschnitte und somit auch die Polarisationsebenen rechtwinkelig aufeinander. Der aus P austretende polarisirte Strahl passirt jedoch jetzt nicht mehr A unverändert, sondern er wird vollständig reflectirt, wodurch er verschwindet. Der gleiche Vorgang wiederholt sich, wenn das Nicol um 270 Grad gedreht wird.

Die Thatsache, daß in jener Stellung der beiden Nicols, in der ihre Polarisationsebenen senkrecht aufeinander stehen,

der Lichtstrahl vollständig reflectirt und von der geschwärzten Seitenwand des Prismas A absorbirt wird, giebt sich dadurch zu erkennen, daß das Gesichtsfeld dunkel erscheint. Bei der parallelen Lage der Polarisationsebenen ist es dagegen gleichmäßig erhellt.

Wird das zweite Nicol um irgend einen Winkel, der größer oder kleiner ist als 90 Grad, gedreht, so erscheint

Fig. 56.

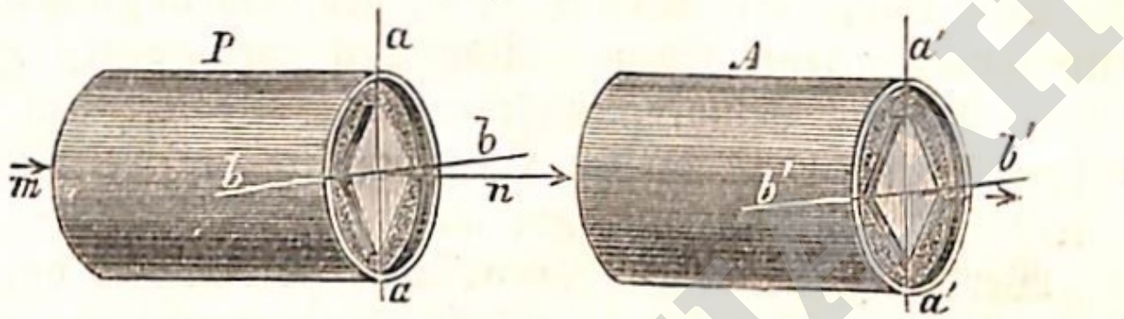
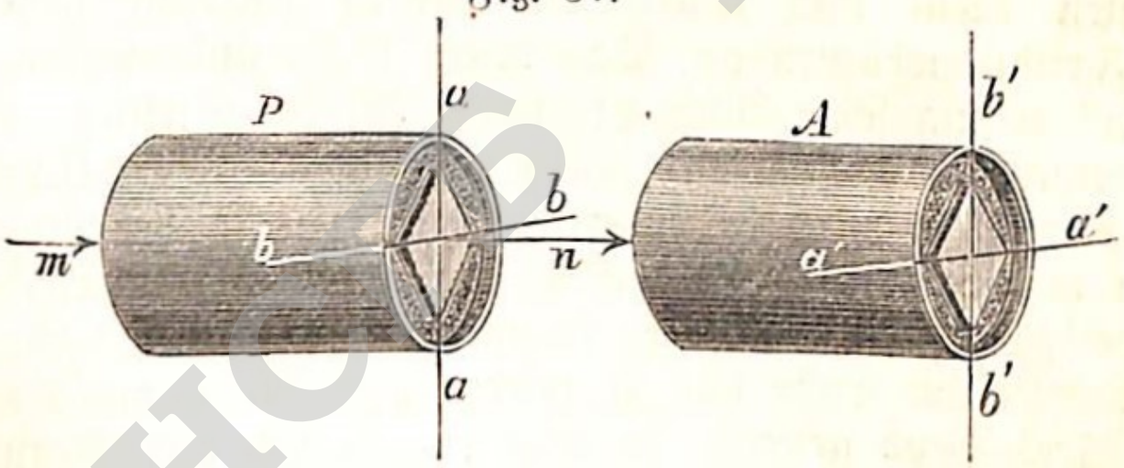


Fig. 57.



Nicol'sche Prismen. (Zur Erklärung der Polarisationserscheinungen.)

das Gesichtsfeld hell, doch nicht so stark, wie bei der parallelen Stellung der Polarisationsebenen. Und zwar ist der Grad der Helligkeit von der Größe des Winkels, den die Polarisationsebenen einschließen, abhängig.

Die geschilderte Erscheinung, beziehungsweise diese Eigenschaft des Nicol'schen Prismas wird zur Construction der Polarisationsinstrumente benützt. Das erste Nicol, in dem das Licht polarisirt wird, führt den Namen Polarisator,

das zweite, in dem die Zerlegung des Lichtstrahles stattfindet, wird Analysator genannt.

Stehen die Polarisationsebenen des Polarisators und des Analysators aufeinander senkrecht, so erscheint das Gesichtsfeld dunkel. Bringt man nun zwischen beide eine Substanz, die die Fähigkeit besitzt, die Ebene des polarisirten Lichtes abzulenken, so erscheint das Gesichtsfeld des Analysators wieder hell. Und dies deshalb, weil nun die beiden Polarisationsebenen keinen Winkel von 90 Grad, sondern einen größeren einschließen. Dieser Winkel ist umso größer, ein je größeres specifisches Drehungsvermögen die eingeschaltete Substanz besitzt. Wird nun der Analysator gedreht, so tritt bei der Drehung um ein gewisses Maß wieder Verdunkelung des Gesichtsfeldes ein, nämlich dann, wenn die beiden Polarisationsebenen aufeinander wieder senkrecht stehen.

Wird der Analysator vor einer in Winkelgraden getheilten Scheibe gedreht, auf welcher als Nullpunkt jener Punkt bezeichnet ist, bei dem ohne Einschaltung eines fremden Körpers vollständige Verdunkelung des Gesichtsfeldes eintritt, so giebt der Punkt, bis zu dem der Analysator gedreht werden muß, um abermals das Gesichtsfeld gleichmäßig dunkel zu erhalten, den Ablenkungswinkel an, um den der polarisirte Lichtstrahl durch das Drehungsvermögen der optisch-activen Substanz gedreht wurde.

Je nachdem nun, um wieder Dunkelheit des Gesichtsfeldes zu erreichen, der Analysator nach rechts, d. i. gegen 90 Grad, oder nach links, d. i. gegen 270 Grad, gedreht werden muß, unterscheidet man rechtsdrehende und linksdrehende Substanzen.

Die Eigenschaft, die Ebene des polarisirten Lichtes abzulenken, besitzen verschiedene Substanzen, wie Quarz (Bergkrystall), zahlreiche Verbindungen, wie Weinsäure, Gerbstoff u. s. f., endlich die Zuckerarten, die Größe der Ablenkung wächst einerseits mit der Länge der vom polarisirten Lichtstrahle durchlaufenen Schicht, anderseits mit der Concentration der Lösung.

Die Construction der zur Bestimmung der Saccharose dienenden Polarisationsapparate beruht dem Principe nach darauf, daß gleiche Gewichtsmengen der zuckerhaltigen Substanzen zu einem gleichen Volumen gelöst und in Schichten von gleicher Dicke (200 Mm.) beobachtet werden. Die Saccharose verursacht dann eine ihrer Mengen proportionale Ablenkung der Polarisationsebene. Da nun das specifische Drehungsvermögen der Saccharose genau bekannt ist, läßt sich aus diesem und der beobachteten Ablenkung der Polarisationsebene genau der thatsächliche Zuckergehalt ermitteln. Es wurden übrigens Apparate construirt, die unmittelbar die Ablesung von Procenten der Saccharose gestatten, und mit diesen wollen wir uns ausschließlich beschäftigen.

Man unterscheidet sogenannte Farbenapparate und Halbschattenapparate. Bei den ersten wird der Punkt, bei dem durch die Drehung des Analysators die Ablenkung des polarisirten Lichtstrahles durch die Zuckerlösung compensirt ist, an dem Auftreten einer bestimmten Farbung des Gesichtsfeldes erkannt. Diese Apparate sind heute fast ganz außer Gebrauch, und man bedient sich fast ausschließlich der sogenannten Halbschattenapparate. Blickt man in einen solchen Apparat, so sieht man das Gesichtsfeld durch eine senkrechte Linie in zwei Hälften getheilt, die, wenn die Scala am Nullpunkte steht, gleichmäßig erhellt sind. Bringt man nun ein mit Zuckerlösung gefülltes Rohr in den Apparat, so wird der polarisirte Lichtstrahl abgelenkt, und die eine Hälfte des Gesichtsfeldes erscheint heller als die andere. Man hat nun nichts anderes zu thun, als durch Drehung an einem Knopf die gleiche Belichtungsintensität beider Hälften des Gesichtsfeldes wieder herzustellen, worauf man an einer Scala unmittelbar Procente Zucker ablesen kann. Denn man ermittelt bei diesen Apparaten nicht den Winkel, um den die Polarisationsebenen gedreht werden müssen, sondern die Dicke einer Quarzplatte, die das gleiche Drehungsvermögen besitzt, wie die zu untersuchende Zuckerlösung. Das Drehungsvermögen einer Quarzplatte ist von ihrer Dicke abhängig, man bringt im Apparate einen hori-

zontal liegenden Quarzkeil an, der solange mit Hilfe einer Schraube verschoben wird, bis beide Hälften des Gesichtsfeldes wieder gleich hell sind. Auf dem Quarzkeile ist eine Scala angebracht, die sich mit ihm verschiebt, sie ist so eingetheilt, daß man an ihr direct Procente Zucker ablesen kann, wenn ein bestimmtes Normalgewicht der zu untersuchenden zuckerhaltigen Substanz zu einem bestimmten Volumen gelöst wurde, und wenn die Lösung in einer Schichte von bestimmter Länge beobachtet wird. Das Normalgewicht der gewöhnlichen Polarisationsapparate ist 26·048 Gr., das Volumen 100 Cbcm., die Länge des Rohres, in das die zu untersuchende Zuckerlösung gefüllt wird, 200 Mm.

Um das Gesichtsfeld des Polarisationsapparates scharf beobachten zu können, ist am vorderen Theile des Apparates ein kleines Fernrohr angebracht, das je nach dem Auge des Beobachters durch leichtes Drehen soweit verschoben wird, daß die die beiden Hälften des Gesichtsfeldes trennende senkrechte Linie scharf hervortritt. Ein anderes, etwas höher angebrachtes Fernrohr dient zur Ablesung der Scala.

Als Lichtquelle benützt man hellbrennende Petroleum- oder Gaslampen, eventuell Glühlampen, sie sind so weit vom Ende des Apparates entfernt aufzustellen, daß keine nennenswerthe Erwärmung der Nicol'schen Prismen stattfindet, ferner muß sich die Lichtquelle genau in der Achse des Apparates befinden. Die Beleuchtung der Scala geschieht entweder mit Hilfe einer besonderen Flamme, oder aber, wie bei den neueren Apparaten, von der Lichtquelle aus, deren Licht mit Hilfe eines Spiegels auf die Scala geworfen wird.

Zur Controle der Richtigkeit des Apparates bedient man sich zweier Hilfsmittel. Das eine besteht darin, daß man, ohne in den Apparat eine polarisirende Substanz einzulegen, durch Drehen an der Schraube beide Hälften des Gesichtsfeldes auf gleiche Helligkeit bringt. Ist der Apparat in Ordnung, so muß dann der Nullpunkt der Scala genau mit dem Nullpunkte des Nonius übereinstimmen. Ist dies der Fall, so ist damit jedoch noch nicht

gesagt, daß der Apparat auch zwischen 90 und 100 richtig zeigen muß, denn es ist immerhin möglich, daß sich die Scala etwas deformirt hat, der Antrieb des Quarzkeiles ausgeleiert ist u. s. f. Man muß sich deshalb auch von der Richtigkeit des Apparates in der Nähe jener Scalentheile überzeugen, die bei der ausführenden Polarisation in Frage kommen werden. Zu diesem Zwecke benützt man Quarzplatten, deren Polarisation ganz genau bekannt ist und die in Metallhülsen eingeschlossen sind. Man »polarisirt« diese Platten genau so, wie wenn es sich um eine Zuckerlösung handeln würde und sieht dann, ob die Anzeige der Scala mit der bekannten Drehung der Controlquarzplatte übereinstimmt. Ergeben sich kleine Abweichungen, so müssen sie bei der Polarisation der Zuckerlösung berücksichtigt werden, indem man sie der Ablesung zuzählt, falls der Apparat zu niedere Resultate giebt, oder abzieht, wenn er zu hoch zeigt. Sind die Abweichungen größer, betragen sie etwa über 0·5 Procent, so muß der Apparat neu justirt werden. Man thut am besten, dies der Firma, von der man den Apparat bezog, zu überlassen.

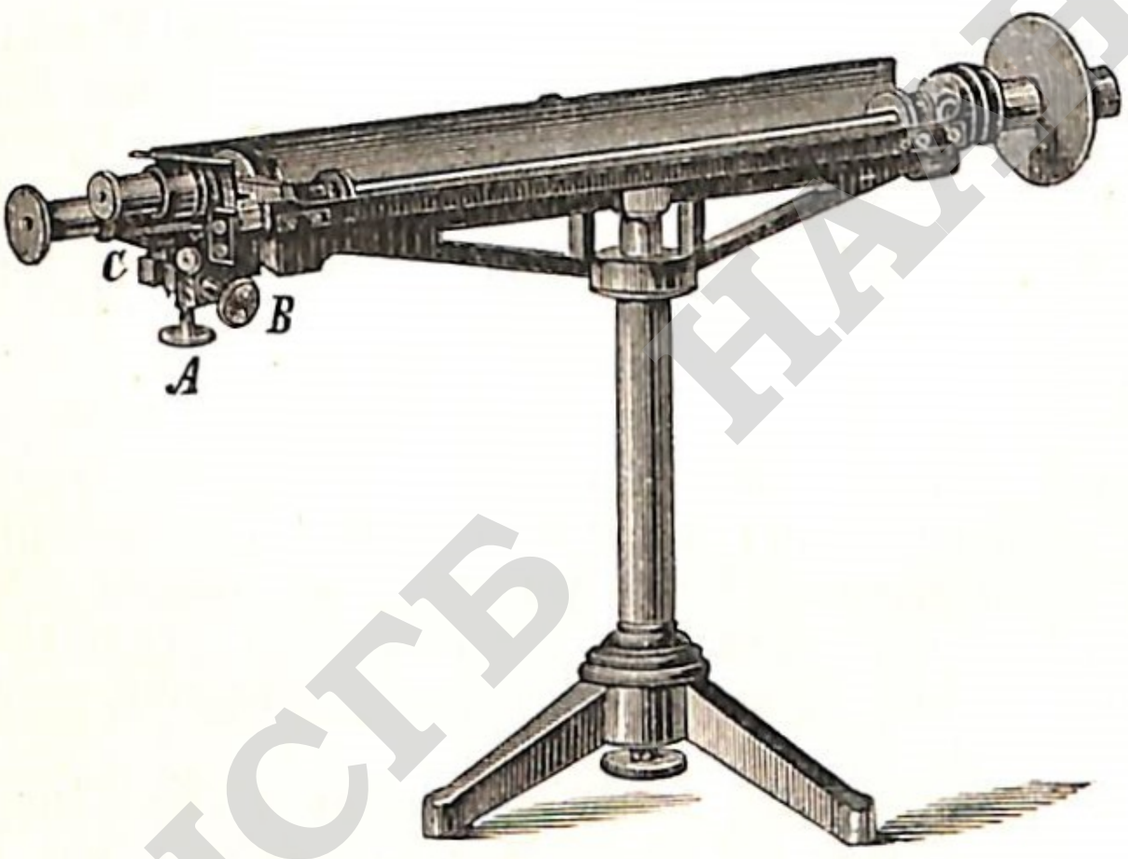
Die Bestimmung des Gehaltes einer Substanz an Rohrzucker mit Hilfe des Polarisationsapparates ist eine sehr einfache Operation. Wollen wir beispielsweise den Gehalt eines Krystallzuckers ermitteln, so wägen wir genau 26·048 Gr. desselben ab, bringen sie in ein Kölbchen, das bis zur Marke genau 100 Cbcm. faßt, lösen sie in Wasser, füllen zur Marke auf, mischen durch wiederholtes Umschütteln und filtriren, falls die Lösung nicht vollständig blank ist, durch ein trockenes Faltenfilter. Mit dem klaren Filtrate füllen wir ein Polarisationsrohr von 200 Mm. Länge, verschließen es mit Hilfe eines reinen Deckgläschens, ziehen den Schraubenknopf mäßig an, legen es in den Polarisationsapparat und stellen nun auf gleiche Helligkeit des Gesichtsfeldes ein. An der Scala können wir dann sofort Procent Zucker ablesen.

Fig. 58 zeigt einen Polarisationsapparat für besonders genaue Beobachtungen nach F. Strohmer. Durch Drehen

an der Scheibe A wird der Quarzkeil C verschoben. B ist eine Mikrometerschraube, mit ihrer Hilfe ist eine sehr scharfe Einstellung möglich.

Gewöhnlich arbeitet man jedoch nicht mit dem einfachen Normalgewichte von 26·048 Gr., sondern man wägt das doppelte oder zweieinhalbfache Normalgewicht, also 52·096 oder 65·12 Gr. ab und löst sie zu 200, beziehungsweise 250 Cbcm.

Fig. 58.



Polarisationsapparat.

Nur in den seltensten Fällen ist eine Zuckerlösung so blank und so wenig gefärbt, daß sie unmittelbar polarisirt werden kann. In der Regel muß sie geklärt und entfärbt werden, dazu verwendet man eine Lösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd in Wasser. Eine solche Lösung wird in der Weise bereitet, daß 600 Gr. Bleizucker (Bleiacetat) und 200 Gr. Bleiglätte mit 600 Cbcm. Wasser übergossen werden, und unter öfterem Umrühren 24 Stunden an einem warmen Orte stehen bleiben. Nach Ablauf dieser Zeit gießt man die

über dem ungelösten Rückstande stehende klare Lösung ab oder filtrirt sie durch einen Faltenfilter.

Man bringt die abgewogene Menge des zu untersuchenden Zuckers in den Kolben, löst ihn bei Verwendung des $2^1/_2$fachen Normalgewichtes in etwa 150—180 Cbcm. Wasser und fügt, sobald alles gelöst ist, etwa 2—3 Cbcm. des Bleiessig zu. Es entsteht sofort ein voluminöser Niederschlag, um das Füllungsmittel gleichmäßig zu vertheilen, wird der Kolben geschüttelt. Um die Fällung vollständig zu machen, läßt man einige Minuten stehen, fügt einige Tropfen einer concentrirten Alaunlösung zu, füllt zur Marke auf, schüttelt, filtrirt und polarisirt. Die Temperatur der zu polarisirenden Flüssigkeit soll 17·5 Grad C. betragen, und darf von dieser Normaltemperatur nur unbedeutend abweichen.

Enthält ein Zucker oder eine Zuckerlösung neben viel Rohrzucker auch Invertzucker, so fällt der mit Hilfe des Polarisationsapparates ermittelte Zuckergehalt zu nieder aus, da die Saccharose rechtsdrehend, der Invertzucker linksdrehend ist, und er somit die Drehung des Rohrzuckers herabsetzt. Man muß dann, um genau den Zuckergehalt zu erfahren, auch den Invertzucker bestimmen, am zweckmäßigsten geschieht dies auf gewichtsanalytischem Wege nach der Herzfeld'schen Methode. Dazu kann das von der Polarisation erübrigte Filtrat verwendet werden.

Von diesem Filtrate werden genau 153·5 Cbcm. (bei Verwendung des $2^1/_2$fachen Normalgewichtes) mit Hilfe einer auf dieses Volumen geaichten Pipette abgemessen und in einen bis zur Marke 200 Cbcm. fassenden Kolben gebracht. Dann füllt man, um das überschüssige Blei zu entfernen, mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Natron in Wasser auf, stellt genau auf die Marke ein, mischt gut durch und filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter. Das klare Filtrat enthält in 50 Cbcm. genau 10 Gr. der ursprünglichen Probe. 50 Cbcm. werden mit 50 Cbcm. Fehling'scher Lösung genau 2 Minuten gekocht, dann wird mit 100 Cbcm. kaltem Wasser verdünnt und das abgeschiedene Kupferoxydul in bekannter Weise in einem Soxhlet'schen

Asbestfilter gesammelt und als Kupfer gewogen. Aus der von Herzfeld berechneten, im Anhange mitgetheilten Tabelle IX können sofort die der gefundenen Kupfermenge entsprechenden Procente Invertzucker entnommen werden. 1 Theil Invertzucker hebt die Drehung von 0·34 Theilen Saccharose auf, für je 1 Procent Invertzucker sind somit, um den wahren Saccharosegehalt zu finden, der directen Polarisation 0·34 Procent zuzuzählen.

Die Bestimmung der Asche im Rohrzucker geschieht in der Weise, daß man 5 Gr. der Probe in einer Platinschale mit concentrirter Schwefelsäure durchfeuchtet und in der Muffel verascht. Die Salze sind dann als Sulfate vorhanden, um eine annähernd der Carbonatasche entsprechende Zahl zu erhalten, zieht man von der Asche $^1/_{10}$ ab.

Das Wasser wird durch Trocknung von 10 Gr. der Probe in einer flachen Schale bei 100 Grad C. durch zwei Stunden ermittelt. Zucker, die über 3 Procent Wasser enthalten, werden 3 Stunden getrocknet.

Der organische Nichtzucker wird aus der Differenz der Summe von Zucker, Wasser und Asche auf 100 ermittelt. Die Zusammenstellung der Ergebnisse der Analyse geschieht in der Regel nach folgendem Beispiele:

Zucker	96·20	Procent
Wasser	1·38	»
Asche	0·98	»
Org. Nichtzucker	1·44	»
	100·00	Procent.

b) Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrzucker in Invertzuckersirupen.

Liegen Invertzuckersirupe zur Untersuchung vor, so wird es sich in der Regel um die Bestimmung ihres Gehaltes an Invertzucker und nicht invertirtem Rohrzucker, dann der Trockensubstanz, eventuell der Grade Balling und der Asche handeln.

Die Bestimmung des Gehaltes an Invertzucker und Rohrzucker kann nach zwei Methoden erfolgen, entweder durch Polarisation oder auf gewichtsanalytischem Wege.

Die Ablenkung, die der Lichtstrahl im Polarisationsapparate durch eine rohrzuckerhaltige Invertzuckerlösung erfährt, setzt sich aus zwei Größen zusammen, einerseits aus der Rechtsdrehung des Rohrzuckers, anderseits aus der Linksdrehung des Invertzuckers. Man kann sowohl den Gehalt an Rohrzucker, als auch an Invertzucker berechnen, wenn man zunächst die Drehung des Sirupes bestimmt, ihn dann vollständig invertirt und abermals polarisirt.

Die Bestimmung der directen Polarisation geschieht in der gleichen Weise, wie wenn eine Saccharoselösung vorliegen würde. Man wägt das $2^1/_2$fache Normalgewicht des Sirups ab, spült in einem 250er-Kolben, füllt zur Marke auf, filtrirt und polarisirt.

In einer anderen Probe wird aller Rohrzucker in Invertzucker verwandelt, und zwar genau nach der folgenden, von Herzfeld ausgearbeiteten Vorschrift.

26·048 Gr. (das einfache Normalgewicht) des Sirups werden zu 100 Cbcm. Flüssigkeit gelöst, doch wird nicht mit Bleiessig geklärt. Nachdem die Lösung gut gemischt wurde, wird sie durch ein trockenes Faltenfilter filtrirt.

Vom Filtrate werden 50 Cbcm. entsprechend 13·024 Gr. in ein bis zur Marke 100 Cbcm. fassendes Kölbchen gefüllt, mit 25 Cbcm. Wasser und 5 Cbcm. Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·888 versetzt und in einem auf circa 73 Grad C. erwärmten Wasserbade innerhalb 2—3 Minuten auf 67—70 Grad C. erwärmt. Um die Temperatur genau einhalten zu können, führt man in den Kolben ein Thermometer ein. Der Kolbeninhalt wird nun genau fünf Minuten unter stetem Umschwenken bei einer Temperatur von 67—70 Grad C, womöglich bei 69 Grad C., erhalten, und schließlich rasch auf 20 Grad C. abgekühlt. Nach erfolgter Abkühlung wird das Thermometer aus der Flüssigkeit genommen, abgespült, und der Kolben bis zur Marke mit Wasser angefüllt. Nach dem Umschütteln wird

polarisirt, und zwar erfolgt die Polarisation in einem mit einem Kühlmantel versehenen Rohre, durch den Mantel läßt man solange Wasser von 20 Grad C. strömen, bis ein in die zu polarisirende Flüssigkeit ragendes Thermometer diese Temperatur anzeigt. Wird die Polarisation bei einer anderen, doch von 20 Grad C. nicht bedeutend abweichenden Temperatur vorgenommen, so muß dies bei der Berechnung des Resultates berücksichtigt werden.

Sollte die invertirte Lösung sehr dunkel sein, so wird sie nach dem Auffüllen des Kolbens mit 1—2 Gr. mit Salzsäure extrahirter Blutkohle versetzt und 10—20 Minuten lang stehen gelassen, wobei man öfters gut durchschüttelt.

Soll die Inversionspolarisation richtige Resultate geben, so muß sie unbedingt nach der beschriebenen Methode, ohne der geringsten Abweichung ausgeführt werden.

Aus dem Ergebnisse der directen Polarisation und der Ablenkung nach der Inversion kann der Gehalt des Sirups an Rohrzucker nach der Tuchschmidt'schen Formel berechnet werden. Diese Formel lautet:

$$RZ = \frac{100\,S}{142{\cdot}66 - (0{\cdot}5 \times T)}$$

S bedeutet die Summe der Ablenkung vor und nach der Inversion ohne Rücksicht, ob sie positiv oder negativ ist, T die Temperatur, bei der die Beobachtung vorgenommen worden ist. Es darf nicht übersehen werden, daß der Betrag der Drehung der invertirten Lösung zu verdoppeln ist, da hier nur das halbe Normalgewicht zur Anwendung gelangte.

Wurde die Polarisation bei genau 20 Grad C. vorgenommen, so ist eine Correction nicht anzubringen, dann lautet die Formel:

$$RZ = \frac{100\,S}{132{\cdot}66}$$

Beispiel: Ein Invertzuckersirup polarisirte vor der Inversion 20·0, nach der Inversion bei 18 Grad C. 11·3.

Dieser Betrag ist zu verdoppeln, da nur das halbe Normalgewicht angewendet wurde.

In die Tuchschmidt'sche Formel eingesetzt, ergiebt sich dann:

$$\frac{100\,(20{\cdot}0 + 22{\cdot}6)}{142{\cdot}66 - (0{\cdot}5 \times 18)} = 31{\cdot}87 \text{ Procent Rohrzucker.}$$

Um annähernd den Gehalt an Invertzucker zu erfahren, hat man die Differenz zwischen dem mit Hilfe der Formel berechneten Rohrzuckergehalte und der Ablesung bei der Polarisation durch 0·34 zu dividiren, da 1 Theil Invertzucker bei 17·5 Grad C. die optische Wirkung von 0·34 Theilen Rohrzucker aufhebt.

Bei unserem Beispiele beträgt diese Differenz 31·87 20·00 = 11·87; 11·87 : 0·34 = 34·91 Procent Invertzucker.

Nach dieser Methode läßt sich somit nur der Gehalt an Rohrzucker in Invertzuckersirupen genau ermitteln. Zur genauen Bestimmung des Gehaltes an Invertzucker muß das gewichtsanalytische Verfahren angewendet werden. Es besteht in der Wägung der durch den Invertzucker reducirten Kupfermenge. Um auch die Menge des Rohrzuckers zu bestimmen, hat man die Invertzuckerlösung vollständig zu invertiren, und den Invertzucker ebenfalls mittelst Fehling'scher Lösung zu bestimmen, aus der Differenz berechnet man dann den Gehalt an Rohrzucker.

Man verfährt am besten in folgender Weise. Von dem Sirupe werden 50 Gr. abgewogen und in einen bis zur Marke 250 Cbcm. fassenden Kolben gespült. Dann füllt man bis zur Marke auf, schüttelt um und filtrirt, falls die Lösung nicht vollständig blank ist. Von dieser Lösung bringt man mit Hilfe einer Pipette 50 Cbcm., entsprechend 10 Gr. Invertzuckerlösung in einen geaichten, 1 Liter fassenden Kolben, füllt mit Wasser zur Marke auf und schüttelt gut um. 25 Cbcm. dieser Lösung werden mit Fehling'scher Lösung gekocht.

Man bringt zu diesem Zwecke 25 Cbcm. Kupferlösung und 25 Cbcm. Seignettesalzlösung in ein Becherglas, fügt

die 25 Cbcm. Zuckerlösung zu und 25 Cbcm. Wasser. Das gesammte Volumen dieser Flüssigkeiten muß 100 Cbcm. betragen, würde man etwa nur 20 Cbcm. Zuckerlösungen verwenden, so wären 30 Cbcm. Wasser zuzufügen.

Dann wird genau zwei Minuten gekocht und endlich das Kupferoxydul in bekannter Weise filtrirt, getrocknet, reducirt und gewogen. Aus der im Anhange enthaltenen Tabelle X von E. Meißl entnimmt man die dem gewogenen Kupfer entsprechende Menge Invertzucker, die auf Procente umgerechnet wird.

Um auch den Rohrzucker zu bestimmen, bringt man abermals 50 Cbcm. der ursprünglichen Lösung in einen Literkolben, giebt 100 Cbcm. einer Salzsäure, die 0·72 Procent HCl enthält und 650 Cbcm. Wasser hinzu, und erhitzt genau 30 Minuten lang in kochendem Wasser. Das Niveau des kochenden Wassers und der Flüssigkeit im Kolben müssen gleich sein. Dann wird rasch abgekühlt, mit verdünnter Natronlauge neutralisirt, zur Marke aufgefüllt und ein aliquoter Theil der Flüssigkeit abermals unter den gleichen Bedingungen mit Fehling'scher Lösung gekocht.

Die Differenz zwischen der jetzt und der zuerst gefundenen Menge Invertzucker entspricht dem vorhandenen Rohrzucker, ausgedrückt als Invertzucker. Um daraus den Rohrzucker zu berechnen, hat man diese Differenz mit 0·95 zu multipliciren, da bei der Inversion aus 95 Theilen Rohrzucker 100 Theile Invertzucker entstehen.

Die Trockensubstanz des Invertzuckersirups wird nach dem auf S. 354 besprochenem Verfahren durch Eindampfen einer gewogenen, mit trockenem Sand verrührten Menge, am besten unter Zusatz von Methylalkohol, erhoben. Bei reinen Invertzuckersirupen wird diese Zahl nahezu vollständig mit der Summe von Rohrzucker und Invertzucker übereinstimmen. Ist der Sirup dagegen unrein, oder enthält er durch Einwirkung der Säure und der Wärme entstandene Umwandlungsproducte des Zuckers, so ist dies aus der Differenz zwischen der Trockensubstanz und dem Gehalte an Zucker zu entnehmen.

Die Ermittelung der Trockensubstanz auf gewichtsanalytischem Wege kann auch durch eine Spindelung mit dem Saccharometer oder durch die Bestimmung des specifischen Gewichtes ersetzt werden, wobei man die dem gefundenen specifischem Gewichte ensprechenden Grade Saccharometer einer Tabelle entnimmt. Die Grade des Saccharometers (Brix oder Balling) entsprechen wohl dem Gehalte einer reinen Zuckerlösung an Zucker, nicht aber dem Gehalte an Trockensubstanz einer Zuckerlösung, die außer Rohrzucker auch andere Stoffe gelöst enthält. Die Abweichung ist umso größer, je unreiner die Lösung ist. Die wahre Trockensubstanz von Invertzuckersirupen kann somit nur durch Wägung des trockenen Rückstandes ermittelt werden.

Den Gehalt eines Invertzuckersirupes an Asche ermittelt man durch Veraschen einer gewogenen Menge in bekannter Weise, der Gehalt an freier Säure wäre durch Titration mit Normallauge auf maßanalytischem Wege zu bestimmen.

НСТБ НААН

Anhang.

Hilfs-Tabellen.

Tabelle I.

Gehalt der Schwefelsäure an H_2SO_4 und SO_3 bei verschiedener Dichte.

Schwefelsäure-hydrat Procente	Specifisches Gewicht	Grade Baumé	Wasserfreie Schwefelsäure Procente	Schwefelsäure-hydrat Procente	Specifisches Gewicht	Grade Baumé	Wasserfreie Schwefelsäure Procente	Schwefelsäure-hydrat Procente	Specifisches Gewicht	Grade Baumé	Wasserfreie Schwefelsäure Procente
100	1·8485		81·54	76	1·6630		61·97	52	1·4073		42·40
99	1·8475		80·72	75	1·6520	57	61·15	51	1·3977	41	41·58
98	1·8460	66	79·90	74	1·6415	56	60·34	50	1·3884	40	40·77
97	1·8439		79·09	73	1·6321		59·52	49	1·3788	39	39·95
96	1·8410		78·28	72	1·6204		58·71	48	1·3697		39·14
95	1·8376		77·46	71	1·6090	55	57·89	47	1·3612	38	38·32
94	1·8336		76·65	70	1·5975	54	57·08	46	1·3530		37·51
93	1·8290		75·83	69	1·5868		56·26	45	1·3440	37	36·69
92	1·8233	65	75·02	68	1·5760	53	55·45	44	1·3345	36	35·83
91	1·8179		74·02	67	1·5648	52	54·63	43	1·3255	35	35·06
90	1·8115		73·39	66	1·5503	51	53·82	42	1·3165		34·25
89	1·8048	64	72·57	65	1·5390		53·00	41	1·3080	34	33·43
88	1·7962		71·75	64	1·5280	50	52·18	40	1·2999	33	32·61
87	1·7870		70·94	63	1·5170	49	51·37	39	1·2913		31·80
86	1·7774	63	70·12	62	1·5066		50·55	38	1·2826	32	30·98
85	1·7673		69·31	61	1·4960	48	49·74	37	1·2740	31	30·17
84	1·7570	62	68·49	60	1·4860	47	48·92	36	1·2654	30	29·35
83	1·7465		67·68	59	1·4760		48·11	35	1·2572		28·54
82	1·7360	61	66·86	58	1·4660	46	47·29	34	1·2490	29	27·72
81	1·7245		66·05	57	1·4560	45	46·48	33	1·2409	28	26·91
80	1·7120	60	65·23	56	1·4460	44	45·66	32	1·2334	27	26·09
79	1·6993	59	64·42	55	1·4360		44·85	31	1·2260		25·28
78	1·6870		63·60	54	1·4265	43	44·03	30	1·2184	26	24·45
77	1·6750	58	62·78	53	1·4170	42	43·22				

Tabelle II. Gehalt der Salzsäure an Chlorwasserstoff (HCl) bei verschiedener Dichte.

Grad Baumé	Specifisches Gewicht	100 Theile Säure enthalten bei 15 Grad C. Chlorwasserstoff (wasserfreie Säure)	Grad Baumé	Specifisches Gewicht	100 Theile Säure enthalten bei 15 Grad C. Chlorwasserstoff (wasserfreie Säure)
0	1·000	0·1	17	1·134	26·6
1	1·007	1·5	18	1·143	28·4
2	1·014	2·9	19	1·152	30·2
3	1·022	4·5	19·5	1·157	31·2
4	1·029	5·8	20	1·161	32·0
5	1·036	7·3	20·5	1·166	33·0
6	1·044	8·9	21	1·171	33·9
7	1·052	10·4	21·5	1·175	34·7
8	1·060	12·0	22	1·180	35·7
9	1·067	13·4	22·5	1·185	36·8
10	1·075	15·0	23	1·190	37·9
11	1·083	16·5	23·5	1·195	39·0
12	1·091	18·1	24	1·199	39·8
13	1·100	19·9	24·5	1·205	41·2
14	1·108	21·5	25	1·210	42·4
15	1·116	23·1	25·5	1·212	42·9
16	1·125	24·8			

Tabelle III.

Tabelle zur Berechnung der zur Wiederbelebung der Knochenkohle erforderlichen Salzsäuremenge.

Gr. n. Baumé	Specifisches Gewicht	Gehalt an Salzsäuregas in Procenten	Salzsäuremengen, welche zur Auflösung von je 1, 2 ... bis 9 Theilen kohlensaurer Kalkerde erforderlich sind								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9
24	1·200	40·777	1·7902	3·5805	5·3707	7·1609	8·9511	10·7414	12·5316	14·3218	16·1120
—	1·195	39·644	1·8414	3·6828	5·5242	7·3656	9·2069	11·0483	12·8897	14·7311	16·5725
23	1·190	38·498	1·8962	3·7924	5·6886	7·5848	9·4810	11·3772	13·2734	15·1696	17·0658
—	1·185	37·348	1·9546	3·9092	5·8638	7·8184	9·7729	11·7275	13·6821	15·6367	17·5913
22	1·180	36·251	2·0137	4·0275	6·0412	8·0550	10·0687	12·0824	14·0962	16·1099	18·1236
—	1·175	35·243	2·0713	4·1427	6·2140	8·2853	10·3567	12·4280	14·4993	16·5707	18·6420
21	1·170	34·232	2·1325	4·2650	6·3975	8·5300	10·6625	12·7950	14·9276	17·0601	19·1926
—	1·165	33·213	2·1979	4·3959	6·5938	8·7917	10·9897	13·1876	15·3855	17·5835	19·7814
20	1·160	32·232	2·2648	4·5297	6·7945	9·0593	11·3242	13·5890	15·8538	18·1186	20·3835
—	1·155	31·255	2·3356	4·6713	7·0069	9·3425	11·6781	14·0138	16·3494	18·6850	21·0206
19	1·150	30·291	2·4100	4·8199	7·2299	9·6398	12·0498	14·4597	16·8697	19·2797	21·6896
—	1·145	29·320	2·4898	4·9795	7·4693	9·9591	12·4488	14·9386	17·4284	19·9181	22·4079
18	1·140	28·350	2·5750	5·1499	7·7249	10·2998	12·8748	15·4497	18·0247	20·5996	23·1746
—	1·135	27·341	2·6700	5·3400	8·0099	10·6799	13·3499	16·0199	18·6899	21·3599	24·0298

HCB HAM

Tabelle IV.

Gehalt wässeriger Lösungen der schwefeligen Säure an Schwefeldioxyd (SO_2) bei 17·5 Grad C.

Specifisches Gewicht	Grade Baumé	Procente schwefeliger Säure SO_2	Specifisches Gewicht	Grade Baumé	Procente schwefeliger Säure SO_2
1·0028	0·4	0·5	1·0302	4·3	5·5
1·0056	0·8	1·0	1·0328	4·7	6·0
1·0085	1·2	1·5	1·0353	5·0	6·5
1·0113	1·6	2·0	1·0377	5·4	7·0
1·0141	2·0	2·5	1·0401	5·7	7·5
1·0168	2·4	3·0	1·0426	6·0	8·0
1·0194	2·8	3·5	1·0450	6·3	8·5
1·0221	3·1	4·0	1·0474	6·7	9·0
1·0248	3·5	4·5	1·0497	7·0	9·5
1·0275	3·9	5·0	1·0520	7·3	10·0

Tabelle V.

Tabelle zur Ermittelung des Wassergehaltes der Stärke nach Scheibler.

Wassergehalt der Stärke Procent	Specifisches Gewicht des Alkohols	Wassergehalt der Stärke Procent	Specifisches Gewicht des Alkohols	Wassergehalt der Stärke Procent	Specifisches Gewicht des Alkohols
0	0·8226	22	0·8455	44	0·8643
1	0·8234	23	0·8465	45	0·8651
2	0·8243	24	0·8474	46	0·8657
3	0·8253	25	0·8484	47	0·8665
4	0·8262	26	0·8493	48	0·8673
5	0·8271	27	0·8502	49	0·8680
6	0·8281	28	0·8511	50	0·8688
7	0·8291	29	0·8520	51	0·8695
8	0·8300	30	0·8529	52	0·8703
9	0·8311	31	0·8538	53	0·8710
10	0·8323	32	0·8547	54	0·8716
11	0·8335	33	0·8555	55	0·8723
12	0·8346	34	0·8583	56	0·8731
13	0·8358	35	0·8571	57	0 8738
14	0·8370	36	0·8579	58	0·8745
15	0·8382	37	0·8587	59	0·8753
16	0·8394	38	0·8595	60	0·8760
17	0·8405	39	0·8603	61	0·8767
18	0·8416	40	0·8612	62	0·8775
19	0·8426	41	0·8620	63	0·8783
20	0·8436	42	0 8627	64	0·8791
21	0·8446	43	0·8635	65	0·8798

HHSTB HAH

Tabelle VI.

Tabelle zur Ermittelung des Wassergehaltes der Stärke aus ihrem specifischen Gewichte nach O. Saare.

Gefundenes Gewicht	Wassergehalt der Stärke Procent	Gefundenes Gewicht	Wassergehalt der Stärke Procent	Gefundenes Gewicht	Wassergehalt der Stärke Procent
289·40	0	281·10	21	273·25	41
289·00	1	280·75	22	272·85	42
288·60	2	280·35	23	272·45	43
288·20	3	279·95	24	272·05	44
287·80	4	279·55	25	271·65	45
287·40	5	279·15	26	271·25	46
287·05	6	278·75	27	270·90	47
286·65	7	278·35	28	270·50	48
286·25	8	277·95	29	270·10	49
285·85	9	277·60	30	269·70	50
285·45	10	277·20	31	269·30	51
285·05	11	276·80	32	268·90	52
284·65	12	276·40	33	268·50	53
284·25	13	276·00	34	268·10	54
283·90	14	275·60	35	267·75	55
283·50	15	275·20	36	267·35	56
283·10	16	274·80	37	266·95	57
282·70	17	274·40	38	266·55	58
282·30	18	274·05	39	266·15	59
281·90	19	273·65	40	265·75	60
281·50	20	—	—	—	—

HCR HAR

Tabelle VII.

Tabelle zur Bestimmung des Traubenzuckers (Dextrose) nach F. Allihn.

Mgr. Kupfer	Mgr. Dextrose	Mgr. Kupfer	Mgr. Dextrose	Mgr. Kupfer	Mgr. Dextrose	Mgr. Kupfer	Mgr. Dextrose
10	6·1	44	22·9	78	39·8	112	57·0
11	6·6	45	23·4	79	40·3	113	57·5
12	7·1	46	23·9	80	40·8	114	58·0
13	7·6	47	24·4	81	41·3	115	58·6
14	8·1	48	24·9	82	41·8	116	59·1
15	8·6	49	25·4	83	45·3	117	59·6
16	9 0	50	25 9	84	42·8	118	60·1
17	9·5	51	26·4	85	43·4	119	60·6
18	10·0	52	26·9	86	43·9	120	61·1
19	10·5	53	27·4	87	44·4	121	61·6
20	11·0	54	27·9	88	44·9	122	62·1
21	11 5	55	28·4	89	45·4	123	62·6
22	12·0	56	28·8	90	45·9	124	63·1
23	12·5	57	29·3	91	46·4	125	63·7
24	13·0	58	29·8	92	46·9	126	64·2
25	13·5	59	30·3	93	47·4	127	64·7
26	14·0	60	30·8	94	47·9	128	65·2
17	14·5	61	31·3	95	48·4	129	65·7
28	15·0	62	31·8	96	48·9	130	66·2
29	15·5	63	32 3	97	49·4	131	66·7
30	16·0	64	32·8	98	49·9	132	67·2
31	16·5	65	33·3	99	50·4	133	67·7
32	17·0	66	33·8	100	50·9	134	68·2
33	17·5	67	34·3	101	51·4	135	68·8
34	18·0	68	34·8	102	51·9	136	69·3
35	18·5	69	35·3	103	52·4	137	69·8
36	18·9	70	35·8	104	52·9	133	70·3
37	19·4	71	36·3	105	53·5	139	80·8
38	19·9	72	36·8	106	54·0	140	71·3
39	20·4	73	37·3	107	24·5	141	71·8
40	20·9	74	37·8	108	55·0	142	72·3
41	21·4	75	38·3	109	55·5	143	72·9
42	21·9	76	38·8	110	56·0	144	73·4
43	22·4	77	39·3	111	56·5	145	73·9

Mgr. Kupfer	Mgr. Dextrose	Mgr. Kupfer	Mgr. Dextrose	Mgr. Kupfer	Mgr. Dextrose	Mgr. Kupfer	Mgr. Dextrose
146	74·4	186	95·2	226	116·4	266	137·8
147	74·9	187	95·7	227	116·9	267	138·4
148	75·5	188	96·3	228	117·4	268	138 9
149	76·0	189	96·8	229	118·0	269	139·5
150	76·5	190	97·3	230	118·5	270	140·0
151	77·0	191	97·8	231	119·0	271	140·6
152	77·5	192	98·4	232	119·6	272	141·1
153	78·1	193	98·9	233	120·1	273	141·7
154	78·6	194	99·4	234	120·7	274	142·2
155	79·1	195	100·0	235	121·2	275	142·8
156	79·6	196	100·5	236	121·7	276	143·3
157	80·1	197	101·0	237	122·3	277	143·9
158	80·7	198	101·5	238	122·8	278	144·4
159	81·2	199	102·0	239	123·4	279	145·0
160	81·7	200	102·6	240	123·9	280	145·5
161	82·2	201	103·2	241	124·4	281	146·1
162	82·7	202	103·7	242	125·0	282	146·6
163	83·3	203	104·2	243	125·5	283	147·2
164	83·8	204	104·7	244	126·0	284	147·7
165	84·3	205	105·3	245	126·6	285	148·3
166	84·8	206	105·8	246	127·1	286	148 8
167	85·3	207	106·3	247	127·6	287	149·4
168	85·9	208	106·8	248	128·1	288	149·9
169	86·4	209	107·4	249	128·7	289	150·5
170	86·9	210	107·9	250	129·2	290	151·0
171	87·4	211	108·4	251	129·7	291	151·6
172	87·9	212	109·0	252	130·3	292	152·1
173	88·5	213	109·5	253	130·8	293	152·7
174	89·0	214	110·0	254	131·4	294	153·2
175	89·5	215	110·6	255	131·9	295	153·8
176	90·0	216	111·1	256	132·4	296	154·3
177	90·5	217	111·6	257	133·0	297	154·9
178	91·1	218	112·1	258	133·5	298	155·4
179	91·6	219	112·7	259	134·1	299	156·0
180	92·1	220	113·2	260	134·6	300	156·5
181	92·6	221	113 7	261	135·1	301	157·1
182	93·1	222	114·3	262	135·7	302	157·6
183	93·7	223	114·8	263	136·2	303	158·2
184	94·2	224	115·3	264	136·8	304	158·7
185	94·7	225	115·9	265	137·3	305	159·3

Mgr. Kupfer	Mgr. Dextrose	Mgr. Kupfer	Mgr. Dextrose	Mgr. Kupfer	Mgr. Dextrose	Mgr. Kupfer	Mgr. Dextrose
306	159·8	346	182·1	386	204·8	426	228·0
307	160·4	347	182·6	387	205·4	427	228·6
308	160·9	348	183·2	388	206·0	428	229·2
309	161·5	349	183·7	389	206·5	429	229·8
310	162·0	350	184·3	390	207·1	430	230·4
311	162·6	351	184·9	391	207·7	43 1	231·0
312	163·1	352	185·4	392	208·3	432	231·6
313	163·7	353	186·0	393	208·8	433	232·2
314	164·2	354	186·6	394	209·4	434	232·8
315	164·8	355	187·2	395	210·0	435	233·4
316	165·3	356	187·7	396	210·6	436	233·9
317	165·9	357	188·3	397	211·2	437	234·5
318	166·4	358	188·9	398	211·7	438	235·1
319	167·0	359	189·4	399	212·3	439	235·7
320	167·5	360	190·0	400	212·9	440	236·3
321	168·1	361	190·6	401	213·5	441	236·9
322	168·6	362	191·1	402	214·1	442	237·5
323	169·2	363	191·7	403	214·6	443	238·1
324	169·7	364	192·3	404	215·2	444	238·7
325	170·3	365	192·9	405	215·8	445	239·3
326	170 9	366	193·4	406	216·4	446	239·8
327	171·4	367	194·0	407	217·0	447	240·4
328	172·0	368	194·6	408	217·5	448	241·0
329	172·5	369	195·1	409	218·1	449	241·6
330	173·1	370	195·7	410	218·7	450	242·2
331	173·1	371	196·3	411	219·3	451	242·8
332	173·7	372	196·8	412	219·9	452	243·4
333	174·2	373	197·4	413	220·4	453	244·0
334	174·8	374	198·0	414	221·0	454	244·6
335	175·3	375	198·6	415	221·6	455	245·2
336	175·9	376	199·1	416	222·2	456	245·7
337	176·5	377	199·7	417	222·8	457	246·3
338	177·0	378	200·3	418	223·3	458	246·9
339	178·1	379	200·8	419	223·9	459	247·5
340	178·7	380	201·4	420	224·5	460	248·1
341	179·3	381	202·0	421	225·1	461	248·7
342	179·8	382	202·5	422	225·7	462	249·3
343	180·4	383	203·1	423	226·3	463	249·9
344	180·9	384	203·7	424	226·9		
345	181·5	385	204·3	425	227·5		

HEGB DRAFT

Tabelle VIII.

Tabelle zur Bestimmung der Maltose nach E. Wein.

Mgr. Kupfer	Mgr. Maltose	Mgr. Kupfer	Mgr. Maltose	Mgr. Kupfer	Mgr. Maltose	Mgr. Kupfer	Mgr. Maltose
30	25·3	64	54·8	98	84·8	132	115·2
31	26·1	65	55·7	99	85·7	133	116·1
32	27·0	66	56·6	100	86·6	134	117·0
33	27·9	67	57·4	101	87·5	135	117·9
34	28·7	68	58·3	102	88·4	136	118·8
35	29·6	69	59·2	103	89·2	137	119·7
36	30·5	70	60·1	104	90·1	138	120 6
37	31·3	71	61·0	105	91·0	139	121·5
38	32·2	72	61·8	106	91·9	140	122·4
39	33·1	73	62·7	107	92·8	141	123·3
40	33·9	74	63·6	108	93·7	142	124·2
41	34·8	75	64·5	109	94·6	143	125·1
42	35·7	76	65·4	110	95·5	144	126·0
43	36·5	77	66·2	111	96·4	145	126·9
44	37·4	78	67·1	112	97·3	146	127·8
45	38·3	79	68·0	113	98·1	147	128·7
46	39·1	80	68·9	114	99·0	148	129·6
47	40·0	81	69·7	115	99·9	149	130·5
48	40·9	82	70·6	116	100·8	150	131·4
49	41·8	83	71·5	117	101·7	151	132·3
50	42·6	84	72·4	118	102·6	152	133·2
51	43·5	85	73·2	119	103·5	153	134·1
52	44·4	86	74·1	120	104·4	154	135·0
53	45·2	87	75·0	121	105·3	155	135·9
54	46·1	88	75·9	122	106 2	156	136·8
55	47·0	89	76·8	123	107 1	157	137·7
56	47·8	90	77·7	124	108·0	158	138·6
57	48·7	91	78·6	125	108·9	159	139 5
58	49·6	92	79·5	126	109·8	160	140·4
59	50·4	93	80·3	127	110·7	161	141·3
60	51·3	94	81·2	128	111·6	162	142·2
61	52·2	95	82·1	129	112·5	163	143·1
62	53·1	96	83·0	130	113·4	164	144·0
63	53·9	97	83·9	131	114·3	165	144·9

HTCB HAF

Mgr. Kupfer	Mgr. Maltose	Mgr. Kupfer	Mgr. Maltose	Mgr. Kupfer	Mgr. Maltose	Mgr. Kupfer	Mgr. Maltose
166	145·8	200	176·1	234	206·5	268	237·0
167	146·7	201	177·0	235	207·4	269	237·9
168	147·6	202	177·9	236	208 3	270	238·8
169	148·5	203	178·7	237	209·1	271	239·7
170	149·4	204	179·6	238	210·0	272	240·6
171	150·3	205	180·5	239	210·9	273	241·5
172	151·2	206	181·4	240	211·8	274	242·4
173	152·0	207	182·3	241	212·7	275	243·3
174	152·9	208	183·2	242	213·6	276	244·2
175	153·8	209	184·1	243	214·5	277	245·1
176	154·7	210	185·0	244	215·4	278	246·0
177	155·6	211	185·9	245	216·3	279	246·9
178	156·5	212	186·8	246	217·2	280	247·8
179	157·4	213	187·7	247	218·1	281	248·7
180	158·3	214	188·6	248	219·0	282	249·6
181	159·2	215	189·5	249	219·9	283	250·4
182	160·1	216	190·4	250	220 8	284	251·3
183	160·9	217	191·2	251	221·7	285	252·2
184	161·8	218	192·1	252	222·6	286	253·1
185	162·7	219	193·0	253	223·5	287	254·0
186	163·6	220	193·9	254	224·4	288	254·9
187	164·5	221	194·8	255	225·3	289	255·8
188	165·4	222	195·7	256	226·2	290	256·6
189	166·3	223	196·6	257	227·1	291	257·5
190	167·2	224	197·5	258	228·0	292	258·4
191	168·1	225	198·4	259	228·9	293	259·3
192	169·0	226	199·3	260	229·8	294	260·2
193	169·8	227	200·2	261	230 7	295	261·1
194	170·7	228	201·1	262	231·6	296	262·0
195	171·6	229	202·0	263	232·5	297	262·8
196	172·5	230	202·9	264	233·4	298	263·7
197	173·4	231	203·8	265	234·3	299	264·6
198	174·3	232	204·7	266	235 2	300	265·5
199	175·2	233	205·6	267	236·1		

HICHB HAH

Tabelle IX.

Tabelle zur Bestimmung des Invertzuckers in Rohzuckern nach A. Herzfeld.

Mgr. Kupfer	Invertzucker Procent	Mgr. Kupfer	Invertzucker Procent	Mgr. Kupfer	Invertzucker Procent	Mgr. Kupfer	Invertzucker Procent
50	0·050	82	0·197	114	0·371	146	0·538
51	0·054	83	0·202	115	0·376	147	0·544
52	0·058	84	0·208	116	0·381	148	0·550
53	0·062	85	0·213	117	0·386	149	0·556
54	0·066	86	0·210	118	0·392	150	0·562
55	0·070	87	0·225	119	0·397	151	0·567
56	0·074	88	0·231	120	0·402	152	0·574
57	0·078	89	0·236	121	0·407	153	0·580
58	0·082	90	0·242	122	0 412	154	0·586
59	0·086	91	0·248	123	0·417	155	0·592
60	0·090	92	0·254	124	0·423	156	0·598
61	0·094	93	0·260	125	0·428	157	0·604
62	0·098	94	0·265	126	0·433	158	0·609
63	0·103	95	0·271	127	0·438	159	0·615
64	0·108	96	0 277	128	0·443	160	0·621
65	0·113	97	0·283	129	0'448	161	0·627
66	0·118	98	0·288	130	0·453	162	0·633
67	0·123	99	0·294	131	0·458	163	0·639
68	0·128	100	0·300	132	0·463	164	0·645
69	0·133	101	0·305	133	0·468	165	0 651
70	0·138	102	0·310	134	0·473	166	0·657
71	0·143	103	0·315	135	0·478	167	0·663
72	0·148	104	0·320	136	0·483	168	0·669
73	0·152	105	0·325	137	0·488	169	0·675
74	0·157	106	0·330	138	0·493	170	0·680
75	0·162	107	0 335	139	0·498	171	0·686
76	0·167	108	0·340	140	0·503	172	0·692
77	0·172	109	0·346	141	0·509	173	0·698
78	0·177	110	0·351	142	0·515	174	0·704
79	0·182	111	0·356	143	0·521	175	0·709
80	0·187	112	0·361	144	0·527	176	0·715
81	0·192	113	0·366	145	0·533	177	0·720

HIGP HAAF

Mgr. Kupfer	Invert-zucker Procent	Mgr. Kupfer	Invert-zucker Procent	Mgr. Kupfer	Invert-zucker Procent	Mgr. Kupfer	Invert-zucker Procent
178	0·726	213	0·918	248	1·116	282	1·311
179	0·731	214	0·924	249	1·122	283	1·317
180	0·737	215	0·929	250	1·127	284	1·322
181	0·742	216	0·935	251	1·133	285	1·328
182	0·748	217	0·940	252	1·139	286	1·334
183	0·753	218	0·946	253	1·144	287	1·339
184	0·759	219	0·951	254	1·150	288	1·345
185	0·764	220	0·957	255	1·156	289	1·351
186	0·770	221	0·962	256	1·162	290	1·357
187	0·775	222	0·968	257	1·167	291	1·362
188	0·781	223	0·973	258	1·173	292	1·368
189	0·786	224	0·979	259	1·179	293	1·374
190	0·792	225	0·984	260	1·185	294	1·380
191	0·797	226	0·990	261	1·190	295	1·385
192	0·803	227	0·996	262	1·196	296	1·391
193	0·808	228	1·001	263	1·202	297	1·397
194	0·814	229	1·007	264	1·207	298	1·403
195	0·819	230	1·013	265	1·213	299	1·408
196	0·825	231	1·018	266	1·219	300	1·414
197	0·830	232	1·024	267	1·225	301	1·420
198	0·836	233	1·030	268	1·231	302	1·425
199	0·841	234	1·036	269	1·236	303	1·431
200	0·847	235	1·041	270	1·242	304	1·437
201	0·852	236	1·047	271	1·248	305	1·443
202	0·858	237	1·053	272	1·253	306	1·448
203	0·863	238	1·058	273	1·259	307	1·454
204	0·869	239	1·064	274	1·265	308	1·460
205	0·874	240	1·070	275	1·271	309	1·466
206	0·880	241	1·076	276	1·276	310	1·471
207	0·885	242	1·081	277	1·282	311	1·477
208	0·891	243	1·087	278	1·288	312	1·483
209	0·896	244	1·093	279	1·294	313	1·489
210	0·902	245	1·099	280	1·299	314	1·494
211	0·907	246	1·104	281	1·305	315	1·500
212	0·913	247	1·110				

HGB HAN

Tabelle X. Tabelle zur Bestimmung des Invertzuckers nach E. Meißl.

(Nach den von E. Meißl ermittelten Reductionsfactoren berechnet von E. Wein.)

Mgr. Kupfer	Mgr. Invertzucker	Mgr. Kupfer	Mgr. Invertzucker	Mgr. Kupfer	Mgr. Invertzucker	Mgr. Kupfer	Mgr. Invertzucker
90	46·9	122	63·9	154	81·0	186	98·4
91	47·4	123	64·4	155	81·6	187	99·0
92	47·9	124	64·9	156	82·1	188	99·5
93	48·4	125	65·5	157	82·7	189	100·1
94	48·9	126	66 0	158	83·2	190	100·6
95	49·5	127	66·5	159	83·8	191	101·2
96	50·0	128	67·1	160	84·3	192	101·7
97	50·5	129	67·6	161	84·8	193	102·3
98	51·1	130	68·1	162	85·4	194	102·9
99	51·6	131	68·7	163	85·9	195	103·4
100	52·1	132	69·2	164	86·5	196	104·0
101	52·7	133	69·7	165	87·0	197	104·6
102	53·2	134	70·3	166	87·6	198	105·1
103	53·7	135	70·8	167	88·1	199	105·7
104	54·3	136	71·3	168	88·6	200	106·3
105	54·8	137	71·9	169	89·2	201	106·8
106	55·3	138	72·4	170	89·7	202	107·4
107	55·9	139	72·9	171	90·3	203	107·9
108	56·4	140	73·5	172	90·8	204	108·5
109	56·9	141	74·0	173	91·4	205	109·1
110	57·5	142	74·5	174	91·9	206	109·6
111	58·0	143	75·1	175	92·4	207	110·2
112	58·5	144	75·6	176	93·0	208	110·8
113	59·1	145	76·1	177	93·5	209	111·3
114	59·6	146	76·7	178	94·1	210	111·9
115	60·1	147	77·2	179	94·6	211	112·5
116	60·7	148	77·8	180	95·2	212	113·0
117	61·2	149	78·3	181	95·7	213	113·6
118	61·7	150	78·9	182	96·2	214	114·2
119	62·3	151	79·4	183	96·8	215	114·7
120	62·8	152	80·0	184	97·3	216	115·3
121	63·3	153	80·5	185	97·8	217	115·8

HTCD HAF

Mgr. Kupfer	Mgr. Invert-zucker	Mgr. Kupfer	Mgr. Invert-zucker	Mgr. Kupfer	Mgr. Invert-zucker	Mgr. Kupfer	Mgr. Invert-zucker
218	116·4	256	138·1	294	160·2	332	182·8
219	117·0	257	138·6	295	160·8	333	183·5
220	117·5	258	139·2	296	161·4	334	184·1
221	118·1	259	139·8	297	162·0	335	184·7
222	118·7	260	140·4	298	162·6	336	185·4
223	119·2	261	140·9	299	163·2	337	186·0
224	119·8	262	141·5	300	163·8	338	186·6
225	120·4	263	142·1	301	164·4	339	187·2
226	120·9	264	142·7	302	165·0	340	187·8
227	121·5	265	143·2	303	165·6	341	188·4
228	122·1	266	143·8	304	166·2	342	189·0
229	122·6	267	144·4	305	166·8	343	189·6
230	123·2	268	144·9	306	167·3	344	190·2
231	123·8	269	145·5	307	167·9	345	190·8
232	124·3	270	146·1	308	168·5	346	191·4
233	124·8	271	146·7	309	169·7	347	192·0
234	125·5	272	147·2	310	169·7	348	192·6
235	126·0	273	147·8	311	170·3	349	193·2
236	126·6	274	148·4	312	170·9	350	193·8
237	127·2	275	149·0	313	171·5	351	194·4
238	127 8	276	149·5	314	172·1	352	195·0
239	128·3	277	150·1	315	172·7	353	195·6
240	128·9	278	150·7	316	173·3	354	196·2
241	129·5	279	151·3	317	173·9	355	196·8
242	130·0	280	151·9	318	174·5	356	197·4
243	130·6	281	152·5	319	175·1	357	198·0
244	131·2	282	153·1	320	175·6	358	198·6
245	131·8	283	153·7	321	176·2	359	199·2
246	132·3	284	154·3	322	176·8	360	199·8
247	132·9	285	154·9	323	177·4	361	200·4
248	133·5	286	155·5	324	178·0	362	201·1
249	134·1	287	156·1	325	178·6	363	201·7
250	134·6	288	156·7	326	179·2	364	202·3
251	135·2	289	157·2	327	179·8	365	203·0
252	135·8	290	157·8	328	180·4	366	203·6
253	136·3	291	158·4	329	181·0	367	204·2
254	136·9	292	159·0	330	181·6	368	204·8
255	137·5	293	159·6	331	182·2	369	205·5

HIGH TATRA

Mgr. Kupfer	Mgr. Invertzucker	Mgr. Kupfer	Mgr. Invertzucker	Mgr. Kupfer	Mgr. Invertzucker	Mgr. Kupfer	Mgr. Invertzucker
370	206·1	386	216·1	402	226·4	417	237·1
371	206·7	387	216·8	403	227·1	418	237·8
372	207·3	388	217·4	404	227·8	419	238·5
373	208·0	389	218·0	405	228·6	420	239·2
374	208·6	390	218·7	406	229·3	421	239·9
375	209·2	391	219·3	407	230·0	422	240·6
376	209·9	392	219·9	408	230·7	423	241·3
377	210·5	393	220·5	409	231·4	424	242·0
378	211·1	394	221·2	410	232·1	425	242·7
379	211·7	395	221·8	411	232·8	426	243·4
380	212·4	396	222·4	412	233·5	427	244·1
381	213·0	397	223·1	413	234·3	428	244·9
382	213·6	398	223·7	414	235·0	429	245·6
383	214·3	399	224·3	415	335·7	430	246·3
384	214·9	400	224·9	416	236·4		
385	215·5	401	225·7				

Tabelle XI.

Vergleich zwischen den Thermometergraden nach Celsius, Réaumur und Fahrenheit.

Celsius	Réaumur	Fahrenheit	Celsius	Réaumur	Fahrenheit
— 18·75	— 15		6·25	5	20·75
17·50	14	0·50	5·00	4	23·00
16·25	13	2·75	3·75	3	25·25
15·00	12	5·00	2·50	2	27·50
13·75	11	7·25	1·25	1	29·75
12·50	10	9·50	0·00	0	32·00
11·25	9	11·75	+ 1·25	+ 1	34·25
10·00	8	14·00	2·50	2	36·50
8·75	7	16·25	3·75	3	38·75
7·50	6	18·50	5·00	4	41·00

Celsius	Réaumur	Fahrenheit	Celsius	Réaumur	Fahrenheit
6·25	5	43·25	53·75	43	128·75
7·50	6	45·50	55·00	44	131·00
8·75	7	47·75	56·25	45	133·25
10·00	8	50·00	57·50	46	135·50
11·25	9	52·25	58·75	47	137·75
12·50	10	54·50	60·00	48	140·00
13·75	11	56·75	61·25	49	142·25
15·00	12	59·00	62·50	50	144·50
16·25	13	61·25	63·75	51	146·75
17·50	14	63·50	65·00	52	149·00
18·75	15	65·75	66·25	53	151·25
20·00	16	68·00	67·50	54	153·50
21·25	17	70·25	68·75	55	155·75
22·50	18	72·50	70·00	56	158·00
23·75	19	74·75	71·25	57	160·25
25·00	20	77·00	72·50	58	162·50
26·25	21	79·25	73·75	59	164·75
27·50	22	81·50	75·00	60	167·00
28·65	23	83·75	76·25	61	169·25
30·00	24	86·00	77·50	62	171·50
31·26	25	88 25	78·65	63	173·75
32·50	26	90·50	80·00	64	176·00
33·75	27	92·75	81·24	65	178·25
35·00	28	95·00	82·50	66	180·50
36·25	29	97·25	83·75	67	182·75
37·50	30	99·50	85·00	68	185·00
38·75	31	101 75	86·25	69	187·25
40·00	32	104·00	87·50	70	189·50
41·25	33	106·25	88·75	71	191·75
42·50	34	108·50	90·00	72	194·00
43·75	35	110·75	91·25	73	196·25
45·00	36	113·00	92·50	74	198·50
46·25	37	115·25	93·75	75	200·75
47·50	38	117·50	95·00	76	203·00
48·75	39	119·75	96·25	77	205·25
50·00	40	122·00	97·50	78	207·50
51·25	41	124·25	98·75	79	209·75
52·50	42	126·50	100·00	80	212·00

HUB HAAR

Sach-Register.

A.

Abſüßwaſſer 115.
Ahornſirup 215.
American gum 229.
Amyloid 23.
Analyſator 369.
Anilinblau 197.
Anilinviolett 197.
Arabinoſe 14.
Asbeſtfilter 347.
Aſſimilation 30.
Atom 3.
Ausdämpfen 115.
Ausſüßen 115.

B.

Baryt, oxalſaurer 105.
Beggiatoa alba 150.
Beutelfilter 107.
Biercouleur 291.
Bioſen 11.
Blankkochen 166.
Bläuen 197.
British gum 229.
Brüdenwaſſer 132.
Brüdenwaſſerfänger 133.

C.

Canaltrocknungsanlage 247.
Carameliſirung 288.
Celluloſe 22, 58.
Centrifuge 190.
Chips 183.
Chlor, Erzeugung 54.
Climaxzucker 182.
Condenſator 135.
Confectioners glucose 212.
Congofarbſtoff 104.
Converter 89.
Couleur, Brennen 289.
Couleurkeſſel 286.

D.

Dampfdecke 195.
Dampfnebeldecke 195.
Darrmalz 270.
Deckverfahren 194.
Dextran 22.
Dextrin 20, 21, 47.
Dextrinfabrik, Anlage 256.
Dextringummi 229.
Dextrinirung 48.
Dextrinkühlapparat 237.
Dextrin, Beſtimmung im Stärkezucker 356.
Dextrin-Fabrikation 229.
— raffinirtes 251.
— Unterſuchung 361.
Dextroſe 12.
— Beſtimmung 346.
Di-Arabinoſe 14.

Diastase 16, 271.
— Wirkung 272.
Disaccharide 14.
Drehungsvermögen 13.
Dünnsaft 84.

E.

Eisenphosphattrübungen 214.
Erythrit 12.
Erythrose 12.
Exsiccator 339.

F.

Farbstoffe zur Neutralisation 103.
Fehling'sche Lösung 18, 345.
Fermente, chemische 42.
— ungeformte 42.
Filter, mechanische 109.
Filterpresse 112.
Filtertücher 114.
— Reinigung 117.
Filtration 106.
Filzmalz 270.
Flußsäure 81.
Formaldehyd 30.
Formalin 30.
Formeln 7.
Froschlaichpilz 22.
Fruchtzucker 12.
Fruktose 12.

G.

Gährprobe 357.
Gallisin 22.
Galaktose 12.
Gentianose 18.
Gips 99.
Gleichgewichtsregulator 193.
Glycerose 12.
Glykolaldehyd 11.
Glykose 12.
Gomme d'Alsac 229.
Gommeline 229.
Granulose 58.
Grünmalz 270.
Gummi arabicum 22.
Gummiharze 22.

H.

Halbschattenapparat 370
Heptosen 14.
Hexosen 12.
Hochdruckverfahren 88.
Holzzucker 12.
Honigsirup 215.
Honigthau 215.
Huminkörper 289.
Hydrolyse 15.

J.

Inversion 13.
— Durchführung 305.
Inversionsgeschwindigkeit 310.
Invertin 16, 294.
Invertzucker 13.
— Bestimmung nach Herzfeld 390.
— — — Meißl 392.
Invertzuckersirup 292.
— Untersuchung 364.
Isomaltose 17, 68.
Jodlösung 87.
Jodreaction 44.

K.

Kalkstein 99.
— bituminöser 100.
— dolomitischer 100.
Kartoffel, Zuckerbildung 34.
Kartoffelstärke 34.
Kegelfaltenfilter 109.
Kistenzucker 168.
Knochenkohle 143.
— Entgipsen 152.
— Glühen 154.
— Wiederbelebung 150.

НСТБ НААН

Kochapparat 85.
Kochbottich, offener 86.
Kochen auf Korn 166.
Kohlenhydrate 2.
Kohlenoxyd 30.
Kohlensäure 29.
Kreide 99.
Krystallgummi 262.
Krystallzucker 297.
Kühlgefäße 208.

L.

Lackmuspapier 103.
Lävulose 12.
— Herstellung aus Melasse 322.
Laktose 16.
Leiogomme 229.
Leuconostoc mesenteroides 22.
Luftpumpe 135.

M.

Maischmaschine 188.
Maisstärke 35.
Maltose 16.
— Bestimmung 363.
— Bestimmung nach Wein 388.
— Darstellung 266.
— Darstellung nach Herzfeld 274.
— — — nach Soxhlet 275.
— Untersuchung 362.
Malz 267.
Malzextract 277, 279.
Malzzuckersirup 266.
Marmor 99.
Melecitose 18.
Methylorange 104.
Milchzucker 12, 16.
Mischapparat 245.
Mixing Glucose 210.
Molecül 3.
Monosaccharide 11.
Montejus 116.
Muffelofen 343.

N.

Neutralisation, Verfahren von Kunheim & Co. 104.
Nicol'sches Prisma 366.
Nitrostärke 63.
Nonosen 14.
Normalgewicht 371.
Nutschbatterie 188.

O.

Oktosen 14.
Oxalsäure 81.
Ozon 65.
Ozon-Rohgummi 262.
Ozonstärke 262.
— lösliche 65.
— raffinirte 65, 262.

P.

Pacqueur'sche Pfanne 121.
Pentosen 12.
Polarisation 364.
Polarisationsapparat 372.
Polarisator 368.
Polysaccharide 18.
Preßzucker 170.

R.

Raffinose 17.
Raspelzucker 168.
Reinstärke 55.
Reisstärke 36.
Reservestoffbehälter 32.
Reversionsproducte 68.
Röhrenverdampfapparat, System Uhland 124.
Röstapparat 231, 234.
Rostgummi 229, 240.
Rohrzucker 15.
— Untersuchung 364.
Rübensaft 327.
Rumcouleur 290.

S.

Saccharose 15.
— Bestimmung 364.

HOBTHAH

Saftfänger 134.
Saftheber 116.
Salzsäure 80.
— Gehalt 382.
Sandzucker 297.
Satz 160.
Säure 77.
— Abstumpfen 98.
Schlammkuchen 115.
Schlammpumpe 116.
Schleudersirup 197.
Schwärze 160.
Schwefelige Säure 80.
— Gehalt 363.
Schwefelsäure 78.
— Gehalt 381.
Schwefelwasserstoff 100.
Sirup, Kühlen 207.
Speisesirupe, klarbleibende 296.
Spiritusconleur 290.
Spodium 143.
Spodiumfilter 147.
Spodium-Glühofen 154.
Stachyose 18.
Stärke, Abbau 44.
— Aschenbestimmung 342.
— Eigenschaften 29.
— Entstehung 29.
— Gehalt an Asche 37.
Stärkekörner, Formen 35.
Stärke, lösliche 21.
— — Darstellung 259.
— Löslichkeit 40.
— Moleculargröße 19.
— Reinigung 49.
— transitorische 33.
— Umwandlung durch Wärme 46.
— Untersuchung 337.
— Verkleisterung 40.
— Wasserbestimmung 340.
— — nach Scheibler 340.
— — — Saare 341.
— Zusammensetzung 38.
Stärkezucker, theoretische Ausbeute 84.
— Untersuchung 354.
Stärkezuckersirup 200.
Stärkezuckersirup, Fehler 214
— Trockensubstanz 354.
Steinfänger 117.

T.

Tafelsirup 215.
Taschenfilter 110.
Tetrosen 12.
Traganth 22.
Traubenzucker 12.
Traubenzuckeranhydrid 178.
Traubenzucker, Bestimmung nach Allihn 385.
— geschabter 178.
Triosen 12.
Trisaccharide 17.
Trockenschrank 338.

U.

Uebersteiger 131.
Uhland's Röhrenverdampfapparat 124.
Ultramarin 197.

V.

Vacuumapparat 162.
Verdampfen 119.
Verdampfapparat, liegender 138.
— stehender 128.
— System Robert 128.
Verzuckerungsvorgang, Verlauf 67.

W.

Weizenstärke 37.

X.

Xylose 12.

Y.

Yarian-Verdampfapparat 206.

Z.

Zerstäubungsapparat 246.
Zuckercouleur 283.
Zymase 42.

ЕЛСТВ НАН

Durch alle Buchhandlungen zu beziehen:

Die moderne Chemie.

Eine Schilderung der chemischen Großindustrie.

Von

Dr. Wilhelm Bersch.

Mit 34 Vollbildern und 696 Text-Abbildungen.

Complet ausgegeben in 30 Lieferungen zu 60 Heller = 50 Pf. = 70 Cts.

Beliebig nach und nach zu beziehen.

Auch in 3 Abtheilungen à 6 Kronen = 5 M. = 7 Fr. geh.

Eleg. geb. in Originalb. 21 K. = 17 M. 50 Pf. = 23 Fr. 40 Cts.

Das reich illustrirte Werk »Die moderne Chemie« vermittelt den Gebildeten aller Stände mühelos und in anziehender Form die Kenntniß der zahlreichen interessanten Gebiete der angewandten Chemie. Es soll einen Einblick verschaffen in die Thätigkeit des Chemikers, es soll mit den chemischen Industrien vertraut machen, und wird gleichzeitig ein Nachschlagebuch bilden, das dauernd seinen Werth behält und auch in späteren Jahren über zahlreiche Fragen chemisch-technischer und gewerblicher Natur erschöpfende Auskunft ertheilt.

A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.