

Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 10. November 1906.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ Nr. 90.)

Nr. 43. Jahrgang XXX.

Chef-Redakteur: Dr. v. Vietinghoff-Scheel in Cöthen.

Abdruck dieser Original-Exzerpte ist nur mit Angabe der Quelle „Chemiker-Zeitung, Repertorium“ gestattet (Gesetz vom 19. Juni 1901).

1. Laboratorium. Allgemeine Analyse.

Neue Erscheinungen bei niederen Temperaturen. I.

J. Dewar.

Die Möglichkeit der Okklusion von Gasen durch poröse Körper ist eine seit langem bekannte Erscheinung; schon viele Forscher haben seit Boyle (1674) über diesen Gegenstand Untersuchungen mit immer neuen Ergebnissen angestellt, über die Vortragender einen Überblick gibt unter besonderer Berücksichtigung der Absorptionsfähigkeit der Holzkohle. An die Versuche Saussures anknüpfend, zeigt er die Wärmeentwicklung und Gasabsorption bei niederen Temperaturen. Ein kleiner Glasbehälter *C* mit $\frac{1}{2}$ –1 g Holzkohle, der mit einem langen Halse *C* versehen ist, taucht in flüssigen Sauerstoff, flüssige Luft oder dergl. in dem Kalorimeter *AB*, wobei ein Teil des Halses noch über den Stopfen *A* hinausragt. Das Kalorimeter ist in dem 2–3 l flüssige Luft enthaltendem Vakuumgefäß *H* angebracht und wird oben mittels zwischengestopfter Wolle festgehalten. Um das eintretende Gas zu trocknen und zu kühlen, wird in den Hals bei *D*, vor Beginn des Versuches etwas flüssige Luft hineingebracht. Die Holzkohle in *C* wird zuerst zur Rotglut erhitzt, gleichzeitig luftleer gemacht, der Hahn *E* geschlossen und dann in das Kalorimeter *B* hineingesetzt. Nach Verbinden von *E* mit dem das Gas enthaltenden, graduierten Gefäß *F* durch einen Gummischlauch wird

Hahn *E* geöffnet, und das Gas strömt in die Holzkohle. Die hierbei entstehende Wärme verdampt einen entsprechenden Teil flüssiger Luft im Kalorimeter *B*, der nach *G* übergeht und dort gemessen werden kann.

Ein zweiter Versuch zeigte die Erzeugung hoher Vakua und spektroskopische Untersuchungen, Trennung von Gasen wie Helium, Neon und Wasserstoff von Luft und anderen Gasgemischen. Eine gewöhnliche spektroskopische Funkenröhre *AB* wird mit der engen Röhre *CE* verschmolzen, deren eines Ende die Erweiterung *DE* besitzt, in die einige Gramm Holzkohle gebracht werden. Ist die Kohle durch Erhitzen und Evakuierung gasfrei gemacht worden und sind die Pole durch Überspringenlassen von Funken gereinigt, so werden reine, trockene Gase, wie Sauerstoff, Stickstoff, Luft usw. unter Druck eingeleitet und die Röhre mit der Kohlenkammer geschlossen. Taucht man die Kohlenkammer in flüssige Luft, so wird das Gas schnell absorbiert und das Vakuum genügt zur Phosphoreszenz, außer beim Wasserstoff, Neon und Helium. Bei diesen mußte unter veränderten Bedingungen gearbeitet werden, wobei dann allerdings die *F*-Linie des Wasserstoffs und die gelbe des Neons beobachtet wurde; da aber die Menge des Neons in der Luft etwa $\frac{1}{50000}$ beträgt, so war der spektroskopische Nachweis nur äußerst schwach. Um das Heliumspektrum zu erzielen, mußte die Luft im Funkenraum 6–7 Mal angereichert werden: dies Experiment geschah mittels des nachstehenden Apparates. *AB* ist die Funkenröhre mit dem kleinen Kohlenhäufchen in *C*, die bei *G* nach Belieben geschlossen werden kann. *D* und *E* sind größere Behälter mit Kohle in mit flüssiger Luft gefüllten Vakuumröhren, die mit dem graduierten, Luft enthaltendem Behälter *F* in Verbindung stehen; *HIJK* sind Glashähne. Zur Feststellung der zur Erzeugung der Heliumlinien nötigen Luftmenge wurden 200 ccm Luft im Gefäß *D* verwendet, das 15 g Kohle enthält. Der Rückstand wurde in den Funkenraum geleitet. Es zeigten sich die Wasserstofflinien *C* und *F*, das Neongelb und einige orangefarbene Linien, sowie das Gelb und Grün der Heliumlinie. Ein zweites Rohr mit dem Rückstand von 1 l Luft gab alle Heliumlinien neben dem Neongelb und der Wasserstofflinie *F*; eine dritte Röhre endlich zeigte bei Verwendung von 3 l Luft das Neon- und Heliumspektrum und eine leuchtende

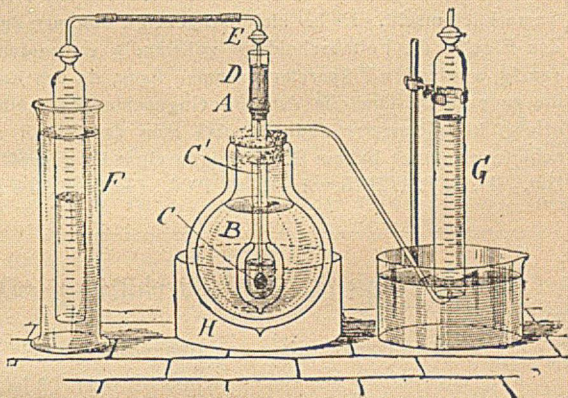


Fig. 1.

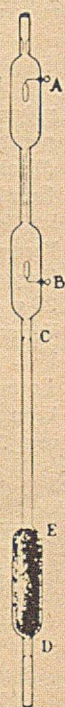


Fig. 2.

rötliche Entladung. Da bei der Temperatur der flüssigen Luft 40–50 g Kohle leicht 5–6 l Luft absorbieren können, so lassen sich schnell und bequem die nicht kondensierten Gase in großen Mengen für spektroskopische Untersuchungen anhäufen. Dazu benutzt man vorteilhaft 2 Kohlekondensatoren. Ist die Kohle

im ersten, *E*, gesättigt, so wird *K* geschlossen, während *I* und *J* kurze Zeit geöffnet werden, damit die weniger kondensierbaren Gase mit etwas Luft von *E* nach *D* gesaugt werden. *E* wird dann aus der flüssigen Luft herausgenommen, zur Austreibung der Luft schnell auf 15° C. erhitzt und dann die Operation wiederholt usw. (Chem. News. 1906, Bd. 94, S. 173.)

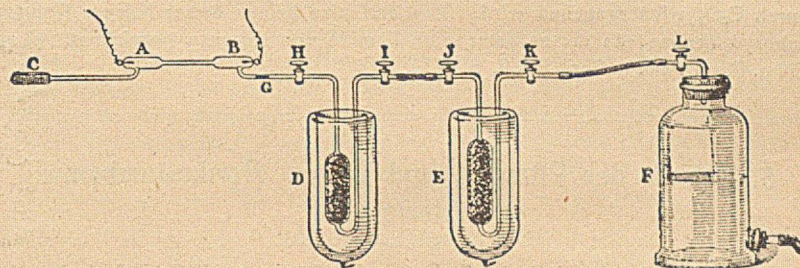


Fig. 3.

Alkalimetrie und Acidimetrie.
Bruhns.

Den Inhalt seiner Darlegungen faßt Verf. wie folgt zusammen: 1. Oxalsäure ist die beste Ursubstanz für Alkalimetrie wie für Permanganat-Oxydationen; 2. Oxalsäure kann bei Gegenwart überschüssiger Calciumsalze mit Methylorange titriert werden; 3. Boraxlösung dient häufig mit Vorteil als alkalische Flüssigkeit; man titriere mit Säure in Borax und Methylorange, mit Borax in Säure und Kongorot (und stelle ebenso die Titer fest). (Zentralbl. Zuckerind. 1906, Bd. 15, S. 41.)

Die Einzelheiten lassen sich in kurzem Auszuge nicht wiedergeben.

3. Anorganische Chemie. Mineralogie.

Untersuchungen über die direkte Synthese der Salpetersäure und der Nitate bei gewöhnlicher Temperatur aus den Elementen.

M. Berthelot.

Verf. berichtet über diesbezügliche Versuche unter Anwendung elektrischer Ausströmungen. Er bestimmt die relativen Verhältnisse der Elemente der Salpetersäure, welche in Gegenwart von Wasser oder von Alkalien in Verbindung treten, sowie die Grenzen ihrer Verbindungen. Er untersucht die Geschwindigkeit, mit der die Verbindung eintritt, in ihrer Abhängigkeit von dem Verdichtungsgrad der Stoffe, d. h. von dem Drucke des gasförmigen reagierenden Systems. Schließlich stellt er thermochemische Betrachtungen an, welche einen Vergleich seiner Methode mit den früheren anzustellen gestatten. (Ann. Chim. Phys. 1906, 8. Ser., Bd. 9, S. 145.)

Wirkung des Fluors auf die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs. Nitrilfluorid.
H. Moissan und P. Lebeau.

Fluor wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Stickoxyd und Stickoxydul, gibt aber mit dem Stickoxydul eine neue gasförmige Verbindung, das Nitrilfluorid NO_2Fl . Dieses Gas von der Dichte 2,24, dem Schmp. -139° und dem Siedep. $-63,5^\circ$, besitzt eine große chemische Aktivität. Obwohl es sich in der Kälte nicht mit Wasserstoff, Schwefel oder Kohle verbindet, reagiert es bei gewöhnlicher Temperatur auf Bor, Silicium, Phosphor, Arsen, Antimon und Jod. Es zersetzt kaltes Wasser unter Bildung von Flußsäure und Salpetersäure, es reagiert auf eine große Zahl organischer Verbindungen und wirkt in allen diesen Reaktionen zugleich durch sein Fluor und durch die Gruppierung NO_2 . (Ann. Chim. Phys. 1906, 8. Ser., Bd. 9, S. 221.)

Wirkung des Fluors auf das Chlor und das Bromtrifluorid.
P. Lebeau.

Fluor und Chlor vereinigen sich nicht unmittelbar. Flüssiges Chlor löst Fluor, doch entweicht dieses, wenn die Temperatur bis zur Erstarrung jenes erniedrigt wird; flüssiges Fluor aber löst Chlor nicht in merklicher Menge. In Gegenwart von Wasser oxydiert Fluor das Chlor, das in Überchlorsäure übergeht.

Bromdampf oder flüssiges Brom vereinigen sich unmittelbar mit dem Fluor zu Bromtrifluorid, eine Verbindung, in der das Brom dreiwertig ist und welche sich in ähnlicher Weise aktiv verhält, wie Fluor. In kaltem Wasser zersetzt sie sich mit Heftigkeit unter Bildung von Flußsäure, Überbromsäure und Sauerstoff. In Gegenwart von Wasser wandelt das Fluor das Brom in Überbromsäure und dann in Bromsäure um. (Ann. Chim. Phys. 1906, 8. Ser., Bd. 9, S. 241.) *d*

Bemerkungen über die Suboxyde des Kohlenstoffs.

M. Berthelot.

Das Kohlenoxyd besitzt die Eigenschaften eines ungesättigten Körpers, zwei Wertigkeiten des Kohlenstoffs sind gesättigt, zwei noch frei. Wie nun die Polymere des Methylen Wasserstoff verlieren können und neue weniger gesättigte Carbide bildet, so muß dies auch bei den Oxyden des Kohlenstoffs möglich sein, es müssen Suboxyde auftreten können von der Formel: C_2O , C_3O_2 , C_4O_3 usw. Solche sind in der Tat beobachtet worden, so das von *Brodie* entdeckte von der Formel C_4O_3 . Auf 300—400° in einer Stickstoffatmosphäre erhitzt, zersetzt es sich und bildet nun ein weiteres Suboxyd von der Form C_8O_3 , nämlich: $3C_4O_3 = 2(CO_2 + CO) + C_8O_3$. Verf. hat nun wahrscheinlich gemacht, daß ein drittes gasförmiges Suboxyd von der Form C_2O besteht, und *Diels* und *Wolf* haben ein viertes gefunden, welches durch C_3O_2 wiedergegeben wird. Man darf also keinen dieser Körper Kohlen-suboxyd nennen, da dieser Name eine Familie von Körpern bezeichnet. (Ann. Chim. Phys. 1906, 8. Ser., Bd. 9, S. 173.) *d*

5. Chemie der Pflanzen und Tiere. Agrikulturchemie. Bakteriologie.

Treten Stickstoffverluste im Boden ein bei Düngung mit Chilisalpeter?

J. Stoklasa.

In allen untersuchten böhmischen Rübenböden konnten denitrifizierende Bakterien nachgewiesen werden. Die mit diesen Böden versetzte Giltay-Abersonsche Nährlösung wurde aber nicht in Gärung versetzt, und es trat kein nachweisbarer Stickstoffverlust ein, wenn aus dieser Nährlösung die Zitronensäure und die Glukose fortgelassen wurden. Dies gilt für gedüngten wie für ungedüngten Boden, auch für sehr humusreichen. Die Bodenbestandteile sind also nicht imstande, die Entwicklung der Denitrifikationsbakterien zu begünstigen, es kann also auch in solchen Böden trotz der Anwesenheit solcher Bakterien kein Verlust von in Form von Salpeter zugeführtem Stickstoff eintreten; dagegen wird Reduktion zu Nitrit bewirkt. (Zentrabl. Bakteriol. 1906, [II] Bd. 17, S. 27.) *sp*

Über den Einfluß der Bakterien auf die Metamorphose der Salpetersäure im Boden.

J. Stoklasa.

Aus den Untersuchungen des Verf. ergibt sich, daß die in unseren Rübenböden enthaltenen organischen Substanzen keine vorteilhafte Kohlenstoffquelle für die Respirationsprozesse der Denitrifikationsmikroben sind, und infolgedessen wird die Salpetersäure in diesen Böden nicht in solcher Intensität zu elementarem Stickstoff reduziert, um dies analytisch nachweisen zu können. Bei starkem Luftzutritt, wie ein solcher bei ordentlicher mechanischer Bearbeitung des Bodens stattfindet oder bei Böden mit genügender Luftkapazität, können Verluste an elementarem Stickstoff durch Denitrifikationsprozesse nicht entstehen, wohl aber aus den Nitraten sich immer Nitrite bilden. Die Reduktion der Salpetersäure zu salpetriger Säure bewirkt der Wasserstoff im statu nascendi, welcher zugleich mit dem Kohlendioxyd durch enzymatische Spaltung der Kohlenhydrate der organischen Säuren entstanden ist. Als erste Zersetzungsprodukte der Kohlenhydrate müssen wir Milchsäure, Alkohol und Kohlendioxyd ansehen. Es ist dem Verf. tatsächlich gelungen, aus der Bakterienmasse ein glykolytisches Enzym zu isolieren, welches Glykose, Fruktose und Galaktose zuerst in Milchsäure und diese in Alkohol und Kohlendioxyd zerlegt. (Ztschr. f. d. landw. Versuchsw. in Österr. 1906, Bd. 9, S. 844.) *w*

Über Futterrübenbau.

Briem.

Briem verweist auf die für viele Gegenden und Verhältnisse große ökonomische Wichtigkeit des Anbaues von Futterrüben, denn die Zucht hat hier derartige Fortschritte bewirkt, daß man statt 2—6 bereits 6—14 Proz. Zucker (bei gleichem Mengenertrag von etwa 1100 dz von 1 ha) in der Rübe erreicht hat, die bei so hohem Gehalt an Zucker und Trockensubstanz auch viel haltbarer geworden ist und bis in den Juni hinein mit Erfolg aufbewahrt und verfüttert werden kann. (Blätt. f. Rübenbau 1906, Bd. 13, S. 289.) *l*

Wesen und Bekämpfung von Rübenkrankheiten.

Kühle.

Verf. bespricht neben anderen Krankheiten hauptsächlich den sog. Wurzelbrand, erörtert dessen verschiedene Ursachen und empfiehlt sein Verfahren, den Samen durch Schalen und Desinfizieren von anhaftenden Infektions-Erregern zu befreien. (D. Zuckerind. 1906, Bd. 31, S. 1606.)

Wie bekannt, gehen die Meinungen über Ursache und Bekämpfung des sogen. Wurzelbrandes, sowie über Wert und Erfolge des Kühleschen Verfahrens noch weit auseinander. *l*

Mittel zur Vernichtung von Pflanzenschädlingen.

Die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf chemisch gebundenen Schwefel enthaltende Mineralöle gewonnenen Sulfosäuren und Sulfone (sog. Ichthyolsulfosäuren) können auch als Mittel gegen Pflanzenschädlinge verwendet werden, und

zwar besonders dann, wenn sie oder ihre Salze in gewissen Verhältnissen mit Natron- oder Kaliumseife gemischt werden, wie 0,5 T. Ichthyol mit 1 T. Seife, oder 1 T. Ichthyol mit 1 T. Seife, oder 1,5 T. Ichthyol mit 1 T. Seife. Man erhält teigartige Präparate, welche, mit Wasser verdünnt, auch die zartesten Pflanzen nicht angreifen, aber alle pflanzenschädlichen Insekten, Keime usw. vertilgen. (D. R. P. 176541 vom 15. August 1905. *Société Anonyme de la Thyolène*, Vernier bei Genf.) *i*

Die Faser des Zuckerrohres.

Pellet.

Verf. bestätigt die jüngst von *Prinsen-Geerligs* veröffentlichten Ergebnisse und teilt auch dessen Ansichten betreffs Verwertung und Leistung dieses Materiales bei der Kesselfeuerung. (Bull. Ass. Chim. 1906, Bd. 24, S. 277.) *l*

6. Nahrungs- und Genussmittel. Gerichtliche Chemie. Futtermittel.

Herstellung von streichfähigen Früchte-Zuckerpräparaten.

Nach dem Hauptpatent Nr. 169650¹⁾ werden frische Früchte in zerkleinertem Zustande mit konzentrierten kristallisationsfähigen oder kristallisierten Invertzuckerlösungen ohne Einkochen vermischt. Es hat sich nun gezeigt, daß an Stelle der Invertzuckerlösungen bei diesem Verfahren auch eine Mischung von fertig auskristallisiertem Invertzucker mit Kapillärsirup verwendet werden kann. Der Zusatz von Kapillärsirup kann 10—50 Proz. betragen. (D. R. P. 177076 vom 8. Dezember 1904. Zus. zu Pat. 169650. *Dr. J. Ephraim*, Berlin.) *i*

Herstellung eihaltiger, nicht ranzig werdender Präparate.

Vermischt man Eigelb mit Flüssigkeiten, z. B. wässriger Zuckerlösung, Magermilch u. dergl., so tritt ein Teil des Eieröls aus der Emulsionsform heraus und scheidet sich ab, was sich besonders bei der Herstellung des Eierkognaks bemerklich macht. Es hat sich nun gezeigt, daß man durch eine Homogenisierung des Eigelbs die Fettabcheidung vollständig vermeiden und zu haltbaren, nicht ranzig werdenden Präparaten kommen kann, da das homogenisierte Eieröl durch die anderen Bestandteile dauernd eingeschlossen bleibt. Die Homogenisierung erfolgt beispielsweise dadurch, daß man das Eieröl zwischen aufeinander geschliffenen, unter hohem Druck gegen einander gepreßten Flächen hindurchgehen läßt. (D. R. P. 177075 vom 1. Juli 1904. *Universal Milk Powder Co. Ltd.*, London.) *i*

8. Hygiene. Unfallverhütung. Desinfektion.

Wiederatembarmachen von Atmungsluft mittels Alkalisuperoxyden.

Die Vorrichtung des Hauptpatentes Nr. 168717²⁾ ist dahin ausgestaltet worden, daß das zur Beseitigung der Kohlensäure und des Wasserdampfes aus der ausgeatmeten Luft und zur Anreicherung der letzteren mit Sauerstoff dienende Superoxyd in einer Patrone enthalten ist, die nach Erschöpfung ihres Inhaltes leicht entfernt und durch eine frische ersetzt werden kann, während die übrigen Teile der Vorrichtung unverändert bleiben. (D. R. P. 176506 vom 23. April 1905; Zus. z. Pat. 168717. *Dr. M. Ramberger*, *Dr. Fr. Böck* und *Fr. Wanz*, Wien.) *i*

Erzeugung von gasförmigem Formaldehyd.

Das Verfahren besteht in der Einwirkung von Wasser auf Gemische von polymerisiertem Formaldehyd (Paraformaldehyd, Trioxymethylen) mit solchen Metallperoxyden, welche alkalische Reaktion besitzen. Für den Gebrauch können solche Mischungen in Pastillenform gebracht werden. Um eine gemäßigte, gleichmäßige Entwicklung von Formaldehyddämpfen zu erzielen, wird der Mischung ein indifferentes Mittel z. B. Soda zugesetzt. Die besten Resultate erzielt man bei Verwendung nicht allzu wirksamer Peroxyde, z. B. mit einer Mischung aus $2\frac{1}{2}$ T. Barymsuperoxyd auf 1 T. Paraformaldehyd. Gibt man 15—20 ccm Wasser zu 25 g dieser Mischung, so findet unter Wärmeentwicklung und heftigem Aufkochen Formaldehydentwicklung neben Wasserdampf statt. Eine Mischung aus 3 T. SrO_2 , 1 T. Paraformaldehyd und 20 T. Wasser zeigt weniger heftige, regelmäßige Formaldehydentwicklung bei gemäßigter Wärmebildung. Statt Paraformaldehyd kann mit gleichem Erfolge Trioxymethylen verwendet werden. (Franz. Pat. 366605 vom 26. Mai 1906. *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.*) *ö*

Das Verfahren (Autanverfahren³⁾) findet bekanntlich berechtigte praktische Anwendung.

10. Feuerungen. Brennstoffe. Dampfkessel. Öfen.

Brennwert der Kohlen.

Pellet.

Verf. bespricht in sehr ausführlicher Weise die einschlägigen Erfahrungen und Verhältnisse, ohne wesentlich Neues vorzubringen. (Bull. Ass. Chim. 1906, Bd. 24, S. 285.) *l*

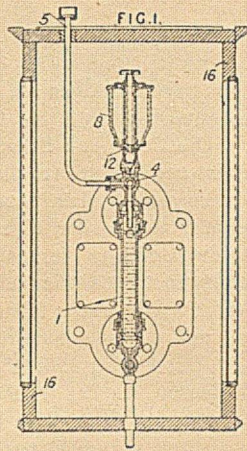
¹⁾ Chem.-Ztg. 1906, S. 384.

²⁾ Chem.-Ztg. 1906, S. 254.

³⁾ Chem.-Ztg. 1906, S. 987.

Vorrichtung, um die Menge des im Kessel vorhandenen Kesselsteinverhütungsmittels festzustellen.

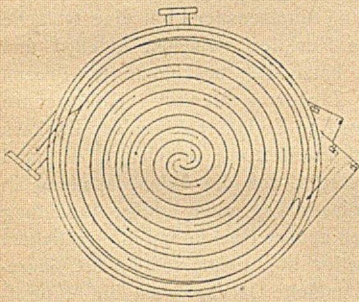
Mit Hilfe dieser Vorrichtung ist man imstande zu erkennen, ob in einem im Betriebe befindlichen Kessel genügende Mengen von Kesselsteinverhütungsmittel vorhanden sind. Die Glasröhre 1 wird mit dem Wasserstande des Kessels in Verbindung gesetzt mittels der Leitung 5 und des Dreiwegehahns 4. Ein chemisches Reagenz oder ein Indikator befindet sich im Behälter 8, der mit Tropfvorrichtung und einem Hahn 12 versehen ist. Die Intensität der Färbung, die beim Zulassen des Reagenses zum Kesselwasser auftritt, gibt dann an, wieviel Kesselsteinverhütungsmittel dem Speisewasser zugesetzt werden muß. Der Apparat wird vorteilhaft mit einem Gehäuse umgeben. (Engl. Pat. 14054 vom 7. Juli 1905. A. Schmitz, Aachen.)



13. Anorganisch-chemische Industrie. Düngemittel.

Apparat zur Konzentration von Schwefelsäure, Salpetersäure und dergl.

Der Apparat besteht aus einem Gefäß, auf dessen Boden zwei ineinander geschobene Schneckenwindungen angeordnet sind, welche von der zu erhitzenden Flüssigkeit nach einander durchflossen werden. Diese Anordnung, wie sie die Abbildung zeigt, ermöglicht, daß die konzentrierte Säure direkt an der Wandung des Gefäßes durch einen einfachen Rohrstutzen abfließen kann, während bei früheren Einrichtungen die konzentrierte Säure durch ein leicht versagendes Heberrohr von der Mitte aus abfließen mußte. Außerdem wird erreicht, daß die konzentrierte, nach dem Ausflußstutzen fließende Säure an die nach der Mitte des Gefäßes strömende verdünnte Säure ihre Wärme abgibt. In der Abbildung deuten die Pfeile den Lauf der Flüssigkeit an. (D. R. P. 176369 vom 15. März 1904. R. Evers, Förde bei Grevenbrück.)

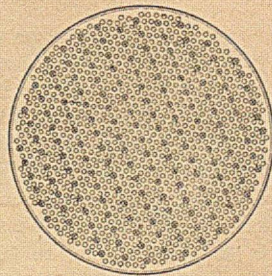


Gewinnung von Ammoniumnitrat.

Bisher wurde das Ammoniumnitrat dadurch hergestellt, daß man Ammoniak in Salpetersäure einleitete oder daß man Natriumnitrat einem dem Ammoniaksooda-prozeß nachgebildeten Verfahren unterwarf. Es hat sich nun gezeigt, daß man die Herstellung des Ammoniumnitrats dadurch wesentlich vereinfachen kann, daß man die Alkali- oder Erdalkalinitrats der Einwirkung von Gasen unterwirft, welche, wie die Destillationsgase der Kohle, Ammoniak und Kohlensäure gewissermaßen als Verunreinigung in großer Verdünnung nebeneinander enthalten. Man bringt das möglichst von Teer und Wasser gereinigte Gas in einem Wäscher mit einer möglichst gesättigten Lösung des zu verwendenden Waschlösungsmittels in innige Berührung. Besonders bei Verwendung von Alkalinitraten ist es zweckmäßig, noch ungelöstes Salz der Waschlösung zuzusetzen. Je konzentrierter die Lauge ist, um so höher wird die Ausbeute an Alkalibicarbonat und desto vollkommener die Überführung in Ammoniumnitrat. Wenn der Kohlensäuregehalt des Gases nicht ausreicht, setzt man entweder dem Gase Kohlensäure zu oder man behandelt die Nitratlösung zunächst mit dem Ammoniak und Kohlensäure enthaltenden Gase und nachträglich noch mit Kohlensäure allein. (D. R. P. 177172 vom 2. Februar 1905. W. Feld, Hönningen a. Rh.)

Heizkörper für Verdampfer.

Bei den bekannten stehenden Verdampfern, bei denen der gesamte Querschnitt mit von Heizdampf umspülten stehenden Siederohren gleicher lichter Weite ausgefüllt ist, ist die teilweise verdampfte Flüssigkeit gezwungen, durch einige mit aufsteigender Flüssigkeit gefüllte Rohre den Weg wieder in den unteren Teil des Apparates zu suchen, was Schwierigkeiten verursacht. Man hat deshalb bereits ein oder mehrere weite Zirkulationsrohre angebracht, durch welche die zu verdampfende Flüssigkeit, nachdem sie sich im oberen Teil ihres überschüssigen Dampfes entledigt hat, wieder unter die Heizkammer fällt, um von da durch die Siederohre einen neuen Kreislauf nach oben zu beginnen. Nach vorliegender Erfindung (vergl. Figur, wagerechter Schnitt), wird das weite Zirkulationsrohr aufgelöst in eine große Anzahl von Heizröhren, die nur wenig weiter sind als die Siederohre für die aufsteigende Flüssigkeit. Da der Auftrieb in den engen Rohren mit einer relativ größeren Heizfläche stärker ist, als in den weiteren, so ist damit von vornherein der Lauf der Flüssigkeit bestimmt. Die absteigende Flüssigkeit nimmt nur soviel Wärme auf, daß es bei dem nach unten zunehmenden Druck nicht zur Dampfentwicklung kommt, daß aber die Dampfentwicklung in den steigenden Rohren möglichst sofort einsetzt. Die Verteilung der verschiedenen dimensionierten Heizrohre in der Heizkammer kann so erfolgen, daß die weiteren



absteigenden Rohre entweder zu einem Bündel in der Mitte vereinigt oder als Kranz am Umfang verteilt oder, wie die Abbildung zeigt, gleichmäßig zwischen den anderen Rohren verteilt angeordnet werden, wobei die mit ⊕ bezeichneten Rohrquerschnitte die weiteren Rohre bezeichnen. (D. R. P. 175792 vom 10. Dezember 1905. Dr. K. Kubierschky, Braunschweig.)

18. Zucker. Stärke. Dextrin.

Zuckerbestimmung in der Rübe.

F. Sachs.

In diesem für die internationale Kommission bestimmten Referate erörtert Verf. in unparteiischer und zutreffender Weise die verschiedenen Methoden; als beste Methode zur raschen Ausführung zahlreicher Analysen mit hinreichender Genauigkeit erklärt er die kalte Wasserdigestion in der von ihm und Le Docte empfohlenen Ausführung, als wissenschaftlich vollkommenste die richtig gehandhabte alkoholische Extraktion. (D. Zuckerind. 1906, Bd. 31, S. 160b.)

Gewinnung der Eiweißkörper der Zuckersäfte.

Die koagulierten, im Schlammseparator gewonnenen Eiweißkörper werden entweder mit frischen Schnitzelchen vermischt und danach im Diffuseur gefällt, oder, nachdem die Schnitzelchen in den Diffuseur gebracht worden sind, demselben zugegeben. Die Schnitzelchen nehmen den Eiweißkörper auf, und wenn die ganze Masse ausgelaugt worden ist, bleibt die Eiweißmenge in dem ausgelaugten Rückstand zurück, welcher letzterer sich dann besonders gut als Viehfutter verwenden läßt. (Schwed. Pat. 21166 v. 21. Juni 1905. Aktiebolag Separator, Stockholm.)

Die Überhitzung der Säfte.

Fulard.

Verf. bespricht diesen Gegenstand mit besonderer Beziehung auf die von ihm lebhaft empfohlene Einhaltung von 118—120° im Paulyschen Saftvorkocher, für den er, im Gegensatz zu Horsin-Deons abfälligem Urteil, sehr eingenommen ist. (Bull. Ass. Chim. 1906, Bd. 24, S. 165.)

Rübenzucker auf den Azoren.

Die jüngst errichtete Fabrik arbeitete 6 Wochen und erzeugte das behördlich gestattete Quantum von 1000 dz, das bis zum 7. Jahre bis 10000 dz anwachsen darf. Die Rüben hatten 15,5 Proz. Zuckergehalt. (D. Zuckerind. 1906, Bd. 31, S. 162b.)

Die anorganischen Bestandteile des Zuckerrohrsafte, im Zusammenhange mit der Saftreinheit.

Prinsen-Geerligs.

An der Hand eines gewaltigen analytischen Materiales, pflanzenphysiologischen und fabrikatorischen Versuchen entstammend, sowie unter eingehender Berücksichtigung der Literatur, weist Verf. nach, daß im Großen und Ganzen ein hoher Gehalt der Säfte an Asche und speziell an Kalium mit niedrigen Reinheiten korrespondiert, ohne daß dies aber ganz allgemein und für jeden Einzelfall zutreffend wäre. Die Reinheit des Rohrsafte ist nämlich zunächst abhängig von der Beschaffenheit des Bodens, seinem Gehalte an leicht löslichen und daher leicht aufnehmbaren Kaliumsalzen (deren Menge daher bei der Düngung plangemäß zu berücksichtigen und nicht auf eine für die Fabrikation unvorteilhafte Höhe zu steigern ist), und von der Natur des Rohres, z. B. seiner recht wechselnden Neigung, Aschenbestandteile aufzunehmen; weiterhin aber auch von den Wachstums-Bedingungen und dem Reife-Zustande. Eine Abnahme der Asche und besonders der Kalisalze findet während des Reifens zumeist nur bei solchem Rohr statt, das schon von Anfang an reich an diesen Stoffen war, und auch bei solchem nur in beschränktem Grade; die Verteilung der Aschenbestandteile ist jedoch in älteren und jüngeren Teilen des Rohres, in Stengel und Blättern u. s. f., eine recht ungleichmäßige (weshalb zur Analyse stets ganze Stengel zu wählen sind). Beim Auspressen ist am aschenreichsten stets der Saft der letzten und stärksten Pressung, der freilich nur einen geringen Prozentsatz des Gesamtsafte ausmacht; von Einfluß auf den Gehalt der Produkte ist natürlich auch die Fabrikation, so z. B. schwankt mit Art und Menge der Kalkanwendung der Gehalt an den Kalksalzen der durch den Kalk gebildeten und an ihn gebundenen organischen Säuren, sowie der Kohlensäuregehalt der Aschen; allgemein gültige Beziehungen lassen sich aber nur mit Vorsicht aufstellen. Sicher ist es dagegen, daß durch systematische Versuche, unter Berücksichtigung der Rohrvarietäten, der Böden und der lokalen Faktoren, große Fortschritte hinsichtlich Verminderung des Aschengehaltes und Steigerung der Saftreinheit zu erzielen sind. (D. Zuckerind. 1906, Bd. 31, S. 159b.)

Löslichkeit des Rohrzuckers in Invertzuckerlösungen.

Pellet und Fribourg.

Die bei t = 27—29° ausgeführten Versuche bezweckten, festzustellen, wie viel Rohrzucker invertierte und dann mit Saccharose (S) gesättigte Lösungen, die ursprünglich in 100 ccm 20—92 Vol.-Proz. Rohrzucker enthielten, noch aufzulösen vermochten:

Rohrzucker Reiner	Vol.-Proz.							
	20	30	40	50	60	70	80	92
Saccharose S . . . 68,50	61,32	59,20	55,65	52,36	48,32	43,28	37,80	32,19
Invertzucker I . . . —	7,77	12,30	16,71	21,18	26,11	32,38	39,20	46,12
S:I —	7,89	4,81	3,33	2,47	1,85	1,33	0,96	0,69
S:Wasser 2,18	2,01	2,11	2,04	1,99	1,95	1,86	1,72	1,60
(S + I):Wasser . . . 2,18	2,26	2,54	2,65	2,79	3,02	3,25	3,50	3,90

Wie man sieht, wird also die Löslichkeit der Saccharose durch Gegenwart steigender Mengen Invertzucker erheblich vermindert (S:Wasser fällt von 2,01—1,60), und es lösen gesättigte Lösungen von Saccharose noch Invertzucker und solche von Invertzucker noch Saccharose auf; dieser Einfluß des Invertzuckers und die Veränderung des Lösungsvermögens von 1 T. Wasser für Rohrzucker ist namentlich für die Kolonialzucker-Fabrikation wichtig, deren Sirupe und Abläufe meist große Mengen Invertzucker enthalten; zahlengemäß ausdrücken läßt er sich für letzteren Fall nicht genau, doch dürfte für den Gesamtnichtzucker der Kolonialmelassen annähernd der »Coefficient melassique« 1,05 zutreffen. Die Viskosität wird durch Gegenwart von Invertzucker erheblich gesteigert und beträgt bei den oben angeführten Sirupen ungefähr 1, 1,07, 1,22, 1,34, 1,64, 2,24, 2,94, 3,87, 6,94; genauere Angaben hierüber sollen noch folgen. (Bull. Ass. Chim. 1906, Bd. 24, S. 304.)

Die älteren einschlägigen Arbeiten von Herzfeld, Prinsen-Geerligs, Claassen und Anderen scheinen vom Verf. nicht berücksichtigt worden zu sein!

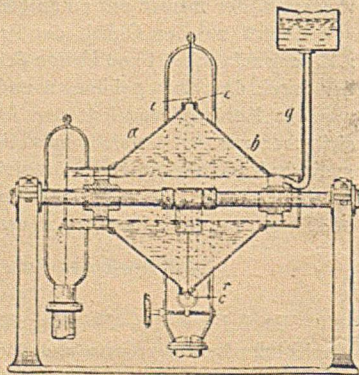
Untersuchungen über die Stärke und ihre Überführung in Zucker durch Diastase.

L. Maquenne und E. Roux.

Während die Verf. in einer früheren Arbeit noch den Standpunkt der älteren Autoren teilten, sind sie durch ihre weiteren Versuche zu abweichenden Ansichten gekommen. Sie nennen Amylozellulose, was früher Granulose oder lösliche Amylose hieß. Sie ist im natürlichen Stärkekorn im Verhältnis von 80 bis 85 zu 100 enthalten und man muß unter Amylosen alle Glieder der Körpergattung, welche durch Jod gebläut werden, sich in Kali oder überhitztem Wasser lösen und in Zucker übergehen, ohne einen Rest von Dextrin zu hinterlassen, verstehen. Die weniger kondensierten bilden die verschiedenen löslichen Stärkearten; die höheren Glieder lösen sich im reinen Zustande nur unter Druck bei 150—155°, bilden aber mit den ersteren eutektische, in siedendem Wasser völlig lösliche Mischungen. Die Überführung irgend einer Amylose in ihre höheren, weniger löslichen Homologen scheint außerhalb der lebenden Zelle unmöglich. Bei der nämlichen Temperatur kann die Amylose zwei verschiedene Formen annehmen, eine lösliche, welche ohne weiteres in Zucker verwandelt werden kann und durch Jod gefärbt wird, und eine feste, welche dem Malz widersteht und durch Jod nicht gebläut wird. Unter sonst gleichen Umständen gibt die Amylozelösung mit Stärke eine intensiver blaue Färbung als die Lösungen natürlicher Stärke. Die Rückformung der Stärke ist eine wahre wirre Kristallisation ihrer unlöslichen oder wenig löslichen Elemente bei gewöhnlicher Temperatur. Diese Eigenschaft erlaubt die rohe Amylose zu reinigen und in künstliche Stärke überzuführen, welche nach Ansehen und Form mit der natürlichen identisch ist. Neben der Amylose enthält die natürliche Stärke 15—20 Proz. eines schleimigen Prinzips, das die Verf. Amylopectin nennen. Es bläht sich im kochenden Wasser und in Alkalien auf, ohne sich zu lösen, ist durch Diastase nur sehr langsam in Zucker überzuführen und scheint durch Jod nicht gebläut zu werden. Die Zuckerbildung durch Diastase der Stärke ist unbegrenzt, sie geht in zwei Phasen vor sich, eine rasche, die mehrere Stunden, und eine langsame, welche mehrere Tage in Anspruch nimmt, reine Amylose zeigt nur die erste Phase. Der Malzextrakt wirkt selbsterregend bei allen Temperaturen, bei welchen Amylose bestehen kann. Säuren verstärken die Wirkung des Malzes, doch ist ihre Anwendung weniger vorteilhaft, als die Selbsterregung. Das Maximum der Energie der Zuckerbildung tritt in einem alkalischen Mittel ein. Die zweite Periode der gewöhnlichen Zuckerbildung scheint der Hydrolyse der zurückbleibenden Dextrine zu entsprechen. (Ann. Chim. Phys. 1906, 8. Ser., Bd. 9, S. 179.)

Schleudereinrichtung, insbesondere für die Stärkefabrikation.

Der Zweck dieser Schleudereinrichtung ist es, die von der Auswaschstation kommende Rohstärkemilch so zu konzentrieren, daß die Absatzbassins in Fortfall kommen, und die bis auf 14° Bé. und höher konzentrierte Stärkemilch sogleich in den Waschquirlen weiter verarbeitet werden kann. Die Schleudereinrichtung besteht aus zwei hohlkegelförmigen Hälften, welche mittels eines zu einem Ringe gebogenen U-Eisens vereinigt und auf einer wagerechten Welle befestigt sind. Durch ein Rohr *g* gelangt das Schleudergut in die Trommel, die aus den beiden Trommelhälften *a* und *b* besteht. Auf der wagerechten Trommelwelle ist ein Messer derart angebracht, daß sein T-förmiges Ende *r* in stetiger Berührung mit der Innenfläche eines *a* und *b* verbindenden Ringes *c* bleibt; hierdurch werden die Austrittsöffnungen *i* vor dem Verstopfen geschützt. In dieser Schleuder werden durch die Umdehnung in Folge der Fliehkraft die festen Teile in den äußersten Teil der Trommel geschleudert, an welchem sie durch Öffnungen austreten. Diese Öffnungen können durch Schieber oder sonstwie freigelegt werden, so daß die festen Teile gegen einen Hohring geschleudert werden. Aus einem weiteren Nebenmantel werden die leichteren flüssigen Teile gegen den Hohring *g* geworfen und durch ein Rohr abgeführt. Mittels einer Buchse ist auf der Welle lose zwischen zwei Stellringen ein in T-förmiges Endstück auslaufendes Messer angebracht, welches bei wagerechter Lage der Trommelwelle durch ein Gewicht in senkrechter Lage gehalten wird und dazu dienen soll, die Eintrittsöffnungen freizuhalten. (D. R. P. 169365; Zus. zum Pat. Nr. 155562. F. Kahl, Berlin.)



19. Gärungsgewerbe.

Über die Vergärung des Zuckers ohne Enzyme.

F. Schade.

Die Gelb- und Braunfärbung alkalischer Zuckerlösungen ist bedingt durch die Anwesenheit des regelmäßig als Zersetzungsprodukt auftretenden Acetaldehyds. Der Vorgang selber besteht in einer Aldehydverharzung, einem Prozeß, bei welchem wegen der eigenartigen Braunfärbung eine Mitbeteiligung anderer in der Zuckerlösung vorhandener Stoffe wahrscheinlich ist. Es lassen sich Vorkehrungen treffen, die Verharzung zu verhüten und zwar 1. Arbeiten unter stark vermindertem Druck; 2. mittels sehr energischer Durchpressung von Luft, Wasserstoff und von sauerstofffreiem Stickstoff; 3. durch Zusatz von Oxydationsmitteln, H₂O₂, Ozon usw.; 4. durch Zusatz von NH₃, Natriumsulfit, Cyankalium, also von Substanzen, die den Aldehyd in der Lösung binden. Sodann geht die Zersetzung des Zuckers unter dem Einfluß des Alkalis ohne jede Bildung von gefärbten Substanzen vor sich und die Lösungen bleiben dauernd absolut farblos und klar. Der Vorgang der Zersetzung entspricht dann der Gleichung C₆H₁₂O₆ = 2(CH₃CHO + HCOOH) oder Dextrose, Fruktose = 2(Acetaldehyd + Ameisensäure). Dieser vom Verf. beobachtete Spaltungsvorgang war beim Zucker bisher ähnlich nur bei Gärungen beobachtet worden. — Verf. hat nun weiter gefunden, daß Acetaldehyd und Ameisensäure durch eine freiwillig eintretende Umsetzung sich zu Alkohol und Kohlensäure umzubilden vermögen. So gelingt es, aus dem Zucker qualitativ und quantitativ die gleichen Endprodukte Alkohol und Kohlensäure zu erhalten, die bislang als für die Tätigkeit der Enzyme spezifisch angesehen werden mußten. Es handelt sich bei der Spaltung in Aldehyd und Ameisensäure um eine typische Katalyse durch Hydroxylionen. Da auch die Reaktion zwischen Aldehyd und Ameisensäure (dem zweiten Teilvorgang) ein katalytisch beschleunigter Prozeß ist, so ergibt sich, daß die Gesamtreaktion: Zucker = Alkohol + Kohlensäure eine durch Katalyse merkbar gewordene freiwillige Zerfallsreaktion des Zuckers darstellt. Was den Gesamtvorgang der Zuckerzersetzung anbelangt, so fand Verf. für die Alkalizersetzung die allgemeine Regel, daß die Aldehydspaltung in hohem Grade die bevorzugte ist. Erst wenn dieser Weg, etwa infolge Anhäufung der Endprodukte, nicht freigangbar ist, so treten andere Reaktionen in merklichem Grade auf; bei hoher Hydroxylionenkonzentration übernimmt sodann die Säurespaltung die führende Rolle. Nach Verf. sind sämtliche Gärungsarten (die Alkoholgärung, die Milchsäuregärung, die Essigsäuregärung, sowie die »Aldehydgärung«) hinsichtlich der Hauptprodukte ihrer Endstufen durch rein chemische Maßnahmen darstellbar. Sie erweisen sich als Abarten eines und desselben Gesamtvorganges, als Spezialfälle der beschriebenen Zuckerzersetzung. (Ztschr. phys. Chem. 1906, Bd. 57, S. 1.)

Gewinnung von Zymasewürze.

Frische Hefe wird gemeinsam mit trocknen Drogen (Beeren, Kräutern u. dergl.) in der Weise verarbeitet, daß unter Zertrümmerung der Hefezellen durch die trocknen scharfkantigen Bestandteile der Drogen die Zymaseflüssigkeit austritt und die in ihr löslichen Stoffe der Drogen ausgezogen werden, so daß eine Zymasewürze von besonders haltbarer und physiologisch wirksamer Beschaffenheit entsteht. Z. B. verreibt man 1 T. Hefe mit 9 T. trockner Drogen, wie trocknen Wachholderbeeren, Waldmeisterkraut oder dergl. und preßt das Ganze sorgfältig ab. Die durch den Druck der scharfkantigen Drogen austretende Flüssigkeit erweicht die eingetrockneten Drogenteile teilweise und führt lösliche Drogenstoffe, wie Glykoside, Bitterstoffe, ätherische Öle usw. in die zymasehaltige abgepreßte Hefeflüssigkeit über. Das neue Erzeugnis soll in der Gärungs- und pharmazeutischen Technik Verwendung finden. (D. R. P. 176347 v. 28. Februar 1906. M. Lorenz, Berlin.)

Vergärung von Melasse zusammen mit Molken.

Bohle.

Verf. schlägt eine kombinierte Vergärung der beiden genannten Materialien vor, von der er sich unter geeigneten Umständen erhebliche Vorteile verspricht. (Zentralbl. Zuckerind. 1906, Bd. 15, S. 68.)

Die Darlegungen des Verf. scheinen rein theoretischer Natur zu sein; eine Inversion des Milchzuckers unter den von ihm angenommenen Umständen dürfte ausgeschlossen bleiben, und Verf. unterschätzt wohl die Schwierigkeit dieser Hydrolyse sehr bedeutend!

Freie Mineralsäure in Essig oder Wein.

O. Carletti.

Schiff und Stenhouse zeigten, daß Furfurol und Amine aromatische basische gefärbte Stoffe geben. Jorissen, später Lindet haben solche Reaktion herangezogen, um einen Furfurol-Gehalt im Alkohol nachzuweisen. Verf. hat die Reaktion weiter studiert und gefunden, daß ihr gelegentliches Ausbleiben auf Anwesenheit von einer Spur Mineralsäure zurückzuführen ist, und darauf gründet er folgende Probe auf diese in Essig und Wein. Letzteren läßt er nötigenfalls erst mit Tierkohle entfärben. Als Reagentien braucht er eine Lösung von 5 g reinem Anilin, 20 g konz. Essigsäure, mit Wasser auf 80 ccm aufgefüllt, eine zweite von 1 g Furfurol in 95-proz. Alkohol zu 100 ccm aufgefüllt. 50 ccm der zu prüfenden Flüssigkeiten werden mit 25 ccm Alkohol gemischt. Zu 10 ccm dieser Mischung werden 5 Tropfen von der Anilininlösung, dann nach vorangegangener starken Schütteln weitere 5 Tropfen der Furfurollösung gesetzt. Eine sofortige, in einer halben Stunde am intensivsten erscheinende Rötung zeigt das Fehlen selbst von Mineralsäurespuren, das mehr oder weniger lange Ausbleiben der Färbung, mehr oder weniger große Mengen dieser fremden Beimischungen an. (Boll. chim. Farmac. 1906, S. 449.)