Kohlenstoffverbindungen.

Die Verbindungen des Kohlenstoffs, die sogenannten organischen Verbindungen, machen nicht nur eine besondere Abteilung aus, sondern eine Abteilung, die gegenwärtig bei allen Betrachtungen rein chemischer Natur mehr Raum einnimmt, als das übrige zusammen.

Dies bedarf zunächst einer kurzen Erklärung. Man findet wesentlich zwei Gründe; erstens, daß die Atome des Kohlenstoffs vierwertig sind, und zweitens, daß diese Atome die Fähigkeit besitzen, sich in sehr verschiedener Art miteinander und mit anderen Atomen zu verbinden.

Also sehen wir, was beides zu bedeuten hat. Dabei ergeben sich einige allgemeinübliche Ausdrücke, die immer wieder zu benutzen sind.

Die Atome der Elemente haben die Kraft, andere Atome zu fesseln und damit ein aus zwei oder mehreren Atomen bestehendes »Molekül« zu bilden. Das Molekül (molecula, von moles, die Masse, abgeleitet) ist eine existenzfähige kleinste Masse, während einzelne Atome gewöhnlich nicht bestehen.

Die bezeichnete Kraft ist am kleinsten bei den Atomen des Wasserstoffs und einer Anzahl ähnlicher Elemente, während sie bei den Atomen anderer Elemente zweimal, dreimal, viermal, fünfmal so groß ist, also ein Multiplum ausmacht. Deshalb bezeichnet man den Wasserstoff und die ähnlichen Elemente als einwertig, andere als zweiwertig usw.

Aus dem Umstande, daß das Atom des Wasserstoffs nur ein einzelnes einwertiges Atom binden kann, folgt zunächst, daß es nur eine Art von Wasserstoffmolekülen gibt: H — H[1]). Der Sauerstoff ist zweiwertig; daraus ergibt sich ebenso sicher, daß es verschiedene Moleküle Sauerstoff geben kann, z. B.:

$$\underset{\text{Sauerstoff}}{O = O} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Ozon.}}{\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ O - O. \end{array}}$$

Dies sind die beiden Formen des Elements, die wir kennen; beide kommen in der Luft vor: Sauerstoff und Ozon.

---

[1]) —, =, usw. sind Bindezeichen.

Außer diesen könnte es natürlich noch andere geben, $\begin{array}{ccc} O & - & O \\ | & & | \\ O & - & O \end{array}$ usw.

Aber die Atome des Sauerstoffs scheinen nicht die Fähigkeit zu besitzen, einen Ring von mehr als drei Atomen zu bilden, und für drei Atome gibt es nur eine Form, ebenso wie für zwei.

Der früher erwähnte Unterschied von weißem und rotem Phosphor erklärt sich ebenso. Jedoch ist es eine noch nicht bestimmte Zahl von Atomen, welche das eine und das andere Molekül ausmacht.

Für die Atome des Kohlenstoffs ist es nun bezeichnend, daß sie erstens vierwertig sind, und daß sie zweitens die Fähigkeit haben, sich zu mehreren in verschiedener Weise zu verbinden. Dies geht schon daraus hervor, daß es drei Arten des Elements Kohlenstoff gibt: gewöhnlichen Kohlenstoff, Graphit und Diamant.

Wir wissen nicht, wie die Moleküle dieser drei Arten zusammengefügt sind; aber man kann sich viele Möglichkeiten denken — einfache und verwickeltere Gruppen, je nachdem mehr oder weniger Atome zu einem Molekül gehören. Wahrscheinlich gehören viele Atome zum Molekül und es hat z. B. dasjenige des Diamants einen kunstvollen, die Durchsichtigkeit und Brechung bedingenden Bau.

Die Fähigkeit der Kohlenstoffatome, sich in verschiedener Art und in großer Zahl zu verbinden, führt nun zu großer, ja zu unendlicher Mannigfaltigkeit der Verbindungen mit Wasserstoff, mit Sauerstoff usw.

Der einfachste Kohlenwasserstoff ist Methan:

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H - C - H. \\ | \\ H \end{array}$$

Sind zwei Atome Kohlenstoff miteinander verbunden, im übrigen aber so viel Wasserstoff vorhanden, wie möglich, so hat man $H_3C - CH_3$, bei drei Atomen in analoger Weise:

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H_3C - C - CH_3, \\ | \\ H \end{array}$$

jedesmal C_nH_{2n+2}. Da aber viel mehr Kohlenstoffatome nach dieser Regel sich verbinden können, so gibt es eine lange Reihe von Kohlenwasserstoffen der Formel C_nH_{2n+2}.

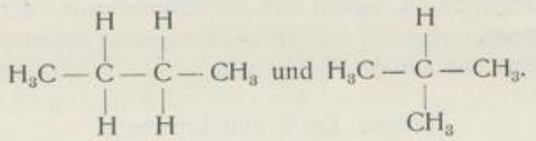
Wir kennen über 30 Kohlenwasserstoffe, die nach dieser allgemeinen Formel genau gleich konstituiert sind, jeder vom anderen unterschieden

durch CH_2. Man nennt eine solche Reihe eine »homologe Reihe«. Ferner nennt man diese Kohlenwasserstoffe »gesättigte«, weil sie so viel Wasserstoff enthalten, wie möglich ist.

Daneben gibt es eine Reihe von »ungesättigten« oder wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffen, in denen die Kohlenstoffatome nicht nur einmal, sondern mehrmals gebunden sind, z. B. $H_2C = CH_2$, d. i. C_nH_{2n} und $HC \equiv CH$, d. i. C_nH_n.

So gibt es im ganzen schon eine erhebliche Zahl von Kohlenwasserstoffen, die sich nach gewissen Regeln ordnen lassen und homologe Reihen bilden. Daneben stehen unregelmäßige. Besonders groß aber wird das Gebiet durch das Hinzutreten von isomeren Verbindungen, d. h. ungleichen, in ihrem Verhalten aber von gleicher Atomzahl.

Zum Beispiel gibt es Verschiedenheit in der Art des Zusammenhangs der Atome schon bei den Kohlenwasserstoffen der Formel C_4H_{10}, also C_nH_{2n+2}, nämlich;



Der Unterschied besteht darin, daß in der ersten Verbindung C_4H_{10} kein Kohlenstoffatom mit mehr als zwei anderen Kohlenstoffatomen, in der zweiten Verbindung dagegen ein Kohlenstoffatom mit drei anderen verbunden zu denken ist.

Dies hat seinen Einfluß bei allen Veränderungen der beiden prozentisch gleich zusammengesetzten und in den Eigenschaften nicht gleichen, nur ähnlichen Kohlenwasserstoffe.

Solche Isomerie, d. h. Verschiedenheit von Verbindungen, die eine gleiche Anzahl derselben Atome enthalten, kommt bei den meisten höheren Kohlenwasserstoffen vor und trägt sehr zur Vermehrung der ganzen Gruppe bei, weil es um so mehr Isomeriefälle gibt, je größer die Anzahl der Kohlenstoffatome ist.

Aus diesen wenigen Andeutungen dürfte hervorgehen, daß schon die Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff schwer zu zählen und noch schwerer zu beurteilen sind, wenn die Unterschiede fein werden.

Viel verwickelter aber wird die Sache, wenn es sich um Verbindungen des Kohlenstoffs mit zwei anderen Elementen handelt, z. B. mit Sauerstoff und Wasserstoff, oder mit Stickstoff und Wasserstoff, weil Sauerstoff zweiwertig und Stickstoff dreiwertig ist. Dann gehen die möglichen Kombinationen ins Unendliche, und die wirklich vor-

kommenden, (d. h. bis jetzt bekannten) dementsprechenden Verbindungen bleiben nicht sehr dahinter zurück.

Da es außerdem noch viele Verbindungen gibt, die alle vier genannten Elemente enthalten, da ferner Schwefel und Phosphor noch als Bestandteile organischer Verbindungen nicht unwesentlich sind, so kann es im allgemeinen nicht mehr erstaunlich sein, daß die Abteilung der Kohlenstoffverbindungen so groß und mannigfaltig ist.

Die Gründe dafür sind bezeichnet: die Atome des Elements Kohlenstoff haben erstens eine verhältnismäßig hohe Wertigkeit (4:1 im Vergleich mit Wasserstoff) und zweitens die Fähigkeit, sich untereinander und mit anderen Atomen in der verschiedensten Art zu verbinden.

Aus der großen Zahl der organischen Verbindungen treten nun wieder einzelne Gruppen hervor, die besondere Bedeutung haben.

Nach diesen einleitenden Bemerkungen beginnen wir die eingehendere Besprechung, indem wir die einfachsten Kohlenwasserstoffe ins Auge fassen.

Dies führt uns auf das Gebiet von

Erdgas, Erdöl und Erdwachs.

Das flüssige Produkt ist unter diesen dreien nicht nur das in größtem Maßstabe vorkommende, sondern auch das am meisten benutzte und verarbeitete. Obwohl diese Verarbeitung zu mehreren Produkten, deren technische Bedeutung näher zu kennzeichnen ist, führt, richtet sie sich doch in erster Linie auf Leuchtöle.

Diese ziemlich dünnflüssigen Öle, die aus rohem Erdöl für Lampenbeleuchtung hergestellt werden, sind Kohlenwasserstoffe, welche den allgemeinen Formeln C_nH_{2n+2}, und C_nH_{2n} entsprechen.

Über die Konstitution bleibt Näheres anzugeben.

Bezüglich des Kohlenstoffgehalts ist gleich zu bemerken, daß n mindestens gleich 7 ist, also schon Kohlenwasserstoffe C_7H_{16} in dieser Gruppe vorkommen. Hauptsächlich ist aber mit Dekanen und Dodekanen zu rechnen, d. h. mit Kohlenwasserstoffen, welche 10 bis 12 Atome Kohlenstoff enthalten.

Sie haben, wenn wir nach allgemeinem Plane die wesentlichen Eigenschaften betrachten, eine allen anderen voranzustellende Eigenschaft.

Das Verhalten, welches die außerordentlich große und wertvolle Benutzung dieser Kohlenwasserstoffe bedingt, ist folgendes.

Sie steigen in kapillaren Röhren auf und werden deshalb an Dochten, die aus kapillaren Röhren bestehen, mit der größten Leichtigkeit ent-

zündet, während sie sonst viel schwerer brennen. In einfacher Schale werden sie so schwer entzündet, daß der brennende Span darin erlischt. Sie sind also im allgemeinen Verkehr ungefährlich, im Vergleich mit Äther, mit Schwefelkohlenstoff und auch mit den niederen Kohlenwasserstoffen derselben Reihe.

Daraus leitet sich ab, worauf es in der Technik ankommt: die Brauchbarkeit, und zwar in diesem Falle allgemeinste Brauchbarkeit. Sie hängt mit einem gewissen Verhalten der Stoffe zusammen, welches, wie gleich hier hervortritt, in der chemischen Formel nicht immer seinen Ausdruck findet.

Der Docht oder ein Bündel kapillarer Glasröhren wirken, dadurch daß sie die Dampfbildung begünstigen. Denn diese Kohlenwasserstoffe bilden einen Meniskus, ziehen sich über die Rohrwände hin und verdunsten infolgedessen am Dochte stärker als in einem Glase, einer Schale usw. Der entstandene Dampf ist es also, welcher brennt.

Außerdem sind vorläufig noch folgende Eigenschaften voranzustellen, während anderes bei der Art der Trennung und Reinigung zur Sprache kommt.

Die Kohlenwasserstoffe, um welche es sich handelt, haben natürlich etwas verschiedene spezifische Gewichte. Sie sind aber alle leichter als Wasser. Im Wasser sind sie kaum löslich und chemisch in hohem Maße passiv; daher der Name »Paraffine« (von parum affinis).

Diese für Leuchtzwecke passenden Kohlenwasserstoffe findet man nicht einzeln und rein, sondern nur im Gemenge mit anderen. Es handelt sich also um die Rohstoffe, die zu ihrer Darstellung geeignet sind, d. h. um das

Vorkommen der Erdöle, welche sie enthalten. Diese sind in der Natur offenbar sehr verbreitet, aber nicht überall zugänglich. Es ist z. B. wahrscheinlich, daß unter Berlin eine Steinsalzschicht und unter dieser Erdöl ruht. Man wird sich aber wohl hüten, Berlin zu unterminieren, um beides hervorzuholen. Denn es gibt für beides geeignetere Orte. Was das Erdöl betrifft, so gibt es besonders zwei, vorläufig unerschöpfliche Vorkommen, von denen zunächst das kaukasische zu nennen ist.

Dieses Vorkommen hat seinen Mittelpunkt bei der in russischem Besitz befindlichen Stadt Baku.

Baku liegt am Südabhange des Kaukasus auf einer in das Kaspische Meer vorspringenden Halbinsel.

Das Vorkommen brennbarer Stoffe in dieser Gegend hat schon in uralter Zeit den Dienst der Feueranbeter begründet und war im römischen Altertum als Oleum petrae (Öl des Felsens) und Lucerna

ardens (brennend heiße Leuchte) bekannt. Durch die erste Bezeichnung, aus der »Petroleum« entstand, ist die Art des Vorkommens, durch die zweite die Eigenschaft, welche den Wert bedingt, bezeichnet.

Die brennbaren Öle treten teils regelmäßig und langsam, quellenartig hervor, teils plözlich und heftig, infolge des im Innern der Erde wieder und wieder sich herstellenden Gasdrucks.

Also neben Erdöl hat man Erdgas, welches ebenfalls brennbar ist und starken Druck während sehr langer Zeit ausgeübt hat. Der Gasdruck rührt hauptsächlich von dem Kohlenwasserstoff, CH_4, dem Methan her, welches ziemlich rein an vielen Stellen aus dem Innern hervorbricht. Früher ist dies namentlich auf dem Lande geschehen, und

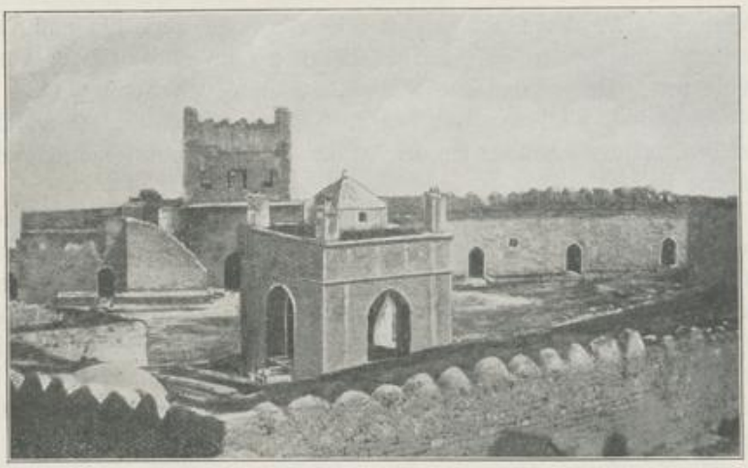


Fig. 99. Tempelruine von Baku.

dadurch ist »Feuer vom Himmel« gekommen. Die Gase haben sich durch Zufall, nämlich durch den Blitz, entzündet und den Menschen die Wohltat und die Macht des Feuers zur Erkenntnis gebracht, so daß sich darauf der Dienst der Feueranbeter begründet hat.

Diese haben, wie dort an den Ruinen des Tempels noch zu erkennen ist, Leitungen, d. h. gemauerte Kanäle, angelegt und das Feuer als etwas Heiliges unterhalten.

Die Tempelruine ist der kleine, viereckige Bau inmitten der neuen Fabrikanlage auf Figur 99.

Die Ausströmungen von Methan, überhaupt von brennbaren Gasen, sind auf dem Lande jetzt bedeutend seltener und schwächer, aber noch an einzelnen Stellen vorhanden. Besonders deutlich ist das Austreten des

Gases im Kaspischen Meere bei Baku. Dort erscheint es äußerlich, wie Entweichen von Kohlensäure in unseren Mineralquellen, als perlende Bläschen im Wasser, ist aber durch brennende Körper sofort zu entzünden und erlischt wieder vor dem Winde.

Man fährt also, wie ich es getan habe, abends auf das Kaspische Meer, sucht diese Stellen auf und verschafft sich ein eigentümliches Feuerwerk, indem man ein Bündel mit brennendem Werg aus geeigneter Entfernung hinschleudert. Bald hat man viele tanzende Irrlichter, bald ein einzelnes Fackeln und nicht lange nachher wieder Verlöschen; im ganzen ein Beweis, daß brennbare Gase fortdauernd — seit Jahrtausenden — entweichen.

Im Innern der Erde herrscht dieser Gasdruck offenbar weithin und allgemein vor. Er kommt durch zufällige Veränderungen an Stellen, wo man es gar nicht erwartete, zur Geltung, wie neuerdings bei Hamburg und bei Dirschau, namentlich aber infolge von Bohrungen auf »Oleum petrae«. Dann wird dieses je nach den Umständen mehr oder weniger emporgeschleudert.

So ist bei den ersten Bohrungen in der Gegend von Baku ein gewaltiges Hervorbrechen beobachtet worden, wobei das Öl 15 Meter hoch geschleudert wurde, in einer Menge, die stündlich 55 000 Kilogramm betrug. Man baut also einen Schacht über dem Bohrloch und macht eine Vertiefung, um die Hauptmenge des Öls aufzufangen. Für einige Zeit hält der Gasdruck vor, und damit beginnt die regelmäßige Gewinnung des Rohöls, die bis zur Erschöpfung der betreffenden Quelle dauert (vgl. Figur 100). Dort habe ich selbst eine Probe des rohen Erdöls gesammelt.

Die in frühester Zeit mit solchen mangelhaften Einrichtungen betriebene Gewinnung und Verarbeitung des Erdöls ist seit 1876 sehr entwickelt worden; namentlich haben die Gebrüder Nobel den Anstoß zu rationeller Verarbeitung gegeben, so daß 1883 schon etwa $^1/_2$ Million Zentner verarbeitet wurden und dazu etwa 400 Bohrlöcher im Betriebe waren. Die Rohöle werden durch eiserne Rohre in die Fabriken zur weiteren Verarbeitung geleitet.

Dazu kommt, daß das Kaspische Meer (Baku) mit dem Schwarzen Meere (Batum) nun durch eine Eisenbahn verbunden und das russische Eisenbahnnetz überhaupt genügend entwickelt worden ist, um die Produkte in den allgemeinen Verkehr zu bringen. Endlich hat man begonnen, die Rohöle von Baku durch Rohrleitungen nach Batum zu führen und dort zu raffinieren, so daß sie als fertige Produkte verschifft werden.

Kurz: das Vorkommen, welches viele Jahrhunderte hindurch nur

lokales Interesse hatte, ist jetzt von großer Bedeutung und wird durch die Karte (Fig. 101) näher bezeichnet.

Etwa 110 Millionen Doppelzenter werden jährlich nun dort gefördert, und über 2000 Bohrlöcher sind im Betrieb. Von diesen sind natürlich viele nur langsam auszubeuten. Das Öl wird nicht immer durch Gasdruck hoch emporgetrieben, sondern sammelt sich im Bohr-

Fig. 100. Austreten von Erdöl bei Baku.

loch und wird von dort geschöpft. Dazu dienen sogenannte Löffel, d. h. lange starke Rohre, die unten eine selbsttätige Verschlußvorrichtung haben und in das Bohrloch leer niedergeführt werden, um mit Öl gefüllt wieder emporgeschafft zu werden (vgl. Fig. 102).

Es ist also viel mechanische Arbeit erforderlich.

Im Jahre 1899 wurden von den Berliner Elektrizitätswerken große Drehstromdynamomaschinen, welche den Bohrarbeiten usw. dienen, aufgestellt. Diese werden von Dampfmaschinen getrieben, und die

Heizung der Dampfmaschinen erfolgt, wie diejenige aller Dampfschiffe, Eisenbahnen usw. in der dortigen Gegend, nicht mit Kohlen, sondern mit dem Rückstand von der Verarbeitung des Erdöls, mit dem sogenannten Masut.

Diese Heizung ist nicht nur so gut wie kostenlos in dem Zusammenhange dort, sondern, wo sie überhaupt möglich ist, anzustreben. Denn die dicken Rückstandsöle haben, da sie Kohlenstoff und Wasserstoff in hochmolekularer Verbindung enthalten, bedeutende Verbrennungstempera-

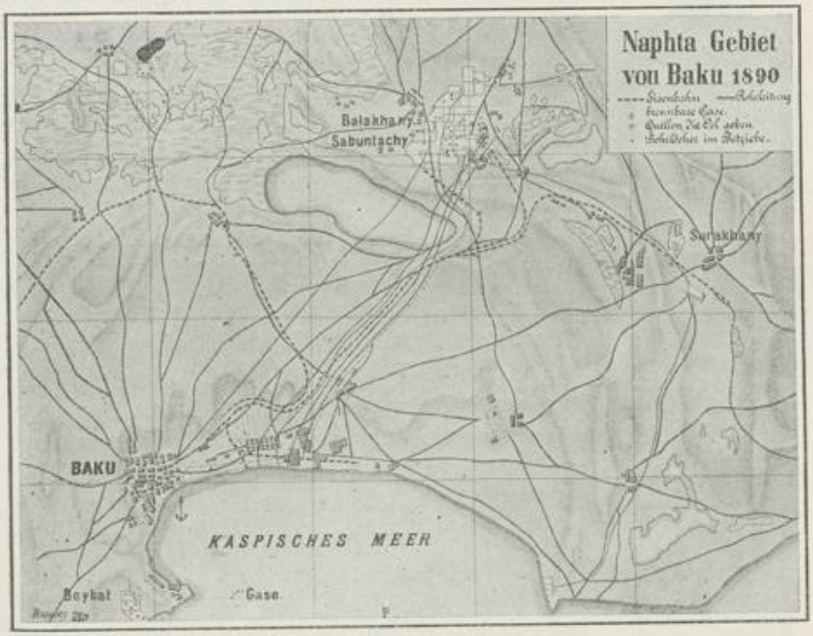


Fig. 101. Karte der Umgegend von Baku.

turen. Sie geben ferner, wenn sie auf passenden Rosten verbrannt werden, keinen Rückstand und keinen Rauch. Kriegsschiffe, die mit solcher Heizung fahren, verraten sich nicht wie andere durch ihre Rauchentwicklung. Die Feuerungsanlage wird einfacher, weil keine Asche zu entziehen ist usw.

Aus diesen Angaben geht nun zwar hervor, daß der Betrieb in Baku sehr viel besser geworden ist; aber diese Verbesserungen haben nicht Schritt halten können mit der nach neuen Grundsätzen in der neuen Welt eingeführten Art der Benutzung des gleichen oder wenigstens sehr ähnlichen Rohstoffs, die 1859 begann.

Das zweite großartige Vorkommen, das bekannteste, ist in Amerika, und zwar auf einem viel größeren Flächenraum verbreitet. Die Ablagerung findet sich dort in Schichten, welche dem Alleghanygebirge parallel liegen und sich durch mehrere Staaten der Union erstrecken, vom Ontariosee bis Ohio und Virginia. Die hauptsächlichen Ölquellen sind in Pensylvanien, und zwar gibt es solche mit beständigem Ölausfluß und solche, die durch Bohrlöcher zugänglich gemacht und ausgepumpt werden. Nirgends ist das Austreten so gewaltsam und mächtig wie in Baku.

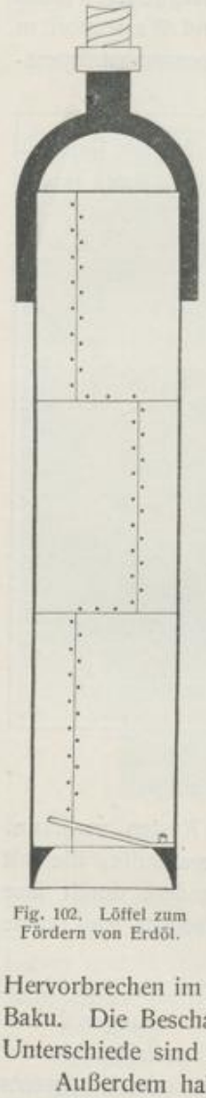


Fig. 102. Löffel zum Fördern von Erdöl.

Diese Verhältnisse haben in Amerika dazu geführt, die Verarbeitung des Rohöls nicht in den nächstgelegenen Städten anzulegen, sondern lange Rohrleitungen — sogenannte pipe lines — zu machen, durch welche das Rohöl bis in weit entlegene Hafenstädte geführt und dort verarbeitet wird.

Dadurch ergeben sich nun viel günstigere Bedingungen für den Absatz der aus dem Rohöl hergestellten Produkte, also des Leuchtöls usw. Diese treten von den Hafenstädten Amerikas aus in den großen Verkehr der Welt, wie es von Baku aus erst spät begonnen und bis heute nur ungenügend durchgeführt wurde, während immer noch große Mengen des russischen Öls über das Kaspische Meer nach Astrachan und von dort die Wolga hinauf gehen, wie es für den Verkehr innerhalb Rußlands paßt.

Allerdings muß in den neueren Gebieten sehr tief gebohrt werden, bis man auf Öl kommt. Dann wird das Gestein auf weite Strecken hin durch Sprengung mit Dynamit zertrümmert.

Auch in Amerika kommen Gase, insbesondere Methan vor.

Es wird sogar von diesem »Naturgase« regelmäßiger Gebrauch für Heizung und Beleuchtung gemacht, was deshalb gegeben erscheint, weil das Hervorbrechen im allgemeinen weniger heftig, aber anhaltender ist als bei Baku. Die Beschaffenheit des Erdöls ist zwar eine ähnliche, aber die Unterschiede sind von großem Einfluß auf die Benutzung.

Außerdem haben als kleinere Vorkommen noch folgende eine gewisse Bedeutung:

1. Bei Montechino am Fuße der Apenninen, nicht weit von Piacenza in Oberitalien, tritt ein ganz klares Öl zutage. Dort kannten die Römer schon »Erdfeuer«, ähnlich denen von Baku;

2. Rumänien und Galizien liefern regelmäßig große Mengen von Erdöl. In Rumänien sind die Verhältnisse des Vorkommens durch Mitwirkung deutscher Geologen besonders klargestellt worden; auch deutsches Kapital ist dort stark beteiligt.

Etwa 75 Millionen Mark sind von deutschen Unternehmern in Anlagen, welche die schönen Namen »Steaua Romana« (Stern von Rumänien), »Rejatul Roman« (Rumänisches Königreich) usw. haben, festgelegt. Im ganzen war die Produktion im Jahre 1907 auf 887 000 Tonnen im Werte von 30 Millionen Mark gebracht.

Dazu gehören unzählige Schächte, die bis zur Tiefe von 475 m getrieben wurden.

3. In Deutschland selbst findet man Erdöl an mehreren Stellen. Lange bekannt ist das Vorkommen bei Tegernsee in Bayern sowie bei Pechelbronn im Elsaß; neuerdings hat besonders dasjenige in der Provinz Hannover Aufsehen erregt. Jetzt ist es die Gegend von Wietze-Steinförde — nicht weit von Celle —, die bedeutende Mengen ziemlich schweren, unreinen Öls jährlich liefert. Tiefbohrungen, die bei uns noch selten sind, können vielleicht noch größere Mengen zugänglich machen.

Überall ist das Öl von Gasen brennbarer Natur begleitet.

In den letzten Jahren wurden in Preußen etwa 90 000 Tonnen im Werte von beinahe 6 Millionen Mark gefördert.

Außerdem gibt es Vorkommen in Indien usw.

Was die Entstehung dieser in allen Teilen der Welt verbreiteten Ablagerungen betrifft, so hat zuerst in Rußland D. I. Mendelejeff die Ansicht ausgesprochen, daß Karbide, namentlich Eisenkarbid, durch Umsetzung mit Wasserdampf unter hohem Druck im Innern der Erde einerseits die Kohlenwasserstoffe, die wir finden, andererseits die bekannten Erzlager gebildet haben. Die Gleichung:

$$\underset{\text{Eisenkarbid}}{Fe_3C_2} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O} = \underset{\text{Eisenoxydoxydul}}{Fe_3O_4} + \underset{\text{Methan}}{2\,CH_4}$$

führt ja allerdings zu Magneteisenstein und Methan. Auch kann man bei der verschiedenen Zusammensetzung der Karbide leicht weitere Gleichungen aufstellen, welche zu den anderen Kohlenwasserstoffen führen.

Aber die Erzlager, welche demnach den Erdölvorkommen entsprechen würden, sind schwer nachzuweisen. Denn Vorkommen des

Erdöls werden von Jahr zu Jahr neu entdeckt[1]). Sie sind schließlich so allgemein, daß man vorzieht, die überall verbreitete Fauna und Flora zu ihrer Erklärung heranzuziehen. Demgemäß ist die Anschauung, welche mehr Anhänger gefunden hat, kurz zu bezeichnen.

Vorweltliche Tiere und Pflanzen sind es, welche den Rohstoff für das Erdöl geliefert haben; da, wo besonders starke Ansammlungen tierischer Fette und pflanzlicher Wachsarten stattgefunden haben, finden sich die Erdöllager. Sie sind mit anderen Worten durch trockene Destillation von Fett, von Wachs der überall verbreiteten Algen (Diatomeen) nach der jetzt allgemein angenommenen Theorie, entstanden.

Bestätigung findet diese Theorie darin, daß tierische Fette bei der trockenen Destillation Kohlenwasserstoffe dieser Art ergeben, und daß pflanzliche Stoffe wie Braunkohlen ganz ähnliche Produkte liefern, wie bald zu zeigen sein wird.

Nach dieser Besprechung des Vorkommens können wir übergehen zu der Darstellung brauchbarer Produkte aus den bezeichneten Rohstoffen, mit anderen Worten auf die Verarbeitung der Erdöle. Was diese betrifft, so ist sie einigermaßen abhängig von der Zusammensetzung, und diese ist bei jedem Vorkommen anders aufzufassen.

Die Erdöle enthalten ja die erwähnten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} und die anderen C_nH_{2n} nicht nur als Homologe von sehr verschiedenem Kohlenstoffgehalt, sondern auch als Isomere, so daß die Herstellung chemischer Individuen daraus schwierig ist und bei der Verarbeitung nicht ins Auge gefaßt wird.

Nimmt man das bekannteste, nämlich das pennsylvanische Erdöl als Beispiel, so ergibt sich folgendes betreffs seiner Zusammensetzung. Das Naturprodukt ist eine dunkelgrüne Flüssigkeit, im durchfallenden Lichte rotbraun erscheinend, welche etwa zwanzig verschiedene Kohlenwasserstoffe enthält; darunter sind die niederen Paraffine so stark vertreten, daß bei gewöhnlicher Temperatur entzündliche Gase entweichen.

Schon aus diesem Grunde ist Oleum petrae für den Gebrauch in Lampen nicht geeignet. Für diesen Zweck muß die bezeichnete Fraktion daraus entnommen werden.

Im ganzen hat man vier Fraktionen zu unterscheiden:

In die Gruppe I (CH_4 bis C_4H_{10} [Gase]) gehören Methan, Aethan, Propan, Butan, und zwar normales Butan, bei $+1^0$ siedend.

Gruppe II heißt »Naphta« (30—150° Siedepunkt). Darin befinden sich die Pentane, d. h. Isopentan (Siedepunkt 30°) und normales Pentan (Siedepunkt 38°) bis zu den Nonanen, die bei etwa 150° übergehen.

[1]) Vgl. die Karte in Muspratts Technische Chemie. Bd. VI S. 2114.

Gruppe III ($C_{10}H_{22}$ bis $C_{16}H_{34}$) umfaßt die auf Leuchtöl zu verarbeitenden Stoffe. In dieser Fraktion kommen, wie erwähnt, noch Kohlenwasserstoffe mit sieben Atomen Kohlenstoff vor; aber doch nur, weil die erste Trennung durch Destillation sehr unvollständig ist. Den Hauptbestand der Leuchtölgruppe bilden Dekane bis Heptadekane, d. h. zwischen 150 und 300° siedende Kohlenwasserstoffe. Es bleibt dann

Gruppe IV, die man gewöhnlich mit dem Namen »Rückstände« anführt.

Dabei ist das Leuchtöl als Hauptprodukt ins Auge gefaßt. Es bleibt aber zu bemerken, daß die höher siedenden Fraktionen sehr wertvolle Schmieröle und butterartige Produkte, Vaseline u. dgl., enthalten. Erst wenn diese überdestilliert sind, bleibt eine teer- und pechartige Masse zurück.

Während nun in der ersten Gruppe, bei den Gasen und Dämpfen, die Formeln CH_4 usw. das wesentliche bezeichnen, bleibt in allen weiteren Gruppen zu unterscheiden zwischen C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n}.

Die Kohlenwasserstoffe der letzteren Formel sind, sofern sie im Erdöl vorkommen, Wasserstoffadditionsprodukte des Benzols: Hexahydrobenzol, C_6H_{12}; Hexahydrotoluol, C_7H_{14} usw.

Außer diesen Hauptbestandteilen des Erdöls gibt es Nebenbestandteile, von denen folgende hervorzuheben sind:

1. aromatische Kohlenwasserstoffe (Benzol usw.) und Spuren von organischen Säuren;

2. Schwefelverbindungen. Diese sind in den Erdölen nicht selten und insofern nicht unwesentlich, als dadurch der unangenehme Geruch bedingt wird, der bei der Verbrennung auftritt.

Je tiefer die Bohrungen gehen, um so mehr kommen diese Nebenstoffe, welche die Reinigung erschweren, in Betracht. Man erkennt sie leicht beim Schütteln mit Bleioxyd und Natron. In manchen Erdölen findet man

3. Cholesterine, welche Reaktion mit Trichloressigsäure zeigen.

Im ganzen hat man also ein buntes und schwer zu trennendes Gemenge, das sowohl praktisch brauchbare als wissenschaftlich interessante Verbindungen in großer Zahl aufweist.

Dem pennsylvanischen Öl am ähnlichsten ist dasjenige von Tegernsee, namentlich insofern es auch bei gewöhnlicher Temperatur brennbare Gase entwickelt. Dagegen bestehen die anderen deutschen Vorkommen, und besonders das kaukasische, vorwiegend aus flüssigen und höher siedenden Kohlenwasserstoffen, gegen welche die Gruppe der Gase zurücktritt, wenn auch immer mit ihr zu rechnen ist.

Im Zusammenhang mit diesen Verschiedenheiten ist natürlich der

Wert solcher Erdöle verschieden. Sofern wir die Verarbeitung auf Leuchtöl ins Auge fassen, scheint der Wert um so größer zu sein, je stärker die Gruppe III vertreten ist.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich aber, und dies ist immer festzuhalten, daß das Leuchtöl nur eine Fraktion des Erdöls ist. Man brennt nicht Petroleum, sondern eine Fraktion desselben. Die anderen Fraktionen haben auch ihre Verwendung, wie noch weiter anzugeben ist; deshalb hängt der Wert eines natürlich vorkommenden Erdöls von mehreren daraus zu gewinnenden Produkten ab.

Eine Analyse, die technischen Wert haben soll, muß also auf die Feststellung des Mengenverhältnisses dieser Fraktionen hinauslaufen.

Zur ersten Beurteilung eines aufgefundenen Erdöls gehört die Angabe, wieviel Naphtha, wieviel Leuchtöl und wieviel Rückstände es liefert.

Ganz entsprechend verläuft die Verarbeitung etwa wie folgt.

Man erwärmt zunächst zum Zwecke der Entfernung der gelösten Gase, des Methans usw. Dann bildet man durch Destillation drei Fraktionen, nämlich (abgesehen von Gasen): Naphtha, Leuchtöl und schwere Öle.

Diese Rohöldestillation ist vielfach auf kontinuierlichen Betrieb eingerichtet. Man hat dann eine großartige Kesselanlage, d. h. eine Batterie von vielen Kesseln, welche auf Treppen angeordnet sind, so daß ein Strom von Rohöl ununterbrochen von oben zugeleitet und durch die ganze Batterie geführt werden kann.

Besteht diese aus achtzehn Kesseln — was in Baku nichts Ungewöhnliches ist —, so sind die ersten vier sogenannte Vorwärmekessel, aus welchen nur Naphtha abdestilliert. Aus den vierzehn folgenden erhält man Leuchtöle, und von dem letzten fließen die 300° warmen Rückstände ab.

Die einzelnen Kessel haben einen Höhenunterschied von $1^1/_2$ m, und alle sind durch Rückstände, welche man mittelst Düsen auf die Roste spritzt, geheizt.

Für die Leuchtölfraktion, d. h. die zwischen 150—300° siedenden Öle, und für ihre außerordentlich große Benutzung ist es nun wesentlich, daß sie verschiedene Beschaffenheit haben, je nachdem sie aus russischem oder amerikanischem, aus rumänischem oder irgendwelchem anderen Rohöl destilliert wurden. Zum Beispiel enthält amerikanisches Öl, welches zwischen 150 und 300° siedet, etwa 80% Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}, anfangend mit C_7H_{16}, sogenannte Paraffine, während russisches Öl, zwischen denselben Grenzen siedend, etwa 80% Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n}, z. B. C_7H_{14}, sogenannte Naphthene enthält, somit reicher an Kohlenstoff und ärmer an Wasserstoff ist.

Dies gibt sich an dem spezifischen Gewicht zu erkennen, so daß z. B. gleich siedende Öle aus Pennsylvanien und aus Baku 0,81 und 0,83 wiegen. Namentlich aber verrät es sich beim Brennen in Lampen dadurch, daß die kohlenstoffreicheren Öle leichter Kohlenstoff abscheiden, d. h. die unangenehme Nebenerscheinung des Rußens zeigen.

Da nun unsere Lampen von Hause aus für amerikanisches Öl eingerichtet sind, fangen sie an zu rußen, wenn man russisches Öl darin benutzt. Natürlich kann man sie auf das letztere einrichten. Aber es liegt in der Natur der Sache, daß nicht jede Lampe für jede Art von Leuchtölen paßt. Daraus entspringen Unterschiede, welche für den allgemeinen Verkehr von großer Bedeutung und gleich näher zu erörtern sind.

Diese Unterschiede verschwinden nicht bei der Raffination der bezeichneten großen Fraktionen aus Erdöl. Denn auch dieser sehr gut entwickelte Betrieb führt nicht zu vollkommen gleichen Produkten. Die Raffination hat im wesentlichen den Zweck, die für den Gebrauch hinderlichen Nebenprodukte zu entfernen, und begnügt sich im übrigen mit der Einhaltug gewisser — immer noch ziemlich weiter — Siedepunktsgrenzen.

Die Raffination beginnt mit dem Zusatze von etwas konzentrierter Schwefelsäure. Dies hat den Zweck und Erfolg, die leicht zersetzlichen Beimengungen zu entfernen. Die Schwefelsäure wird dann fortgewaschen. Außer Schwefelsäure ist auch flüssiges Schwefeldioxyd für diesen Zweck empfohlen worden [1]).

Dann folgt Durchblasen von Luft unter starkem Druck, so daß eine Oxydationswirkung zustande kommt, und endlich neue Destillation, welche die noch zurückgebliebenen Reste von »Naphtha« entfernt. Denn die Naphtha ist leicht entzündlich und macht das Leuchtöl gefährlich, d. h. zu leicht entzündlich.

Außerdem ist bei manchen Ölen Entschweflung nötig. Besonders Ohiorohöl enthält bis zu 0,5 % Schwefel und hat infolge dieses Gehalts an Schwefelverbindungen einen unerträglichen Geruch.

Das Mittel, die Schwefelverbindungen zu entfernen, ist Erhitzen mit Metalloxyden, namentlich Kupferoxyd und Eisenoxyd, wodurch Schwefelkupfer usw. gebildet wird.

Entweder werden die Öle in stehenden, mit Rührwerk versehenen Kesseln mit den Oxyden gekocht, oder es werden die Dämpfe des siedenden Rohöls durch Zylinder, in welchen rotierende Drahtbürsten

[1]) Vgl. Edeleanu, Das rumänische Erdöl. (Bukarest 1908.)

das feinpulverige Oxyd fortwährend aufwirbeln, geleitet. Der Schwefelgehalt wird dadurch auf 0,08 % herabgedrückt. Die Öle werden zur Prüfung mit einer Lösung von Bleioxyd in Natronlauge geschüttelt und dürfen diese nicht mehr braun färben. Die Oxyde werden nach einigem Gebrauche durch Rösten in Etagenöfen regeneriert.

Außerdem finden Klärmittel in diesem Zusammenhange ausgedehnte Verwendung. Dies sind im allgemeinen poröse Stoffe, wie Tonerde, welche geeignet sind, suspendierte Verunreinigungen fortzunehmen. So ist z. B. »Floridin« eine in Florida vorkommende Erde, die zuerst in Amerika, dann auch bei uns sich eingeführt hat und viele schwach gefärbte oder trübe Öle zu klären vermag.

Je sorgfältiger alle diese Reinigungsarbeiten geleitet werden, um so besser und geruchloser ist das Produkt. Daraus geht hervor, daß auch die amerikanischen Öle nicht alle gleich sind.

Da man nun nicht für jedes Öl eine besondere Lampe einführen kann, so werden sie alle für dieselben, die allgemein gebräuchlichen Lampen passend gemacht durch Vermischung. Gehen wir also von der Verarbeitung über auf die

Verwendung, so ist als Zwischenstadium der große Betrieb der Vermischung zu nennen. Man mischt amerikanische mit russischen, überhaupt leichtere mit schwereren, um den richtigen, für alle Lampen passenden Mittelzustand zu erzielen.

Dadurch ist natürlich großen Gesellschaften, wie der »Standard Oil Company«, welche die verschiedensten Arten von Ölen in beliebigen Mengen zur Verfügung haben, entscheidendes Übergewicht gegeben über kleinere Unternehmungen, die an eine bestimmte Produktion gebunden sind. Darin liegt also die erste Erklärung dafür, daß die genannte Company allen anderen gegenüber befehlerisch auftreten kann und dies tut, indem sie die bekannten Vorteile erzielt.

Nun kann bei dieser Vermischung auch zu weit gegangen und übermäßig leicht entzündliches Öl hergestellt werden. Deshalb ist die Einführung des sogenannten »Tests« nötig geworden, wie sich aus folgendem ergibt. Die in den Verkehr gebrachten Leuchtöle können aus mehreren, ganz natürlichen Gründen leichter entzündlich sein, als für die allgemeine Sicherheit zulässig ist.

Früher trat dieser Übelstand meistens dadurch ein, daß die Raffination nicht richtig geleitet wurde, also sogenannte Naphtha bei dem Leuchtöl verblieb, jetzt häufiger dadurch, daß bei der Vermischung zu viel leicht siedende Kohlenwasserstoffe in das Produkt gelangen.

Immer führt dies dazu, daß sich die Flamme, die nur am Dochte

brennen soll, auf den ganzen Inhalt der Lampe überträgt. Dann pflegt die Lampe zu platzen, brennendes Öl fließt aus usw.

Im öffentlichen Interesse hat man sich also schon lange entschlossen, dies unmöglich zu machen.

Um zu verhüten, daß derartige Öle in den Verkehr gebracht werden, ist eine vorherige Untersuchung erforderlich, und diese hat sich, in Anbetracht der Verschiedenheit von Siedepunkt und spezifischem Gewicht bei den Leuchtölen verschiedenen Ursprungs, auf den Grad der Entzündlichkeit gerichtet. Es sind besondere Apparate im Gebrauch, welche diesen Grad festzustellen geeignet sind.

Bei uns gilt die Vorschrift, daß »Petroleum, welches bei 760 mm Barometerstand unter 21° C. entflammbare Dämpfe entweichen läßt, nicht benutzt bzw. für Beleuchtungszwecke verkauft werden darf«.

Der Apparat besteht aus einem bis zur Marke mit Petroleum zu füllenden Gefäß, welches durch ein Wasserbad langsam erwärmt wird. Auf dem Deckel des Gefäßes brennt ein kleines Flämmchen, welches von $^1/_2$ zu $^1/_2$ Grad zu den Dämpfen des Öles hingeführt wird. Tritt Entzündung der Dämpfe ein, so erlischt das Flämmchen durch die Verbrennungsgase.

Bei dem Versuche gibt man dem Wasserbad die Temperatur von 50°, und es ist ein empfindliches Thermometer im Öl angebracht. Auch bei diesem sogenannten »Test« zeigen sich die Leuchtöle aus verschiedenen Erdölen nicht gleich. Man findet als normal für

amerikanisches Leuchtöl : 24,5°
kaukasisches » : 28,5°.

In beiden Fällen sichert diese Untersuchung gegen übermäßigen Gehalt an Naphtha und Fehler der Vermischung.

Zugleich aber sieht man, daß in der Festsetzung des sogenannten Tests ein Mittel liegt, diese oder jene Produktion zu begünstigen. Wir in Deutschland haben 21° angenommen, können aber diese Zahl jederzeit erhöhen, wenn es z. B. wünschenswert erscheint, die russischen Öle gegenüber den amerikanischen zu begünstigen.

Andere Staaten haben schon jetzt höhere Zahlen, und im ganzen spielt dieser sogenannte Test keine unbedeutende Rolle in Anbetracht der großen Werte, die in diesem Verkehr alljährlich umgehen.

Im übrigen ist die bessere Ausscheidung von Naphtha dadurch begünstigt worden, daß sowohl die niedrig siedenden Produkte aus Erdöl, wie auch die hochsiedenden und die Rückstandsprodukte ihre eigenen, an Umfang zunehmenden Verwendungen gefunden haben. Es handelt sich also jetzt ebenso um Verarbeitung roher Naphtha und roher Produkte höheren Siedepunkts wie um die Reinigung des rohen Leuchtöls.

Die sogenannte Naphtha wird zunächst in derselben Weise gereinigt wie die Leuchtöle, d. h. mit Schwefelsäure behandelt, welche empyreumatische Beimengungen zerstört. Darauf folgt gewöhnlich eine Behandlung mit Natronlauge, wodurch etwa vorhandene Säuren und phenolartige Verbindungen gebunden werden.

Endlich destilliert man und bildet mehrere Fraktionen, weil Produkte von verschiedener und im ganzen großer Bedeutung daraus erhalten werden.

Diese sind bekannt als:

Petroleumäther oder Gasolin,
Benzin,
Ligroin,
Putzöl.

Das erste, sehr niedrig siedende und Gase enthaltende, deshalb vorsichtig zu behandelnde Produkt dient besonders zur Beleuchtung mittelst besonders eingerichteter Lampen und gibt das Beispiel für »Dampfbeleuchtung«. Man erkennt deutlich die Abhängigkeit des Vorganges von dem Apparat, von den sogenannten Lampen.

Gasolin siedet so leicht, daß geringe Erwärmung genügt, um einen Dampfstrom zu entwickeln, der mit leuchtender Flamme brennt.

Man hat nicht bloß die bei rohem Erdöl und bei Naphtha auffallende Erscheinung, daß sich die Flüssigkeit entzündet, wenn man mit der Flamme in die Nähe kommt; das Gasolin, welches durch zweimalige Destillation als das flüchtigste Öl aus dem Rohöl ausgesondert wurde, liefert mit Leichtigkeit einen Dampfstrom, der als solcher fortbrennt, und zwar ohne Mitwirkung kapillarer Röhren, ohne Dochte.

Der Vorgang ist sehr einfach, aber auch sehr feuergefährlich; daher eigentlich nur im Freien zu benutzen, nicht in Wohnungen usw.

Die Lampe besteht aus einem mit Gasolin gefüllten Behälter, der mit einem Rohr verbunden ist. Das Rohr führt zunächst nach unten, ist dann aufwärts gebogen und durch einen Hahn verschlossen, wie die Figur 103 erkennen läßt.

Öffnet man den Hahn, so tritt etwas Gasolin auf eine vor dem Ende des Rohres angebrachte Pfanne. Man entzündet es und läßt langsam Gasolin nachströmen. Die Pfanne wird dann bald so warm, daß alles Nachströmende sofort verdampft und eine ziemlich große Dampfflamme unterhält.

Im wesentlichen ist ja die Beleuchtung mit »Leuchtöl«, d. h. mit Kohlenwasserstoffen aus Erdöl, die zwischen 150 und 300° sieden, auch eine Dampfbeleuchtung; aber die brennbaren Dämpfe entwickeln sich nur langsam mit Hilfe der kapillaren Röhren des Dochtes aus einer Flüssigkeit, die als solche schwer entzündlich ist.

Darin besteht der Unterschied von »gefährlich« und »ungefährlich«. Dieser Unterschied bedingt die allgemeine Benutzung einer bestimmten Fraktion des Erdöls, und den Unterschied festzustellen, ist der Sinn der Prüfung, welche beschrieben wurde.

Unter den Benutzungen der Produkte aus Naphtha ist ferner diejenige als Lösungsmittel hervorzuheben. Diese Kohlenwasserstoffe nehmen Harze, Öle und Fette auf, so daß sie zur Extraktion, wie Schwefelkohlenstoff dienen können und die sogenannte chemische Reinigung bedingen.

Um den Sinn dieses ausgedehnten Betriebes zu verstehen, muß man sich klar werden, worauf eigentlich die Schwierigkeit, Schmutzteile von den Textilstoffen usw. zu entfernen, beruht. Sie beruht darauf, daß die Schmutzteile durch Vermittlung von Fett, Harz usw. haften. Diese Vermittler, also Fett, Harz usw. werden gewöhnlich durch Seife zerlegt, so daß dann der Schmutz abgeht.

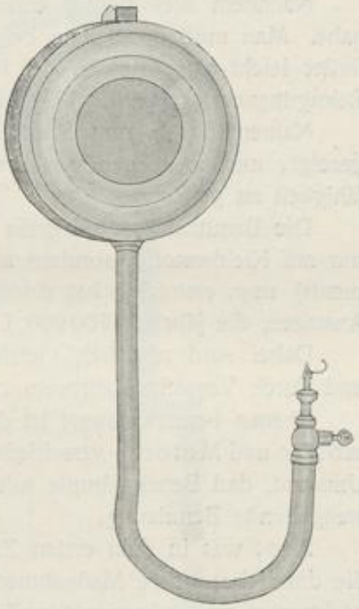


Fig. 103. Gasolinlampe.

Sie werden nun auch durch Benzin gelöst. Dann tritt derselbe Erfolg ein, nämlich das Ablösen und Entfernen der Schmutzteile. Die Sache hat aber den Vorzug, daß man dabei kein Wasser gebraucht, und daß durch Benzin, dessen Reste sehr leicht wieder verdunsten, keine Formveränderung der zu reinigenden Stoffe herbeigeführt wird.

Man kann dazu alle diese leichtsiedenden Kohlenwasserstoffe benutzen. Doch ist allgemein in Aufnahme gekommen: Benzin (C_nH_{2n+2} bzw. C_nH_{2n}) vom Siedepunkt 70—120°, wohl zu unterscheiden von Benzol. Es wird aus der »Naphtha« in Menge von etwa 70% gewonnen, nachdem man sie mit Schwefelsäure gereinigt hat, als das zwischen 70 und 120° siedende Produkt, vom spezifischen Gewicht 0,69—0,70.

Es ist leicht in genügender Menge zu erhalten und dient nun zur Reinigung von Stoffen aller Art — auch für Handschuhe, Pergament usw. Dabei sind häufig Brände eingetreten, deren Ursache rätselhaft blieb, bis man erkannt hat, daß sie durch elektrische Zündung entstehen.

Das Benzin ist ein außerordentlich schlechter Leiter für Elektrizität. Wenn daher wollene Stoffe darin heftig bewegt werden, entstehen elektrische Spannungen, die keine Ableitung finden und unter Umständen so stark werden, daß sich Funken bilden, die das leicht Feuer fangende Benzin entzünden.

Die dann eintretende Wirkung ist eine sehr üble. Die Flammen schlagen den Arbeitern ins Gesicht; auch entstehen leicht Explosionen, weil Gemenge von Benzindampf und Luft in den Räumen vorhanden sind.

Nachdem dies richtig erkannt ist, liegen die Mittel der Abhilfe nahe. Man muß das Benzin bei dieser Benutzung leitend machen und findet leicht einen Zusatz, der für die Art der Verwendung, d. h. für Reinigungszwecke paßt. Jede Seife entspricht dieser Anforderung.

Namentlich ölsaure Magnesia hat sich für den Zweck passend gezeigt, und zwar genügen Bruchteile von Prozenten, um die Leitfähigkeit zu geben.

Die Benutzung von Benzin für Reinigungszwecke, die sich nicht nur auf Kleiderstoffe, sondern auf Leder (Handschuhe), Papier (Dokumente) usw. erstreckt, hat einen großen Umfang gewonnen. Es gibt Anstalten, die jährlich 100 000 Liter Benzin und mehr verbrauchen.

Dabei sind natürlich Gefahren in erheblichem Maße vorhanden und durch Vorsichtsmaßregeln zu umgehen.

Ebenso bemerkenswert ist der Verbrauch des Benzins für Automobile und Motoren verschiedener Art. Dabei findet der ebenerwähnte Umstand, daß Benzindämpfe mit Luft ein explosives Gemenge bilden, weitgehende Benutzung.

Also, was in dem ersten Zusammenhange eine Gefahr bedeutete, die durch besondere Maßnahmen zu umgehen war, wird in anderem, und zwar nicht weniger großem Zusammenhange nutzbringend verwendet.

Dazu dienen sehr verschiedene Apparate und Einrichtungen. Das Wesentliche aber ist folgendes.

Wenn die Explosion in einem Zylinder, der einerseits ganz, andererseits durch einen beweglichen Kolben verschlossen ist, stattfindet, erhält der Kolben eine lebhafte Bewegung (vgl. Fig. 104). Er geht wieder zurück, wenn die bei der Explosion entstandenen, 600 bis 800° heißen Gase durch ein Ventil entweichen können und der verbleibende Inhalt des Zylinders sich abkühlt. Dabei preßt er das neu eintretende Gemisch zusammen. Das Hin- und Hergehen des Kolbens liefert die bewegende Kraft, welche in allen derartigen Motoren benutzt wird.

Es handelt sich nur darum, die Zuführung des explosiven Gemenges und dessen Zündung recht häufig zu wiederholen; dann ist die Benutzung lohnend.

Die Zuführung geschieht durch sehr fein ausgearbeitete Einrichtungen, welche das von einer Brause verspritzte Benzin mit Luft zusammen aufnehmen und hinter den Kolben in den Zylinder führen, in jeder Sekunde zwei oder mehrere Male nach Bedarf. Ebenso oft erfolgt die Zündung, gewöhnlich durch einen elektrischen, in den Zylinder überspringenden Funken.

Allerdings hat man dabei mit Fehlzündungen zu rechnen; sie

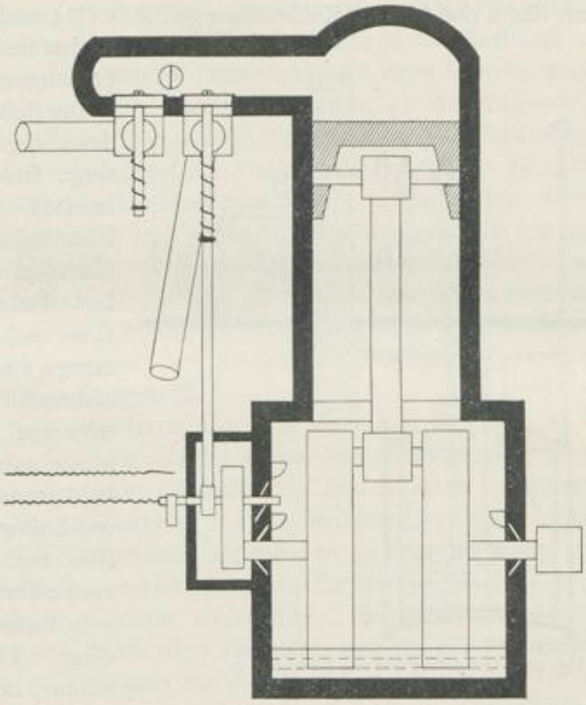


Fig. 104. Explosionskammer des Automobils.

führen zu etwas größerer Ansammlung des zu benutzenden Gemenges und zu dem auffallenden, bei der nächsten, richtigen Zündung erfolgenden Knall. Im ganzen gilt diese Art der Zündung und der ganze Betrieb als ungefährlich.

Aber die umfangreiche und von den verschiedensten Personen ausgeführte Benutzung einer leicht verdampfenden Flüssigkeit, deren Dämpfe mit Luft explosive Gemenge bilden, hat natürlich zu Anfang manche üble Folge gehabt. Man hat nun gelernt, sich dagegen zu schützen; besonders verdient es Beachtung, daß bei Lagerung von Benzin,

beim Abfüllen usw. Sicherheit geschaffen wird, wenn man Kohlensäure an Stelle von Luft bringt, wie Figur 105 erkennen läßt.

Links steht der Kohlensäurebehälter (1); er liefert das Gas in den oberen, gewöhnlich mit Luft gefüllten Raum des Benzinbehälters (4), so daß zunächst die Luft verdrängt und dann der nötige Druck zum Überführen des Benzins gegeben wird.

Dieser große Behälter ist unterirdisch aufgestellt. Von ihm wird das Benzin entweder zu Zapfhähnen (7 und 8) oder zu kleineren Behältern, deren oberer Raum ebenfalls mit Kohlensäure gefüllt ist (11), nach oben befördert und zum Gebrauche entnommen.

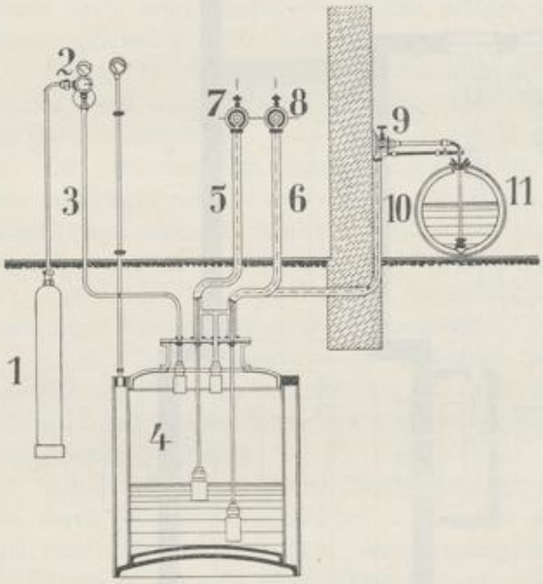


Fig. 105. Gefahrlose Lagerung von Benzin.

Die Behälter werden also gar nicht bewegt. Etwaiges Zerbrechen derselben, Überfließen beim Umfüllen usw. fällt fort. Dabei sind die Gas- und Dampfgemenge, die entstehen, nicht entzündlich, geschweige denn explosiv, solange Kohlensäure an die Stelle von Luft getreten ist. Dies muß natürlich kontrolliert werden.

In Berlin hat sich diese Einrichtung schon bei einem großen, in der Stadt selbst ausgebrochenen Brande bewährt. Das Lager der Omnibusgesellschaft ist auf 130 000 Liter Benzin eingerichtet und hat seine Feuerprobe beim Brande des Viktoriaspeichers im Jahre 1907 bestanden. Es ist dicht dabei und hat sich nicht gerührt.

Natürlich liegen alle solche großen Lager unterirdisch, damit etwa ausfließendes Benzin nicht das Feuer in die Umgegend tragen kann. So erstickt der Brand in der Kohlensäure, wenn er überhaupt beginnt.

Das dritte Produkt aus Naphtha, das Ligroin, welches zwischen 120 und 135° siedet, dient zum Brennen in Ligroinlampen und zum Karburieren von Gasen, d. h. Leuchtendmachen an und für sich nicht leuchtender Gase.

Es ist bereits erwähnt worden, daß in Amerika viel Naturgas benutzt wird. Dieses besteht wesentlich aus Methan, einem mit blasser Flamme brennenden Kohlenwasserstoff. Er wird leuchtend gemacht, wenn man von dem Gasstrom etwas Ligroin, d. h. kohlenstoffreichere Produkte desselben Ursprungs, aufnehmen läßt.

Das vierte, von 135—150° siedende Destillat aus Naphtha weist auf eine noch weiter zu besprechende, im ganzen sehr allgemeine Benutzung hin; es ist Putzöl für Maschinen.

Demnach bleiben die sogenannten »schweren Ole« zu besprechen. Die oberhalb 300° siedenden und die überhaupt nicht ohne Zersetzung destillierenden Bestandteile der Erdöle haben ebenfalls ihre große Benutzung. Sie dienen als solche zur Heizung in der schon angegebenen Weise, die manche Vorzüge hat, und zur Darstellung von acetylenreichen Leuchtgasen. Der Vorzug, welchen die letzteren vor dem gewöhnlichen Steinkohlenleuchtgase haben, besteht darin, daß sie auf Druck von zehn und mehr Atmosphären gebracht werden können, ohne ihre Heizkraft und Leuchtkraft zu verlieren. Man verwendet sie daher in gepreßtem Zustande zur Beleuchtung der Eisenbahnwagen, der Seebojen usw.; häufig gemengt mit anders hergestelltem Acetylen.

Diese Verhältnisse werden bei der Besprechung des Leuchtgases aus Steinkohlen klargestellt.

Von den schwereren Ölen aus Petroleum ist gleich zu bemerken, daß die Maschinenöle, welche daraus hergestellt werden, oft wertvoller sind als die Leuchtöle. Darauf wird also in erster Linie hingearbeitet; daneben auch auf Vaselin, d. h. für medizinische Zwecke benutzte Salbe.

Was die Maschinenöle betrifft, so sind sie nicht nur je nach der Art des Gebrauchs verschieden, wie die Namen besagen, sondern zum Betriebe jeder Maschine erforderlich. Der Wert eines rohen Erdöls wird daher mit durch diese bestimmt, was für das kaukasische Öl von Bedeutung ist und auch für die deutschen.

Zur Gewinnung der Schmieröle werden die Rückstände nach Abdestillieren der Leuchtöle mit überhitztem Wasserdampf, zuletzt unter Zuhilfenahme der Luftpumpe, destilliert und nach ihrem spezifischen Gewicht in Fraktionen aufgefangen.

Maschinenöle haben ein spezifisches Gewicht von etwa 0,9,
Zylinderöle » » » » » » 0,92—0,94.

Auch diese werden durch den Entflammungsapparat geprüft. Wichtiger aber ist die Feststellung der Viskosität, d. h. des Grades der Zähflüssigkeit. Sie wird ermittelt, indem man die Tropfen zählt, welche in der Zeiteinheit unter Druck einer bestimmten Flüssigkeitssäule aus engen Öffnungen ausfließen. Denn die richtige Zähflüssig-

keit ist für die Verminderung des Reibungswiderstandes von der größten Bedeutung. Ist das Öl zu dünnflüssig, so wird es fortgeschleudert; ist es zu dickflüssig, so vermehrt es die Reibung.

Natürlich müssen alle solche Schmiermittel, auch die bei gewöhnlicher Temperatur festen, frei von Säuren und frei von Nebenstoffen, die auch beim Erwärmen noch fest bleiben, sein. Andererseits finden feste Stoffe aus Erdöl, d. h. Vaseline u. dgl., ihre besondere, schon erwähnte Verwendung, namentlich für medizinische Zwecke.

Durch die notwendige Reinigung entstanden schon in den früher erwähnten Fällen Abfallprodukte, die in Anbetracht der Größe des ganzen Betriebes viel ausmachen. Sie kommen auch hier wieder vor und haben zu Versuchen der Benutzung angeregt.

Da nun die Erdöle die aromatischen Kohlenwasserstoffe, die in dem Steinkohlenteer vorkommen, in geringen Mengen enthalten, so lassen sich manche der erwähnten Abfallprodukte nitrieren, und aus deren Nitroprodukten kann man Farbstoffe machen [1]). Doch haben diese im Verhältnis zu der großen Zahl, die aus Steinkohlenteerprodukten entsteht, keine Bedeutung.

Aus dem Ganzen geht aber hervor, daß Oleum petrae der Rohstoff für viele, allgemein benutzte Produkte ist. Die Bezeichnung Petroleum paßt also eigentlich nicht für eins dieser Produkte.

Richtig bezeichnet sind die Leuchtöle, die wir brennen, sehr sorgfältig hergestellte und betreffs ihrer Beschaffenheit besonders kontrollierte Fraktionen aus Erdöl. Die Art der Kontrolle wurde beschrieben.

Die Verwendungen, welche Naphtha, Leuchtöle und Schmieröle gefunden haben, beziehen sich alle auf Kohlenwasserstoffe der Formeln C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n}. Sie begründen eine außerordentlich starke Benutzung der im wesentlichen daraus bestehenden Naturprodukte.

Etwa 350 000 000 dz Rohöl werden jährlich gefördert und in die Fabriken übergeführt. Daraus entstehen durch die geschilderte Verarbeitung etwa 175 000 000 dz Leuchtöle und 140 000 000 dz Rückstände, so daß die leicht siedenden Produkte am wenigsten ausmachen.

Weitaus die größte Förderung haben Rußland und Amerika. Der Rest verteilt sich auf Sumatra, Java, Galizien, Rumänien und Deutschland.

Bei der Raffination liefern die amerikanischen und die Sumatraöle am meisten Leuchtöl.

In diesen Zusammenhang gehört nun noch die kleinere Gruppe Solaröl und Paraffin, welches fest ist, insbesondere Erdwachs.

---

[1]) Vgl. P. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation, Bd. IV (Berlin, 1899), 1064.

Einzelne Arten von Torf und von Braunkohle liefern bei der trockenen Destillation Ole, welche den aus Erdöl erhaltenen sehr ähnlich sind.

Die geeigneten Arten der Braunkohle, auch Schwelkohle genannt, sind von heller Farbe, fühlen sich im feuchten Zusande fettig an und blähen sich bei 150—200° zu einer schwarzen Masse auf, indem sie Destillationsprodukte abgeben.

Solche Braunkohlen finden sich in einer Mächtigkeit von 1—8,4 m unter Kies und Lehm in der Provinz Sachsen und Thüringen, namentlich bei Halle a. S. Dieses sächsisch-thüringische Becken wird bei einer Ausbeutung wie gegenwärtig bis zur Mitte des 20. Jahrhunderts ausreichen, also kurze Zeit.

Daneben dienen in entsprechender Weise: Torfarten in Oldenburg usw., bituminöse, d. h. mit Erdpech durchtränkte Schieferarten in Schottland, z. B. Boghead- und Cannelkohle.

Die seit langer Zeit gebräuchliche Art des Abschwelens führt zu trockener Destillation. Man benutzt aufrechtstehende Destillationsapparate aus Eisen und Schamotte.

Die Braunkohle gleitet an den Wänden des Schachtes allmählich nieder und findet an den inneren Vorsprüngen Aufenthalt. Diese Vorsprünge bilden einen Einsatz und verdecken Schlitze, durch welche die Destillationsprodukte nach innen treten. Im Innern ist eine Ableitung für die Dämpfe und eine sackartige Vertiefung für Staub (vgl. umstehende Figur 106).

Während die brennbaren Gase zum Heizen dienen, auch die zurückbleibenden Koks keinen großen Wert haben, knüpft sich ein größeres Interesse an den sich verdichtenden Braunkohlenteer.

Darin findet man

1. viele Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe C_nH_{2n+2}, welche auch in den Erdölen vorkommen, namentlich Pentan, C_7H_{16}, Nonan, C_9H_{20} und höhere Homologe bis zu $C_{27}H_{56}$. Diese bilden sogenanntes Solaröl.

Außerdem sind in dem Braunkohlenteer nachgewiesen, der Menge nach zurücktretend:

2. Benzol und Homologe, Naphthalin usw., ferner Phenol und Homologe,
3. Pyridin und Homologe, Chinolin,
4. Schwefelkohlenstoff, Thiophen und Merkaptane.

Der Teer hat ein spezifisches Gewicht von 0,82 bis 0,95.

Nachdem er durch Waschen mit Natron von sauren Beimengungen (Kreosot-Ölen) befreit ist, liefert er bei einer zweiten Destillation:

1. Solaröl, d. h. Leuchtöl,
2. Schmieröl und
3. feste Paraffine.

Dabei bleibt in den Retorten

4. eine asphaltartige Masse, welche im heißen Zustande abzulassen ist und nachher erstarrt.

Das erste Produkt wird wie folgt gereinigt.

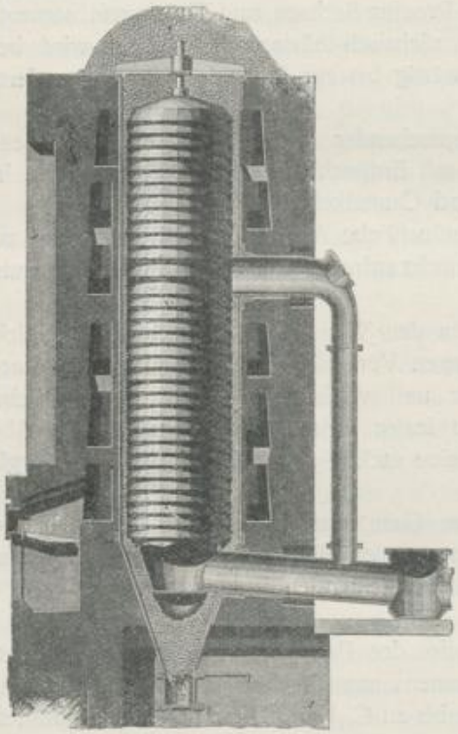


Fig. 106. Destillation von Braunkohle.

Man wäscht wieder mit Natronlauge, um alle diejenigen Stoffe zu entfernen, die Verbindung mit Alkali eingehen.

Diese sogenannten »Kreosot-Öle« sind verschieden von dem bei der Destillation des Holzes auftretenden Essig und dem bei der Verarbeitung des Steinkohlenteers zu gewinnenden Phenol; es sind Kresole und deren Äther.

Nachdem man die Alkaliverbindungen abgezogen und gründlich mit Wasser gewaschen hat, folgt Behandlung mit einigen Prozenten Schwefelsäure. Bei dieser, Stickstoffverbindungen entfernenden Reinigung mit Schwefelsäure wird nicht ohne Erfolg gleichzeitig Luft durchgepreßt. Nachher folgt Filtration über Kohle oder Knochenkohle.

So resultiert »Solaröl«. Es ist ähnlich, aber nicht gleich den mittleren Destillaten aus Erdöl. Der Siedepunkt ist 160—196°, das spezifische Gewicht 0,83—0,835, die Steigkraft genügend. Die Sicherheit bei der Benutzung ist, da leichtsiedende Öle fehlen, sehr groß, die Neigung zu übermäßigen Ausscheidungen von Kohlenstoff aber vorhanden.

Diese Neigung gibt sich bei Benutzung in gewöhnlichen Lampen alsbald zu erkennen. Natürlich kann man nun, ebenso wie für russische

Erdöle, besondere Lampen, welche durch stärkere Luftzufuhr das Rußen verhindern, auch für Solaröl konstruieren. Bei der geringen Produktion des letzteren ist dies aber nicht lohnend genug, um auf den allgemeinen Gebrauch Einfluß zu haben.

Die wichtigeren Produkte aus Braunkohlenteer sind daher die über dem Solaröl siedenden Öle, welche als solche verwendbar sind und für festes, κατ' ἐξοχήν sogenanntes Paraffin dienen.

Die höher siedenden Öle des Braunkohlenteers erstarren leicht beim Erkalten und werden dann für sich aufgefangen.

Man kann die Destillation fortsetzen bis zur Trockne, so daß eine schwarze blasige Masse in der Retorte zurückbleibt, oder auch zur richtigen Zeit »Asphalt« noch als dickflüssige Masse ablassen. Die »richtige Zeit« wird durch Probenahme mittelst eiserner Löffel ermittelt und ist bei Retorten von 500 Liter Inhalt etwa nach 8—10 Stunden da, während die Destillation bis zur Trockne 12—14 Stunden dauert.

Immer erhält man erstens hochsiedende Paraffinöle, die sich als Schmieröle, für Motorbetrieb und für Fettgas verwenden lassen, sowie zweitens festes, sogenanntes Paraffin. Dies führt auf die festen Kohlenwasserstoffe der Reihen C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n}.

Eigenschaften der festen Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe. Die mit $C_{19}H_{40}$ anfangenden Kristallisationen sind

1. durchsichtig und großblättrig; die höheren
2. körnig-kristallinisch, aber doch durchscheinend, bis
3. wachsartige, undurchsichtige Massen folgen.

Demgemäß steigen die Schmelzpunkte von 31—70° und die Siedepunkte von 300° ab ziemlich hoch.

Die festen Paraffine, unlöslich in Wasser, werden von Alkohol etwas gelöst (etwa 3 Teile in 100 Teilen siedenden Alkohols). Auch Schwefelkohlenstoff, Äther usw. sind Lösungsmittel. In der Praxis aber ist das leichte Braunkohlenteeröl, welches auch den Namen Benzin führt allgemein als Lösungsmittel im Gebrauch.

Wie der Name Paraffin (parum affinis, zu wenig verwandt) besagt, sind diese Kohlenwasserstoffe schwer veränderlich, daher nur als solche zu benutzen, nicht zu irgendwelchen Derivaten, wie die aromatischen, hier nur unbedeutend vorkommenden Kohlenwasserstoffe verwendbar. Bemerkenswert aber ist, daß diese durch Destillation des Braunkohlenteers erhaltenen festen Paraffine auch in der Natur gefunden werden. Es schließt sich also hier an: das Vorkommen der festen Paraffine. Dabei kehren dieselben Unterschiede wieder, die bei den flüssigen hervorgehoben wurden, nämlich daß es Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n} gibt.

Die ersteren werden hauptsächlich aus dem Braunkohlenteer gewonnen; die anderen machen im wesentlichen das Vorkommen im Erdwachs aus.

Das Erdwachs findet sich nicht bei uns, so daß wir gut tun, den Braunkohlenteer zu benutzen, so weit er eben reicht. Man kann annehmen, daß daraus jährlich etwa 9000 Tonnen festen Paraffins, welches einen Durchschnittswert von 48 Mk. für 100 kg hat, gewonnen werden. Wir kommen aber damit nicht aus, sondern verarbeiten bedeutende Mengen ausländischen Erdwachses.

Dieses kommt vor:

1. am Kaspischen Meer auf Inseln in der Nähe der Halbinsel Apscheron, die vom Kaukasus abzweigt: Neftgil,

2. in Ostgalizien, bei Boryslaw und Wolanka: Ozokerit,

3. in der Moldau und in Ungarn, auch in Amerika an mehreren Stellen.

Das Ozokeritvorkommen hat die größte Bedeutung. Österreich fördert, namentlich in Galizien, jährlich große Mengen und versorgt den europäischen Bedarf hauptsächlich.

Der Rohstoff ist sehr verschieden; dunkel bis schwarz und dabei knetbar bzw. weich sind die geringeren Sorten, heller bis gelb und dabei hart bis zu schaligem Bruch die besten.

In allen findet man mineralische Beimengungen, besonders Chlornatrium und Gips, welche erkennen lassen, daß diese organischen Stoffe sich aus Seewasser abgesetzt haben. Wir finden sie nicht da, wo sie entstanden sind, sondern, wie man sagt, auf sekundärer Lagerstätte. Sie sind von dem Orte ihrer Entstehung durch Seewasser fortgeschwemmt und anderswo abgelagert worden. Infolge dieses Transportes sind ihnen die Hauptbestandteile des Meerwassers — Chlornatrium und Sulfate — beigemengt geblieben.

Die weicheren Arten von Ozokerit enthalten geringe Mengen harzartige, sauerstoffhaltige Verbindungen, während sonst der Hauptbestand von Kohlenwasserstoffen gebildet wird, und zwar der Formel C_nH_{2n}. Die mittlere Zusammensetzung ist demgemäß — wenn man von sauerstoffhaltigen Beimengungen absieht — 85 % Kohlenstoff und 15 % Wasserstoff.

Der Schmelzpunkt der geringeren Sorten ist 56—74° C.; er geht aber bei den hornartigen bis zu 110°. Zur Lösung eignen sich Ligroin bzw. Benzin, während Alkohol und Äther nur wenig lösen.

Diese mehr oder weniger festen Massen finden sich in Schichten, die 20—100 m unter der Erdoberfläche liegen. Da diese Schichten zuweilen auch Erdöl, namentlich aber oft Gase führen, die beim Anschlagen der Erdwachsschicht Druck entwickeln, so muß man vor-

sichtig arbeiten. Dennoch werden oft die Massen, wie durch eine Röhre, nach oben getrieben, so daß die Arbeiter sich schnell retten müssen.

Verarbeitung. Wie die chemische Natur der festen sogenannten Paraffine aus verschiedener Quelle eine abweichende ist, insofern wir Grenzkohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n} darin erkennen, so bleiben immer Verschiedenheiten — in Schmelzpunkt, Löslichkeit und so auch in der Verarbeitung. Die festen Paraffine aus Braunkohlenteer sind zunächst mit flüssigen gemengt bzw. darin gelöst. Dieser Rohstoff, d. h. Teer, wird wie erwähnt, durch Destillation gereinigt, namentlich von den anderen Bestandteilen des Teers getrennt. Dann hilft man durch Behandlung mit Schwefelsäure, durch Waschen mit Natron, durch Abpressen und Abschleudern der entstandenen Kristallisationen nach, um erstens weiße und zweitens einigermaßen gleichschmelzende Produkte zu erzielen.

Die letzteren werden noch einheitlicher gemacht, indem man schmilzt, mit Benzin aus Braunkohlenteer vermischt, wieder erstarren läßt und von neuem abpreßt. Dann werden mit dem Benzin viele noch vorhandenen, ölige Beimengungen entfernt, so daß sich der Schmelzpunkt erhöht und konstanter wird.

Bei Ozokerit liegt die Frage der Reinigung von vornherein anders. Er ist von Hause aus fest und erfährt demgemäß eine andere Behandlung; namentlich ist die Destillation weniger anwendbar. Man beginnt immer mit Verarbeitung fester Massen, und es findet ein »Ausschmelzen des Ozokerits« statt zum Zwecke der Trennung von erdigen Beimengungen. Die so erhaltenen braunen Massen werden bis zu einem gewissen Grade gereinigt durch Waschen mit Natronlauge und Behandeln mit Schwefelsäure, ebenso wie Öle, eventuell unter Erwärmen über die zum Schmelzen nötige Temperatur (z. B. mit 5 % Schwefelsäure bei 170—180 °).

Die so erhaltenen Mittelprodukte kann man dann entweder durch Destillation oder durch Bleichen reinigen.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß mit der Destillation leicht eine Erniedrigung des Schmelzpunktes infolge eintretender Zersetzungen der höheren Kohlenwasserstoffe verbunden geht. Da nun diese festen Kohlenwasserstoffe hauptsächlich für Kerzen verwendet werden und bei festen Leuchtstoffen eine gewisse Härte von großem Werte ist, greift man kaum mehr zur Destillation, welche früher auch hierbei üblich war.

Jetzt wird im wesentlichen entfärbt. Das geschieht durch Erwärmen mit einem hauptsächlich aus feinverteilter Kohle bestehenden

Pulver auf etwa 120° und nachherige Trennung in warmen Filterpressen. Auch kommen mineralische Klärmittel, d. h. poröse Stoffe, die im wesentlichen aus Tonerde bestehen, zur Anwendung, so die von anderen Betrieben her lange bekannte »Walkererde« und das kürzlich erwähnte, von Amerika aus eingeführte Floridin. Deren Wirkung beruht auf der Absorption kohliger und dunkel färbender Beimengungen; sie wird hier besonders klar.

Man geht von schwarzen Massen aus.

Das dadurch bis zu gelber Farbe gebrachte »Ceresin« wird dann gebleicht, indem man auf großer Oberfläche dem Sonnenlichte und dem Tau aussetzt, so daß Ozon wirkt, oder mit anderen Bleichmitteln.

Die Erfahrung, daß der Schmelzpunkt durch Destillation erniedrigt wird, hat natürlich auch zu Versuchen geführt, die Paraffine aus Braunkohlen, aus Schiefer usw. durch Lösungsmittel zu gewinnen. In der Tat kann man durch Benzin und andere Lösungsmittel feste, wachsartige Stoffe ausziehen, deren Schmelzpunkt bei etwa 70° liegt.

Der Beweis ist also geliefert, daß solche Stoffe in den Braunkohlen fertig gebildet sind, nicht nur durch trockene Destillation entstehen.

So treten die verschieden aussehenden Rohstoffe einander näher, und man lernt bei der Verarbeitung des einen, was in gewissem Umfange auch für den anderen paßt.

Anwendung. Hauptsächlich dienen alle diese Kohlenwasserstoffe, wenn sie hart genug sind, zu Kerzen, und zwar allein oder auch im Gemisch mit Stearinsäure usw., d. h. mit den durch Verseifung der Fette gewonnenen Kerzenstoffen.

Die sogenannten Paraffinkerzen sehen also ziemlich verschieden aus, weil die Kohlenwasserstoffe selbst verschieden sind und ferner, weil die Zusätze anderer Art häufig sind. Schon die mittelguten »Paraffinkerzen« aus hartem Kohlenwasserstoff, also vom Schmelzpunkt 56° und Erstarrungspunkt 54°, haben höhere Leuchtkraft als Stearinsäurekerzen.

Der Qualität nach steht das Paraffin somit hoch in der Reihe der Kerzenstoffe. Der Menge nach spielt es im Verkehr keine solche Rolle wie die Stearinsäure, und meistens hat man mit Vermischungen der beiden Leuchtstoffe zu rechnen.

Während also die harten Paraffine als diejenigen gelten, die als Leuchtstoffe benutzt werden, dienen die weicheren zum »Paraffinieren« der Zündhölzer, also um die Flamme des Zündkopfes auf das Holz zu übertragen, wie es sonst der Schwefel tut. Außerdem haben sie ähnliche Verwendungen wie die weichen Fette, und zwar besonders dann, wenn chemische Passivität dabei wünschenswert ist, welche die Fette nicht besitzen.

Bei der Verwendung für Kerzen kann das wachsartige Aussehen des Paraffins auf den ersten Blick täuschen. Die Unterscheidung von Wachs ist aber leicht wegen des verschiedenen Verhaltens gegen starke Schwefelsäure; Wachs wird gebräunt, während Paraffin unverändert bleibt. Der Grund wird gleich bei Wachs angegeben.

Andererseits ist Paraffin leicht von Stearinsäure, die ebenfalls von Schwefelsäure nicht angegriffen wird, zu unterscheiden, weil die Säure in Alkohol löslich ist und sauer reagiert.

Physikalisch kommt das »Ceresin« aus Erdwachs auch insofern dem Bienenwachs sehr nahe, als es klebt, was die Paraffine aus Braunkohlen nicht tun.

Von den aliphatischen Kohlenwasserstoffen, die hierdurch gekennzeichnet sind, können wir übergehen auf die

Glyzerin = $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$ ist ein 3-wertiger Alkohol.

Fette und Öle.

Diese Stoffe haben, wie wir sehen werden, erstens als solche außerordentlich große Bedeutung für unser Leben und unsere Gewerbe. Sie bilden aber auch durch Spaltung nicht weniger wichtige Produkte: Fettsäuren, Seifen und Glyzerin.

Was die chemische Natur dieser sehr zahlreichen Verbindungen betrifft, so sind die meisten und wichtigsten derselben Glyzeride. Glyzerinester.

Die Bezeichnung hat so allgemeine Bedeutung in diesem Zusammenhange, daß man die andern Nichtglyzeride nennt. Auch bei dem ganzen Verhalten und bei vielen Veränderungen kommt es auf den Sinn dieses Wortes an.

Glyzeride sind chemische Verbindungen, welche einerseits vom Glyzerin abzuleiten sind, andererseits von einer der sogenannten Fettsäuren, zu denen auch die Essigsäure gehört. Z. B. entstehen aus Buttersäure und Glyzerin mehrere Glyzeride, die als Butyrine zu bezeichnen und weiter zu unterscheiden sind.

Der Vorgang kann zwischen 1 Molekül Glyzerin und 1 Molekül Buttersäure nach folgender Gleichung stattfinden:

$$\underset{\text{Glyzerin}}{C_3H_5(OH)_3} + \underset{\text{Buttersäure}}{C_4H_8O_2} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Monobutyrin}}{C_3H_5(C_4H_7O_2)(OH)_2}.$$

Wir haben dann ein Glyzerid, und zwar ein Butyrin, welches näher zu bezeichnen ist als Monobutyrin, weil es nur einen Rest der Buttersäure enthält. Außerdem kann der Vorgang mit zwei und drei Molekülen Buttersäure stattfinden. Dann entstehen auch Glyzeride, auch Butyrine, nämlich Dibutyrin und Tributyrin.

$$\underset{\text{Dibutyrin}}{C_3H_5(C_4H_7O_2)_2 \cdot OH} \text{ und } \underset{\text{Tributyrin}}{C_3H_5(C_4H_7O_2)_3}.$$

Das letztere ist sogar diejenige Verbindung, die man gewöhnlich im Auge hat; sie bezeichnet den Abschluß der Reaktion, während die ersteren noch halb Glyzerin sind.

Dementsprechend bezeichnen die Worte: Oleïn, Stearin, Palmitin die Glyzeride der Ölsäure, Stearinsäure und Palmitinsäure. Dabei sind dieselben Unterschiede zu machen, und man denkt gewöhnlich an Trioleïn, Tristearin und Tripalmitin als an die neutralen Glyzeride der Ölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$ usw. Solche Glyzeride können also in den physikalischen Eigenschaften stark abweichen, weil die Molekulargrößen sehr verschieden sind.

Monobutyrin ist $C_7H_{14}O_4$

Tributyrin ist $C_{15}H_{26}O_6$.

Auf alle aber paßt die allgemeine Bezeichnung; sie sind »chemische Verbindungen, welche aus Glyzerin einerseits und einer fetten Säure andererseits unter Wasseraustritt entstanden sind«.

Chemisch kommen als Unterschiede bei den in den Glyzeriden enthaltenen Säuren namentlich zwei in Betracht: erstens die geringere oder größere Zahl der Kohlenstoffatome und zweitens der Sättigungszustand. Von den ungesättigten Säuren zeigen insbesondere diejenigen mit zwei doppelten Bindungen ganz charakteristisches Verhalten in Form von Glyzeriden, wie bei den Eigenschaften und Verwendungen hervorzuheben ist.

Die anderen, in der Klasse der Fette und Öle noch vorkommenden Verbindungen, die sogenannten Nichtglyzeride, sind, was ihre chemische Natur betrifft, nicht schwer zu bezeichnen. Sie sind entweder Ester, d. h. chemische Verbindungen, die aus Säure und Alkohol entstanden sind, oder Säuren bzw. Alkohole als solche. Beispiele solcher Verbindungen werden gleich angeführt. In allen findet sich eine verhältnismäßig hohe Zahl von Kohlenstoffatomen: C_{16} usw.

Außerdem werden die Worte »Fette« und »Öle« mit Unterschied angewendet. Sie beziehen sich auf die physikalische Beschaffenheit, und daraus ergibt sich folgende, die Übersicht des ganzen Gebiets erleichternde Einteilung.

Man hat:

A. bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Fette, d. h. Öle. Diese sind sämtlich Glyzeride; und zwar gibt es

I. Glyzeride niederer Fettsäuren (Buttersäure, Valeriansäure, Kaprinsäure, auch Essigsäure);
Beispiel: $(C_4H_7O_2)_3 \cdot C_3H_5$, Butyrin, gleich Butteröl;

II. Glyzeride der Ölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$;
Beispiel: $(C_{18}H_{33}O_2)_3 \cdot C_3H_5$, Trioleïn, d. i. der Hauptbestandteil des Olivenöls, Mandelöls usw.;

III. Glyzeride der Rizinusölsäure, $C_{18}H_{34}O_3$;
Beispiele: Rizinusöl und Öl von Jatropha curcas;

IV. Glyzeride der Leinölsäure, $C_{18}H_{32}O_2$;
Beispiele: Leinöl, Mohnöl, Hanföl;

B. die bei gewöhnlicher Temperatur festen Fette. Diese sind teils Glyzeride, teils Ester, teils Alkohole, teils Säuren, und zwar gibt es:

I. Glyzeride der Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, einer richtigen Homologen der Essigsäure;
Beispiel: $(C_{16}H_{31}O_2)_3 \cdot C_3H_5$, Tripalmitin, das in der Natur außerordentlich verbreitet ist, aber kaum in reinem Zustande vorkommt;

II. Glyzeride der Stearinsäure; $C_{18}H_{36}O_2$;
Beispiel: $(C_{18}H_{35}O_2)_3 \cdot C_3H_5$, Tristearin.

Alle Glyzeride von B, I und II werden kurz als »Palmitin« und »Stearin« bezeichnet; sie machen als Gemenge die Hauptmasse der festen Fette aus, nämlich von Talg, Palmöl, Kokosnußöl usw.;

III. Nichtglyzeride:

1. der Hexadecylalkohol, $C_{16}H_{34}O$, genannt Cetylalkohol oder Äthal, macht als solcher und als Ester, besonders der Palmitinsäure, einen Hauptbestandteil des Walrats aus;
2. Ester der Cerotinsäure, d. h. der Säure $C_{27}H_{52}O_2$, und die freie Säure finden sich im Wachs;

C. halbfeste Fette, d. h. Gemenge fester und flüssiger Fette. Abgesehen davon, daß viele Öle feste Glyzeride gelöst enthalten und festen Fetten etwas Öl unmerklich beigemengt ist, haben manche tierische Fette eine mittlere Konsistenz. Diese kommt durch ein gewisses Mengenverhältnis zustande, das nicht leicht aufzuheben und für das Verhalten wesentlich ist. Solche halbfeste, tierische Fette sind besonders Kuhbutter und Schmalz, deren Zusammensetzung später angegeben wird.

Diese ganze Klasse von Verbindungen, die Fette und Öle, haben gewisse allgemeine Eigenschaften, von denen nun die technisch wichtigen folgen.

Alle Fette und Öle sind bei 100° C flüssig. Im einzelnen ergeben sich natürlich Unterschiede; z. B. ist

1. Tributyrin bei gewöhnlicher Temperatur eine ölartige, neutrale Flüssigkeit, die schwachen Geruch, aber scharfen, nachher bitteren Geschmack zeigt. Es erstarrt schwer. Butteröl

2. Trioleïn ist geruch- und geschmacklos. Es erstarrt leicht beim Abkühlen, und zwar schon über 0°. Olivenöl

3. Tristearin ist kristallinisch und schmilzt zuerst bei 55°, erstarrt dann wieder und schmilzt endgültig bei 71,6°.

Nichtglyzeride sind die Wachsarten. Gewisse Wachsarten schmelzen erst bei 80° C. Aber damit ist das Maximum erreicht.

Also im ganzen hat man keine hohen Schmelzpunkte; bei 100° ist alles flüssig.

Im festen Zustande hat man selten kristallinische Beschaffenheit, weil fast immer Gemenge vorliegen. Kein natürliches Fett oder Öl ist ein chemisches Individuum. Kristallinisch sind z. B. die Glyzeride der Palmitinsäure und Stearinsäure, wenn sie rein sind.

Im flüssigen Zustand dehnen sich die Fette und Öle durch Erwärmung stärker aus als andere Flüssigkeiten, z. B. sind:

1000 Liter Oleïn von 0° = 1016 Liter Oleïn von 20° C.

Die fetten Öle zeigen an kapillaren Röhren, so auch an Dochten im allgemeinen dasselbe Verhalten wie die Leuchtöle aus Erdöl: sie brennen an den Röhren, während der brennende Span in dem Öle selbst erlischt. Die Kapillaritätskonstanten sind sogar denen der Kohlenwasserstoffe ziemlich gleich; man hat (a^2 mm^2)[1])

für russische und amerikanische Leuchtöle 7,55—8,18
« Olivenöl . . . . . 7,16—8,23.

Die Entzündung erfolgt aber schwerer, und die Erklärung des Vorgangs macht dies verständlich. Während die Kohlenwasserstoffe als solche verdampfen und der Dampf brennt, werden die Glyzeride nicht als solche in Dampf verwandelt. Oleïn z. B. destilliert nicht. Sie erfahren in den kapillaren Röhren Zersetzung, so daß es Produkte der trockenen Destillation und zwar Spaltungsprodukte sind, welche in Form von Gas oder Dampf entzündet werden.

Auf diesen, weniger einfachen, aber sehr wichtigen Vorgang ist zurückzukommen, wenn auch die aus den Glyzeriden hergestellten Fettsäuren in den Zusammenhang der Leuchtstoffe gebracht sind. Hier aber ist darauf hinzuweisen, daß solche Unterschiede für die Praxis von durchschlagender Bedeutung sind. Da die Kohlenwasserstoffe bequemer zu handhaben sind als die fetten Öle, haben sie für Leuchtzwecke unbedingten Vorzug.

Nun kommt allerdings die Frage betreffs des Vorkommens usw. Da aber das Vorkommen der Erdöle, wie gezeigt wurde, allen Bedürfnissen genügt, so haben die Kohlenwasserstoffe die fetten Öle aus der Benutzung in Lampen verdrängt. Nur wenn ganz besondere Gründe vorliegen, brennt man noch Rüböl in Lampen. Im großen

[1]) Vgl. E. Landoldt und R. Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen (Berlin 1905) 108.

und ganzen hat dies aufgehört, seit die Leuchtöle aus Erdöl in Gebrauch gekommen sind.

Weiter bleibt hinsichtlich der Eigenschaften der Fette und Öle noch folgendes zu bemerken: Ihr spezifisches Gewicht schwankt um die Zahl eins. Die Regel ist, daß Fette und Öle auf dem Wasser schwimmen; aber es gibt Ausnahmen:

Trioleïn hat ein spezifisches Gewicht von 0,9,
Tributyrin « « « « « 1,056.

Myricawachs sinkt im Wasser unter.

Dabei sind alle im Wasser so gut wie unlöslich. Bei Gleichheit des spezifischen Gewichts bildet sich aber beim Schütteln oft eine Emulsion, d. h. ein aus sehr feinen Tröpfchen bestehendes, milchartig aussehendes Gemenge, welches lange erhalten bleibt und Verwendung findet.

Kalter Alkohol löst einzelne Öle, z. B. Tributyrin und Rizinusöl, kochender Alkohol die meisten Öle und Fette.

Im allgemeinen sind Äther, ätherische Öle und flüssige Kohlenwasserstoffe Lösungsmittel; besonders geeignet ist Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff und ähnliches.

Anderseits besitzen fette Öle und Fette auch die Fähigkeit, andere Stoffe aufzunehmen und zu lösen; namentlich ätherische Öle werden leicht aufgenommen, so daß man Öle und Fette mit den riechenden Stoffen der Blumen ziemlich stark beladen kann. Das Aroma läßt sich dann leicht durch Vermischen auf größere Mengen von Ölen, auf Seifen u. dgl. übertragen.

Zu dem Wesen der Fettkörper gehört eine gewisse Veränderlichkeit, und diese Veränderungen sind zum Teil die Bedingung für den Gebrauch. Der Sauerstoff der Luft bzw. daraus gebildetes Ozon wirkt auf gewisse Öle verändernd ein; sie zeigen Gewichtszunahme, werden fest und trocken, indem sie glänzende, durchsichtige Firnisse bilden. Diese für Malerei und Druckerei gleich wichtige Eigenschaft kommt den Glyzeriden der an Wasserstoff ärmsten Säuren zu, namentlich den Glyzeriden der Leinölsäure.

Sie liefern trockende Ölfarbe und festwerdende Firnisse. Dieser technisch wichtige Vorgang beruht auf dem Vorhandensein von Glyzeriden der Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$. Obwohl also diese trocknenden Glyzeride Gemenge sind, wie die meisten natürlich vorkommenden Öle, nimmt man darin die Leinöl- oder Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ an. Diese nimmt als wasserstoffärmere Säure, die zwei doppelte Bildungen enthält, vier Atome Brom auf, um in Tetrabromstearinsäure $C_{18}H_{32}Br_4O_2$ überzugehen. Demgemäß nimmt sie auch Sauerstoff aus der Luft auf und bildet Oxystearinsäure.

Der Oxydationsprozeß der Glyzeride verläuft mit auffallenden Erscheinungen. Sie werden nicht nur selbst dadurch fest und trocken, sondern übertragen die Oxydationswirkung auch auf in den Ölen gelöste Farbstoffe, so daß z. B. Indigo dadurch stark verändert wird[1]).

Glyzeride von Säuren, welche nur eine doppelte Bindung enthalten, also der Formel $C_nH_{2n-2}O_2$ entsprechen, bleiben an trockener Luft unverändert. Die Glyzeride der Ölsäure werden von Sauerstoff nicht angegriffen. Dagegen wirkt auf sie die salpetrige Säure, so daß isomere Verbindungen entstehen. Aus Ölsäure wird Elaïdinsäure, eine feste, kristallinische, bei 45° schmelzende Verbindung; aus Oleïn wird Elaïdin usw.

Alle Glyzeride endlich nehmen unter Umständen die Elemente des Wassers auf, so daß sie in Säure und Glyzerin zerfallen. Am leichtesten, nämlich bei gewöhnlicher Temperatur, unter dem Einflusse der Luftfeuchtigkeit, zeigen die Glyzeride der niederen Fettsäuren diesen Zerfall. Es kehrt sich also der Vorgang, welcher z. B. zur Bildung eines Glyzerids der Buttersäure geführt hat, durch Hydrolyse um; natürlich langsam, etwa so beginnend:

$$\underset{\text{Tributyrin}}{(C_4H_7O_2)_3 \cdot C_3H_5} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Buttersäure}}{C_4H_8O_2} + \underset{\text{Dibutyrin.}}{C_3H_5 \cdot (C_4H_7O_2)_2OH} \text{ usw.}$$

Daher wird jedes butyrinhaltige Fett, z. B. die Kuhbutter, von selbst »ranzig«, d. h. es zeigt den Geruch der Buttersäure, schwach oder stärker.

Ganz entsprechend, aber schwieriger und langsamer, zerfallen die Glyzeride der Ölsäure und Leinölsäure; endlich diejenigen der Stearinsäure, wenn z. B. zwei Monate lang kaltes Wasser darauf einwirkt. Dann findet man wesentlich die freien, d. h. vom Glyzerin abgespaltenen Säuren als die höher schmelzbaren, trockener und härter erscheinenden Rückstände, nachdem Glyzerin fortgewaschen ist.

Da also die Glyzeride der höheren Fettsäuren widerstandsfähiger sind als die Glyzeride der niederen Fettsäuren, und da die natürlich vorkommenden Fette Gemenge der beiden Arten der Glyzeride sind, so werden die Naturfette durch Einwirkung der Luftfeuchtigkeit reicher an festen und trockenen Bestandteilen. Es werden also Speisefette, wie Butter und Schmalz, überhaupt Fette mittlerer Konsistenz, im Laufe der Zeit fest und trocken, weil die flüssigen Glyzeride sich zersetzen und verflüchtigen. Auch andere Fette, z. B. Talg, werden aus diesem Grunde trockener als zuvor. Es fragt sich also, ob man diesen Vorgang begünstigen und beschleunigen kann.

---

[1]) Vgl. Täuber, Chemikerzeitung 1908 Nr. 21 S. 1032.

Allerdings kann man dies. Wärme und Alkalien bewirken bald, was in der Kälte durch Wasser langsam erfolgt. Deshalb leitet sich das Verfahren in üblicher Weise ab aus der Gleichung:

$$\underset{\text{Tripalmitin}}{(C_{16}H_{31}O_2)_3 \cdot C_3H_5} + \underset{\text{Natron}}{3\,NaHO} = \underset{\text{Natrium-Palmitat}}{3\,Na \cdot C_{16}H_{31}O_2} + \underset{\text{Glyzerin.}}{C_3H_5(OH)_3}.$$

Diese zweite Gleichung ist von der ersten zu unterscheiden, insofern sie annimmt, daß der Prozeß der Abspaltung fetter Säuren bis zu Ende geführt wird.

Wie dies zu geschehen hat, wie insbesondere dann aus den Salzen die freien Säuren mit höherem Schmelzpunkt abgeschieden werden, ergibt sich später bei den Spaltungsprozessen. Dort bleibt manches hinzuzufügen, auch zu zeigen, daß Schwefelsäure und Enzyme spaltend auf die Glyzeride wirken — natürlich unter besonderen Bedingungen.

Hier ist festzuhalten: die Hydrolyse und die entsprechende Spaltung.

Erhitzt man die Glyzeride für sich allein, so zeigen sie verschiedenes Verhalten; die Glyzeride der niederen Fettsäuren sind ohne Veränderung flüchtig, während die anderen beim Erhitzen Zersetzung erfahren. Bei dieser Zersetzung tritt das Spaltungsprodukt des Glyzerins, welches durch stechenden Geruch ausgezeichnet ist, auf:

$$\underset{\text{Glyzerin}}{C_3H_8O_3} - \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Acroleïn.}}{C_3H_4O},$$

Acroleïn also riecht man, wenn Fette erhitzt werden, wenn Ölbrand unterbrochen wird usw. Die Zersetzung führt aber bedeutend weiter; sie geht bis zu aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Diese sind es insbesondere, welche die Flamme und den Leuchtprozeß bedingen, insofern sie bei der trockenen Destillation entstehen, welche die Glyzeride in den kapillaren Röhren durchmachen.

Wie die natürlich vorkommenden Fette und Öle immer Gemenge der in diese Klasse gehörigen Verbindungen sind, so enthalten sie häufig noch Beimengungen anderer Art. Obwohl diese der Menge nach gering sind, so können sie doch zur Unterscheidung und Erkennung dienen; z. B. enthält Sesamöl, das Öl eines Samens, Sesamum indicum, geringe Mengen eines bisher nicht bekannten Stoffes, der in ähnlichen Ölen nicht vorkommt und charakteristische Farbenreaktion mit Furfurol und Salzsäure gibt. Davon wird Gebrauch gemacht, wie später noch zu erörtern ist, und ist das Reagens, Furfurol und Salzsäure, dann auch noch näher zu bezeichnen.

Nach dieser Zusammenstellung der hier wesentlichen Eigenschaften kommt das Vorkommen der Fette und Öle in der Natur in Betracht.

Dabei könnte man fragen, ob dieses natürliche Vorkommen heute

ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe

noch wesentlich ist, ob man nicht künstlich darstellen kann, was man gebraucht. Man wird dadurch von neuem auf den Unterschied zwischen Arbeit im Laboratorium und Betrieb der Fabriken geführt.

Im Laboratorium läßt sich ja manches künstlich herstellen. Denn die Darstellung von Fettstoffen aus den Elementen, die Synthese derselben, gehört zu den ersten Erfolgen der organischen Chemie. Diese Synthese gelang, nachdem Chevreul die Konstitution der Glyzeride, auf welche wir die Einteilung der Gruppe begründeten, festgestellt hatte.

Für den Betrieb einer Fabrik aber stellt sich die Sache ganz anders. Da kommen die synthetischen Verfahren nicht in Betracht. Die ganze Herstellung brauchbarer Glyzeride und anderer Fettstoffe, sowie der Fettsäuren, Seifen und des Glyzerins knüpft an das natürliche Vorkommen an, während die Synthese nur wissenschaftlich von Bedeutung ist.

Dieses Verhältnis ist das gewöhnliche — wie bei den Fettsäuren, so bei dem Zucker und anderen wichtigen Stoffen. Wo einmal das Umgekehrte der Fall ist, wo der natürlich vorkommende Stoff durch den synthetisch hergestellten im allgemeinen Verkehr ersetzt werden konnte, bleibt dieser Umstand besonders hervorzuheben, und zwar kommen wir bei den organischen Farbstoffen darauf zu sprechen. Farbstoffe, Riechstoffe und Arzneistoffe sind es, bei denen die Synthese lohnt, weil diese Arten von Stoffen nur in sehr geringer Menge nötig sind, um große Wirkung hervorzurufen.

Von Farbstoffen braucht man ein Gramm oder weniger, um 1 kg Garn oder Zeug usw. zu färben, von Riechstoffen ganz wenig und von Arzneistoffen nie wenig genug, wenn man gesund bleiben will.

Infolgedessen haben sie hohe Preise und machen ein umständliches Darstellungsverfahren bezahlt.

Hieraus erklärt sich, daß die große Mehrzahl der Produkte der chemischen Industrie aus natürlich vorkommenden Rohstoffen und nicht auf synthetischem Wege aus den Elementen dargestellt wird.

Damit hängt es zusammen, daß die Verfahren der Darstellung andere sind, wie die in chemischen Laboratorien geübten. Während im Laboratorium Produkte aus chemischen Fabriken zur Verfügung gestellt werden, arbeiten die Fabriken meistens mit Rohstoffen, welche die Natur liefert. Die letzteren verlangen andere Methoden der Aufschließung und Bearbeitung, wie die Präparate und Zwischenprodukte. Man muß bei Verarbeitung natürlich vorkommender Rohstoffe meistens zuerst mechanische Trennung vollziehen, und von dem Erfolge dieser ersten Trennung hängt alles weitere ab.

Das Beispiel der Darstellung von Glyzeriden ist geeignet, diese Verhältnisse klarzustellen (vgl. S. 504).

Das Vorkommen der Fette und Öle in der Natur ist ein sehr reichliches und verbreitetes, weil sowohl die Pflanzen als die Tiere an der Bildung von Ölen und Fetten regelmäßig teilnehmen.

Sowohl bei dem Wachstum der Pflanzen als bei dem Leben der Tiere bilden sich diese Stoffe. Sie werden jedoch nicht immer abgelagert, sondern häufig im Wachstums- und Lebensprozesse verarbeitet. Damit hängt es zusammen, daß die Glyzeride der zuerst aufgeführten Gruppe von Ölen, nämlich die Glyzeride der niederen Fettsäuren, zwar in der Natur verbreitet sind, aber quantitativ zurücktreten.

Diese erste Gruppe hat daher keine selbständige Bedeutung. Die Glyzeride der niederen Fettsäuren spielen eine wesentliche Rolle in gewissen Gemengen und kommen daher zur Besprechung bei den halbfesten Fetten.

Infolgedessen tritt die zweite Gruppe der Öle in den Vordergrund, nämlich die

Glyzeride der Ölsäure: Olivenöl, Rübsamenöl usw.

Fig. 107.
a Zweig mit Blüten; *b* und *c* Olive ganz und mit der Hälfte des Fruchtfleisches, den Kern zeigend; *d* und *e* Kern, ganz und halb; *f* Samen.

Die Öle aus Oliven sind einerseits bekannt als die reinsten Glyzeride der Ölsäure, andererseits bemerkenswert wegen ihrer Verschiedenartigkeit. Das hängt mit dem Vorkommen zusammen. Die Olive ist eine Steinfrucht, bestehend aus einer fleischigen, grünbraunen Fruchtmasse und einem härteren, ziemlich großen Kern. Beide Bestandteile enthalten Öl und Fett; deshalb kann man sehr reines Ol oder verschiedene Fettprodukte erhalten, je nach der gleich näher anzugebenden Behandlung.

Die Frucht stammt von Olea europaea, einem unscheinbaren, aber sehr nützlichen Baum. Dieser gedeiht nicht in nördlichem und nicht in südlichem Klima, sondern nur in gewissen mittleren Erdstrichen.

Seine Blüte und Frucht sieht man auf der Figur 107.

Der Ölbaum ist im südlichen Europa, d. h. in Italien, Griechenland, Spanien, Südfrankreich ebenso verbreitet wie in Kleinasien. Er gedeiht auch in Amerika, besonders in Mexiko und Peru, sowie in Nordafrika, aber nicht im Norden Europas, z. B. nicht bei uns.

Die Verschiedenheit der Öle aus Oliven erklärt sich wie folgt:

1. Wenn man das Fruchtfleisch der Oliven sowohl von dem Kern trennt, als auch von der Schale befreit und dann einer schwachen Pressung unterwirft, so erhält man reines, helles Öl, das ganz vorwiegend aus Trioleïn, $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$, besteht, daher auch im wesentlichen die bereits erwähnten Eigenschaften zeigt; spezifisches Gewicht = 0,9, Erstarren bei etwa + 4° und wenig Veränderlichkeit an der Luft (huile d'olive vierge, Jungfernöl).

2. Werden die Oliven nur von den Kernen befreit, aber nicht von den Schalen, so treten natürlich beim Pressen Bestandteile der Schalen hinzu, namentlich Gerbsäuren und Bitterstoffe. Infolgedessen hat das Öl nicht nur den betreffenden Beigeschmack, sondern ist auch an der Luft leichter veränderlich; es wird dunkel, weil die Nebenstoffe sich zersetzen und weitere Veränderung folgt.

Die gleichen Erscheinungen treten ein bei Ölen, die durch Nachpressen der Rückstände von dem zuerst angegebenen Verfahren erhalten werden. Man hat also eine gewisse Gruppe von Olivenölen als »Baumöl« bezeichnet. Es sind unreinere Öle, gut als Brennöle, aber auch als Speiseöle angeboten und benutzt: »olio commune« in Italien genannt.

3. Um die mit stärkerem Pressen verbunden gehende Verunreinigung zu vermeiden, kann man die Rückstände der ersten, leichten Pressung in Gärung übergehen lassen und dann wieder Öl aus den aufgelockerten Massen gewinnen. Dadurch entsteht aber immer eine gewisse Menge freier Ölsäure; das Öl ist sauer und erstarrt nicht mehr wie reines Oleïn.

Diese dritte Gruppe von Ölen nennt man Tournantöle (huile d'olive tournante). Sie haben besondere Verwendung als Ölbeizen in der Färberei, worauf zurückzukommen ist.

4. Befreit man das Fruchtfleisch der Oliven weder von den Schalen noch von dem Kerne, so kann man zwar durch leichte Pressung ebenfalls »Jungfernöl« gewinnen; aber die Verarbeitung der Rückstände dieser ersten Pressung führt dann natürlich zu ganz anderen Produkten, weil die zweite Pressung sehr stark sein muß und nun allerlei Bestandteile von Schale und Kern in das Öl bringt.

Es entstehen im allgemeinen deutlich grün gefärbte und halbfeste Produkte, die man je nach der Art und Weise der Gewinnung im Verkehr unterscheidet. Man nennt sie Lavatöl (italienisch Olio lavato), wenn sie dadurch erhalten wurden, daß die gepreßten Massen längere Zeit mit warmem Wasser behandelt wurden, oder Olio sulfurico, Sulfuröl, wenn man im trockenen Zustande mittels Schwefelkohlenstoff extrahiert.

Beide letzteren Produkte enthalten nicht nur feste Fette, sondern auch Nebenbestandteile, die ihnen eine grüne Farbe geben. Sie sind also leicht zu erkennen und eignen sich nicht als Speiseöle.

Dagegen sind sie vortreffliches Material für Seifen und geben dem Lande, in dem sie billig als Nebenprodukt gewonnen werden, einen Vorzug in diesem Betriebe.

So hat die Olive eine ungewöhnliche Bedeutung für die Gewinnung von Ölen und Fettsäureverbindungen.

Man versteht wohl, daß von alters her ein großer Wert darauf gelegt worden ist, Ölbäume gedeihen zu sehen. So war es in dem »gelobten Lande«, d. h. in Palästina, und so in Griechenland. So ist es, bis zu gewissem Grade, noch heute. Denn wir werden sehen, daß es schwierig ist, aus anderen Ölfrüchten gleich reine und billige Produkte zu erhalten; so ist es um so mehr, als die Olive zwar als Konserve, aber nicht im frischen Zustande zu versenden ist.

Also das natürliche Vorkommen der Rohstoffe hat, wie dieses Beispiel zeigt, seinen Einfluß. Es ist daher immer zu berücksichtigen. Wir sehen nun klar, daß und weshalb durchaus nicht jedes Öl aus Oliven reines Oleïn im wissenschaftlichen Sinne, gutes Speiseöl im praktischen Sinne ist. Zugleich ist der Weg gewiesen, auf welchem man zu reinem Oleïn gelangt, und dies ist wesentlich; denn nachherige Reinigung oder Trennung der verschiedenen Bestandteile eines unreinen Öls ist nur in beschränktem Maße auszuführen, wie bei den Reinigungsverfahren noch besonders zu erörtern bleibt.

Fragt man nun, ob es außer der Olive keine andere Frucht gibt, welche die Glyzeride der Ölsäure in gleicher Reinheit liefern kann, so sind die Mandeln zu nennen. Sie gestatten eine gleiche Behandlung und liefern fast reines Oleïn. Da sich diese Frucht aber nicht massenhaft genug ziehen läßt, so ist Mandelöl eben nur für gewisse, kleinere Zwecke im Gebrauch, z. B. bei uns medizinisch vorgeschrieben.

Dagegen sind wir in der Lage, ölreiche Samenarten in großem Umfange auch bei uns zu ziehen; als solche sind in erster Linie zu nennen die Samen von Brassicaarten, namentlich von Brassica campestris und Brassica rapa, Samen von Raps und Rübsen. Sie liefern das als Raps- oder Rübsenöl bekannte Produkt, welches ebenfalls der Hauptsache nach aus Ölsäureglyzerid besteht.

Diese Samenkörner haben zwar keinen inneren Kern wie die Oliven, aber wohl eine Schale, die Nebenstoffe enthält. Sie sind zu klein, als daß man sie, wie die Oliven, davon befreien könnte. Es ist daher natürlich, daß man beim Pressen niemals so reines Öl erhält

wie aus geschälten und vom Kern befreiten Oliven, obwohl der Inhalt der Zellen aus sehr reinem Oleïn besteht.

Auch die Anwendung von Lösungsmitteln, besonders Schwefelkohlenstoff, also das sogenannte Extraktionsverfahren, welches später zu beschreiben ist, läßt diesen Nachteil nicht völlig vermeiden.

Die aus Rübsamen gewonnenen Öle erfordern daher für feinere Zwecke eine besondere »Reinigung«, welche ebenfalls nachher zu beschreiben ist und wesentlich auf Anwendung von Schwefelsäure beruht. Sobald aber an die Gewinnung eines Produktes eine besondere Reinigung angeschlossen wird, ehe man dasselbe gebraucht, wird natürlich die Auswahl eine weitere, und fragt man sich, welche Rohöle werden durch passende Reinigung nutzbar gemacht.

Infolgedessen tritt seit längerer Zeit schon ein aus früher völlig vernachlässigten Samen erhaltenes, im rohen Zustande kaum brauchbares, aber wohl zu reinigendes Produkt in bemerkliche Konkurrenz, nämlich das Baumwollsamenöl (Cottonöl). Die Samen von Gossypiumarten werden bei Gewinnung der Baumwolle, namentlich in Amerika, massenhaft abgesondert und liefern leicht ein Öl, wenn man sie zerstößt und nach leichter Erwärmung auspreßt. Dieses Öl ist zwar anfangs dunkelbraun und enthält Eiweiß bzw. schleimige Stoffe. Es besteht aber der Hauptsache nach aus Ölsäureglyzerid und läßt sich gut reinigen.

Dieses Verfahren ist mit Rücksicht auf das billige Material sehr ausgebildet worden, und so ist jetzt das gereinigte Baumwollsamenöl aus amerikanischen Samen ein überall verbreitetes und selbst zu Speisezwecken viel verwendetes Produkt, ebenso wie Rapsöl.

Als weniger verbreitete Rohstoffe, welche aber zum Teil sehr feine Öle liefern, sind hier noch zu nennen:

die Erdnüsse (Arachis hypogaea);
Sesamsamen von Sesamum indicum, welches aus importiertem Samen bei uns gepreßt wird, und
die Keime der Maiskörner.

Im ganzen also stammen die Glyzeride der Ölsäure aus Ölfrüchten und ölreichen Samen. Unter diesen behält die Olive, wie die Verhältnisse liegen, unbestrittene Vorzüge. Dann folgt für die große Produktion Raps und Baumwollsamen.

Kurz zu charakterisieren bleiben danach die Glyzeride der Gruppe III und IV der Öle.

Glyzeride der Rizinusölsäure. Die Rizinusölsäure, $C_{18}H_{34}O_3$, ist eine der Ölsäure entsprechende Oxysäure, also:

$$C_{17}H_{32}\begin{cases} OH \\ CO\cdot OH. \end{cases}$$

Das Glyzerid oder die Glyzeride der Rizinusölsäure finden sich, gemengt mit Glyzeriden der Palmitinsäure und Stearinsäure, in den Samen von Ricinus communis, welcher namentlich in den Ländern des Mittelmeers, auch in Amerika, gedeiht.

Das Auspressen findet auch hier statt. Das Öl hat Vorzüge für die Seifenfabrikation. Namentlich aber wird die Sulfosäure hergestellt, weil sie in der Färberei, z. B. bei Alizarin, dieselbe Rolle spielen kann, wie das erwähnte Tournantöl.

Wir werden also zum ersten Male auf die Sulfosäure einer Fettsäure hingewiesen und werden später sehen, daß diese Sulfosäuren auch bei der Spaltung der Glyzeride wesentliche Dienste leisten.

Die Ricinolsulfosäure ist $C_{17}H_{32}\left\langle\begin{matrix}O\cdot SO_3H\\CO\cdot OH.\end{matrix}\right.$ Sie wird erhalten durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Ricinolsäure.

Das Glyzerid, d. h. das Rizinusöl, hat außerdem noch die bekannte medizinische Verwendung.

Auch dieses geht in Ricinelaïn über.

Glyzeride der Leinölsäure. Die Linolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, gehört zu den wasserstoffärmeren, ungesättigten Verbindungen, welche zwei doppelte Bindungen enthalten. Damit hängt es zusammen, daß die Glyzeride dieser Säure an der Luft trocknen, d. h. sich in feste durchsichtige Massen verwandeln.

Dieser praktisch sehr wichtige, allgemein benutzte Vorgang ist nicht als bloße Addition von Sauerstoff aufzufassen. Vielmehr entweicht dabei etwas Wasser, Kohlensäure, Ameisensäure und Essigsäure. Es findet also teilweise Zerstörung statt, welche durch Licht, Wärme und Katalysatoren begünstigt wird.

Solches trocknendes Öl liefert in erster Linie der Samen von Linum usitatissimum (Flachs). Es erstarrt schwerer wie Olivenöl, erst bei —16° bis —20°. Auch wird es leichter ranzig.

Die in vielen Fällen nötige Reinigung vollzieht sich wie beim Rüböl.

Ähnliche Öle liefern die Samen von

Cannabis sativa (Hanföl).

Papaver somniferum (Mohnöl).

Letzteres wird auch als Speiseöl verwendet, ebenso wie Walnußöl, welches zweierlei Verwendung hat.

Wenn also bei den Ölen schon mehrere Verwendungen ins Auge zu fassen sind, so gilt dies von den festen Fetten noch mehr. Denn diese sind Rohstoffe für Stearinsäure und Glyzerin.

Auch von diesen in unserem Klima gewöhnlich festen Fetten haben manche die Bezeichnung »Öl« oder »Butter«, z. B. Palmöl und Muskatbutter, weil sie in tropischen Ländern gewonnen werden und dort flüssig oder butterartig sind, während wir sie fest bekommen.

Dieser äußere Unterschied mag daran erinnern, daß auch andere Veränderungen eintreten können, wenn ein solcher, wesentlich aus Glyzeriden bestehender Fettstoff monatelang unterwegs ist. Er kann z. B. eine Veränderung des Schmelzpunkts erfahren, weil gewisse Glyzeride zersetzt werden. Deshalb zieht man häufig vor, die Früchte, welche das Fett enthalten, als solche zu beziehen, und darum haben wir bedeutende Betriebe der Darstellung von Fetten aus tropischen Früchten bei uns, mit Schwefelkohlenstoff usw. Unter den zuerst zu nennenden Glyzeriden der Palmitinsäure steht das Palmöl obenan.

Fig. 108. Ölpalme.
a, *a* Weiblicher Fruchtstand; *b* Steinfrucht; *c* und *d* Stein, ganz und durchschnitten.

Es stammt aus dem Fruchtfleische von Früchten der Palmen. Von diesen Früchten ist im allgemeinen zu bemerken, was bei Oliven hervortrat: sie enthalten Kerne. Besonders zu nennen sind: Elaïs guineensis und Elaïs melanococca, Palmenarten, welche am besten an der Westküste von Afrika, etwa vom 10. Grad nördlicher Breite bis zum 10. Grad südlicher Breite, aber auch in anderen tropischen Ländern gedeihen.

Sie bringen Früchte, welche in der Entwicklung unscheinbar sind, wie auf der Zeichnung, dann aber zu traubenartigen Büscheln mit mehreren hundert Früchten von je 4—5 cm Länge, im ganzen bis 20 kg wiegend, sich entwickeln.

Diese Früchte sind wieder insbesondere denen der Olive zu

vergleichen, insofern sie ebenfalls aus Fruchtfleisch und Kern bestehen.

Das Fruchtfleisch, im frischen Zustande gelb bis rot aussehend, beim Trocknen braun werdend, liefert beim Pressen wie beim Auskochen mit Wasser ein gelb bis rot gefärbtes Fett von veilchenwurzelartigem Geruch und süßlichem Geschmack, im frischen Zustande gut genießbar. Diese Nebeneigenschaften gehen bei längerem Lagern verloren oder werden bei uns durch Bleichen entfernt. Die weiße Masse besteht im wesentlichen aus Palmitin und Oleïn.

Die Kerne dieser Früchte, kurz Palmkerne genannt, enthalten ein härteres, vorwiegend aus Palmitin bestehendes Fett. Zu dessen Gewinnung haben sich Warmpressen und Extraktion mit Schwefelkohlenstoff eingebürgert; mit diesen Verfahren sind dann auch andere fetthaltige Früchte und Kerne benutzbar geworden.

Besondere Erwähnung verdient das Kokosnußöl aus den Samenkernen von Cocos nucifera. Diese Kerne bilden sich beim Reifen der Frucht aus einer Milch, welche im unreifen Zustande die von den Bastfasern umhüllte Steinschale erfüllt und beim Unterbrechen des Reifeprozesses zu einer der Steinschale entsprechenden Fettschale eintrocknet.

Durch die Kerne, wenn Reife eingetreten ist, wird die Steinschale zum Teil erfüllt; sie enthalten viel Fett — 60—70 % —, welches neben höheren Glyzeriden auch diejenigen der niederen Fettsäuren enthält, d. h. Glyzeride der Kapronsäure, Kaprylsäure usw. Dieses Verhältnis übt einen besonderen Einfluß auf die oben bezeichnete Hydrolyse, die unter Aufnahme der Elemente des Wassers stattfindet und im technischen Betriebe »Verseifung« genannt wird, weil die Seifen daraus hervorgehen. Da die niederen Glyzeride durch Lauge sofort zersetzt werden, lockert sich dadurch der Zusammenhang des Ganzen.

Die einzelnen Partikel der höheren Glyzeride werden dadurch so angreifbar für die Lauge, daß sie schon bei mäßiger Temperatur zerlegt werden. Deshalb braucht man Kokosnußöl nicht, wie andere feste Fette, anhaltend mit kaustischer Lauge zu kochen, um die Verseifung fertig zu bringen. Es genügt mäßiges Erwärmen, und es vollzieht sich die sogenannte »kalte Verseifung« auf dem Wasserbade — ohne reichliches und anhaltendes Kochen mit Lauge.

Da außerdem das Produkt dieser Verseifung viel Wasser und Glyzerin zu fester, weißer Masse leicht bindet, steht das Fett hoch im Werte für die Seifenfabrikation.

Die Kokosnußpalme gedeiht besonders auf der Insel Ceylon, an der Küste von Malabar usw.

Kakaobutter, ein Stearin und Oleïn enthaltendes Fett, kommt neben dem Kakao in den Bohnen von Theobroma cacao vor. Die Hauptmasse des Fettes wird bei der Gewinnung des Rohkakao abgepreßt; in der Regel ist dieser Prozeß aber zu wiederholen, wenn der Rohkakao, wie bei uns geschieht, auf genießbare Produkte verarbeitet wird.

Natürlich ist das Abpressen in der Wärme auszuführen; das Fett, welches noch den Geruch und Geschmack des Kakao erkennen läßt, ist sehr fest und ebenfalls in den Seifenfabriken geschätzt.

Ähnlich sind die Fette von Muskatnüssen (Muskatbutter) und von Früchten und Samen der Bassiaarten (Galambutter, Illipeöl).

Alle diese festen Fette sind tropischen Ursprungs; bei allen treten Glyzeride der höheren Fettsäuren als Hauptbestandteile auf, Palmitin usw. Von allen bisher genannten Glyzeriden, von den festen sowohl, als von flüssigen, ist außerdem zu sagen: sie sind sämtlich pflanzlichen Ursprungs.

Es ist also nun ein festes Fett daneben zu stellen, welches die andere Gruppe veranschaulicht, insofern es tierischen Ursprungs ist. Das wichtigste Fett dieser Art hat zugleich den Vorzug der Produktion im Inlande.

Es ist der *Talg*, das Fett der Bauchhöhle von Rindvieh und Schafen. Es ist zwar verschieden, je nach der Art und der Fütterung der Tiere — namentlich ist es härter bei Weidefütterung, als bei Stallfütterung —, aber immer reich an Stearin, daher so, wie das griechische Wort στέαρ (festes Fett) besagt.

Der Talg enthält durchschnittlich 75 % eines Gemenges von Stearin und Palmitin, ist daher fest und zeigt glänzende Bruchflächen. Immerhin fühlt er sich noch fettig an.

Die Gruppe der festen Fette ist aber dadurch nicht genügend gekennzeichnet, daß Glyzeride der Palmitinsäure und Stearinsäure sowohl von den Pflanzen, wie von den Tieren regelmäßig erzeugt werden.

In dieser Gruppe finden sich auch die im Eingange erwähnten Nichtglyzeride. Sie bilden die Hauptmasse von Walrat und Wachs.

Der Walrat findet sich im Kopfe des Wal- und Potfisches. Dieser Kopf macht ein Drittteil der Körperlänge aus.

»Spermaceti«, Walrat, kristallisiert in weißen Schuppen, nach Abpressen der öligen Beimengungen, aus Alkohol.

Nur diese öligen Beimengungen, die im Ganzen wenig ausmachen, gehören zu den bisher immer wieder hervorgehobenen Glyzeriden. Die weiße kristallinische Substanz, die eigentlich als Walrat gilt, ist etwas anderes zusammengesetzt. Dieser Hauptbestandteil des Ganzen ist der

aus Alkohol kristallisierende Ester des Cetylalkohols (abgeleitet von cetum, der Wal), Palmitinsäurecetylester:

$$C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_{16}H_{33} = C_{32}H_{64}O_2.$$

Dadurch ist das erste Beispiel eines »Nichtglyzerids« gegeben.

Daneben sind Ester der Stearinsäure vorhanden. Die Masse ist hart und trocken. —

Dazu kommen die Wachsarten. Sie fühlen sich ebenfalls trocken an und sind brüchig, oder klebrig, je nach dem Ursprung. Der letztere ist ziemlich verschieden, so daß man zu unterscheiden hat: tierischen und pflanzlichen Ursprung. Es folgt also:

a) Bienenwachs. Es besteht hauptsächlich aus Myricin, d. i. Palmitinsäure-Myricylester, $C_{16}H_{31}O_2(C_{30}H_{61})$ — ca 90 %. Daneben kommt Cerotinsäure, $C_{27}H_{54}O_2$, und deren Cerylester, $C_{27}H_{53}O_2(C_{27}H_{55})$, vor. Dazu kommen

b) andere Wachsarten, welche auf Pflanzen gefunden werden, z. B. Myrica- oder Myrtenwachs. Das letztere gewinnt man am Kap der guten Hoffnung durch Auskochen der Beeren von Myrica cordifolia. Es hat das spezifische Gewicht 1,005 und besteht hauptsächlich aus Palmitinsäure; daneben sind andere freie Säuren und etwas Palmitin vorhanden, aber kein Oleïn. Es verdankt den Beeren seine grünliche Farbe, etwas Geruch und Geschmack. Die Hottentotten essen es wie Käse.

Ähnlich ist das Palmwachs von der Wachspalme (Ceroxylon andicola). Es wird aus der Rinde erhalten und hat Schmelzpunkte bis 80 und 81 °.

Überhaupt ist mit den Wachsarten das Maximum des Schmelzpunktes, der Härte, des Kohlenstoffgehaltes und des spezifischen Gewichtes erreicht. Sie sind in mancher Beziehung die wertvollsten Fette.

Danach bleibt, bezüglich des Vorkommens von Fetten und Ölen, abschließend noch einiges zu sagen über die halbfesten Fette. Es sind Fette mittlerer Beschaffenheit, die wegen ihrer Eigentümlichkeiten als solche benutzt und geschätzt werden. Sie verdanken dem Gehalte an Glyzeriden der niederen Fettsäuren einerseits ihre Vorzüge, andererseits ihre verhältnismäßig große Veränderlichkeit. Dies wurde schon erwähnt bei dem Kokosnußöl und tritt besonders hervor bei der Kuhbutter.

1. Die Butter enthält die Glyzeride von mehr als zehn organischen Säuren, ist also par excellence ein Gemenge. Unter diesen Glyzeriden finden sich die allgemein in den Fetten und Ölen verbreiteten, nämlich die Glyzeride der Ölsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure. Daneben sind aber seltene Glyzeride vorhanden, solche der

Essigsäure, Buttersäure usw. Endlich findet sich Milchzucker und Kaseïn, d. h. stickstoffhaltige Substanz.

Dieser Zusammensetzung verdankt die Butter ein leichtes Aroma und Wohlgeschmack sowie den niedrigen Schmelzpunkt: 31—33° C. Der letztere ist insofern ein Vorzug, als die Butter bei menschlicher Körperwärme flüssig und deshalb leicht verdaulich ist und leicht verdaulich macht.

Andererseits hängt es mit dieser Natur als Gemenge zusammen, daß die Butter veränderlich ist. Insbesondere zerfallen die Glyzeride der Buttersäure, überhaupt der niederen Fettsäuren, leicht; die Butter wird sauer (ranzig) und bekommt den Geruch der Buttersäure.

2. Der Butter nahe steht das Schmalz, ebenfalls ein Gemenge fester und flüssiger Fette. Je nach der Abstammung ist Schmalz butyrinhaltig oder nicht, und zwar liefert das Fett der Gänse bei der Zersetzung Buttersäure und Kapronsäure sowie Ölsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure neben Glyzerin. Es tritt daher der Butter am nächsten, während das Fett der Schweine bei entsprechender Konsistenz nur ein Gemenge von Oleïn und Stearin ohne Butyringehalt ist, durch viel Oleïn weich.

3. In diese Gruppe gehört außerdem der Tran, das halbfeste Fett der Seehunde, der Delphine, der Walfische und anderer Seesäugetiere welche seit Jahrhunderten durch regelmäßig betriebenen Fang eingebracht werden.

Die unter sich ziemlich verschiedenen Tranarten enthalten:

a) die Glyzeride einer besonderen Fettsäure, der Physetölsäure (von Physeter macrocephalus, der Potfisch), $C_{16}H_{30}O_2$, einer niederen Homologen der Ölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$;

b) Glyzeride der Palmitinsäure und Stearinsäure sowie die Glyzeride der Buttersäure und Baldriansäure.

Man kann festes Fett daraus abpressen.

4. Zu den halbfesten Fetten kann noch das Wollfett gerechnet werden, welches aus der Wolle der Schafe bei der Fabrikwäsche, d. h. bei der Behandlung mit alkalischen Mitteln, erhalten wird. Es wurde schon im Altertum als Heilmittel verwendet und kommt jetzt, mit Wasser emulsioniert, als »Lanolin« in den Handel zur Herstellung von Salben und dergleichen.

Rückblickend sieht man, daß die festen und halbfesten Fette ebensowohl von Tieren wie von Pflanzen stammen, während die »Öle« sämtlich vegetabilischen Ursprungs sind. Für alle Fettstoffe gilt nun folgendes über:

Darstellung und Reinigung.

Das Vorkommen der Fette und Öle ist im allgemeinen so aufzufassen, daß Fett- und Ölpartikel in pflanzlichen und tierischen Zellgeweben eingeschlossen sind. Diese Gewebe muß man also zerreißen und beseitigen. Da häufig noch andere Bestandteile in den Zellen sind, so sind auch diese ihrer Natur nach zu berücksichtigen.

Das Zerreißen bewirkt man durch Auspressen oder Ausschmelzen. Beim Auspressen erhält man, wie am Beispiel der Olive gezeigt wurde, die reinsten Produkte, wenn kalt und schwach gepreßt, also die Zelle zerdrückt wird. Da aber nun ölhaltige Rückstände bleiben, so folgt meist ein zweites, drittes und weiteres Pressen.

Dabei kann man sowohl stärkeren Druck als auch höhere Temperatur anwenden, indem man die Preßplatten erwärmt.

Der Apparat, den man einfach mit dem Worte »Presse« bezeichnet, ist demgemäß verschieden in Herrichtung und Anwendung. Man hat schwache Pressen, oder man läßt die Presse mit geringem Druck arbeiten und erhält dadurch in vielen Fällen das beste Produkt. Daneben hat man starke Pressen oder die Einrichtung, stärkeren Druck zu geben, und endlich gibt es »Warmpressen«, die bei höherer Temperatur arbeiten.

Vor dem Pressen werden die Rohstoffe je nach ihrer Beschaffenheit zerkleinert bzw. hergerichtet, wie bei der Olive ausgeführt wurde; z. B. werden die Ölsamen zerquetscht und gepulvert. Dann füllt man in Säcke aus widerstandsfähigen Geweben, besonders aus Roßhaar und aus Wolle. Diese Gewebe wirken als Filter, welche die festen Stoffe zurückhalten, wenn man sie zwischen Metallplatten in passender Weise aufschichtet und einem gewissen Druck aussetzt, so daß Öl und Fett abfließt. Die Regelung des Druckes ist einfach; denn die Pressen sind gewöhnlich hydraulische. Der Antrieb des Stempels, durch welchen die Metallplatten gegeneinandergedrückt werden, erfolgt dadurch, daß Wasser in den Stempelkasten eingepumpt wird. Dies kann in beliebiger Weise geschehen, so daß zunächst eine schwache Pessung bewirkt wird. Es ist aber ohne Schwierigkeit eine Steigerung auf 100 Atmosphären und mehr möglich.

Je nachdem die Preßplatten übereinandergeschichtet sind oder nebeneinander stehen, unterscheidet man stehende und liegende Pressen. Zu den letzteren gehört die in Figur 109 gezeichnete. Besonders zu nennen sind noch die Warmpressen. Diese sind auf beliebige Temperaturen zu stellen. Sie arbeiten mit erwärmten, d. h. von Dampf durchströmten Preßplatten. Dies wirkt in doppelter Weise. Erstens wird das Öl oder Fett flüssiger; zweitens gerinnt das Eiweiß und ballt die Rückstandsmasse zusammen, ohne zu viel Eiweiß an die Flüssigkeit abzugeben, was jedoch im ganzen nicht zu vermeiden ist.

Andererseits treten leicht Zersetzungen der Nebenbestandteile und Verunreinigungen dadurch ein. Deshalb kommt die Warmpresse mehr bei der weiteren Zerlegung der ersten Produkte als beim ersten Auspressen in Betracht.

Trotz richtiger und wiederholter Pressung bleiben meistens nicht zu vernachlässigende Mengen von Öl in den sogenannten Preßkuchen. Deshalb haben die letzteren eine gewisse, bei Nebenprodukten anzugebende Bedeutung.

Wie das Pressen allgemein üblich ist für Öle, so ist »Ausschmelzen« das Hauptmittel, Fette zu gewinnen. Dabei ist zu bedenken, daß eigentlich nur geringe Temperatur — meist nur 50—60° — erforderlich sind, um die Fette vollkommen flüssig zu machen, und daß unnötige Steigerung der Temperatur lauter Unzuträglichkeiten im Gefolge hat.

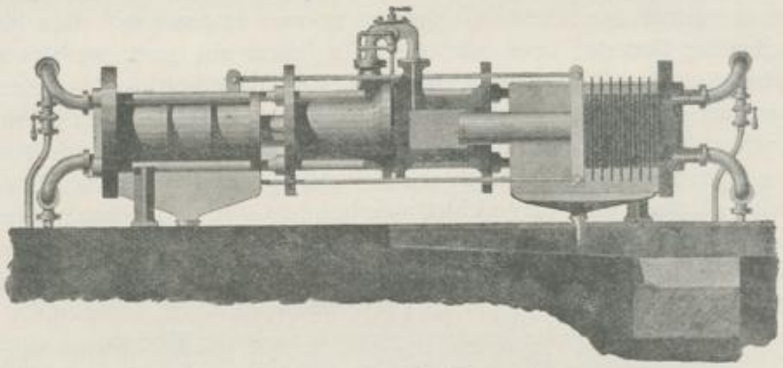


Fig. 109. Liegende Ölpresse.

Dies gilt besonders für den Hauptbetrieb im Inlande, für das Ausschmelzen tierischen Fettes, für die Talgschmelzerei.

Die tierischen Zellen und Häute, welche das Fett einschließen, halten fest in der Kälte und kleben in der Wärme. Sie geben Zersetzungsprodukte, wenn man sie stark erhitzt; auch werden dann die eingeklemmten Glyzeride zum Teil zersetzt, so daß Akroleïn auftritt und starke Belästigung erfolgt. Das Produkt selbst wird in unnötiger Weise verunreinigt; sogar der Schmelzpunkt stellt sich niedriger.

In dieser Beziehung ist früher viel gesündigt worden, insofern man alles dies nicht gehörig beachtete, sondern rücksichtslos in ungeeigneten Apparaten ausschmolz. Jetzt findet die Sache schon deshalb Beachtung, weil der Talg in besonderer, gleich zu erwähnender Weise auf Speisefette verarbeitet wird. Namentlich hütet man sich vor Überhitzung. Um dies zu vermeiden, kann man sich nicht einfach

durch Einleiten von Dampf helfen, weil die Zellmembran dadurch in Leim verwandelt wird und das Ganze verklebt.

Deshalb hat man Kessel mit Dampfmantel und Rührwerk, in welche das Rohfett mit Wasser kalt eingefüllt wird. Erwärmt man dann durch Dampf von außen auf 40°, höchstens 50°, so schmilzt der Talg aus und schwimmt auf dem Wasser. Die Häute sind etwas schwerer und bleiben darunter.

Dann wird von unten mehr Wasser zugegeben und dadurch die oberste, die Fettschicht, in andere Gefäße übergedrückt, wie aus Figur 110 zu ersehen ist. Bei dieser Art der Arbeit treten gar keine Übelstände und Nachteile ein.

Zu diesen beiden altbewährten und überall verbreiteten Verfahren des

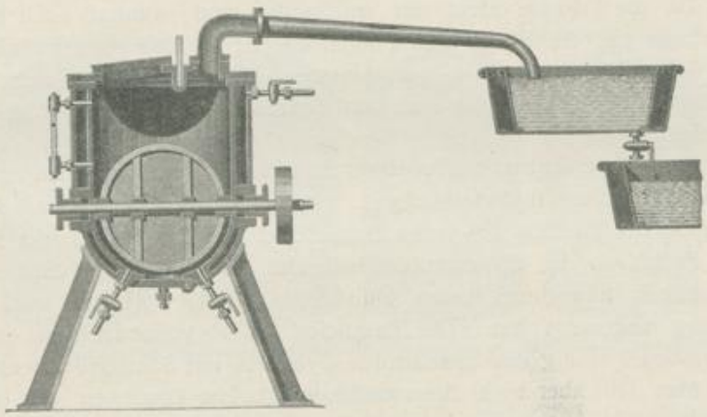


Fig. 110. Talgschmelzapparat.

Auspressens und Ausschmelzens kommen nun Extraktionsverfahren mit Hilfe von Lösungsmitteln, d. h. Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff, anderen Chlorderivaten des Äthans und leichten Kohlenwasserstoffen aus Erdöl.

Solche Lösungsprozesse wollen im Großbetriebe genau geregelt sein. Erstens handelt es sich darum, die Verluste an diesen Lösungsmitteln zu vermeiden und die Gefahren, welche mit der Entzündlichkeit oder mit sonstigen Eigenschaften derselben verbunden sind, auszuschließen. Dies bedeutet: der Dampf der Lösungsmittel darf nicht in den Arbeitsraum treten.

Ferner darf man nicht zu viel Lösungsmittel anwenden; denn alles ist nachher wieder abzudestillieren. Da aber richtig ausgelaugt werden soll, so bedeutet dies: man stellt keine unbestimmten, dünnen,

sondern nur konzentrierte, gesättigte Lösungen her. Deshalb braucht man auch dafür besonders hergerichtete Apparate.

Wir nehmen als Beispiel die Arbeit mit Schwefelkohlenstoff, wofür sich folgendes ergibt.

Schwefelkohlenstoff ist eine ölige, im Wasser untersinkende Flüssigkeit, vom Siedepunkt 47°, die selbst und deren Dämpfe leicht brennen. Die Dämpfe bilden mit der Luft ein verpuffendes Gemenge.

Man stellt Schwefelkohlenstoff her, indem man Holzkohle erhitzt und die Dämpfe von Schwefel überleitet. Dabei ist Eisen zu vermeiden, weil es beim Glühen mit Schwefel eine Verbindung bildet. Das Erhitzen findet also in Chamotteretorten statt. Das erste, noch unreine Produkt wird durch kräftige Kühlung verdichtet. Es ist leicht durch Rektifikation zu reinigen.

Da die Dämpfe nicht nur entzündlich sind, sondern auch beim Einatmen auf die Dauer üble Folgen haben, so findet die Extraktion mit Schwefelkohlenstoff in geschlossenen Apparaten statt, welche aus mehreren, z. B. aus vier einzelnen Gefäßen bestehen, wie folgt eingerichtet.

Die vier zylindrischen, eisernen Extraktionsgefäße haben im Innern zwei Siebeinsätze in Scheibenform, oben und unten. Der Zwischenraum wird mit dem Öl- oder Fettmaterial angefüllt und bildet nach der Extraktion je ein zusammenballendes Paket. Dieses wird fortgenommen und durch neues Ölmaterial ersetzt, nachdem man die Lösung abgesaugt hat. Die Extraktion selbst vollendet sich durch dreimalige Füllung des betreffenden Zylinders mit Schwefelkohlenstoff.

Man läßt aber nicht die verschieden starken Lösungen, wie beim gewöhnlichen Auswaschen, in ein Sammelgefäß laufen, sondern man führt die halbgesättigte Lösung stets so lange über Ölmaterial, welches in den Zylindern geschichtet ist, bis der Sättigungszustand erreicht ist, zieht also nur eine Lösung ab. Dies ist erreicht, wenn die von dem ersten Zylinder herkommende Lösung noch zwei andere durchflossen hat; also von Zylinder III zieht man gesättigte Lösung, und zwar mit Hilfe der Luftpumpe, zum Sammelbehälter.

Da nun dieses Absaugen schneller erfolgt, als die Entnahme des Rückstandes aus Zylinder I und dessen Neubeschickung, so hat man im ganzen nicht nur drei, sondern vier Zylinder, verbindet jetzt mit Zylinder IV, um weiterzuarbeiten, und fängt wieder an, indem man den Schwefelkohlenstoff auf Zylinder II fließen läßt. Das Lösungsmittel kommt aus einem höherstehenden Behälter, also mit dem nötigen Druck, an und durchfließt die Zylinder II, III und IV von rechts nach links.

Der gezeichnete Apparat (Figur 111) ist der schon früher, bei Schwefel, erwähnte.

Näher zu bezeichnen bleibt demnach der Lauf der Flüssigkeit, wie ihn die Leitung vom Schwefelkohlenstoffbehälter bis zum Sammelgefäße vermittelt. Er wird durch den Druck der höherstehenden Flüssigkeit und durch die Luftpumpe geregelt.

Faßt man ein bestimmtes Stadium, nämlich das zuletzt besprochene, ins Auge, so ergibt sich folgender Lauf des Lösungsmittels.

Wenn man durch dieselbe Rohrleitung drei Behälter mit Schwefelkohlenstoff gefüllt hat, so ist der Erfolg,

a) daß Nr. II ausgelaugt ist, und daß in Nr. IV gesättigte Lösung steht. Denn Nr. II hat drei Chargen Schwefelkohlenstoff erhalten, und die Flüssigkeit in Nr. IV ist mit drei Ladungen von Rohstoff in Be-

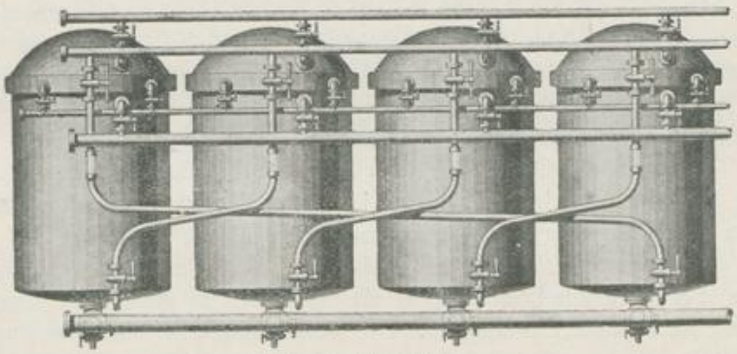


Fig. 111. Ölextraktion.

rührung gewesen. Allgemein ausgedrückt heißt dies: in einem Gefäß hat man »Rückstand«, im andern gesättigte Lösung.

b) Sperrt man nun die Zuleitung von Schwefelkohlenstoff ab, so tritt Veränderung ein, wenn man die Luftpumpe benutzt, um den Inhalt eines Behälters abzusaugen.

So kann man jedesmal mit der Luftpumpe die gesättigte Lösung von Nr. X in einen Sammelbehälter abziehen und dadurch die anderen, noch nicht gesättigten Lösungen zum Nachrücken bringen.

Es wird dann also Nr. V von Flüssigkeit befreit. Sobald dies geschehen, wird dieses, nur noch Rückstand enthaltende Gefäß ausgeschaltet, entleert und neu beschickt. Die Reihenfolge der nun vom Schwefelkohlenstoff durchströmten Gefäße wird z. B. III, IV, I usw. Die Folge dieser Anordnung ist erstens, daß Schwefelkohlenstoff immer in dem letzten Gefäße ganz frisches Material findet und deshalb ganz

gesättigt abgezogen wird. Zweitens bleibt der Apparat im Betriebe völlig geschlossen und arbeitet »ununterbrochen«.

Was an diesem Beispiel für Schwefelkohlenstoff erläutert ist, gilt mutatis mutandis für andere Apparate und andere Lösungsmittel. Durch Versuche im kleinen wird festgestellt, wieviel man gebraucht, und wie lange Zeit erforderlich ist, um gesättigte Lösung herzustellen. Dann wird alles danach bemessen, Größe und Anzahl der Gefäße, Zeit der Berührung mit dem Lösungsmittel usw., so daß im Betrieb nicht gefragt wird: wieviel oder wie lange?

Es gibt Apparate für umfangreiche Betriebe, die viel verwickelter aussehen. Sie bestehen aus 12 – 14 Gefäßen und haben eine auf den ersten Blick verwirrende Zahl von Leitungsröhren und Anschlüssen. Die Art der Arbeit ist aber dieselbe, und der Sinn der Sache ist von allgemeiner Wichtigkeit.

Der Sinn dieser Art des Arbeitens ist, daß man die Lösung nicht eher abzieht, als bis sie gesättigt ist. Es tritt keine Lösung von unbestimmter Beschaffenheit aus dem Apparate aus, sondern nur gesättigte.

Ebenso wird der Rohstoff jedesmal erst dann von der Lösung befreit und ausgeräumt, wenn er vollständig ausgelaugt ist.

Das sind die Grundzüge einer Arbeit im großen. Sie hat, wenn sie einmal eingerichtet ist, nichts Unbestimmtes mehr, sondern kann von jedem Arbeiter weitergeführt werden.

Die gesättigte Lösung liefert dann das Öl oder Fett, wenn man das leicht siedende Lösungsmittel abdestilliert. Das gelingt der Hauptsache nach ohne Schwierigkeit. Die letzten Reste aber muß man durch Dampf austreiben. Dabei treten zuweilen Schwierigkeiten ein, weil das mitextrahierte Eiweiß koaguliert; auch sind Verluste nicht ganz zu vermeiden.

Der hier als Beispiel gewählte Schwefelkohlenstoff ist das zuerst für solche Zwecke eingeführte Lösungsmittel. Es findet noch für Palmkernöl Anwendung. Entsprechende Extraktion von Fetten und Ölen findet unter Benutzung von Benzin (aus Erdöl) und von Chlorkohlenstoff schon lange statt. Neuerdings sind Chlorderivate des Äthans hinzugekommen. Ihre Darstellung ist wesentlich verbessert worden durch die Benutzung von flüssigem Äthylchlorid und flüssigem Chlor einerseits, durch die Anwendung der ultravioletten Strahlen andrerseits [1]).

Wenn man in einem passenden Apparat aus Quarz beide Rea-

[1]) Vgl. W. Staedel sowie J. D'Ans u. I. Kautzsch, „Die Chlorierung des Äthylchlorids". Journal f. praktische Chemie N. F. **79** 303 u. 305 (1909).

genzien verflüssigt und dann die Quecksilberlampe in Entfernung von 40—50 cm zur Wirkung auf das Reaktionsgefäß bringt, ist der erste Vorgang:

$$\underset{\text{Äthylchlorid}}{C_2H_5Cl} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} = \underset{\text{Äthylidenchlorid u. Äthylenchlorid}}{C_2H_4Cl_2} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{HCl}$$

leicht zustande zu bringen.

Aber auch weitere Chlorierungsprodukte, Tetrachloräthan, $C_2H_2Cl_4$ (Acetylentetrachlorid) usw., werden jetzt geliefert und für Extraktionszwecke benutzt. Sie haben den großen Vorzug, nicht so leicht entzündlich zu sein wie Schwefelkohlenstoff. Man stellt sie auch aus Acetylen her.

Alle die so benutzten Lösungsmittel kehren der Hauptsache nach sofort wieder in den Betrieb zurück.

Bei der Gewinnung von Ölen und Fetten nach den geschilderten Verfahren entstehen Nebenprodukte, die zum Teil gewissen Wert haben. Besonders sind zu nennen die Preßkuchen, die beim Verarbeiten der Ölsamen erhalten werden und der Menge nach sehr bedeutend sind.

Sie enthalten rückständiges Fett, Eiweiß und Phosphorverbindungen. Sie werden getrocknet, um haltbarer zu werden und sind dann ein gutes Viehfutter, besonders die Leinölpreßkuchen.

Die Rückstände der Extraktion mit Schwefelkohlenstoff sind natürlich ärmer an Fett und deshalb weniger wertvoll; doch dienen sie demselben Zwecke, oft im Gemenge mit anderen Futterstoffen.

Die Reinigung der Öle und Fette schließt sich an die Darstellung, wie folgt, an.

Die Nebenstoffe, welche bei der üblichen Gewinnung aus den Rohstoffen in die Öle und Fette mit übergehen, sind außer den schon erwähnten Gerbstoffen meistens trotz aller Vorsicht Eiweiß und Farbstoffe. Das erstere ist zu Veränderungen geneigt und beeinflußt dadurch auch die Glyzeride; die anderen, meist braun oder grau, geben ein geringes, unreines Aussehen.

Beide sucht man daher zu entfernen; dazu dienen in der Regel dieselben Agenzien, wasserentziehende und Oxydationsmittel. Es erfolgt also

I. Läutern der Öle mittelst Schwefelsäure, Chlorzink usw. Bei der allgemein üblichen Anwendung der Schwefelsäure ist zu berücksichtigen, daß die Glyzeride und Ester nicht so unempfindlich dagegen sind, wie die aliphatischen Kohlenwasserstoffe des Erdöls usw.

Es wird sich zeigen, daß ganz bestimmte Spaltungen der Glyzeride zu bewirken sind, indem Sulfofettsäuren gebildet werden.

Wendet man aber ganz wenig Schwefelsäure an, so wirkt diese zuerst auf die beigemengten Stoffe; sie entzieht diesen mehr oder weniger Wasser und verkohlt sie. Das Öl färbt sich dunkel und wird erst durch Ausscheidung der verkohlten Beimengungen wieder klar, dann aber viel reiner.

Der Säurezusatz braucht nur $^3/_4$—$1^1/_2$% zu betragen; auch muß gehörig vermischt werden. Ferner kann man durch Erwärmen auf 60—70° die Wirkung erhöhen; doch hat dies leicht Nebenwirkung zur Folge.

Ebenso wirkt Chlorzink usw. Auch bloßes Erhitzen hat ähnliche Folgen.

Natürlich ist Schwefelsäure, Chlorzink usw. nachher durch Waschen wieder zu entfernen: auch muß je nach den Umständen filtriert werden, und zwar am besten von unten nach oben, also unter Benutzung von Filterkasten, die im oberen Teil gespannte Tücher, auch wohl poröse Stoffe enthalten.

Wird das Öl in solche Kasten von unten eingedrückt, so sammelt sich oben die klare Flüssigkeit und wird abgezogen, während die Verunreinigungen das Filter nicht so leicht verstopfen wie beim Aufgießen von oben.

Auch Alkalien, die bei den Kohlenwasserstoffen allgemein angewendeten Reinigungsmittel, finden bei den Glyzeriden Anwendung, aber doch nur in besonderen Fällen. Die Kohlenwasserstoffe enthalten regelmäßig im rohen Zustande Phenole und sauer reagierende Stoffe. Deshalb finden Alkalien stets und in erheblichem Maße ihre Benutzung. Hier, bei den Glyzeriden, fragt es sich, ob sie durch Hydrolyse oder sonst durch besondere Vorgänge sauer geworden sind. Dann tritt auch hier Waschen mit Alkalien ein. Im übrigen führt auch die Anwendung von Alkalien zu weiterer Spaltung, sobald sie nicht eingeschränkt bleibt.

Was dann die Entfernung der aus den Rohstoffen stammenden Farbstoffe, also das sogenannte Bleichen betrifft, so ist dies im allgemeinen durch Oxydationsmittel zu bewirken, weil Farbstoffe dieser Art durch richtig geleitete Oxydation zerstört werden.

Nur ist dabei wieder zu berücksichtigen, daß die Glyzeride und die Ester selbst unverändert bleiben sollen. Dadurch wird die Auswahl stark beschränkt. Wollte man z. B. ein Wachs, welches gelb oder bräunlich erscheint, im geschmolzenen Zustande mit einem der gewöhnlichen Oxydationsmittel behandeln, um die geringen Mengen des Farbstoffes zu zerstören, so würde dabei die Substanz selbst leiden und der Schmelzpunkt erniedrigt werden. Deshalb kann man nur mäßig wirkende Mittel anwenden und für deren Wirkung günstige Bedingungen schaffen.

Man sieht also von Anwendung hoher Temperatur ab, gibt dem rohen Wachs viel Oberfläche und setzt es lange dem Sonnenlichte und dem Tau aus, d. h. man bringt es in Bedingungen, unter denen Ozon entsteht. Dies wirkt ganz allmählich und schonend ein.

Um die große Oberfläche zu schaffen, »bändert« man das rohe Wachs. Man schmilzt es unter Wasser und läßt es, wenn es dem Erstarrungspunkte nahe ist, mit dem Wasser auf einen kalten, sich drehenden Schleifstein fließen. Dadurch erstarrt fortwährend eine geringe, aber zusammenhängende Wachsmasse auf dem Stein, die im ganzen ein langes Band mit großer Oberfläche bildet.

Nach der ersten Bleiche ist dies äußerlich weiß, im Innern aber noch gelb; man schmilzt also von neuem und wiederholt die Bleiche. So sind alle Abstufungen zu machen, und man bleicht in 3—4 Wochen durch und durch.

Es gibt aber auch Fälle, in denen die Erwärmung nichts schadet. Dann kommt in Betracht, daß die Wirkung des Sauerstoffs der Luft bedeutend gesteigert wird, wenn man die zu bleichenden Fette schmilzt, also erwärmt und dann die Luft durch eine hohe Schicht durchpreßt.

So wird z. B. auch das stark rot gefärbte Palmöl gebleicht. Außerdem finden die bekannten Oxydationsmittel, Kaliumbichromat und Schwefelsäure oder Permanganat, Anwendung, sowie die bekannten Bleichmittel Chlor und schweflige Säure. Doch ist dabei immer zu überlegen, ob nicht das Öl oder Fett selbst angegriffen wird, wenn die Nebenstoffe zerstört werden.

Die so hergestellten Produkte finden nun eine sehr große und verschiedenartige Verwendung.

Besonders hervorzuheben ist die Verwendung:

1. als Nahrungsmittel,
2. als Lösungsmittel,
3. zur Aufhebung des Reibungswiderstandes bei Maschinen, als Schmiermittel,
4. zum Fixieren von Farbstoffen auf Leinwand, Holz, Eisen usw.,
5. für Beleuchtung,
6. zur Herstellung von Spaltungsprodukten: Fettsäuren, Seifen und Glyzerin.

1. Verwendung als Nahrungsmittel.

Öl, Butter und Fett gehören zu den allgemeinen, unentbehrlichen Nahrungsmitteln. Von diesen dreien ist die Butter infolge ihres Gehalts an Butyrinen so veränderlich, daß sie nur kürzere Zeit genießbar bleibt. Deshalb wird die Versorgung großer Städte, z. B. Berlins, mit ge-

nießbarer Butter so schwierig und kostspielig, daß sich seit einiger Zeit ein ähnlich aussehendes, aber ungleiches Präparat, »Margarinbutter«, daneben eingebürgert hat.

Margarin ist ein anderer Name für das mehrerwähnte Palmitin. Das Verfahren der Herstellung ist merkwürdigerweise unter besonderer Begünstigung des Kaisers Napoleon III. ausgearbeitet worden. Der Kaiser hat wohl vorausgesehen, daß bei etwaiger Belagerung von Paris der Mangel an Butter ganz besondere Unzufriedenheit hervorrufen würde, und stellte deshalb 1869 dem Chemiker Mège-Mouriès auf einem Gute bei Vincennes alles zur Verfügung, um einen Ersatz für Butter zu schaffen. Dessen Verfahren leistete während der Belagerung von Paris gute Dienste und verbreitete sich bald; jetzt stellen manche Fabriken so viel her, wie 30 000 Kühe bei mittlerer Milchergiebigkeit liefern könnten. Die Vorschrift ist folgende.

Rindertalg wird vorsichtig ausgeschmolzen und noch warm in Räume von 20—25° C. gebracht. Bei Abkühlung auf diese Temperatur scheidet sich Stearin körnig-kristallinisch aus. Das bedeutet: es werden aus dem Gemenge die am leichtesten erstarrenden, bei gewöhnlicher Temperatur harten Glyzeride ausgeschieden.

Darin liegt ein Verfahren der Trennung von Gemengen, welches allgemeiner Anwendung fähig ist, schon hier wie folgt benutzt wird und später wieder zu erwähnen ist. Nach einer Kühlzeit von 12—24 Stunden wird von dieser Ausscheidung abgepreßt und dadurch ein bei der Temperatur von 20—25° halb öliges Fett erhalten, welches unter 20° butterartig erstarrt. Dieses heißt Oleomargarin und wird in Knetmaschinen mit Milch vermengt, und zwar so, daß auf je 50 kg Fett 25 l Milch kommen.

Das so hergestellte Präparat, Margarine oder Kunstbutter, ist ein halbfestes Fett von der Konsistenz der Kuhbutter und anderer Speisefette. Es enthält alle Bestandteile der natürlichen Butter, infolge des Zusatzes von Milch, nämlich Butyrine, Milchzucker, Kaseïn und gewisse Salze, nur in einem anderen, nämlich geringeren Verhältnis. Es ist, wenn wirklich nach dieser Vorschrift hergestellt, ein minderwertiges Präparat, welches außerordentlich schwer von der Naturbutter zu unterscheiden ist.

Da dieses minderwertige Präparat viel billiger und auch haltbarer als Naturbutter ist, so hat es sich neben der Butter als ein neues Nahrungsmittel eingeführt.

Das ist in gewerblicher Beziehung ein Fortschritt; nur bleibt es wünschenswert, daß man Naturprodukt und Kunstprodukt im Verkehr unterscheiden kann. Dies ist um so wichtiger, als bei Herstellung von

Margarine durchaus nicht immer die angeführte Vorschrift eingehalten wird. Man verwendet dabei nicht immer »vorsichtig ausgeschmolzenen Rindertalg« in der Weise wie angegeben, sondern allerlei Abfallfette, denen man durch Zusatz von Öl die butterartige Konsistenz gibt.

Deshalb ist es nötig geworden, zu dieser Sache Stellung zu nehmen. Dies ist in Deutschland durch ein besonderes Gesetz geschehen, welches bestimmt (§ 6 des Gesetzes vom 15. Juni 1897):

»Margarine oder Margarinekäse, welche zu Handelszwecken bestimmt sind, müssen einen die allgemeine Erkennbarkeit der Ware mittels chemischer Untersuchung erleichternden, Beschaffenheit und Farbe derselben nicht schädigenden Zusatz erhalten.«

Es fragt sich also weiter, was man zusetzen kann, ohne die Kunstbutter als solche irgendwie zu schädigen, um den Zweck zu erreichen, daß sie durch eine einfache Reaktion zu erkennen, d. h. von der Naturbutter im allgemeinen Verkehr zu unterscheiden ist.

Da erinnnert man sich nun an gewisse Farbreaktionen, welche die Fette und Öle zeigen, nicht weil das Glyzerid reagiert, sondern weil aus den Rohstoffen minimale Beimengungen anderer Stoffe übernommen wurden, welche sich durch Schwefelsäure, Salzsäure usw. charakteristisch verändern.

Solche Reaktion zeigt z. B. Sesamöl, wenn man Salzsäure und Furfurol anwendet. Da nun Sesamöl der Kunstbutter nichts schadet, so ist angeordnet, daß bei der Fabrikation Sesamöl zuzusetzen ist.

In 100 Teilen der angewendeten Fette und Öle muß die Zusatzmenge bei Margarine mindestens 10 Gewichtsteile, bei Margarinekäse mindestens 5 Gewichtsteile Sesamöl betragen.

Das Sesamöl muß die erwähnte Reaktion in auffallender Weise zeigen, d. h. wenn 0,5 Raumteile Sesamöl mit 99,5 Raumteilen eines nicht reagierenden Öls oder Fetts mit 100 Raumteilen rauchender Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 und einigen Tropfen einer zweiprozentigen alkoholischen Lösung von Furfurol versetzt werden, so muß die unter der Ölschicht sich absetzende Salzsäure eine deutliche Rotfärbung annehmen. Dieselbe Reaktion zeigt dann die nach Vorschrift mit Sesamöl versetzte Margarine, d. h. jede in erlaubter Weise in den Verkehr gebrachte Kunstbutter.

Das zu dieser Reaktion dienende Furfurol muß farblos sein (Reichsgesetzblatt 30, 1897).

Dadurch ist es nicht bloß dem Chemiker, sondern jedem, der sich dieses Reagens besorgt, leicht gemacht, sich Überzeugung zu verschaffen, ob natürliche Butter oder das Ersatzmittel vorliegt. Weiter ist nichts

erforderlich; im übrigen muß jeder wissen, welches von beiden Nahrungsmitteln er für seine Zwecke nehmen und benutzen will.

Damit also ist ein Beispiel der Benutzung von Fetten als Nahrungsmittel gegeben mit Hinweis auf alle dabei in Betracht kommenden Rücksichten.

2. Fette und Öle dienen als Lösungsmittel für ätherische Öle der Blumen.

Als »enfleurage« bezeichnet man das Verfahren, welches seit langer Zeit namentlich im südlichen Frankreich, in Grasse, befolgt wird, und von dem neuerdings nachgewiesen ist, daß es nicht durch Extraktionsverfahren ersetzt werden kann, weil manche Blumen ihr ätherisches Öl während der ganzen Blütezeit langsam entwickeln, so daß zu einer gewissen Zeit durch ein Extraktionsmittel nur ein Zehntel dessen abgegeben wird, was man durch »enfleurage« in folgender Weise gewinnt.

Die Blumen werden, nachdem man sie von den Stengeln usw. befreit hat, auf dünne Schichten eines sehr reinen, aber festen Ochsenfettes gelegt. Die Fettschicht ist auf Glasplatten aufgeschmolzen, welche in hölzernen Rahmen befestigt sind.

Diese setzt man übereinander in luftdicht zu verschließende Kasten ein und läßt stehen, bis die Blumen völlig abgeblüht sind. So nimmt das Fett die Gesamtmenge des in der Blütezeit entstehenden ätherischen Öles auf. Es wird nachher in großen Rührapparaten mit Alkohol behandelt, so daß alkoholische Lösungen der ätherischen Öle entstehen. Diese enthalten die wohlriechenden Stoffe der Veilchen, der Orangeblüten, des Geraniums usw.

Die so erhaltenen, für Seifenfabrikation, Parfümerie usw. wichtigen Produkte spielen unter den »Riechstoffen« eine große Rolle. Darauf wird später zurückgekommen.

Hier ist nur die Lösungsfähigkeit der Fette und Öle zu bemerken, weil deren Benutzung den erwähnten Vorzug vor Extraktionsverfahren hat, welche die Blume alsbald töten, also den Prozeß der Entwicklung der Riechstoffe unterbrechen.

3. Verwendung als Schmieröle finden alle nicht trocknenden Öle und viele Fette.

Das feinste Schmieröl ist das für Uhren; jede andere Maschine verlangt ein entsprechendes. Dabei kommen viel Gemenge mit Kohlenwasserstoffen in Anwendung und sind die letzteren allein zulässig, wo Verseifung der Glyzeride durch heißes Wasser oder Dampf eintreten kann, z. B. auf Schiffen, wo die Kondensation des Maschinendampfs vorgenommen wird, um Speisewasser für die Kessel zu erhalten. Dies schließt aber im allgemeinen die Fette und Öle nicht aus.

4. Verwendung zum Fixieren von Farben. In dieser sehr umfangreichen und verschiedenartigen Benutzung kommen die trocknenden Öle und zwar nur diese zur Geltung. Als das sprechendste Beispiel sei die Verwendung gewöhnlichster und verbreitetster Art, diejenige in der Buchdruckerei und Lithographie, vorangestellt.

Die Ölfarbe, welche zum Druck von Büchern, Lithographien, Kupferstichen Anwendung findet, ist nichts als ein schnell trocknendes Öl, z. B. Leinöl, das mit Ruß oder Kohle für schwarzen Druck, mit Zinnober und anderen dauerhaften Farbstoffen für Buntdruck vermengt worden ist.

Gewöhnliche Buchdruckerschwärze z. B. besteht zu $^5/_6$ aus Leinöl.

Was die bunten Farben betrifft, so ist dies ein großes Verwendungsgebiet für die Mineralfarbstoffe; denn die organischen Farbstoffe machen den Prozeß des Trocknens meist nicht ohne Veränderung mit, wie an dem Beispiel des Indigos gezeigt wurde. Dieser Prozeß ist ja eine Oxydation.

Die Erscheinung des »Trocknens« dieser Farben auf dem Papier derart, daß man bald nachher die Blätter zusammenlegen kann, ohne daß sie »kleben«, ist so gewöhnlich, daß man kaum mehr darauf achtet. Man würde aber diese nützlichen Betriebe in die größte Verlegenheit setzen, wenn man kein geeignetes »trocknendes« Öl liefern könnte. Als etwas ebenso Unentbehrliches kommt das Verhalten der trocknenden Öle in Betracht bei der Befestigung von Farbstoffen auf Holz, Eisen, Leinwand usw., also bei Anstrich, Ölmalerei und dergl.

In allen diesen Fällen trägt man mit dem Pinsel eine ölige Farbmasse auf und hält es für selbstverständlich, daß diese Masse nach einiger Zeit trocken ist. In der Tat erfolgt dies, weil als Bindemittel für die Farben Glyzeride der wasserstoffärmsten Säuren, z. B. der Leinölsäure, verwendet werden, und weil diese durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft in feste Massen übergehen.

Dabei kann man die Frage aufwerfen, ob denn im Altertum, welches uns doch auch Malereien und Anstriche überliefert hat, dieses Verhalten des Leinöls schon bekannt war und benutzt wurde.

Die Antwort ist: Nein. Die Malerei der Alten kam anders zustande. Sie rieben ihre Farben mit Wachs an, welches durch Olivenöl etwas weicher gemacht worden war, und brannten diese Farben ein, indem sie ein mit glühenden Holzkohlen gefülltes Gefäß davor hielten »ut peraequetur«, daß es gleichmäßig wurde[1]). Daher die Bezeichnung: »enkaustische Malerei«.

[1]) Vgl. G. Ebers: »Eine Galerie antiker Porträts (München 1888) 35.

Wir dagegen sind imstande, die Eigenschaft des Leinöls, zu trocknen, bedeutend zu erhöhen und unterscheiden die so zubereiteten, schnell trocknenden Öle als etwas Besonderes, als Ölfirnis. Dazu ist schließlich noch folgendes zu bemerken.

Die Oxydation der Glyzeride der Leinölsäure schreitet um so schneller fort, je stärker sie eingeleitet wurde. Man kann sie einleiten wenn man die Öle für sich allein stark erhitzt, noch besser, wenn man dabei oxydierende Mittel zu Hilfe nimmt.

In diesem Sinne ist es seit langer Zeit üblich, Sikkative, d. h. Trockenmittel anzuwenden, also mit Blei- oder Manganverbindungen zu kochen, um daraus schnell trocknende Produkte, sogenannte »Firnisse«, zu bereiten. Jetzt stellt man für diesen Zweck Manganoxyde und daraus Manganpräparate, welche Borsäure, Harzsäure, Leinölsäure und Kohlensäure in bestimmten Verhältnissen enthalten, dar. Man kocht das Leinöl mit diesen Präparaten kürzere oder längere Zeit und stellt alle Abstufungen schnell trocknender Öle bis zu zähflüssigen Firnissen, die in kürzester Zeit ihre Klebrigkeit an der Luft verlieren, dar.

Diese Präparate wirken aber nur richtig, wenn sie in dem Leinöl gelöst und gleichmäßig verteilt sind. Wir kommen also auch hier auf das Lösungsvermögen zurück. Die Glyzeride der Leinölsäure lösen die in Betracht kommenden Salze, und zwar bei Temperaturen, die nicht zu Zersetzungen führen.

Zum Beispiel wird ein richtig hergestelltes harzsaures Mangan in 2—3 Teilen Leinöl schon bei 120—150° gelöst, so daß das Präparat auch in der Kälte klar und flüssig bleibt. Es wird einer größeren Menge Leinöl zugesetzt und bewirkt ein schnelles Trocknen. Man kann im ganzen annehmen, daß die Schnelligkeit der Oxydation der Menge des richtig gelößten Metallsalzes proportional ist.

Gebleicht werden diese schnell trocknenden Öle, die sogenannten Firnisse, da sie durchsichtig bleiben sollen, mit besonderer Sorgfalt, z. B. mit der Uviollampe[1]).

Auch für die Darstellung von Linoleum ist Leinöl in Gebrauch[2]).

5. Fette und Öle dienen ferner für Beleuchtungszwecke.

Zuerst hat man sie vorwiegend als solche verwendet, insofern man Öl in Lampen brannte und feste Leuchtkörper, d. h. Kerzen aus Talg oder Wachs machte.

Davon ist im wesentlichen die Benutzung von Wachs übrig geblieben, da das Rüböl in den Lampen durch die Kohlenwasserstoffe

[1]) Vgl. Zeitschrift für angewandte Chemie Heft 27 S. 1441.
[2]) Vgl. Zeitschrift »Kunststoffe« 1 47 (1911).

des Erdöls verdrängt ist und statt des Talges meistens Stearinsäure für Kerzen verwendet wird.

Da aber Stearinsäure aus Talg hergestellt wird, so bleibt der letztere für Beleuchtung im Gebrauch, auch da, wo man die Talgkerzen verschmäht.

Dies führt auf die ebenso umfangreiche wie ausgebildete Verarbeitung der Fette und Öle, auf

6. Spaltungsprodukte der Fette und Öle.

a) Das älteste und bekannteste Spaltungsprodukt der Fette ist die Seife. Sie wird zuerst bestimmt von Plinius erwähnt; er sagt:

Prodest et sapo. Fit ex sebo et cinere[1]). Nützlich ist auch Seife; sie entsteht aus Fett und Asche.

Danach ist die Holzasche, welche Alkali enthält, das zuerst benutzte Verseifungsmittel.

Plinius erwähnt, daß die Seife zuerst bei Galliern und Germanen gebraucht wurde, als ein Mittel, die Haare zu verschönern. Wahrscheinlich wurde also die Seife nach Rom eingeführt, als das rotgelbe Haar der Germanen Mode wurde, das auch jetzt noch durch Einwirkung von Alkali auf dunkler gefärbtes Haar entsteht.

Dieser uralte Spaltungsprozeß der Glyzeride hat nun im Laufe der Zeit sehr verschiedene Formen angenommen. Man nennt ihn aber noch gewöhnlich »Verseifung«, weil fettsaure Salze der Alkalien entstehen, die als Seifen allgemein im Gebrauch sind. Stellt man die Gleichung mit einem sehr verbreiteten, häufig erwähnten Fett, dem Palmitin, auf, so hat man:

Seife

$$\underset{\text{Palmitin}}{(C_{16}H_{31}O_2)_3 \cdot C_3H_5} + \underset{\text{Natron}}{3\,Na(OH)} = \underset{\text{Natriumpalmitat}}{3\,C_{16}H_{31}O_2Na} + \underset{\text{Glyzerin.}}{C_3H_5(OH)_3}$$

Der Vorgang findet langsam statt. Die Beendigung ist daran zu erkennen, daß alles in Lösung geht. Denn bei der erforderlichen Temperatur ist sowohl Natriumpalmitat löslich in Wasser, als Glyzerin.

Beim Erkalten freilich wird das Natriumpalmitat fest, und damit erstarrt die ganze Masse, wenn nicht das Glyzerin besonders entfernt wird, zu einer festen »Seife«.

Das gelöste Palmitat und überhaupt die fettsauren Salze sind durch Mineralsäuren leicht zu zerlegen:

$$\underset{\text{Natriumpalmitat}}{C_{16}H_{31}O_2Na} + \underset{\text{Salzsäure}}{HCl} = \underset{\text{Palmitinsäure}}{C_{16}H_{32}O_2} + \underset{\text{Kochsalz.}}{NaCl}$$

Die Palmitinsäure ist im Wasser schwer löslich. Danach gibt es drei näher zu besprechende Produkte: Seifen, Glyzerin und Fettsäuren, welche alle in der Technik große Rollen spielen.

[1]) Vgl. H. E. Roscoe u. C. Schorlemmer, Anorganische Chemie I (Braunschweig 1895) 617.

Die allgemeine Bezeichnung »Seifen« umfaßt alle derartigen Verbindungen. Im engeren Sinne gilt sie für die Natrium- und Kaliumsalze der Ölsäure, Leinölsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure. Diese haben folgende wesentliche Eigenschaften:

Die Natriumsalze sind im trockenen Zustande fest und großenteils kristallisierbar, z. B. Natriumstearat.

Die Kaliumsalze dagegen sind hygroskopisch, bleiben als schleimige, klebrige Verbindungen zurück und gelatinieren wieder an der Luft, wenn sie scharf getrocknet wurden; sie bilden »Schmierseifen«.

Damit ist ein entsprechender Unterschied der Löslichkeit verbunden. Diese hängt natürlich auch von der Säure ab, und zwar sind die Oleate am leichtesten, die Stearate am schwersten löslich; in runden Zahlen:

Ein Teil Kaliumoleat ist löslich in vier Teilen Wasser,

ein Teil Natriumstearat ist löslich in zwanzig Teilen Wasser.

Dazwischen liegen als gewöhnlich vorkommende und meist benutzte Produkte viele Gemenge; ja man kann sagen, daß ganz reine, einzelne Salze niemals benutzt werden.

Der Unterschied in der Löslichkeit genügt für Umsetzungen, z. B. hat man:

$$\underset{\text{Kaliumpalmitat}}{C_{16}H_{31}KO_2} + \underset{\text{Chlornatrium}}{NaCl} = \underset{\substack{\text{Natriumpalmitat}\\ \text{(schwerlösliche Ausscheidung)}}}{C_{16}H_{31}NaO_2} + \underset{\text{Chlorkalium.}}{KCl}$$

Auch das in etwa zwanzig Teilen Wasser gelöste Natriumstearat und überhaupt die Natriumseifen werden durch das bedeutend leichter lösliche Chlornatrium aus der Lösung verdrängt. Dies findet in der Praxis viel Anwendung und ist bekannt unter der Bezeichnung »Aussalzen«, als Trennung von Glyzerin.

Der weitere Begriff »Seifen« umfaßt auch schwer lösliche und unlösliche Salze; z. B. sind diejenigen des Calciums so schwer löslich, daß sie ausfallen, wenn Chlorcalcium mit Natriumstearat zusammengebracht wird.

$$\underset{\text{Natriumstearat}}{2\,NaC_{18}H_{35}O_2} + \underset{\text{Chlorcalcium}}{CaCl_2} = \underset{\substack{\text{schwerlösliches}\\ \text{Calciumstearat}}}{Ca(C_{18}H_{35}O_2)_2} + \underset{\text{Chlornatrium.}}{2\,NaCl}$$

Aus diesem Grunde wird Wasser, welches Kalksalze enthält, »hart« genannt; die relative Härte des Wassers mißt man mit Seifenlösung. Hartes Wasser ist für Reinigungsbetriebe schlecht zu gebrauchen, weil es die Wirkung der Seife schwächt.

Nehmen wir an, ein Gebrauchswasser enthalte so viel Kalksalze, wie 20 deutschen Härtegraden entsprechen. Dann wird dadurch im Liter die Wirkung von 2,4 g, also im Kubikmeter die Wirkung von 2,4 kg Seife aufgehoben. Außerdem bilden sich unlösliche Kalk-

verbindungen, welche die zu reinigenden Textilstoffe schädigen, indem sie sich zwischen den Fasern ablagern.

Die Wirkung der Seifen beruht im wesentlichen darauf, daß die Alkalisalze der Fettsäuren in dünner Lösung zerfallen, so daß Alkali frei wird. Verdünnt man eine konzentrierte Seifenlösung mit viel Wasser, so tritt Trübung ein durch Bildung eines sauren Salzes und durch Freiwerden von Alkaliionen und stark basischen Salzen. Die letzteren sind es dann, welche Fett und Schmutz ablösen, ohne in dieser Verdünnung unsere Haut oder die zu reinigenden Gewebe, Wollvliese usw. anzugreifen. Zugleich hüllen die fettsauren Salze die abgelösten Fett- und Schmutzteile ein, so daß sie sich nicht von neuem auf der Faser niederschlagen können.

Zu der Darstellung der löslichen Seifen können alle Glyzeride dienen. Hauptsächlich verwenden wir von den inländischen Rohstoffen Leinöl und Talg; außerdem aber viele ausländische Rohstoffe: Baumwollsamenöl, Palmkernöl, Kokosnußöl und Palmöl.

Die Alkalien werden in Lösungen verschiedener Stärke benutzt, und zwar so, daß man mit dünner Lauge anfängt, um mit solcher von 18—20 % fertig zu machen. Die Temperatur ist verschieden, je nach dem Glyzerid. Leinöl und ähnliche Öle verseifen sich schon bei 80°; von den festen Fetten ist das Kokosnußöl, wie erwähnt, so leicht verseifbar, daß auch Gemenge desselben mit Palmöl bei 80° zu zersetzen sind. Man nennt dies die kalte Verseifung, sofern eben nicht gekocht wird. Talg allein und andere Fette müssen stark mit der Lauge gekocht werden, und zwar etwa fünf Stunden lang.

Schon bei diesem Prozesse, also im ersten Stadium der Fabrikation, ist es nun üblich geworden, Zusätze zu den erwähnten Materialien zu machen, welche mehr das Aussehen als die Güte der Produkte zu erhöhen geeignet sind. Dies sind besonders Fichtenharz und Kolophonium.

Das Kolophonium enthält Abietinsäure oder Sapinsäure, eine gut zu reinigende Säure der Formel $C_{20}H_{30}O_2$.

Andere Harze enthalten oder bilden beim Kochen mit Alkalien Säuren, welche als Salze in Lösung gehen und beim Erkalten leicht fest und trocken werden. Der Zusatz solcher Stoffe bei dem Prozesse der Fettzersetzung hat daher die Folge, daß die Produkte fettsäurehaltiger erscheinen, als sie sind. Bei Verwendung geringwertiger, niedrig schmelzender Fette wird häufig bis zu einem Dritteil Harz während des Siedeprozesses zugegeben und dadurch eine Härte der Produkte erzielt, welche sich bei näherer Untersuchung als eine Täuschung erweist.

Im übrigen hat man in der Regel folgende Behandlung der durch

Verseifen bei 80° C. oder durch anhaltendes Kochen erzielten Lösung.

Solche Seifenlösung erstarrt beim Erkalten und schließt alle fremden Bestandteile, insbesondere das Glyzerin, ein, obwohl die Masse weich bleibt. Sind bei der Verseifung keine Zusätze von Harz gemacht, so ist dieses erstarrende Produkt zu weich, um als solches gebraucht zu werden.

Auch hat das Glyzerin einen solchen Wert bekommen, daß man meistens dieses Produktes wegen die Seife von der Glyzerinlauge trennt. Dazu dient der erwähnte Prozeß des »Aussalzens«, d. h. des Ausscheidens durch Kochsalz.

Wenn der Lösung der Seife Kochsalz zugesetzt wird, erhält man sogenannte Kernseife, ein festes, kristallinisches Produkt, welches weiter zu verarbeiten ist; daneben entsteht die »Unterlauge« der Seifensieder als Material für Glyzerindarstellung.

Beim Zusatz von Chlornatrium entstehen, wie erörtert, unter allen Umständen Natronseifen. Das Aussalzen ist also nicht anzuwenden, wenn man leicht lösliche Kaliseifen herstellen will. Diese werden durch Eindampfen auf die erforderliche Konsistenz gebracht, schließen das Glyzerin ein und bleiben weich.

Die Kernseife, d. h. Natronseife, wird wieder gelöst, und zwar zuweilen in Spiritus, meist in wenig Wasser. Aus der Spirituslösung erhält man gelatinierende Produkte durch Verdunsten, transparente beim vorsichtigen Abdestillieren eines Teiles des Alkohols.

Die wässerige Lösung wird so weit eingedampft, daß sie beim Erkalten erstarrt. Da letzteres langsam stattfindet, so lassen sich dabei in beliebiger Menge zusetzen: Riechstoffe, Farbstoffe, Mineralöle, auch Glyzerin usw. in bestimmtem geringen Verhältnis.

Von diesen Zusätzen ist noch einer besonders zu kennzeichnen; derjenige von Wasserglas. Wasserglas nennt man die Alkalisalze der Kieselsäure, und diese verhalten sich gegen Wasser ebenso wie die Seifen. Sie geben Alkali frei und bilden saure Salze.

Dieser Umstand hat den Versuch angeregt, die Seifen durch Wasserglas zu verdrängen. Nachdem sich dies wegen des abweichenden Verhaltens, namentlich der zu harten Eigenschaften der Silikate als untunlich erwiesen hat, ist ein Mittelding für manche Zwecke in Gebrauch gekommen, die sogenannte Wasserglaskomposition, d. h. eine Kaliumsilikat enthaltende Ölseife.

Indessen sind die starken Zusätze, welche den Seifen lediglich zur Vermehrung der Härte oder des Gewichts gegeben werden, als ein Mißbrauch zu bezeichnen. Die Vermehrung ist auffallend.

Während z. B. 100 Teile Palmitin, $(C_{16}H_{31}O_2)_3 \cdot C_3H_5$ tatsächlich nur 103 Teile palmitinsaures Natrium, entsprechend der Formel $C_{16}H_{31}O_2Na$ liefern, also kaum eine Gewichtsvermehrung erfahren, ist es gar nichts Ungewöhnliches, daß aus 100 Teilen Fett 250—300 Teile Seife mit Hilfe von Borax und allerlei Zusätzen hergestellt werden.

Wesentlich ist deshalb die Wertbestimmung der Seifen. Der Wert einer Seife hängt in erster Linie von der Menge der an Alkali gebundenen Fettsäure ab. Obwohl daher nebenhergehende Bestimmungen den Wassergehalt, das freie Alkali, die Menge und die Art der Zusätze betreffen, liegt der Hauptwert in der Feststellung der an Alkali gebundenen Fettsäure. Diese stellt man fest, indem man aus der wäßrigen Lösung durch Schwefelsäure fällt, die Fettsäure durch Lösen in Petroleumäther von anderen Säuren trennt und ihre Menge ermittelt.

Bei großem Verbrauch, wie er namentlich in der Textilindustrie stattfindet, ist außer dieser, regelmäßig auszuführenden Bestimmung noch etwas üblich. Die Ermittlung der »Härte des Wassers« ist von Bedeutung, weil durch die Kalksalze eine entsprechende Menge von Seife unbrauchbar gemacht wird. Also sind Seifenuntersuchung und Härtebestimmung nebeneinander in Gebrauch.

Es folgen nun b) die freien Fettsäuren.

Wenn man den für Kerzen gebrauchten Stoff mit dem Worte »Stearin« bezeichnet, so ist das, streng genommen, nicht richtig. Denn heutzutage wird selten noch der Talg, d. h. das Gemenge der hauptsächlich aus Stearin bestehenden Glyzeride verwendet. Meistens hat man es mit freien Fettsäuren und zwar mit einem Gemenge, in dem die Stearinsäure überwiegt, zu tun. Zu deren Herstellung braucht man allerdings Talg; aber nicht nur dieses stearinreiche Fett, sondern meistens auch Palmöl usw. aus gleich anzugebenden Gründen.

Zunächst ist klarzustellen, weshalb man von den früher allgemein benutzten Glyzeriden übergegangen ist auf die durch besondere Verfahren daraus abzuscheidenden Säuren. Die Gründe ergeben sich aus folgenden

Eigenschaften der Palmitinsäure und Stearinsäure.

Diese Säuren gleichen ihren Glyzeriden, dem Palmitin und Stearin, insofern sie unlöslich in Wasser sind, leicht schmelzen und wieder fest werden.

Auch sind sie reich an Kohlenstoff und brennen mit leuchtender Flamme, ebenso wie die Glyzeride, nicht als solche, sondern an den Kapillarröhren des Dochtes.

Der erste, für die Benutzung wesentliche Unterschied liegt darin, daß ihr Schmelzpunkt höher ist als derjenige der Glyzeride.

Schon bei den Eigenschaften der Naturfette ist erwähnt worden, daß diese durch jede, auch die von selbst eintretende Hydrolyse trockener und härter werden. Jetzt ist dieser für die Praxis wichtige Unterschied mit Zahlen zu belegen und zwar ergibt sich folgendes:

Der Schmelzpunkt von

Palmitin ist 46°, Palmitinsäure ist 62°,
Stearin « 55°, Stearinsäure « 69;2°.

Deshalb liefern die Säuren festere, nicht so leicht erweichende, sich biegende, die Form verlierende Kerzen. Sie sind bessere Kerzenstoffe.

Das gleiche Verhältnis der freien Säuren zu ihren Glyzeriden liegt auch bei den Ölen vor; man braucht keine Zahlen anzuführen, sondern erkennt es durch den Augenschein. Die aus Ölen, wie Leinöl und Baumwollsamenöl, abgeschiedenen Säuren sind fest. Auch dies kommt in Betracht.

Also ist ein erster, für die ganze Gruppe und für ihre Benutzung wesentlicher Unterschied festzuhalten: die freien Säuren haben höhere Schmelzpunkte als die Glyzeride.

Der zweite Grund, weshalb man die Säuren aus den Glyzeriden abscheidet, liegt darin, daß z. B. Palmitinsäure höhere Leuchtkraft besitzt als Palmitin, wenn man alles auf die gleiche Gewichtsmenge bezieht. Auch das ist noch zahlenmäßig zu belegen, wenn alles klargestellt ist.

Diesen entscheidenden Vorzügen gegenüber ist freilich zu erwähnen, daß bei der Herstellung der freien Säuren aus den Glyzeriden eine Verminderung der Menge fester Substanz eintritt.

Theoretisch ist diese Verminderung unbedeutend, z. B. ist:

$$\underset{\text{Tripalmitin}}{(C_{16}H_{31}O_2)_3 \cdot C_3H_5} = C_{51}H_{98}O_6.$$

Nach Verlust von C_3H_2 hat man:

$$3\,C_{16}H_{32}O_2 = C_{48}H_{96}O_2.$$

Aus 100 Teilen Palmitin entstehen 94,8 Teile Palmitinsäure,
« 100 « Stearin « 95,7 « Stearinsäure.

Im praktischen Betriebe wird natürlich der Verlust jedesmal größer. Die erwähnten Vorzüge sind aber ausschlaggebend; sie haben sogar dazu geführt, recht umständliche Verfahren und Apparate für die Herstellung der Fettsäuren in allgemeine Benutzung zu bringen; um so mehr als die Gewinnung von Glyzerin zu den wachsenden Bedürfnissen gehört.

Darstellung der Fettsäuren.

Da es sich für Kerzen um die Darstellung hochschmelzender Produkte handelt, sind natürlich diejenigen Glyzeride, welche vor-

wiegend Palmitinsäure und Stearinsäure enthalten, nämlich Talg und Palmöl, die besten Rohstoffe der Kerzenfabrikation. Da aber auch aus weicheren Glyzeriden harte Säuren zu erhalten sind, wie das Verhältnis von Ölen zu ihren Säuren ergibt, so liegt nicht selten die Aufgabe vor, Nebenprodukte jeder Art in diesem Sinne nutzbar zu machen. Damit hängen verschiedene Verfahren zusammen.

Zunächst kann man in diesem Betriebe nicht mit Alkalien arbeiten; denn man würde erstens aussalzen müssen, um vom Glyzerin zu trennen, welches ja natürlich alles weich und niedrigschmelzend macht, und außerdem durch das Ausfällen der Fettsäuren die gesamte Menge des Alkalis in eine unbenutzbare, dünne, unreine Lösung von Chlornatrium und Natriumsulfat verwandeln. Man erhielte also wertlose, schwer zu beseitigende Nebenprodukte.

Deshalb spaltet man die Fette für diesen Zweck in anderer Weise, und zwar:

I. mit Kalk zu harter Kalkseife oder mit Magnesia zu Magnesiaseife,
II. mit Schwefelsäure,
III. mit Wasserdampf unter Hochdruck.

Wenn endlich der Zweck hauptsächlich darin besteht, gutes Glyzerin zu erhalten, so hat noch ein anderes Verfahren seine Vorzüge, nämlich

IV. Spaltung der Fette durch Enzyme.

I. Verseifung mit Kalk oder Magnesia.

Die schwerlösliche Seife, die dann weiter zu zerlegen ist, wird in folgender Weise hergestellt. Die Fette, also z. B. Talg und Palmöl, werden in großen Gefäßen mit Wasser durch Dampf geschmolzen, z. B.

500 kg Talg mit 800 l Wasser;

dann wird allmählich Kalk (70 kg CaO = 14 % vom Gewicht des Talges) in Form von Kalkmilch (600 l) zugegeben.

Nach sechs- bis achtstündigem Erhitzen ist die Bildung der Kalkseife erfolgt; diese ist sehr schwer löslich und daher leicht von der Glyzerinlösung zu trennen. Man braucht also nicht auszusalzen. Nachher bilden sich, wenn man Schwefelsäure verwendet, zwei unlösliche Produkte nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Calciumpalmitat}}{Ca(C_{16}H_{31}O_2)_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Palmitinsäure}}{2\,C_{16}H_{32}O_2} + \underset{\text{Calciumsulfat.}}{CaSO_4}$$

Auch diese sind leicht zu trennen, weil die Fettsäuren auf Wasser schwimmen und Calciumsulfat in Form von Gips niedersinkt.

Die Zersetzung wird in warmem Wasser vorgenommen und Schwefelsäure in berechneter Menge, auf 12° B^{é} verdünnt, zugegeben. Nachher läßt man ruhen und zieht die geschmolzenen Fettsäuren oben ab.

Mit dem entstandenen Gips ist aber nichts zu machen. Er bildet, indem er sich zentnerweise ansammelt, eine Belästigung der Fabriken, welche dazu geführt hat, statt des Kalks zuweilen Magnesia anzuwenden.

Damit verläuft der Prozeß ebenso; das Magnesiumsulfat ist aber löslich und kann daher abgelassen werden, ohne solche Last zu verursachen. Dabei entscheiden Kosten und Örtlichkeit.

Findet sich irgendeine Verwendung für Gips, so kann bei dem Kalkverfahren geblieben werden. Ist die Möglichkeit des Ablassens von Magnesiumsulfat gegeben, so ist Magnesia, wo sie gerade zur Verfügung steht, vorzuziehen.

Im ganzen liefern die Verseifungen mit Kalk und Magnesia die besten, d. h. die höchstschmelzenden Produkte, weil nur geringe Wärme angewendet wird und keine eingreifenderen Zersetzungen stattfinden.

Doch sind daneben andere Methoden der Fettsäuredarstellung in Gebrauch und zwar:

II. Spaltung durch Schwefelsäure.

Bei der ersten Benutzung der Schwefelsäure in dem Betriebe der Läuterung von Ölen wurde hervorgehoben, daß die Menge, die man verwendet, streng zu begrenzen ist.

Wenn man Schwefelsäure in größerer Menge mit Öl zusammenbringt, tritt eine starke Temperaturerhöhung ein, und wenn man nicht kühlt, entweicht Schwefeldioxyd. Ebenso wirkt Schwefelsäure auf feste Fette und zwar theoretisch nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Palmitin}}{(C_{16}H_{31}O_2)_3 \cdot C_3H_5} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{4\,SO_4H_2} = \underset{\text{Sulfofettsäure}}{3\,C_{16}H_{31}O_2 \cdot SO_3H} + \underset{\text{Glyzerinschwefelsäure}}{C_3H_5(OH)_2SO_4H} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Es liegt also eine Spaltung vor, die man nicht mehr als Verseifung bezeichnen kann; denn Seifen, d. h. Salze der Fettsäuren, spielen dabei keine Rolle. Was hier entsteht, sind die sogenannten Fremyschen Säuren. Die beiden Produkte werden durch Wasser bei gelinder Wärme zerlegt; insbesondere die Sulfofettsäure, indem Fettsäure entsteht:

$$\underset{\text{Sulfopalmitinsäure}}{C_{16}H_{31}O_2 \cdot SO_3H} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Palmitinsäure}}{C_{16}H_{32}O_2} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{SO_4H_2}$$

In Wirklichkeit verläuft die Spaltung nicht so einfach, wie die Gleichung angibt. Bei gewöhnlicher Temperatur, durch starke Schwefelsäure (nach der Gleichung) eingeleitet, geht die Zersetzung sofort weiter, wie die Schwärzung der Masse anzeigt. Bei höherer Temperatur braucht man viel weniger Schwefelsäure, als die Gleichung angibt, um volle Zersetzung zustande zu bringen. Aber auch dann geht der Prozeß nicht ohne Nebenerscheinungen, welche durch Entwicklung von Schwefel-

dioxyd verraten werden, zu Ende. Die Masse wird schwarz von Zersetzungsprodukten.

Deshalb setzt man keinen guten, reinen Rohstoff, weder Talg, noch Palmöl, der Einwirkung von Schwefelsäure aus. Es gibt aber viele geringere Rohstoffe und viele Nebenprodukte von anderer Benutzung der Fette. Für diese eignet sich ein solches Verfahren, bei dem allerdings ein Teil zerstört wird, aber doch ein wesentliches Ergebnis zu erzielen ist.

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf die vorhandenen Glyzeride der Ölsäure hat noch einen besonderen und zwar einen günstigen Erfolg, weil die entstehende Sulfosäure beim Kochen mit Wasser ein festes Produkt, das hauptsächlich aus Oxystearinsäure besteht, liefert.

Diese oxydierende Wirkung der Schwefelsäure kommt häufig in Betracht.

Das Gesamtergebnis der Schwefelsäureverseifung ist daher eine größere Ausbeute an festen, für Kerzen brauchbaren Fettsäuren. Natürlich kommt es dabei wieder sehr auf die von der Beschaffenheit des Materials abhängigen Bedingungen an: Menge der Schwefelsäure, Temperatur usw. sind wesentlich.

Es zeigt sich jedoch im allgemeinen, daß die Fettsäuren beständiger sind als Glyzerin. Letzteres ist bei dieser Spaltung kaum zu gewinnen.

Die Fettsäuren resultieren am besten bei Destillation mit Wasserdampf.

Danach gestaltet sich das Verfahren in der Praxis wie folgt. Man schmilzt die zu spaltenden, gewöhnlich sehr unreinen Fettprodukte, läßt absitzen und zieht die klare Masse ab. Dann werden 6—12 %, also durchschnittlich 9 % schwacher Schwefelsäure von 50° B^{é} bei 100—115° C. — selten bei höheren Temperaturen — zugefügt, indem man für innige Vermischung sorgt. Dafür hat man besondere Apparate, in welchen man das geschmolzene Fett von unten in die Schwefelsäure einführt, aufsteigen läßt und dann wieder zurückpumpt. Die Masse bläht sich stark auf und entwickelt etwas schweflige Säure.

Auch kann man das Fett zunächst mit viel Schwefelsäure bei niederer Temperatur versetzen — man nennt dies »Anätzen« — und nachher den Überschuß der Schwefelsäure abwaschen.

Immer folgt als zweiter Prozeß derjenige der Behandlung mit Wasser, wobei freie Fettsäure nach der angeführten Gleichung entsteht. Nachdem die Masse abgekühlt ist, vermischt man mit Wasser und erwärmt durch Dampf auf 100°. Dadurch werden die Sulfosäuren zerlegt, so daß die freien Fettsäuren obenauf schwimmen. Das Ganze ist auf vorstehender Figur 112 zu erkennen. Natürlich sind die Produkte

sehr unrein. Durch wiederholtes Waschen mit Wasser werden lösliche Nebenstoffe entfernt. Die Hauptsache aber — das, worauf der Wert dieses Verfahrens beruht — ist die Destillation der freien Fettsäuren.

Diese, eine Destillation durch überhitzten Wasserdampf, hat folgende Eigentümlichkeiten.

Man stellt heißen, trockenen Dampf her, indem man gewöhnlichen Wasserdampf durch glühende Röhren leitet. Dadurch werden die mitgerissenen Tröpfchen von Wasser, welche unter gewöhnlichen Umständen so zahlreich sind, daß sie dem Dampf das Aussehen eines Nebels geben, erst in richtigen Dampf verwandelt und das Ganze

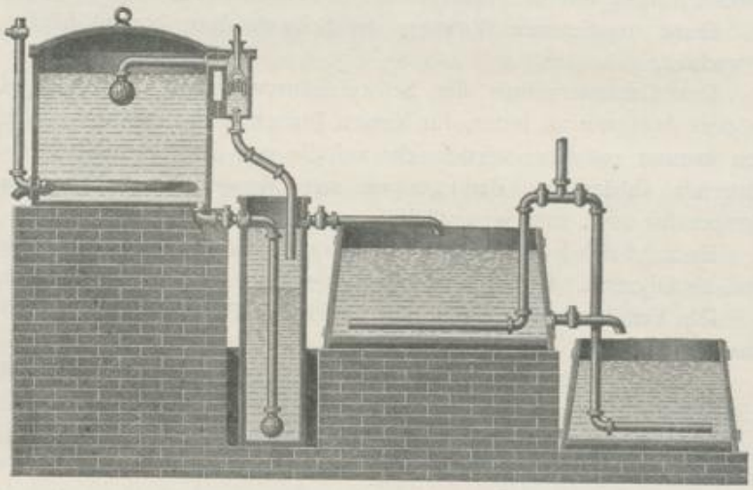


Fig. 112. Fettspaltung durch Schwefelsäure.

z. B. auf 250—300° gebracht. Reguliervorrichtung beim Glühen der Rohre und Sicherheitsventil sind bei Benutzung solchen Dampfes wesentlich. überhitzen!

Wenn solcher Dampf in die Fettmasse eintreten soll, muß die letztere nicht nur ganz flüssig, sondern außerdem auf 250—300° vorgewärmt sein. Alsdann tritt bald die Destillation der Fettsäuren mit dem Dampf ein.

Für sich allein siedet z. B. Palmitinsäure erst bei 340°; mit dem heißen Dampf aber viel niedriger.

In den Vorlagen bilden sich bald zwei Schichten.

Diese sowie die Kühlvorrichtungen, sind gewöhnlicher Art. Ein Beispiel von solchen Einrichtungen gibt die Figur 113. Die eisernen

Rohre (links auf der Zeichnung) liegen unmittelbar im Feuer. Die Feuerung bringt den Dampf auf 250—300°.

Dieselbe Feuerung heizt durch ihre abziehenden Gase die Blase, welche Fett enthält. Damit beides im richtigen Verhältnis bleibt, ist Regulierung angeordnet.

Die Destillationsblase wird von dem oberhalb befindlichen Behälter aus nach Bedürfnis mit Fett versehen und gibt die Destillationsprodukte, im wesentlichen freie Fettsäuren, an einen Kühlapparat gewöhnlicher Art (weite Röhren) ab.

Das so erhaltene Produkt steht in der Regel hinter dem durch Kalkverseifung erhaltenen zurück. Es ist in der Regel ungleich im

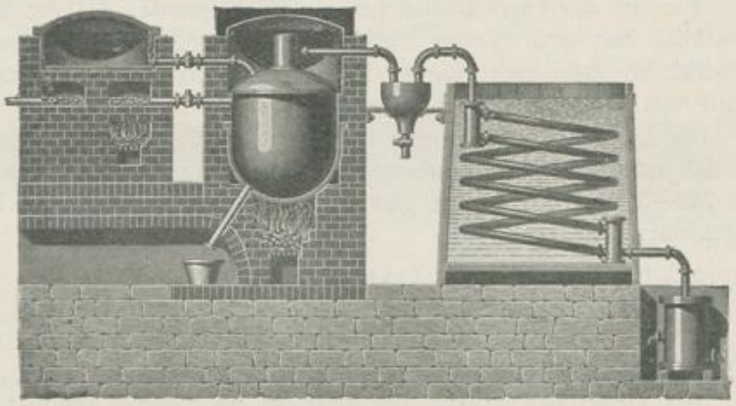


Fig. 113. Destillation von Fettsäuren.

Schmelzpunkte, und zwar auch dann, wenn man von gleichmäßig beschaffenem Rohstoffe ausgegangen ist. Aus reinem Palmöl erhält man z. B. Fettsäuren, deren Schmelzpunkt je nach der Operation bei 54,5°, 52°, 48°, 46° oder 44—39,5° C liegt.

Deshalb ist für gute, gleichmäßige Rohstoffe das Kalk- oder Magnesiaverfahren vorzuziehen. Geringe, ungleichmäßige Fette aber geben bei der Verseifung mit Schwefelsäure verhältnismäßig gute Produkte, wenn man durch Fraktionierung trennt.

Wieder anderen Vorzug, namentlich denjenigen der Glyzeringewinnung, hat die nun folgende:

III. Spaltung der Glyzeride durch Wasser allein.

Die Beobachtung, daß man bei der Kalkverseifung und bei der Spaltung durch Schwefelsäure mit weniger Kalk und weniger Schwefel-

säure auskommt, als die angegebenen Gleichungen erfordern, hat seine Erklärung verlangt.

Genauere Beobachtung hat dann ergeben, daß man in der Tat sowohl die Alkalien wie die Säuren bei dieser Reaktion unter die geforderte Menge herabsetzen kann, wenn man stark erwärmt — unter der Voraussetzung, daß immer Wasser, auch bei höherer Temperatur zugegen ist. Dies erinnert an das bei den Eigenschaften der Glyzeride zu Anfang Gesagte.

In der Tat wirkt das Wasser bei höherer Temperatur auf die Glyzeride der Palmitinsäure und Stearinsäure ebenso ein, wie bei gewöhnlicher Temperatur auf die Glyzeride der Buttersäure in kurzer Zeit, wie auf alle Glyzeride bei langer Dauer.

Wie bei den Eigenschaften hervorgehoben wurde, daß der Talg allmählich hart und trocken wird, wenn Wasser monatelang darauf einwirkt, so kann man Talg in kurzer Zeit durch Wasser zersetzen, wenn man hohe Temperatur anwendet.

Die erforderliche Temperatur liegt aber weit über dem Siedepunkt, so daß man unter Druck arbeiten und den Dampf überhitzen muß. Bei 280—290° tritt ziemlich glatte Spaltung der Glyzeride nach der allgemeinen Gleichung ein:

$$\underset{\text{Tripalmitin}}{(C_{16}H_{31}O_2)_3 \cdot C_3H_5} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O} = \overset{C_3H_5(OH)_3}{\underset{\text{Glyzerin}}{C_3H_8O_3}} + \underset{\text{Palmitinsäure}}{3\,C_{16}H_{32}O_2}$$

Bei noch höheren Temperaturen folgen Zersetzungen, die bis zur Bildung von Kohlenwasserstoffen gehen, d. h. Verluste.

Dies erklärt den Vorzug des Arbeitens bei niederer Temperatur. Hier aber ist höhere Temperatur unerläßlich.

Man bringt also die Fette auf 280—290° und leitet Dampf von gleicher Temperatur ein. Bei langsamer Arbeit — 24—36 Stunden dauernd — kann man beide Produkte, Glyzerin und Fettsäure, die letztere hart, spröde und glänzend, gewinnen.

Der Apparat ist dem vorhin beschriebenen ähnlich, aber mehr auf Druck eingerichtet. Er erläutert wieder die Wirkung überhitzten Wasserdampfs.

Diese drei Verfahren der Fettverseifung bzw. Kombinationen derselben liefern die festen Fettsäuren, welche zwar als solche noch keine Kerzenstoffe sind, aber in gleich näher zu beschreibender Weise dazu führen.

IV. Die Fette lassen sich außerdem durch Enzyme spalten, d. h. durch stickstoffhaltige Verbindungen, welche in dem Organismus der Pflanzen und der Tiere eine große Rolle spielen, auch bei der Um-

wandlung der Stärke in Zucker und den Gärungsvorgängen mitwirken; immer in der Weise, daß sie hochmolekulare Verbindungen spalten und einfachere daraus entstehen lassen.

Vorläufig spaltet man die Glyzeride nur selten in dieser Weise, weil man erst ein in diesem Zusammenhange gut wirkendes Enzym gefunden hat und auch nur bestimmte Glyzeride den Betrieb lohnen.

Das Spaltungsmittel ist Rizinussamen oder die vom Auspressen der Hauptmenge des Rizinusöls zurückbleibenden Preßkuchen. Beide enthalten das wirksame Enzym. Die zu benutzenden Fette sind Palmkernöl, Leinöl und Baumwollsamenöl; sie liefern bei der Spaltung allerdings feste, aber doch nicht als hart zu bezeichnende Fettsäuren. Benutzt man den Rizinussamen als Spaltungsmittel, so tritt natürlich die ganze Menge der darin enthaltenen Rizinusölsäure hinzu und macht das Gemenge der freien Fettsäuren sehr weich. Bei Benutzung der Preßkuchen ist dieser Einfluß geringer.

Immerhin ist das ganze Verfahren für die Gewinnung fester Fettsäuren nicht im Betriebe; es ist aber gut für Glyzerin und liefert Fettsäuren für Seife. Der Verlauf ist folgender.

500 kg Palmkernöl werden geschmolzen und nach Abkühlung auf 35° C. mit 50 kg gemahlenem Rizinussamen vermengt. Dazu kommen 300 kg ganz dünner, etwa 0,2 %iger Essigsäure, weil der Vorgang in saurer Lösung besser verläuft. Nach kurzer Zeit kann man sich überzeugen, daß die Spaltung begonnen hat, und nach 24 Stunden sind mindestens 90 % des Glyzerids zerlegt, ohne daß irgendeine Erwärmung nötig ist. Nachher hat man alles Glyzerin in wäßriger Lösung und die Fettsäuren als unlösliche Schicht, so daß die Trennung nur einige Rücksicht auf die Samenrückstände verlangt, aber keine Schwierigkeit macht.

Der Rückblick auf diese im ganzen recht verschiedenen Verfahren der Zerlegung von Glyzeriden läßt keinen Zweifel darüber, daß vorläufig alle nebeneinander ihre Berechtigung haben. Welches derselben anzuwenden ist, hängt einerseits von der Beschaffenheit der Rohstoffe, andererseits von der Verwendung der Produkte ab. Beides also muß man kennen, wenn man bei der Wahl des Verfahrens keinen Fehler begehen will.

Alle so erhaltenen Spaltungsprodukte der Glyzeride bedürfen nun der weiteren Verarbeitung, bevor sie brauchbar sind.

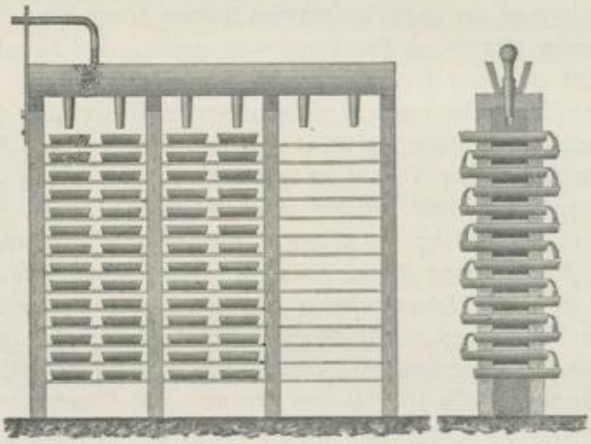
Selbst wenn ein Fett bester und reinster Beschaffenheit mittels Magnesia gespalten wird, entstehen immer mehrere Fettsäuren, darunter flüssige Ölsäure. Deshalb haben diese ersten Produkte einen niedrigen

Schmelzpunkt, z. B. 48 oder 50°; man muß erst daraus die brauchbare Stearinsäure aussondern, welche keinen höheren Schmelzpunkt hat.

Es handelt sich also um Trennungsverfahren. Diese brauchen kein chemisches Individuum, nicht etwa reine Stearinsäure auszusondern; aber sie müssen flüssige und feste Säuren von einander trennen, und zwar in allgemein durchführbarer Weise.

Zur Trennung der flüssigen und festen Säuren gibt es wesentlich drei Verfahren, die alle angewendet werden.

1) Man schmilzt die ganze Masse, läßt bis auf eine mittlere Temperatur abkühlen und erhält längere Zeit bei dieser Temperatur, so daß die festen Säuren auskristallisieren, indem sie nur wenig Ölsäure einschließen. Dieses Verfahren fand schon bei den Glyzeriden,



Figur 114. Tropfapparat für Fettsäuren.

nämlich bei Margarinbutter Erwähnung und vollzieht sich hierbei in folgender Weise: man kühlt das geschmolzene Gemenge langsam auf 25—30° ab und erhält längere Zeit, etwa 24 Stunden, bei dieser Temperatur, so daß ein Teil der Masse körnig erstarrt.

Dann läßt man in Tropfbehälter fließen, und zwar stehen diese Behälter in einem Raume, der die gleiche Temperatur hat. Die Behälter sind mit Ablaufrinnen versehen und so übereinander geordnet, daß die flüssige Masse überläuft und in den tiefer stehenden Behälter abtropft, wenn man von oben nachfließen läßt.

Den Apparat stellt die Figur 114 dar.

Natürlich ist diese Trennung eine unvollkommene; die flüssigsten Gemengteile werden abgesondert, aber die feste Masse ist noch ungleich.

Es ist also klar, daß man mit diesem Verfahren, so unentbehrlich es geworden ist, nicht bis zur Fertigstellung kommt.

2) Man braucht ein zweites Trennungsverfahren, welches besteht im Abpressen der flüssigeren Gemengteile von den festeren. Dieses zweite läßt sich wiederholen, solange eben »Ölsäure«, d. h. flüssige Beimengungen, ohne Schaden des Ganzen zu entfernen sind.

Dieses Pressen geschieht zunächst bei gewöhnlicher Temperatur und sodann bei etwa 35 oder 40°. Jedesmal wird starker Druck angewendet.

Wollte man gleich warm pressen, so würde die ablaufende Ölsäure viel Stearinsäure mitnehmen; es ist also wesentlich, die Temperatur richtig zu regeln und allmählich zu steigern.

Dazu dienen hohle Platten, die durch warmes Wasser auf beliebige Temperaturen zu bringen sind. Hier also liegt die Hauptbenutzung der »Warmpressen« vor.

3. Das dritte Trennungsverfahren ist die fraktionierte Destillation der Fettsäuren. Am besten geschieht dies unter vermindertem Druck, mit Anwendung der Luftpumpe. Man braucht demnach verwickelte Apparate und hat überdies nicht unbedeutende Verluste.

Die ersten beiden Verfahren sind entschieden vorzuziehen, so lange es sich um gute Produkte handelt. Bei Abfallfetten und Nebenprodukten ist aber, wie schon angegeben, Destillation dasjenige Mittel, welches überhaupt am meisten Erfolg hat.

Bei allen Methoden erhält man zunächst harte, klingende Preßplatten, die als sogenanntes Stearin den Stoff für die Kerzenfabrikation bilden; zweitens halbweiche und drittens halbflüssige Nebenprodukte, von denen nur mäßiges Ergebnis bei weiterer Verarbeitung zu erwarten ist.

Immerhin wiederholt sich naturgemäß das Trennungsverfahren in der einen oder anderen Weise. Erst allmählich kommt man zum Abschluß.

Im günstigsten Falle macht die »Stearinsäure«, das Gemenge fester Fettsäuren, 40—42% der verwendeten Glyzeride aus. Dieses Gemenge bleibt, was den Schmelzpunkt betrifft, hinter allen Erwartungen zurück, und zwar aus bestimmten Gründen.

Es zeigt die von gewissen Metallegierungen her bekannte Eigentümlichkeit, daß der Schmelzpunkt niedriger ist als derjenige eines einzelnen Gemengteils. Diese Eigentümlichkeit, welche neuerdings viel benutzt wird, um Gleichheit oder Verschiedenheit organischer Verbindungen festzustellen, ist bei den Fettsäuren schon früh beobachtet worden. Zum Beispiel ist Folgendes genau ermittelt.

100 T. Stearinsäure	+	0 T. Palmitinsäure	schmelzen	bei	69,2 °;
50 « «	+	50 « «	«	«	56,6 °;
30 « «	+	70 « «	«	«	55,1 ° (Minimum);
0 « «	+	100 « «	«	«	62,0 °;

Das Minimum der Schmelzpunkte von Gemengen ist nicht höher als der Schmelzpunkt eines der Glyzeride, von denen man ausgegangen ist, nämlich von Tristearinsäure-Glyzerid (Stearin), welches einen Schmelzpunkt von 55 ° besitzt.

Trotzdem ist der Vorzug der freien Säuren in dieser Beziehung unbestritten. Denn die Glyzeride erhält man auch nicht einzeln, sondern als Gemenge, und diese zeigen dieselben Eigentümlichkeiten. Infolgedessen ist z. B. der Schmelzpunkt von Rohtalg = 37—40 ° und demgegenüber ein erheblicher Fortschritt erzielt. Also ist der Schmelzpunkt des für Kerzen verwendeten Gemenges von Fettsäuren 55—56 °.

Die Analogie mit den Metallegierungen ist noch in anderer und zwar in vorteilhafter Weise vorhanden; das Gemenge ist weniger kristallinisch als die einzelnen Säuren.

So schätzbar die Eigenschaft, zu kristallisieren, in gewissem Zusammenhange ist, so störend wirkt sie in der Gießerei. Dabei kann man ebenso an Metallgießerei, wie an Kerzengießerei denken.

Es liegt auf der Hand, daß man kein ruhig wirkendes Standbild gießen kann aus einem Metall, welches kristallinische Struktur zeigt, und daß die Züge eines schönen Kopfes geradezu ins Lächerliche verzogen würden durch Kristallisation der Substanz.

Deshalb finden Bronze und Messing (beides Legierungen), allgemeine Verwendung in der Kunstgießerei, weil sie sich der Form anpassen, ohne Neigung, ihre eigene Form anzunehmen, d. h. zu kristallisieren.

Dasselbe verlangt man beim Gießen von Kerzen. Wenn der zum Guß verwendete Kerzenstoff Neigung hat, zu kristallisieren, wird die Kerze brüchig und ist deshalb minderwertig.

Es ist also eine wertvolle Analogie, welche die Gemenge von Fettsäuren mit den Legierungen haben, weniger kristallinisch zu sein, als die einzelnen Säuren.

Man verarbeitet daher absichtlich mehrere Naturfette zusammen, besonders Talg und Palmöl, damit man die festen Fettsäuren als Gemenge erhält. Wenn in solchem Gemenge nur 30—35 % Stearinsäure vorhanden sind, so verschwindet das kristallinische Gefüge vollständig, freilich beim Minimum des Schmelzpunktes. Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure in anderem Verhältnis, Gemenge, die Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$, enthalten, sind weniger frei von der Neigung zu

kristallisieren. Deshalb werden unter Umständen noch besondere Zusätze nötig, um amorphen Kerzenstoff für die Gießarbeit herzustellen.

Mit gutem Erfolge benutzt man 2 % Wachs oder größere Mengen, bis zu 20 %, Paraffin. Dagegen ist nichts zu sagen, da beide ja ebenfalls Kerzenstoffe sind.

Der früher nicht ungewöhnliche, ebenso der Kristallisation entgegen wirkende Zusatz von arseniger Säure ist aber zu verurteilen, weil beim Brennen flüchtige Arsenverbindungen entstehen können.

Von diesem Gesichtspunkte aus sind auch die zum Färben benutzten Stoffe nicht gleichgültig; z. B. geben Zinnober (HgS) und Realgar (As_2S_2) ebenso bedenkliche Produkte der Verbrennung. Dagegen hat man vollkommen unschädliche Farbstoffe genügend zur Hand, z. B. Eisenoxyd, Kobaltoxyd als anorganische, Teerfarben als sogenannte Fettfarben zubereitet, d. h. basische Farbstoffe, wie Rosanilin, die mit Stearinsäure und anderen Fettsäuren verbunden sind.

Besondere Erwähnung verdienen noch die Metallsalze der Fettsäuren, beispielsweise Kupferstearat.

Anwendung der »Stearinsäure«.

Die festen Fettsäuren werden nur für Beleuchtungszwecke verwendet.

Dabei sind aber diese Säuren viel schwerer zu entzünden als die fetten Öle, bei denen schon der Umstand, daß sie schwer entzündlich und deshalb nicht feuergefährlich im gewöhnlichen Verkehr sind, hervorgehoben wurde.

Ein Stück Stearinsäure ist mit gewöhnlichen Mitteln überhaupt nicht zu entzünden; doch brennt die daraus hergestellte Kerze in der bekannten Weise, wenn sie einen richtig wirkenden Docht enthält.

Dies führt auf die besondere Rolle der Dochte. Dabei ist zu erinnnern an die Wirkung der kapillaren Glasröhren, die bei den »Ölen« erwähnt wurden. In diesen Röhren steigt das Öl und ebenso die geschmolzene Fettsäure auf.

Dasselbe geschieht im Dochte, wenn er aus kapillaren Röhren besteht. Erhitzt man nun die als solche nicht entzündliche Substanz in den Kapillaren, so wird sie zersetzt und liefert Produkte der trockenen Destillation. Diese sind es dann, welche leicht entzündliche Gase enthalten und die Flamme bilden.

Die beim Brennen erzeugte Temperatur genügt, um den Vorgang der trockenen Destillation der Fette oder Fettsäuren im Gange zu halten. Es entwickelt sich dadurch am Dochte einer brennenden Kerze fortwährend ein Strom leicht entzündlicher Destillationsprodukte, welcher auch als solcher entflammt werden kann, wenn man das Brennen unterbricht.

Demnach ist die Beleuchtung mit festen Leuchtstoffen, also mit Kerzen, eine Gasbeleuchtung. Daraus ergibt sich, daß an den Dochten sich ein ziemlich verwickelter Vorgang abspielt.

Die Dochte müssen einerseits in der Zeiteinheit die genügende Menge Fettsubstanz aufsaugen, um die Zersetzung durch trockene Destillation zu unterhalten, ohne daß dabei Substanz durch Überfließen und Abschmelzen verschwendet wird. Andererseits muß das Destillationsprodukt reich an Kohlenstoff sein, so daß die Flamme leuchtet; die Verbrennung muß aber vollständig sein und keine Belästigung durch Rußen hervorrufen.

Um diese der Natur der Sache nach recht verwickelte Aufgabe zu lösen, hat man großes Gewicht auf die Beschaffenheit und auf die Menge der Dochtmasse zu legen.

Die Dochte bestehen aus Zellulose, d. h. aus einem Stoff, welcher die Wirkung kapillarer Röhren ausübt. Mit der röhrenförmigen Struktur der Baumwolle und anderer natürlich vorkommender Arten von Zellulose hängt es zusammen, daß Geflechte aus diesen Substanzen die geschmolzene Fettsubstanz zum »Steigen« bringen. Damit ist zugleich gesagt, daß Wolle und überhaupt Textilstoffe anderer Struktur nicht verwendbar sind.

Aber auch die aus Zellulose hergestellten Dochte müssen »präpariert« sein. Im natürlichen Zustande hinterlassen sie bei der Verbrennung einen kohligen Rückstand, welcher die Kapillarwirkung bald stört. Man tränkt sie daher mit Stoffen, welche sich mit den Aschebestandteilen verbinden und den ganzen Rest zum Abspringen bringen.

Gewöhnlich dient dazu Borax: man legt die Dochte etwa drei Stunden in eine Lösung von 1 kg Borax in 50 l Wasser, nachdem man sie vorher durch Alkohol benetzbarer gemacht hat.

Nachher wird abgewaschen und durch Dampf getrocknet.

Auch Ammoniaksalze sind verwendbar.

Ferner ist die Anzahl der Fäden im Dochte nicht ohne Bedeutung. Die Menge der Dochtmasse ist jedesmal dem Leuchtstoffe durch besondere Versuche anzupassen und nicht allein verschieden für ganz verschiedene Leuchtstoffe, z. B. Stearinsäure, Talg, Walrat und Wachs, sondern jeder Art von Stearinsäure, die aus den erwähnten Betrieben hervorgeht, besonders anzupassen.

Erst wenn dies durch besondere Versuche festgestellt ist, folgt der Prozeß des Gießens der Kerzen und zwar, um mit den einfachsten Verhältnissen anzufangen,

A. unter Benutzung von Formen für Handbetrieb.

Bezüglich der Formen gilt Folgendes. Sie müssen aus einem

Material sein, welches chemisch widersteht, also nicht durch Einwirkung geschmolzener Fettsäuren Salze liefert, welche die gegossenen Kerzen unschön machen. Dabei dürfen sie nicht porös sein und die Fettmasse einsaugen, sondern müssen sich nach dem Erkalten glatt davon ablösen.

Am besten entspricht diesen Anforderungen eine Legierung von Zinn und Antimon oder von 1 Teil Blei mit 2 Teilen Zinn.

Die Form muß ferner so eingerichtet sein, daß der Docht genau in die Mitte gespannt werden kann; sie ist in der Regel gegen die Spitze etwas verjüngt, damit das gegossene Stück leichter losläßt.

Am einfachsten ist dies Alles bei den zum Gießen mit der Hand benutzten Formen. Sie haben außer dem verjüngten röhrenartigen Teil einen »Kopf«, d. h. einen trichterartig erweiterten Einguß. An letzterem ist ein Steg und in desen Mitte eine Öse für den Docht. Den Docht zieht man mittels eines gabelartigen Drahtes durch diese Öse und durch das Loch in der Spitze, in welche er so paßt, daß das Durchfließen von Stearinsäure nicht eintritt.

Nach dem Gießen wird abgekühlt und dadurch lose gemacht, weil Zusammenziehung eintritt.

Ist der Hohlraum weniger einfach, will man z. B. gewundene Kerzen gießen, so wird das gegossene Stück, wie ein Korkzieher, durch Drehung aus der Form gezogen. Außerdem gibt es Formen, die aus mehreren Stücken bestehen und nach erfolgtem Guß auseinandergenommen werden.

Alles dies sind aber Besonderheiten, die zurücktreten gegenüber der gebräuchlichen Arbeit mit sogenannten Kerzengießmaschinen. In diesen Apparaten sind viele Reihen von Formen der einfacheren Art zusammengestellt, und erfolgt der Guß von tausend und mehr Kerzen mit einem Male.

Obwohl diese Apparate sehr verschiedene Einrichtung haben und im einzelnen hier nicht zu besprechen sind, hat doch Folgendes allgemeine Bedeutung.

a) Der kastenförmige Raum der Maschine enthält unter den Formen ebenso viele Dochtspulen, von welchen sich der Docht abwickelt, um jedesmal nach dem Guß abgeschnitten zu werden.

Während des Gießens sind sämtliche Dochte durch Klemmvorrichtungen festgehalten, so daß sie in der Mitte der Form bleiben.

b) Vor dem Gießen wird der ganze Raum durch Dampf erwärmt, so daß er dieselbe Temperatur wie die geschmolzenen Kerzenstoffe hat. Nachher wird durch einen Ventilator stark abgekühlt, damit die gegossenen Massen sich zusammenziehen und als feste Kerzen leicht aus den Formen gehen.

c) Die fertigen Kerzen werden, nachdem man den Docht abgeschnitten hat, durch Kurbeln zu zweien oder mehreren emporgezogen.

Diese wesentlichen Einrichtungen sieht man auf der Figur 115.

Natürlich sind die abgeschnittenen Kerzen dann noch nicht fertig. Sie werden zugeschnitten, poliert und zuweilen gebleicht.

Das Polieren kann durch Handarbeit geschehen mit Tüchern, die durch Spiritus befeuchtet sind. Meistens aber läßt man die Kerzen sich aneinander glatt reiben, indem man sie längere Zeit auf Flanellunterlagen, mehrere zusammen in rollender Bewegung erhält.

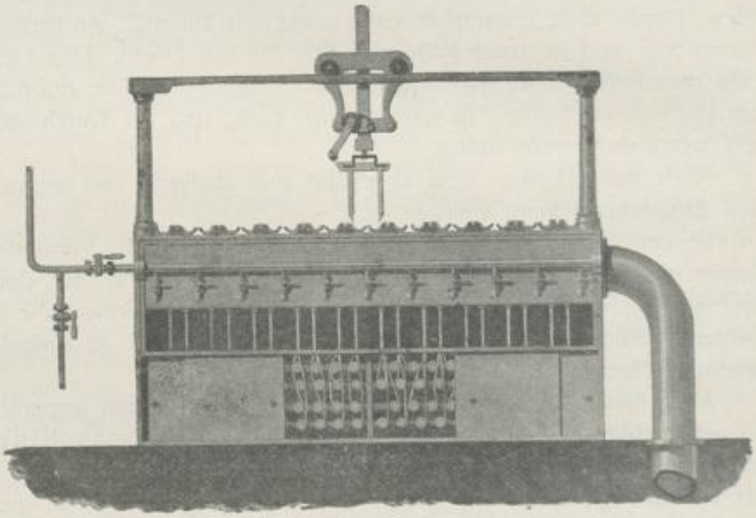


Fig. 115. Kerzengießapparat.

Etwaiges Bleichen wird durch Aussetzen an die Luft bewirkt, wozu, wie beim Wachs erläutert, längere Zeit erforderlich ist. Sonne und Tau wirken dabei am schnellsten.

In dieser dem Gebrauche angepaßten Form kann man nun die Stearinsäure wiederum mit den Glyzeriden, sowie mit anderen festen Leuchtstoffen vergleichen. Dies ist besonders geschehen hinsichtlich der Leuchtkraft, d. h. der relativen Lichtwirkung, welche durch gleiche Mengen verschiedener, für Kerzen verwendbarer Stoffe zu erzielen ist.

Die Methode, die dafür im Gebrauch ist, also das Verfahren der Photometrie, hat aber nicht nur für Kerzenstoffe Wert. Man kann sagen, daß sie täglich an Bedeutung gewinnt, weil die verschiedensten Arten der Beleuchtung um den Vorrang miteinander streiten. Auf die Photo-

metrie wird also zurückzukommen sein, wenn es sich um Leuchtgas, Acetylen usw. handelt.

Hier sei nur das Ergebnis der Vergleichung der erwähnten Kerzenstoffe angeführt.

Man weiß, daß die Leuchtkraft der Stearinsäure diejenige des Talgs bedeutend übertrifft, so daß auch hierdurch die Darstellung gerechtfertigt wird.

Freilich stehen in dieser Beziehung Walrat und Wachs über beiden genannten; sie sind aber seltenere, schwerer für den allgemeinen Gebrauch zu beschaffende Kerzenstoffe.

In runden Zahlen drückt man das Verhältnis so aus, daß gleiche Leuchtkraft haben:

10	Teile	Walrat	in	Form	von	Kerzen
14	»	Wachs	»	»	»	»
15	»	Stearinsäure	»	»	»	»
19	»	Talg	»	»	»	»

Man braucht also ungefähr zwei Talgkerzen, um die Helligkeit zu erzielen, welche eine Walratkerze, d. h. die Hälfte des Gewichts Walrat liefert. Zwischen beiden stehen Wachs und Stearinsäure etwa in der Mitte.

Da nun im allgemeinen Verkehr minderwertige Stoffe für bessere ausgegeben werden, z. B. nicht jede »Stearinkerze« aus guter Stearinsäure und nicht jede sogenannte Wachskerze aus Bienenwachs besteht, so muß man unterscheiden können. Dies führt natürlich zu eingehenderen Untersuchungen und Bestimmungen, wenn Gemenge vorliegen; aber das erste, einfache Mittel, die Stearinsäure zu erkennen, gibt schon das Verhalten gegen Schwefelsäure an die Hand. Stearinsäure, Palmitinsäure usw. werden dadurch nicht verändert. Die drei anderen, genannten Kerzenstoffe aber bräunen sich, da sie ja Glyzeride oder Ester sind, wenn nicht vollständig, so doch zum Teil.

Weiter unterscheidet man die drei anderen Kerzenstoffe nach dem Schmelzpunkt; Talg schmilzt bei 37—40°, Walrat bei 50—54° und Wachs bei 62—81°. Allerdings gibt dies nur allgemeinen Anhalt; man kann aber schon sagen: niedriger Schmelzpunkt deutet auf Talg, hoher auf Wachs und dann folgt weitere Untersuchung.

Wie die Stearinsäure, bleibt Paraffin bei der Schwefelsäureprobe unverändert, wie erwähnt. Aber auch davon ist Stearinsäure leicht zu unterscheiden, da sie sich in Alkohol löst und saure Reaktion zeigt.

Damit können die festen Kerzenstoffe als gekennzeichnet verlassen werden.

Bei ihrer Herstellung wurde wiederholt auf den Umstand hin-

gewiesen, daß die Gleichungen noch Anderes aus den Glyzeriden ableiten.

Die anderen Produkte der Fettspaltung sind Ölsäure und Glyzerin. Man erhält z. B. aus 100 Teilen Talg oder Palmöl:

41—42 Teile Stearinsäure,
50 » Ölsäure,
9—8 » Glyzerin.

Die Ölsäure könnte wohl noch mehr Verwendung finden und ist hier näher zu besprechen.

Ölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$ gehört zu den ungesättigten Säuren. Sie hat die Konstitution: $C_8H_{17} \cdot CH = CH(CH_2)_7 \cdot CO_2H$, also eine doppelte Bindung im Molekül. Sie ist über 4° eine wasserhelle Flüssigkeit, welche weder als solche noch in alkoholischer Lösung saure Reaktion zeigt. Bei 4° erstarrt sie zu einer weißen kristallinischen Masse, welche leicht wieder schmilzt.

Nur bei Luftabschluß bleibt sie unverändert. An der Luft oxydiert sie sich und zwar um so schneller, je wärmer sie ist. Nachher reagiert sie sauer und erstarrt nicht mehr leicht.

Im luftverdünnten Raume, bei 0,2 mm Quecksilberdruck, destilliert sie unzersetzt, bei 175°.

Durch Behandlung mit salpetriger Säure wird sie, entsprechend dem Oleïn, in Elaïdinsäure übergeführt, eine Isomere, die kristallisiert und bei 45° schmilzt. Leider ist dieser Schmelzpunkt zu niedrig, um die Elaïdinsäure der Palmitinsäure und Stearinsäure als Kerzenstoff an die Seite zu stellen.

Beim Schmelzen der Ölsäure mit Kali erhält man Palmitinsäure, aber nur wenig, neben Essigsäure.

Das Bestreben geht im allgemeinen dahin, aus der Ölsäure hochschmelzende Produkte zu gewinnen, welche für die Kerzenfabrikation etwa den dreifachen Wert haben wie Ölsäure.

Bei trockener Destillation liefert die Ölsäure neben anderen Zersetzungsprodukten (Kohlenwasserstoffen) Essigsäure und Sebacylsäure, $C_{10}H_{18}O_4$, vom Schmelzpunkt 127°; doch ist diese als Kerzenstoff nicht brauchbar.

Anwendungen. Die Ölsäure findet wohl als »Spinnöl« in der Textilindustrie Verwendung, sonst aber wenig, weil es schwer ist, Formen zu finden, in denen sie sich unverändert hält. Um sie in Salze überzuführen, muß man kochen, als ob man Fett verseifte.

Diese Salze, d. h. Seifen, finden natürlich Benutzung; auch ist das Bleisalz als Bleipflaster der Pharmazie bekannt. Es ist löslich in Äther und Ölen, wie bei Firnis erwähnt wurde.

Im ganzen aber könnte die Ölsäure noch andere und bessere Verwendung finden. Eine besondere Bedeutung wäre deshalb dem auf die Überführung der Ölsäure in Stearinsäure gerichteten Verfahren der Herforder Maschinenfett- u. Ölfabrik Leprince & Siveke[1]) beizumessen, welches auf Reduktion der flüssigen Ölsäure mit Nickel und Wasserstoff beruht. Dieses Verfahren ist neuerdings wesentlich verbessert worden[2]).

Vor der Besprechung des dritten Produkts aus Fetten und Ölen, des Glyzerins, fragt es sich, welche Verfahren benutzt werden können, um Glyzeride und Fettsäuren im Verkehr zu unterscheiden, nach dem schon durch einige Reaktionen auf das Bedürfnis, solche Unterscheidung zu machen, hingewiesen wurde.

Bei der großen Ähnlichkeit, welche diese Stoffe zeigen, ist es ganz besonders schwer, mit Bestimmtheit anzugeben, welches Öl oder Fett man vor sich hat, namentlich da in der Regel keine Individuen, sondern Gemenge vorliegen. Aus diesem Grunde liefern das spezifische Gewicht und der Schmelzpunkt nur selten zuverlässige Angaben.

Dagegen haben im allgemeinen Verkehr die Verseifungszahl und die Jodzahl Bedeutung erlangt.

Die Verseifungszahl gibt an, wieviel Gramm Kalihydrat zur Verseifung von 1000 g Fett erforderlich sind. Man ermittelt sie durch Verseifung mit titrierter Kalilösung bei Gegenwart von Alkohol und Neutralisierung mit titrierter Säure. Die Zahl ist sehr verschieden; z. B. erfordern

1000 g	Stearin	188,8 g	Kalihydrat
» »	Butyrin	556,3 »	»

Da nun z. B. Kokosnußöl viel mehr butyrinartige Glyzeride enthält, wie Palmöl, ist die Verseifungszahl des ersteren viel höher, wenn es auch wie Palmöl aussieht (etwa 260, wenn letzteres 200 hat).

Man erhält also Zahlen, welche besonders für die Seifenfabrikation Wert haben, weil sie für jedes Naturfett andere sind.

Die Jodzahl gibt die Aufnahmefähigkeit der Fette, Öle und der freien Fettsäuren für Jod an. Diese Fähigkeit beruht darauf, daß die Fette und Öle immer Verbindungen ungesättigter Säuren, welche Halogene aufnehmen können, enthalten — oft wenig, oft mehr. Am leichtesten zu messen ist die Aufnahme von Jod.

Während Stearinsäure, Palmitinsäure, kurz die gesättigten Säuren,

---

[1]) Vgl. Chemisches Centralblatt 1903 I S. 1199.

[2]) Vgl. Pat. 211 669, 221 890 v. O. Erdmann.

keine Reaktion mit Jod zeigen, wird Jodlösung durch Ölsäure entfärbt, und zwar nehmen 100 g Ölsäure 90 g Jod unter Entfärbung auf.

Dazu dient eine Jodlösung, welche man durch Lösen von Jod und Quecksilberchlorid in Alkohol erhält.

Die zu prüfenden Fette oder Öle sind mit Chloroform verdünnt.

Man kann mit dieser Probe nicht nur feststellen, ob und wieviel Ölsäure eine sogenannte Stearinsäure noch enthält. Sie führt auch zur Unterscheidung der natürlichen Öle und Fette. Diese enthalten immer in Form von Glyzeriden gewisse Mengen von Säuren der Acrylsäure- oder Tetrolsäure-Reihe. Alle entfärben daher etwas Jod. Aber die gefundene Jodzahl ist sehr verschieden.

Diese Zahl ist festgestellt für die normalen Fette usw.; sie gibt nur einen schätzbaren Anhalt, weil die Zahlen bei dem hohen Atomgewicht des Jods sehr verschieden sind. Es entfärbt z. B.

normales	Olivenöl	83 % Jod
»	Rüböl	100 % »
»	Baumwollsamenöl	110 % »

Man kann also in vielen Fällen danach unterscheiden und dann weitere Merkmale zuziehen.

Das letzte Spaltungsprodukt der Fette und Öle ist Glyzerin, Propenylalkohol, $C_3H_5(OH)_3$.

Eigenschaften des Glyzerins.

Es ist kristallisierbar, schmilzt bei 20° C. und siedet bei 290°, wobei jedoch eine kleine Menge von Polyglyzerinen entsteht.

Im geschmolzenen Zustande hat es das spezifische Gewicht 1,26 bis 1,28 und destilliert bei 290°. Es zieht stark Wasser an und zwar bis zu 50 %. Deshalb ist es äußerst schwer zum Kristallisieren zu bringen und zerfließt gleich wieder zu wasserheller, süß schmeckender Flüssigkeit. Die Gemenge mit Wasser erstarren erst bei sehr niedrigen Temperaturgraden, viel schwieriger als die beiden Bestandteile; z. B. erstarrt Glyzerin mit 50 % Wasser bei 34°, Gemenge mit weniger Wasser sogar noch niedriger. Davon macht man Gebrauch für Gasuhren usw., damit sie nicht einfrieren.

Glyzerin wirkt konservierend, jedenfalls im Zusammenhange mit der Fähigkeit, Wasser zu binden.

Außer mit Wasser, mischt sich Glyzerin in jedem Verhältnis mit Alkohol und anderen organischen Stoffen, z. B. mit Essigsäure, aber nicht mit Äther.

Auch Glyzerin ist am Docht zu entzünden; doch ist diese Flamme von derjenigen der Stearinsäure wesentlich verschieden. Die Kapillarwirkung des Dochtes veranlaßt eine gewisse Verdunstung des Glyzerins,

so daß die Entzündung grade gelingt. Dabei findet aber keine trockene Destillation, keine Bildung von Gasen und Zersetzungsprodukten statt.

Das Glyzerin brennt, wie Spiritus, mit blasser, nicht leuchtender Flamme. Aber es entwickelt sich kein Strom von Gas, der nach Unterbrechung zu entzünden wäre, es tritt kein Glühen von Kohlenstoff ein. Hieraus ergibt sich, daß die beiden Spaltungsprodukte derjenigen Glyzeride, die man zuerst für Beleuchtungszwecke benutzte, am Docht brennbar sind; aber das eine leuchtet, das andere nicht.

Darin liegt die Erklärung, daß Stearinsäure höhere Leuchtkraft besitzt, als ihr Glyzerid, und dieser Umstand gehört zu denjenigen, welche die Spaltungsarbeit bezahlt machten. Jetzt kommt hinzu, daß das Glyzerin als solches aus den Spaltungsprodukten zu gewinnen ist und seine besondere Verwendung hat.

Ähnlich wie Alkohol, ist Glyzerin ein Lösungsmittel für Farbstoffe usw., aber nur in beschränktem Maße.

Vorkommen des Glyzerins.

Das Glyzerin macht 8—9 % der Spaltungsprodukte der Glyzeride aus, findet sich also in erheblicher Menge und in Lösung, wenn Glyzeride durch Alkalien, durch Kalk, durch überhitzten Wasserdampf oder durch Enzyme zerlegt wurden. Nur bei Verseifung durch Schwefelsäure ist auf Glyzerin nicht zu rechnen, weil mit diesem Prozesse zu viele Zersetzungen verbunden sind. Glyzerin entsteht ferner bei der geistigen Gärung der Zuckerarten, und zwar macht es 2—3 % des vergorenen Zuckers aus.

Die sogenannten Schlempen, die nach dem Abdestillieren des Alkohols bleiben, enthalten also namhafte Mengen von Glyzerin.

Darstellung des Glyzerins.

Die bisher benutzten Rohstoffe sind:

1. Unterlauge der Seifensiederei;
2. wässerige Flüssigkeiten der Stearinsäurefabriken, darunter besonders die mittels Hochdruck erhaltenen, als die konzentriertesten, d. h. etwa 5° B°. schweren;
3. wässerige Lösungen, die von der Spaltung der Öle durch Enzyme herrühren.

Von der Darstellung her enthalten alle diese Rohstoffe entweder Alkali oder Säure, auch organische Nebenstoffe.

Durch Neutralisieren, Abdampfen und Abkühlen bringt man die anorganischen Stoffe zum größten Teile zur Ausscheidung. Dann wird Dampf von 100—110° durchgeleitet, bis dieser nicht mehr sauer reagiert, so daß die flüchtigen Verunreinigungen entweichen.

Endlich wird auf 280° erhitzt und mit Dampf von gleicher Temperatur destilliert, wie die Figur 116 erkennen läßt.

In einer Reihe von Vorlagen verdichten sich dann verschiedene Destillate und zwar:

	Glyzerin vom spezifischen Gewicht	mit Wassergehalt
1. konzentriertestes	1,26	1—2 %
2. konzentriertes	1,24	6 %
3. schwächeres	1,20	20—22 %.

Die Anordnung der Vorlagen, die aus Kupfer bestehen, sieht man auf der Zeichnung.

Nicht etwa zufällig sind mehrere gleich aussehende Apparate hinter-

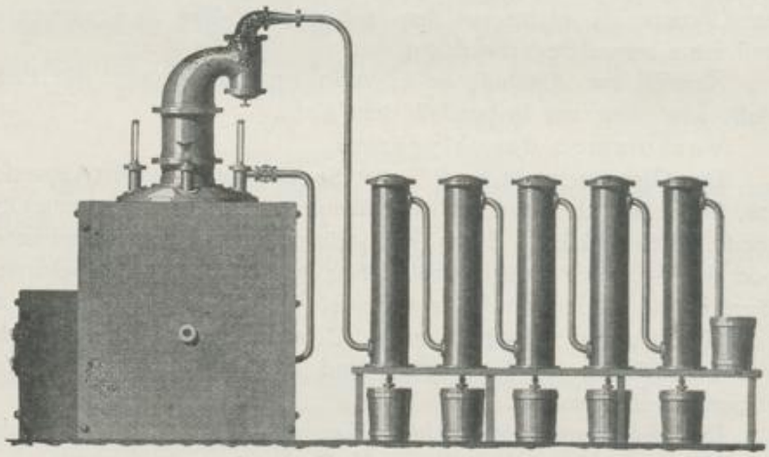


Fig. 116. Darstellung des Glyzerins.

einander aufgestellt. Sie dienen dem Zweck einer Trennung bei der Destillation in der angegebenen Weise.

Das konzentrierteste Glyzerin, welches sich in den ersten Vorlagen verdichtet, ist zur weiteren Reinigung über Kohle zu filtrieren, und zwar geschieht dies warm und in aufsteigender Richtung. Die beiden anderen können im Vakuumapparate verstärkt werden, oder sie werden nochmals destilliert.

Verwendung des Glyzerins.

Das Glyzerin gehört:

1. zu den Genußmitteln. Wir genießen es im normalen Wein und normalen Bier; ebenso wird es diesen Getränken und anderen Genußmitteln absichtlich zugesetzt;
2. dient es zum Aufbewahren von Genußmitteln, die feucht bleiben

sollen, also für Früchte, Senf und dergleichen. In gleichem Sinne findet es für anatomische Präparate Benutzung.

3. auf Grund seiner Schlüpfrigkeit ist es ein »Schmiermittel« für Maschinen; in demselben Sinne wird es
4. für kosmetische und Hautpräparate viel benutzt;
5. weil die Gemenge von Glyzerin und Wasser so schwer erstarren und zugleich schwer verdunsten, dienen sie zur Füllung von Gasuhren und Meßapparaten mit flüssiger Absperrung;
6. aus Glyzerin macht man Sprengstoffe, die für den Bergwerksbetrieb, für den Tunnelbau usw. unentbehrlich geworden sind.

Obwohl deren Darstellung in dem Kapitel »Sprengstoffe« bereits beschrieben worden ist, ist hier doch zu der Sache noch folgendes zu bemerken.

Die Salpetersäureester des Glyzerins, welche als Sprengstoffe dienen, sind ebenso zu unterscheiden, wie die Glyzeride der Ölsäure, Palmitinsäure usw. Wie wir sahen, daß bei dem Worte »Oleïn« gewöhnlich an Trioleïn gedacht wird, obwohl es auch Monoleïn und Dioleïn gibt, so bezeichnet man mit dem Worte »Nitroglyzerin« gewöhnlich den Ester, welcher dreimal den Rest der Salpetersäure enthält, also

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot NO_3 \\ CH \cdot NO_3 \\ CH_2 \cdot NO_3. \end{array}$$

Dieser ist allerdings zuerst in Aufnahme gekommen und macht in passenden Gemengen mit Kieselgur, Kollodiumwolle usw. gewöhnlich die als »Dynamite« bezeichneten Sprengstoffe aus.

Es ist aber durchaus nicht das einzige Derivat des Glyzerins, welches für diesen Zweck hergestellt wird.

Erstens gibt es Isomere der Formel $C_3H_5(NO_3)_3$, welche als stabilere und labilere Form zu unterscheiden sind. In diesen sind entweder die Gruppen anders gelagert, also vielleicht zwei an einem Kohlenstoffatom, oder verschieden konstruiert — in dem einen Fall durch Stickstoff, in den anderen durch Sauerstoff mit der Kohlenstoffgruppe verbunden.

Zweitens gibt es neben diesen, gewöhnlich mit dem Namen Nitroglyzerin belegten Estern, die richtiger als Trinitroglyzerin bezeichnet würden, noch wenigstens zwei andere, von denen Dinitroglyzerin, $C_3H_2(OH)(NO_3)_2$ ebenfalls dargestellt wird.

Außerdem lassen sich die Chlorhydrine für gewisse Verwendungen herstellen, also z. B. $C_3H_5(Cl)(NO_3)_2$. Sie entstehen durch successive Einwirkung von Salzsäure und von Salpetersäure auf Glyzerin.

Alles dies hat in der Praxis Bedeutung, weil die im Sprengbetriebe

gestellten Anforderungen ziemlich verschieden sind und die geringere Gefährlichkeit der letztgenannten Verbindungen ihnen einen Vorzug vor dem zuerst bekannt gewordenen Trinitroglyzerin geben kann.

Deshalb wurde gesagt, daß die Benutzung des Glyzerins zur Herstellung von Derivaten im Zunehmen begriffen ist, und wir sehen im ganzen, daß durch die Fette und Öle, sowie durch ihre Spaltungsprodukte viele und wichtige Betriebe bedingt sind.

1. Feb. 1914 Berlin.

In nicht geringerem Maße gilt dies von den

Kohlenhydraten,

d. h. den Verbindungen, welche neben Kohlenstoff die beiden Elemente Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnis, in welchem sie Wasser bilden, enthalten.

Von diesen nehmen wir die

Zellulose

vor und betreten damit ein Gebiet, welches von chemischer Seite noch viel zu wenig bearbeitet ist, obwohl diese Bearbeitung große Erfolge verspricht.

Eigenschaften. Zellulose ist ein weißer, nicht kristallinischer, aber bestimmte Form zeigender »organisierter« Stoff.

Sie zeigt Eigentümlichkeiten der Form, welche, auf natürlichem Wege entstanden, künstlich nicht nachzuahmen sind und für die Verwendung großen Wert haben.

Beispiele davon geben die in Figur 117 wiedergegebenen mikroskopischen Bilder gewisser Arten von Zellulose, welche im gereinigten Zustande dem unbewaffneten Auge gleich erscheinen: Baumwolle, Flachs, Nessel, Hanf usw. Alle sind röhrenförmige Gebilde. Aber die Röhren sind gröber oder feiner, mehr oder weniger geöffnet, auch wohl plattgedrückt, so daß sie in die Form eines Bandes übergehen. Auch das spezifische Gewicht ist verschieden. Darin liegen große Verschiedenheiten für denjenigen, der aus Zellulose ein Gewebe oder Papier oder sonst etwas machen will.

Alkalien sowohl wie Säuren bewirken, zwar nicht sofort, wenn sie verdünnt sind, aber sonst unter den verschiedensten Umständen bemerkenswerte Veränderungen der Zellulose.

Natron z. B. wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Diese Einwirkung ist als »Mercerisieren« der Baumwolle noch zu erläutern und läuft wahrscheinlich auf eine Verminderung der Molekulargröße hinaus.

Das Molekül der natürlichen Zellulose ist als ein Multiplum von $C_6H_{10}O_5$, wohl mindestens als $(C_6H_{10}O_5)_{12}$ anzunehmen.

Während diese Substanz durch Natron in der Kälte verändert und durch Kochen mit Natronlauge gereinigt wird, aber doch immer die wesentlichen Eigenschaften der Faserstoffe behält, tritt beim Schmelzen mit Alkalien eingreifende Veränderung, d. h. vollständige Spaltung ein. Es entsteht hauptsächlich Oxalsäure — so im technischen Betriebe aus Holzfaser.

Die Einwirkung der Säuren verläuft ähnlich; der Erfolg hängt von den Bedingungen ab. Schwefelsäure z. B. wirkt unter Umständen nur gelatinierend. So entsteht aus Zellulose in Form von Papier das sogenannte Pergamentpapier. Es wird dabei etwas Zellulose gelöst und durch Zusatz von Wasser bzw. etwas Ammoniak wieder ausgefällt, als

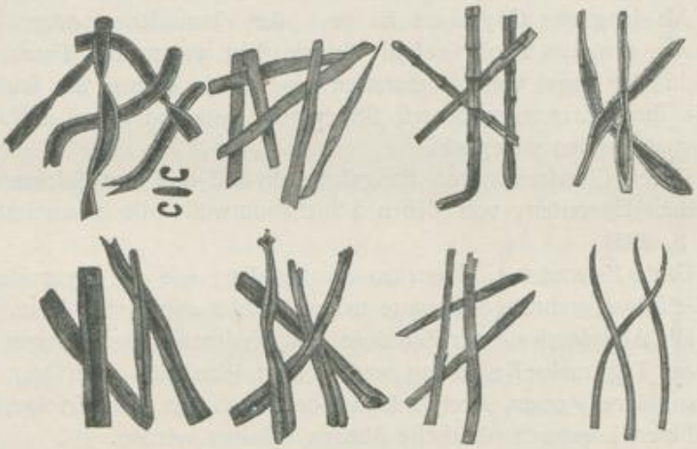


Fig. 117 Zellulose.

gallertartiges Amyloid, welches sich auf dem Papier niederschlägt und dieses undurchlässig macht, wenigstens für gewisse Zeit. Dieser bei Papier noch zu erläuternde Vorgang führt auch zu einer, von der Zellulose abzuleitenden Zuckerart, die gärungsfähig ist und Alkohol liefert.

Durch energischere Wirkung von Mineralsäuren wird Zellulose weiter verändert; es entsteht Hydrozellulose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, welche leicht zerreiblich ist. Da unter Umständen Wolle dieser Einwirkung widersteht, so kann man aus halbwollenen Lumpen die Wolle wiedergewinnen, indem man die Baumwolle zerstört, z. B. durch fünfprozentige Schwefelsäure bei 40°. Dies findet in großem Umfange bei Herstellung der sogenannten Kunstwolle (Shoddy) statt, und zwar mit Hilfe von Salzsäure oder Schwefelsäure.

Wie danach zu erwarten ist, widersteht Zellulose auch der Ein-

wirkung kochenden Wassers auf die Dauer nicht, besonders nicht unter Druck.

Durch ein in der Natur verbreitetes Ferment wird Zellulose in Huminstoffe und weiter in Kohlensäure und Methan (Sumpfgas) zerlegt. Durch trockenes Erhitzen entstehen kohlenstoffreichere Verbindungen aus Zellulose, was sich durch Dunkelwerden zu erkennen gibt und mit Gasbildung verbunden ist.

Ein charakteristisches Produkt der trockenen Destillation ist Phenol. Durch Oxydationsmittel, zu denen auch die meistens angewendeten Bleichmittel gehören, wird Oxyzellulose gebildet.

Daher ist bei dem üblichen Bleichen der Zellulose mit Hilfe von Chlor, Chlorkalk usw. immer Maß zu halten.

Als langsame Oxydation ist auch der Vermoderungsprozeß aufzufassen, dem das Papier auf die Dauer nicht widersteht. Doch wird dies in der Regel von Nebenstoffen eingeleitet, ebenso wie faulende Stoffe ihren Zersetzungsprozeß übertragen, während reines Zellulosepapier am besten widersteht.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und von Salpetersäure entstehen Esterarten, von denen Schießbaumwolle die bekannteste ist (vgl. S. 235).

Diese Esterarten sind ebenso mannigfaltig, wie die Glyzeride, da die Zellulose mehrere Säurereste nebeneinander aufnehmen kann.

Die Acetylderivate der Zellulose und Hydrozellulose erlangen von Tag zu Tag mehr Bedeutung wegen ihrer Plastizität. Sie lösen sich in Essigsäure, Aceton, Acetylentetrachlorid usw. mit dem Erfolge, daß aus diesen Lösungen plastische Massen erhalten werden.

Man kann nicht allein Fäden daraus bilden in der gleich näher anzugebenden Weise, sondern auch Blätter, Platten und verschiedene Gebrauchsformen daraus herstellen. Zu ähnlichen Ergebnissen kommt man durch Lösen der Zellulose selbst und Wiederausfällen aus der Lösung.

Die Zahl der Lösungsmittel ist aber beschränkt; zu nennen ist erstens Kupferoxydammoniak, d. h.

$$\underset{\text{Kupferoxyd}}{CuO} \text{ in } \underset{\text{Ammoniak}}{4\,NH_3} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O}$$

gelöst, und zweitens Natriumhydroxyd in Gemeinschaft mit Schwefelkohlenstoff. Dadurch entsteht eine lösliche Verbindung, die durch Aussalzen mit Kochsalz Zellulose abgibt und auch durch Erwärmen derart zerlegt wird, daß beim Auswaschen Zellulose zurückbleibt.

In beiden Fällen kann man aus den Lösungen gallertartige, schleimige Massen abscheiden, welche einen hohen Grad von Plastizität besitzen und in Gestalt dünner Fäden noch genügende Festigkeit haben.

Die Herstellung solcher Fäden, die nun als künstliche Textilstoffe in großem Umfange Verwendung haben, wurde im Jahre 1884 von einem Franzosen, Comte Chardonnet, ins Leben gerufen. Er stellte sich die Aufgabe, die Arbeit der Seidenraupe, welche den Seidenfaden spinnt, indem sie eine schleimige Masse aus ihren Kopfdrüsen hervordrückt, nachzuahmen.

Es gelang ihm zuerst unter Benutzung eines Zelluloseesters, des Zellulosenitrats, und zwar der unter dem Namen Kollodium bekannten Lösung dieses Esters. Wenn man diese Lösung durch eine feine Öffnung in Wasser treten läßt, so bildet sich ein seidenartig glänzender Faden; ist die Lösung gefärbt worden, so ist es der Faden ebenfalls.

Durch Verbesserung der Einrichtung, namentlich durch Verstärkung des Drucks, welcher die Masse aus Öffnungen von $^{8}/_{100}$ mm Durchmesser ununterbrochen und langsam hervortreten läßt, hat man es dahin gebracht, daß der auch ohne Hilfe von Wasser durch Verdunstung des Lösungsmittels entstehende Faden sehr fein wird. Allerdings erreicht man nicht die Festigkeit des Seidenfadens, den die Raupe spinnt; aber man macht Fäden, die für viele Zwecke brauchbar sind und sich gut färben lassen.

Zum Beispiel wird auf diese Weise der Glühkörper für elektrische Lampen gemacht. Man bildet den einmal oder mehrmals verschlungenen Faden aus Zellulose, verkohlt ihn unter Luftabschluß und behält den ebenso geformten Kohlenfaden, der aus der spröden Substanz der Kohle gar nicht zu machen wäre. Ja, man kann sogar feine Röhrchen aus Kohle in dieser Weise herstellen, indem man die Masse um einen Dorn austreten läßt, also Nudelform erzielt und diese verkohlt.

Für die massiven Fäden, welche in der Textilindustrie bereits eine gewisse Rolle spielen, ist nun außer den Zellulosenitraten die entsprechende Gruppe der Zelluloseacetate und weiter die gelöste Zellulose selbst in Aufnahme gekommen, mit dem Erfolge der Herstellung sogenannter *Kunstseiden* und anderer Produkte.

Dabei kommen die beiden erwähnten Lösungsmittel in Benutzung, also erstens die Kupferoxydammoniakflüssigkeit. Daraus fällt man die Zellulose, indem man Säuren anwendet, welche das Kupfer binden; zweitens Schwefelkohlenstoff und Natron. Diese bilden mit Zellulose eine wasserlösliche Verbindung, ein Xanthogenat, ungefähr der Formel

Natriumhydroxyd

$$CS\begin{cases} O\cdot C_6H_9O_4 \\ SNa \end{cases}$$

entspechend.

Nach dem oben Gesagten wird das Molekül größer sein. Da dessen

Größe aber vorläufig noch nicht feststeht, macht man sich die Vorstellung von der Reaktion am besten mit der einfachsten Formel. Dann hat man aus Zellulose und Natron: $C_6H_{10}O_5 \cdot NaHO$ und weiter durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff:

$$C_6H_{10}O_5 \cdot NaHO + CS_2 = CS\begin{cases} O \cdot C_6H_9O_4 \\ SNa \end{cases} + H_2O.$$

Wenn dieses Produkt in Lösung mit Natriumacetat zusammenkommt, wird Zellulose wiederhergestellt, und zwar so, daß man Fäden bilden kann oder Häutchen entstehen. Die ersteren kommen als sogenannte Viskose in den Verkehr.

Auch kann man die Lösung in Kupferoxydammoniak sofort in einen Faden verwandeln, wenn man sie in Kalilauge als dünnen Faden einfließen läßt und die entstehende Ausscheidung durch passende Apparate aufnimmt und aufwickelt.

So ergeben sich mehrere, bereits in größerem Umfange benutzte Methoden der Bildung künstlicher Fäden. Die letzteren haben teils seidenartigen Glanz, teils eignen sie sich zum Färben und zu Anwendungen mancherlei Art.

Aus den Estern der Zellulose macht man die dünnen Blätter, die sogenannten Films, die sich für photographische Zwecke, für den Gebrauch der Kinematographen usw. eignen. Zuerst sind es die Zellulosenitrate gewesen, die in Verbindung mit Kampfer dafür benutzt wurden, aber wegen der Feuergefährlichkeit Bedenken erregten. Jetzt sind es namentlich Zelluloseacetate, die mit Kampfer und Kampferersatzmitteln gebraucht werden.

So ist die Arbeit des Umformens eine außerordentlich mannigfaltige und wichtige geworden. Hierauf wird bei der Besprechung der verschiedenen Arten der Benutzung von Zellulose näher eingegangen werden.

Vorkommen. Zellulose bildet den wesentlichen Teil der Pflanzenzellwand, findet sich daher mehr oder weniger rein in allen Teilen der Pflanzen.

Sie findet sich auch im Tierkörper, jedoch nicht so allgemein und vorwaltend wie in der Pflanze; Beispiele sind die Schlangenhaut und die Hüllenmembran der Gliedertiere. Für die Technik hat nur das Vorkommen in den Pflanzen Bedeutung.

Was die Menge und Zugänglichkeit betrifft, steht das Vorkommen als Holzfaser obenan. Dieses ist daher auch schließlich für die eine der großen Zelluloseindustrien maßgebend geworden, nämlich für die Papierindustrie.

Für Textilzwecke, d. h. für den anderen, großen Zellulosebetrieb,

geeignet ist Zellulose, die in langen Fäden oder Büscheln vorkommt, z. B. Flachs, Baumwolle, Hanf, Nessel, Jute usw. Die daraus gewonnenen natürlichen Fäden sind, was Haltbarkeit und Festigkeit betrifft, bei gleicher Dicke den Kunstfäden bedeutend überlegen. Ihr Verbrauch wird daher durch Glanzstoff, Viskose usw., kurz durch den neuen Betrieb in keiner Weise vermindert. Beide Arten von Fäden finden ihre Verwendung und zwar in gewaltigem, gleich noch zu bezeichnenden Umfange.

Als Bedingungen, welche die natürlichen Vorkommen für Textilzwecke geeignet machen, muß man aber, abgesehen von der genügenden Menge und Zugänglichkeit noch bezeichnen: die Faserbündel, die aus Zellulose bestehend vorkommen, müssen, wenn sie sich zur Verarbeitung eignen sollen, fest, aber geschmeidig sein, dabei spaltbar und von den Nebenstoffen trennbar.

Dieses Trennen von den Nebenstoffen erfordert, wie schon allgemein bemerkt, in den meisten Fällen mechanische und chemische Mittel. Dadurch kommen wir also auf den Punkt, an dem auch die chemische Arbeit einzusetzen hat. Es handelt sich um Trennungsverfahren, die durch mechanische und durch chemische Mittel auszuführen sind.

Es ist nun Gelegenheit zu zeigen, welche Unterschiede dadurch bedingt werden, daß die eine Art der Trennungsmethoden besser ausgearbeitet ist, wie die andere.

Bei einer der natürlich vorkommenden Zellulosen, nämlich der Baumwolle, führen die mechanischen Trennungsmethoden soweit, daß die chemischen nachher mit den allgemein bekannten und üblichen zusammenfallen. Bei den anderen dagegen, nämlich bei Flachs, Hanf usw. muß man mit chemischen Trennungsmethoden anfangen, während dann die mechanischen sich als allgemein üblich ergeben.

Nun liegt der weitere Unterschied darin, daß die mechanischen Trennungsverfahren, die für Baumwolle passen, vortrefflich ausgearbeitet sind, während die chemischen für Flachs sehr viel zu wünschen übrig lassen.

Das hat die natürliche Folge, daß alle Welt zur Baumwolle greift und den Flachs liegen läßt, so daß wir in Deutschland z. B. jährlich Hunderte von Millionen Mark ausgeben, um Baumwolle vom Ausland zu kaufen, obwohl wir ebenso brauchbare Zellulose im Inlande ziehen und verwerten könnten, wenn wir es verständen, sie von den Nebenstoffen in allgemein brauchbarer Weise zu trennen. Da diese Ausgabe für ausländische Baumwolle im Jahre 1907 die Höhe von beinahe 500 Millionen Mark erreicht hat, empfiehlt es sich, diese Verhältnisse klarzustellen.

Wir verbinden also mit der Kennzeichnung des Vorkommens die Angaben der Verfahren, welche für die Trennung der Zellulose von den Nebenstoffen in Betracht kommen, erstens für Baumwolle, zweitens für Flachs usw.

Die Baumwolle ist die Samenwolle der Früchte mehrerer Staudengewächse aus der Gattung Gossypium. Die Frucht besteht aus einer drei bis fünffächerigen Kapsel von der Größe einer Walnuß, in der die erbsengroßen, schwarzen Samen von weichem Flaum umgeben sind. Meist weiß, ist dieser Flaum bei Gossypium religiosum gelb, woher die Farbe des chinesischen Nankingstoffes herrührt (aus Gossypium, in China vorkommend). Die einzelnen Fasern sind zwar nur $2^1/_2$—6 cm lang, aber vielfach gebogen, so daß sie bei gewisser Vergrößerung wie Bänder erscheinen (vgl. Figur 117).

Dadurch wird die Faser in hohem Grade textilis, d. h. spinnbar; die einzelnen Fäden greifen, wenn man sie in passender Weise miteinander dreht, einer in den anderen und bilden zusammenhängende, dickere Fäden, die man bis zu 700 m Länge bringen kann, d. h. beliebig lang.

Diese Eigenschaft kommt anderen Samenwollen, die ebenfalls aus weißer oder wenigstens sehr feiner Zellulose bestehen, nicht zu; sie sind straff und gerade, daher nicht textilis. Das gilt z. B. von der Samenwolle der Disteln, der Pappel, sowie von denjenigen exotischer Pflanzen, die man wohl neben die Gossypiumarten zu stellen versuchte. Also nicht jede Samenwolle ist textilis; diese Eigenschaft bleibt reserviert für die erwähnten Arten von Zellulose.

Die Gossypiumarten gedeihen zwischen dem 40.° nördlicher und dem 30.—32.° südlicher Breite. In dem dadurch begrenzten Gürtel der Erde wird diese bevorzugte Art der Zellulose in großem Umfange gezogen.

An dieser Kultur beteiligt sich, in alles überbietender Weise

I. Amerika, und zwar:

a) Vereinigte Staaten von Nordamerika, und zwar die südlich gelegenen dieser Staaten: Georgia mit den Inseln (Sea-Island), Louisiana, Texas, Alabama usw.

dann daran anschließend

b) Mittelamerika, d. i. Westindien (Kuba, Domingo, Portoriko, Jamaika);

c) Südamerika:

1. Brasilien: Pernambuco, Bahia, Para,
2. Guyana: Berbice, Essequibo, Surinam (englische und holländische Besitzungen),
3. Peru: Lima.

Dazu kommen andere Weltteile:

II. Asien, d. h. Ostindien: Manila, Suratte;

III. Afrika, d. h. Ägypten und Türkei (Maco oder Jümel), auch die deutschen Kolonien;

IV. Europa: Spanien (Motril und Karthagena), Neapel, Sizilien und Griechenland.

Die Produktion der Vereinigten Staaten ist so überwiegend, daß sie etwa 70 % des Ganzen ausmacht und jährlich Werte erzeugt, die weit über eine Milliarde Mark hinausgehen.

Darstellung brauchbarer Zellulose aus der Pflanze. Obwohl die Baumwolle eine vortreffliche Form der Zellulose ist, kann man sie nicht als solche gebrauchen. Sie bedarf erst der Zubereitung.

Wollte man größere Mengen der Fruchtkapseln zusammenwerfen und verpacken, so würde ein kaum mehr trennbares Gemisch von Zellulose mit Rindenbestandteilen und Samen entstehen. Insbesondere würden die öligen und stickstoffhaltigen Bestandteile der Samen das Ganze verkleben und durchsetzen. Die mechanische Sonderung hat daher an Ort und Stelle zu geschehen. Sie ist immerhin so schwierig und umständlich, daß die Baumwolle längst bekannt, auch als Rarität für Gewebe benutzt war, ehe sie ihre jetzige Bedeutung erlangte.

Letzteres hängt damit zusammen, daß die Amerikaner zweckmäßige Entkörnungs-(Egrenier-)Maschinen erfanden. Die erste ist die Entkörnungsmaschine von Whitney (1824), die als wesentliche Bestandteile Walzen hat, welche die Zellulose durch enge Schlitze durchbefördern, während die Samen vor diesen Schlitzen zurückbleiben und niederfallen. Den Schlitzen wird die zu entkörnende Baumwolle durch große Schieber, welche pendelartig hin und her gehen, zugeführt, so daß nur Zellulosefäden nach unten geschoben werden, wie Figur 118 zeigt.

An diese erste Vorrichtung haben sich natürlich viele bessere angeschlossen. Im ganzen ist zu sagen, daß die Zellulose der Baumwolle durch mechanische Mittel von der Hauptmenge der Nebenstoffe befreit wird.

Allerdings folgt an den Orten der Verarbeitung eine chemische Reinigung; aber diese verläuft in allgemein ausgebildeter Weise, wie noch an Beispielen zu zeigen sein wird.

Vergleicht man damit die Vorkommen der Zellulose in dem Stengel von Flachs und von Hanf, in der Nessel, in musa- und corchorusarten, so erweist die mikroskopische Betrachtung zuerst, daß sie geeignete Struktur haben, und weitere Versuche, daß sie vollkommen textil sind.

Die Trennung der Zellulose von den Nebenstoffen aber stellt andere Anforderungen.

Der Flachs, linum usitatissimum, enthält die brauchbare Zellulose in dem runden und hohlen Stengel, der zwei bis drei Fuß hoch wird, und zwar in weißer, feiner Form.

Schon in Ägypten sind daraus Gewebe gemacht worden, welche noch jetzt als Binden, mit denen die Mumien umwickelt sind, die Haltbarkeit dieses Zellulosevorkommens erweisen. Dabei sind diese aus Flachs gemachten Fäden so fein, daß 200 m auf 1 g gehen.[1])

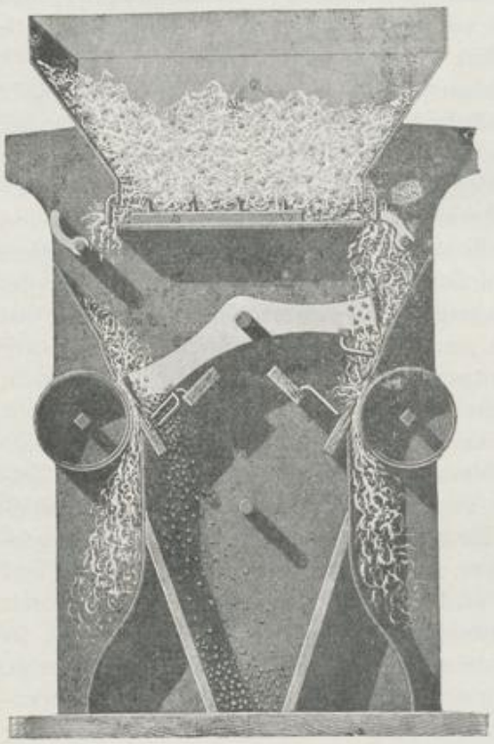


Fig. 118. Entkörnung von Baumwolle.

In dem Stengel der Pflanze sind diese Zellulosefasern durch eiweißartige, im Wasser unlösliche Stoffe verklebt und zu vielen fest verbunden.

Man muß also davon trennen, und dieses Trennungsverfahren, das die Hilfe der Chemie beansprucht, ist bisher nicht genügend ausgearbeitet. Da eine ähnliche Aufgabe vorliegt wie bei der Herstellung von Stärke aus Weizen, wo ebenfalls von sogenanntem Kleber, d. h. eiweißartigen unlöslichen Stoffen, zu trennen ist, so bedient man sich im allgemeinen desselben Hilfsmittels.

Man macht den Kleber dadurch löslich, daß man ihn in Gärung übergehen läßt. Das ist der Sinn der sogenannten Flachsröste im Großen. Die Gärung tritt von selbst ein, wenn man den Flachs im feuchten Zustande bzw. unter Wasser längere Zeit liegen läßt, und zwar ist bis jetzt dieser langsame, als Wasser- oder Tauröste des Flachses bekannte Prozeß derjenige, der das beste Resultat gibt. Man kann ihn beschleunigen, indem man warmes Wasser anwendet, also in großen Bottichen mit Dampfleitung

[1]) Vgl. J. Thomsen, Annalen der Chemie **69**, 128.

arbeitet und die Temperatur dauernd auf 25—30° erhält, wobei das warme Wasser häufig zu erneuern ist. Der Prozeß, der sonst Wochen dauert, vollendet sich dann in 60—90 Stunden.

Immerhin hat man mit den Übelständen zu kämpfen, die in der Menge der Abflüsse liegen.

Diese Abwässer enthalten die Spaltungsprodukte der Eiweißstoffe, die durch Fäulnis entstanden sind und überall Fäulniserscheinungen hervorrufen. Sie infizieren die öffentlichen Wasserläufe so stark, daß große Betriebe dieser Art in unser Kulturleben nicht mehr hineinpassen.

Wir müssen solche Betriebe den Ländern überlassen, in denen man noch nicht so sehr auf Hygiene hält und kaufen z. B. die Flachsfaser, die wir auch jetzt, trotz der großen Zufuhr von Baumwolle, nicht entbehren können, hauptsächlich von Rußland — immerhin für 80 bis 90 Millionen Mark.

Diese Summe zunächst wäre im Inlande zu verwenden, wenn man eine überall anwendbare Methode der Trennung der Flachsfaser von den Nebenstoffen findet.

Vielleicht ergibt sich auch dabei, daß diese Nebenstoffe als solche zu verwenden sind, ebenso wie die Baumwollsamen, nachdem man sie einmal von der Faser getrennt hat.

Namentlich aber würde die große Frage angeschnitten, ob die erwähnte jährliche Ausgabe für Baumwolle, die Hunderte von Millionen Mark beträgt, nicht zu reduzieren ist.

Diese Sache hat noch dadurch an Bedeutung gewonnen, daß auch das Schießpulver im wesentlichen aus Zellulosenitraten besteht. Auf diesem Gebiete ist die Abhängigkeit vom Auslande besonders fühlbar. Denn die beiden Hauptrohstoffe für Schießpulver — Baumwolle und Salpeter — kommen von Amerika.

Endlich kommt noch in Betracht, daß die Veredlungsverfahren, die für textile Zellulose in Gebrauch kommen, naturgemäß an die Baumwolle als an das geeignetste Material anknüpfen, während sie auch den anderen zugute kommen könnten. Solche Veredlung hat theoretisch wie praktisch ein großes Interesse.

Dabei muß man zunächst festhalten, daß auch die Baumwolle, nachdem sie alle erforderlichen Reinigungs- und Zubereitungsarbeiten durchgemacht hat, nicht mehr weiß erscheint. Ein Strang aus dem Spinnprozeß für den Gebrauch fertig hervorgehender Baumwolle sieht vielmehr recht unscheinbar aus; er muß für die meisten Zwecke von neuem gereinigt und gebleicht werden.

Man sieht also, daß Reinigungsmethoden chemischer Art auch bei der Baumwolle Anwendung finden und zugleich, daß es die allgemein

üblichen, daher bei anderen Rohstoffen schon besprochenen sein werden. Nur ist daran zu erinnern, daß die anzuwendenden Mittel auch über die beabsichtigte Reinigung hinaus Veränderung bewirken können.

Wie die Schwefelsäure die Glyzeride nicht nur reinigte, sondern auch Sulfosäuren bildete, so können die Alkalien nicht nur Schmutz entfernen, sondern auch hochmolekulare Verbindungen, wie Zellulose, spalten.

Das letztere kommt hier in Betracht und mit dem Erfolg der Bildung einer in mancher Beziehung besseren Substanz aus Zellulose. Der Vorgang wird demgemäß als Veredelung bezeichnet, bis man näher anzugeben weiß, wie er verläuft und wozu er führt. So steht es mit der sogenannten «Mercerisation» der Baumwolle, über die bis jetzt etwa folgendes zu bemerken ist.

Im Jahre 1850 nahm John Mercer ein englisches Patent auf Veredelung von Baumwolle und ähnlichen Faserstoffen durch Behandlung mit Alkali sowie mit Schwefelsäure oder Chlorzink; daher die Bezeichnung: «Mercerisieren». Er fand, daß namentlich Natronlauge von etwa 30° Bé bei gewöhnlicher Temperatur die Eigenschaften der Baumwolle merklich verändert, und daß Erwärmung den Vorgang verlangsamt, während er durch Abkühlung beschleunigt wird. Nach dem Auswaschen war die Baumwolle erstens dichter und fester, zweitens geeigneter, Farbstoffe anzunehmen.

Erst 46 Jahre später fing diese wichtige Beobachtung an, ein Verfahren von allgemeiner Brauchbarkeit zu werden. Die Verzögerung erklärt sich daraus, daß sich die Faser bei der Behandlung in störender Weise zusammenzog — um $^1/_5$—$^1/_4$ der Länge.

Im Jahre 1895 zeigten dann Thomas und Prevost in Krefeld, daß man dies vermeiden könne, wenn die Faser während der Behandlung gestreckt wird, und daß sie dann seidenartigen Glanz bekommt. Seitdem ist die Sache Gegenstand vieler Patente und einiger wirklicher Verbesserungen geworden. Demnach ist wesentlich:

1. Man wählt diejenige Stärke der Lauge und die Temperatur, bei welcher die Zusammenziehung der Faser die stärkste ist, wenn man sie frei läßt.

2. Man verhindert die Zusammenziehung durch Einspannen bzw. Strecken, so daß die ursprüngliche Länge der Faser erhalten bleibt.

Nachher wird gebleicht. Bei den Vorgängen vermindert sich das Gewicht der Baumwolle, weil die sogenannte Cuticula, die Oberhaut, abgeht.

Der Hauptvorgang aber ist eine chemische Veränderung der Zellulose. Die entstehende Substanz ist ein Spaltungsprodukt und hat andere Eigenschaften. Sie ist für Färbereizwecke bedeutend wertvoller, weil alle Farben besser zur Geltung kommen.

Auch kann der Mercerisierungsprozeß ebenso mit fertig gewebtem Stoff, wie mit dem Baumwollstrang vorgenommen werden. Demgemäß färben sich auch die Gewebe erheblich besser, nachdem sie im eingespannten Zustande mit Natron behandelt wurden.

Merkwürdig ist nun wieder, daß der Glanz am stärksten bei gewissen Arten, bei der sogenannten langstapeligen Baumwolle, auftritt so daß im Betriebe allgemein ägyptische (Mako-) Baumwolle verwendet wird, wenn der Glanz hervortreten soll. Es sind also wieder Unterschiede des Vorkommens, welche für diese oder jene Behandlung geeignet machen.

Danach steht fest, daß die Zubereitung der Zellulose für die großen Betriebe der Spinnerei, Weberei und Färberei durchaus nicht rein mechanischer Natur ist. Die Chemie kommt dabei schon jetzt in Betracht, und es ist als ihre Aufgabe anzusehen, daß die Zellulose, welche im Inlande reichlich vorkommt, ebenso zweckmäßig zubereitet wird wie die Baumwolle, die wir aus fernen Ländern herholen müssen.

Im wesentlichen handelt es sich dabei um Trennungsverfahren, durch welche Zellulose, ohne Schädigung ihrer Eigenschaften, von Eiweiß und gummiartigen Stoffen befreit wird. Durch Anwendung solcher Verfahren auf Flachs, Hanf, Nessel usw. würde eine Umwälzung herbeigeführt, wie durch die Einführung des Rübenzuckers an Stelle des Rohrzuckers.

Auch im folgenden tritt wieder eine solche Umwälzung, die durch Benutzung einheimischer Rohstoffe bewirkt ist, hervor. Bei der Zubereitung von Zellulose für den zweiten technisch wichtigen Zweck hat man sich allmählich von gewissen Vorkommen unabhängig gemacht; man benutzt jetzt das verbreitetste und gewöhnlichste Vorkommen mit gutem Erfolge, nach Zubereitung auf chemischem Wege.

Papier.

Die zweite Benutzung von Zellulose ist diejenige für Papier, und dabei tritt eine große Veränderung hervor, wenn man die Anfänge der Papierbereitung mit dem heutigen Zustande vergleicht.

Papier ist die Bezeichnung für ziemlich verschieden aussehende Dinge, welche sich bei näherer Betrachtung als natürliche Zellulosegebilde, oder als Stoffe, die man aus Zellulose gemacht hat, ergeben.

Seit den ältesten Zeiten, mindestens 600 Jahre vor Christi Geburt, hat man Papier aus der Papyrusstaude, «papyrus antiquorum», «cyperus papyrus», gemacht; dies ist in Europa bis zum 11. oder 12. Jahrhundert gebräuchlich gewesen.

Jetzt ist die Staude eine botanische Seltenheit geworden; nur noch

am oberen Nil, im Euphrattale und in Sizilien, bei Syrakus, wird sie in größerer Menge gefunden.

Sie wuchert bei Syrakus üppig an den Ufern eines kleinen Flusses, des Anapo, welcher noch heute das plötzliche Anschwellen zeigt, von dem Schiller in der «Bürgschaft» spricht, indem er das Hindernis für den zurückeilenden Möros beschreibt.

Die Pflanze treibt abgerundet-dreiseitige Stengel von 2—5 m Länge, welche im unteren Teile ein weißes mit Gefäßbündeln durchsetztes Mark enthalten (vgl. Figur 119).

Fig. 119. Papyrus.

Dieses ausgeschälte Mark wurde im frischen, noch feuchten Zustande mit besonderen Schneideinstrumenten in dünne Schichten zerteilt, welche man dann auf ebener Unterlage zu zusammenhängenden Blättern verband. Dies geschieht schon mit Hilfe des natürlichen Klebstoffs, der in dem Marke enthalten ist, wenn man erst eine Anzahl solcher Schichten dicht nebeneinander legt, dann andere quer darüber hin, ebenfalls dicht nebeneinander, und nun zusammenpreßt. Auch kann man die Festigkeit durch Anwendung anderen Klebstoffs erhöhen und nach dem Trocknen die Oberfläche glätten, indem man mit Hämmern schlägt oder mit Elfenbein reibt. Die Blätter nehmen Tinte und Farbe gut an. In Syrakus werden sie noch jetzt als Kuriosität gemacht.

Ganz ähnlich kommt das chinesische sogenannte «Reispapier» noch heute zustande. Es besteht aus dem Mark von Aralia papyrifera, die namentlich auf Formosa wächst und in China verarbeitet wird. Das Mark wird mit großen, sehr scharfen Messern zerschnitten, für

kleinere Blätter querdurch, für größere mit besonderer Kunstfertigkeit der Länge nach und spiralförmig.

Beides sind Beispiele von natürlichen Zellulosegebilden, die sich zur Aufnahme von Schriftzeichen eignen. Auch für Malerei sind sie gute Unterlage; es ist sogar das Reispapier in China für Aquarellmalerei sehr beliebt, wie es denn auch bei uns für bunte Waren, besonders für künstliche Blumen, Verwendung findet. Die Größe derartiger Papiere ist aber beschränkt und der Umfang der Produktion nicht weniger.

Dadurch sind also nur die Anfänge der Sache bezeichnet; es ist die Benutzung natürlicher Zellulosegebilde in Form von Schnittstücken.

Wesentlich anders ist das ebenfalls schon sehr alte Verfahren, zerstoßene oder zerriebene Pflanzenfasern dadurch zu Blättern zu vereinigen, daß man sie mit Wasser zu einem Brei anrührt und auf Formen schöpft, welche siebartig beschaffen sind, also das Wasser durchlassen und den Faserbrei zurückhalten.

Dabei zeigt sich von neuem die Fähigkeit der reinen Zellulose, sich mechanisch zu verbinden, diesmal nicht zu Fäden, sondern zu einem dünnen Filz aus einzelnen Fasern. Dies hat der Sache eine sehr große Bedeutung gegeben.

Man sieht zunächst, daß durch Ablaufen des Wassers die Zusammenschließung der einzelnen Fasern erfolgt.

Das unscheinbare Blatt, welches entsteht, kann leicht verbessert werden. Durch Abpressen zwischen Wollfilzen bekommt es schon den nötigen Halt. Das Weitere ergibt sich aus der folgenden Besprechung der Papierfabrikation.

Wesentlich ist, daß viele Arten von Zellulose für Herstellung der Fasermasse benutzbar wurden und daß die Größe der herzustellenden Blätter nicht mehr von dem Vorkommen der Zellulose abhing.

Zunächst wird diese Größe bestimmt durch die sogenannte Form, d. h. das Sieb, auf welchem die Fasermasse von dem Wasser getrennt wird. Es ist aber weiter zu zeigen, wie sich aus diesen «Formen» Maschinen entwickeln, auf welchen Blätter von beliebiger Länge herzustellen sind.

Es handelt sich also bei dieser Art der Arbeit zunächst um die Arten dafür benutzbarer Zellulose, d. h. um die Rohstoffe für Papier dieser Art.

Historisch hat sich dies, wie folgt, entwickelt. Zuerst scheinen die Chinesen so gearbeitet zu haben, und zwar mit den Fasern der Bastrinde von Broussonetia papyrifera (Papiermaulbeerbaum). Sie sind dann übergegangen auf andere Bastrinden, auf Baumwollfasern,

auf Stroh und sogar auf alte Gewebe aus Baumwolle und Leinen, also auf Lumpen. Alle diese Rohstoffe sind Zellulose, und die meisten davon sind noch heute im Gebrauch.

Von China aus hat sich die Sache nach Asien, Ägypten, Kleinasien und Spanien verbreitet.

In Spanien geschah dies durch die Araber im 8. Jahrhundert, so daß z. B. im Jahre 710 «carta cottunea», d. h. Papier aus Baumwolle erwähnt wird.

Allgemeine Verbreitung aber haben in Europa erst die rückkehrenden Kreuzfahrer zu Wege gebracht im 12. und 13. Jahrhundert. Daran schließt sich auch die erste Fabrikation an.

In Deutschland wird im Jahre 1290 die der Familie Holbein in Ravensburg gehörige Papiermühle, welche Baumwolle und Abfälle von Geweben verarbeitete, erwähnt.

Gegenwärtig steht es so, daß in China und Japan noch eigentümliche Rohstoffe verarbeitet werden, nämlich:

Broussonetia papyrifera (Kodzu),
Wickströmia canescens (Gampi),
Edgeworthia papyrifera (Mitsumata).

Die mittlere, sogenannte Bastrinde dieser Stauden wird sorgfältig von der äußeren Rinde und vom Mark befreit, mit Kalk gekocht, wiederholt gewaschen, zu zartem Brei zerrieben und zerschlagen, bis sie auf Formen geschöpft werden kann.

Die so hergestellten Papiere zeichnen sich durch große Festigkeit und eigentümlichen, seidenartigen Glanz aus. Das bedeutet: die erwähnten Pflanzen eignen sich besonders zur Gewinnung von Zellulose, die für Papier zu verarbeiten ist.

Man macht aus ihnen feines Papier durch besonders einfache Verfahren. Also wird man zunächst wieder auf ein ausländisches Material gewiesen, ähnlich wie bei textiler Zellulose auf Baumwolle. Denn bei uns, in Europa, sind die genannten Pflanzen, welche so leicht einen geeigneten Papierstoff liefern, nicht in lohnender Weise zu ziehen, wie genügende Kulturversuche ergeben haben.

Andere, bei uns heimische Holzarten, auch Stroh und Schilf, mit denen man viele Proben ausführte, liefern allerdings Papier, doch ist dessen Beschaffenheit nicht genügend, wenn in der angegebenen Weise gearbeitet wird. Man wird aber nachher sehen, daß viele Holzarten, Stroh und Schilf, sehr gut für Papier zu gebrauchen sind, wenn man ein anderes Verfahren anwendet. Es ist daraus wieder abzuleiten, daß jeder an und für sich geeignete Rohstoff seine besondere Zubereitung verlangt, die nicht immer leicht zu finden ist, obwohl sie nachher sehr einfach erscheint.

Das von China übernommene Verfahren — im wesentlichen Reinigung durch Kochen mit Alkali unter gewöhnlichem Druck — erwies sich inzwischen als genügend für ein schon erwähntes, auch uns zu Gebote stehendes Material, nämlich für die bereits gebrauchten Gewebe, die aus Flachs, Hanf und Baumwolle gemacht waren, also für Lumpen, die aus Zellulose bestehen, auch Hadern genannt werden.

In dem letzteren Umstande, daß der Rohstoff aus Zellulose besteht, liegt das Gemeinsame bei aller sonstigen Verschiedenheit.

Dies bleibt auch bei weiteren zu besprechenden Veränderungen des Verfahrens das Wesentliche; der Rohstoff der Papierfabrikation ist immer Zellulose, während andere Faserstoffe, die in der Textilindustrie ebenso wichtig sind, aus diesem Zusammenhange ein für allemal ausscheiden. Es sind die Faserstoffe tierischen Ursprungs, also Wolle, Seide, Haare usw.; sie sind für den Verfilzungsprozeß, der zu Papier führt, nicht zu gebrauchen.

Dagegen sind die Lumpen, auf die man zufällig gekommen ist, und die auf den ersten Blick als etwas Unbedeutendes erscheinen, nach allen Erfahrungen der beste Rohstoff für Papier, vorausgesetzt, daß sie aus Zellulose und namentlich wenn sie aus den Fasern von Flachs, also aus gebrauchtem Leinen, bestehen.

An diese knüpft also das erste derjenigen Verfahren an, die bei uns Papier im großen Maßstabe liefern.

Sie müssen zunächst sortiert werden, mit Rücksicht darauf, daß wollene und andere tierische Stoffe unbrauchbar, also auszusondern sind, und daß weiße leinene besser zu verwenden sind als gefärbte.

Dann tritt nach vorläufiger Zerkleinerung eine gründliche Reinigung ein, welche anhaftendes Fett zu verseifen und damit allen Schmutz zu beseitigen, dann aber außerdem die Farbstoffe, sowohl die natürlichen der Rohstoffe, als die durch Färben zugeführten, zu entfernen hat.

Dazu dient Behandlung mit alkalischer Lauge in der Wärme, wobei zweckmäßig rotierende Kessel angewendet werden.

Der gezeichnete Apparat besteht aus zwei konzentrischen Zylindern, welche durch Bewegung eines Zahnrades auf Rollen in Umlauf gesetzt werden (vgl. Figur 120).

Er läßt erkennen, in welcher Weise die Lauge, welche Verunreinigungen aufgenommen hat, passend abzuleiten ist, so daß diese suspendierten und gelösten Stoffe nicht wieder von der porösen Fasermasse zurückgehalten werden.

Der innere, durchlöcherte Zylinder hat Zuführung für die Lauge und für den Dampf, welche beide nacheinander zugeleitet und im Innern durch drei Teilrohre nach allen Seiten verspritzt werden. Die

durch den Dampf ausgespülte unreine Lauge fließt durch den Siebzylinder in den umgebenden Zylinder und kann da jederzeit abgelassen werden.

Zum Entnehmen der so gereinigten und zum Beschicken mit zu reinigenden Lumpen dient die Kappe des äußeren Zylinders, welche mit Hilfe des Laufkrahns entfernt und wieder angefügt wird.

So erhält man aus sehr ungleichem Rohstoff ein ziemlich gleichmäßig aussehendes, wenn auch nicht ganz weißes Material, welches

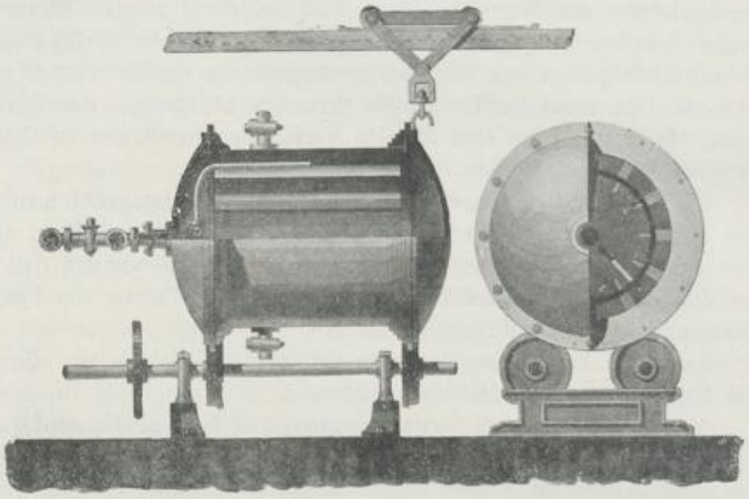


Fig. 120. Papierkocher.

nun in feine Einzelfasern aufzulösen ist, bevor man es weiter verarbeiten kann.

Die Zerfaserung einer Masse, die, wie der aus leinenen Hadern bestehende Rohstoff der Papierfabrikation, künstlich verwebt oder auch zufällig verwirrt wurde, ist eine nicht bloß hier zu lösende Aufgabe. Sie gehört auch zur Zubereitung der Schießbaumwolle. Denn da wird Baumwolle in Form von Abfällen der Spinnerei, also zufällig verwirrte Baumwolle, mit Nitriersäure behandelt und muß nachher zerfasert werden, damit man ordentlich waschen und weiter verarbeiten kann.

In allen derartigen Fällen dienen Apparate, die bekannt sind unter dem Namen der «Holländer».

Die Zerfaserung der Lumpen erfolgt in zwei Abschnitten. Demgemäß unterscheidet man Halbzeug und Ganzzeug für die Papierbereitung.

In beiden Abschnitten ist der benutzte Apparat derselbe, nur die Art des Arbeitens verschieden.

Die sogenannten «Holländer», die Zerfaserungsapparate, sind große, oval gestaltete Bottiche, die durch eine in der Mitte angebrachte, nicht bis zu den Wandungen gehende Scheidewand in zwei Teile zerlegt sind. Auf der einen Seite der Scheidewand befindet sich die Zerfaserungsvorrichtung, weshalb man diese Seite als die Arbeitsseite, die andere als die Laufseite bezeichnet. Die Vorrichtung besteht aus einer mit Messern besetzten, schnell um ihre Achse laufenden Walze und

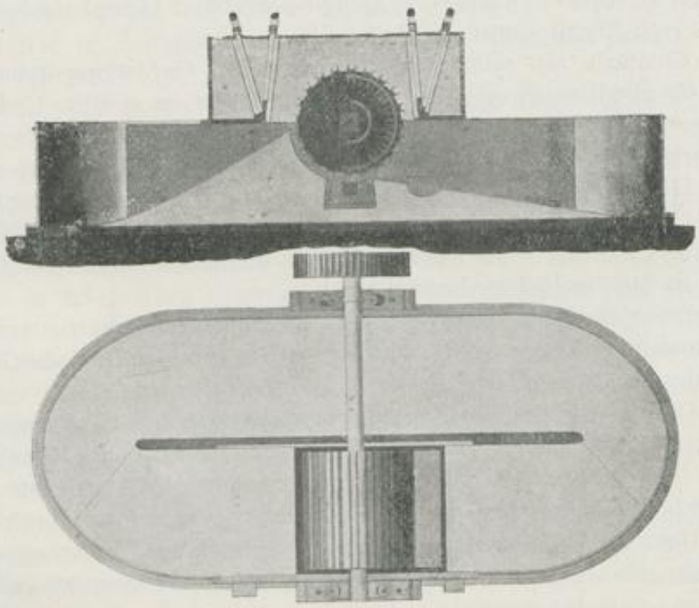


Fig. 121. Holländer.

einem darunter liegenden Grundwerk, das ebenfalls aus Schienen oder Messern besteht (Figur 121).

Nachdem die zu zerfasernde Masse mit Wasser in den Bottich gebracht ist, setzt man die Walze in Bewegung. Die Messer derselben ergreifen dann die Fasermasse und nehmen sie auf ihrem Wege mit, bis sie von dem Grundwerk angehalten und dadurch zerrissen wird. Die nicht völlig, aber teilweise zerrissenen Fasern gehen mit dem in Bewegung gesetzten Wasser rundum über die Laufseite hin und kommen wieder vor die Walze. Dies wiederholt sich, bis alles gleichmäßig und ziemlich klein geworden ist, d. h. bis «Halbzeug», halbfertige Masse, vorhanden ist.

Das Halbzeug wird dann durch Abschleudern von der Hauptmasse des Wassers befreit und gebleicht, d. h. durch starke Oxydationsmittel von denjenigen Farbstoffresten befreit, welche der Zersetzung beim Kochen mit kaustischer Lauge entgangen sind.

Dieses Bleichen kann mit gasförmigem Chlor geschehen, indem man das Halbzeug in Kammern zu dünnen Schichten aufhäuft und das Gas einleitet. Dies ist sogar der Hauptzweck, für welchen Chlor verflüssigt und als solches verwendet wird; doch ist man von diesen Versuchen oft wieder zum Chlorkalk zurückgekehrt, weil die Einwirkung schwer zu regeln ist und das Halbzeug bei zu starker Einwirkung brüchig wird (vgl. Eigenschaften der Zellulose).

Chlorkalk mit seiner leicht zu regelnden Oxydationswirkung ist das für alle Bleichzwecke, so besonders auch hier, in größtem Umfange verwendete Mittel: auf 100 Kilogramm Halbzeug kommen 1—2 Kilogramm Chlorkalk, dessen Wirkung durch etwas Säure beschleunigt werden kann.

Der Verbrauch ist im ganzen ein so großer, daß die Herstellung von Chlor in den beiden bekannten Formen — als flüssiges Chlor und als Chlorkalk — im wesentlichen von den Industrien, welche Zellulose zu bleichen haben, bedingt wird.

Bevor man nun weitergeht, muß das anhaftende Chlor sowie die entstandene Salzsäure völlig entfernt werden, weil sonst dadurch die Zellulose selbst angegriffen, «die Faser brüchig» wird.

Dies macht bei der Beschaffenheit des Materials — da man es mit einer schwammartig aufsaugenden Masse zu tun hat, einige Schwierigkeit. Man dämpft aus bei Temperaturen von 40—100° C. unter allmählicher Steigerung und verwendet außerdem gewöhnlich «Antichlor».

Unter Antichlor versteht man Salze, die leicht durch Chlor oxydiert werden, also dieses entfernen, ohne daß störende Einflüsse sich geltend machen; z. B. hat man:

$$\underset{\text{Chlor}}{Cl_2} + \underset{\text{Natriumsulfit}}{Na_2SO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{2\,HCl}$$

Natriumsulfit und Natriumhyposulfit sind daher in diesem Sinne viel verwendete Salze, nach deren Zusatz natürlich von neuem auszuwaschen ist. Durch alle diese Vorgänge ist dann die Fasermasse in ihrem Zusammenhange weiter gelockert, so daß man im «Holländer» neuen Erfolg erzielt, namentlich wenn man die Walze näher an das Grundwerk stellt, die Messer mehr aneinanderrückt und die Zahl der Umläufe vermehrt.

Mit solchen Veränderungen kommt also derselbe Apparat oder ein mit feineren Einrichtungen vesehener Holländer zur Anwendung, um das gebleichte Halbzeug zu verwandeln in Ganzzeug, d. h. eine Faser-

masse, in der man mit bloßem Auge kaum mehr die einzelnen Fasern unterscheidet, und die sofort verfilzt, ein zusammenhängendes Ganze bildet, wenn man das Wasser entzieht, während sie mit Wasser immer wieder breiartig wird. Sie ist nun weiter zu formen.

Ehe man dazu übergeht, sind häufig noch gewisse Fehler der Masse zu beseitigen. Auch erhält sie nicht selten Zusätze, je nach der Art des Papieres, welches hergestellt werden soll.

Als Fehler sind Knoten und runde Körperchen anzusehen, die bisher mit durchgegangen sind und in dem Papier Ungleichheiten ausmachen würden. Sie können abgesiebt werden; nur muß man dabei die Masse in Bewegung setzen, weil sie in Ruhe auf jedem Siebe einen Filz bildet.

Die sogenannten «Knotenfänger» sind also ihrem Wesen nach Siebvorrichtungen mit Bewegung der Masse; z. B. hat man einen siebartig durchbrochenen oder mit lauter schmalen Schlitzen versehenen Zylinder, in welchen die Papiermasse eingeführt und dann stark umgetrieben wird.

Infolgedessen schleudert man alle Fasern durch die Schlitze nach außen in das größere, umgebende Gefäß, während die Knoten in dem Zylinder zurückbleiben. Den Apparat sieht man auf der Figur 122.

Über die Zusätze gilt folgendes. Trotz der Behandlung mit kaustischer Lauge und mit Bleichmitteln ist die Masse selten ganz weiß. Man hebt daher den gelblichen Ton dadurch auf, daß man geringe Mengen blauer Farbstoffe zusetzt. Ultramarin, Smalte u. dgl. geben die «Komplementärfarbe».

Ferner wird vor der Formung zu Blättern «geleimt», sofern man nicht durchlässiges Filtrierpapier machen will. Die Masse, die nur aus Fasern besteht, liefert einen Filz, der Flüssigkeit durchläßt und ausfließen läßt, also zur Aufnahme von Schriftzügen nicht geeignet ist.

Um Schreibpapier herzustellen, setzt man gewöhnlich Harz und Leim zu, also Stoffe, welche die Fasern zu dichterer Masse verbinden. Insbesondere wird Harz, d. h. Fichtenharz oder Kolophonium für diesen Zweck durch Behandlung mit Alkalien zubereitet. Das Harz enthält Abietinsäure und ähnliche Säuren in Form von Anhydriden. Diese gehen bei Behandlung mit Soda in Natronsalze über und liefern die Harzpräparate, welche sich zum Dichtmachen des durchlässigen Papierfilzes eignen.

Außerdem kommt Stärkemehl häufig zur Verwendung, auch Dextrin und anorganische Salze, welche die Masse schwerer machen, infolgedessen auch dem fertigen Papier mehr Körper geben. Auf diese Zusätze ist bei der Formung zurückzukommen, da sie vielfach erst in

Verbindung mit dem Formungsvorgange gegeben werden; auch die Färbung gehört dazu.

Hier sind zunächst die anderen Arten von Papierzeug zu erwähnen, die man in großem Maßstabe herstellt, umsomehr als das Papierzeug aus Hadern nur für bestimmte Zwecke allein verwendet wird, für sehr viele Zwecke aber Vermischung mit den Papierzeugen aus Holz usw. eintritt.

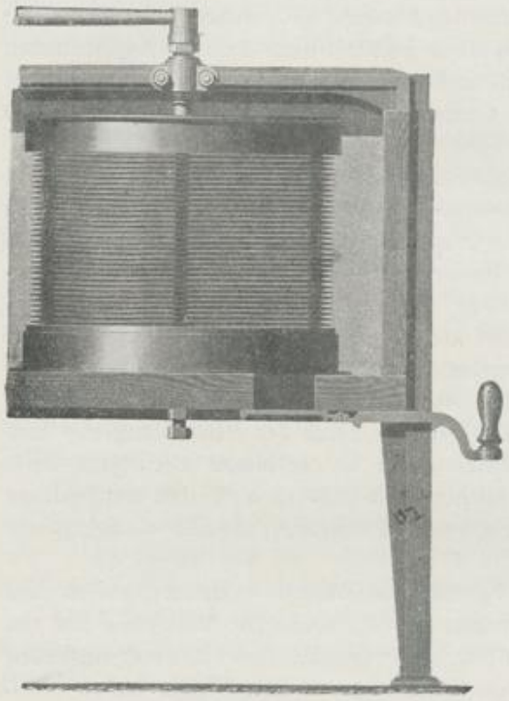


Fig. 122. Knotenfänger.

Das aus leinenen Lumpen hergestellte Papier ist, wenn alles nach Vorschrift ausgeführt wurde, von unübertroffener Haltbarkeit, daher für einzelne, noch zu bezeichnende Verwendungen unentbehrlich. Für den gesamten Verbrauch an Papier reicht aber dieser Rohstoff schon lange nicht mehr aus.

Da nun andere Rohstoffe durch die beschriebenen einfachen Verfahren nur dann brauchbar werden, wenn sie von Hause aus geeignet sind, wie z. B. die Bastrinde des Maulbeerbaums, so mußten bei uns neue Verfahren ausgearbeitet werden, welche gestatteten, jede Art von Zellulose in Papier zu verwandeln, namentlich diejenige des Holzes.

Dieses Material hat allerdings viele Schwierigkeiten dargeboten, die nur allmählich zu überwinden waren. Im ganzen ist aber beim Papier die Aufgabe gelöst, welche betreffs der textilen Zellulose noch vorliegt, nämlich jede Art des überhaupt für den einen oder anderen Zweck geeigneten Rohstoffs der allgemeinen Benutzung zugänglich zu machen.

Auch sehen wir denselben Wettstreit der mechanischen und der chemischen Mittel wie bei der Zubereitung von Zellulose für Textilzwecke. Auch bei den Versuchen, Papierstoff aus Holz als dem

verbreitetsten Material zu machen, hat man zuerst mit mechanischen Mitteln Erfolge erzielt, die allgemein brauchbar wurden, nämlich dadurch, daß man das Holz in passender Weise zerfaserte und nur Wasser als Reinigungsmittel anwendete.

Dies führt zu dem Holzschleifstoff, der sich in der Papierfabrikation dauernd eingebürgert hat. Einen Maßstab für die Absonderung anderer Stoffe von der Holzfaser gibt der Umstand, daß man $1^1/_2$—2 kg Holz gebraucht, um 1 kg Schleifstoff zu erhalten.

Junges, frisches Holz eignet sich besser für die Reinigung als altes. Immer sind zuerst Rinde und Astknoten zu entfernen. Am besten sind geeignet: Tanne, Fichte, Espe und Linde; aber auch Birke und Buche werden benutzt.

Der Schleifapparat ist im wesentlichen ein feinkörniger Sandstein von 1,5 m Durchmesser, der in rasche Drehung versetzt wird.

Gegen diesen preßt man durch Kasten usw. die zugeschnittenen Holzblöcke in der nachstehend gezeichneten Weise (Fig. 123).

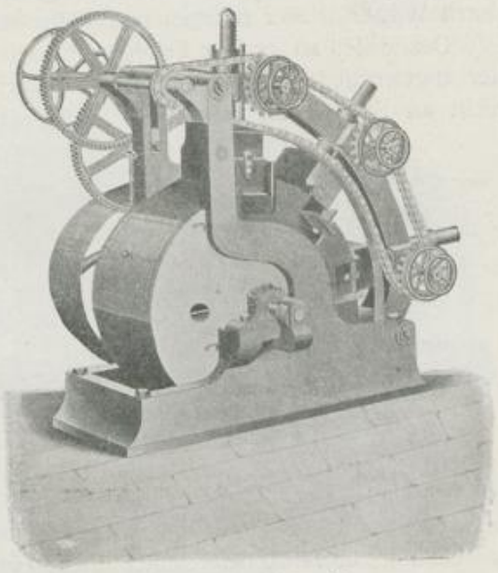


Fig. 123. Holzschleifmaschine.

Der dadurch abgeschliffene Holzstoff wird beständig von dem Schleifstein abgespült, indem Wasser durch ein Spritzrohr zutritt.

In dem weiter entwickelten Betriebe wird dieser Schleifapparat mit mehreren Vorrichtungen, welche den Schleifstoff verfeinern und sortieren, verbunden. Zunächst wird die Hauptmasse des Wassers entfernt. Der Brei fließt durch eine Leitung in einen Bottich, in welchem ein mit Greifern versehener Siebzylinder umläuft. Das Wasser fließt ohne Schwierigkeit durch das Sieb in das Innere des Zylinders und wird von dort abgeführt, während die auf dem Zylinder angesammelte Masse durch die Bewegung weitergeführt wird bis zu einer auf der anderen Seite angebrachten geneigten Bahn. Der noch sehr grobe

und ungleiche Holzschliff kommt dann auf ein aus zwei horizontal liegenden Steinen bestehendes Mahlwerk.

Die dort verfeinerte Masse wird transportiert und kommt in das Innere von Siebzylindern, welche die Masse von Wasser befreien und sortieren, insofern die Siebe verschieden fein sind. Sie haben 4—100—6000 Öffnungen auf den Quadratzentimeter.

Diese weiteren Einrichtungen sind durch die Figur 124 erläutert.

Alle so hergestellten Fasermassen aus geeignetem Holz zeigen nun die Eigenschaft, auf die es in erster Linie ankommt; sie bilden einen zusammenhängenden Filz, den sogenannten Papierstoff, den man durch Wasser wieder zerlegen und weiter verarbeiten kann.

Der erste, so erzielte Erfolg läßt sich also durch Verbesserung der angewendeten Mittel vollständiger machen. Demgemäß fehlt es nicht an Sortierapparaten, welche den Holzschleifstoff gleich-

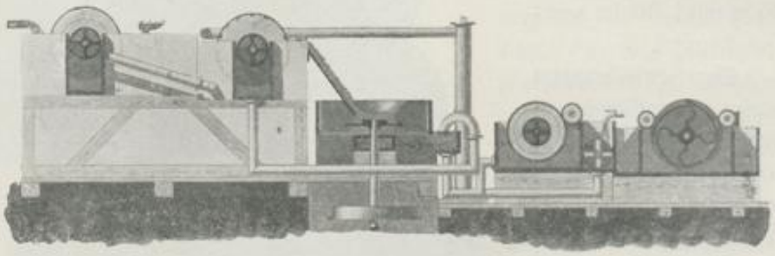


Fig. 124. Darstellung von Holzschleifstoff.

mäßiger und besser machen. Dabei wird von neuem mit Wasser gewaschen und die Trennung in feinere und gröbere Fasern durch Anwendung übereinandergestellter Siebe gründlich vollzogen, wie Figur 125 zeigt.

Auf Siebunterlagen oder durch Trockenvorrichtungen erhält man Blätter, die dem Papier um so ähnlicher werden, je feiner die ausgesonderten Fasern waren. Diese Blätter lassen sich ziemlich gleichmäßig machen; sie sind alle von papier- oder pappeartigem Aussehen, aber nicht etwa als solche zu gebrauchen.

Es ist ein Papierstoff, der im Gemenge mit besserem Ganzzeug auf Papier zu verarbeiten ist.

Durch den Prozeß des Waschens der Holzfaser mit Wasser ist zwar vieles entfernt worden, wie schon durch das Verhältnis 1 aus $1^1/_2$—2 Holz angegeben wurde, aber natürlich nicht alles, was die Zellulose begleitet. Man hat mehr oder weniger feine, ziemlich gut verfilzende Holzfaser erhalten, mit den im Wasser unlöslichen in-

krustierenden Stoffen. Die letzteren geben eine unverkennbare Färbung und werden, beim Versuch sie zu bleichen, oxydiert. Die dadurch eintretende dunklere Färbung ist ein Zeichen von Veränderungen, welche sich durch die ganze Masse erstrecken.

Diese Veränderungen lockern natürlich den Zusammenhang des Ganzen, der schon kein besonders fester ist, noch mehr. Da nun die Oxydation, also auch der Sauerstoff der Luft, Veränderungen hervorbringt, so ist die verholzte Faser, wie sie in dieser Form vorliegt, für gutes Papier nicht genügend. Man muß voraussehen, daß daraus hergestelltes Papier mehr und mehr beim Gebrauche zerfällt.

Nichtsdestoweniger findet solche verholzte Faser als Zusatz zu

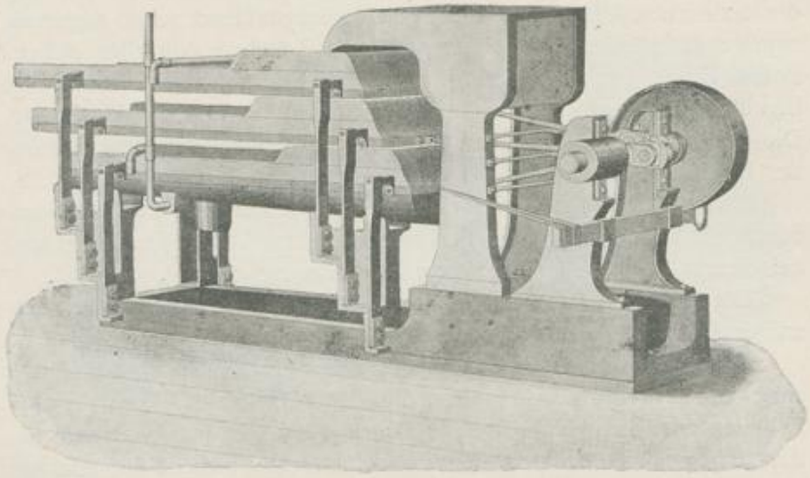


Fig. 125. Sortierapparat für Holzschleifstoff.

dem aus Leinenhadern gefertigten Papierstoff Verwendung, und zwar so, daß man 20, auch 50 und mehr Prozent zusetzt, wobei freilich die von Schreibpapier verlangte Beschaffenheit nicht mehr zu erzielen ist.

Für feines, weißes Schreibpapier bleibt also zunächst das aus Lumpen hergestellte Ganzzeug das beste, wenn auch nicht das einzige Material.

Außer dem zuerst erwähnten Filtrierpapier und dem Schreibpapier gibt es aber im Verkehr noch viele Sorten, unter denen in erster Linie Druckpapier zu nennen ist. Viele durch Druck verbreitete Nachrichten haben nur vorübergehenden Wert, so daß die Haltbarkeit des Papiers nicht verlangt wird. Dies trifft für die meisten Zeitungen zu, so daß

kein Bedenken vorliegt, den Holzschliff in der bezeichneten Weise für Zeitungspapier zu verwenden; schon dadurch hat er großen Absatz.

Dem Ursprunge nach ähnlich, in der Beschaffenheit so viel besser, daß die Benutzung für Schreibpapier und für besseres Druckpapier möglich wird, ist die Holzzellulose, d. h. ein Präparat, welches aus geeignetem Holz gewonnen wird, indem man auch die «inkrustierenden», in Wasser unlöslichen Stoffe entfernt. Dazu bedarf man erstens chemischer Einwirkung, welche im wesentlichen durch kaustische Alkalien, durch schweflige Säure und durch Schwefelalkali vollzogen wird. Außerdem muß höherer Druck in geschlossenen, besonders hergerichteten Apparaten in Anwendung gebracht werden.

Nur durch letztere Neuerung ist es möglich geworden, die Wirkung der kaustischen Alkalien, die unter gewöhnlichem Druck schon allgemein angewendet war, so zu steigern, daß die Zellulose von allen Nebenstoffen befreit wird, ohne selbst zu leiden, und auf diesem Hilfsmittel beruht das Wesentliche aller neuen Methoden der Papierstoffbereitung. Die Spannung des Wasserdampfes hilft ebenso bei der Auflockerung der Holzfaser wie bei der Absonderung der Nebenstoffe.

Unter den letzteren gibt es in Wasser unlösliche, den Zellulosefasern fest anhaftende Stoffe, die man als inkrustierende bezeichnet und bei diesem Prozesse als besondere Absonderung erkennt.

Die Erhöhung des Drucks ist von allgemeinem Werte bei derartigen Prozessen und findet mancherlei Anwendung.

Das chemische Agens kann das schon mehrfach für Reinigung angewendete Natron sein; aber die dafür benutzten Apparate sind Zylinder aus Eisenblech, welche Druck aushalten und während der Arbeit geschlossen werden. Das zerkleinerte und passend hergerichtete Holz kommt zunächst in einen Zylinder aus durchlochtem Blech und mit diesem in den äußeren, mit Natronlauge zu beschickenden, stark gearbeiteten Zylinder (vgl. die Figur 126).

Die Lauge enthält nur wenige Prozente kaustischen Natrons; aber der allmählich gesteigerte Druck bringt eine vollständige Zerfaserung des Holzes zustande, und dann tritt Einwirkung auf die inkrustierende Substanz ein. Terpentinöl entweicht, und der Geruch nach Vanillin wird bemerklich; kurz, die verholzte Faser wird von den Nebenstoffen befreit, so daß die Zellulose freigelegt wird. Infolgedessen hat jede so behandelte Faser wesentlich andere Eigenschaften wie die durch Schleifen und Waschen mit Wasser erhaltene. Auf die Ermittelung der in solchen Verfahren anwendbaren Reagentien hat sich daher die Aufmerksamkeit alsbald gerichtet.

Bis jetzt steht die Sache wie folgt: außer kaustischem Natron,

welches schon bei den Lumpen und Hadern Verwendung fand, dienen jetzt dem Zwecke der Papierstoffbereitung Sulfite und andere Schwefelverbindungen. Also arbeitet man auf Natronzellulose, Sulfitzellulose usw. hin.

Die Natronzellulose, anfangs bräunlich gelb, wird durch Behandlung mit Chlorkalk wesentlich heller, ohne dadurch brüchig zu werden.

Die schweflige Säure findet in Form von Sulfit Verwendung; z. B. werden 50 Kilogramm Holz nach vorheriger Zerkleinerung und halbstündiger Behandlung mit Dampf mit einem Gemisch von

10 Kilogramm Calciumsulfit $Ca(SO_3H)_2$,
10 Liter Salzsäure und
200 « Wasser

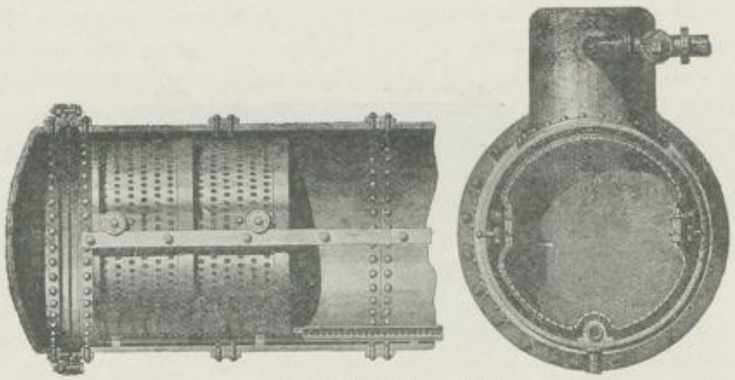


Fig. 126. Kaustische Holzverarbeitung.

behandelt, indem man etwa acht Stunden auf 110° in geschlossenen Apparaten erhitzt. Nachher wird zwischen Walzen zerkleinert, gewaschen und in Form dünner Platten getrocknet.

Das Calciumbisulfit wird dadurch hergestellt, daß man Schwefeldioxyd von Wasser aufnehmen läßt und mit dieser Lösung Türme, die Calciumkarbonat enthalten, langsam und lange berieselt. Es gibt nach Zusatz von Salzsäure beim Erhitzen unter Druck schweflige Säure ab, so daß diese Art des Arbeitens auf das Eisen des Kessels starken Angriff ausübt.

Stehende Kessel kann man im Innern ausmauern oder zementieren. Für liegende Kessel und für solche, die mit Rührapparat versehen sind, hat man gefunden, daß der durch Oxydation des Sulfits noch vor vollständiger Zerlegung entstehende Gips einen vortrefflichen, schützenden Überzug bildet. Jetzt also wird Gips von Anfang an aus der Lösung

abgeschieden, so daß er sich als gleichmäßige Schicht an die innere Wandung anlegt. Vielfach werden die Wände durch Auskleiden mit Bleiblech geschützt. Es ist dann in beiden Fällen nur darauf zu achten, daß die Schicht anschließend und ganz bleibt, so daß nicht an einzelnen Stellen der Angriff auf das Eisen erfolgt.

Dieser Angriff führt zur Bildung von Eisensalzen, welche auch das Produkt unschön färben und schädigen. Dieses soll ja möglichst farblos und leicht sein. Es ist sogar im reinen Zustande spezifisch leichter als Papierstoff aus Lumpen.

Den Kessel mit Gipskruste zeigt die Figur 127.

Die sogenannte Sulfitzellulose wird in Platten von großer Feinheit erhalten, die fast wie Papierblätter aussehen, bei durchfallendem Lichte freilich große Ungleichheiten zeigen. Sie sind eben noch kein fertiges

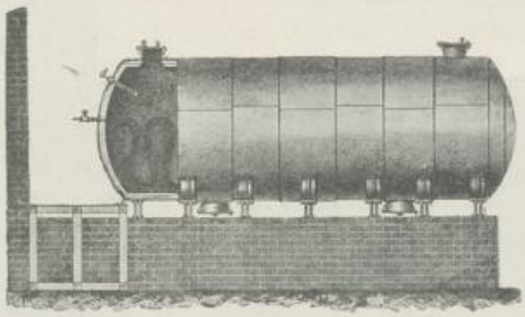


Fig. 127. Kessel für Sulfitzellulose.

Papier, sondern mit anderen Papierstoffen, mit besseren und mit geringeren, auf Papier zu verarbeiten.

Neue Materialien für Papierfabrikation sind es, die auf diese Weise erhalten werden, und was zunächst bei dem Holze durchgeführt wurde, hat sich nachher auf viele andere natürliche Vorkommen der Zellulose übertragen.

Durch Anwendung chemich einwirkender Stoffe unter passend gewähltem Druck werden Stroh, binsenartige Gräser usw. mit besserem Resultate verarbeitet, als es bei den anfangs erwähnten Versuchen unter gewöhnlichem Druck möglich war.

Ein Beispiel dafür ist die unter dem Namen »Esparto« namentlich in England verarbeitete Stipa tenacissima. Diese Grasart ist zuerst von Spanien gekommen und wächst massenhaft an der Nordküste Afrikas, bei Algier und Tunis, dort »Halfa« genannt. Man kann sie mit Natron unter Anwendung geringen Druckes, mit $1^1/_2$—3 Atmosphären, auf-

schließen und nachher in Holländern verarbeiten, wenn vorher gehörig gewaschen worden ist. Auch dieser Stoff ist durch Chlorkalk zu bleichen.

Nun ist es aber schon nicht mehr nötig, besondere Gräser für diesen Zweck vom Auslande einzuführen. Wir verarbeiten große Mengen von Stroh auf Papiermasse nach diesen neuen Methoden.

Natürlich stellen solche neuen Arbeiten wieder allerlei neue Nebenaufgaben. Der Sulfitzellulosebetrieb liefert große Mengen von Laugen, welche Säuren und organische Stoffe aus dem Holze enthalten.

Diese letzteren sind gärungsfähig, so daß man angefangen hat, Spiritusgewinnung mit der Herstellung von Papierstoff zu verbinden.[1])

Meistens aber muß man die Laugen unschädlich machen und ablassen. Pilzbildungen in den öffentlichen Wasserläufen werden leicht dadurch veranlaßt. Einige dieser Pilze, z. B. Sphärotilus natans, sollen starke Laugen nicht vertragen, so daß wohl versucht wurde, die letzteren stoßweise abzulassen. Im allgemeinen ist jedoch starke Verdünnung und geeignete Neutralisation das Richtige.[2])

Die Laugen der Natronzellulose sind so alkalisch, daß man sie »regenerieren« kann. Sie werden eingedampft und kalziniert, so daß die in Suspension befindlichen organischen Stoffe verbrennen. Dann hat man das Alkali in Form von Karbonat und Salzen organischer Säuren. Daraus wird durch Kochen mit Kalk, welcher die Säuren bindet, wieder brauchbare Lauge gemacht.

In dem wiederholt regenerierten Natron häuft sich Schwefelnatrium an, wenn man Stroh verarbeitet, weil dessen Eiweiß zersetzt wird, und es hat sich gezeigt, daß dieses Schwefelnatrium ebenfalls wirksam ist. Deshalb setzt man neuerdings etwas Sulfat dem kaustischen Natron zu, damit durch Reduktion eine bestimmte Menge, etwa 12 %, Sulfid entsteht.

Die Arbeitsweise ist folgende: Weizen- oder Roggenstroh ist für Papier geeignet, während anderes Stroh zuviel Kieselsäure, welche Silikate bildet und dadurch störend wirkt, enthält. Das zerschnittene Stroh wird mit der Lauge unter starkem Druck in kugelförmigen Kesseln behandelt, welche während der Arbeit rotieren und mit überhitztem Dampf beschickt werden. Nachher ist anhaltend in Holländern zu waschen und schließlich mit Chlor zu bleichen.

Die abgehenden Dämpfe, sowohl die beim Öffnen der Kessel als die beim Kalzinieren der immer wieder zu benutzenden Lauge entstehenden, enthalten nun übelriechende Schwefelverbindungen und sind nicht leicht davon zu befreien.

---

[1]) Vgl. Chemische Industrie 1910 S. 715.

[2]) H. Wichelhaus, Papier-Zeitung 1895 Nr. 38 S. 1180.

Solche Schwierigkeit tritt in der chemischen Industrie nicht selten ein und muß in irgendeiner Weise überwunden werden. Denn obwohl die Mengen der schwefelhaltigen Produkte in dem Gas- und Dampfstrom äußerst klein sind, wird doch, wenn man sie ohne Rücksicht auf die Nachbarschaft entweichen läßt, auf die Dauer eine solche Belästigung hervorgerufen, daß der Betrieb unmöglich wird.

Zunächst führt man die in Betracht kommenden Dämpfe deshalb in eine kontrollierbare Leitung und kühlt sie ab, so daß der Wasserdampf verdichtet wird. Man kann aber das so kondensierte Wasser auch nicht in die öffentlichen Wasserläufe entlassen, weil es stark riechende Ketonsulfoverbindungen oder Merkaptane enthält.

Man spritzt daher dieses Kondensationswasser erst gegen Zwischenwände, bevor es abläuft. Dadurch werden die flüchtigen Verbindungen zum Entweichen gebracht und mit den von der Kalzination kommenden Dämpfen in Feuerungen geführt, wo sie verbrennen. Allerdings genügt dazu nicht eine einzige Feuerung, weil die Dämpfe zu feucht sind; man verteilt sie auf sämtliche Feuerungen der Fabrik.

Im ganzen kann man sagen, daß die gangbaren Wege gefunden sind und daß die im Inlande reichlich vorhandenen Rohstoffe dieser Benutzung zugeführt wurden.

Unter den verschiedenen Arten von Zellulose, die demnach für Papier Verwendung finden, behalten einzelne ihren Vorzug. Es sind erstens, wie schon erwähnt, die Bastfasern von Broussonetia und anderen in China und Japan gezogenen Pflanzen; zweitens für unsere Zwecke textile Zellulose, d. h. Flachs, Hanf und Baumwolle, die in Form gebrauchter Gewebe zur Verfügung stehen, insbesondere leinene Lumpen und ungebleichte, rohe Baumwolle.

Daraus also machen wir die besten Papiere, d. h. diejenigen, die am wenigsten Nebenbestandteile enthalten, z. B. das Filtrierpapier. Es hat sich auch gezeigt, daß die Schreibpapiere, welche, wie erwähnt, Zusatz von Leim oder Harz erfordern, am haltbarsten sind, wenn sie wenig Aschenbestandteile enthalten. Für wichtige Dokumente, für Standesamtspapiere u. dgl. hält man also mit Recht darauf, daß sie aus leinenen Lumpen gemacht sind und wenig Nebenstoffe enthalten.

Abgesehen davon kommen für unseren, sehr großen Bedarf alle die genannten Rohstoffe in Betracht. Es gibt also mehrere Arten von Papierstoff, welche erhebliche Mengen von Aschen- oder anderen Nebenbestandteilen enthalten, nämlich Holzschleifstoff und die mit Hilfe chemischer Agenzien aus Holz, Stroh usw. hergestellten Zellulosen.

Auch diese werden schon für Schreibpapiere verwendet, so daß diese zwölf und mehr Prozent Asche enthalten. Noch mehr finden sie

für Druckpapiere, Packpapiere usw. Verwendung, so daß viel Unterschiede zu machen und durch Proben noch anzugebender Art zu ermitteln sind.

Die Formgebung bleibt nun zu erörtern. Das Formen geschieht:

1. Mit der Hand, indem man den Papierstoff auf die Form schöpft. Dazu wird der Stoff in einer großen Bütte in Bewegung gehalten. Man taucht die Handformen ein und schöpft auf denselben die durch den »Rahmen« begrenzte Menge. Dieser Rahmen ist eine auf der Form aufliegende und nur ihren Rand bedeckende, abnehmbare Leiste. Je dicker sie ist, um so stärker ist die Schicht des Papierstoffs, welche beim Schöpfen auf der Form bleibt, um so dicker wird also das trockene Blatt.

Im übrigen ist diese Form ein Gewebe oder ein Geflecht aus Messingdraht; die Maschen sind eng genug, um die Fasern zu halten und den Verfilzungsprozeß einzuleiten, während das Wasser langsam abfließt. Die Formen geben natürlich dem Papier das Gepräge ihrer eigenen Beschaffenheit.

Ist die Form ein aus parallel liegenden Drähten bestehendes Geflecht, so erscheint das Papier »gerippt«, weil sich auf dem Drahte stets weniger Masse ablagert als in den Zwischenräumen.

Ist die Form ein feines Gewebe, so verschwinden diese Streifen und erhält das Papier eine feingekörnte, ebene Oberfläche; es ist »Velinpapier«.

Näht man ferner auf die Form irgendwelche Schriftzeichen oder Bilder mit Draht auf, so setzt sich beim Schöpfen viel weniger Papierstoff auf diesen hochstehenden Zeichen ab, als daneben. Sie werden also durchscheinend. So entstehen in einfachster Weise die allgemein üblichen »Wasserzeichen« im Papier, durchsichtig wie die Rippenlinien.

Das auf der Form entstandene Blatt wird dann zwischen Filzplatten abgepreßt und so von der Hauptmenge des Wassers befreit. Darauf folgt Trocknen, indem man die Bogen in gehörig ventilierten Räumen aufhängt. Da hierbei die Oberfläche uneben wird, so muß schließlich zwischen Walzen geglättet und dabei von neuem gepreßt werden.

2. Maschinenpapier. Da diese Arbeit umständlich ist und Zeit erfordert, da ferner die Größe des Blattes abhängig ist von der »Form« und die letztere um so unhandlicher wird, je größer sie ist, so spielt daneben die Papiermaschine eine große Rolle.

Sie liefert endlose Streifen von beliebiger Breite, die man nach Bedürfnis abschneidet. Dies wird dadurch erreicht, daß man

1. dem Messingdrahtnetz, welches als Form den Papierstoff, in

Wasser aufgeschwemmt, kontinuierlich zugeführt bekommt, eine fortlaufende Bewegung gibt. Zu diesem Zwecke wird das Drahtnetz selbst als ein endloses Band hergerichtet und über Rollen geführt, so daß es in sich zurückläuft.

2. Der lose Papierfilz rückt mit dem Drahtnetz vor und wird durch die Luftpumpe entwässert sowie durch Pressung mit Wasserzeichen versehen. Gewöhnlich sind diese allgemein üblichen Zeichen auf besonderen Rollen in erhabener Arbeit angebracht und werden in den noch weichen Papierfilz in gewissen Abständen eingedrückt, weil aufgenähte die Bewegung hindern.

Aber auch die weiteren Arbeiten, die zur Fertigstellung gehören, werden durch diese ziemlich verwickelt aussehenden Maschinen fortlaufend verrichtet.

Der lose und sehr feuchte Papierfilz wird also durch eine mit Filz bespannte Walze abgetrocknet. Er hat dann soviel Festigkeit, daß er allein weitergeführt werden kann, und zwar führt man durch eine je nach der Beschaffenheit verschiedene Anzahl von Naßpressen, Trockenzylindern, Trockenpressen, Kalandern, womit die Appretur gegeben und das fertige Band aufgerollt werden kann.

Den ganzen Apparat gibt die umstehende Figur 128 wieder. Sie ist aber nur ein Beispiel der im allgemeinen sehr mannigfaltigen Papiermaschinen.

Wenn nun hierdurch die Herstellung einfachen Papiers in größtem Umfange ermöglicht wird, so bleibt die Handarbeit mit Formen unentbehrlich für feinere Zwecke aller Art.

Zunächst kann man mit Handformen beliebig dicke Massen, welche den Gang einer Maschine erschweren würden, schöpfen und steifes Kartonpapier machen. Daneben besteht aber der sogenannte »Karton« als steifes Papier für Schachteln usw.

Karton nennt man ein aus mehreren dünnen Papierblättern zusammengeklebtes Blatt. Der Unterschied gibt sich zu erkennen, wenn man verbrennt. Ein einzelnes Blatt gibt eine einzelne Kohlenschicht. Beim Verbrennen von Karton platzen die Schichten auseinander, weil die Leimmasse sie auseinandertreibt. Es entstehen 2, 3 und mehr Kohlenschichten. Karton ist also aus jedem Papier zu machen.

Unentbehrlich sind die Handformen für die große Zahl der Papiere, deren Nachahmung erschwert werden soll. Bei diesen ist die Sorgfalt der Herstellung so ausgebildet, daß der Massenbetrieb von Maschinen nicht dafür paßt. Die Nachahmung besonders hergestellter Papiere ist zu erschweren sowohl für private Benutzung als auch im öffentlichen Interesse. Denn erstens handelt es sich um Papier für

Wechsel, Aktien, Kreditbriefe usw. und zweitens um Banknoten, Kassenscheine und andere von Staats wegen ausgegebene Scheine.

Betrachtet man ein Papier der ersten Art genau, so erkennt man schon, daß dies nur in besonderer Weise gemacht sein kann, mit der Absicht, die Nachbildung zu erschweren.

Man erkennt verschlungene Wasserzeichen; man sieht, daß jedes Blatt eine bestimmte Größe, sowie Abteilung in weiße Partien und farbige Streifen erhalten hat — lauter Dinge, welche die Maschine nicht herstellt. Noch auffallender ist dies bei Papieren, die von Staats wegen ausgegeben werden und an Stelle von edlem Metall in öffentlichem Verkehr sind.

Da erkennt man den Schutz gegen Nachahmung nicht weniger in der Art der Herstellung des Papiers als in den darauf angebrachten Druck- und Schriftzeichen.

Die Herstellung erfordert besonders hergerichtete Handformen, die in systematischer Weise benutzt werden. Dafür ist folgendes maßgebend.

Indem die Papiermasse für solche Zwecke auf Handformen von bestimmter Größe geschöpft wird, gibt man ihr erstens Verzierungen und Zeichen, die schon als solche, z. B. als verschlungene oder andere »Wasserzeichen«, ihre Eigentümlichkeiten haben. Dann benutzt man die Form in zwei oder mehr Abschnitten teilweise, indem man sie zum Teil bedeckt und verschiedenartige Papiermassen aufbringt. Man verfährt z. B. wie folgt:

1. ein breiter Rand der Form wird bedeckt, so daß er beim Schöpfen von bunten Massen frei bleibt;

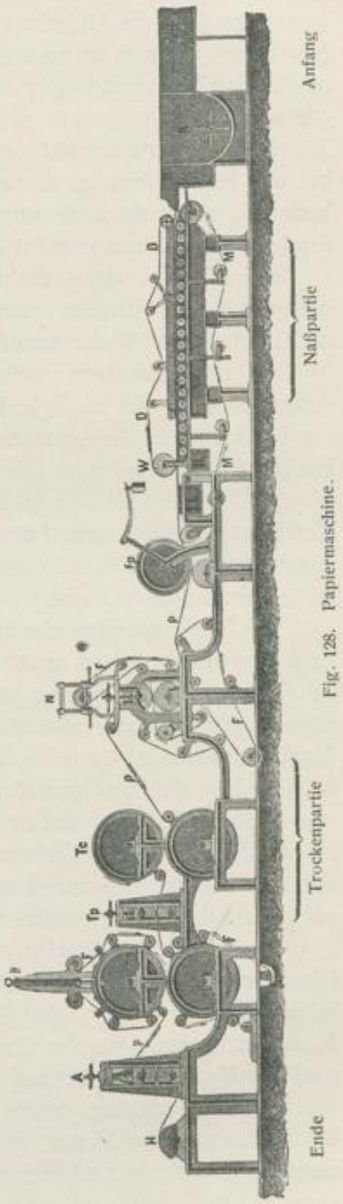


Fig. 128. Papiermaschine.

2. der Rand wird frei gelassen, der Mittelraum bedeckt und weiße Masse in gleicher Schicht auf den Rand gebracht;
3. das Ganze wird egalisiert, indem man eine dünne Schicht, welche die Unterlage durchscheinen läßt, hinzufügt.

Dann ist nach zweckmäßiger Fertigstellung das Blatt ganz gleich in der Stärke, besteht aber aus verschiedenen Massen, die deutlich zu erkennen sind.

Mit dem größten Raffinement werden diese Kunstgriffe ausgeführt bei den Papierscheinen, die an Stelle von edlem Metall in den Verkehr kommen. Sie sind nicht nur durch Unterschrift und Stempel geschützt, sondern auch durch die Art der Herstellung des Papiers.

Natürlich ist dann die Herstellung geheim zu halten. Deshalb haben wir eine »Reichsdruckerei«, welche alle diese Dinge in schwer nachzuahmender Weise ausführt.

Da nun außerdem viele Papiere aus Liebhaberei kunstreich gefertigt werden, gibt es viele Feinheiten bei der Herstellung von Papier für bestimmte und besondere Verwendungen. Kurz, die Handformen bleiben im Gebrauch.

Andererseits ist das Papier in vielen Fällen nur der Träger von Verzierungen oder von Farben. Dabei kommt es natürlich auf die Beschaffenheit des Papiers weniger an; es dient Maschinenpapier, und zwar solches aus mancherlei Stoff in mancherlei Art.

A. Die Verzierung der Oberfläche verdeckt z. B. das Papier völlig: man hat Glanzpapier und Eispapier. Weiße Mineralsalze werden mit Dextrin oder Glyzerin verdickt und auf dem Papier als amorphe Schicht geglättet oder zum Kristallisieren gebracht (z. B. Zinnsalz oder Magnesiumsulfat).

B. Bei den farbigen Papieren kann man dreierlei unterscheiden:

1. Naturfarbiges, dadurch entstanden, daß man Hadern von bräunlicher oder gelblicher Farbe aussucht und diesen ihre Farbe läßt, also das Kochen nur bis zur Entfernung anderer Verunreinigungen treibt und das Bleichen unterläßt. So entsteht z. B. braunes Packpapier.

2. Es werden mit dem Ganzzeug, bevor es geformt wird, zwei Lösungen vermischt, die einen farbigen Niederschlag geben, z. B. mit 50 kg (trocken gerechneten) Ganzzeugs 2,5 kg Bleiacetat und 0,45 kg Kaliumbichromat, welche Chromgelb geben, oder 2,5 kg Eisenvitriol und 1,5 kg Ferrocyankalium, wodurch Berliner Blau entsteht.

Der Niederschlag verbindet sich mit der Fasermasse; die Farbe ist unlöslich. Das Papier erhält dann eine Färbung, die so widerstandsfähig ist wie Berlinerblau oder Chromgelb, aber natürlich auch einen Aschengehalt, wie sich aus den Zahlen ergibt, von mindestens

8 %, der nicht immer zulässig ist, weil er im Laufe der Zeit Veränderungen erfährt oder herbeiführt.

3. Es werden organische Farbstoffe, welche Verwandtschaft zur Zellulose haben, in Lösung dem Papierbrei zugesetzt. Als solche kann man nehmen: Anilinviolett, Kongorot und viele andere aus der Gruppe der Baumwollfarbstoffe. Der Aschengehalt des Papiers wird kaum erhöht. Freilich ist diese letztere Färbung leichter veränderlich, weil die organischen Farbstoffe meist gegen Säuren und Alkohol nicht unempfindlich sind. Auch das Licht wirkt häufig darauf ein.

Es kommt also auf den Verwendungszweck, den das Papier hat, an. Danach ist die Färbemethode zu wählen: in der einen oder anderen Weise kann man jede Färbung herstellen.

An diese Verzierungen des Papiers schließt sich eine Veränderung, welche die Hauptsubstanz, die Zellulose selbst, betrifft. Diese ist an dem reinsten Papier klarzustellen.

Das reinste Papier ist das Filtrierpapier. Es hat nur minimalen Aschengehalt, wenn darauf gehalten wurde, daß das im Betriebe benutzte Wasser nicht viel Salze enthält, was immerhin seine Bedeutung hat.

Diesen für Wasser sehr durchlässigen Filz kann man in auffallender Weise verändern. Um ihn fester und für Wasser undurchlässig zu machen, kann man den Stoff, die Zellulose selbst, dichter machen. Dies geschieht durch Einwirkung von Schwefelsäure, auch von Chlorzink, und ist der Beginn einer Veränderung, die zur Auflösung führt.

Man kann dies mit allen aus Zellulose bestehenden Gebilden vornehmen, also mit leinenen und baumwollenen Geweben ebensogut wie mit Papier. Aber die meiste Bedeutung hat die Sache beim Papier, und zwar macht man »Pergamentpapier« erstens für Osmose, zweitens für Elektrolyse und mancherlei andere Verwendungen, von denen jede einen gewissen Grad der Pergamentierung erfordert.

Das allgemeine Verfahren ist folgendes. Starke Schwefelsäure, 1 kg von 66° Bé mit 125 g Wasser versetzt, wird kurze Zeit, d. h. 5—20 Sekunden, zur Einwirkung auf das Papier gebracht.

Dann ist mit Wasser und mit verdünntem Ammoniak zu waschen. Nachher werden die Blätter aufgespannt, damit beim Trocknen keine Rauheiten entstehen.

Der Vorgang besteht darin, daß ein Teil der Zellulose durch die Schwefelsäure löslich gemacht wird. Diese lösliche Substanz schlägt sich beim Waschen als schleimige Schicht auf dem Papierfilz nieder und macht ihn dicht. Natürlich ist der Erfolg um so stärker, je länger die Einwirkung dauert.

Das in dieser Weise dicht gemachte Papier nimmt Schriftzüge und bunten Druck ohne Ausfließen an; es unterscheidet sich dadurch von Filtrierpapier in vorteilhafter Weise. Andererseits gehen wesentliche Eigenschaften des Papiers, der natürliche Glanz und die Biegsamkeit, verloren, so daß man in der Regel auf andere Weise dichtes Papier herstellt, nämlich durch »Leimung«, wie bereits erwähnt, namentlich durch harzsaure Salze.

Im ganzen ist demnach unter dem Namen Papier mancherlei zusammengefaßt und dienen zu seiner Herstellung die verschiedensten Arten von Zellulose.

Nachdem alle diese bei uns in den Betrieb eingeführt worden sind, steht die Sache umgekehrt wie bei der textilen Zellulose. Für Papierstoff und Papier brauchen wir uns nicht mehr an das Ausland zu wenden. Wir befriedigen nicht nur den inländischen Bedarf, sondern haben großen Export. Allein nach Amerika wurden im Jahre 1906 Papier und Papierwaren im Werte von 4 Millionen Dollar ausgeführt.

78 Zellulosefabriken beschäftigen sich in Deutschland mit der Herstellung von Papierstoff. Dabei überwiegt die Arbeit mit schwefliger Säure, so daß neben 55 Sulfitzellulosefabriken nur 23 Natronzellulosefabriken bestehen. Die letzteren verarbeiten weniger Holz als Stroh, Esparto usw.

Bei der Verwendung des Papiers muß man nun unterscheiden können. Namentlich weil die Haltbarkeit, die für Dokumente aller Art zu verlangen ist, nicht jedem Papier zukommt, ist die Sache Gegenstand des öffentlichen Interesses geworden und unterscheidet man

I. Papiere aus Hadern; das sind Lumpen von Leinen, Hanf und Baumwolle;
II. Papiere aus Hadern mit höchstens 25 % Zellstoff; Zellstoff ist Zellulose aus Holz, Stroh, Esparto, Jute usw., jedoch unter Ausschluß von verholzten Fasern, d. h. von Holzschleifstoff;
III. Papiere mit beliebigen Mengen von Zellstoff hergestellt, jedoch unter Ausschluß von verholzten Fasern;
IV. Papiere von beliebiger Stoffzusammensetzung.

Der Aschengehalt der Papiere aller dieser Stoffklassen ist verschieden.

Unter Bezugnahme auf diese Einteilung ist in Preußen durch Gesetz vom 28. Januar 1904[1]) bestimmt worden, daß bei den Staatsbehörden zu verwenden sind:

[1]) Vgl. Mitteilungen der technischen Versuchsanstalten 1905, 5. und 6. Heft, S. 211.

1. nur Papiere der Klasse I für Urkunden, also für Standesamtspapiere, Kabinett-Verfügungen usw.;
2. Papiere der Klasse II für alle länger als zehn Jahre aufzubewahrenden Schriftstücke; das sind fast alle Akten der Behörden;
3. Papiere der Klasse III für Schriftstücke von geringerer Bedeutung und kürzerer Aufbewahrungsfrist.

Für alle diese Verwendungen sind also Papiere, die Holzschliff enthalten, ausgeschlossen. Da der Holzschliff nun, wie erwähnt, im allgemeinen eine große Rolle spielt, so fragt es sich, wo er seine Verwendung findet. Dies geschieht bei den Druckpapieren und es ist ja ohne weiteres zuzugeben, daß auf Zeitungspapier vieles gedruckt wird, dessen Erhaltung gar nicht besonders wünschenwert ist. Andererseits gibt es aber Bücher und Druckschriften, an deren Papier dieselben Anforderungen zu stellen sind wie an Schreibpapier. Es handelt sich also um Unterscheidung, d. h. um einfache Mittel, den in vielen Fällen zu vermeidenden Holzschleifstoff zu erkennen, und zwar auch in Gemischen mit anderen Papierstoffen; denn letzteres ist das Gewöhnliche.

Das Einfache in solchen Fällen bedeutet, wie schon bei der Unterscheidung von Kunst- und Naturbutter erörtert wurde, daß jedermann, ohne grade chemische Kenntnisse zu haben, die Mittel der Unterscheidung anwenden kann. Es geschieht durch Anilinsulfat $(C_6H_7N)_2H_2SO_4$ und Phloroglucin $C_6H_6O_3$ bei Gegenwart von Salzsäure. Das erstere färbt den Holzschleifstoff auffallend gelb, das andere dunkelviolett.

Auch Methylketol — $C_6H_4 \begin{matrix} CH \\ NH \end{matrix} C - CH_3$ — ist ein Reagens auf Holzschliff.

Die reine Zellulose zeigt keine derartige Reaktion. Jede derselben ist auf Ketone oder andere, im Holze vorhandene Nebenstoffe zurückzuführen.

Diese sind durch die geschilderte Behandlung mit Natronlauge oder schwefliger Säure so vollständig entfernt, daß auch Natron- und Sulfitzellulose ungefärbt bleiben.

Dadurch kann man also zunächst unterscheiden, ob ein vorliegendes Papier in die drei ersten Klassen oder in die vierte gehört.

Die Prüfung ergibt, daß fast alle Zeitungspapiere Holzschliff enthalten. Auch bei Schreibpapieren ist dies zuweilen der Fall, und es ist dann immer zu sagen, daß diese Papiere nicht sehr haltbar sind. Denn die so erkannten Nebenstoffe unterliegen, wie wir sahen, der Oxydation durch Chlor sofort und der Einwirkung der Luft allmählich, so daß der Zusammenhalt des ganzen Filzes dadurch gelockert wird.

Die weitere Unterscheidung der drei ersten Klassen wird dann

durch die mikroskopische Untersuchung und durch Festigkeitsbestimmungen mit besonderen Apparaten gemacht.

Ein gutes, für feineren Druck und für haltbare Bücher sowie für Schriftstücke brauchbares Papier muß völlig frei von Chlor und von Säuren sein, die bei der Chlorbleiche entstehen können. Es muß, mit anderen Worten, der Stoff gut ausgewaschen sein.

Die Prüfung auf Chlor kann mit der nötigen Vorsicht mittels Jodkaliumstärkepapier erfolgen, diejenige auf freie Säure wird dadurch erschwert, daß normal zusammengesetzter Alaun ebenfalls auf Lackmus sauer reagiert. Dieser befindet sich oft im Papier. Deshalb wird zweckmäßig an Stelle von Lackmus ein anderer Farbstoff (Kongorot, aus Tetrazodiphenyl und Naphthylaminsulfosäure) verwendet, welcher durch freie Säuren, z. B. 0,0019 % Schwefelsäure, blau gefärbt wird, durch Alaun aber nicht.

Für andere Zwecke wiederum ist der Aschengehalt der Papiere von Bedeutung; er wird nach allgemeinen, in der analytischen Chemie üblichen Methoden bestimmt.

Auch organische Stoffe, Stärke, Dextrin usw., finden sich nicht selten. Also die weitergehende Papieruntersuchung ist verwickelt und wird bei uns von dem für alle solche Zwecke eingerichteten »Materialprüfungsamt« mit besonderer Genauigkeit ausgeführt.

Aber die erste und wichtigste Probe kann jeder, der sich die bezeichneten Reagenzien verschafft, selbst ausführen.

Die Möglichkeit, den für die Papierfabrikation geeigneten Fasern dadurch den nötigen Zusammenhang zu geben, daß man sie in Wasser suspendiert und dann auf Siebe schöpft, hat nun auch für andere Zwecke Bedeutung gewonnen, nämlich für die Herstellung künstlicher Fäden von beliebiger Länge.

Man macht sie aus Papierzeug mit Maschinen, welche den Papiermaschinen ähnlich sind, insofern die in Wasser suspendierte Masse auf ein endloses in Bewegung befindliches Sieb geführt wird. Nur wird insofern anders gearbeitet, als man kein breites Band, welches nachher zu Papierbogen zerschnitten wird, entstehen läßt, sondern die zugeführte Masse gleich in ganz schmale Streifen zerlegt.

Dies wird durch geeignete, an der Maschine (vgl. Figur 128, Papiermaschine) angebrachte Teilungsvorrichtungen bewirkt.

Nachher werden die so entstandenen, schmalen Streifen, die aus Papiermasse, d. h. aus Zellulose bestehen, von einem anderen Apparat aufgenommen, welcher sie dreht und preßt. Durch dieses sogenannte Würgeln entstehen Fäden von beliebiger Länge, und diese lassen sich verweben, so daß Stoffe für Handtücher und andere, früher aus Leinen,

jetzt aus Baumwolle, immer aus Zellulose hergestellte Gebrauchsgegenstände entstehen.

Dadurch tritt die zweite Methode künstlicher Fadenbildung ins Leben. Die erste wurde zu Anfang, bei den Eigenschaften der Zellulose, erwähnt. Sie beruht darauf, daß man die Substanz lösen und die schleimige Lösung aus feinen Öffnungen unter starkem Druck auspressen kann, so daß unter Verdunstung des Lösungsmittels Fäden entstehen.

Alles dies erfährt nun in der Technik seine weitere Ausbildung. Während man anfangs wesentlich Wert darauf legte, möglichst feine, seidenartige Fäden zu machen, arbeitet man jetzt mit denselben Mitteln, indem festere und fester werdende Rohstoffe gewählt werden, auch auf künstliches Roßhaar, d. h. auf besonders starke Fäden zur Herstellung widerstandsfähiger Gewebe, in denen man Öle und Fette abpressen oder ähnliche Arbeit vollziehen kann.

Diese entstehen z. B. dadurch, daß man Baumwollfäden mit Kupferoxydammoniaklösung behandelt, aber nicht bis zur Auflösung der Zellulose geht. Die Baumwolle quillt zunächst auf und erfährt eine Veränderung der Oberfläche.

Außerdem haben wir inzwischen gesehen, daß die Zellulose durchaus nicht nur für Fäden und daraus herzustellende Gewebe dient, sondern auch für Blätter und anders geformte Gegenstände sich eignet. Demgemäß ist schließlich zu bemerken, daß manche Ester der Zellulose plastische Stoffe, die zu Blättern usw. geformt werden können, liefern.

Als solche Ester sind zuerst in Betracht gekommen die Zellulosenitrate, und zwar die in Alkohol-Äther löslichen, weil diese von Hause aus faserförmigen Stoffe sich aus der Lösung in Form dünner, durchsichtiger Blätter als sogenanntes Kollodium (abgeleitet von collodis — leimartig) gewinnen lassen. Dieses leimartige Produkt, welches medizinisch und photographisch benutzt wird, hat zu Versuchen Anlaß gegeben, plastische Massen für allgemeinere Verwendung zu machen. Zuerst gelang dies durch Vermischung von Kampfer mit Zellulosenitrat. So entwickelte sich die Zelluloidindustrie.

Die Wirkung des Kampfers auf Zellulosenitrat besteht darin, daß das entstehende Produkt vollkommen plastisch wird. Man kann diese Masse in der Wärme wie Kautschuk in jede beliebige Form pressen. Nach dem Erkalten behält sie die Form von Blättern, Stäben, Röhren usw., indem sowohl Zähigkeit wie Elastizität hervortritt. Man kann aber auch lösen und aus Lösung abscheiden.

Das Mengenverhältnis für farbloses, durchsichtiges Zelluloid ist: 2 Nitrozellulose (Kollodiumwolle) auf 1 Kampfer.

Zum Zwecke der Färbung genügen 2—3 % Farbstoff, welche die wesentlichen Eigenschaften nicht schädigen.

Auf diese Weise sind zunächst in allgemeinen Gebrauch eingeführt worden:

1. die bekannten Films für Kinematographen und andere, farblose, durchsichtige Gegenstände;
2. weiße und farbige Nachahmungen von Elfenbein, Ebenholz, Schildpatt usw.

Alle diese Gegenstände sind aber feuergefährlich. Sie entzünden sich leicht und rufen hohe Temperatur hervor, da sie zu zwei Drittel aus stark verdichteten Zellulosenitraten bestehen.

Wesentlich deshalb sind die Nitrate zum Teil durch Zelluloseacetate ersetzt worden. Diese Acetate werden, je nachdem sie 2, 3 oder mehrmals den Rest der Essigsäure enthalten, $C_6H_8O_5(C_2H_3O)_2$; $C_6H_7O_5(C_2H_3O_2)_3$ usw. bezeichnet als Serikose (Diacetat), Cellit usw.

Das Diacetat ist löslich in Essigsäure, und zwar braucht diese nicht mehr als 40prozentig zu sein; der Cellit löst sich in Essigäther, der mit etwa $^1/_5$ Alkohol versetzt ist. Aus diesen Lösungen scheiden sich die Acetate durch Verdunstung oder Fällung mit Wasser ab. So bilden sich auch daraus plastische Massen, die zu feinen Platten auszuwalzen, gut zu färben und anderweitig zuzubereiten sind.

Sie eignen sich zu der Herstellung von Stoffen, welche denjenigen der Buntpapier- und Tapetenindustrie vollkommen gleichen und in den meisten Fällen wie diese zu verwenden sind.

Verbindungen der Formeln $C_6H_8O_5(C_2H_3O)_2$ usw. brennen nun natürlich viel schwieriger als Zelluloid und zeigen nicht dessen gefährliche Eigenschaften. Sie können also, sofern sie im übrigen das Gleiche leisten, an Stelle des Zelluloid treten.

Dabei kommt weiter in Betracht, ob die zu Veränderungen der Acetylzellulose benutzten Stoffe diese in gleicher Weise verändern wie der Kampfer die Nitrozellulose. Denn der hohe Preis des Kampfers läßt es sehr erwünscht erscheinen, daß dieser durch andere Stoffe ersetzt wird.

Als Kampferersatzmittel sind in diesem Zusammenhange viele Stoffe vorgeschlagen worden, neuerdings besonders die Chlorderivate des Äthans, darunter Acetylentetrachlorid, $C_2H_2Cl_4$.

Im allgemeinen ist dadurch angedeutet, daß neben der Zellulose auch Derivate, welche durch Einwirkung anorganischer und organischer Säuren entstehen, in der Technik Aufnahme gefunden haben.

Hinzuzufügen ist, daß die Zellulose selbst nicht nur in Pergament, sondern durch weitergehende Behandlung in eine Zuckerart, welche bei der Gärung Alkohol liefert, überzuführen ist. Demnach gibt es Spiritus aus Sägemehl, d. h. aus Holzzellulose bzw. den Abfällen der Sulfitzellulose.

Viel größere Bedeutung hat aber dieser Zusammenhang bei dem Isomeren der Zellulose, auf welche wir nun übergehen können, indem vorbehalten bleibt, auf die Veränderungen der Zellulose selbst noch zurückzukommen. Das erste Isomere der Zellulose ist das

16. II. 14.

Stärkemehl.

Auch das Stärkemehl gehört zu den Kohlenhydraten der allgemeinen Formel $C_6H_{10}O_5$.

Es ist wohl nicht als zufällig anzusehen, daß es viele in der organischen Welt verbreitete Stoffe gibt, welche dieser Formel entsprechen. Aus den Atomgewichten ergibt sich, daß diese Formel ein Gleichgewicht zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff einerseits ($C_6H_{10} = 82$) und Sauerstoff andererseits ($O_5 = 80$) bezeichnet.

Man kann also sagen, daß in dem Reduktionsvorgange, welcher darin besteht, daß aus Kohlensäure und Wasser organische Substanz gebildet wird, ein Stillstand eintritt, wenn solcher Gleichgewichtszustand vorliegt.

Auch bei dem Stärkemehl ist bezüglich der Molekulargröße nichts Bestimmtes zu sagen. Wahrscheinlich ist das Molekül größer, als diese Formel angibt, also $n \cdot (C_6H_{10}O_5)$.

Man benutzt nur die einfachste Analysenformel, solange man nicht weiß, welches multiplum derselben der Wirklichkeit entspricht.

Mit der einfachsten Formel drückt man auch die Beziehungen der Stärke zu anderen Verbindungen aus; darunter sind folgende für die Technik besonders wichtig:

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

$$\underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6} = 2\ \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O} + 2\ \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2}$$

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2} = \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Auch diese Gleichungen sind nur ein unvollkommener Ausdruck für die wirklichen Vorgänge. Die Verwandlung der Stärke führt erst zu Dextrin und dann zu Zucker.

Die Spaltung des Zuckers geht durchaus nicht so einfach vor sich, wie die Gleichung andeutet. Dabei entsteht z. B. regelmäßig Glyzerin, und dies ist nicht leicht in die Gleichung einzusetzen.

Auch hat für uns nicht nur die Formel $C_6H_{12}O_6$ für die Zuckerarten Bedeutung, sondern wir werden noch mit anderen zu rechnen haben. Kurz, dieser Zusammenstellung wird manches zuzufügen sein. Vor der Hand aber hat sie den Wert einer Überschrift; sie bezeichnet den Hauptinhalt einer umfangreichen Betrachtung, in die wir eintreten und welche umfaßt: Stärke, Zucker, Alkohole, organische Säuren usw.

Es folgen also die

I. Eigenschaften des Stärkemehls.

Das Stärkemehl ist ein weißes, sandiges Pulver von bestimmter Form. Da diese Form nicht durch Kristallbildung entstanden ist, werden wir weiter darauf geführt, daß außer der kristallinischen auch andere Formen in diesem Zusammenhange ihre Bedeutung haben.

In Wirklichkeit ist das Stärkemehl weder kristallinisch, noch amorph, sondern durch den Bildungsvorgang in Formen gebracht, welche durch die üblichen Zerkleinerungsvorrichtungen nicht verändert werden.

Diese Form hängt damit zusammen, daß die eigentliche Stärkesubstanz in dünne Häutchen von Zellulose eingeschlossen ist. Das gibt sich bei der Analyse nicht zu erkennen, weil Zellulose die gleiche Zusammensetzung hat.

Es wird aber schon das Verhalten gegen heißes Wasser dadurch bedingt. Die Substanz der Stärke ist in heißem Wasser löslich; die natürlich vorkommende Stärke quillt aber in heißem Wasser nur auf und bildet »Kleister«, bis die Häutchen platzen.

Da ferner die Größe der natürlichen Formen je nach der Art des Vorkommens verschieden ist, so hängt damit die Feinheit des Stärkemehls zusammen. Dies ist für den Gebrauch und deshalb für den Wert nicht gleichgültig. Also diese Form ist wesentlich. Man erkennt die Verschiedenheit derselben sofort unter dem Mikroskop. Die Fig. 129 gibt sie wieder.

Messungen der relativen Größe haben ergeben, daß die kleinsten Stärkekörner, wie sie im Reis und im Mais vorkommen, nur 0,02 mm Durchmesser haben, während die größten — aus Kartoffeln — 0,06—0,1 mm zeigen. Man hat also unabänderliche Verschiedenheit bis zum Verhältnis von 2 : 10. Dies macht beim Gebrauch etwas aus und bestimmt den Wert.

Das Stärkemehl zieht leicht Wasser an; im lufttrockenen Zustande enthält es etwa 18 % Wasser, an feuchter Luft bindet es über 30 %. Erst bei 120 – 140 °, also bei scharfem Trocknen, wird alles Wasser abgegeben.

In kaltem Wasser findet keine Veränderung oder Auflösung statt. Das spezifische Gewicht beträgt 1,53; es ist genügend groß, um ein schnelles Absitzen zu bewirken. Beim Erwärmen mit Wasser tritt die eben erwähnte Veränderung ein und zwar schon bei 55—58°.

Alkalische und saure Flüssigkeiten wirken in der Kälte lösend ein, wenn sie stark sind; bei höherer Temperatur genügen sehr geringe Mengen von Säure, z. B. 2% Oxalsäure, um Stärke nicht allein zu lösen, sondern chemisch zu verwandeln, zunächst in Dextrin, $C_6H_{10}O_5$, welches löslich ist; Kochen mit Wasser bewirkt die weitere Umwandlung in Zucker, $C_6H_{12}O_6$.

Stärke und Stärkekleister werden durch Jod intensiv blau gefärbt, durch Brom gelb, indem lockere, additionelle Verbindungen entstehen. Die Farbe des Stärkekleisters verschwindet beim Erhitzen, tritt aber

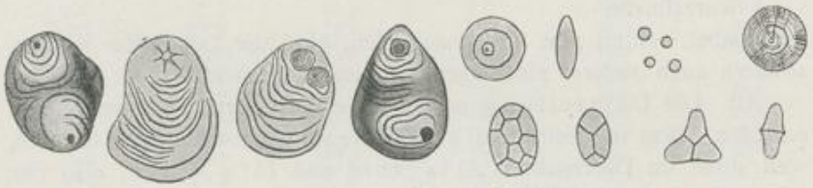


Fig. 129. Stärkekörner.

beim Erkalten wieder hervor. Im übrigen wird das ganze Verhalten dadurch beeinflußt, daß Zellulose dabei anwesend ist.

II. Vorkommen.

Da die Synthese der Stärke nicht gelungen ist, versteht es sich von selbst, daß man für die Darstellung ganz auf das natürliche Vorkommen angewiesen bleibt.

Es ist aber gleich hinzuzufügen, daß auch die Synthese des Zuckers, die gelungen ist, nur theoretischen Wert hat. Also auch dafür ist das Vorkommen von Stärke maßgebend. Dieses ist mannigfaltig.

Kaum ein Pflanze gibt es, die nicht zu gewissen Zeiten ihres Wachstums Stärke in Körnern oder Wurzeln ablagerte. Aber in sehr vielen Fällen ist dies ein Reservestoff der Vegetation, der nicht als solcher erhalten bleibt, sondern in Dextrin, Zucker usw. übergeht.

Demnach ist nicht jedes Vorkommen für uns von Wert. Nur wenige Pflanzen lagern Stärke derartig ab, daß sich ihre Darstellung darauf gründen läßt. In Europa sind wesentlich vier Rohstoffe zu nennen, und zwar mit folgendem, natürlich immer nur durchschnittlich zu verstehenden Gehalt an Stärke:

Kartoffeln	mit	20 %	Stärke
Mais	«	56 %	«
Weizen	«	60 %	«
Reis	«	72 %	«

Da die Körner der Stärke in diesen verschieden sind, wie oben angegeben, so unterscheiden wir hauptsächlich Kartoffelstärke, Weizenstärke usw. Doch kommen noch folgende Stärkesorten anderen Ursprungs in Betracht.

1. Palmenstärke von cycas und sagus-Arten, nach letzteren Sagostärke genannt. Die betreffenden Palmen enthalten ein wesentlich aus Stärke bestehendes Mark und zwar bis zu 200 kg;
2. Stärke der Wurzel von Jatropha manihot, bekannt als cassava, tapioca;
3. Stärke der Wurzel von Maranta arundinacea: arrowroot, Pfeilwurzelmehl.

Dabei kommt nun im ganzen nicht bloß die Größe der Körner, sondern auch anderes als Verschiedenheit in Betracht.

III. Die Darstellung ist daher, je nach dem Vorkommen, verschieden. Was uns betrifft, so verläuft sie am einfachsten mit Kartoffeln, weil diese im Durchschnitt 20 % Stärke und 74 % Wasser, also nur 6 % Nebenstoffe enthalten.

Von den letzteren ist etwa die Hälfte in Wasser löslich (Salze, Zucker, Pflanzensäuren). Die andere Hälfte besteht aus wenig Eiweiß und viel Faserstoff, welcher auf Grund seiner abweichenden Struktur sehr gut mechanisch von der Stärke zu trennen ist. In der Tat überwiegt die Stärke unter den festen Stoffen der Kartoffel in einer Weise, wie es bei keinem anderen Vorkommen wiederkehrt.

Dies glückliche Verhältnis macht es zunächst möglich, die Bestimmung des Stärkemehls in einfachster Weise auszuführen, so daß die Brauchbarkeit des Materials beurteilt werden kann. Dabei kann sich natürlich ergeben, daß der Gehalt zu sehr hinter dem Durchschnitt zurückbleibt. Sonst ist aber dieses 20prozentige Material vorteilhafter zu verarbeiten, als manches 50- und mehrprozentige mit entsprechend viel Nebenstoffen.

Die Prüfung auf den Gehalt geschieht durch Ermittelung des spezifischen Gewichtes und mit Benutzung folgender erfahrungsmäßig festgestellter Tabellen.

(Siehe Tabelle auf folgender Seite.)

Diese Tabellen haben insofern eine große Wichtigkeit, als die richtige Schätzung des Stärkemehlgehaltes in den Kartoffeln nicht allein für die Stärkeindustrie, sondern auch für die Spiritusbrennerei allgemein erforderlich ist.

Verhältnis des Gehaltes an Stärkemehl und an Trockensubstanz zum spezifischen Gewicht (bei Kartoffeln).

Spez. Gewicht	Trocken-substanz %	Stärke-mehl %	Spez. Gewicht	Trocken-substanz %	Stärke-mehl %
1,080	19,7	13,9	1,120	28,3	22,5
081	19,9	14,1	121	28,5	22,7
082	20,1	14,3	122	28,7	22,9
083	20,3	14,5	123	28,9	23,1
084	20,5	14,7	124	29,1	23,3
085	20,7	14,9	125	29,3	23,5
086	20,9	15,1	126	29,5	23,7
087	21,2	15,4	127	29,8	24,0
088	21,4	15,6	128	30,0	24,2
089	21,6	15,8	129	30,2	24,4
1,090	21,8	16,0	1,130	30,4	24,6
091	22,0	16,2	131	30,6	24,8
092	22,2	16,4	132	30,8	25,0
093	22,4	16,6	133	31,0	25,2
094	22,7	16,9	134	31,3	25,5
095	22,9	17,1	135	31,5	25,7
096	23,1	17,3	136	31,7	25,9
097	23,3	17,5	137	31,9	26,1
098	23,5	17,7	138	32,1	26,3
099	23,7	17,9	139	32,3	26,5
1,100	24,0	18,2	1,140	32,5	26,7
101	24,2	18,4	141	32,8	27,0
102	24,4	18,6	142	33,0	27,2
103	24,6	18,8	143	33,2	27,4
104	24,8	19,0	144	33,4	27,6
105	25,0	19,2	145	33,6	27,8
106	25,2	19,4	146	33,8	28,0
107	25,5	19,7	147	34,1	28,3
108	25,7	19,9	148	34,3	28,5
109	25,9	20,1	149	34,5	28,7
1,110	26,1	20,3	1,150	34,7	28,9
111	26,3	20,5	151	34,9	29,1
112	26,5	20,7	152	35,1	29,3
113	26,7	20,9	153	35,4	29,6
114	26,9	21,1	154	35,6	29,8
115	27,2	21,4	155	35,8	30,0
116	27,4	21,6	156	36,0	30,2
117	27,6	21,8	157	36,2	30,4
118	27,8	22,0	158	36,4	30,6
119	28,0	22,2	159	36,6	30,8

Neuerdings sind die Tabellen wieder geprüft und vollkommen bestätigt worden [1]).

Man benutzt sie für alle Zahlen des spezifischen Gewichtes zwischen 1,08 und 1,14; dem entsprechen 13,9 % und 26,7 % Stärke.

[1]) Vgl Zeitschrift für Spiritusindustrie 1879, S. 371.

Die Ausführung der Probe ist gewöhnlich folgende:

10 kg der auf ihren Stärkegehalt zu prüfenden Kartoffeln werden in einen Zylinder gebracht, dessen Rauminhalt bekannt ist, und der eine bekannte, aber zur Füllung unzureichende Menge Wassers enthält. Dann wird aus einem Maßgefäß so viel Wasser zugesetzt, daß der bekannte Raum gerade angefüllt wird. So erhält man alle Daten, um das durch 10 kg Kartoffeln verdrängte Wasser und daraus das spezifische Gewicht zu berechnen. Die Probe entspricht der Forderung der Einfachheit ebenso wie derjenigen der Zuverlässigkeit.

Sie kann überall, wo der Rohstoff gewonnen wird, also auf dem Lande, ausgeführt werden und gibt den Bestandteil des Rohstoffes, auf den es bei der Verarbeitung ankommt, in kürzester Zeit an die Hand.

Darin liegt der Wert solcher Tabellen. Ihre Herstellung kostet viel Mühe und Zeit; die Benutzung ist einfach und leicht.

Dadurch werden natürlich eingehende Untersuchungen, welche feststellen, daß die Kartoffel außer Stärke und Wasser noch etwa,

Zucker und Dextrin . . .	1,5 %
Stickstoffverbindungen . . .	2,0 %
Faserstoffe	0,8 %
Fett	0,2 %
Asche . -	1,0 %

enthält, nicht in ihrem Werte vermindert. Aber dieser Wert gilt für andere Gebiete, und hier würde die eingehende Untersuchung viel zu lange dauern. Im übrigen fragt es sich, wie man derartige Rohstoffe zerkleinert, und wie man ihre Bestandteile trennt. Davon gibt die Darstellung der Stärke aus Kartoffeln das erste und einfachste Bild.

Die zahllosen, kleinen Stärkekörner liegen in Zellen und zwar bis zu 20 Stück in den Zellen der inneren Masse der Kartoffel. Umschlossen wird diese innere Masse von einem Ringe aus unreifen, nur mit wässeriger Lösung gefüllten Zellen und einer borkigen Rinde, wie die Fig. 130 erkennen läßt.

Das Ganze wird demgemäß mit Hilfe von Reibeisen zerrissen, welche so eng gestellte Zähne haben, daß die einzelnen Zellen geöffnet werden. Dabei fließt Wasser zu, und es entsteht eine Suspension: »Stärkemilch«.

Zu diesem Zwecke bedient man sich geeigneter Reibzylinder, welchen die gereinigten Kartoffeln durch einen Trichter oder Rumpf zugeführt werden. Die Reibzylinder bestehen aus zwei parallel gestellten Scheiben, zwischen welchen eine große Zahl eiserner Blätter

eingespannt sind, die man als Sägeblätter zu bezeichnen hat. Sie sind nämlich an der nach außen gekehrten Seite wie Sägen beschaffen, und zwar sind die Zähne eng genug gestellt, um die einzelnen Zellen der Kartoffel zu zerreißen. Ein solcher Zylinder von einem halben Meter Durchmesser wird zu etwa 800 Umläufen in der Minute gebracht und zerreißt dann in der Stunde 14—15 hl Kartoffeln zu Brei. Die Arbeit wird durch die Fig. 131 anschaulich gemacht.

Der entstandene Brei enthält die Stärkekörner, vermengt mit etwas Faserstoff und mit wässeriger Flüssigkeit.

Die Trennung von beiden geschieht in Apparaten verschiedener Art, die auf demselben Prinzip beruhen. Man bringt die Masse auf

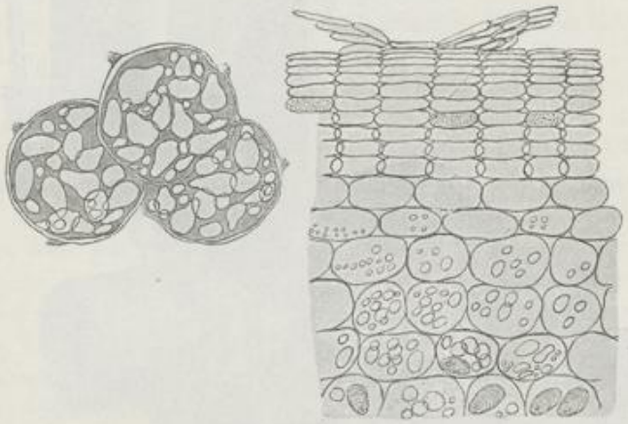


Fig. 130. Kartoffellzellen.

Siebunterlagen, läßt Wasser zufließen und bewegt kräftig hin und her. Man kann zu diesem Zwecke die Siebe selbst bewegen (Rüttelsiebe), oder Bürsten auf denselben umlaufen lassen, wie es durch die gezeichnete Vorrichtung bewirkt wird. Der Erfolg ist, daß die Faserstoffe mit dem Eiweiß zusammengeschoben auf den Sieben zurückbleiben, während die Stärke durchgeht und die wässerige Flüssigkeit stark verdünnt wird, so daß sich Rohstärke nach einigem Stehen daraus abscheidet, die nun noch hauptsächlich Wasser enthält.

Zur Entfernung dieses Wassers dienen die in der Technik sehr wichtigen Schleuderapparate. Deren gibt es verschiedene in Aussehen [1]) und Wirkung. Die Axifugalkraft kann nämlich in sehr verschiedener Weise benutzt werden. Sie dient:

[1]) Vgl. Zeichnungen bei Weizenstärke und Zucker.

1. zu einer Beschleunigung der Filtration; also zur Trennung fester und flüssiger Stoffe;

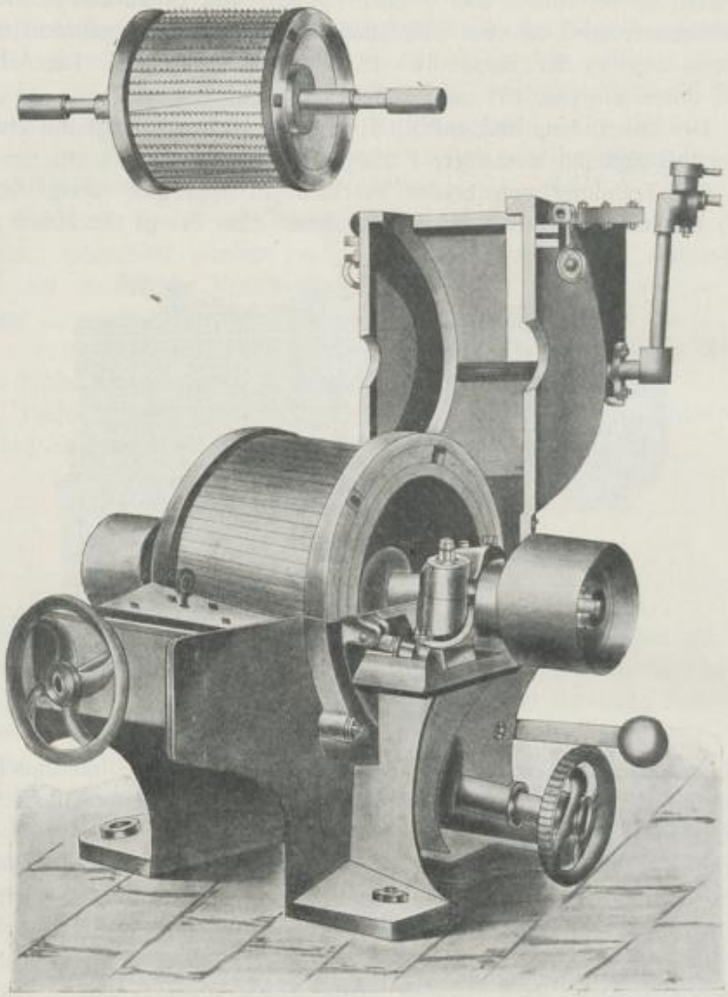


Fig. 131. Reibzylinder für Kartoffeln.

2. zu einer Trennung nach dem spezifischen Gewicht für Gemenge von festen und flüssigen oder auch nur von flüssigen Stoffen;
3. zur Einfüllung pulverförmiger Stoffe in Hülsen, also zum Patronieren.

Danach ist natürlich die sogenannte Trommel, d. h. der drehbare Teil der Schleuderapparate, verschieden eingerichtet.

Bei Kartoffelstärke findet Filtration statt; die Trommel besitzt demnach eine aus durchlochtem Blech bestehende Wandung. Gewöhnlich liegen zwei Bleche hintereinander. Das erste hat Löcher von 6 mm, das zweite solche von 1 mm Durchmesser. Auf das erste ist eine Schicht groben Zeuges aufgenäht und mit Filz gedichtet. Die Trommel ist in einem Gehäuse, welches die Tropfen auffängt und abfließen läßt. Tropfen werden durchgedrängt, sobald die Trommel eine größere Zahl von Umläufen macht.

Dadurch wird soviel Wasser entfernt, daß die Stärke als Kuchen zurückbleibt. Dies ist mit Maschinenkraft leicht zu erreichen und bedeutet einen schnellen Erfolg. Denn die erhaltene Stärke ist für weitere Verarbeitung — z. B. auf Zucker — gleich zu verwenden.

Freilich enthält sie noch etwa 30 % Wasser und ist daher für manche Zwecke weiter zu trocknen. Was dies betrifft, so ist damit zu rechnen, daß die Stärke bei 60° C. verkleistert, sogar bei 55° schon zu verkleistern anfängt. Man trocknet also bei niederer Temperatur — etwa 45° C. — und zwar mit Luft, welche so weit erwärmt ist, indem man diese der Stärke, die auf schräggestellten Horden allmählich durch einen kastenförmigen Raum niedergeht, dabei viel Oberfläche bietet und sich wendet, entgegenführt, wie die Figur 132 erkennen läßt.

Das trockene Produkt wird zerkleinert und gesiebt. Außerdem wird wasserhaltige Stärke durch Verkleisterung in handelsübliche Formen gebracht: »Strahlstärke, Stärkekörner« usw.

Die Rückstände, welche, wie erwähnt, auf den Sieben bleiben, enthalten genügende Mengen von Eiweißstoffen, um als Viehfutter Wert zu haben. Wir sehen also, daß der Nährwert der Kartoffel nicht nur auf Stärke, sondern auch auf Eiweiß beruht.

Man hat etwa folgendes Bild von den Rückständen:

Asche	4,7 %
Zellulose und ähnliches . .	64,0 %
Eiweiß und ähnliches . . .	8,2 %
Wasser	23,1 %
	100,0 %

Das so dargestellte Stärkemehl ist nicht besonders fein und, wie aus dem Gesagten hervorgeht, niemals ganz rein.

Greift man nun zu denjenigen Rohstoffen, welche die Stärke in feinerer Form enthalten, so findet man größere Schwierigkeit der Aussonderung, weil sie entweder unlösliche Nebenstoffe in größerer Menge enthalten oder sonst besondere Behandlung nötig machen.

Weizenstärke.

Das erstere ist bei dem Weizen der Fall.

Er enthält zwar meist über 50 % Stärke, aber zugleich viel andere, unlösliche Stoffe, nämlich Albuminate, d. h. stickstoffhaltige Ver-

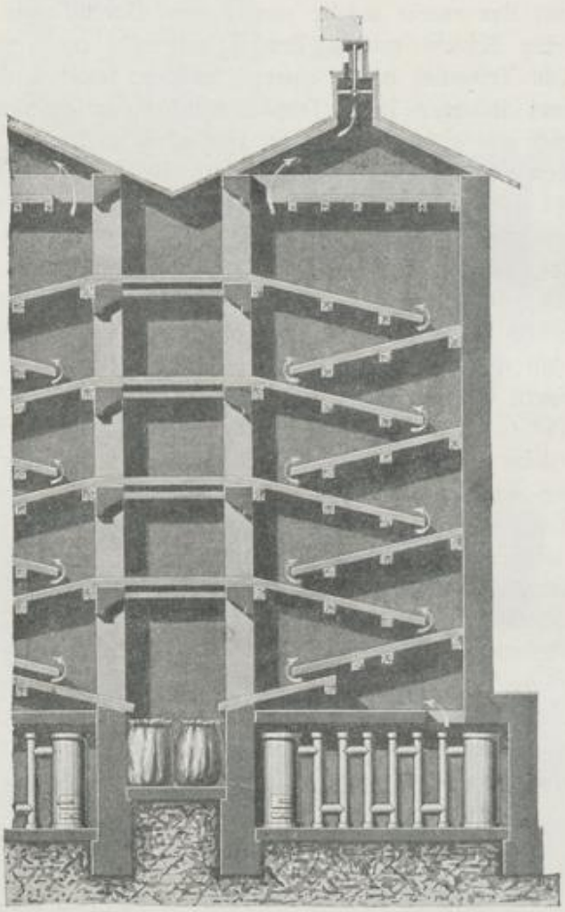


Fig. 132. Trockenapparat für Stärke.

bindungen, welche im Wasser aufquellen und zusammenkleben, so daß sie gewöhnlich als »Kleber« bezeichnet werden, ferner lösliche Stoffe: Salze, Dextrin, Zucker usw. Selbst im günstigsten Falle, bei mehligem Weizen, der mehr Stärkemehl enthält, als die Durchschnittszahl angibt, hat man etwa folgendes Bild:

Wasser	12 %
Stärke	63 %
Unlösliche Nebenstoffe (Eiweiß usw.) . . .	15 %
Lösliche Nebenstoffe (Zucker usw.)	10 %
	100 %

Um aus solchen Gemengen die Stärke auszusondern, kann man sich zunächst des Umstandes bedienen, daß der Zucker im Weizen eine Gärung veranlaßt, wenn man das Ganze mit Wasser stehen läßt. Diese Gärung überträgt sich auf die anderen Nebenstoffe, so daß schließlich alle in Lösung gehen. Die Masse wird sauer; es entstehen organische Säuren durch Spaltung der Eiweißkörper, und in der sauren Flüssigkeit werden die übrigen Nebenstoffe löslich.

Diese ziemlich eingreifende Veränderung läßt die Stärke unverändert, wenn nur gehörig verdünnt, also viel Wasser zugesetzt wird. Je nach der Temperatur dauert es 12—30 Tage, bis die ganze Menge des Klebers in ein »Sauerwasser«, welches abgegossen werden kann, übergeht. Die Stärke bleibt also wieder suspendiert in einer dünnen wässerigen Lösung.

Unter dieser Bedingung kann man sowohl ganze Körner als auch zermahlenes »Weizenschrot« verarbeiten.

1. Im ersteren Falle übergießt man in Quellbottichen mit Wasser und läßt so lange weichen, bis man die Körner zwischen den Fingern mit Leichtigkeit zerdrücken kann. Die Arbeit des Zerdrückens wird im großen durch Walzen besorgt, die zweckmäßig verschiedene Umdrehungsgeschwindigkeit haben, so daß eine reibende Bewegung erfolgt. Dabei wird wiederholt mit Wasser verdünnt, solange eben das letztere sauer wird. Mit dem Wasser werden die aufgeschwemmten Hüllen abgezogen, während die Stärke sich absetzt und, wenn das Wasser nicht mehr sauer wird, zum Schleuderapparate geht.

2. Wird erst trocken zermahlen und dann Wasser zugebracht, so verläuft die Gärung und damit die Lösung des Klebers glatter. Doch hat man mehr Schwierigkeit, die zerkleinerten Hüllen abzusondern, muß stark aufrühren und zuweilen Siebe zu Hilfe nehmen, um die aufgeschwemmten Hüllen zu fassen, ehe sie sich mit der Stärke wieder absetzen.

Die sich absetzende Rohstärke wird in derselben Weise weiter behandelt, wie die aus Kartoffeln gewonnene; nur müssen die Schleudertrommeln feinere Siebe haben, weil die Stärkekörner kleiner sind. Bei dieser Art des Betriebes geht die nicht unbedeutende Menge der Albuminate verloren; außerdem ist die Zersetzung der letzteren durch Gärung mit großen Übelständen verbunden. Das in Menge ablaufende

Sauerwasser enthält Ammoniak und flüchtige Basen, ferner Essigsäure, Buttersäure, Schwefelwasserstoff usw. Es ist schwer zu reinigen.

Dies führt auf die

Stärkegewinnung aus Weizen ohne Gärung.

Wenn die beiden unlöslichen Bestandteile des Weizens, Stärkemehl und Albuminate, voneinander getrennt werden sollen, so geht man zweckmäßig von fertigem Weizenmehl aus, damit die Entfernung der Hüllen des Weizenkorns nicht die Schwierigkeiten vermehrt.

Dieses Mehl bildet bekanntlich mit Wasser einen ziemlich fest zusammenhaltenden Teig, den sogenannten Brotteig, weil die Albuminate klebrig werden und das Ganze verbinden. Wenn dieser Teig mit viel Wasser durchgeknetet wird, so geht allmählich die Stärke mit Wasser als Suspension ab, während die Albuminate als klebrige Masse zurückbleiben.

Es tritt also keine chemische Veränderung, sondern Trennung auf Grund des physikalischen Verhaltens ein; man erhält beide im Wasser unlöslichen Stoffe unverändert.

Da nun das Albumin in der Zeugdruckerei Verwendung findet, auch als Nahrungsmittel zu benutzen ist, so gibt es Vorrichtungen, welche diese Trennungsarbeit in größerem Maßstabe vollziehen. Es sind im wesentlichen geriffelte Walzen, die den Teig auf Siebunterlagen kneten, während Wasser aufffließt, so daß der Kleber zurückbleibt und Stärke mit Wasser durchgeht, um sich nachher abzusetzen.

Ebenso läßt sich rein mechanische Trennung von Stärke und Kleber mit Hilfe von Schleuderapparaten bewirken. Dies führt auf Apparate mit wesentlich anderer Einrichtung, als die für Filtration erforderliche ist.

Man rührt das Weizenmehl mit viel Wasser zu einer milchartigen Masse an, in welcher also beides, sowohl Kleber als Stärke, suspendiert ist. Diese Milch kommt in Schleudertrommeln, welche keine Siebe, sondern einfache undurchbrochene Metallwandung haben, wie Figur 133 erkennen läßt. Durch die Umdrehungen der Trommel erfolgt dann die Scheidung des Inhalts nach dem spezifischen Gewicht und zwar um so vollständiger, je richtiger man arbeitet.

Nach etwa 10 Minuten regelmäßigen Schleuderns hat man in dem Mittelraum ziemlich klare, wässerige Flüssigkeit, die man ablassen kann, während Stärke als feste äußere Schicht, bedeckt mit Kleber, zurück bleibt. Der Vorgang der Trennung vom Wasser entspricht nicht dem Filtrieren, sondern dem Absitzenlassen; durch die Gewalt der Be-

wegung werden die Stärkekörner als die spezifisch schwersten zuerst an die Wand geworfen; sie drängen sich dabei, als härtere Körperchen, durch die Klebermasse durch. Diese ist spezifisch leichter und lagert sich als zusammenhängende Schicht auf der Stärke ab, so daß beides zusammen zunächst von der Hauptmenge des Wassers sich ebenso trennt, wie dies bei Filtration geschieht.

Nachdem also die wässerige Flüssigkeit durch Öffnungen im Boden der Trommel, welche während der Umdrehungen verschlossen waren, abgelaufen ist, handelt es sich um Trennung von zwei festen Schichten. Dazu hat die Trommel eine Anzahl radial gestellter und abnehmbarer

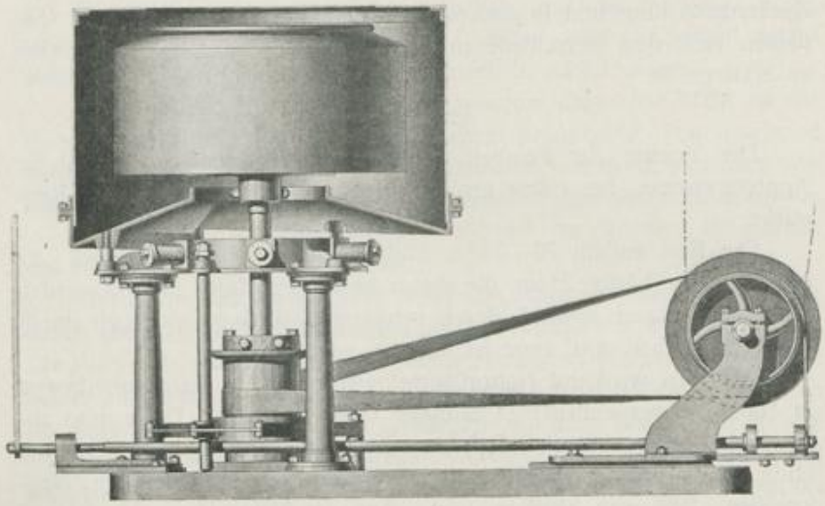


Fig. 133. Schleudertrommel.

Scheidewände, so daß man die ganze Masse in Stücken herausnehmen kann, um sie dann mit Schneidevorrichtungen in die beiden Schichten zu zerlegen. Natürlich ist dies nur so zu machen, daß man eine mittlere Schicht zwischen beiden aussondert, welche dann der gleichen Arbeit wieder zu unterwerfen ist. Die Sache behält somit ihre Schwierigkeiten; man kann nicht sagen, daß das Gärungsverfahren beseitigt wäre.

Aber die Schleudertrommel dieser Art hat überhaupt ihre Bedeutung. Zum Beispiel zerlegt man die gewöhnliche Milch in solchen Schleudern, so daß Rahm und Magermilch erhalten werden. Der Rahm, die Fettsubstanz, ist die spezifisch leichtere Schicht, welche den inneren Ring der geschleuderten Masse bildet und meist während des Ganges

der Apparate durch Schälrohre abgenommen wird, während die Magermilch, ebenfalls während des kontinuierlichen Betriebes, nach unten austritt.

Die Benutzung der Axifugalkraft führt also in mehreren Fällen zu Trennungen nach dem spezifischen Gewicht, und zwar lassen sich, wie aus diesen Beispielen hervorgeht, sowohl feste als flüssige Stoffe in dieser Weise trennen.

So sind die Schleudertrommeln verschieden eingerichtete Apparate; sie besitzen verschiedenartige Apparatenteile. Man hat soche mit siebartig durchbrochenen und solche mit undurchbrochenen Wänden. Außerdem ergeben sich andere Konstruktionen im Innern, wie bei der Zuckerdarstellung und in anderem Zusammenhange zu zeigen ist. Sie dienen außerdem verschiedenen Zwecken, wie ebenfalls noch weiter zu erklären ist.

Reisstärke.

Der Vorzug der Feinheit, welcher die Weizenstärke, zumal für Appreturzwecke, besonders geeignet macht, wird geteilt von der Reisstärke.

Der Reis enthält 70—74 % Stärke und nur 3—4 % Kleber. Er hat aber eine härtere Haut, die durch besondere Mittel entfernt werden muß. Dies kann sowohl durch verdünnte Salzsäure als auch durch Alkali geschehen, und zwar ist letzteres gebräuchlich.

Der Reis wird mit Natronlauge, welche 287 g Natriumhydroxyd in 100 l Wasser enthält, 24 Stunden lang behandelt. Dann wird abgewaschen, der erweichte Reis zwischen Walzen zerquetscht und mit Hilfe von Bürsten durch Siebe getrieben. Endlich, nach nötigem Nachwaschen, läßt man absitzen usw. Aus der Natronlösung kann man Kleber durch Schwefelsäure abscheiden und als Viehfutter verwenden.

Danach erscheint der Reis als ein Rohstoff für Stärke, der allen anderen vorzuziehen ist. Die Benutzung in der Technik hängt aber davon ab, was der Rohstoff kostet. Bei uns natürlich, wo kein Reis wächst, ist dieser bedeutend teurer als der Weizen. Daher können wir nur ausnahmsweise Bruchreis benutzen, d. h. Körner, die beim Ausschälen zerbrochen sind und daher für Speisezwecke nicht mehr gern genommen werden.

Maisstärke,

»Maizena« genannt — ist nur durch Gärung, welche man mit Wasser von 50° einleitet, zu erhalten, da die Zelluloserinde schwer losläßt. Auch der hohe Fettgehalt ist hinderlich, so daß bei uns selten Mais benutzt wird.

Im ganzen aber werden in Deutschland allein etwa drei Millionen Doppelzentner Stärke jährlich dargestellt und verbraucht.

Auch haben wir nicht unbedeutende Ausfuhr von Stärke, besonders in den Monaten nach der Kartoffelernte; z. B. in den Monaten Oktober und November 1910 bis zu 118,230 Doppelzentner Ausfuhr nach England, Amerika usw.

Neben der inländischen Stärke hat die Stärke exotischen Ursprungs auch einiges Interesse. Als Beispiel dafür diene die Sagostärke. Die Sagopalme (sagus Rumphii u. a. Sorten) enthält im wesentlichen aus Stärke bestehendes Mark und zwar je nach ihrem Wachstum bis zu 200 kg.

Die Bäume werden gefällt, zerspalten und des Markes beraubt, welches man mit Wasser durchknetet, um es dann auf Sieben auszuwaschen, so daß die beigemengten Faserteile zurückbleiben.

Das aus der durchgehenden Suspension abgesetzte Mehl ist die Rohstärke. Diese zeigt häufig noch einen bräunlichen Ton und wird entweder gebleicht, indem man sie anfeuchtet und der Einwirkung von Luft und Licht aussetzt, oder durch Schlämmen gereinigt, z. B. in Indien.

Aus dortiger Gegend stammt die Form der Körner, in welcher das Produkt einfach »Sago« heißt.

Um Körner zu bilden, preßt man die Stärke im feuchten Zustande durch passende, runde Öffnungen, die in Metallplatten angebracht sind. Die Körner fallen dann auf heiße Kupferplatten, so daß die noch feuchte Stärke äußerlich in Kleister verwandelt wird. Beim Trocknen behalten sie dann die runde Form und quellen in warmem Wasser wieder auf.

Ähnlich ist die entsprechende Formgebung bei uns mit jeder Art von Stärke zu vollziehen. Sofern es sich um Benutzung der Stärke für Speisezwecke handelt, ist dieser Zubereitung durch Erhitzen eine gewisse Bedeutung beizulegen. Sie ist offenbar daraus entstanden, daß gewisse Arten der Stärke von Hause aus schädliche Nebenstoffe mitführen, welche durch Erhitzen entfernt werden.

Dies ist z. B. bei der aus den Wurzeln von Jatropha Manihot gewonnenen Stärke, der sogenannten Tapioka, der Fall. Die dieser Pflanze entnommenen Knollen enthalten neben Stärke etwas Blausäure. Die Stärke wird also erst unschädlich, wenn man sie kocht oder röstet.

Aus diesen Beispielen geht hervor, daß bei der Stärke nicht nur die Beschaffenheit, sondern auch die im ganzen sehr einfache Art der Darstellung von dem Vorkommen abhängt.

Es bleibt Einiges zu bemerken über die Untersuchung. Abgesehen von den besonderen Nebenstoffen, welche den bezeichneten Einfluß auf die Darstellung haben, ist immer mit Wasser zu rechnen.

Der Wassergehalt ist ein so großer und wechselnder, daß er nicht unberücksichtigt bleiben kann.

Da die Wasserbestimmung in der gewöhnlichen Weise wegen Verkleisterung der Substanz nicht gut durchzuführen ist, hat man eine besondere Methode.

Sie beruht darauf, daß Spiritus vom spezifischen Gewicht 0,8339 nur bei einem gewissen Wassergehalt der Stärke keine Veränderung erfährt, in allen anderen Fällen aber entweder leichter oder schwerer wird. Nur wenn der Wassergehalt der Stärke = 11,4 % ist, wirkt sie auf Spiritus des angegebenen Gewichts nicht ein.

Wenn aber der Wassergehalt der Stärke nur 11 % oder überhaupt kleiner als 11,4 % ist, entzieht sie dem Spiritus Wasser. Dessen Gewicht wird also kleiner, z. B. bei 11 % Wasser in der Stärke = 0,8335. Umgekehrt, wenn der Wassergehalt der Stärke = 12 % oder überhaupt höher als 11,4 % ist, gibt sie an Spiritus von 0,8339 spezifischem Gewicht Wasser ab. Bei 12 % Wasser in der Stärke z. B. wird das spezifische Gewicht des Spiritus = 0,8346.

Welchen Wert in allen, einzelnen Fällen diese Abnahme oder Zunahme hat, ist besonders festgestellt und ist aus der folgenden Tabelle zu ersehen.

Temperatur 12,4° R. = 15,55° C.

Wassergehalt der Stärke %	Spezifisches Gewicht des Spiritus	Wassergehalt der Stärke %	Spezifisches Gewicht des Spiritus	Wassergehalt der Stärke %	Spezifisches Gewicht des Spiritus
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	0,8658
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	0,8563	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

Anwendungen: Die Stärke dient

1. in großem Umfange für Speisezwecke;
2. zur »Appretur«, d. h. zum Glätten der Gespinste und Gewebe. Ein Beispiel dafür gibt das nach dem Gebrauch wieder vorgenommene »Steifen« der Wäsche;
3. ganz entsprechend ist der Gebrauch, der Papiermasse, die auf Schreibpapier verarbeitet wird, Stärke zuzusetzen. Das Papier wird dadurch steifer und undurchlässiger für Wasser. Ferner dient Stärke
4. zur Zubereitung von Farbstoffen, die aufgedruckt und fixiert werden sollen, besonders beim Zeugdruck:
5. zur Herstellung von Abkömmlingen, besonders des Dextrins und der Glukose, d. h. eines Zuckers der Formel $C_6H_{12}O_6$.

Dextrin.

Eigenschaften. Auch dem Dextrin kommt die Formel $C_6H_{10}O_5$ als die einfachste zu. Die Größe des Moleküls wird dadurch wohl nicht richtig bezeichnet, sondern nur das Mengenverhältnis der Bestandteile. Vielleicht ist noch ein Molekül Wasser als gebunden anzunehmen. Wie bei der Stärke, ist auch hier die Synthese bisher nicht gelungen, und weder Molekulargröße noch Konstitution sind mit Sicherheit anzugeben.

Da nun hinzukommt, daß die Stärke verhältnismäßig leicht in das gleich zusammengesetzte Dextrin übergeht und die Verfahren nicht immer glatt verlaufen, so sind die Eigenschaften, welche Unterschiede bedeuten, namentlich von Wert.

Dextrin ist ein weißes, unkristallinisches, auch sonst nicht besonders geformtes Pulver, welches sich leicht in Wasser löst. Bedenkt man nun, daß Stärke eine charakteristische Form hat, welche unter dem Mikroskop leicht zu erkennen ist, und daß sie vom Wasser nicht leicht gelöst wird, so sind schon dadurch Unterschiede bezeichnet.

Aus der wäßrigen Lösung des Dextrins, welche die Eigenschaft eines Klebmittels hat und als solche benutzt wird, fällt Alkohol das Dextrin wieder unverändert aus. Jod färbt die Lösung amaranthrot.

Seinen Namen verdankt das Dextrin der Eigenschaft, das polarisierte Licht in auffallender Weise zu verändern, wenn es als Lösung in den Weg des Lichtes eingeschaltet wird. Dies hat für viele Kohlenhydrate Bedeutung. Unter polarisiertem Licht versteht man Lichtstrahlen, welche in einer bestimmten Ebene schwingen und demgemäß eine bestimmte Farbe, z. B. Rosa, zeigen. Diese Farbe also wird verändert, wenn das Licht durch eine Dextrinlösung geht.

Man erklärt diese Erscheinung, indem man annimmt, daß die Ebene, in welcher die Strahlen des polarisierten Lichtes schwingen, eine Drehung erfährt; demgemäß nennt man die Verbindungen, welche eine solche Einwirkung ausüben, »drehende«.

Das Wort »Dextrin« hat man von dexter, rechts, gebildet, weil die Dextrinlösung nach rechts und zwar von allen organischen Stoffen am stärksten nach rechts dreht, während andere schwächer nach rechts, einige sogar nach links drehen.

Zur quantitativen Bestimmung wird dieses Verhalten beim Zucker

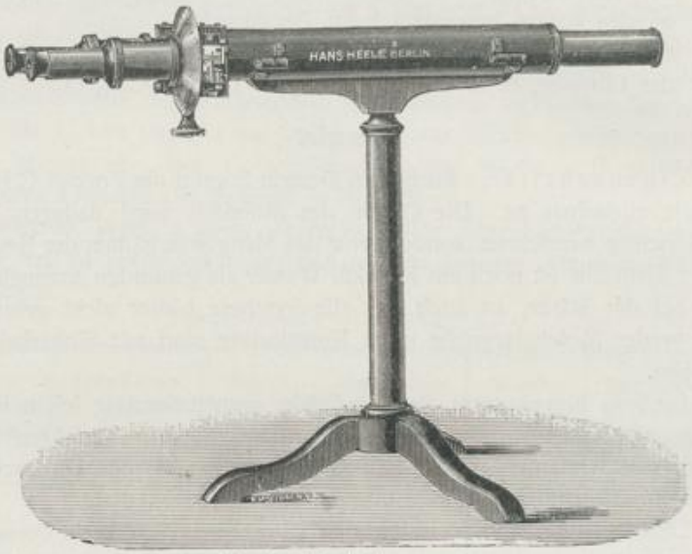


Fig. 134. Polarisationsapparat.

benutzt; hier sei nur das benutzte Instrument und die Erscheinung als solche bezeichnet.

Der Polarisationsapparat ist eine Metallröhre, welche an dem einen Ende als polarisierenden, d. h. nur einfarbiges Licht durchlassenden Körper einen Kalkspat trägt, so daß nur polarisiertes Licht eintritt. Am anderen Ende ist ein Beobachtungsglas. Damit verbunden sind Meßvorrichtung und andere Hilfseinrichtungen. Auf Figur 134 sieht man den Apparat.

Der Blick durch das Beobachtungsglas zeigt zunächst ein gefärbtes Gesichtsfeld. Eine der Hilfseinrichtungen gestattet, diejenige Farbe zu wählen, welche man nach persönlicher Anlage am schärfsten von Übergangsfarben unterscheiden kann. Wird dann eine optisch wirk-

same Substanz, z. B. Dextrin, als durchsichtige Lösung in das Metallrohr eingelegt, so tritt Veränderung ein.

Diese Veränderung ist sogar durch die Hilfseinrichtungen besonders auffallend gemacht. Eine »Doppelplatte«, die halb aus rechts, halb aus links drehendem Quarz besteht, bewirkt, daß das bis dahin einheitlich gefärbte Feld zur Hälfte rötlich, zur Hälfte grünlich wird. Diese zunächst zu machende Beobachtung wird in später zu erörternder Weise zur Messung der hervorgebrachten Drehung benutzt, indem man die einheitliche Färbung wiederherstellt.

Das Dextrin steht als Übergangsprodukt zwischen Stärke und Zucker. Es entsteht aus Stärke durch einfaches Erwärmen, sowie durch gelinde Einwirkung verdünnter Säuren und geht durch stärkere Einwirkung von Säuren in Zucker über. Auch bei der später zu besprechenden Einwirkung von Enzymen auf die Stärke, welche bei der Zuckerbildung in den Gärungsgewerben die Hauptrolle spielt, entsteht zunächst ein Dextrin. Ob dieses dem hier besprochenen ganz gleich oder nur ähnlich ist, läßt sich nicht sagen.

Jedenfalls ist das Dextrin, oder sind die »Dextrine« wichtig zur Erklärung des allmählichen Abbaues, der von dem Stärkemolekül bis zum Zucker führt, ein Abbau, der nicht so einfach ist, wie die zuerst angeführte Gleichung. In dieser ist einfach Wasseraufnahme angenommen, während der Vorgang jedenfalls viel verwickelter ist.

Vorkommen des Dextrins. Das Dextrin ist zwar in Pflanzensäften sehr verbreitet, aber immer so mit Stärke oder Zucker vermengt, daß man es nicht mit Vorteil gewinnen kann.

Ebenso entsteht das Dextrin, wenn man Stärke auf Zucker im technischen Betriebe verarbeitet. So zum Beispiel bildet es einen Bestandteil der Bierwürze, d. h. einer Lösung, welche durch Verzuckerung von Malz hergestellt wird, um dann durch Gärung in Bier übergeführt zu werden.

Alle diese Vorkommen haben technisch keine Bedeutung; man kann sie nicht mit Erfolg benutzen.

Die Darstellung besteht immer in Umwandlung der Stärke, und zwar kann man die Stärke umwandeln

1. durch Rösten, d. h. trocknes Erhitzen auf 210—280° C.;
2. durch Behandlung mit Diastase, d. h. dem Enzym, welches als Bestandteil des Malzes (s. dort) die Verzuckerung bewirkt;
3. durch mäßiges Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren, besonders mit Schwefelsäure oder Salpetersäure.

Da beim Rösten leicht eine Gelbfärbung eintritt und Diastase leicht bis zur Zuckerbildung führt, ist das gebräuchlichste Verfahren dasjenige

des Erwärmens mit Säuren. Dies verläuft z. B. mit Salpetersäure wie folgt.

Man verdünnt 2 kg Salpetersäure von 40° B^{é} mit 300 kg Wasser und befeuchtet mit dieser verdünnten Säure 1000 kg trocknes Stärkemehl, worauf die Masse in Kuchen geformt und an der Luft getrocknet wird. Darauf wird die Masse fein zermahlen und in Trockenöfen einer Temperatur von 110—120° C. ausgesetzt. Nach 1 $^1/_2$—2 Stunden ist die Umwandlung in Dextrin beendet. Dies ist wasserlöslich und wird im Vakuum getrocknet.

Anwendung. Hauptsächlich dient Dextrin als Klebmittel, also wie das arabische Gummi.

Als solches hat es ausgedehnte Anwendung zur Fixierung von Farbstoffen in der Zeugdruckerei sowie in der Papierindustrie, namentlich bei der Buntpapier-, Tapeten- und Kartenfabrikation.

Außerdem findet das Dextrin aber auch seinen Weg in den Betrieb der Bier- nud Weinbereitung; auch wird es bei Bereitung von Backwerk benutzt. Also ist die Benutzung als Genußmittel nicht außer acht zu lassen.

Glukose, Stärkezucker. Traubenzucker.

Das wichtigere Präparat aus Stärke ist eine Zuckerart der Formel $C_6H_{12}O_6$, die »Glukose«, sonst auch Stärkezucker, Traubenzucker, Dextrose genannt. Sie führt in die große Gruppe der Zuckerarten über und hat folgende wesentliche

Eigenschaften. Glukose kann als Anhydrid kristallisieren. Gewöhnlich aber sind die Kristalle nach der Formel

$$C_6H_{12}O_6 + H_2O$$

zusammengesetzt.

Glukose ist löslich in $1^1/_3$ Teilen kalten Wassers und wird von kochendem Wasser in jedem Verhältnis aufgenommen. Die Lösung schmeckt süß, aber weniger als die im Verkehr benutzte Zuckerart, die Saccharose; man braucht $2^1/_2$ Teile Glukose, um die gleiche Süßigkeit zu erzielen.

Die Lösung der Glukose dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts; daher heißt sie »Dextrose« im Gegensatze zu »Lävulose«, einer nach links drehenden Zuckerart gleicher Formel.

Glukose wird durch Alkohol nicht aus der Lösung gefällt und durch Jod nicht gefärbt, ist also von Dextrin leicht zu unterscheiden.

Um Glukose von dem Kristallwasser zu befreien, muß man auf 120° erhitzen; bei 140 gibt sie selbst die Elemente des Wassers ab und geht in »Karamel« über.

Die Synthese der Substanz ist gelungen und die Konstitution festgestellt, wie die folgende Formel angibt:

$$\begin{array}{ccccccccc} & & H & & H & & OH & & H \\ HO\cdot CH_2\cdot & & C & \cdot & C & \cdot & C & \cdot & C\cdot CHO. \\ & & OH & & OH & & H & & OH. \end{array}$$

Obwohl alle diese Stoffe nicht synthetisch dargestellt werden, haben diese Feststellungen jedoch für jeden, der damit zu arbeiten hat, großen Wert, weil danach die betreffenden Verbindungen ihrer chemischen Natur nach treffend zu bezeichnen sind.

So ist z. B. bezüglich der Glukose Folgendes zu sagen, was für die Darstellung, Untersuchung usw. von Bedeutung bleibt.

Sie ist einerseits ein mehrwertiger Alkohol, andererseits Aldehyd. Mit der Alkoholnatur hängt zusammen, daß es Isomere gibt, welche eine andere Gruppierung der Hydroxylgruppen (OH) zeigen und optisch verschieden sind, daß ferner leicht zwei Moleküle unter Wasseraustritt zusammentreten:

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

so daß es ebenso wichtige und bekannte Zuckerarten von 12 Atomen Kohlenstoff gibt.

Mit der Aldehydnatur hängen Reaktionen zusammen, die für die Erkennung und Bestimmung der Glukose dienen; vor allem die Reduktion von Metallsalzen, so daß z. B. metallisches Silber und Kupferoxydul abgeschieden werden. Das letztere geschieht in meßbarer Weise, so daß man die Menge der Glukose durch Titrieren bestimmen kann, wenn man mit geeigneter Kupferlösung kocht.

Die dazu dienende Lösung — sogenannte Fehlingsche Lösung — wird hergestellt, indem man vermischt:

34,6 g Kupfersulfat, $CuSO_4$, in 200 g Wasser,
173 » weinsaures Natronkali,
480 ccm Natronlauge von 1,14 spez. Gewicht.

Das Ganze wird bei 17,5° C. auf ein Liter verdünnt und vor dem Gebrauch geprüft, weil die Lösung veränderlich ist.

100 ccm dieser Lösung enthalten 3,5 g Kupfersulfat und entsprechen 0,5 g Glukose.

Diese Bestimmung der Glukose hat eine besondere Bedeutung, weil sie bei der Versteuerung des Zuckers und dem internationalen Verkehr mit Zucker benutzt wird.

Es ist also hier der Ort, darauf hinzuweisen, daß viele derartige Bestimmungen in Gesetze und in internationale Übereinkommen übergehen, wenn sie sich bei genauer Prüfung geeignet erweisen, zur Wertbestimmung von Zucker, von Spiritus und anderen Produkten der chemi-

schen Industrie, welche im Weltverkehr eine große Rolle spielen, benutzt zu werden. Gleich hier ist daher auch auf unser Saccharose betreffendes Zuckersteuergesetz und die Ausführungsbestimmungen dazu zu verweisen.

Diese Schriften enthalten auch die Methoden der Bestimmung anderer Zuckerarten, insbesondere die Anleitung zur Polarisation, auf die gleich zurückgekommen wird.

Mit der erwähnten Aldehydnatur hängt ferner das Verhalten gegen Phenylhydrazin zusammen:

1. bei längerem Stehen in der Kälte verbinden sich beide unter Wasseraustritt:

$$\underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Phenylhydrazin}}{C_6H_5N_2H_3} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Glukoso-Phenylhydrazin}}{C_{12}H_{18}N_2O_5}$$

$$\text{d. i. } C_5H_{11}O_5 \cdot CH \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5.$$

Man hat die Reaktion eines Aldehyds gegen ein Amid vor sich und erhält: Glukoso-Phenylhydrazin;

2. beim Erwärmen mit dem Acetat des Phenylhydrazins erfolgt nicht bloß Wasseraustritt, sondern auch Reduktion. Beides erklärt sich aus der Aldehydnatur der Glukose:

$$\underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Phenylhydrazin}}{2\,C_6H_5N_2H_3} = \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2} + \underset{\text{Phenylglukosazon.}}{C_{18}H_{22}N_4O_4}$$

Das Glukosazon enthält einen unter Austritt von Wasserstoff entstandenen Rest der Glukose, verbunden mit zwei Phenylhydrazinresten:

$$C_6H_{10}O_4(N_2H \cdot C_6H_5)_2.$$

Die beiden Vorgänge sind insofern von allgemeiner Bedeutung, als sie die Entstehung der ziemlich verschieden zusammengesetzten, natürlich vorkommenden Glukoside erklären. Dies sind Verbindungen, welche einerseits die Reste von Zuckerarten, andererseits die Reste von stickstoffhaltigen Verbindungen enthalten, wie z. B. Amygdalin, welches bei der Spaltung Dextrose, Bittermandelöl und Blausäure liefert.

Infolgedessen ist es nicht wunderbar, daß, wie bereits erwähnt, natürlich vorkommende, Stärkemehl enthaltende Rohstoffe bei der Verarbeitung auch etwas Blausäure entstehen lassen.

Zugleich geht daraus hervor, daß Phenylhydrazin ein gutes Reagens auf Glukose ist.

Unter dem Einflusse der Fermente erleidet Glukose mannigfache Umwandlungen; die letzteren sind je nach der Natur der Fermente verschieden. Das wichtigste saure Ferment ist das in der Hefe enthaltene Enzym. Es bewirkt die bekannte Spaltung, bei welcher Äthylalkohol und Kohlensäure auftreten.

Neben diesen beiden entstehen regelmäßig:

1. Homologe Alkohole (Butyl- und Amylalkohol, welcher letztere auch aus dem Eiweiß der Hefe entsteht);
2. Säuren, besonders Bernsteinsäure;
3. Glyzerin; zuweilen auch
4. Mannit, ein sechswertiger Alkohol und andere Nebenprodukte.

Die bekannte Gleichung:

$$\underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6} = \underset{\text{Alkohol}}{2\,C_2H_6O} + \underset{\text{Kohlensäure}}{2\,CO_2}$$

gibt also nur den Hauptvorgang wieder. Die Hauptprodukte sind Äthylalkohol und Kohlensäure. Ebenso sicher ist aber mit anderen Produkten zu rechnen. Dies ist für die Technik, für die Art des Arbeitens von Bedeutung.

Wenn die Fermente, anstatt sauer zu sein, infolge freiwilliger Zersetzung alkalisch reagieren, geht die Glukose ohne Gasentwicklung in Milchsäure über. Diese »Milchsäuregärung« hat dann leicht die weitere Folge, daß Wasserstoffentwicklung eintritt und die Milchsäure zu Buttersäure und Essigsäure zerfällt. Alle diese Eigenschaften der Glukose haben um so mehr Wichtigkeit, als diese Zuckerart durch Spaltung aus anderen, z. B. aus der Saccharose, hervorgeht.

Andere Zuckerarten, z. B. Saccharose, zeigen also nach gewissen, dort zu erwähnenden Reaktionen das Verhalten der Glukose und überhaupt einfacher zusammengesetzter Zucker.

Vorkommen. Glukose findet sich in fast allen Obstsorten, häufig gemengt mit Lävulose, einem anderen Zucker der Formel $C_6H_{12}O_6$; Pfirsiche, Äpfel, Birnen, die verschiedensten Beeren, d. h. Himbeeren, Erdbeeren usw., die Kirschen und Pflaumen, alle enthalten diese Zuckerart, jedoch meistens nur wenige Prozente. Erst in gewissen süßen Kirschensorten steigt der Gehalt auf 10 %, und in den Weintrauben ist er in der Regel noch höher. Man kann eine mittlere Zahl von 15 % annehmen. Die Trauben sind daher diejenigen, welche unter Umständen eine Verarbeitung lohnen, so daß man von »Traubenzucker« sprechen kann.

Das Vorkommen der Glukose im Harn ist eine Krankheitserscheinung (diabetes mellitus).

Die Darstellung der Glukose knüpft zuweilen an die nicht in anderer Weise zu benutzenden Weintrauben an. In diesem Falle wird der Saft zunächst »geschwefelt«, d. h. mit etwas schwefliger Säure behandelt, um ihn haltbarer zu machen und zu klären. Dann wird mäßig erwärmt und kohlensaurer Kalk oder kohlensaurer Baryt zugegeben, um die Weinsäure zu binden. Schließlich erhitzt man zum Sieden und läßt dann vierundzwanzig Stunden stehen, damit der »Weinstein« sich absetze, d. h. Calcium- oder Bariumtartrat.

Darauf wird von neuem geklärt — mit Eiweiß oder Blut — und auf 26° Bé eingekocht. Dann läßt man längere Zeit stehen, damit sich die Unreinigkeiten absetzen, zieht davon ab und dampft weiter bis zur Kristallisation ein. Die letztere erfolgt sehr langsam und ist unrein, also ein zu verarbeitendes Rohprodukt.

Das eigentliche Darstellungsverfahren ist dasjenige der Umwandlung von Stärke durch Schwefelsäure. Dabei ist zunächst festzuhalten, daß sehr wenig Säure genügt. Auf 100 Teile Stärke genügen 4 Teile Schwefelsäure. Diese werden, mit 100 Teilen Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt. Dann trägt man die ebenfalls mit Wasser angerührte Stärke ein und sorgt für starke Bewegung, um die Kleisterbildung tunlichst zu vermeiden. Nachher ist anhaltend zu kochen.

Auch kann man unter Druck arbeiten und dadurch die Umwandlung in kürzerer Zeit bewirken.

Nachher folgt die vorsichtige Abscheidung der Säure und zwar in Form von Calciumsulfat oder Bariumsulfat mit Hilfe vorher berechneter Mengen von Karbonaten.

Die Kristallisation der Glukose ist aber schwierig, weil immer Dextrin und andere nicht kristallisierbare Stoffe mit entstanden sind.

Wir kommen also auf die Frage, wie man die Kristallbildung erleichtern, begünstigen und regeln kann. Dies ist hier ebenso wesentlich, wie in anderem Zusammenhange die Verhinderung der Kristallisation.

Damit hängt es zusammen, daß in der Zuckerindustrie und ihrer Entwicklung der Ursprung der Kristallisationsmethoden zu finden ist. Die erste dieser Methoden ist das nun allgemein bekannte, im großen wie im kleinen viel benutzte Impfverfahren. Es entsprang aus der hier vorliegenden Schwierigkeit in folgender Weise.

Im Jahre 1882 erhielt F. v. Soxhlet ein Patent auf das Verfahren, Glukose zur Kristallisation zu bringen, indem man stark eindampft, noch heiß mit Methylalkohol versetzt und dann wasserfreie, kristallisierte Glukose einwirft.

Dieses Einwerfen fertiger Kristalle wurde dann von anderen als das Wesentliche der Methode erkannt und weiter ausgebildet [1]).

Dabei kommt in Betracht, daß Glukose als Anhydrid und als Hydrat kristallisieren kann. Man muß also diejenige Art von Kristallen einwerfen, deren Bildung man bewirken will.

Außerdem ist es wesentlich, bei allen Produkten, welche kristallisieren sollen, die Bildung von Nebenprodukten, welche die Kristallisation er-

[1]) Vgl. I. H. Ross in Buffalo, D. R. P. 29124.

schweren, tunlichst zu vermeiden. Da aber diese Nebenprodukte aus Kohlenhydraten um so leichter entstehen, je höher die Temperatur steigt, so ist das Versieden bei niederer Temperatur auf diesem Gebiete ebenso wesentlich. Daher erfolgt die Verminderung des Drucks, das Arbeiten in sogenannten Vakuumapparaten usw., was bei Saccharose eingehender zu besprechen ist.

Was die Anwendung betrifft, so dient Glukose nur für Speisezwecke, aber nicht in erkennbarer Weise, wie Rübenzucker.

Erstens benutzt man Glukose, um den Zuckergehalt des Traubensaftes zu erhöhen, bevor die Gärung eingeleitet wird, also zur Weinbereitung; seltener in gleicher Weise zur Bierbereitung. Zweitens wird der »Sirup« wie Honig verwendet, teils zum Ersatz des natürlichen Honigs, teils in der Zuckerbäckerei und Geleefabrikation; drittens wird »Karamel« durch gelindes Erhitzen gemacht und dessen braune Farbe zum Färben von Getränken benutzt; für Bier besonders, aber auch für Rum und andere Spirituosen.

Honig besteht aus Frucht- u. Traubenzucker.

Von der Glukose sind zu unterscheiden, obwohl sie ähnlich sind:

1. Zuckerarten von gleicher Zusammensetzung, z. B. Lävulose,
2. Zuckerarten von größerem Molekül, z. B. Milchzucker, Maltose, Saccharose.

Diese folgen nun alle vier, die ersteren ganz kurz.

Lävulose, $C_6H_{12}O_6$, ist schwer zur Kristallisation zu bringen und wird nicht absichtlich für technische Zwecke dargestellt. Aber sie findet sich häufig als Beimengung in den Präparaten vor. Dann ist immer die »Drehung« das wichtigste Erkennungszeichen; denn in dem übrigen Verhalten sind Glukose und Lävulose ziemlich gleich, namentlich gegen Kupferlösung und bei der Gärung.

Die Zuckerarten mit größerem Molekül enthalten zwölf Atome Kohlenstoff und heißen »Biosen«.

1. Milchzucker (Laktose), $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, kristallisiert verhältnismäßig leicht, da er wenig löslich in Wasser ist; er braucht sechs Teile kalten und zwei Teile siedenden Wassers zur Lösung, schmeckt daher wenig süß.

Laktose kann nicht unmittelbar in Alkoholgärung, sondern nur in Milchsäuregärung übergehen. Bei Einwirkung verdünnter Säuren aber wird durch Spaltung eine Zuckerart von sechs Atomen Kohlenstoff gebildet:

$$\underset{\text{Milchzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Galaktose.}}{2\,C_6H_{12}O_6}$$

Galaktose ist gärungsfähig im gewöhnlichen Sinne, so daß milch-

zuckerhaltige Flüssigkeiten geistige Getränke liefern können. Ein solches ist der aus der Milch hergestellte »Kumys«.

Auch der Milchzucker wirkt reduzierend, ähnlich der Glukose.

Vorkommen. Laktose kommt in der Milch der Frauen und der Säugetiere vor; am reichlichsten, solange die Milch frisch ist. Durch das von selbst eintretende Sauerwerden der Milch geht deren Zucker großenteils in Milchsäure über. Man muß also frische, »süße« Milch verarbeiten, und zwar verläuft die Darstellung wie folgt.

Frische Milch von Säugetieren wird zur Abscheidung des darin enthaltenen Fettes und Kaseïns (Eiweiß) mit »Lab« versetzt.

Unter »Lab« versteht man die Magenschleimhaut junger Tiere, namentlich der Kälber. Diese Schleimhaut enthält ein Eiweißgerinnungsenzym.

Das Labenzym besitzt die Eigentümlichkeit, die Ausscheidung des Kaseïns bald zu bewirken; ein Teil Lab koaguliert 1800 Teile Milch, so daß man abfiltrieren kann. Das Filtrat heißt: »Molken«, und zwar sind es süße Molken, solange eben keine Milchsäure gebildet wurde. Es wird zur Kristallisation eingedampft. Wieder zeigt sich, daß diese schwierig ist, und daß die Technik Hilfsmittel gesucht und gefunden hat, den Vorgang zu erleichtern. Nicht nur fertige Kristalle, sondern überhaupt rauhe Flächen wirken als Anreger für die Kristallbildung.

Es werden also Schnüre oder hölzerne Stäbe in die Lösung eingehängt, damit sich die Kristalle ansetzen können.

Verwendung. Milchzucker ist ein Reduktionsmittel, z. B. für Kupferlösung, und wird zuweilen für solche Zwecke benutzt. Hauptsächlich aber ist er ein Zusatz zur Milch, besonders wenn man diese vergären und das alkoholische Getränk »Kumys« machen will.

Maltose.

$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, kristallisiert in feinen Nadeln und ist hygroskopisch. Sie ist in Wasser gut löslich und hat schwach süßen Geschmack. Sie reduziert Fehlingsche Lösung, dreht nach rechts und gibt bei Gärung als solche Alkohol. Durch verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure wird sie gespalten und liefert Glukose. Maltose kommt in Bierwürze und Bier vor.

Sie ist ein Übergangsprodukt, welches aus Stärke durch eins der Mittel gebildet wird, welche Dextrin erzeugen.

Zur Darstellung ist also strenges Einhalten gewisser Bedingungen nötig; man verwendet Stärke in der Form von Kleister, setzt bei 60—65° einen warm bereiteten Auszug gekeimter Gerste, d. h. Diastaselösung, zu und erhält eine Stunde lang bei mittlerer Temperatur. Dann erst erhitzt

man zum Kochen, filtriert und dampft zum Sirup ein. Dieser wird mit 90 prozentigem Alkohol ausgezogen und die Kristallisation durch Zusatz fertiger Kristalle begünstigt. Auch Methylalkohol ist ein Reinigungsmittel.

Anwendung. Maltose wird wie Glukose verwendet, selten in erkennbarer Weise, aber zur Erhöhung des Zuckergehaltes der Bierwürze usw.

Im ganzen treten alle genannten Zuckerarten, was den Umfang der Benutzung betrifft, zurück im Vergleich mit der

Saccharose, d. i. Rohr- oder Rübenzucker.

Eigenschaften. Saccharose hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$ und kristallisiert, unterschiedlich von den beiden vorhergenannten Zuckerarten, ohne Wasser. Die leicht in großer Form auszubildenden Kristalle gehören dem monoklinoëdrischen System an.

Sie sind hart und leuchten im Dunkeln, wenn man sie zerstößt. Sie haben das spezifische Gewicht 1,6.

Bei 180° schmelzen sie zu einer klebrigen farblosen Flüssigkeit, welche nach Erkalten und Erstarren leicht wieder kristallinisches Gefüge zeigt. Die Saccharose ist also sehr beständig. Erst bei 210—220° tritt Karamelbildung ein, d. h. viel schwieriger als bei Glukose.

Auch das Verhalten zum Wasser ist ein ganz ungewöhnliches. Saccharose braucht nur ein Drittel ihres Gewichts kalten Wassers zur Lösung und schmilzt in jedem Verhältnis mit siedendem Wasser zusammen, während andere Biosen viel mehr gebrauchen, also sich schwieriger auflösen. Trotzdem ist Saccharose nicht hygroskopisch; die Kristalle bleiben an der Luft trocken und klar.

Die ungewöhnlich große Löslichkeit ist es, welcher die Saccharose ihre große und allgemeine Benutzung verdankt; sie bewirkt, daß man die Süßigkeit sofort wahrnimmt. Die kalt gesättigte Lösung, die also in runder Zahl drei Teile Saccharose in einem Teil Wasser enthält, hat bei 17,5° C. das spezifische Gewicht 1,383, entsprechend 75 % Saccharose. Dies nimmt regelmäßig mit dem Gehalt ab, so daß man hat:

bei 2 : 1 = 66,6 %; spezifisches Gewicht 1,33,
« 1 : 1 = 50 %; « « 1,23.

Die Zahlen der auf Seite 620 stehenden Tabelle sind also ein gutes Mittel zur Feststellung des Gehalts.

Die Saccharose ist als solche nicht imstande, Kupferlösung zu reduzieren; doch tritt die bekannte Erscheinung nach der sogenannten »Inversion« ein, d. h. nach der Spaltung, die z. B. durch verdünnte Schwefelsäure bewirkt wird.

Saccharometergrade = Prozente Zucker	Grade nach Baumé	Spezifisches Gewicht	Saccharometergrade = Prozente Zucker	Grade nach Baumé	Spezifisches Gewicht
1	0,56	1,0039	44	24,03	1,2003
2	1,11	1,0078	45	24,56	1,2056
3	1,67	1,0117	46	25,09	1,2110
4	2,23	1,0157	47	25,62	1,2164
5	2,78	1,0197	48	26,14	1,2218
6	3,34	1,0237	49	26,67	1,2278
7	3,89	1,0278	50	27,19	1,2328
8	4,45	1,0319	51	27,71	1,2383
9	5,00	1,0360	52	28,24	1,2439
10	5,56	1,0401	53	28,75	1,2495
11	6,11	1,0443	54	29,27	1,2552
12	6,66	1,0485	55	29,79	1,2609
13	7,22	1,0528	56	30,31	1,2666
14	7,77	1,0570	57	30,82	1,2724
15	8,32	1,0613	58	31,34	1,2782
16	8,87	1,0657	59	31,85	1,2840
17	9,42	1,0700	60	32,36	1,2899
18	9,97	1,0744	61	32,87	1,2958
19	10,52	1,0787	62	33,38	1,3018
20	11,07	1,0833	63	33,89	1,3078
21	11,62	1,0878	64	34,40	1,3138
22	12,17	1,0923	65	34,90	1,3199
23	12,72	1,0969	66	35,40	1,3260
24	13,26	1,1015	67	35,90	1,3322
25	13,81	1,1061	68	36,41	1,3384
26	14,35	1,1107	69	36,91	1,3446
27	14,90	1,1154	70	37,40	1,3509
28	15,44	1,1201	71	37,90	1,3572
29	15,99	1,1249	72	38,39	1,3636
30	16,53	1,1297	73	38,89	1,3700
31	17,07	1,1345	74	39,38	1,3764
32	17,61	1,1393	75	39,87	1,3829
33	18,15	1,1442	76	40,36	1,3894
34	18,69	1,1491	77	40,84	1,3959
35	19,23	1,1541	78	41,33	1,4025
36	19,77	1,1591	79	41,81	1,4092
37	20,30	1,1641	80	42,29	1,4159
38	20,84	1,1692	81	42,78	1,4226
39	21,37	1,1743	82	43,25	1,4293
40	21,91	1,1794	83	43,73	1,4361
41	22,44	1,1846	84	44,21	1,4430
42	22,97	1,1898	85	44,68	1,4499
43	23,50	1,1950			

$$\underset{\text{Saccharose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Lävulose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Das so entstandene Gemisch nennt man Invertzucker.

Die meisten anorganischen Säuren bewirken die Inversion leicht; organische langsamer, Essigsäure aber doch schon merklich bei gewöhnlicher Temperatur. Infolgedessen bleibt Saccharose nur in neutralen Pflanzensäften erhalten. Sobald Oxalsäure oder andere Pflanzensäuren

zutreten, ist mit Saccharose nicht lange zu rechnen; sie verschwindet mehr und mehr.

Drehungsvermögen hat Saccharose als solche und zwar dreht sie, porportional der Menge, nach rechts, was zur quantitativen Bestimmung benutzt wird (siehe dort).

Dagegen ist sie nicht unmittelbar gärungsfähig. Die sauren Fermente bewirken erst die Spaltung, während Saccharose gegen Alkalien ziemlich beständig ist. Nach eingetretener Inversion treten die beiden entstandenen Zucker in Gärung. Diese verläuft dann im wesentlichen, wie bei Glukose angegeben ist. Man erhält dieselben Haupt- und Nebenprodukte.

Der großen Löslichkeit der Saccharose in Wasser steht Unlöslichkeit in Alkohol und Äther gegenüber. Dies verhindert natürlich nicht, daß wasserhaltiger Alkohol allmählich Saccharose löst, namentlich in der Wärme.

Wichtig sind die Metallverbindungen der Saccharose. Die einfachste ist Natriumsaccharat, $C_{12}H_{21}NaO_{11}$, durch Einwirkung von Natron auf Saccharose darzustellen.

Mit den Erdmetallen Calcium, Barium, Strontium bildet die Saccharose mehrere Verbindungen, welche ein eigentümliches Verhalten zeigen und zur Gewinnung von Saccharose aus Rückständen (Melasse) viel benutzt werden. Sie sind etwas anders konstituiert.

Die einfachste Verbindung mit Calcium, das Monocalciumsaccharat, ist $C_{12}H_{21}$ (CaOH) O_{11}. Es entsteht, wie das entsprechende Disaccharat, $C_{12}H_{20}(CaOH)_2O_{11}$, durch Auflösen von Calciumhydroxyd in einer Lösung der Saccharose, welche erhebliche Mengen in der Kälte aufnimmt.

Erhitzt man diese Lösungen, so trüben sie sich und gerinnen, wenn die Lösung stark ist, vollständig wie Eiweiß, infolge von Ausscheidungen des Trisaccharats, $C_{12}H_{19}(CaOH)_3O_{11}$.

Überläßt man diese Masse, statt das Trisaccharat abzufiltrieren oder sonst zu trennen, sich selbst, so findet Rückbildung der einfachen Saccharate, unter Klarwerden der Lösungen, statt.

Im Betriebe der Zuckerfabrikation wird nun immer Kalk verwendet. Dabei entsteht wenig Calciumsaccharat, und dieses hat nur den Einfluß, die Lösungen beim Kochen beständiger zu machen. Zu entfernen ist der Kalk durch Kohlensäure; dadurch wird alsbald Calciumkarbonat gefällt. Viel größere Bedeutung haben diese Saccharate, auch diejenigen des Strontiums, für die Verarbeitung der Rückstände. Dort ist also darauf zurückzukommen.

Im ganzen sieht man aus dem Angeführten, daß auch diese außer-

ordentlich lösliche Substanz schwer lösliche Verbindungen bildet und aus diesen leicht wieder abzuscheiden ist.

Vorkommen. Die Saccharose ist bisher nicht, wie Glukose, synthetisch dargestellt. Für ihre Darstellung, die in größtem Umfange erfolgt, sind aber verschiedene natürliche Vorkommen heranzuziehen.

Das Vorkommen ist so mannigfaltig, daß auf den ersten Blick die Auswahl schwer fällt. Denn Saccharose kommt vor:

1. in den Säften des Zuckerrohrs (saccharum officinarum), der Zuckerhirse (sorghum saccharatum), der Birke, des Ahorns und gewisser Palmenarten;
2. in den verschiedensten Früchten, in der Zuckerrübe, in süßen Kartoffeln (batatas edulis, die in Amerika viel gegessen wird), in Kürbissen, Melonen und Bananen.

Die Praxis hat aber gezeigt, daß nur vier von diesen Rohstoffen technisch zu benutzen sind, nämlich Zuckerrohr und Zuckerrübe, Ahorn und Palme. Von diesen wiederum sind die beiden ersten weitaus die wichtigsten. Ferner ist das erste nicht nur wegen seiner jetzigen Bedeutung bemerkenswert, sondern weil daran die Geschichte anknüpft. Diese ist kurz folgende.

Das Mutterland des Zuckerrohrs ist Asien, und die Chinesen sind es, die offenbar das Auspressen des Rohrs schon sehr früh verstanden. Alexander von Humboldt leitet dies aus sehr alten Porzellangemälden, welche diese Arbeit darstellen, her.

In Europa ist dieser Saft und zwar in eingetrocknetem Zustande als Medizin auch schon im Altertum, zur Zeit Alexanders des Großen, bekannt gewesen. Unzweideutige Angabe darüber macht Dioskorides, indem er vom Honig spricht. Er sagt:

»Einiger wird σάκχαρον (Zucker) genannt, eine Art geronnenen Honigs; in Indien und dem glücklichen Arabien an Rohren sich findend (ἐπὶ τῶν καλάμων), in der Konsistenz dem Salze ähnlich und zwischen den Zähnen zerreiblich, wie Salz.«

Das letztere bezeichnet die Härte der Kristalle, die ich bei den Eigenschaften hervorhob, ebenso deutlich, wie das erstere die Art des Vorkommens: an dem Rohr auskristallisiert.

Zu uns ist solcher Zucker erst verhältnismäßig spät verschifft worden. Die erste größere Einfuhr des Zuckers nach Europa, die man kennt geschah 996 zu Venedig. Die Venetianer, welche damals den Verkehr zwischen Asien und Europa vermittelten, haben offenbar auch den Zucker weiter verbreitet. Zum Beispiel weiß man, daß sie 1319 eine große Ladung nach London brachten, bei welcher schon zwischen Zucker und Kandis unterschieden wurde.

Sehr allmählich kam es dann so weit, daß man in Europa rohen Zucker einführte und diesen umarbeitete. So legte 1573 der Patrizier Roth in Augsburg die erste Zuckersiederei in Deutschland an, d. h. Raffinerie aus Rohrzucker. Um dieselbe Zeit hat der jetzt sehr blühende Anbau des Zuckerrohres in Westindien, besonders auf der Insel Kuba, begonnen und die allgemeine Benutzung.

Diese hat sich so gesteigert, daß jetzt jährlich etwa 8 Millionen Tonnen Zucker allein aus Rohr dargestellt werden. $6^1/_2$ Millionen Tonnen beträgt die für uns wichtigste Produktion, diejenige aus Rüben, so daß man im ganzen in der Welt mit mehr als 14,5 Millionen Tonnen Saccharose, die jährlich hergestellt und verbraucht werden, zu rechnen hat[1]).

In dem Wettstreite um dieses große Objekt hatten wir schon einmal mit der Rübenzuckerproduktion bedeutendes Übergewicht erlangt. Nachdem aber die Insel Kuba aus spanischem Besitz in amerikanischen übergegangen ist, hat die Zuckergewinnung aus Rohr wieder neuen Aufschwung genommen. Dies kann sogar bedenklich werden.

Jedenfalls behält die Herstellung von Saccharose aus Zuckerrohr ein bedeutendes Interesse neben derjenigen aus Rüben, während Ahorn und Palme zu der ganzen Menge, die in der Welt gebraucht wird, nur bescheidene Beiträge liefern.

Immerhin sind alle vier Vorkommen mit der Art der Gewinnung von Saccharose, die von dem Vorkommen abhängig ist, zu kennzeichnen.

Vorkommen des Zuckerrohrs und Verarbeitung desselben.

Das Zuckerrohr (saccharum officinarum) ist eine Pflanze aus der Familie der Gräser, aber perennierend, d. h. eine Grasart, die mehrere Jahre hindurch fortwächst. Im ersten Jahre wird es etwa einen Meter hoch und trägt an der Spitze eine Blüte, wie unser Schilf. Weiterwachsend wird es $2^1/_2$—4 m hoch und treibt Blätter, die über einen Meter lang sind.

Wie bei uns ein Mann im Getreidefelde verschwindet, so werden Reiter und Wagen überragt und verschwinden im grünlich, wie der Mais, aber doch auch bläulich erscheinenden Felde mit Zuckerrohr. Frisches Rohr wird als wohlschmeckende, gesunde Nahrung viel genossen; ebenso ist der ausgepreßte Saft ein Genußmittel.

Bei der Verarbeitung schneidet man Stücke von 1—1,25 m. Die Erntezeit dauert 5—6 Monate und bringt etwa $4^1/_2$ t pro Hektar.

[1]) Vgl. Fischer, Jahresbericht 1909 S. 272.

Diese nützliche Pflanze kann in Europa nur wenig gezogen werden. Der einzige Ort, wo die Kultur lohnt, ist Malaga, und damit ist so ziemlich der südlichste Punkt von Europa bezeichnet (bei Gibraltar ist der südlichste).

Von den südlicher gelegenen Ländern ist die Insel Kuba, die »Perle der Antillen«, wegen ihrer großen Zuckerproduktion ausschlaggebend. Überhaupt ist Westindien ein großer Produktionsbezirk; ebenso Ostindien und Ägypten. Auch wird das Zuckerrohr in Südamerika, in China und Australien gezogen.

Frisches Zuckerrohr enthält etwa 90 % Saft und darin viel Saccharose. etwa 16—17 %. Daneben sind wenig Salze — 0,3—0,7 % — und wenig andere Bestandteile vorhanden, welche die Gewinnung der Saccharose erschweren. Dagegen enthält der Saft aromatische, wohlschmeckende Stoffe, welche auch die rohen Produkte angenehm schmeckend machen.

Bei der Verarbeitung macht ferner die Struktur des Rohres viel aus; sie erleichtert die Saftgewinnung.

Man kann ganze Rohre der einjährigen Pflanzen und große Schnittstücke der zweijährigen Pflanzen in sehr einfachen Pressen mit wenig Mühe völlig entsäften. Meist hat man »Walzenpressen« im Gebrauche. Solche Walzenpressen bestehen im wesentlichen aus drei hohlen gußeisernen Walzen, die horizontal in einem ebenfalls eisernen Gestell liegen, einer oberen und zwei unteren.

Durch Schraubenvorrichtung kann man die Abstände der oberen Walze von den beiden unteren verändern und tut dies in dem Sinne, daß das Zuckerrohr erst einen weiteren, dann einen engeren Zwischenraum zu passieren hat, also eine allmählich zunehmende Pressung erfährt.

Im Betriebe sind alle drei Walzen in Bewegung und tritt das Rohr zuerst zwischen die obere und die weit abstehende untere Walze, um dann durch die näher gestellte untere Walze wieder aus dem Getriebe zu kommen. Der ausgepreßte Saft fließt durch eine zwischen den Walzen liegende Sammelrinne ab.

Die vorstehende Figur 135 läßt alles erkennen.

Man preßt das Rohr in dieser Weise gewöhnlich viermal; zweimal trocken und zweimal unter Aufgießen von warmem Wasser; dann ist es »Bagasse«, die als Brennstoff dient.

Neben den Pressen sind neuerdings (1886) auch Diffusionsapparate eingeführt worden, über welche bei Rübenzucker Näheres mitgeteilt wird.

Die Beschaffenheit des gewonnenen Saftes ist unter allen Umständen eine derartige, daß man leicht daraus festen und genießbaren Zucker

gewinnen kann, Produkte, die nicht gerade weiß und schön aussehen, aber wohlschmecken und guten Geruch haben.

Dazu ist nur Einkochen und Klären nötig. Beim Einkochen wird etwas Kalk zugesetzt, um etwaige Säuren des Saftes abzustumpfen; zum Klären bieten sich allgemein zugängliche Mittel dar.

Diese Mittel waren zuerst Blut, Blutkohle und fein pulverisierte Kohle; an Stelle der letzteren ist dann allgemein die gekörnte »Knochenkohle« getreten, deren Einwirkung auf die Säfte äußerlich bald erkennbar ist, wenn diese braun sind. Die Knochenkohle ist von allen

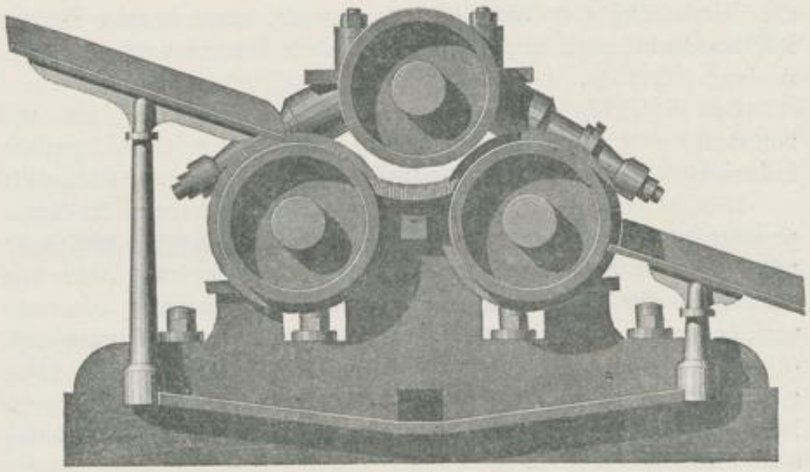


Fig. 135. Walzenpresse für Zuckerrohr.

Reinigungsmitteln dieser Art das allgemeinste und wohl auch noch das wichtigste.

Das Wesen der Sache ist folgendes. Die Knochen bestehen aus Calciumphosphat und anderen Kalksalzen, welche mit organischen Stoffen, namentlich mit Leim, durchzogen sind. Wenn man sie glüht, so verkohlt die organische Substanz zuerst, so daß die Knochen schwarz werden. Bei weiterem Glühen an der Luft verbrennt diese Kohle, die Knochen werden weiß. Letzteres ist zu vermeiden. Glüht man bei Luftabschluß, so bleibt der Überzug von Kohle erhalten, und zwar fein und porös, wenn man dafür sorgt, daß die Destillationsprodukte schnell abziehen.

So hergestellte Knochenkohle hat etwa 10 % Kohle, ist dunkelschwarz, matt und so porös, daß sie an der Zunge haftet.

Die deutlich zu erkennende Wirkung ist:

1. die Knochenkohle verschluckt infolge ihrer Porosität eine erhebliche Menge Flüssigkeit und hält die darin gelösten Stoffe auch bei dem Abwaschen verhältnismäßig fest;
2. die durch längere Einwirkung auf eine zuckerhaltige Lösung gebundenen Stoffe sind vorwiegend die Nebenstoffe, was sich durch Klarwerden der Flüssigkeit herausstellt.

Wie mit diesen beiden Umständen abzurechnen ist, ohne daß man zuviel Substanz verliert und so, daß man das Reinigungsmittel richtig ausnutzt, bleibt beim Rübensafte zu erörtern. Hier sei zunächst der Erfolg dieses Mittels für die Praxis festgestellt. Es ist nicht nur für die Verarbeitung des Saftes von Zuckerrohr, sondern auch für die Rübenzuckerindustrie und manche ähnlichen Betriebe von großer Bedeutung geworden.

Daß die Erfahrungen sich wechselseitig ergänzt haben, gilt, wie von dem Reinigungsmittel, so auch von dem Prozesse des Eindampfens, insbesondere von der Anwendung der Vakuumapparate (vgl. bei Rübensaft).

Hier ist mit einem mehr oder minder vervollkommneten Eindampfprozesse unter Anwendung der bezeichneten Reinigungs- und Klärmittel leicht so weit zu kommen, wie es die verschiedenen Arten von Rohzucker aus Rohr erkennen lassen. Sie sind zwar von sehr verschiedenem Aussehen und haben verschiedenen Zuckergehalt (87—98 %); aber sie besitzen alle den mit der Beschaffenheit des Saftes zusammenhängenden Vorzug, genießbar zu sein. Etwaiger Beigeschmack ist aromatisch; der Geruch ist, selbst wenn die Rohrzucker sehr alt sind, nicht unangenehm. Er erinnert zuweilen auffallend an denjenigen der Rosinen oder des Obstes.

Auch kann man leicht wieder lösen, nochmals filtrieren und in einfachen Pfannen eindampfen.

So kommt es, daß sich an dieser Produktion die ganze Welt beteiligt, sofern die klimatischen Verhältnisse den Anbau des Zuckerrohrs gestatten, daß Rohrzucker dieser Art ebenso in Ägypten und in Australien gewonnen werden, wie in den bezeichneten Hauptproduktionsländern, und daß die verhältnismäßig mangelhafte Verarbeitung der Säfte immerhin Produkte von gewissem Werte liefert.

Für die weitere Verarbeitung dieser Rohprodukte, für die Herstellung weißen, harten Zuckers, der sogenannten Raffinade, sind natürlich andere Einrichtungen erforderlich. Diese haben sich hauptsächlich bei dem Rübenzucker entwickelt und sind dort zu beschreiben.

Inwieweit sie sich auf die Länder, in denen das Rohr zu ziehen ist, übertragen, ist eine für die Versorgung der Welt mit Raffinade sehr wichtige Frage.

Ähnlich liegt die Sache, wenn man Ahorn- und Palmzucker zunächst anschließt; wesentlich andere Verhältnisse ergeben sich dagegen bei Benutzung der Rüben zur Zuckerproduktion.

Natürlich ist der Ahorn, ebenso wie die Palme, nicht grade geeignet, Saftmassen für eine herrschende Fabrikation zu liefern. Dennoch lohnt dieser Betrieb in kleinerem Umfange da, wo gerade die zuckerführende Ahorn- und Palmenart gedeiht.

Der in Betracht kommende Ahorn ist acer saccharinum und acer barbatum. Er wird in dem östlichen Teil der Vereinigten Staaten von Amerika und in Kanada gezogen; daher die amerikanische Bezeichnung: maple (Ahorn) sugar. Palmen, deren Saft diesen Zucker enthalten, sind saguerus Rumphii und micrococos Chilensis; sie gedeihen in Ostindien und auf den zugehörigen Inseln, z. B. auf Java.

Beide Baumarten werden angebohrt und entsäftet, wie bei uns die Birke. Diese Säfte erfahren dieselbe Verarbeitung, wie der Saft des Zuckerrohres, und den Produkten sind dieselben Vorzüge eigen, wie die bei Rohrzucker angeführten.

Die Ahornzuckerproduktion in Amerika beträgt etwa 9000 t.

Daß nun alles dies für heutige Verhältnisse hauptsächlich Rohmaterial für die Raffinerie, d. h. zur Herstellung weißer Produkte, bildet, ist eine später zu verfolgende Sache.

Ehe wir auf das neben dem Rohr wichtigste Vorkommen, die Rübe, übergehen, wäre noch zu erörtern, ob die sonst genannten Vorkommen der Saccharose vielleicht Bedeutung gewinnen können.

Aus sorghum saccharatum, Zuckerhirse, hat man in Amerika versuchsweise Zucker dargestellt, z. B. 30 t im Jahr.

Größerem Betriebe steht aber entgegen, daß sorghum, wenn es einmal geschnitten ist, sich nicht aufbewahren läßt, ohne daß die Saccharose invertiert wird, wahrscheinlich weil der Saft sauer wird.

Die Sache könnte also nur Bedeutung gewinnen, wenn man dörren, d. h. durch Trocknen konservieren könnte. Bis jetzt ist eine Benutzung nur von Mitte August bis Mitte oder Ende Oktober möglich und bleibt deshalb untergeordnet, obwohl sie in dieser Zeit leicht ist.

Bedeutend schwieriger zu verarbeiten ist der bei uns im großen Maßstabe benutzte Rohstoff für Saccharose, die Zuckerrübe. Er hat sich daher verhältnismäßig spät und langsam eingeführt.

Das Ganze ist ein Beispiel, welches sowohl die Schwierigkeiten als den Erfolg solcher Arbeiten klarmacht. Dabei sind die Apparate für die Zurichtung des Rohstoffs, für die Gewinnung des Saftes, für die Trennung seiner Bestandteile, für das Eindampfen unter vermindertem Druck, für die Begünstigung der Kristallisation usw. von entscheidendem

Einfluß gewesen, so daß auf deren Wirkungsweise näher einzugehen sein wird.

Die Rübenzuckerindustrie hat eine wiederholt auf Berlin zurückweisende Geschichte.

Die grundlegende Entdeckung wurde am 3. März 1747 von A. S. Marggraf der Akademie der Wissenschaften zu Berlin vorgelegt. Er berichtete über den Saccharosegehalt von Wurzelgewächsen und bewies durch Vorlegung von Proben, daß aus beta cicla, der Runkelrübe, Saccharose mit Vorteil zu gewinnen sei.

Erst nach Marggrafs Tode, 1783, nahm sein Schüler Achard den Gegenstand auf, indem er den Betrieb auf dem Gute Cunern in Schlesien, welches der König Friedrich Wilhelm III. zu diesem Zwecke hergab, 1799 einrichtete. Diese Versuche erregten, als sie bekannt wurden, auch die Aufmerksamkeit der Franzosen, und es entstanden zwei Fabriken in der Nähe von Paris. Sie hatten aber so schlechten Erfolg, daß lange Zeit nachher in der Öffentlichkeit nur von der Sache die Rede war, um sie lächerlich zu machen.

Achard hat sich dadurch nicht entmutigen lassen. Er und deutsche Rübenzüchter (v. Koppy und Nathusius) haben die Sache weiter verfolgt durch Jahrzehnte hindurch, wobei namentlich die Knochenkohle und die Beschaffung geeigneter Rübensorten Verbesserungen herbeiführten. Die Kriegsjahre 1813—1815 brachten aber fast alles zum Stillstand.

Nachher haben zuerst die Franzosen die Sache mit den Erfahrungen Achards, die er veröffentlicht hatte, wieder aufgenommen. In Deutschland fand sie dann allmählich wieder Anklang, so daß wir seit 1836 allgemeine Benutzung haben.

Jetzt ist ein Betrieb vorhanden, welcher von den erwähnten $6^1/_2$ Millionen Tonnen Saccharose, die aus Rüben dargestellt werden, jährlich etwa 2 Millionen Tonnen hervorbringt.

Er befriedigt den ganzen inländischen Bedarf. Dabei werden etwa 150 Millionen Mark als Fabrikatsteuer an den Staat entrichtet und außerdem noch für etwa 200 Millionen Mark an das Ausland verkauft, wenn die Jahresernte an Rüben nicht besonders hinter dem Durchschnitt zurückbleibt.

Der ganze Betrieb ist sehr lehrreich, weil die Scheidung des Zuckers von den übrigen Bestandteilen des Rübensaftes dem Chemiker ebensolche Aufgaben stellt, wie die mechanische Behandlung der Rübe dem Maschinentechniker und die Analyse dem Physiker.

So kommt es, daß Landwirtschaft und Chemie, Maschinenbau und Physik bei diesem Betriebe das Beste herzugeben haben, was sie können und besitzen.

Was die Landwirtschaft betrifft, so zieht man je nach Beschaffenheit des Bodens verschiedene Rübenarten, von denen die Figur 136 einige wiedergibt, doch ist im allgemeinen nur guter Boden dankbar für diesen Betrieb. Die Rübe wird aus Samen gezogen und verlangt Raum, ohne gerade sehr tief zu gehen.

Da nun das Zuckerrohr, wie erwähnt, meterhoch über dem Boden üppig gedeiht, so hat es schon dadurch einen Vorzug: auf der gleichen Bodenfläche kann man bedeutend mehr Rohr als Rüben ziehen.

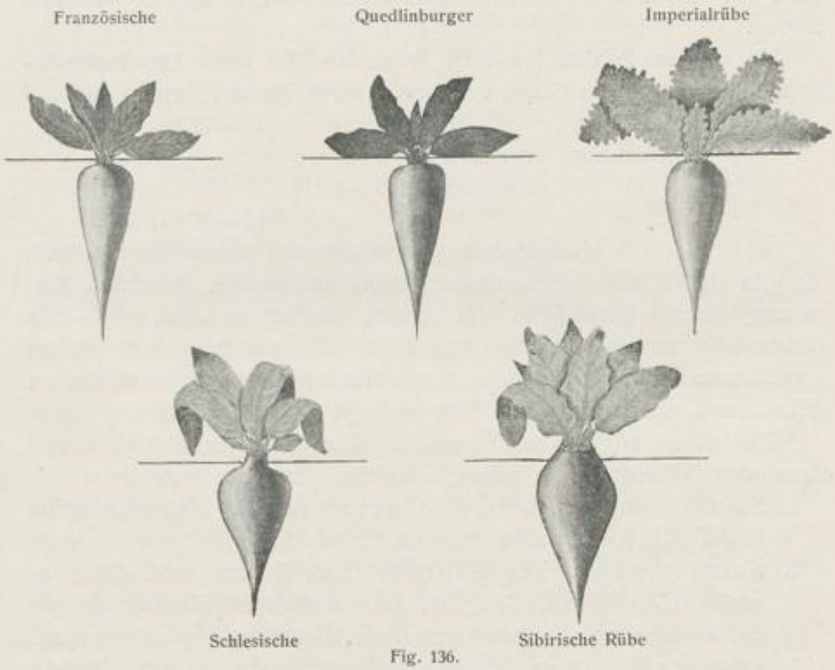


Fig. 136.

Die Rüben verlangen eine tiefgehende Bearbeitung des Bodens und gedeihen besonders bei Anwendung künstlichen Düngers. Dieser Umstand hat von Hause aus dem Betriebe das Interesse der Chemie gesichert, weil die Kultur der Rübe den ersten und auffallendsten Beweis für die Richtigkeit der Liebigschen Theorie von der Pflanzenernährung lieferte.

Bekanntlich hat Liebig den Landwirten die Notwendigkeit dargelegt, daß sie dem Boden diejenigen Mineralstoffe wiedergeben, welche sie ihm in Form von Ernten entziehen. Da nun die Zuckerrübe viel Mineralstoffe gebraucht, da ihre Kultur etwas Neues war, so wurde dieser Betrieb besonders lehrreich.

Man erkannte deutlich den Einfluß der Kalisalze auf den Zuckergehalt der Rüben; auch der Umstand, daß diese Pflanzen Phosphorsäure gebrauchen, kam sofort in Betracht. Er gab den Anstoß zur Verarbeitung von Knochen, von Guano und von Phosphoriten auf lösliche Phosphate, so daß im ganzen die Industrie der künstlichen Dünger mit der Rübenzuckerindustrie an Bedeutung gewann.

Die starke Zufuhr mineralischer Stoffe — die auch zu stark werden kann und der Berechnung bedarf — hat natürlich zur Folge, daß die Säfte der Rüben Salze enthalten und andere »Nichtzuckerstoffe« führen.

In runden Zahlen hat man folgendes Bild einer Durchschnittszusammensetzung des Saftes von brauchbaren Zuckerrüben:

Saccharose.		10—18 %,
Nichtzucker, organisch 1. . . .		1,5—2 %,
» anorganisch 0,5—1 .		
Wasser		88,5—80 %.

In der Gruppe »Nichtzucker« gibt es nun sehr verschiedene Stoffe.[1]) Es gibt solche, die Beigeschmack geben, und solche, die durch Zersetzung Geruch entwickeln. Im ganzen machen es diese $1^1/_2$—2 % Nebenstoffe unmöglich, aus dem Rübensafte durch einfache Arbeit genießbaren Rohzucker herzustellen, wie dies aus dem Safte von saccharum officinarum, von Ahorn und Palme gelingt.

Um einen allgemeinen Überblick über diese den Betrieb beeinflussenden Nebenstoffe zu geben, seien fünf Gruppen bezeichnet:

1. Salze anorganischer Säuren, z. B. Kaliumphosphat (K_2HPO_4), Kaliumsulfat (K_2SO_4), Chlorkalium (KCl);
2. Salze organischer Säuren, z. B. Kalium- und Calciumoxalat ($C_2O_4K_2$ und C_2O_4Ca); auch wohl freie Säuren, die vor der Verarbeitung abzustumpfen sind: Weinsäure, Äpfelsäure usw.;
3. stickstoffhaltige organische Stoffe, z. B. Proteïn (Eiweiß), das mit Gerbsäure dunkle Reaktion gibt und gefällt wird; Asparagin und andere Stickstoffverbindungen, die in den Pflanzensäften gewöhnlich zu finden sind.

   Dazu kommen Besonderheiten, wie z. B. Betaïn ($C_5H_{11}NO_2$), so genannt, weil es in der Beta cicla gefunden wurde;
4. Pektin und gummiartige Stoffe;
5. andere Zuckerarten wie Raffinose, $C_{18}H_{32}O_{16} + 5\,H_2O$, die zwar nur in Bruchteilen von Prozenten vorkommt, aber so stark polarisiert, daß die Untersuchung dadurch erschwert wird.

[1]) Vgl. A. Rümpler, Die Nichtzuckerstoffe der Rüben (Braunschweig 1898).

Mit dieser ganzen Summe von Nebenstoffen hat man im Betriebe der Rübenzuckerfabrikation zu rechnen; sie finden sich angehäuft in der Melasse. Diese Nichtzuckerstoffe im Rübensafte haben die Hilfe der Chemie von Anfang an notwendig gemacht, und so sind es eine Reihe von Trennungsmethoden, die in diesem Betriebe ihre Rolle bereits spielen und noch Anwendung zu finden bestrebt sind.

Was ferner die Physik betrifft, so sind Vakuumapparate und Polarisationsinstrumente von der Zuckerindustrie in allgemeine Aufnahme gebracht worden.

Der Maschinenbau endlich liefert eine große Anzahl stets in Verbesserung begriffener Vorrichtungen, welche in diesem Zusammenhange Besprechung zu finden haben.

Der Saccharosegehalt der Rüben schwankt, wie die Zahlen zeigen, stark. Zunächst ist also die übliche Prüfung des Rohstoffes zu erwähnen, und zwar die Zuckerbestimmung in den Rüben.

Die Zuckerbestimmung in den Rüben ist das zweite Beispiel für Aufgaben dieser Art, wenn wir an das erste, nämlich die Stärkebestimmung in den Kartoffeln erinnern. Dieses zweite Beispiel zeigt von neuem, daß solche für die Wertschätzung des Rohstoffs maßgebende Bestimmungen ihre ganz besondere Ausarbeitung verlangen.

Zuerst benutzte man auch hier das spezifische Gewicht und zwar dasjenige des von den Rüben abgepreßten Saftes. In Wirklichkeit kann man aber daraus keinen richtigen Wert ableiten. Denn die Rübe besteht nicht nur aus Saft, sondern hinterläßt beim Abpressen einen Rückstand, das sogenannte Mark, und das Verhältnis von Saft zu Mark ist kein konstantes.

Die Aufgabe bei allen derartigen Bestimmungen geht aber darauf hin, einen Wert festzustellen. In diesem Falle handelt es sich um den Wert der Rüben; denn diese kauft und verarbeitet man nach dem Zuckergehalt. Davon hängt der Wert ab.

Wenn also die Probe den Zuckergehalt im Safte feststellt, so fragt es sich weiter: welches ist das Verhältnis von Rübe zu Saft? Dabei hat man sich zuerst mit einer allgemeinen Zahl geholfen und angenommen, die Rübe enthalte 95—96 % Saft. Deshalb verkleinerte man die gefundene Zahl im Verhältnis 100 : 95 oder 100 : 96.

Da aber die Menge der Preßrückstände stärker schwankt, als hiernach angenommen ist, also mehr als 5 und weniger als 4 % betragen kann, und da der Saft nicht nur Zucker, sondern auch andere Stoffe in Lösung enthält, so häufen sich die Fehler und muß man unmittelbar an die Rüben anknüpfen, obwohl dies weniger schön aussieht, als wenn man erst klaren Saft herstellt und diesen untersucht.

Also gibt es Methoden der Bestimmung von Saccharose in den Rüben, von denen die folgende das einfachste Beispiel bietet.

Die zerriebene oder sonstwie zerkleinerte Rübenmasse wird in einem Rohr abgewogen, welches unten durch ein Filter verschlossen ist und oben mit irgendeiner Kühlvorrichtung verbunden wird, außerdem aber seitliche Löcher hat. Dieses Rohr paßt in ein weiteres Rohr hinein, und mit dem letzteren wird unten ein Kölbchen, welches verdünnten Alkohol enthält, verbunden.

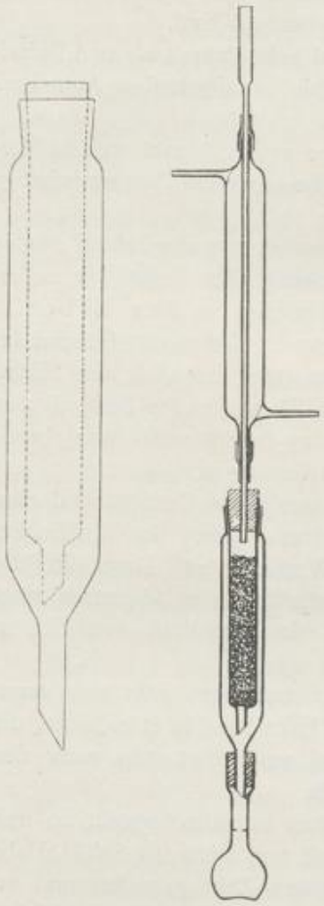


Fig. 137. Zuckerbestimmung in den Rüben.

Bringt man den letzteren dann zum Sieden, so durchstreichen die Dämpfe das mit Rüben beschickte Rohr, verdichten sich im Kühler, und es tropft eine alkoholische Zuckerlösung in das Kölbchen. Dies wird so lange fortgesetzt, bis aller Zucker ausgelaugt ist.

Den Apparat versteht man leicht aus Figur 137.

Die Arbeitsweise ist folgende. Der Alkohol hat 90—94 % und ein spezifisches Gewicht von 0,83. Nachdem alles gelöst ist, bringt man die Flüssigkeit im Kölbchen auf 100 ccm und polarisiert (siehe bei Reaktionen auf Saccharose und quantitative Bestimmung).

Neben dieser Methode sind allerlei andere vorgeschlagen, die leichter auszuführen sind und in manchen Fällen genügen können. Das Wesen der Aufgabe wird aber durch die angeführte richtig bezeichnet, und deren Zuverlässigkeit ist allgemein anerkannt. Sie knüpft richtig an den Rohstoff an.

Darstellung von Rohzucker aus Rüben.

Für die Gewinnung des Saftes, welcher Saccharose enthält, könnte im großen ein entsprechendes Verfahren gedacht werden wie bei der Probe. Dies ist wiederholt vorgeschlagen worden, hat sich aber nie

durchführen lassen. Man hat wieder ein Beispiel vor Augen, welches beweist, daß Arbeit im großen anders zu betreiben ist wie Laboratoriumsarbeit. Obwohl es sich in der Fabrik ebenso darum handelt, allen Zucker aus der Rübe zu gewinnen, wie bei der Probe, kann man doch nicht mit Alkohol arbeiten.

Denn es ist in den Fabriken nichts Ungewöhnliches, daß 200 t, das ist 200 000 kg Rüben täglich verarbeitet werden. Dazu braucht man ungeheure Mengen von Flüssigkeit, und wenn diese Flüssigkeit Alkohol ist, werden die unvermeidlichen Verluste viel zu teuer. Man würde auch eine große Feuersgefahr schaffen und in allerlei Schwierigkeiten kommen. Im Laboratorium dagegen kommt es auf die Kosten des Alkohols nicht an, wenn nur ein richtiges Ergebnis zustande gebracht wird. Die anderen Schwierigkeiten kommen dort nicht in Betracht.

Auch mit Alkohol kommt man über die sorgfältige Zerkleinerung nicht hinweg, weil die Rüben verhältnismäßig hart und die Zellen, die den Saft einschließen, klein sind; 1 ccm Rübenfleisch enthält etwa 60 000 Zellen. Zerkleinerung ist also eine notwendige und schwierige Arbeit.

Dieser Arbeit der Zerkleinerung hat man nun im Laufe der Zeit verschiedene Formen gegeben; damit beginnen die Verschiedenheiten der Saftgewinnung im großen.

I. Preßverfahren.

Wie die Kartoffeln, so kann man die Rüben zerreiben, und zwar sind die Reiben bzw. die »Sägeblätter« derselben so herzurichten, daß die Zellen möglichst zerrissen werden.

Dann ist der »Rübenbrei« auszupressen mit Hilfe von geeigneten Apparaten.

Es bleiben »Preßlinge« zurück.

Dieses früher allgemein übliche Verfahren ist bei uns völlig verlassen. Bei der ungeheuren Kleinheit der Rübenzellen wirken die erwähnten Mittel schlecht. Der Rübenbrei verhält sich wie ein Schwamm, der den Saft unvollkommen abgibt. Man muß die Arbeit wiederholt mit Wasser wieder aufnehmen, um Verluste zu vermeiden.

Namentlich aber kommt in Betracht, daß die zerriebenen und zerdrückten Zellen ihren ganzen Inhalt hergeben, während durch andere Verfahren eine gewisse Trennung des Zuckers von dem übrigen Inhalte der Zellen ermöglicht wird; besonders durch Diffusion. Zunächst schließt sich an

II. Auslaugeverfahren.

a) Auslaugen getrockneter Schnittstücke. Wenn man die Pflanzenzelle trocknet, wird sie brüchig und leicht zerreiblich. Nachher macht es keine Schwierigkeit, den Inhalt der Zellen durch Auswaschen zu gewinnen.

Es bleibt dann der Faserstoff der Zellen als Unlösliches zurück; der ganze Saft, etwas gebräunt durch den Trockenprozeß und verdünnt mit Wasser, wird gewonnen.

Zu diesem Zwecke feuchtet man die trockenen Schnitzel wieder an, und zwar mit etwas Kalkmilch, weil immer mit saurer Reaktion zu rechnen ist; man laugt sie dann mit warmem Wasser schnell aus. Bei 80° in großen, zylindrischen Gefäßen findet diese sogenannte »Mazeration« statt.

Die Verarbeitung des so erhaltenen Saftes zeigt natürlich, daß er ziemlich unrein ist. Er enthält erstens alle Nichtzuckerstoffe der Rüben und ferner gewisse Veränderungsprodukte, die beim Trocknen entstanden sind: Karamel, Invertzucker usw.

Der große Fortschritt, der auf diesem Gebiete gemacht wurde, liegt demgegenüber darin, daß man nicht nur jede Veränderung der Säfte vermeidet, sondern auch einen Teil der Nichtzuckerstoffe gleich bei Gewinnung des Saftes zurückläßt. Das ist der Vorteil der allgemein üblichen

b) Diffusionsverfahren, bei welchen das Verhalten frischer Pflanzenzellen zu einer, wenn auch nicht vollständigen, so doch wesentlichen Reinigung der Säfte benutzt wird.

Der Vorgang, der mit diesem Erfolge benutzt wird, ist derjenige der Endosmose bzw. Exosmose, das Eintreten von Wasser in die Zelle bzw. das Austreten von Saft durch die Zellwand hindurch.

Wenn man sich eine einzelne Rübenzelle von heißem Wasser umspült denkt, so hat man einen Austausch von Wasser und Saft durch die Zellwand hindurch anzunehmen. Dabei diffundieren aber die verschiedenen, in dem Saft enthaltenen, gelösten Stoffe nicht gleichmäßig; vielmehr gehen die kristallinischen Stoffe leicht durch, während die kolloiden, amorphen Stoffe hauptsächlich zurückbleiben.

Das bedeutet in diesem Falle: man hat vor Beginn des Vorganges, der im Betriebe »Diffusion« genannt wird, Saft in der Zelle und Wasser draußen, nachher Eiweiß in der Zelle, Wasser und Zucker draußen.

Natürlich wird der Vorgang dadurch schwieriger, daß man nicht mit einzelnen Zellen, welche vom Wasser umspült werden, rechnen kann, sondern selbst in den feinsten Schnitzeln noch große Zellaggregate vor sich hat.

Überhaupt wird man nie an eine vollständige Trennung denken können, weil viele Zellen zerrissen werden müssen.

Aber größere Reinheit wird erzielt und damit, daß eine reinere Zuckerlösung aus den Zellen austritt, ist naturgemäß verbunden, daß die Eiweißstoffe usw. vollständiger bei den Rückständen bleiben. Dies wiederum macht den Nährwert der letzteren zu einem höheren. Es tritt also eine nach beiden Seiten hin rationelle, freilich nicht vollständige Trennung ein.

Auch bei diesem Verfahren sind Schnitzel herzustellen, und zwar möglichst dünne, für den Prozeß der Diffusion geeignete, aus den vorher vollständig abgeputzten, gereinigten Rüben.

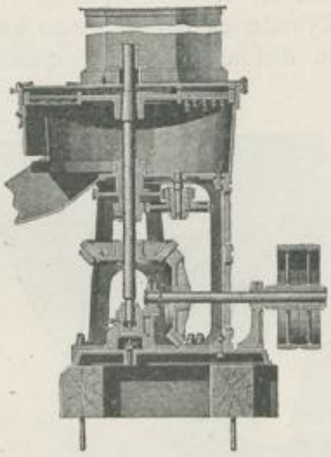


Fig. 138. Schnitzelmaschine.

Die letzteren kommen also zuerst in eine Schwemmanlage, in welcher sie äußerlich gereinigt werden, und dann in eine Schnitzelmaschine. Diese ist mit geeigneten Schneidevorrichtungen versehen, wie z. B. die nebenstehend gezeichnete (Figur 138) erkennen läßt.

Die Rüben werden durch einen Zuführungsschacht der in schnellen Umlauf versetzten, horizontal im Boden des Kastens angebrachten Schnitzelscheibe zugeführt. Diese Scheibe hat acht horizontal eingespannte und leicht zu wechselnde Messer in acht passend geordneten Ausschnitten. Jedes »Messer« wiederum besteht aus einer großen Zahl fingerförmiger, scharfgeschliffener Klingen, welche bei Umdrehung der Scheibe schnell aufeinander folgen und lauter flache Schnittstücke von den Rüben abschaben.

Die Scheibe und die fingerförmige Klinge sieht man auf den Figuren 139 und 140.

Die Dicke dieser Schnittstücke hängt von dem Abstand der Messerkanten von der sogenannten Gegenschiene ab und wird durch Einstellung des Apparates bestimmt. Die Scheibe macht z. B. 160 Touren in der Minute und schneidet 5000 kg Schnitzel in der Stunde.

Um nun bei der Diffusion die beabsichtigte Trennung der in dem Safte enthaltenen Bestandteile so vollständig wie möglich zu machen, nimmt man eine gewisse Erwärmung zu Hilfe. Die mäßige Erwärmung begünstigt den Vorgang der Endosmose und Exosmose, während freilich starke Erwärmung die Zellen zersprengt und den ganzen Vorgang unterbricht.

Die Temperatur kann ohne Schaden auf 87—90° C. gebracht werden; doch muß dies allmählich erfolgen. Man arbeitet also nicht in einem einzelnen Gefäß, sondern hat eine Zusammenstellung derselben, eine sogenannte »Diffusionsbatterie« in besonderen Gebäuden, wo die etwa 5 m hohen Gefäße durch zwei Stockwerke hindurchgeführt werden. Die einzelnen Gefäße sind stehende Zylinder von Eisen, welche oben und unten Siebeinlagen haben, um die Schnitzel zu halten, während der Saft frei durchgeht.

Den letzteren erwärmt man, bzw. hält man warm, indem man ihn in »Kalorisatoren«, d. h. durch Dampf erwärmte besondere Zylinder eintreten läßt oder während des Übergangs aus einem Diffuseur in den anderen durch direkten Dampf erhitzt. Denn man muß ver-

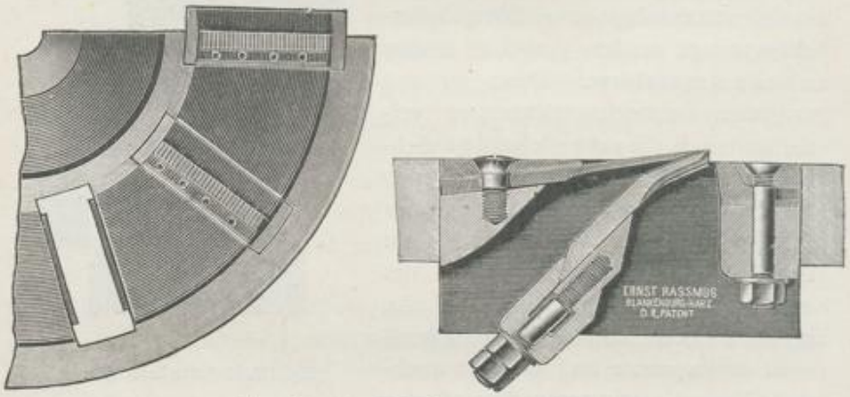


Fig. 139 u. 140. Schneideapparat mit Klinge.

meiden, den Dampf unmittelbar auf die Schnitzel zu führen, weil dadurch die osmotische Wirkung der Zellen gestört wird.

Oben am Zylinder sind noch kleine Röhren mit Hähnen zum Ablassen von Gasen. Es kann Luft eingesperrt werden oder Kohlensäure sich bilden. Das Ganze erklärt die Figur 141.

Zwischen je zwei solcher Diffusionsapparate steht ein Kalorisator, das ist der Erwärmungsapparat. Gewöhnlich hat man zylindrische, eiserne Gefäße, in denen eine Anzahl von Heizröhren, mit Dampf erwärmt, liegen oder stehen. Der Saft fließt also von einem Diffusionsapparat zum andern jedesmal durch solchen Wärmeapparat und nimmt dessen Temperatur an: 20°, 30°, 40°, usw. bis 80° oder 90° C.

Über die Diffusion selbst gilt folgendes:

1. Es sind gewöhnlich acht der erwähnten Diffusionsapparate mit Rübenschnitzeln gefüllt, während die ganze Diffusionsbatterie aus

zehn Apparaten besteht. Das Wasser tritt in den ersten der acht Apparate, also z. B. in Apparat 1, mit gewöhnlicher Temperatur ein und fließt nach allmählicher Steigerung der Temperatur als brauchbarer, zuckerhaltiger Saft aus Apparat 8 ab.

Dazu gehört der nötige Druck aus einem höher stehenden Wasserbehälter und die Verbindungen sämtlicher Apparate durch Rohrleitungen, die auch zu schließen sind. Denn die Reihenfolge der Apparate wechselt nach einiger Zeit.

2. Es folgt die Ausschaltung eines Apparats, ohne daß der Zusammenhang des ganzen Systems gestört wird.

3. Diese Ausschaltungen erfolgen nach einem bestimmten Plane, so daß die frischen Schnitzel jedesmal an das Ende der Reihe kommen.

Die frische Pflanzenzelle kommt also nicht mit kaltem Wasser in Berührung, sondern mit einer warmen Lösung, welche schon ziemlich viel aufgenommen hat und eine mäßige Wirkung ausübt.

Dagegen fließt das frische, kalte Wasser auf Schnitzel, welche schon sehr stark ausgelaugt sind, so daß der letzte Rest von Zucker durch die stark lösende Wirkung des Wassers entnommen wird und nur noch »Rückstände« bleiben.

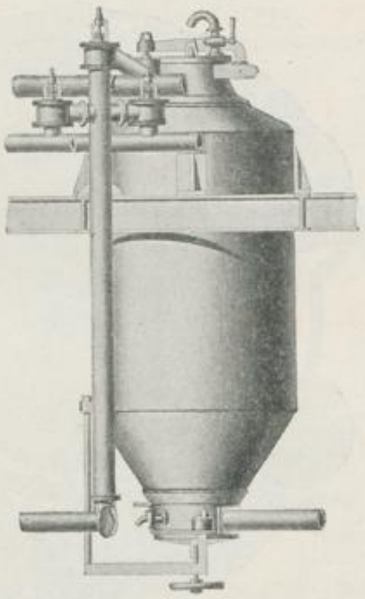


Fig. 141. Diffusionsapparat.

Daraus folgt zunächst, daß in jedem der äußerlich gleich aussehenden Apparate ein anderer Zustand ist, sowohl was die zu entzuckernde Masse als was das Lösungsmittel betrifft.

Die Diffuseure werden der Regel nach in zwei parallelen Reihen aufgestellt; doch erfolgt ihre Zusammenstellung bisweilen auch so, daß ein Kreis gebildet wird. Dies hat den Vorzug, daß die Schnitzelmaschine in der Mitte steht und die frischen Schnitzel dem auf die Saftbestandteile der Rübe ungünstig wirkenden Einfluß der Luft so schnell wie möglich entzogen werden; ferner, daß die ausgelaugten Schnitzel alle nach der Mitte entleert und von dort durch eine Schnecke abgeführt werden, wie man auf der Figur 142 erkennt.

Die Verschiedenheit des Zustandes im Innern der einzelnen Apparate und die Art des Betriebes ergeben sich aus folgendem Beispiel, welches nicht etwa den Beginn der Arbeit darstellt, sondern zur Voraussetzung hat, daß alles in ununterbrochenem, regelmäßigem Gange ist.

Die Apparate 1—8 sind mit Rübenschnitzeln und mit Wasser beschickt worden. Die Schnitzel in Nr. 1 sind so gut wie völlig entzuckert, diejenigen in Nr. 8 so gut wie gar nicht; das Wasser bzw. der dünne Saft in Nr. 1 hat gewöhnliche Temperatur. Der starke Saft, welcher in Nr. 8 einfließt, hat eine ganze Reihe von Kalori-

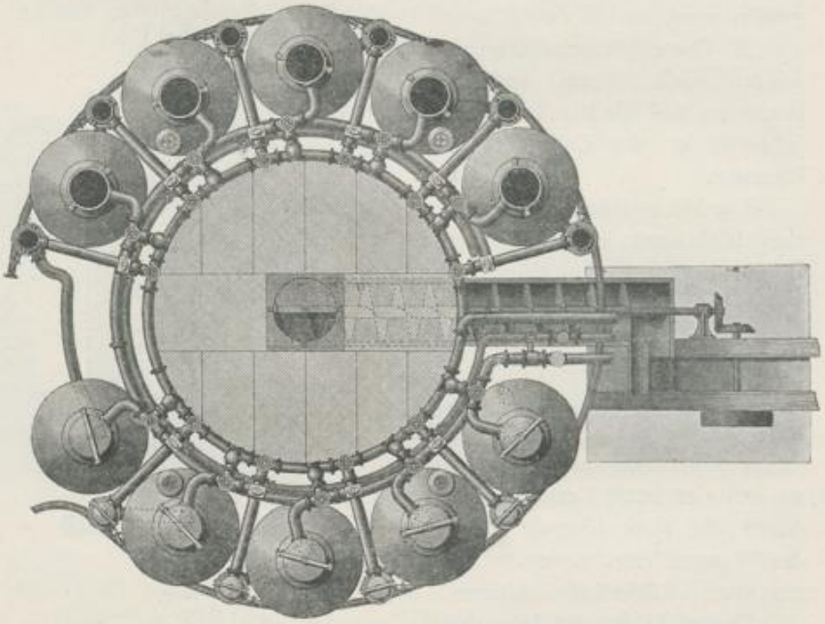


Fig. 142. Diffusionsbatterie.

satoren durchflossen und infolgedessen 80°; in allen zwischenliegenden Apparaten sind Zwischenzustände.

Man hat sich folgendes Bild (Fig. 143) von der Sache zu machen.

Wenn soviel Saft abgeflossen ist, als dem Inhalte des Apparats 8 entspricht, tritt Veränderung ein: man schaltet Nr. 1 aus und verbindet mit Nr. 9. Es folgt ein Übergangszustand, weil Nr. 9 erst mit Saft gefüllt werden muß, und zwar von Nr. 8 aus.

Während dieses Übergangszustandes fließt zwar Wasser auf Nr. 2 und rückt der Saftinhalt von einem Gefäß zum anderen, aber es fließt noch kein Saft ab (Fig. 144). Erst nachdem der starke Saft von Nr. 8 sich an

den ganz frischen Schnitzeln in Nr. 9 weiter mit Zucker beladen hat, tritt der zweite Saftabfluß ein, wie Figur 145 zeigt:

So folgt ein Übergang nach dem anderen und rückt der Wasserzufluß dem Zylinder 8 immer näher. Schließlich sind acht Füllungen über denselben hingegangen: die Schnitzel sind ausgelaugt.

Diese Saftgewinnung ist nun die allgemeine. Sie hat große Vorzüge, insofern sie ununterbrochen beliebige Mengen zu verarbeiten gestattet und verhältnismäßig gute Säfte liefert. Die letzteren enthalten der Menge nach viel weniger Nebenbestandteile als die Rüben; qualitativ ist aber mit allen Nebenstoffen zu rechnen, welche erwähnt worden sind.

Auch hängt mit dem Diffusionsverfahren die sogenannte Kampagne

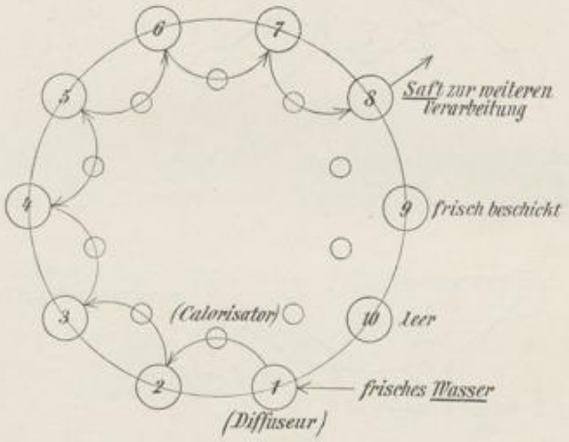


Fig. 143.

zusammen. Die Arbeit kann nur in der Zeit des Jahres nach Ernte der Rüben stattfinden, also von September ab 2—4 Monate, weil die Rübenzelle allmählich für die Diffusion ungeeignet wird.

In dieser Beziehung also würde das Trockenverfahren unabhängiger machen.

Nach der Diffusion bleiben die Schnitzel in stark aufgeschwemmtem Zustande zurück. Sie müssen in besonderen »Schnitzelpressen« von der Hauptmenge des Wassers befreit werden, bevor sie ihrer natürlichen Bestimmung, der Verwendung als Futtermittel zugeführt werden können. Verbesserungen sind also durchaus nicht ausgeschlossen. Patentgesuche auf Saftgewinnungsverfahren sind nichts Ungewöhnliches.

Auf die Saftgewinnung folgt die »Scheidung« oder Läuterung mit Hilfe von Kalk.

Erwärmen der Säfte mit einem Alkali hat den wesentlichen Erfolg, daß freie Säuren neutralisiert und Stickstoffverbindungen, wie Asparagin und Betaïn, unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt werden.

In der Technik findet Kalk allgemein Anwendung, wenn es sich um alkalische Wirkung handelt, weil er das billigste Mittel dieser Art ist, und weil der Überschuß von Kalk so, wie gezeigt wurde, d. h. durch Anwendung von Kohlensäure leicht zu beseitigen ist, während es schwieriger ist, mit überschüssigem Natron oder Kali abzurechnen. Auch hier ist die Verwendung von Kalk üblich, obwohl dadurch einige nicht zu verkennende Erschwerungen des Betriebes herbeigeführt werden.

Durch die Anwendung von Kalk werden die vorhandenen Säuren

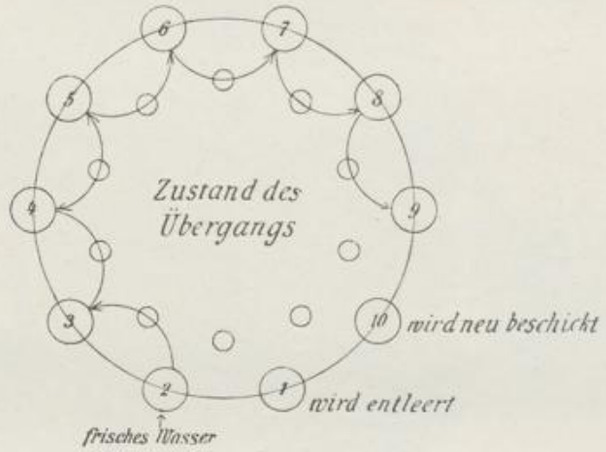


Fig. 144.

des Saftes, z. B. Oxalsäure, in schwerlösliche Salze übergeführt, so daß man in Verbindung mit anderen Ausscheidungen große Mengen von Schlamm, der besonders behandelt werden muß, erhält.

Ferner werden durch das Erhitzen mit Kalk die vorhandenen Alkalisalze zersetzt, so daß man auch nach Entfernung des Kalküberschusses durch Kohlensäure alkalische Reaktion der Säfte, mit der besonders zu rechnen ist, behält.

Trotzdem ist die Kalkscheidung des Zuckersaftes als die wesentlichste Reinigung anzusehen; sie ist allmählich so ausgebildet worden, daß man in den Rübenzuckerfabriken von der Anwendung der Knochenkohle unabhängig geworden ist, indem man verhältnismäßig viel Kalk anwendet.

Wir sehen wieder den Unterschied von Arbeit im Laboratorium

und in der Technik vor Augen. Wenn es darauf ankommt, eine Zuckerlösung zu klären, und man beliebige Mengen zur Verfügung hat, sind Klärmittel wie Knochenkohle sehr gut. Wenn man aber rechnen muß mit dem Ergebnis, so kommt in Betracht, daß in diesem Klärmittel sehr viel Zucker zurückgehalten wird.

Man sieht, daß die Kohle viel von der aufgegossenen Substanz verschluckt, daß man diese nicht verloren geben kann, sondern genötigt wird, sie durch Auswaschen wiederzugewinnen und so einen großen Teil der reinigenden Wirkung wieder aufhebt.

Infolgedessen haben fast alle Rohzuckerfabriken bei uns die Be-

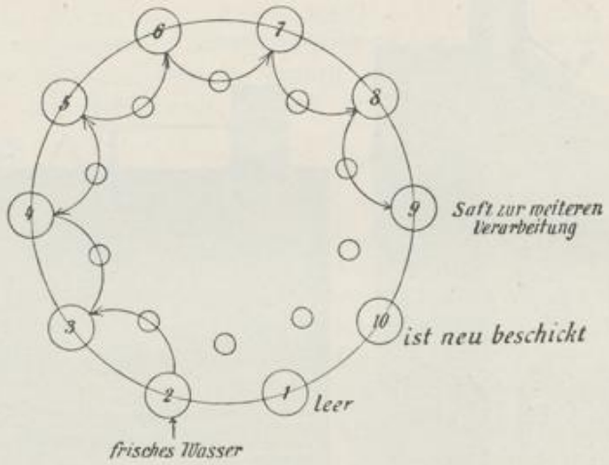


Fig. 145.

nutzung von Knochenkohle aufgegeben; sogar die Raffinerien gehen mehr und mehr davon ab.

Die dadurch an Bedeutung gewinnende Scheidung der Säfte mit Kalk erfordert nachher eine Behandlung mit Kohlensäure. Denn zu den beiden äußerlich erkennbaren Wirkungen des Kalks, zu der Entwicklung von Ammoniak aus den im Safte vorhandenen Stickstoffverbindungen und der Bildung eines Schlammes, bestehend aus schwerlöslichen Kalkverbindungen, geronnenen Stoffen usw. kommt die Bildung löslicher Calciumsaccharate, welche durch Kohlensäure zu zerlegen sind, und freier Alkalien, die neutralisiert werden müssen.

Beide Arbeiten, das Erwärmen mit Kalk und das Einleiten von Kohlensäure, werden in demselben Apparate ausgeführt; denn auch bei dem Einleiten ist zu erwärmen, so daß keine Bikarbonate bestehen bleiben. Die Apparate sind große viereckige Kästen aus

Eisenblech, in denen sich ein mehrfach hin und her geführtes Dampfrohr und ein aufrecht stehendes, mit vielen Löchern versehenes Rohr zum Einleiten der Kohlensäure befindet. Jedes Rohr ist durch passende Ventile verschließbar, während oben an den Kästen Öffnungen zum Einfüllen und Abziehen, auch zum Entlassen von Dampf und von Ammoniak sind, wie die Figuren 146 und 147 erkennen lassen.

Die an und für sich einfachen Arbeiten des Kochens mit viel Kalk und der Zerlegung von löslichen Kalkverbindungen — bis auf einen kleinen Rest von Calciumsaccharat, den man absichtlich den

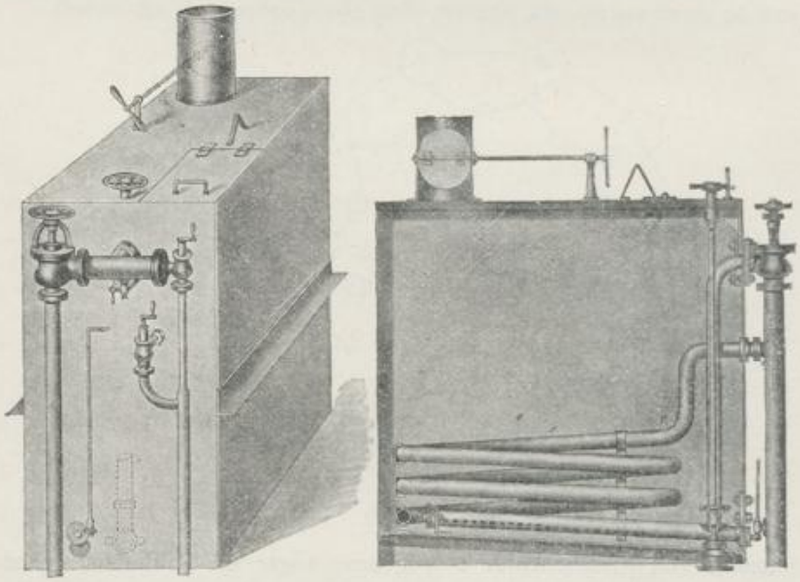


Fig. 146 u. 147. Scheidepfanne.

Lösungen beläßt, weil sie dadurch widerstandsfähiger beim Kochen werden — verlangen nicht unwesentliche Hilfsarbeiten. Man muß Niederschläge von Lösungen trennen, ohne die letzteren zu verdünnen und ohne viel zu verlieren; ferner ist kaustischer Kalk und Kohlensäure zu beschaffen.

Für die Filtrierarbeit, die hier zu leisten ist, sind Schleudertrommeln, wie bei Stärkemehl beschrieben, nicht geeignet; es kommt ein anderer, ebenso gebräuchlicher Apparat zur Verwendung, die »Filterpresse«.

Die Filterpresse hat eine Anzahl von Hohlräumen, die durch Rahmen umschlossen sind und mit dem abzupressenden Schlamm durch ein Druckrohr beschickt werden. Mit diesen Rahmen wechseln in der

ganzen Zusammenstellung Platten ab, die lauter rinnenartige Vertiefungen haben. Zwischen Rahmen und Platten kommen die Filtertücher (vgl. die Figur 89 auf S. 415).

Durch die Pressung wird der Saft abgedrückt und fließt durch die Rinnen nieder, während der Kalkschlamm als feste Masse den Hohlraum der Rahmen ausfüllt.

Was die beiden Hilfsstoffe, den Kalk und die Kohlensäure, betrifft, welche für die »Scheidung« und die »Saturation« nacheinander benutzt werden, so erfolgt deren Darstellung in den Zuckerfabriken durch einen einzigen Prozeß, nämlich durch Glühen von Kalkstein, d. i. Calciumkarbonat:

$$\underset{\text{Calciumkarbonat}}{CaCO_3} = \underset{\text{Calciumoxyd (gebrannter Kalk)}}{CaO} + \underset{\text{Kohlensäure.}}{CO_2}$$

Der Kalkstein wird in großen Schachtöfen zersetzt und liefert Ströme von Kohlensäure, freilich vermischt mit den Bestandteilen der Luft.

Bei dieser Reinigung der Zuckersäfte zeigt sich nun deutlich, daß die Beschaffung des Rohstoffes, d. h. der Rüben, nicht gleichgültig ist.

In Fabriken, deren landwirtschaftliche Seite gut ausgebildet ist, so daß nur reife, gut geerntete und gut aufbewahrte Rüben zur Verarbeitung kommen, sind Kalk und Kohlensäure zur Reinigung der Säfte meist ausreichend. Wo aber sogenannte Kaufrüben, d. h. Rüben, die von kleinen Landwirten zusammengebracht wurden und in ihrer Zusammensetzung verschieden sind, die auch, weil sie längere Zeit gelagert haben, nun in weniger gutem Zustande sind, verarbeitet werden, genügen diese Mittel nicht.

Trotzdem greift man kaum mehr auf die Knochenkohle zurück, sondern benutzt zur Verbesserung solcher Säfte die schweflige Säure, und zwar für sich allein oder in Verbindung mit Kohlensäure, die zum zweiten Male nach ebenfalls erneuter Einwirkung von Kalk angewendet wird.

Die Knochenkohle ist also unschätzbar gewesen in der ersten Zeit, als es sich darum handelte, überhaupt brauchbare Resultate zu erzielen. Sie bleibt ein wirksames Hilfsmittel in einigen Raffinerien und in manchen anderen Fällen. Aber hier, in dem großen Betriebe, wird sie nun mehr und mehr entbehrlich.

Im übrigen besteht ein grundsätzlicher Unterschied zwischen Verarbeitung von Zuckersaft aus Rüben und derjenigen des Saftes aus Zuckerrohr.

Die Nichtzuckerstoffe der Rüben erschweren die Arbeit so, daß man allgemein darauf verzichtet, durch einen einzigen Prozeß genieß-

bare Produkte zu machen. Alles bisher Besprochene und noch vieles Weitere macht die Arbeit auf ein nicht zum Genusse bestimmtes Rohprodukt, auf Rohzucker, aus. Diese Rohprodukte werden erst durch Raffination in sogenannte Raffinade, d. h. in genießbare, weiße Ware übergeführt.

Zunächst verlangt nun das Eindampfen der großen Mengen stark verdünnter Säfte, welche aus Diffusion, Scheidung und Behandlung mit Kohlensäure bzw. schwefliger Säure hervorgehen, besondere Einrichtungen.

Die in beschriebener Weise hergestellten, nun einzudampfenden Säfte enthalten etwa 9 % Trockensubstanz. Verarbeitet man, wie oben angenommen, täglich 200 t (200 000 kg) Rüben, so hat man über 300 000 kg Wasser täglich aus den verdünnten Säften zu verdampfen.

Zu der ungünstigen Beurteilung, welche dieser Betrieb in der ersten Zeit erfuhr, gehörte es daher, daß man die Rübenzuckerfabriken Wasserdampfanstalten nannte. Auch wenn man die großen Erfolge der Sache kennt, muß man sich klar sein, daß solche Wasserverdampfung das Ganze unmöglich machen würde, sobald man sie verschwenderisch oder unregelmäßig leitete.

In der Tat kommen dabei besondere Einrichtungen in Betracht, und diese werden im wesentlichen durch zwei Rücksichten bestimmt:

1. soll man nicht Heizkraft bzw. Brennstoff verschwenden,
2. darf man durch die Art des Verdampfens das Produkt nicht schädigen, was bei Zuckerlösungen, die Salze und andere Nebenstoffe enthalten, um so mehr eintritt, je länger und stärker man erhitzt.

Beides wird zusammen erreicht in denjenigen »Verdampfapparaten«, welche den Saft bis auf die mittlere Stärke von 50 bis 60 % Saccharose bringen. Dann aber bleibt nur der letztere Gesichtspunkt maßgebend, und man verliert Wärme, um die Eigentümlichkeiten des Zuckers zu schonen.

Also gehört zu dem Betriebe eine passende und genügende Ermittlung des Gehalts der Säfte an Saccharose. Diese erfolgt allgemein mit Hilfe besonders hergerichteter Aräometer, der sogenannten Saccharometer, die nach Maßgabe der zu Anfang mitgeteilten Tabelle den Gehalt in Prozenten angeben. Sie zeigen demnach bei 15° C. in einer Flüssigkeit vom

spezifischen Gewicht 1,0401 die Zahl 10
» » 1,1297 » » 30

usw., weil Lösungen von 10 und 30 % Saccharose diese spezifischen Gewichte haben.

Nun ist freilich zu sagen, daß diese Säfte nicht nur Saccharose, sondern auch Nebenstoffe enthalten. Deshalb war diese Bestimmung nicht genügend, als es sich um Ermittlung der in den Rüben vorhandenen Saccharose handelte. Jetzt aber ist fortlaufend festzustellen, in welchem Maße der Gehalt einer Lösung zunimmt; dazu genügen die Saccharometer, wenn man ein für allemal festhält, daß diese Lösung nicht rein ist, obwohl schon eine Verbesserung erzielt ist, so daß vorwiegend Saccharose in Lösung zu messen ist.

Man geht also von einem Apparat auf den anderen über, wenn die Säfte, kalt gemessen, 50—60° am Saccharometer zeigen, wenn der sogenannte »Dünnsaft« ein »Dicksaft« wird.

Die Verdampfapparate haben die Besonderheit, daß sie die große Menge der Wasserdämpfe nicht, wie offene Schalen, in den Fabrikraum entlassen. Dies ist vollkommen unzulässig, wenn man sich wieder vergegenwärtigt, daß z. B. 300000 kg Wasser täglich in Dampf verwandelt werden.

Solche Mengen von Dampf, der im Raume Nebel bildet und sich an den Wänden, den Apparaten usw. niederschlägt, würden alles stören und verderben.

Man muß sie also durch zweckmäßige Einrichtungen verdichten und flüssig ableiten. Dies geschieht ohne Belästigung:

1. durch Einspritzen von kaltem Wasser in den Raum, welcher die Dämpfe aufnimmt, so daß diese gleich verdichtet werden;
2. durch Anwendung der Luftpumpe in Verbindung mit solcher Kondensation.

Demgemäß sind beide Arten von Apparaten geschlossen; sie vermeiden also auch die Aufnahme aller Unreinigkeiten, die bei fortlaufendem Betriebe in offenen Schalen sich bemerkbar machen würden.

Zuerst ist demnach der Verdampfapparat zu betrachten, welcher den Saft von beinahe der Hälfte des Wassers befreit, also auf 50 bis 60° Saccharometer bringt.

Dieser Apparat ist in sehr verschiedenen Ausführungen vorhanden, welche folgendes gemeinsam haben.

Mehrere Heizkörper sind so miteinander verbunden, daß nur der eine unmittelbar geheizt wird, und zwar durch Dampf. Weder dieser noch einer der anderen wird bis zur Siedetemperatur des Wassers gebracht, sondern bis auf 90° ungefähr.

Jeder dieser Heizkörper — deren z. B. drei miteinander verbunden sind — hat in seinem unteren Teil eine große Anzahl von aufrecht stehenden, in sich zusammenhängenden und abgeschlossenen Metallrohren, die vom Dampf durchströmt und dadurch geheizt werden können,

aber nur mäßig. Rings um diese Rohre, sowie oberhalb und unterhalb derselben steht der Zuckersaft; doch bleibt oben ein freier Raum.

Heizt man ein solches Rohrsystem, so entwickelt sich Wasserdampf aus der Zuckerlösung. Dieser Wasserdampf wird in den Heizkörper des zweiten Apparats geleitet und erwärmt dort die Zuckerlösung. Diese Lösung gibt ihrerseits Dämpfe ab, die zur Erwärmung des Rohrsystems im dritten Apparat benutzt werden und auch dort wieder Dämpfe entwickeln.

Also: man heizt nur einen Apparat und erwärmt den Saft in allen drei Apparaten in sehr schonender Weise.

Der Heizeffekt würde unbedeutend sein, wenn nicht etwas hinzukäme: man entzieht die Dämpfe dem letzten Apparat sehr schnell, indem man sie in besonderem »Kondensator« durch Einspritzen von kaltem Wasser verdichtet und den Druck vermindert. Dadurch wird der ganze Vorgang beschleunigt und zwar durch alle drei Apparate hindurch. Das System der drei Verdampfapparate und der Kondensator sind auf den nebenstehenden Figuren 148 und 149 wiedergegeben.

Von Zeit zu Zeit wird neu beschickt; doch wird vermieden, vor einer Neubeschickung den eingedampften Saft aus den Apparaten völlig zu entfernen, weil sonst eine schädliche Unterbrechung des Vorganges eintreten würde.

Im ganzen gibt dies das Bild einer sehr schonenden Heizung und zugleich eines ununterbrochenen Betriebes.

Man schont die Eigentümlichkeit der Saccharose, welche bei starker Erhitzung in unreiner Lösung braun wird, indem man fortwährend bei sehr niedriger Temperatur Wasser zur Verdampfung bringt.

Zugleich nutzt man die Wärme vollständig aus, indem man zum langsamen Anwärmen immer wieder die aus heißer Lösung entweichenden Dämpfe benutzt.

Außerdem ist es in der Technik allgemein üblich, solche Apparate mit Stoffen zu umkleiden, welche die Wärme schlecht leiten, also mit Holz oder besonderen Wärmeschutzmitteln.

Apparate dieser Art werden, je nachdem sie aus zwei, drei oder mehr Siedern bestehen, auch Zweikörper-, Dreikörper- usw. Apparate genannt. Sie liefern den Dicksaft von 50—60° S., der in der Regel filtriert wird und dann auch »Klärsel« heißt.

Diese Flüssigkeit ist es, welche in die sogenannten Vakuumapparate zum weiteren Verkochen übertritt. Die Bezeichnung »Vakuum«, die allgemein üblich ist, trifft insofern nicht ganz zu, als man in diesen Apparaten niemals ein Vakuum, eine Leere, hat. Es wird aber die Luftpumpe angewendet, um Wasserdampf und Luft zu

entfernen, so daß man eine erhebliche Verminderung des Druckes über dem Klärsel und damit ein leichteres Verkochen desselben erzielt.

Auch diese Apparate haben verschiedene, dem Gebrauche angepaßte Formen; sie sind kugelförmig oder walzenförmig, bestehen aus

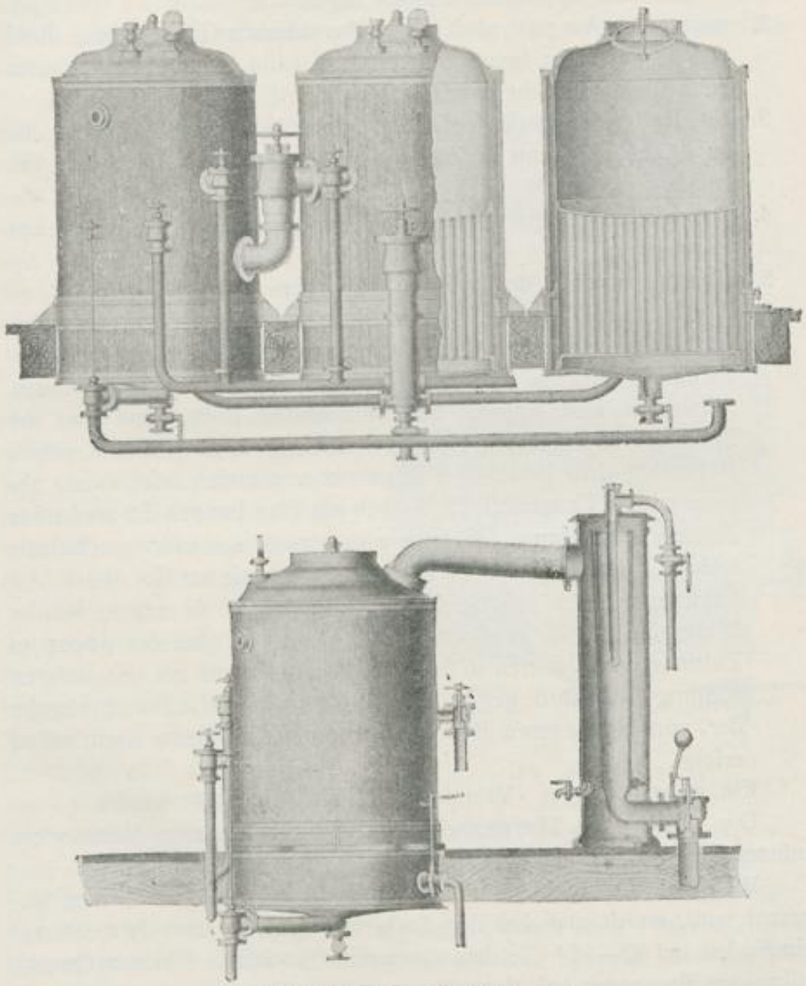


Fig. 148 und 149. Verdampfapparat.

Kugelsegmenten oder anderen Teilen, die luftdicht aneinandergefügt sind und in der Regel über dem eigentlichen Apparat eine sogenannte Haube haben. Durch die Haube sind sie dann mit folgenden wesentlichen Teilen verbunden.

1. mit Kondensator und Luftpumpe. Der Kondensator verdichtet Wasserdampf. Die Luftpumpe ist eine naßarbeitende, welche Luft, Dampf und Wasser fortnimmt. Infolgedessen kocht die starke Lösung bei niederer Temperatur.

An dem Apparat sind noch angebracht:

2. sogenannte Augen, d. h. gegenüberstehende Glasscheiben, durch welche man ins Innere hineinsehen kann, wenn an der einen Seite Licht gemacht wird;
3. ein Rohr zum Einziehen von Dicksaft, welches nur zu öffnen ist, wenn im Inneren geringerer Druck, wie außen vorhanden ist;
4. ein Ablaßventil, unten, zur teilweisen oder völligen Entleerung;
5. Thermometer und »Vakuummeter«.
6. Probezieher. Man hat z. B. einen Stempel mit teilweiser Aushöhlung, welcher in ein drehbares Rohrstück eingreift, das wiederum teilweise offen ist. Das letztere sitzt in einem weiteren, schräg in den Apparat hineinführenden Rohr, und von der Stellung des drehbaren Rohrstückes hängt es ab, ob das weitere Rohr mit dem Inhalt des Apparates verbunden oder davon abgesperrt ist. Er ermöglicht, Proben aus dem Inneren der siedenden Masse zu entnehmen. Ebenso wirken zwei ineinander geschobene Röhren, deren innere drehbar ist, wenn sie an der Wand des Vakuumapparates angebracht sind, so daß sie in entsprechender Weise bei einer gewissen Stellung dem Inhalte des Apparates Zutritt zu der inneren Röhre gestatten, während bei der anderen Stellung Abschluß gegen den Apparat bewirkt ist und Abgabe der von der inneren Röhre aufgenommenen Probe nach außen erfolgt.

Ein walzenförmiges »Vakuum« gibt die Figur 150 wieder.

Die Angaben des Thermometers und des gewöhnlichen Manometers müssen sich entsprechen wie folgt.

Während Wasser in dem Apparat leicht bei 55° zum Sieden gebracht wird, erzielt man bei den Zuckerlösungen, je nach deren Stärke, ein Sieden bei 62—75° C.; dem entsprechen noch 54—108 mm Quecksilber am Barometer bei Normaltemperatur. Nun hat man für diesen Zweck besondere Vakuummeter, welche angeben, um wieviel der normale Druck der Atmosphäre fällt, also wie 760 mm, d. i. 76 cm, durch die Arbeit der Luftpumpe und des Kondensators vermindert werden. Zeigt das Vakuummeter 76, so ist der Atmosphärendruck überhaupt, zeigt es 38, so ist er halb aufgehoben. Dazwischen liegen die Zahlen,

die man im Betriebe findet, z. B. 52 beim Siedepunkt von 62° C., 65 bei 55° C.

Der Dicksaft wird durch Eindampfen unter diesen Umständen leicht soweit gebracht, daß er beim Erkalten zu einer zusammenhängenden Kristallisation erstarrt. Es gibt sogar Methoden der Kristallisation, welche in den Verdampfapparaten und in der Wärme zum Abschlusse kommen.

Im ganzen ist bei der Arbeit im sogenannten Vakuum nur noch eine der obenerwähnten Rücksichten bestimmend; man arbeitet bei geringem Druck und niederer Temperatur, um das Produkt möglichst wenig zu verändern.

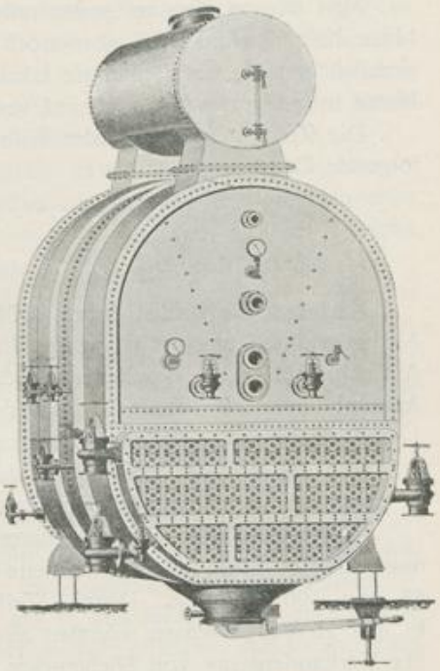


Fig. 150. Vakuum.

Die auch hierbei erforderliche Beurteilung der Konzentration kann natürlich nicht mehr mit Aräometern gemacht werden weil ein wallendes Sieden, auch schon Ausscheidung von Kristallen stattfindet und weil die Stärke der Lösung schnell wechselt.

Da handelt es sich um sofortige Veränderung im Gange der Pumpe, um Zulassen von Heizdampf, um Nachziehen von Dicksaft und dergleichen mehr. Es verläßt sich daher derjenige, der den Betrieb überwacht, der sogenannte Siedemeister, auf erfahrungsmäßig festgestellte Kennzeichen, nach denen er die mit dem Probezieher genommene Probe beurteilt. Er macht z. B. die »Fadenprobe«, d. h. er beurteilt den Faden, welchen die dicke, klebrige Flüssigkeit zwischen zwei Fingern ziehen läßt, er gießt die Probe auf eine Glasplatte und beurteilt nach der Bewegung die Konsistenz, sieht die Größe der bereits enstandenen Kristalle usw.

Es gibt auch Instrumente, sogenannte Brasmoskope und Ebullioskope, welche den jeweiligen Grad der Verdampfung zu ermitteln gestatten.

Das ganze Verfahren läuft nicht auf Eindampfen bis zur Trockne

hinaus, sondern auf Herstellung einer Kristallisation, die von der Mutterlauge getrennt werden kann.

Bei der großen Löslichkeit der Saccharose in Wasser darf natürlich diese Mutterlauge nur sehr unbedeutend sein. Doch muß man, solange alles warm ist, die Kristallisation mit der Mutterlauge aus dem Vakuum ablassen und nachher die Mutterlauge von der Kristallisation möglichst trennen können.

Man arbeitet also auf sogenannte »Füllmasse«, d. h. eine in der Hitze halbkristallinische, aber noch genügend fließende Masse, die ziemlich erstarrt, wenn man sie erkalten läßt. Dann bringt man diese Masse in geeignete Apparate und verarbeitet sie.

Die Zusammensetzung der Füllmasse schwankt stark; man kann folgende Grenzen annehmen:

Saccharose . .	85—92 %
Wasser . . .	10 — 6 %
Nichtzucker . .	5— 2 %.

Nachdem die beiden ersten Größen bestimmt und die dritte durch Abzug ermittelt worden ist, verschafft man sich gewöhnlich noch einen Aufschluß über die Beschaffenheit des Nichtzuckers, indem man eine Aschenbestimmung macht. Man findet bei normaler Zusammensetzung 1—2,5 Asche in 2—5 Teilen Nichtzucker.

Für die weitere Verarbeitung der Füllmasse und aller Rohzucker ist dann das Verhältnis von Saccharose und Wasser besonders wichtig.

Findet man z. B. 85 % Saccharose und 10 % Wasser, so bedeutet dies natürlich nicht, daß die erhaltene Kristallisation auch nur annähernd 85 von 100 ausmacht. Denn 1 Teil Wasser löst 3 Teile Saccharose. In den 10 Teilen Wasser könnten also 30 % gelöst sein. Nur infolge des Vorhandenseins von Nichtzucker ist etwas weniger gelöst. Aber es handelt sich um so viel, daß man unterscheiden muß zwischen fester, auskristallisierter und gelöster Saccharose.

Eine Füllmasse, die 85 polarisiert, enthält ungefähr 63 % Kristalle. Man muß sonach mit Rücksicht auf die weitere Arbeit anders abteilen und sagen: die Füllmasse hat ungefähr:

63 % feste kristallisierte Saccharose

37 % { 22 % gelöste Saccharose
5 % Nichtzucker
10 % Wasser.

Die drei letzten machen zusammen die Mutterlauge, den sogenannten Sirup aus. Von einer solchen Füllmasse hat man also bei vollständiger Trennung 63 % Kristallzucker und 37 % Sirup zu erwarten. Da aber

der Sirup an den Kristallen klebt und haftet, so erhält man wirklich nur ungefähr in diesem Verhältnis Rohzucker und Sirup.

Aus demselben Grunde fließt der Sirup nur langsam ab. Man muß, um die Trennung so gut wie möglich zu machen, abschleudern und dabei bedeutende Kraft anwenden. Es folgt eine Schleuderarbeit, zu der als der üblichen Trennung durch Filtration noch einiges zu bemerken ist.

Die Trommel erhält gewöhnlich eine Ladung von 50 kg Füllmasse und wird dazu gebracht, 1000—1500 Umdrehungen in der Minute zu machen. Unter diesen Umständen tritt ein gefährliches Stoßen durch Unregelmäßigkeit des Ganges ein, wenn sich die Masse nicht ganz gleichmäßig an die Trommelwand anlegt.

Deshalb wird vor dem Einfüllen in die Trommel völlig durchgeknetet, um alle durch die Kristallisation entstandenen Ungleichheiten aufzuheben. Dazu dienen sogenannte Maischmaschinen, welche mit fingerartigen Greifern die Masse längere Zeit durcharbeiten.

In diesen Maschinen wird je nach der Beschaffenheit der Füllmasse auch Sirup zugegeben, um das Ganze schleuderbar zu machen, natürlich aber nur gesättigter Sirup, der keine Kristalle lösen kann.

Außerdem kommt es besonders auf die Konstruktion der Schleuder an. Diese hat immer einen kegelförmigen Einsatz, welcher jede Ansammlung von Füllmasse in dem Mittelraum der Trommel unmöglich macht.

Ferner ist ein Regulator angebracht, welcher der Achse eine gewisse Verschiebung gestattet, wenn trotzdem der Schwerpunkt nicht genau in die geometrische Achse des Apparates zu liegen kommt.

Dieser Regulator kann z. B. aus je drei Metallringen mit Gummipuffern bestehen. Dann ist die Achse so angebracht, daß sie ihre Lage etwas verändern kann, wie die Figur 151 erkennen läßt.

Mehrere solcher Schleuderapparate stehen zusammen in einem Raume, wo außerdem die »Maischmaschine« angebracht ist.

Aus der letzteren füllt man in Gefäße von bestimmtem Inhalt und diese bedienen dann die Schleuderapparate z. B. mit je 50 kg Füllmasse.

Durch das richtige Abschleudern erhält man, wie in diesem Falle, so in allen folgenden: festes Produkt und Sirup, ohne jedoch vollständige Trennung zu erzielen.

Das aus der ersten Füllmasse erhaltene feste Produkt heißt »erstes Produkt« und ist der beste Rohzucker, d. h. derjenige, der am wenigsten Nebenstoffe enthält. Frei von Nebenstoffen ist er natürlich nicht, und da diese Stoffe unangenehm schmecken und riechen, so ist der beste Rohzucker aus Rüben als solcher nicht genießbar.

Darin liegt ein wesentlicher Nachteil, wenn man an das aus dem Zuckerrohr gewonnene erste Produkt denkt, und deshalb wird die Raffination der Rohzucker bei uns sofort notwendig, wie im ganzen sehr umfangreich und wichtig.

Der zum Teil abgelaufene, zum Teil abgeschleuderte Sirup, d. h. Lösung, wird wieder gereinigt. Dazu muß man erst wieder verdünnen und ferner die beschriebenen Arbeiten wiederholen. Dann wird er im Vakuum eingekocht und als Füllmasse einige Zeit stehen gelassen; er liefert einen Rohzucker geringerer Güte, den man als »zweites Produkt« bezeichnet.

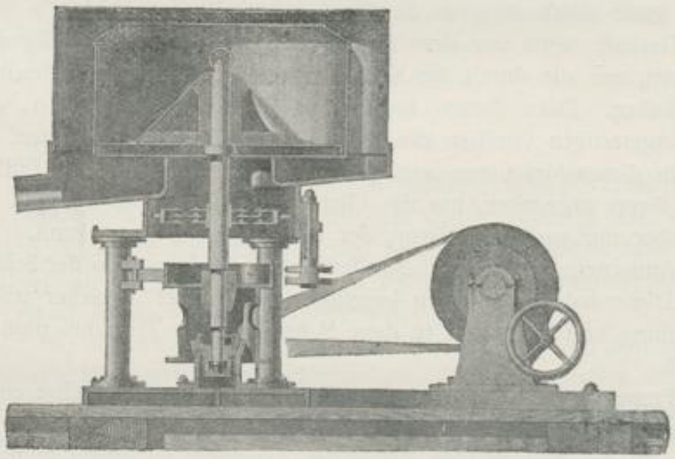


Fig. 151. Schleudermaschine.

Aus dem davon abgeschleuderten Sirup kann man ein »drittes« und weiter vielleicht ein »viertes Produkt« machen, bis der ablaufende Sirup ein so ungünstiges Verhältnis von Zucker zu Nichtzucker zeigt, daß in dieser Weise nicht weiter zu arbeiten ist. Dann heißt das Produkt »Melasse« und erfährt besondere Verarbeitung.

Alle erhaltenen Rohzucker sind deshalb gering, weil den Kristallen ein unreiner Sirup anhaftet. Man kann sie daher verbessern durch »Decken«, d. h. durch Verdrängen dieses Sirups mit Hilfe von Flüssigkeit, welche keinen Zucker löst. Solche Flüssigkeit ist konzentrierte reine Zuckerlösung, welche mit dem Rohzucker gemischt und dann abgeschleudert wird, so daß der anhaftende Sirup mit fortgerissen wird. Da jedoch nur selten dadurch genießbare Produkte hergestellt werden, so bleibt die besondere Arbeit der »Raffination« bestehen.

Mit dem Vorstehenden ist die Herstellung von Rohzucker aus Rüben bis zu demselben Punkte geführt, wie diejenige aus Zuckerrohr usw.

Man bekommt aus Rüben eine große Anzahl verschiedener Rohzucker mit einem Saccharosegehalt von 88—99 %, die verschieden aussehen und selten ganz weiß sind. Alle diese sind Rohprodukte für die Raffination; aber auch Kolonialzucker, d. h. rohe Produkte aus Zuckerrohr usw., unterliegen der Raffination.

Denn obwohl es möglich ist, diese als solche zu genießen, wird doch in allen zivilisierten Ländern weiße Farbe und bessere Form des Produktes gefordert.

Bei dieser Raffination ist es sogar in mancher Beziehung von Vorteil, beiderlei Arten von Rohzucker zusammen zu verarbeiten, weil sich die Nichtzuckerstoffe derselben zum Teil neutralisieren. Dies geschieht vielfach in England.

England sowohl wie Holland beziehen viel Rohzucker, der dem Zuckerrohr entstammt, aus ihren Kolonien. Bei uns spielt derselbe keine Rolle. Das Verfahren der Raffination ist nicht wesentlich durch Hinzunahme von Zucker aus Rohr beeinflußt.

Dieses Verfahren hat aber im ganzen sehr vielseitige und ins Einzelne gehende Ausbildung erfahren; man hat daher noch ein besonderes Wort »Affination« gebildet und versteht darunter diejenigen Verbesserungen des Rohzuckers, bei welchen dieser nicht wieder gelöst, sondern durch Abwaschen mittelst heißen Dampfes oder mittelst Klärsels von dem Sirup befreit wird. Danach bleiben unter der Bezeichnung

»Raffination« diejenigen Arbeiten zusammengefaßt, bei denen der Rohzucker wieder gelöst und in Lösung gereinigt wird. Die Lösung bewirkt man durch wenig heißes Wasser unter Zusatz von etwas Kalk in Pfannen mit Doppelboden, die durch Dampf geheizt werden. Dann erfolgt die Reinigung durch Knochenkohle oder andere Mittel.

Bei dieser Arbeit ist zu berücksichtigen, was schon hervorgehoben wurde, nämlich, daß die Kohle erhebliche Mengen von Flüssigkeit zurückhält. Filtriert man also starke Zuckerlösungen über dieses wirksame Reinigungsmittel, so muß man, um nicht zuviel Zucker darin zurückzulassen, nachher

1. »Absüßen«, d. h. Auswaschen und die Waschflüssigkeit wieder zufügen. Dabei gibt es natürlich eine Grenze, bei welcher die Waschflüssigkeit wieder zu unrein wird. Erfahrungsgemäß kann man bis zu 0,5 Saccharometer auswaschen.

Ferner wird die Knochenkohle nach einiger Zeit unwirksam, weil sich die feinen Poren verstopfen; man muß also

2. »Wiederbeleben«; dies ist eine umständiche, mit Verlust verbundene Arbeit. Deshalb ist, wie erwähnt, die Knochenkohle aus der Rohzuckerfabrik verdrängt, und man sucht sie auch in der Raffinerie zu ersetzen. Zum Beispiel hat F. v. Soxhlet eine Reinigungsmasse, bestehend aus gleichen Teilen von Kieselgur und Holzmehl, empfohlen, von welcher 1 Teil etwa 100 Teile Zucker reinigt, um nachher in Filterpressen abgepreßt und verbrannt zu werden.

Auch gereinigter Flußkies hat eine Filtrierwirkung, und die schweflige Säure wirkt klärend auf die Lösungen des (nun schon sehr reinen) Zuckers, so daß die Knochenkohle auch aus dem Raffineriebetriebe so gut wie völlig verdrängt ist, nachdem sie für die erste Entwicklung die erwähnte wichtige Rolle gespielt hat.

Das Wesen der Affination oder Raffination besteht darin, daß man die Rohzucker zerlegt in

1. gute, genießbare Raffinade und
2. Melasse, welche in besonderer Weise zu verarbeiten oder als solche zu benutzen ist. Dieser Betrieb geht das ganze Jahr hindurch fort, während die Rohzuckerarbeit ihre »Kampagne« hat, d. h. nur mit frischen Schnitzeln zu betreiben ist.

Das besondere Verfahren der Raffination, welche von der Mehrzahl der Fabriken angenommen ist, beruht darauf, daß man die Rohzucker auflöst und in der Lösung so gut wie möglich reinigt. Die Reinigung gelingt nicht vollständig; Trennung von Melasse bleibt also immer notwendig.

Zu diesem Zwecke wird wieder eingekocht bis auf »Korn«, d. h. bis sich kleine Kristalle in der heißen Masse zu bilden beginnen.

Diese kleinen Kristalle kann man nach zwei verschiedenen Grundsätzen zur Herstellung weißen, genießbaren, mehr oder minder reinen Zuckers benutzen. Die Verschiedenheit, welche überhaupt für Kristallisation ihre Bedeutung hat, besteht darin, daß man der Masse Ruhe läßt oder sie planmäßig bewegt.

1. Wenn die Masse, welche kleine Kristalle enthält und heiß ist, in Ruhe erkaltet, so entstehen natürlich neue Kristalle, welche mit den ersteren zusammenwachsen, so daß man schließlich Kristallgruppen, Drusen u. dgl. findet.

Bei der großen Löslichkeit der Saccharose führt dies zu vollkommen fest zusammenhaltenden Kristallisationen, die der Natur des Vorgangs

entsprechend, etwas Mutterlauge einschließen. Sie haben daher ein gelbliches oder grünliches Aussehen und sind für Genußzwecke noch nicht geeignet.

Die Festigkeit der Kristallisation ist aber eine derartige, daß man die Mutterlauge mit mechanischen Mitteln (Absaugen, Abschleudern usw.) daraus entfernen und weiße Produkte erzielen kann.

Das Verfahren ist demnach brauchbar, aber nicht das einzig mögliche.

2. Hält man dagegen die Masse, in der kleine Kristalle gebildet sind, warm und läßt man weiter Wasser abdunsten, so wachsen die einzelnen Kristalle, ohne daß sich notwendig neue bilden, und zwar kann dies ziemlich weit getrieben werden [1]).

Dazu gehört freilich, daß man dafür sorgt, die Lösung gesättigt zu erhalten und die Masse fortdauernd bewegt, so daß die Kristalle nicht zusammenbacken, sondern jeder einzelne wachsen kann.

Während also die heiße Masse, sich selbst überlassen, in 12—24 Stunden erkaltet, gibt es Vorschriften, dieselbe unter Umrühren heiß zu halten, so daß erst in 72 Stunden die Temperatur des Raumes erreicht wird. Im letzteren Falle findet »Kristallisation in Bewegung« statt, unter fortwährender Verdunstung von Wasser.

Auch diese Kristallisationsmethode hat sich, wie diejenige des Einstreuens fertiger Kristalle, auf dem Boden der Zuckerindustrie entwickelt.

Mit solchen Unterschieden hängen nun die verschiedenen Verfahren der Herstellung von Raffinade und Konsumzucker in erster Linie zusammen. Dabei sind natürlich die Formen, Schleuderapparate usw. verschieden.

I. Arbeit auf Hutzucker.

Die mit Rohzucker hergestellte Lösung wird im Vakuum eingedampft, bis sich kleine Kristalle schon dort in der Wärme bilden und noch heiß in Formen von Eisenblech, d. h. aus gutem Wärmeleiter, welche die konische Form von Hüten haben, eingefüllt. Man läßt dann in Ruhe erkalten. Dies findet in 12—24 Stunden statt und endet mit der Bildung einer fest zusammenhängenden, aber von Sirup durchtränkten und gefärbten Kristallmasse.

Dann wird Sirup abgesaugt, indem man die Formen mittels Gummidichtung auf ein mit der Luftpumpe verbundenes Rohr befestigt, wie die Figur 152 ergibt. Dabei bleibt aber ein Rest von Sirup haften.

---

[1]) Vgl. D. R. P. 33190.

Es fragt sich also, wie man den letzteren entfernt. Wieder zu lösen und wieder zu reinigen empfiehlt sich nicht. Denn ein vollständig weißes Produkt, wie es verlangt wird, ist auf diesem Wege nicht zu erzielen.

Es bleibt also nur möglich, die Reste anhaftenden Sirups durch Abwaschen zu verdrängen und dies ist mit Rücksicht auf die große Festigkeit der entstandenen Kristallisation möglich, ohne daß man zerschlägt oder überhaupt zerkleinert.

Wenn man nun weiter die Waschflüssigkeit für diesen Zweck sucht, so kommt in Betracht, daß sie keine Saccharose lösen und da

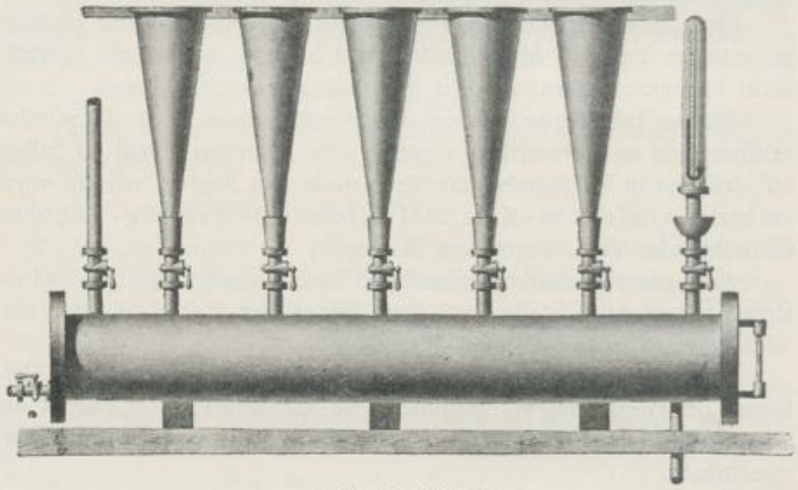


Fig. 152. Nutschbatterie.

es sich um Herstellung eines Genußmittels handelt, weder Schädliches enthalten, noch Geschmack oder Geruch hinterlassen darf. Deshalb bleibt nicht viel anderes übrig, als gesättigte Lösung von Saccharose selbst.

Die Verdrängung des Sirups wird im allgemeinen als »Decken« bezeichnet. Die zu dem Deckprozeß dienende reine Zuckerlösung, die entweder anderswoher entnommen, oder durch Auflösen des oberen Teils der Kristallmasse in den Formen selbst hergestellt wird, verdrängt, indem sie durchfließt, den unreineren Sirup so vollständig, daß die Hauptmasse nachher weiß ist.

Diese weißen »Brode« werden noch feucht aus den Formen genommen und von der obersten, in der Regel noch etwas gefärbten Spitze befreit. Man dreht eine neue Spitze an und trocknet in be-

sonderen Räumen bei 25°, zuletzt bei 50°. Dadurch wird das Wasser der Deckflüssigkeit entfernt und das Kristallgefüge fester gemacht.

So erhält man das »erste Produkt der Raffination«, insofern gute Rohzucker verwendet wurden, vollkommen weiß, auf allen Bruchflächen gleich, d. i. voll, hart und klingend.

Die ablaufende Deckflüssigkeit wird dann wieder demselben Reinigungsprozesse, wie Rohzuckerlösung, unterworfen, wieder im Vakuum eingedampft usw. Schließlich aber wird eine Spur unlöslicher und unschädlicher blauer Farbstoffe (Ultramarin) vor der Kristallisation zugesetzt, um den nicht mehr ganz zu beseitigenden gelben Farbenton durch Komplementärfarbe aufzuheben. In dieser Weise gewinnt man das »zweite Produkt« der Raffination als eine etwas geringere, ziemlich gleich aussehende Ware.

Der Sirup davon liefert in der Regel noch kristallinische weiße Ware als »drittes Produkt« der Raffination, während die davon ablaufenden Sirupe gefärbte »Nachprodukte« liefern und schließlich nicht mehr erstarren, sondern Melasse bleiben.

Daß diese Reihenfolge eine notwendige Folge der sich anhäufenden Nebenstoffe ist, erkennt man bald, wenn z. B. versucht wird, drittes Produkt in Hutform zu machen. Es bekommt nicht mehr den nötigen Halt durch Zusammenschluß der einzelnen Kristalle; es wird brüchig.

Ein Bild von den Mengenverhältnissen dieser notwendigen Reihenfolge von Produkten zeigt aber das Überwiegen der fertigen und genießbaren.

Andererseits erkennt man, daß die Arbeit nie ein Ende nimmt; denn die Nachprodukte sind wieder zu verarbeiten, wie Rohzucker.

Dabei entstehen nun fertige genießbare Produkte in zwei verschiedenen Formen, und man kann fragen, ob deren Unterschied nur ein äußerlicher ist, ob feste oder lockere Kristallisation gleich sind. Es ergibt sich bald, daß die Form der harten klingenden Brode eine nicht zu unterschätzende Garantie für die Reinheit bietet. Diese Form ist eben nur herzustellen, wenn sich ein Netzwerk von Kristallen zusammenfügt, welches ein genügend festes Ganzes bildet, um allen Sirup aus den Poren verdrängen zu lassen, ohne sich zu verschieben oder brüchig zu werden.

Ein richtiges Brot ist auf allen Bruchflächen gleich kristallinisch und hart. Dies bleibt aus, wenn die Füllmasse mehr Nebenstoffe enthält.

Deshalb ist aber die Möglichkeit, brauchbare, weiße Raffinade zu machen, nicht ausgeschlossen. Sie wird gemacht und daraus folgt, was in der Technik ganz allgemein ist, die Herstellung verschiedener Qualitäten.

Neben den Raffinaden erster Qualität macht man solche zweiter und dritter Qualität, indem man übergeht auf eine andere Form, mit der

II. Arbeit auf mehlförmige, weiße Ware, sogenannten Farin. Dabei wird die entstehende lockere Kristallmasse durch Decken gereinigt, und zwar wird dieses Decken meistens in den Schleuderapparaten vorgenommen. Hierzu kann wiederum Deckklärsel aus anderem Zucker benutzt werden, oder durch Wasser oder durch Dampf in der Schleuder selbst so viel Lösung hergestellt werden, daß diese den Sirup abdrückt und weißes Produkt zurückbleibt.

Dieses Produkt kann sehr gut sein, kann aber auch, weiß gemacht durch blaue Farbstoffe, von mäßiger Beschaffenheit hergestellt werden. Man muß immer erst untersuchen, weil diese kleinkristallinische Form nicht solche Garantie für die Reinheit bietet, wie es bei der ersteren der Fall ist.

Wir sehen also wieder, daß die Form, in welcher das Produkt in den Verkehr tritt, erheblichen Wert hat. Deshalb hat man noch andere Formen gesucht und gefunden, welche Garantie für die Reinheit der Saccharose bieten. Dies führt auf die

III. Verfahren, harten, weißen Zucker in Schleuderapparaten herzustellen.

Bei diesem Verfahren bildet man wieder »grüne Brode«, d. h. zusammenhängende Kristallisationen von Zucker, welche durch Sirup gefärbt sind; den Sirup entfernt man aber nicht durch Absaugen mit der Luftpumpe, sondern durch Abschleudern in der Schleudertrommel. Ebenso wird der Prozeß des Deckens in der Trommel besorgt.

Dazu gehören besondere Einrichtungen, nämlich

1. Formen, die in die Trommel passen. Diese sind so gestaltet, daß sie sich für eine kreisrunde Zusammenstellung eignen.

Im übrigen kann die Größe dieser Formen und die Einrichtung der Schleudertrommel verschieden sein. Sie werden den Betriebsverhältnissen einer jeden Raffinerie und den Bedürfnissen, auf die man besondere Rücksicht nimmt, angepaßt.

Figur 153 gibt ein Beispiel; dadurch wird die grundlegende Einrichtung, aus der sich das Weitere entwickelt hat, vorgeführt.

Zehn solcher Formen füllen den inneren Raum einer Trommel aus. Natürlich muß diese Trommel entsprechend stärker sein, um mit dem Gewicht der Formen gefahrlos laufen zu können.

Zu der Form gehören Einsätze, die den Hohlraum teilen. Man kann also entweder den Hohlraum ganz mit Füllmasse beschicken, oder vorher Einsätze anbringen und dann die einzelnen dadurch geschaffenen Abteilungen des Hohlraumes füllen.

Beim Füllen wird ein passender Deckel untergelegt und festgeklemmt. Dieser wird wieder abgenommen, wenn die Füllmasse, die heiß einfließt, erstarrt ist. Dann kommt die Form in die Schleudertrommel.

Durch die Axifugalkraft wird nun die Hauptmenge des Sirups aus der zusammenhängenden Masse hinausgeschleudert, ebenso wie er durch die Luftpumpe abgesaugt wurde.

Immerhin bleibt so viel veränderlicher Sirup an den Kristallen haften, daß die sogenannten »grünen Platten« nach einiger Zeit ganz dunkel werden, wenn man sie nicht weiter reinigt.

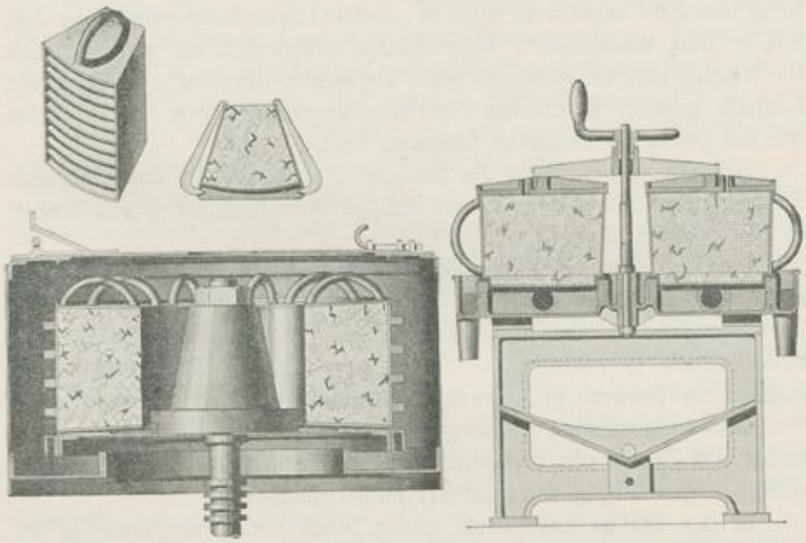


Fig. 153. Schleuderapparat und Decktisch.

Zur Reinigung ist also ein Deckprozeß erforderlich; dieser vollzieht sich mit Hilfe der Schleudertrommeln wie folgt (vgl. die Figur rechts).

Man bringt die Formen zunächst auf einen Decktisch mit passender Zuleitung von Deckkläre und zwar tritt die letztere von unten ein. Sie verdrängt den grünen Sirup in 20—25 Minuten, so daß er überfließt und durch Rinnen abgeführt wird. Nachher wird die in den Platten gebliebene Deckkläre wieder abgeschleudert, was 30—40 Minuten dauert.

Schließlich wird getrocknet und harte klingende Ware dadurch erhalten.

Die Form dieser Platten ist für den Gebrauch besonders geeignet. Man macht die Platten so stark, daß man daraus mit Leichtigkeit Würfel

und parallelepipedische Stücke schneiden kann, wie sie für den Gebrauch passen. Damit hängt die Konstruktion besonderer Schneideapparate und sogenannter Knipsmaschinen zusammen.

Es gibt aber auch Schleudertrommeln, welche für derartige zusammenhängende Kristallisationen in Hutform hergerichtet sind. Wie die mannigfaltige Benutzung der Trommel schon bei dem Stärkemehl verschiedene Einrichtungen nötig machte, so tritt hier erst recht die Brauchbarkeit des unter dem Namen »Zentrifuge« bekannt gewordenen Apparates und damit zugleich die verschiedenartige Anpassung an den Gebrauch hervor.

Wenn nun Apparate, in denen eiserne Formen mit Zucker gefüllt, in großer Zahl angebracht sind, in schnelle Umdrehung versetzt werden, wie es zum Abschleudern dicken Sirups erforderlich ist, wird natürlich die Gefahr, daß ein schweres Stück abgeschleudert wird, ziemlich groß. Deshalb gibt es unter dem Namen »Panzerzentrifugen« noch solche, die mit einem Schutzmantel umgeben sind.

Schließlich geht also die Raffinade, d. h. die für den Gebrauch bestimmte, weiße Saccharose in ziemlich verschiedener Beschaffenheit in den Verkehr über.

Drei von den erwähnten Formen sind als wesentlich festzuhalten: Hutzucker, weiße, mehlförmige Ware und Platten. Was die darin erkennbaren Kristalle betrifft, so kann man jede zusammenhängende feste Kristallisation grobkörnig oder feinkörnig machen, je nachdem beim Kochen im Vakuum gröberes oder feineres Korn gebildet wurde.

Dieser Unterschied hat lange Zeit das Vorurteil erhalten, Kolonialzucker aus Zuckerrohr sei süßer als Rübenzucker, weil der erstere gewöhnlich grobkörnig war und der andere feinkörnig.

In der Tat ist ein gleich großes Stück reiner Saccharose in der ersten Form schwerer, als in der zweiten; ebenso ist ein Kubikzentimeter grobkörnigen Zuckers süßer, weil er schwerer ist, mit anderen Worten, weil er mehr feste Substanz und weniger Luft zwischen den einzelnen Kristallen enthält, als die feinkörnige, einem viel Luft enthaltenden Schwamm vergleichbare Masse.

Wenn man endlich die drei beschriebenen Verfahren hinsichtlich der Ausbeute an weißer Ware vergleicht, so ergibt sich ein der Natur der Sache entsprechendes und bemerkenswertes Resultat; das Verfahren, welches die vollendetste Form liefert, gibt die geringste Ausbeute, weil verhältnismäßig viel in die Nachprodukte gedrängt wird.

Als die vollendetste Form unter den bisher erwähnten, d. h. als diejenige, welche die größte Garantie für die Reinheit bietet, ist die Hutform zu betrachten, weil es am schwierigsten ist, so große Stücke

von gleichmäßiger Beschaffenheit, durch und durch kristallinisch, zu machen, die bei Versendung und im Verkehr ganz bleiben. Das gelingt eben nur mit sehr reiner Lösung und wenn man viel Mutterlauge, die von neuem wieder zu reinigen ist, übrig läßt.

Durchschnittlich erhält man nach diesem Verfahren aus 100 kg nur 83,6 kg »fertige Produkte« (die drei ersten) und 16,4 kg Nachprodukte.

Bei Arbeit auf Platten ist es leicht, 85 kg fertige Produkte zu erhalten, weil eben die Platte ein kleineres Stück ist und deshalb noch als kristallinische Masse zusammenhält, wenn nicht ganz so gut gearbeitet wurde.

Dementsprechend kann man mehlförmige weiße Ware in Menge von 87 aus 100 durch Decken in Zentrifugen gewinnen. Diese kaum kristallinische Ware bietet aber natürlich keine Garantie für Reinheit; sie kann 100 polarisieren, aber auch bedeutend weniger.

Die Form hat also ihre Bedeutung, und eine noch zu besprechende Form ist diejenige großer, ausgebildeter Kristalle.

Deshalb hat man von jeher sogenannten Kandis hergestellt, aber immer gefunden, daß die Herstellung großer Kristalle einer so löslichen Substanz, wie Saccharose ist, mit großen Verlusten verbunden ist, wenn man in Ruhe langsam wachsen läßt.

Dies stellt sich anders bei der Kristallisation in Bewegung; deshalb sind die Unterschiede der Verfahren von allgemeiner Bedeutung.

Das älteste Verfahren, Saccharose in großen Kristallen zu ziehen, ist dasjenige der Herstellung von Kandis in Töpfen. Dazu wird der Prozeß der Kristallisation künstlich in die Länge gezogen. Absichtlich erhält man die Temperatur der heißen Lösung tagelang und dann läßt man noch langsamer erkalten, immer in Ruhe.

Hierzu dienen kleine Gefäße, die »Kandispotten«, und geheizte Räume, die »Kandisstuben«. Die Kandispotten sind kupferne Töpfe mit flachem Boden und schrägen Wänden. In den letzteren sind feine Löcher, durch welche vor jedesmaliger Füllung Fäden gezogen werden, also das lange bekannte Hilfsmittel benutzt wird, welches den Kristallgruppen Gelegenheit zur Bildung gibt, aber nicht zu einzelnen Kristallen führt.

Nachdem die Löcher von außen verklebt sind, füllt man mit heißer Lösung und bringt die Töpfe in Kandisstuben, welche eine Temperatur von 60° haben, also Wasser zur Verdunstung bringen. Diese Temperatur wird 72—76 Stunden erhalten. Dann stellt man die Heizung ab und verschließt die Stube vollständig. So vergehen zwölf Tage, bis die Temperatur auf 35—38° sinkt.

Man gießt dann den Sirup ab, wäscht mit Wasser von gleicher Temperatur nach und erhält die Kristalle blank, indem man sehr vorsichtig trocknet.

Dabei stellt sich gewöhnlich heraus, daß mit Herstellung dieser besonderen Form ein größerer Verlust an Zucker, wenigstens an kristallisierbarem Zucker, verbunden ist. Dies ist um so mehr der Fall, als man diese besondere Form mit Vorliebe nicht weiß, sondern braun oder gelb herstellt. Es soll damit der Schein erweckt werden, daß Zucker aus Rohr in großen Kristallen vorliege. Ein solcher braungefärbter Zucker aus Rohr hat ja aromatischen Beigeschmack; natürlich verliert aber eine unreine Zuckerlösung, die man solange erhitzt, an Saccharose, weil Invertzucker gebildet wird, welcher nicht kristallisiert.

Diese Art des Betriebes ist also mit großen Verlusten verbunden; die von den Kristallen ablaufende Mutterlauge ist nicht, wie ein anderer Sirup, zur Kristallisation zu bringen.

Das Ganze ist immer nur eine Nebenarbeit gewesen; Herstellung eines Produktes für Liebhaber. Immerhin knüpfen sich an die großen Kristalle einige Beobachtungen.

Zunächst kann man daran wirklich unterscheiden, ob sie aus Zuckerrohr oder Rüben herstammen. Die beiden Rohstoffe haben, wie wir sahen, verschiedene Nebenbestandteile neben Saccharose. Die letztere kristalliert also aus verschieden beschaffener Mutterlauge, und es ist hier Gelegenheit gegeben, den Einfluß der Mutterlauge auf die Ausbildung der einzelnen Kristallflächen zu beobachten. Kandiskristalle aus Rübensäften — ob sie nun braun oder weiß sind — sind immer platter, als solche aus Rohrsaft, weil eine andere Ausbildung der Flächen in der langen Zeit der Kristallisation auffallend wird.

Ferner, wenn man nun wieder fragt: was ist schwerer, ein Kandiskristall oder ein genau ebenso großes Stück kleinkristallinischer Raffinade? — so kann man keinen Augenblick zweifelhaft sein; denn der erstere ist massiv, das andere von lufterfüllten Räumen durchzogen, wie ein Schwamm.

Daraus folgt, daß ein Kubikzentimeter Kandis eine Tasse Tee süßer macht, als ein Kubikzentimeter Hutzucker, wenn beide chemisch reine Saccharose sind. Mit der Abstammung aus Zuckerrohr oder Rüben aber hat dieser Unterschied nichts zu tun.

Im übrigen führt auch diese künstlich verlangsamte Kristallisation hauptsächlich zu Kristallgruppen, weil die ganze Masse in Ruhe ist, Kristalle nebeneinander entstehen, an den Gefäßwänden oder an den Schnüren haften und zusammenwachsen.

Etwas wesentlich anderes, in der Zuckerindustrie schon allgemein

Anerkanntes, aber auch für andere Gebiete Nützliches wird erst erzielt durch Kristallisation in Bewegung.

Diese führt zu lauter einzelnen Kristallen und wurde zuerst im Vakuum durchgeführt, indem man sehr reine Säfte nicht bloß auf »Korn« kochte, sondern die kleinen Kristalle unter Arbeit der Luftpumpe langsam wachsen ließ — mit besonderer Vorsicht.

Dann hat man Apparate für diese Arbeit hergerichtet und gefunden, daß man auch aus unreinen Säften gute Kristalle ziehen kann, wenn man besondere Bedingungen dafür herstellt.

Diese besonderen Bedingungen führen allerdings dazu, daß man von guten Kristallen sehr unreine Sirupe, die schon bald die Bezeichnung »Melasse« verdienen, abzieht. Es handelt sich aber dabei nicht mehr

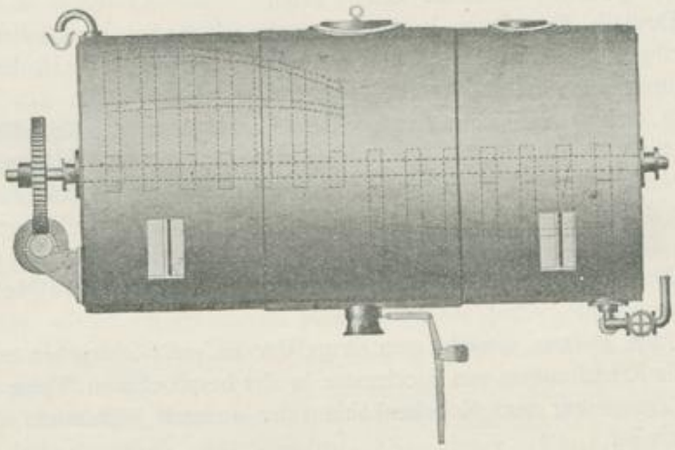


Fig. 154. Kristallisation in Bewegung.

um Invertzucker, sondern um die bei Melasse bald zu besprechenden Nebenstoffe.

Der Apparat ist ein liegender Zylinder mit Rührwelle, der eine Heizvorrichtung hat und in welchen man feines Kristallmehl oder warm gesättigte Lösung nachziehen kann. Er ist durch die Figur 154 deutlich gemacht.

Darin wird nun Füllmasse, die man vorher im Vakuumapparat bis auf Korn gekocht hat, lange Zeit bei höherer Temperatur erhalten. Der Unterschied von dem beschriebenen Kandisbetriebe liegt darin, daß beständige Bewegung unterhalten wird und daß man von Zeit zu Zeit neues Material zuführt. Es wird also nicht während der ganzen Zeit dieselbe Mutterlauge erhitzt; vielmehr ist der Vorgang folgender: die

ersten Kristalle, das sogenannte Korn, wachsen, indem sie der Mutterlauge Zucker entziehen. Dann zieht man Sirup, der feines Kristallmehl enthält, ein. Das letztere löst sich in der schwächer gewordenen Mutterlauge. Die größeren Kristalle können von neuem wachsen. Dies geht längere Zeit fort, unter der Bedingung, daß man die Mutterlauge durch passende Zufuhr von neuem Material auf dem Sättigungspunkte erhält.

Natürlich wird nach einiger Zeit diese Mutterlauge doch reich an Nichtzucker, so daß man aufhören muß; aber bis dahin wachsen die einzelnen Kristalle und wird durch die Bewegung verhindert, daß sich Krusten oder Drusen bilden.

Darin liegt der Vorzug, weil die letzteren fast immer unreine Mutterlauge einschließen, während die einzelnen Kristalle rein sind, wie dieser sogenannte fadenlose Kandis zeigt.

Deshalb hat dieses Verfahren auch schon bei der Rohzuckerdarstellung allgemeine Aufnahme gefunden, weil auch die Rohzucker verhältnismäßig besser werden.

Ja, es überträgt sich auf andere Betriebe, bei denen die Kristallisation wesentlich ist, so daß die Apparate verschiedene Form annehmen.

Natürlich fragt es sich nun, ob man dies neue Produkt zu dem Preise des Hutzuckers liefern kann, d. i. für 45 Pfennige ein Kilogramm, wenn die Preise hoch sind.

Danach bleiben uns die Methoden zur Verarbeitung von Melasse zu besprechen.

Unter Melasse versteht man Sirup, der so viel Nichtzucker enthält, daß die Kristallisation von Saccharose in der besprochenen Weise, auch unter Benutzung von Knochenkohle oder anderen Klärmitteln, nicht möglich ist.

Zum Beispiel ist Melasse ein Sirup von

50 % Saccharose,
34 % Nichtzucker,
16 % Wasser.

Solange man keine besonderen Verfahren hatte, Melasse auf Zucker zu verarbeiten, hielt man es für nötig, deren Menge möglichst zu vermindern. Eben deshalb wurde Knochenkohle viel gebraucht und alles getan, um aus einer gegebenen Menge Rohzucker möglichst viel kristallisierte, wenn auch verschiedene — erste, zweite usw. — Produkte, neben möglichst wenig Melasse zu erhalten.

Trotzdem waren die Mengen von Saccharose, die in Form von Melasse übrig blieben, zu groß: z. B. bei einer Jahresverarbeitung von 15 Millionen Tonnen Rüben etwa 180 000 t Saccharose in der Melasse.

Daher drängte alles darauf hin, besondere Verfahren der Verarbeitung von Melasse auszuarbeiten, und seitdem dies gelungen ist, hat sich die Sachlage wesentlich geändert. Jetzt sucht man die Knochenkohle zu vermeiden, soviel es geht, macht gute Rohzucker durch Kristallisation in Bewegung, solange dies gelingt, und verarbeitet diese auf Raffinade.

Dabei scheut man sich viel weniger als früher vor Melasse, weil man sie zweckmäßig zu verarbeiten oder auch als solche zu benutzen gelernt hat.

Zunächst handelt es sich um die Gewinnung von Zucker aus Melasse

1. unter Benutzung der Saccharate,
2. durch Osmose.

Saccharate sind Abkömmlinge der Saccharose, welche Metall enthalten; die wichtigsten darunter sind die Calciumsaccharate. Es handelt sich also zunächst darum, wie man Calciumsaccharate, die zum Zwecke der Zuckerdarstellung zu benutzen sind, aus Melasse machen kann.

Dies kann in der nächstliegenden Weise geschehen, indem man Calciumhydroxyd mit Melasse zusammenbringt.

1. Frisch gelöschter Kalk und Melasse werden vermischt, so daß auf ein Molekül Saccharose in der Melasse drei Moleküle Kalk kommen, d. h. auf 171 Gewichtsteile Zucker 84 Gewichtsteile Kalk.

Diese allmählich erhärtende Masse wird bei 100° getrocknet, was zwar schwierig ist, aber den Erfolg hat, daß der Zuckerkalk sehr schwer löslich wird.

Die bröcklige Masse wird mit dünnem Spiritus (35 % Tralles) lange und gründlich ausgewaschen. Bei dieser »Elution« geht ziemlich die ganze Menge der Nebenstoffe in Lösung.

Aus dem erhaltenen Saccharat kann man dann den Kalk durch Kohlensäure abscheiden. Man kann aber auch das Saccharat an Stelle von Kalk zur »Scheidung« benutzen und so den Zucker in den Betrieb bringen.

2. Ferner hat sich gezeigt, daß man die Schwierigkeit des Trocknens vollständig vermeiden kann, wenn man, an Stelle des gelöschten, gebrannten Kalk, Calciumoxyd, CaO, verwendet. Dieser bindet das Wasser der Melasse, indem er sich darin löscht.

Melasse von 43—44° B^{é} wird etwas erwärmt und dann gebrannter Kalk zugesetzt, so daß auf ein Molekül Saccharose in der Melasse 3—3½ Moleküle Kalk, CaO, kommen. Natürlich muß stark gerührt und innig gemischt werden. Die Masse nimmt die Konsistenz einer dickflüssigen Ölfarbe an.

Nach kurzer Zeit tritt eine Reaktion ein, bei der Wasser und Ammoniak entweichen. Darauf wird das Ganze fest und dabei porös, so daß man gut auswaschen kann. Es folgt Elution mit Spiritus.

3. Da der gebrannte Kalk als feines Pulver den Übelstand hat, die Schleimhäute der Augen, Nase und des Mundes stark anzugreifen, indem er sich in dem Wasser löscht, so ist man weiter auf mittlere Verhältnisse gekommen, d. h. man hat die Hälfte des Kalkes gelöscht und die andere Hälfte zugesetzt.

Auch hat man, wie aus dem Folgenden hervorgeht, Fällungen von Calciumsaccharaten zustande gebracht und die Anwendung des Auswaschprozesses mit Alkohol vermieden.

Verdünnt man die Melasse auf 7 % Zuckergehalt, versetzt in der Kälte mit Kalk und erhitzt auf 100°, so geht die Bildung des Trisaccharats aus dem Monosaccharat vor sich:

$$\underset{\text{Monocalciumsaccharat}}{3\,C_{12}H_{21}(CaOH)O_{11}} = \underset{\text{Saccharose}}{2\,C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{Tricalciumsaccharat.}}{C_{12}H_{19}(CaOH)_3O_{11}}$$

Bei dieser Verdünnung koaguliert die Masse nicht; aber es entsteht eine Ausscheidung, von der man abfiltrieren kann.

Dann wird das Filtrat durch Zusatz von Melasse wieder auf 7 % gebracht und derselbe Prozeß wiederholt.

Dies geht so lange fort, bis sich der Nichtzucker in der Lauge zu sehr anhäuft.

4. Endlich kann man mit großem Überschuß von Kalk auch in der Kälte eine brauchbare Ausscheidung von Trisaccharat erzielen.

CaO

Die auf 7 % Zucker gebrachte Melasse wird in sogenannte Kühlmaischen mit viel staubfreiem Ätzkalk (etwa 8 Moleküle) versetzt und die Temperatur bei 15° gehalten. Das Trisaccharat wird in Filterpressen abgepreßt und zur Scheidung benutzt. Also kann man mit Kalk viel erreichen.

Von dem Kalk weichen nun Baryt und Strontian stark ab, wenn man die Löslichkeit im Wasser vergleicht. Während die Löslichkeit des Kalkes in Wasser bei keiner Temperatur groß ist, lassen sich von Baryt und Strontian durch Anwendung gewisser Temperaturen sehr starke Lösungen machen.

Bei Kalk nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur ab.

Bei	0°	lösen	100	Teile	Wasser	0,131	Teile	Ätzkalk (CaO)
«	20°	«	100	«	«	0,117	«	« «
«	70°	«	100	«	«	0,075	«	« «

Damit hängt es zusammen, daß man nie mit einer klaren Lösung von Kalk arbeitet, sondern mit sogenannter Kalkmilch oder gar mit festem Kalk.

Dagegen steigt die Löslichkeit von Baryt und Strontian mit der Temperatur und erreicht bedeutende Höhen bei 100° (bis 90 Teile Baryt und über 40 Teile Strontian).

Wenn nun solche starke Lösungen mit Melasse in passendem Verhältnis vermischt werden, so bilden sich Bariumsaccharate und Strontiumsaccharate als schwerlösliche Niederschläge, während die Calciumsaccharate zu wenig ausmachen, wenn man versucht, mit klaren Kalklösungen zu arbeiten.

Darin liegt der Hauptvorzug bei der Benutzung von Baryt und Strontian, die aber seltener und deshalb teurer sind.

Die entstehenden Saccharate sind durchgängig von besserer Beschaffenheit, sandige oder körnige Ausscheidungen, die sich durch Filterpressen und ähnliche Vorrichtungen von den Mutterlaugen besser trennen lassen, als die Kalksaccharate.

Größere Versuche stützten sich zunächst auf Baryt, weil Strontian so gut wie unzugänglich war. Dabei haben die Barytsalze freilich eine bedenkliche Seite, nämlich giftig zu sein. Nichtsdestoweniger haben einzelne, namentlich französische Fabriken mit Bariumsaccharat gearbeitet, welches durch kaustischen, aus Witherit ($BaCO_3$) hergestellten Baryt aus Melasse leicht gefällt wird.

Viel wichtiger ist das Strontiumsaccharat geworden, nachdem man erst gelernt hat, den Strontian für diesen Zweck zu beschaffen. Das geschah zuerst unter Benutzung des in Westfalen, bei Hamm, vorkommenden Strontianits (Strontiumkarbonat), der wie Kalkstein beim Glühen zerfällt; dann durch Umsetzung des in Sizilien reichlich vorkommenden Cölestins (Strontiumsulfat).

Der kaustische Strontian bildet mit Saccharose ein kristallinisches Monosaccharat: $C_{12}H_{21}(SrOH)O_{11} \cdot 5\,H_2O$, welches ein schweres, sandiges, auch aus unreiner Lösung ausfallendes Pulver bildet.

Man wendet auf ein Molekül Saccharose in der Melasse mindestens ein Molekül Strontiumhydroxyd, $Sr(OH)_2$, also einen Überschuß an und arbeitet heiß.

Daraus bereitet man zunächst eine Lösung, die 20—25 % enthält, und trägt die Hälfte der berechneten Menge Melasse ein. Wenn die Lösung im Sieden ist, folgt die zweite Hälfte Melasse und noch etwas kristallisiertes Strontianhydrat, $Sr(OH)_2 + 8\,H_2O$.

Der weiße, sandige Niederschlag wird durch Filterpressen von der Flüssigkeit getrennt und durch Kohlensäure in Wasser zerlegt. So erhält man eine Zuckerlösung, die wieder in gewöhnlicher Weise auf weiße Ware zu verarbeiten ist.

Dabei ergibt sich freilich, daß nicht aller Zucker in die Form des

Niederschlages übergeht, sondern nur etwa 70 %. Der Rest bildet mit dem übrigen Strontian löslicheres Bisaccharat.

Man kann aber das Verhältnis in dem Filtrat korrigieren, indem man von neuem Melasse und Strontianhydrat zufügt und so schließlich dahin gelangen, fast sämtlichen Zucker als Monosaccharat auszufällen.

Dieser Vorgang hat seine großen Vorzüge. Der Preis des Strontians macht aber dessen Regeneration notwendig. Man zerlegt deshalb durch Kohlensäure und hat nun mit der erhaltenen Fällung zu rechnen. Der Niederschlag besteht wesentlich aus Strontiumkarbonat; man muß ihn trocknen und glühen, um wieder Strontian zu erhalten.

Außerdem gibt es Osmoseverfahren, durch welche Saccharose aus Melasse zu gewinnen ist.

Die Osmose beruht auf den bei »Diffussion« besprochenen Vorgängen. Obwohl die Melasse wesentlich anders zusammengesetzt ist, als der Saft, welcher die Zellen der Rübe erfüllt, so trifft der allgemeine Unterschied auch hier zu; die verschiedenen, in Lösung befindlichen Stoffe gehen durch Zellwände in ungleichem Maße durch.

Man kann dies benutzen, indem man zwischen Melasse und Wasser Scheidewände anbringt, welche für gewöhnliche Filtration nicht geeignet sind, aber sich wie pflanzliche Zellen verhalten. Solche Scheidewände bilden nicht allein tierische Häute, sondern auch Pergamentpapier.

Letzteres ist zu benutzen, indem man einen kastenförmigen Raum durch viele Pergamentblätter in lauter Abteilungen von geringer Dicke zerlegt und diese Abteilungen abwechselnd mit Melasse und mit Wasser beschickt. Die erstere läßt man in die Abteilungen 1, 3, 5 usw., das Wasser in die Abteilungen 2, 4, 6 usw. eintreten.

Unter diesen Umständen beginnt alsbald die Diffusion, und zwar gehen vorzugsweise die Salze der Melasse in das Wasser über, allerdings auch Zucker als kristallisierbare Substanz. Immerhin ist nach kurzer Zeit der Erfolg vorhanden, daß die veränderte Melasse durch die üblichen Reinigungsmittel wieder dazu gebracht werden kann, kristallisierte Zuckerprodukte zu liefern.

Begünstigend wirkt auch hier wieder eine erhöhte Temperatur und zwar soll diese ungleich für die beiden in Betracht kommenden Flüssigkeiten sein; man legt also Heizrohre sowohl in den Behälter für Melasse, als in das Wasser und hält die Temperatur der Melasse auf 80°, diejenige des Wassers auf 90° C.

Jede Zusammenstellung von Melasse und Wasser nennt man ein osmotisches Element; davon werden mehrere aneinandergereiht, so daß das Ganze das Aussehen einer Filterpresse gewinnt. Zwischen Wasser und Melasse ist jedesmal Pergamentpapier, wie die Figur 155 erkennen läßt.

Dieses von Dubrunfaut ausgearbeitete Verfahren ist namentlich in Frankreich gebräuchlich.

Danach steht die Sache so, daß man Melasse in mancherlei Weise mit Vorteil auf Saccharose verarbeiten kann.

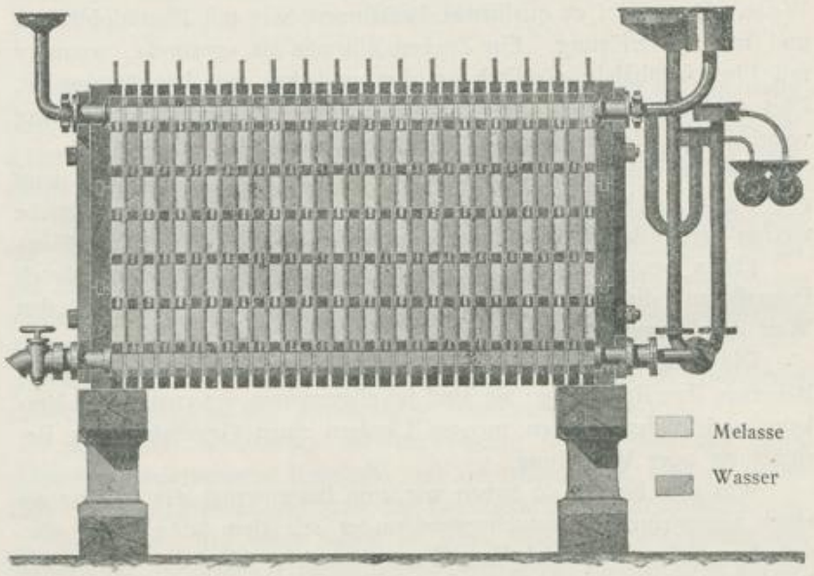


Fig. 155. Osmoseapparat.

Dazu kommt, daß sich die Melasse allgemein als Futtermittel eingeführt hat. Statt, wie es sonst wohl geschah, die ganze Rübe zu verfüttern, benutzt man jetzt dieses daraus gewonnene Nebenprodukt, nachdem sich herausgestellt hat, daß es einen hohen Nährwert hat — ein Umstand, der für die Beurteilung der ganzen Süßmittelfrage von Bedeutung ist und daher bei Besprechung der Surrogate für Zucker gleich wieder in Betracht kommt.

Man scheut sich also nicht mehr vor Verfahren, mit denen die Bildung von Melasse Hand in Hand geht.

Da nun andererseits durch die Kristallisation in Bewegung unreine Säfte so verarbeitet werden können, daß man sie in gutes Produkt

und Melasse zerlegt, so gewinnt dies an Bedeutung, während die Reinigung der Säfte mit Knochenkohle aus den erwähnten Gründen zurücktritt.

In diesem großen Betriebe der Zuckerfabrikation spielen die Untersuchungsverfahren eine besondere Rolle, so daß darüber noch einiges zu bemerken bleibt.

Die in der Zuckerindustrie üblichen Methoden der Untersuchung haben zum Teil den Zweck, während des Ganges der Fabrikation eine Kontrolle auszuüben; dazu dient das Saccharometer in der erwähnten Weise. Dann gibt es qualitative Reaktionen, wie mit Phenolphthalein und mit Kupferlösung. Ein Zucker gilt nur als »gesund«, wenn er mit Phenolphthalein alkalisch reagiert und frei von Invertzucker ist. Dies schließt natürlich nicht aus, daß unter Umständen auch andere verarbeitet werden müssen.

Die quantitativen Bestimmungen des Invertzuckers werden dann mit frisch bereiteter Kupferlösung, die Messungen der im Betriebe wechselnden Alkalität stets durch Titrieren in üblicher Weise ausgeführt.

Etwas besonderes aber ist die Bestimmung der Saccharose durch Polarisation; diese ist um so wichtiger, als sie auch dazu dient, den Wert der fertigen Produkte festzustellen.

Die fertigen Produkte haben ja nicht nur als Abschluß des einzelnen Betriebes ihre Bedeutung; sie sind im allgemeinen, internationalen Verkehr und bilden in den meisten Ländern einen Gegenstand der Besteuerung oder Verzollung.

Was dies betrifft, so haben wir eine Besteuerung des Zuckers als eines allgemeinen Verbrauchsgegenstandes seit dem Jahre 1840, also seit der größeren Entwickelung dieser Industrie; aber das System der Besteuerung hat sich geändert, und auch dies ist von allgemeiner Bedeutung.

Anfangs hielt man es für wesentlich, auf eine möglichst gute Verarbeitung des neu aufgenommenen Rohstoffs hinzuwirken: dies ist mit bestem Erfolge dadurch geschehen, daß man den Rohstoff als solchen besteuerte.

Bei solcher Besteuerung, d. h. wenn 100 kg Rüben eine gewisse Abgabe zahlen, ohne Rücksicht auf die Menge des Zuckers, die sie enthalten und diejenige, die man daraus gewinnt, lohnt sich jede Verbesserung des Betriebes. Die Steuer lastet schwer auf demjenigen, der zuckerarme Rüben mit mangelhaftem Ergebnis verarbeitet; sie macht wenig aus, wenn man es dahin bringt, zuckerreiche Rüben zu ziehen und wenn man diese mit allen Mitteln richtig ausbeutet.

So hat dieses Jahrzehnte hindurch festgehaltene System außerordentlich günstig gewirkt; es hat die Kultur der Rüben auf ihre Höhe gebracht und jeden Fortschritt im Betriebe belohnt.

Was die Kultur der Rüben betrifft, so ist namentlich die Anwendung künstlichen Düngers in unzweifelhafter Weise nötig. Man rechnet, daß eine Ernte von 400 Doppelzentnern Rüben, wenn diese 60—65 Doppelzentner Zucker enthalten, einem Hektar des Bodens entzieht:

150	kg	Kali
60	«	Phosphorsäure
150	«	Stickstoff
120	«	Kalk.

Diese müssen also durch künstliche Düngemittel ersetzt werden, wenn man auf neue Ernten rechnen will. So kommt es, daß die Kultur der Rüben auf die Entwicklung der Industrie der künstlichen Dünger ganz deutlich eingewirkt hat.

Ebenso sind die Fortschritte im Betriebe, die mit der Verbesserung der Maschinen und der Trennungsmethoden zusammenhängen, durch das Steuersystem immer wieder angeregt worden, weil derjenige am günstigsten gestellt war, der aus einer gewissen Menge Rüben die höchste Ausbeute erzielte.

Das Erzieherische eines solchen Systems ist also nicht zu verkennen; es wirkt günstig auf die Entwicklung einer neuen Industrie.

Schließlich wird aber die Verwiegung und Besteuerung eines massenhaft gewonnenen Rohstoffs, wie die Rüben sind, eine zu große Last und die Ungleichmäßigkeit der Besteuerung zu beträchtlich.

Ich habe mich daher schon im Jahre 1875 für Veränderung des Systems ausgesprochen [1]). Nach langer Überlegung hat man dann auf die Besteuerung der Fabrikate überzugehen gut gefunden um so mehr, als die Kontrolle des hergestellten Zuckers wegen der Ausfuhr nötig ist.

Von Anfang an haben die Untersuchungsmethoden auf diesem Gebiete wegen des internationalen Verkehrs das allgemeine Interesse auf sich gezogen, und jetzt sind überall vereidigte Chemiker damit beauftragt.

Viele Ausführungsbestimmungen werden durch ein solches Zuckersteuergesetz notwendig [2]). Das Hauptmittel zur Feststellung des Zuckergehalts aber bleibt immer die Polarisation (vgl. S. 610). Sie ist

[1]) Vgl. Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleißes, Sitzung vom 3. Februar 1879, S. 19.

[2]) Vgl. Zuckersteuergesetz vom 27. Mai 1896 und Ausführungsbestimmungen.

trotz der Mängel, welche daraus entspringen, daß neben der Saccharose noch andere polarisierende Substanzen im Zuckerrohr- oder Rübensafte vorkommen und in die Produkte übergehen können, die beste und daher allgemeinste Methode der quantitativen Bestimmungen der Saccharose, und zwar in Lösung.

Dabei ist die Zuckerlösung häufig vorher zu klären, damit eine Schicht von 200 mm klar durchschaut werden kann, welche man in den Apparat bringt.

Dies führt wieder auf die Klärmittel, welche für viele Zwecke unentbehrlich sind. In diesem Sinne wirken nicht nur poröse Stoffe, wie Knochenkohle und andere passend hergerichtete Kohlen, die durch Oberflächenanziehung wirken, sondern auch Niederschläge bildende Lösungen, wenn diese Niederschläge die Verunreinigungen aus der zu klärenden Lösung mit sich niederziehen. Zum Beispiel geschieht dies durch basisch essigsaure Salze, wie Bleizucker und durch Aluminiumsalze.

Bei übermäßiger Schwierigkeit nimmt man ausnahmweise Röhren von 100 mm Länge und muß dann alle gefundenen Zahlen verdoppeln, weil 200 mm die Normallänge ist.

Dann vollzieht man in folgender Weise die ihrem Wesen nach schon erklärte Polarisation.

Die optisch wirksame Substanz verändert die einheitliche Färbung des Gesichtsfeldes derart, daß nachher beide Hälften die Komplementärfarben zeigen, und zwar um so auffallender, je größer die Menge der betreffenden Substanz ist.

Unter der Voraussetzung, daß nur eine optisch wirksame Substanz in der eingeschalteten Lösung vorhanden ist, läßt sich also deren relative Menge bestimmen, wenn man den eingetretenen Effekt durch messende Gegenwirkung aufhebt. Dies wird am Polarisationsinstrument bewirkt.

Für den besonderen Zweck der Zuckerbestimmung ist also die Einrichtung getroffen, daß man den optischen Effekt der Zuckerlösung durch Einschaltung von Quarz in den Weg des Lichtes aufheben kann.

Es sind zwei gegeneinander verschiebbare Quarzkeile, welche je nach ihrer Stellung zueinander eine verschieden dicke Quarzplatte ausmachen, angebracht. Man hat ferner eine Einteilung von 0—100, und diese entspricht 0—3,5 mm Quarz. Diese 3,5 mm Quarz heben die optische Wirkung einer bestimmten Lösung von Saccharose vollständig auf.

Die Lösung enthält 26,048 g Saccharose in 100 ccm Wasser. Sie ist so gewählt, weil sie bei 17,5° C. das spezifische Gewicht 1,111 hat und deshalb leicht darauf zu prüfen ist.

Wenn eine Schicht von 200 mm einer solchen Lösung in den Apparat gelegt wird, so muß man eine Quarzschicht von 3,5 mm herstellen, d. h. bis zur Zahl 100 drehen, um die Wirkung aufzuheben. Hat man nicht reine Saccharose, sondern ein beliebiges Produkt, z. B. Rohzucker von 92 %, und stellt damit die Normallösung her, so enthält diese statt 26,048 nur 23,964 g Saccharose. Um die optische Wirkung von 200 mm dieser Lösung aufzuheben, braucht man nur $\frac{23{,}964 \times 3{,}5}{26{,}048} = 3{,}22$ mm Quarz.

Da man nun diese Quarzschicht durch geringere Verschiebung der Quarzteile erzielt und da 3,5 : 3,22 = 100 : 92 ist, so dreht man nur bis 92, um wieder das Gesichtsfeld wie früher zu sehen; mit anderen Worten, man ließt die Prozente Zucker ab.

Dabei können allerdings Irrtümer entstehen, wenn andere polarisierende Stoffe vorhanden sind. Zum Beispiel können durch Inversion Zucker der Formel $C_6H_{12}O_6$ entstanden sein; auch gibt es in dem Rübensafte etwa 0,02 % einer anderen Zuckerart, der »Raffinose«, $C_{18}H_{32}O_{12} \cdot 5H_2O$, welche viel stärker als Saccharose nach rechts dreht und sich in der Melasse durch Ansammlung schon bemerklich machen kann.

Auch dafür sind die Prüfungen und Korrekturen in den »Ausführungsbestimmungen« angegeben.

Außer der Polarisation wird allgemein die Wasserbestimmung ausgeführt.

Da das Verfahren des Trocknens bei halbflüssigen Sirupen und klebrigen Produkten, wie Rohzucker sind, leicht zu Übelständen Veranlassung gibt, so bedient man sich des Hilfsmittels der Zumischung einer gewogenen Menge trockenen Sandes, um die Wärme gleichmäßiger wirkend zu machen.

Nachdem Wasser und Saccharose richtig bestimmt sind, bezeichnet man den verbleibenden Rest als Nichtzucker und hat damit zunächst das allgemeine Bild von der Zusammensetzung eines Rohzuckers oder Zuckerproduktes, welches zu weiteren Folgerungen benutzt wird. Um den Sinn dieser weiteren Schlüsse deutlich hervortreten zu lassen, nehmen wir das Beispiel einer Füllmasse, welche geringwertig ist, also enthält:

Zucker	Wasser	Nichtzucker	
85	10	5	Prozente.

Diese Füllmasse soll auf ihren Wert geschätzt werden.

Der Wert hängt von der Menge Kristallzuckers ab, die zu gewinnen ist, und diese Menge kann nicht annähernd gleich 85 sein, weil die gefundenen 85 % aus Kristallen und aus Saccharose in Form von

Sirup bestehen. Es ist in Anbetracht dieses Umstandes erforderlich, einen gewissen Anhalt dafür zu haben, welchen Raffinationswert der Zucker hat.

Man hat also noch Verfahren, die Ausbeute an festem, weißen Zucker, die von irgend einem Rohzucker zu erwarten ist, vorher zu bestimmen.

Insbesondere ist das Scheibler'sche Auswaschverfahren von Koydl wieder aufgenommen und dann neuerdings als richtig befunden worden [1]).

Das Scheiblersche Verfahren hat auch in den von Wichelhaus ausgeführten Fabrikversuchen seine Bestätigung gefunden [2]).

Im ganzen ergibt sich, daß sehr bedeutende Fortschritte bei der Verarbeitung des zu Anfang minderwertig erscheinenden Rohstoffs gemacht wurden.

Am deutlichsten treten diese Fortschritte darin hervor, daß man bei uns in Deutschland im Jahre 1836 18 kg Rüben gebrauchte, um 1 kg Rohzucker zu machen, während jetzt etwa 6,3 kg Rüben gebraucht werden.

Auch die Raffination des Rohzuckers hat sich entsprechend verbessert, und besonders ist durch die richtige Verarbeitung der Melasse eine höhere Ausbeute an kristallisiertem Zucker erzielt worden.

Merkwürdig ist es zu sehen, daß damit auch der Verbrauch von Zucker stetig zunimmt. Bei uns ergibt sich dies aus amtlich festgestellten Zahlen, und zwar für Perioden von je fünf Jahren, wie folgt:

	Jährlicher Verbrauch pro Kopf der Bevölkerung
1840—1845	2,56 kg Saccharose
1860—1865	4,55 « «
1890—1895	10,63 « «
1895—1900	12,25 « «
1900—1905	15,14 « «

Jetzt ist der Verbrauch bei uns auf 19,6 kg angelangt. In Frankreich ist er etwas kleiner, in England viel höher: etwa 40 kg.

Das hängt wohl mit dem allgemeinen Wohlstand, aber auch mit besonderen Gewohnheiten zusammen.

Auf die allgemeine Zunahme des Verbrauchs ist aber noch Bezug zu nehmen, wenn die Frage der Einführung anderer Süßmittel, die an Stelle von Zucker vorgeschlagen wurden, erörtert wird.

---

[1]) Vgl. Zeitschrift für Zuckerindustrie 1909 Bd. 59, S. 548.

[2]) Vgl. Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes 1879, S. 1 ff.

Die Verwendung von Saccharose ist jedem geläufig; sie dient

1. als Nahrungs- und Genußmittel,
2. zur Herstellung von Alkohol.

Die Verarbeitung auf Alkohol findet jedoch fast nur mit Resten statt. So mit Melasse, wenn man sie nicht besser zu benutzen weiß. Dies trifft jetzt noch wesentlich auf Rohrzuckermelasse zu. In Westindien wird Rum durch Vergärung von Melasse hergestellt und ist die Eigentümlichkeit des Rumgeschmacks auf Nebenstoffe des Zuckerrohrs zurückzuführen. Mit Rücksicht darauf haben auch andere Länder, die Rohrzucker produzieren, diesen Nebenbetrieb aufgenommen.

Die eigentliche große Darstellung von Alkohol knüpft an Maltose und Glukose an, während andererseits die eigentliche Verwendung von Saccharose die erstgenannte ist.

Auch diese große Verwendung würde fortfallen, wenn andere Süßmittel — Saccharin oder Dulcin — in allgemeinen Gebrauch zu bringen wären, wie es wohl versucht worden ist. Es verlohnt sich deshalb, an einem Beispiel zu sehen, wie es damit steht.

Diejenige Eigenschaft, welche der Saccharose den Vorzug gibt, als Nahrungs- und Genußmittel jährlich in einer Menge von etwa 14,5 Millionen Tonnen verwendet zu werden, besteht anscheinend nur darin, daß sie sofort und angenehm süß schmeckt.

Diese Eigenschaft besitzen andere Stoffe in viel höherem Maße. Am meisten bekannt ist dies von o-Sulfaminbenzoësäureanhydrid, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}(1)SO_2\\(2)CO\end{matrix}\right\rangle NH$, (Saccharin). Dieses ist zwar wenig löslich im Wasser, aber 550 mal so süß wie Saccharose. Auch das Natriumsalz, $C_7H_4NSO_3Na$, welches mit 2 Molekülen Wasser kristallisiert und sich durch Löslichkeit unterscheidet, ist ungefähr 415 mal so süß, wie Saccharose.

Dabei könnte man die Frage aufwerfen, ob es denn Leute gibt, die schätzen können, ob ein Stoff 415 oder 550 mal so süß schmeckt, wie ein anderer. Das ist allerdings zu verneinen. Aber es gibt Viele, die genau schmecken können, ob eine Lösung ebenso süß ist, wie eine andere, oder nicht.

Darauf also begründet man die Probe, indem man mit einer Normallösung von reiner Saccharose vergleicht. Die zu prüfenden Saccharinlösungen werden solange verdünnt, bis sie den gleichen Geschmack haben. Aus der Verdünnnung berechnet sich dann das Verhältnis.

Voraussetzung ist dabei ein sicheres Geschmacksvermögen. Das kommt aber schon lange bei Prüfung von Tee, von Wein usw. ebenso

in Betracht, wie das Sehvermögen beim Polarisieren. Hier ist die Schlußfolgerung folgende: wenn 1 Teil Saccharin in 550 Teilen Waser ebensosüß schmeckt, wie 550 Teile Saccharose in 550 Teilen Wasser, so ist das Saccharin vollkommen rein. Ergibt sich eine andere Zahl, so ist vielleicht eine gewisse Menge als Natriumsalz vorhanden oder sind Nebenstoffe dabei. Das ist dann weiter zu ermitteln.

Die einzige Eigenschaft, welche beide Stoffe sonst noch gemeinsam besitzen, ist eine physikalische. Die Kristalle von Saccharin leuchten, wie diejenigen der Saccharose, im Dunkeln, wenn man sie zerstößt.

Sonst ist große Verschiedenheit in der Zusammensetzung nach Elementen und in der Struktur vorhanden. Auch das Verhalten beim Erhitzen ist verschieden. Das Anhydrid der Sulfaminbenzoësäure sublimiert unzersetzt und schmilzt nicht ohne Zersetzung bei 223—224°.

Die Darstellung ist eine so umständliche und schwierige, daß die Kosten ziemlich groß werden.

Man macht zunächst Toluolsulfosäure, wobei ortho- und para-Säure entstehen. Diese werden durch Phosphorpentachlorid in Chloride übergeführt. Man hat

$$\underset{\text{Toluolsulfosäure}}{C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\SO_3H\end{matrix}} + \underset{\text{Phosphorpentachlorid}}{PCl_5} = \underset{\text{Phosphoroxychlorid}}{POCl_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{HCl} + \underset{\text{Toluolsulfochlorid.}}{C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\SO_2Cl\end{matrix}}$$

In Form der Chloride kann man trennen, weil die para-Verbindung kristallisiert, während ortho-Toluolsulfochlorid flüssig bleibt und durch Schleudern abgesondert wird. Dieses wird dann durch Ammoniumkarbonat in das Amid übergeführt:

$$\underset{\text{ortho-Toluolsulfochlorid}}{C_6H_4\begin{matrix}(1)CH_3\\(2)SO_2Cl\end{matrix}} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} = \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{HCl} + \underset{\text{ortho-Toluolsulfamid.}}{C_6H_4\begin{matrix}(1\,CH_3\\(2)\,SO_2\cdot NH_2\end{matrix}}$$

Nun folgt ein Oxydationsprozeß:

$$\underset{\text{ortho-Toluolsulfamid}}{C_6H_4\begin{matrix}(1)\,CH_3\\(2)\,SO_2\cdot NH_2\end{matrix}} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_3} = \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} + \underset{\text{Saccharin}}{C_6H_4\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}\!\!>NH}$$

In der Tat entsteht, wenn man das Amid in stark verdünntes Kaliumpermanganat einträgt und in dem Grade, in welchem freies Alkali oder

Karbonat entsteht, mit Säure abstumpft, hauptsächlich Benzoësäuresulfimid neben der Sulfaminbenzoësäure, $C_6H_4 \begin{cases} COOH \\ SO_2NH_2 \end{cases}$, selbst.

Infolge dieses umständlichen Verfahrens kostet 1 kg Saccharin, wenn es rein ist, über 30 Mk., während 1 kg Raffinade etwa 40 Pfg. wert ist.

Wir haben also große Preisunterschiede und können an diesem Beispiel sehen, was in der Technik teuer und billig heißt.

Wenn es nur darauf ankäme, die Süßigkeit zu erzielen, so wäre Saccharin trotz des Preises von 30 Mk. für 1 kg sehr billig. Denn danach kostet 1 g Saccharin 3 Pfg. Da die Wirkung 550 mal so stark ist, braucht man 2 g, um die Süßigkeit von 1 kg Saccharose zu erzielen und dieses kostet etwa 40 Pfg.

Also der Preis allein würde sofort zugunsten des Saccharins entscheiden.

Es kommen aber andere Verhältnisse in Betracht, wie sich ergibt, wenn wir übergehen auf die

Anwendung. Das Saccharin hat in gewissen Fällen Vorzüge vor Saccharose. Es ist den Kranken, die wegen Diabetes mellitus keinen Zucker genießen dürfen, von Wert. Die Champagnerfabrikanten süßen gern damit, weil das Getränk dadurch nicht klebrig wird und den Zuckerzusatz nicht verrät. Für Gelees, Kompot u. dgl. wird es vorgezogen, weil es nicht auskristallisiert wie Zucker. Aber obwohl es seit dem Jahre 1885 bekannt ist, obwohl es in passende Gebrauchsformen durch Vermischung mit anderen Substanzen gebracht und immer wieder angepriesen wurde, hat die Saccharose in dieser Zeit ihren oben bezeichneten Weg ruhig weiter verfolgt; ihr Verbrauch nimmt stetig zu: in 60 Jahren im Verhältnis von 2 zu 15.

Da der Preis des Saccharins in Anbetracht seiner Süßigkeit nicht als hoch bezeichnet werden kann, so entscheidet etwas anderes, nämlich, daß Saccharose nicht nur die allerdings sehr wesentliche Süßigkeit besitzt, sondern zu den »Kohlenhydraten«, den Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff gehört, welche im allgemeinen unserem Organismus zuträglich sind.

Sie teilt diese Rolle mit der Stärke und anderen, als Nahrungsmittel genossenen, im Organismus verarbeiteten Stoffen.

Das Saccharin dagegen geht unverändert durch; es wird als solches durch den Harn wieder abgeschieden. Obwohl es in geringen Mengen unschädlich ist, soweit die bezüglichen Beobachtungen bisher gemacht sind, ist es doch im günstigen Falle nur ein unschädliches Gewürz, oder ein Zuckerersatz für Zuckerkranke.

Dagegen sind Fette, Kohlenhydrate und Eiweiß nicht nur diejenigen organischen Verbindungen, welche die Natur hauptsächlich bildet, sondern zugleich die Stoffe, welche wir unserem Organismus zu seiner Erhaltung schulden, ebenso wie wir sie den Tieren geben, nachdem der Nährwert, wie schon erwähnt, festgestellt ist.

Aus diesem Vergleich folgt ein durchschlagender Unterschied. Es ist der Unterschied von synthetischem oder aus anderem Rohstoff hergestelltem Produkt und von Surrogat.

Die Saccharose aus Rüben kann die Saccharose aus Rohr ersetzen, weil sie alle Eigenschaften der letzteren hat, ebenso wie wenn sie auf synthetischem Wege hergestellt wäre oder hergestellt würde.

Das Saccharin aber kann die Saccharose nicht ersetzen, weil es nur eine wesentliche Eigenschaft mit ihr teilt, jedoch durchaus nicht alle. Dadurch ist das Wesen eines Surrogats bezeichnet und bei Surrogaten ist natürlich immer die Frage offen: was ersetzen sie und was nicht?

Unser Programm führt uns nun weiter zum

Alkohol.

Unter Alkohol versteht man gewöhnlich den Äthylalkohol C_2H_5OH. Dieser ist das Hauptprodukt der »Spiritusbrennerei«. Es gibt aber sowohl in diesem Zusammenhange mehrere, als im ganzen viele Alkohole d. h. Homologe des Ätylalkohols und ähnlich zusammengesetzte Verbindungen, die technisch verwertet werden.

Wir beginnen mit der Zusammenstellung der wesentlichen Eigenschaften des Hauptproduktes.

Der Äthylalkohol, C_2H_6O, ist eine farblose, dünnflüssige, sehr bewegliche Flüssigkeit von bekanntem Geruch und Geschmack mit dem spezifischen Gewicht 0,806 bei 0° und 0,789 bei 20° C.

Diese Zahlen verändern sich infolge Zutritts von Wasser, und damit hat man in der Praxis immer zu rechnen. Alkohol und Wasser sind nicht allein in allen Verhältnissen mischbar, sondern Alkohol zieht mit Begierde Wasser an.

Dabei tritt eine Eigentümlichkeit zutage, welche für die weitere Bedeutung solcher Zahlen wesentlich ist: Kontraktion mit einem Maximum bei dem Verhältnis 53,9 Volumina Alkohol zu 49,8 Volumina Wasser. Deren Summe ist 100, statt 103,7.

Infolgedessen sind alle Tabellen empirisch festgestellt, nicht a priori zu berechnen. Das Gemisch hat nicht das mittlere spezifische Gewicht, denn es nimmt einen geringeren Raum ein.

Auch andere Eigenschaften des Alkohols werden durch die Gegenwart von Wasser immer etwas verändert.

Äthylalkohol siedet bei 78,3° und erstarrt zu fester Masse bei — 130,5°. Durch Wasser verändern sich diese Zahlen, und zwar um so mehr, je größer die Menge des Wassers ist.

Zwischen 0° und 78° dehnt sich Alkohol um 0,0936 seines Volumens aus, Wasser hingegen nur um 0,0278. Die Ausdehnung des Alkohols ist also $3^1/_2$ mal so groß und diejenige von Gemischen immer erheblich größer wie diejenige des Wassers.

Alkohol ist leicht entzündlich und brennt ohne Ruß mit nicht leuchtender Flamme. Dies nimmt bei Gemischen allmählich ab; es ist noch erhalten, wenn zwei Teile Wasser und ein Teil Alkohol vorhanden sind, nicht mehr bei 30% Alkohol.

Außerdem sind folgende Eigenschaften des Alkohols wesentlich. Sein Vermögen, Harze und ätherische Öle zu lösen, begründet die Verwendung in der Lackfabrikation und Parfümerie, ebenso wie das allgemeine Lösungsvermögen für organische Stoffe viele Prozesse der chemischen Industrie bedingt.

Auch Kohlensäure wird von Alkohol stärker gelöst als von Wasser; dies spielt seine Rolle bei den kohlensäurehaltigen Getränken.

Bemerkenswert sind die Veränderungen des Alkohols durch Oxydation. Der einfachste Vorgang ist die Aldehydbildung.

Wir finden also wieder, daß das allgemeine Schema, welches an die Spitze dieser Betrachtung gestellt und in welchem angenommen wurde, der Alkohol oxydiere sich ohne weiteres zu Essigsäure, der Erläuterung bedarf.

In der Tat verläuft die Oxydation je nach den Umständen verschieden und immer in mehreren Abschnitten, etwa wie folgt:

$$\underset{\text{Äthylalkohol}}{C_2H_6O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Aldehyd.}}{C_2H_4O}$$

Der Aldehyd kann nun weiter oxydiert werden zu Essigsäure, $C_2H_4O_2$. Er kann aber auch mit Alkohol in Reaktion treten nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Aldehyd}}{C_2H_4O} + \underset{\text{Alkohol}}{2C_2H_6O} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Acetal.}}{C_2H_4(OC_2H_5)_2}$$

Zur Acetalbildung ist kein Sauerstoff erforderlich. Sie bezeichnet einen der Vorgänge, die in verschlossener Flasche eintreten können.

Zur Essigsäurebildung ist Luft nötig. Sie tritt im offenen Gefäß so leicht ein, daß der im Verkehr befindliche Alkohol meistens schwach sauer reagiert.

Die so leicht entstehende Essigsäure ist aber wieder nicht ohne

Einfluß auf den überschüssig vorhandenen Alkohol; sie bildet Essigester $C_2H_3O_2 \cdot C_2H_5$ neben Wasser.

Alle diese Vorgänge sind deshalb von Bedeutung, weil sie die physiologische Wirkung, den Geschmack und den Geruch verändern. Aldehyd wirkt vorzugsweise berauschend, Acetal und Essigsäure verändern den Geschmack, Essigester den Geruch.

Der Essigester ist die erste derjenigen Verbindungen, welche den alkoholischen Getränken deutlichen Geruch verleihen, aber durchaus nicht die einzige. In analoger Weise entstehen stark riechende Stoffe, weil bei der gewöhnlichen Gärung nicht nur Äthylalkohol, sondern auch Amylalkohol, welcher einen stark riechenden Ester bildet, entsteht.

Diese riechenden Beimengungen nennt man »Bouquet«, »Aroma«, wenn sie angenehm sind, »Fusel« im entgegengesetzten Falle.

Da nun diese Veränderungen durch den Sauerstoff der Luft unter leicht eintretenden Bedingungen eingeleitet werden, so erklärt sich die große Verschiedenheit alkoholischer Getränke daraus, daß der weitere Verlauf dieser Veränderungen von allerlei später zu erörternden Bedingungen abhängt.

Diese Bedingungen gewinnen immer mehr an Bedeutung.

II. Vorkommen. Äthylalkohol kommt zwar natürlich vor, besonders im Tierreich, z. B. im diabetischen Harn, auch im Steinkohlenteer und im Tieröl. Aber keines dieser Vorkommen hat technische Bedeutung.

III. Darstellung. Die Darstellung knüpft lediglich daran an, daß Äthylalkohol bei der Gärung aus verschiedenen Zuckerarten gebildet wird.

Die durch Gärung entstandenen Flüssigkeiten enthalten außerdem Wasser und eine Reihe von Nebenstoffen, welche verschieden sind, je nach der Art des Zuckers und je nach dem Verlaufe der Gärung. Überdies erleiden der Alkohol und die Nebenstoffe leicht weitere Veränderung, wie eben gezeigt.

Bei der Verarbeitung gegorener Flüssigkeiten, insbesondere bei der Destillation gehen daher Wasser und flüchtige Nebenstoffe mit über ins Rohprodukt. Sie bedingen die Beschaffenheit dieser Produkte in einer Weise, welche für die Benutzung maßgebend ist und in mancherlei üblichen Bezeichnungen Ausdruck findet. Zunächst unterscheidet man nach dem Wassergehalt: Branntwein, Spiritus und Alkohol.

1. Branntwein heißen Gemenge, die in der Regel 40—60 %, höchstens und ausnahmsweise bis 70 % Äthylalkohol, C_2H_6O, enthalten; sie sind meistens erste Produkte einer einfachen Destillation und um-

fassen alles, was für Genußzwecke bestimmt ist. Schon diese sind entzündlich, aber schwer.

2. Spiritus oder Weingeist heißen die Brennzwecken und gewerblicher Benutzung dienenden Gemenge von 70—90 % Alkohol.

3. Die Bezeichnung Alkohol bleibt für die stärkeren, über 90 % enthaltenen Gemenge; auch diese finden ausgedehnte Anwendung in verschiedenen Industrien.

Bei dem »Branntwein« spielen (außer dem Wassergehalte) die anderen, von dem Gärungsprozesse herrührenden und bei der Destillation mit übergehenden Nebenprodukte die größte Rolle.

Sie können einerseits dem Branntwein so unangenehme Eigenschaften geben, daß man besondere Reinigung vornehmen muß, andererseits sind sie so geschätzt, daß dadurch der Wert des Branntweins weit über den eines einfachen Gemenges von Alkohol und Wasser steigt.

Aus diesen Gründen haben die Rohstoffe, in deren Gärungsprodukten der Alkohol vorkommt, verschiedenen Wert. Dabei handelt es sich jedoch immer um Zucker; denn nur durch Gärung von Zucker stellt man Alkohol dar. Aber erstens gibt es verschiedene Zuckerarten, und zweitens kann man Zucker aus Stärke und aus Zellulose herstellen. Also kommen auch stärkemehlhaltige Rohstoffe und Zellulose für Alkoholdarstellung in Betracht, beide natürlich nur mittelbar.

Nach der Wichtigkeit, die sie im technischen Betriebe haben, sind diese Rohstoffe, wie folgt, aneinanderzureihen:

1. Stärkehaltige Stoffe, z. B. Kartoffeln, Korn, Reis; daher gibt es Kartoffelbranntwein, Kornbranntwein, Reisbranntwein (das ist Arrak).
2. Zuckerhaltige Stoffe, z. B.
   a) Früchte, welche Glukose enthalten: also Weintrauben, Zwetschen usw. Der Alkohol im Wein stammt aus der Glukose der Trauben. In Griechenland, wo die Korinthenernte eine große Rolle spielt, gibt es Alkohol aus Korinthen; [1])
   b) Rohr- oder Rübenzucker, sowie deren Melassen;
   c) Milchzuckerhaltige Stoffe: Milch.
3. Schon vergorene Flüssigkeiten, z. B. Wein, der als solcher nicht verwertbar ist.
4. Zellulose, besonders in den Fällen der Behandlung mit stark angreifenden Mitteln, wie sie bei der Herstellung von Papier besprochen wurden.

[1]) Vgl. Zeitschrift für Spiritusfabrikation 1910, 200.

Die Holzfaser selbst kann durch geeignete Verfahren so verändert werden, daß Zucker entsteht. Namentlich ist diese Veränderung bemerklich, wenn gut zubereitetes Holz unter Druck mit schwefliger Säure behandelt wird. Die Ablaugen von Sulfitzellulose enthalten daher gärungsfähigen Zucker. Dies ist 1891 von Lindsay und Tollens festgestellt und wird jetzt in Schweden zur Alkoholdarstellung benutzt.[1])

Dabei liegt es in der Natur der Sache, daß der entstehende Äthylalkohol zunächst unrein ist, und daß, weil die Nebenstoffe mit destillieren, auch destillierter Branntwein, z. B. Kartoffelbranntwein verschieden ist von dem aus Wein oder Weintrauben erhaltenen Branntwein, dem sogenannten Kognak. Die Stärke in den Kartoffeln hat ja andere Nebenstoffe, wie die Glukose in den Weintrauben; außerdem muß sie erst durch besondere Prozesse in Glukose verwandelt werden.

Mit diesen Nebenstoffen und mit den auszuführenden Prozessen hängen in erster Linie die Verschiedenheiten der Gärungsprodukte zusammen. Solche Verschiedenheiten müssen immer entstehen, wenn sie auch nicht jedesmal so auffallend sind, wie bei Kartoffelbranntwein und Kognak.

Dazu kommt nun, daß die in den ersten Produkten der Gärung enthaltenen Verbindungen aufeinander einwirken, wie oben bei den Eigenschaften angedeutet wurde, daß sie auch mitunter die Behälter etwas angreifen, z. B. Farbstoff aus dem Holz der Fässer aufnehmen, welcher den Branntwein braun färbt usw. Deshalb werden die Unterschiede bei längerer Lagerung gewöhnlich größer.

Wenn nun von der ersten Gruppe der Rohstoffe, d. h. von den stärkemehlhaltigen, ausgegangen wird, so hat man immer drei Prozesse zu unterscheiden:

1. Bildung einer zuckerhaltigen Lösung aus dem stärkemehlhaltigen Rohstoff;
2. Zerlegung des Zuckers in dieser Flüssigkeit durch Gärung;
3. Abscheidung eines Destillats aus der gegorenen Flüssigkeit.

Je nach den Umständen folgt dann viertens Rektifikation des gewonnenen Destillats.

In diesen Gang der Darstellung treten die Materialien der beiden folgenden Gruppen an bestimmter Stelle ein, und zwar die zuckerhaltigen an der zweiten, die alkoholhaltigen an der dritten Stelle.

Demgemäß legen wir die stärkemehlhaltigen Rohstoffe der Betrachtung zugrunde und flechten die anderen an derjenigen Stelle ein, welche durch ihre Natur bestimmt ist.

---

[1]) Vgl. Zeitschrift für Spiritusindustrie 1910, S. 589.

Außer diesen im Betriebe der Spiritusfabrikation zu verwendenden Rohstoffen kommen wichtige Hilfsstoffe in Betracht.

In keinem anderen Zusammenhange spielen die sogenannten »Enzyme«, die schon mehrfach erwähnt wurden, eine größere Rolle als hier.

Das Wort ist abgeleitet von ζύμη = der Sauerteig, und bezeichnet Stoffe, die in verhältnismäßig geringer Menge große Veränderungen anderer Stoffe bewirken, ohne sich selbst — soviel man weiß, die Sache ist noch ziemlich rätselhaft — an dem Vorgange zu beteiligen.

Sie bewirken erstens die Überführung der Stärke in Zucker, d. h. den Abbau des hoch zusammengesetzten Stärkemoleküls. Außerdem wird durch sie die sogenannte Gärung, d. h. die Spaltung der Zuckerarten, veranlaßt.

Im ganzen kommt man daher zu folgender

Zusammenstellung der für die Spiritusindustrie wichtigen Stoffe.

I. Rohstoffe.

A. Kohlehydrate.

Stärkemehl	$(C_6H_{10}O_5)_x$
Maltose	$C_{12}H_{22}O_{11}$
Isomaltose	$C_{12}H_{22}O_{11}$
Verschiedene Dextrine	$(C_6H_{10}O_5)_x$
Glukose	$C_6H_{12}O_6$
Lävulin	$(C_6H_{10}O_5)_x$
Fruktose	$C_6H_{12}O_6$
Rohrzucker	$C_{12}H_{22}O_{11}$
Raffinose	$C_{18}H_{32}O_{16}$
Milchzucker	$C_{12}H_{22}O_{11}$
Inulin	$(C_6H_{10}O_5)_x$
Lichenin	$(C_6H_{10}O_5)_x$
Zellulose	$(C_6H_{10}O_5(_x$

B. Enzyme.

Diastase	Zymase
Invertase (Invertin)	Lipase
Glukase (Maltase)	Oxydasen
Peptase (Endotrypsin)	
Enzyme der Bakterien und Schimmelpilze.	

II. Bei der Gärung entstehende Stoffe.

A. Alkohole.

Äthylalkohol	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH$
Propylalkohol	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$
Isopropylalkohol	$CH_3 \cdot CH \cdot OH \cdot CH_3$
Butylalkohol	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$
Isobutylalkohol	$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CH_2 \cdot OH$
Amylalkohol	$CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_2 \cdot OH$
Isoamylalkohol	$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$
Inaktiver Amylalkohol	$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3CH_2 \cdot \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CH_2OH$
Hexylalkohol	$CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_2 \cdot OH$
Heptylalkohol	$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_2 \cdot OH$
Isobutylenglykol	$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C \cdot OH \cdot CH_2 \cdot OH$
Glyzerin	$CH_2 \cdot OH \cdot CH \cdot OH \cdot CH_2 \cdot OH$

B. Säuren.

Ameisensäure	$H \cdot COOH$
Essigsäure	$CH_3 \cdot COOH$
Buttersäure	$CH_3 \cdot (CH_2)_2 \cdot COOH$
Kapronsäure	$CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot COOH$
Kaprylsäure	$CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot COOH$
Pelargonsäure	$CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$
Kaprinsäure	$CH_3 \cdot (CH_2)_8 \cdot COOH$
Milchsäure	$CH_3 \cdot CH \cdot OH \cdot COOH$
Bernsteinsäure	$COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$

C. Andere Gärungsprodukte.

Acetal	$CH_3 \cdot CH(OC_2H_5)_2$
Acetaldehyd	$CH_3 \cdot CHO$
Terpen	$C_{10}H_{16}$
Terpenhydrat	$C_{10}H_{18}O$
Furfurol	$C_4H_3O \cdot CHO$
Mannit	$CH_2 \cdot OH(CH \cdot OH)_4 \cdot CH_2 \cdot OH$

Was die aufgeführten Hilfsstoffe betrifft, so ist deren Wirkung in der letzten Zeit klarer geworden; doch bleibt noch mehr aufzuklären. Man muß daher genau feststellen, worauf es in diesem großen Zu-

sammenhange eigentlich ankommt und wie es mit der Sicherheit des Arbeitens steht.

Das allgemeine Bild des Vorganges ist also zunächst mit einigen großen Strichen zu zeichnen, bevor wir die Einzelheiten des Gewerbebetriebes an Beispielen erläutern und verstehen können.

Zu dem allgemeinen Bilde gehört folgendes.

Das Mittel der Verzuckerung, dessen man sich in diesem Zusammenhange bedient, ist meistens Diastase, die schon bei den Möglichkeiten, die Stärke in Zucker überzuführen, erwähnt, aber bisher nicht benutzt wurde.

Zur Kenntnis dieses, in die Gruppe der Enzyme gehörigen und chemisch noch nicht genügend bekannten Körpers gehört folgendes.

Diastase ist eine geruch- und geschmacklose Substanz, die als weißes Pulver oder schwach gefärbte Gelatine erhalten wird und weder saure noch alkalische Reaktion zeigt. Sie ist in Wasser löslich, durch Alkohol daraus fällbar.

Die Zusammensetzung ist nicht genau festgestellt; man weiß aber, daß nicht nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, sondern auch Stickstoff und Schwefel zu ihrem Bestande gehören.

Diastase bildet sich beim Erwachen der Vegetation in dem Samenkorn, besonders beim Keimen des Getreides. Sie ist ein Veränderungsprodukt der eiweißartigen Körper. Sie findet sich auch im Speichel und im Pankreassafte unseres Magens, so daß unsere Verdauung damit zusammenhängt.

Sie führt große Mengen von Stärkemehl in Dextrine und in Maltose über. Mäßige Wärme begünstigt diesen Vorgang, und zwar ist je nach der Beschaffenheit der Diastase 45—55° C. die beste Temperatur. Zuerst sieht man, daß die Stärke löslich und flüssig wird. Außerdem ist aber der Vorgang durch jedes Reagens auf Zucker, z. B. durch Kupferlösung, zu verfolgen. Denn Diastase reduziert diese ebensowenig wie Stärke es tut. Nach der Einwirkung ist aber der Erfolg klar. Höhere Temperatur hebt die Wirkung auf; daß Licht wirkt ebenfalls störend ein.

Dadurch erklären sich viele Vorgänge in der Natur.

In den Pflanzen entsteht durch die Einwirkung der Enzyme Zucker, nachdem zuerst Stärke in dem Wachstumsprozeß gebildet wurde. Unlösliche Substanz wird löslich, so daß die Pflanzensäfte stärker werden und im Winter nicht gefrieren wie Wasser. Im Frühjahr sind diese Säfte dann geeignet, neues Wachstum zu bewirken.

In unserem, dem menschlichen, und im tierischen Organismus werden stärkemehlhaltige Nahrungsmittel löslicher und dadurch ver-

daulicher, weil die Diastase des Speichels ihnen mit auf den Weg gegeben wird und im Magen Enzyme dazu treten.

Außerdem haben nun die großen Betriebe der Brennerei und Brauerei dadurch ein unschätzbares Mittel, die Stärke des Getreides und der Kartoffeln in Maltose und andere Zucker zu verwandeln, weil die geringe Menge Diastase, welche die Umwandlung bewirkt, in keiner Weise stört, so das die Vergärung des entstandenen Zuckers unmittelbar angeschlossen werden kann.

Wenn man sich einen Augenblick vorstellt, es gäbe zur Umwandlung von Stärke in Zucker nur das eine, früher erwähnte Mittel, nämlich die Schwefelsäure, so ergibt sich bald, daß damit viel größere Umstände verbunden sein würden. Denn Schwefelsäure kann man nicht anwenden, ohne Nebenwirkungen zu befürchten, und Schwefelsäure muß man nachher wieder entfernen, ehe man weiterarbeiten kann.

Deshalb hat die Benutzung und Darstellung von Diastase große Bedeutung. Dabei wird keine reine Substanz hergestellt, sondern der ganze Keim mit dem Korn verwendet. Dieses gekeimte Korn heißt »Malz«, besonders also das vorzugsweise benutzte Gerstenkorn, nachdem es gekeimt hat: »Gerstenmalz«.

Bereitung des Malzes. Das einfachste Verfahren besteht darin, die Gerste im dunklen Raume bei 15° in etwa 12 cm hoher Schicht keimen zu lassen.

Um den Vorgang zu schwächen, reißt man nach einiger Zeit die Schichten auseinander und läßt die durch Keime verfilzten Körner nur noch 4 cm hoch aufeinander, bis die Keime 1—1½ cm lang geworden sind. Dann wird der Vorgang durch völliges Ausbreiten und Trocknen unterbrochen.

Da bei der Keimung Kohlensäure entwickelt wird und die Ansammlung von Kohlensäure Unregelmäßigkeiten veranlaßt, wird die Verdrängung des Gases durch Luft bewirkt. Doch muß dies mit besonderer Erwärmung der Luft und mit Zuführung von Wasserdämpfen verbunden sein, weil sonst der Vorgang unterbrochen wird.

Dadurch hat sich das Verfahren der »pneumatischen Mälzerei« entwickelt. Man führt das Getreide durch den in Fig. 156 dargestellten kastenförmigen Raum, der unten mit warmer feuchter Luft gespeist wird, allmählich in gewissen Zeitabschnitten nieder. Dabei wird häufig umgewendet, so daß neue Oberfläche gebildet wird, aber dafür gesorgt, daß keine Abkühlung, sondern allmähliche und geringe Steigerung der Temperatur eintritt.

Jede Abteilung des kastenförmigen Raumes besteht also aus drehbaren Rinnen, in welchen das Getreide lagert. Während dieses all-

mählich von Abteilung zu Abteilung nach unten befördert wird, tritt unten warme, feuchte Luft ein. Allmählich aufsteigend kühlt sich diese Luft wieder bis auf etwa 15° ab.

Solches »Malz« enthält nun das Enzym Diastase; es ist infolgedessen geeignet, stärkemehlhaltige Stoffe in zuckerhaltige Stoffe überzuführen.

Dies geschieht z. B. in der Kornbrennerei unter Benutzung von ungemalztem Getreide und von Malz. Durch Ansetzen beider mit Wasser entsteht die sogenannte Kornmaische.

Ebenso erhält man aus dem Stärkemehl der Kartoffeln durch Einwirkung von Malz eine Maische, d. h. eine zuckerhaltige Masse, welche dann durch Zusatz von Hefe in Gärung versetzt wird. Dadurch werden wir wieder auf die Benutzung und die spezifische Wirkung der Enzyme hingeführt und zwar auf die in der Hefe enthaltenen Enzyme.

Unter »Hefe« versteht man Pilze, die im pflanzlichen Vegetationsprozesse befindlich sind und diesen Prozeß auf geeignetem Nährboden nicht nur fortführen, sondern von neuem beginnen, wenn er unterbrochen war. Sie vermehren sich dann sehr stark und bringen viele Stoffe, mit denen sie in Berührung sind, zu Spaltungen und Zersetzungen. Namentlich spalten sie den Zucker; deshalb nennt man gewisse Pilze saccharomyces, mit Bezug auf saccharum, saccharomyces cerevisiae von dem Vorkommen in der Bierwürze her.

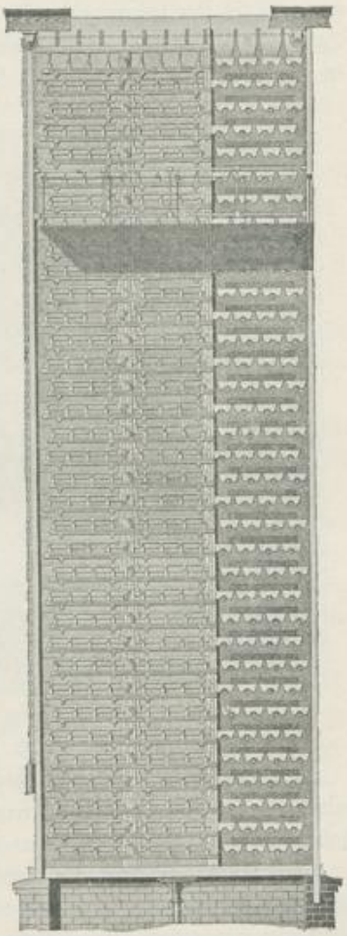


Fig. 156. Keimapparat.

Außer dem so bezeichneten Pilze gibt es andere, die eine ähnliche Rolle spielen und in Fig. 157, die ein vergrößertes Bild von Hefe vorstellt, mit dargestellt sind. Man erkennt sie leicht unter dem Mikroskop.

Immerhin aber ist die Gruppe der Hefenpilze als solche zu unter-

scheiden von den Bakterien. Demgemäß ist die durch Hefe veranlaßte Gärung eine andere, als die durch in der Luft befindliche Keime hervorgerufene.

Der Vorgang, welcher durch Hefenpilze zustande kommt, ist im wesentlichen so aufzufassen, daß die Pilze durch ihre Entwicklung besondere, in der Gruppe der Enzyme mit aufgeführte Stoffe, insbesondere Zymase, erzeugen. Diese sind es dann, welche auf die Zucker usw. in der Weise einwirken, daß Spaltung erfolgt.

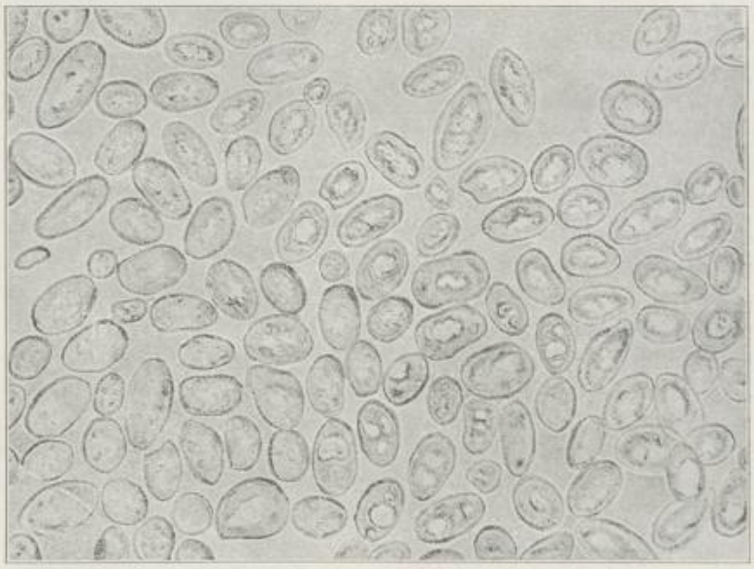


Fig. 157. Hefe.

Im ganzen hat dieser Vorgang, seit er bekannt geworden ist, sehr verschiedene Deutung erfahren; namentlich L. Pasteur und J. v. Liebig haben ihre Auffassungen einander schroff gegenübergestellt.

Der erstere vertrat die Ansicht, daß die Gärung ein rein physiologischer Akt sei, durch Lebewesen bedingt. J. v. Liebig, welcher den Vorgang als einen chemischen ansah, trat dem berühmten Franzosen nicht nur mit Gründen, sondern mit beißendem Spott entgegen, indem er sagte, L. Pasteur glaube wohl an kleine Tierchen, welche Zucker verzehrten, um dann Alkohol als Flüssigkeit und Kohlensäure als Gas von sich zu geben. Er konnte aber keine durchschlagenden Beweise beibringen; erst die Versuche von E. Buchner taten dies im Jahre 1898, also in jüngster Zeit.

Buchner stellte durch Pressen von Hefe mit feinem Sand unter Zerreißung der Zellen »Hefepreßsaft« her, und solcher Saft, welcher keine lebenden Zellen mehr enthält, ruft Gärung hervor.

Dies erfolgt sogar noch dann, wenn man den Saft im Vakuum eingedampft hat und die trockene Menge wieder auflöst.

Daraus ergibt sich, daß die Lebewesen, die Pilze der Hefe, allerdings nötig sind, damit Alkohol aus Zucker entstehe. Sie bewirken diesen Vorgang aber nicht als Funktion ihres Lebens, sondern sie erzeugen die wirksamen Stoffe, die Enzyme, die man aussondern kann, ebenso wie man die Diastase aussondern kann aus dem Malz.

Dadurch, daß alle diese Enzyme gewöhnlich nicht ausgesondert werden, sondern in Form von Malz, von Hefe usw. Verwendung finden, blieb der Vorgang lange rätselhaft. Wir sind aber nun klar darüber, daß die Alkoholbildung durch Einwirkung von Zymase und andere Enzyme auf Zucker zustande kommt.

Auch durch ausgesonderte Zymase erfolgt keine ganz einfache Spaltung des Zuckers; das Ergebnis ist das durch Hefe hervorgebrachte, nicht durch eine einzelne Gleichung wiederzugebende.

Auf die Stärke zurückgreifend, haben wir also im ganzen folgendes.

Der Abbau des hochmolekularen Stärkemehls liefert als Endprodukt der Einwirkung von Diastase Zucker, nämlich Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Die Glukose, $C_6H_{12}O_6$, von welcher durch die bekannte Gleichung der Äthylalkohol abgeleitet wird, entsteht dabei zunächst nicht. Sie ist jedoch in den Maischen immer enthalten, weil die Rohstoffe sie vorgebildet enthalten, oder weil die in dem Malz enthaltene Glukase dieses Produkt aus Stärke erzeugt.

Da nun die Maltose als solche gärungsfähig ist, und da sie durch Glukase und Maltase, also durch Enzyme des Malzes und der Hefe, in Glukose verwandelt wird, so kann man den entstehenden Äthylalkohol von zwei Zuckerarten, von der Maltose und der Glukose, herleiten.

Setzt man der Einfachheit halber nur Glukose in die folgenden Gleichungen ein, so bleibt immer noch, mit Rücksicht auf die Wirkung verschiedener Agentien — nämlich mehrerer Arten von Hefepilzen und nie ganz auszuschließender Bakterien, wie z. B. granulobacter butylicum und bacillus orthobutylicus —, zu unterscheiden:

1. Hauptvorgang, $\underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6} = \underset{\text{Äthylalkohol}}{2\,C_2H_6O} + \underset{\text{Kohlensäure.}}{2\,CO_2}$

Dieser, wie die Gärung überhaupt, verrät sich äußerlich durch Entwicklung von Kohlensäure und das damit verbundene Schäumen der Flüssigkeit.

2. Nebenvorgänge. Sie führen zu Bernsteinsäure, Glyzerin und Homologen des Äthylalkohols, z. B. Amylalkohol.

Um die Entstehung des letzteren, immer auftretenden Alkohols zu erklären, braucht man nur eine größere Menge von Glukose in die Gleichung einzusetzen und anzunehmen, daß nicht Alles bis zu Verbindungen von 2 Atomen Kohlenstoff gespalten wird. Dann haben wir z. B.

$$\underset{\text{Glukose}}{4\,C_6H_{12}O_6} = \underset{\text{Amylalkohol}}{2\,C_5H_{12}O} + \underset{\text{Äthylalkohol}}{3\,C_2H_6O} + \underset{\text{Kohlensäure}}{8\,CO_2} + \underset{\text{Wasser.}}{3\,H_2O}$$

Außerdem können höhere Homologe des Äthylalkohols durch Spalten von Eiweiß entstehen.

Da diese Homologen, wie oben angeführt, stark und verschieden riechende Essigsäureester bilden, haben sie einen leicht erkennbaren Einfluß auf die Beschaffenheit der Produkte.

Nebenprodukte der Gärung gibt es aber noch mehr. Die hauptsächlich in Betracht kommenden sind in der Tabelle der für die Gärung wesentlichen Stoffe mit aufgeführt. Besonders stark werden diese Nebenvorgänge bei höherer Temperatur.

Da nun die Temperatur der gärenden Maische von selbst steigt, so daß man bald von der Ausgangstemperatur 20° C. auf 30—32° kommt, so muß man in passender Weise entgegenwirken. Dies geschieht allgemein durch Kühlung und Lüftung des Gärraumes; deshalb hat man Gärkeller und hält man die Temperatur — wenn nötig — mit Hilfe von Eis.

So dauert die Gärung 3—4 Tage. Während dieser Zeit hat man als äußere Zeichen: Schäumen und Heben der Flüssigkeit, Abnahme des spezifischen Gewichts, weil Zucker aus der Lösung verschwindet, und Neubildung von Hefe.

Die letztere unterscheidet man als Oberhefe und Unterhefe, je nachdem sie sich an der Oberfläche oder am Boden abscheidet; beide wirken etwas verschieden, so daß man verschiedene Zymasen darin annimmt.

Dadurch ist das allgemeine Bild der Vorgänge gegeben, welche verlaufen, wenn Äthylalkohol aus stärkemehlhaltigen Rohstoffen entsteht. Es folgen nähere Angaben.

Der wichtigste Rohstoff dieser Art bei uns ist die Kartoffel.

In guten Jahren verarbeitet man im Deutschen Reiche 25 Millionen Doppelzentner Kartoffeln auf Spiritus, während Getreide und andere Rohstoffe in diesem Zusammenhange nicht 5 Millionen ausmachen, die Gerste dagegen im Brauereibetriebe die Hauptrolle spielt.

Bei diesem großen Verkehr mit Kartoffeln im Deutschen Reiche

kommt der Umstand in Betracht, daß dieser Rohstoff kaum zu $^1/_4$ aus dem Bestandteil, der bearbeitet und benutzt wird, nämlich aus Stärkemehl, besteht, während die übrigen $^3/_4$ fast nur Wasser sind. Daraus entspringen die Versuche und Bestrebungen, Trockenkartoffeln herzustellen und zu versenden.

Vorläufig aber knüpft alles Weitere an die Rohkartoffel mit hohem Wassergehalt an. Damit verlaufen die im Prinzip klargestellten Arbeiten des Brennereibetriebes wie folgt. Zunächst stellt sich insofern eine ähnliche Aufgabe wie bei den Rüben, die auf Zucker zu verarbeiten sind, als man die harten Zellen der Kartoffel sämtlich öffnen muß, um die Stärke dem Verzuckerungsprozeß zugänglich zu machen. Dasselbe gilt von Mais usw.

Da aber Diastase am besten wirkt, wenn die Stärke verkleistert ist, so kann man nicht allein ohne Schaden kochen, sondern sogar höheren Druck anwenden. Dies ist für die Arbeit entscheidend, wie schon bei der Zubereitung der Zellulose betont wurde und hier noch weiter zu erklären ist. Setzt man wieder den Atmosphärendruck gleich demjenigen einer Quecksilbersäule von 760 mm, so hat man für Wasser folgendes. Bei 100° erzielt man durch Wasserdampf eine Atmosphäre; dann durch Überhitzung in geschlossenen Gefäßen:

Druck Atm.	Siedepunkt ° C.	Druck Atm.	Siedepunkt ° C.
1	100,00	8	170,81
2	120,60	9	175,77
3	133,91	10	180,31
4	144,00	11	184,50
5	152,22	12	188,41
6	159,22	13	192,08
7	165,34	14	195,53

Druck von etwa 3 Atmosphären führt dazu, die Zellen der Kartoffel unter Mitwirkung der Wärme vollständig zu sprengen, auch wenn vorher nicht zerkleinert wurde.

Also kann man ganze Kartoffeln in passenden Apparaten mit Hilfe von Wasser und Hitze aufschließen; dies geschieht in kurzer Zeit, wenn Druck hilft.

Hebt man ferner den Druck plötzlich auf, so tritt mit rascher Dampfentwicklung derselbe Effekt ein wie im Vakuum, nämlich Fallen der Temperatur unter 100°, und zwar um so weiter, je größer der Unterschied des Druckes ist.

Dieser Unterschied ist eventuell größer zu machen, als er durch bloße Aufhebung des Überdruckes sich ergibt; man kann sich des Kondensators bedienen, der das Vakuum herstellen half. Offenbar aber wird schon die bloße Abstellung des Druckes einen großen Erfolg der Abkühlung haben, sobald der Druck mehr als 1 Atmosphäre beträgt.

Von diesen beiden Dingen macht man Gebrauch:

1. um die Kartoffeln aufzuschließen;
2. um die breiige Masse so weit abzukühlen, daß der richtige Erfolg gesichert ist, wenn die Diastase zugesetzt wird, d. h. daß eine vollständige Überführung der Stärke in Zucker bewirkt wird.

Es handelt sich also zunächst um den Apparat, in welchem man höhere Spannung nach Belieben erzielen kann.

Dies ist in der Regel (nach Henze) ein kegelförmig gestalteter, stehender Kessel aus Eisenblech, genügend stark, um den Druck auszuhalten, mit Manometer und Sicherheitsventil versehen.

Darin tritt ein neues Bild der sogenannten Druckkessel hervor, d. h. der unter höherem Druck stehenden, in vielen Zweigen der Technik mit bestem Erfolge benutzten Apparate.

Dieser Kessel hat Mannlöcher zur Einführung der Kartoffeln oben und ein Ausblaserohr unten, welches die gedämpfte Masse in die zur Verzuckerung bestimmten Gefäße, die sogenannten Maischbottiche, führt.

Oben und unten wird Dampf durch passende Rohre, die mit Absperrventilen versehen sind, zugeführt, und zwar dämpft man bis zu 2 Atmosphären Überdruck von oben; dann schließt man dort und gibt durch die untere Leitung Druck bis zu 3 Atmosphären. Auf diese Weise verhindert man jede Verstopfung, sowohl oben wie unten. Die Öffnung der Zellen und die Verteilung der Stärke in der ganzen Masse ist eine vollständige.

Nachdem die Masse 10—15 Minuten bei diesem Druck gestanden hat, wird ausgeblasen, indem man wieder von oben Dampf zutreten läßt.

Die Fig. 158 läßt die erwähnten Einrichtungen erkennen.

Das Ausblasen muß bei dem höchsten Druck erfolgen, damit eine vollständige Zerstäubung eintritt, aber nicht schnell. Gewöhnlich bläst man 3000 kg Kartoffeln in 45—50 Minuten und erzielt eine Endtemperatur von 60° C.

In den Maischbottichen sind Kühlvorrichtungen angebracht, und man stellt so die Temperatur für die Verzuckerung richtig her.

Wie zunächst angenommen, erfolgt diese durch die Wirkung der Diastase, d. h. durch Zusatz von zerquetschtem Malz. Doch liegt es für denjenigen, der Kartoffeln verzuckern will, weniger nahe, Gersten-

malz zu benutzen, als wenn überhaupt mit Getreide gearbeitet wird. Man hat daher nicht unterlassen, auch versuchsweise mit Schwefelsäure zu verzuckern, indem man Kartoffelbrei (3 hl) in 1—2 kg Schwefelsäure, mit 3—4 l Wasser verdünnt, eintrug, nachdem die letztere zum Sieden erhitzt war. Die Verzuckerung tritt natürlich ein. Doch ist dabei kein Vorteil, weil Schwefelsäure Nebenwirkung ausübt und nachher erst wieder zu neutralisieren ist. Wenn auch letzteres sorgfältig geschieht, bleibt doch der Umstand, daß Schwefelsäure in der Wärme auf alle Bestandteile der Kartoffel, nicht bloß auf Stärkemehl, einwirkt, störend.

Der Vorzug des Malzes bleibt bestehen.

Die zweite Gruppe der Rohstoff für Alkohol wird von den zuckerhaltigen Stoffen gebildet.

Weintrauben und andere glukosereiche Früchte werden in erster Linie für Wein, Obstwein usw. benutzt. Erst wenn diese Produkte der Gärung als solche nicht genießbar sind, kommen sie als sehr geschätzte Rohstoffe der dritten Gruppe zur Verarbeitung auf Branntweine.

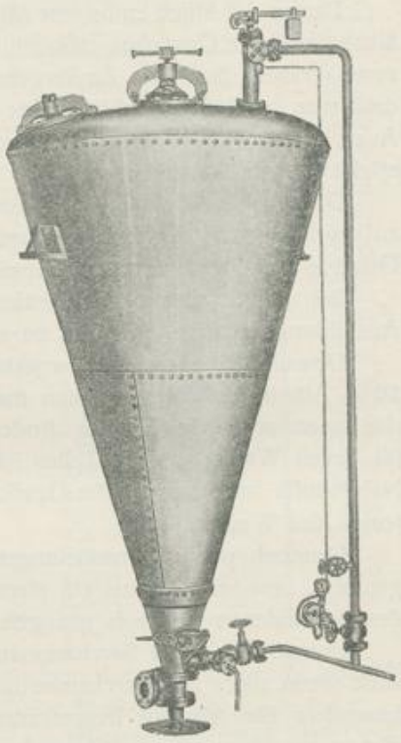


Fig. 158. Henzeapparat.

Was ferner die Rückstände der großen Saccharosefabrikation, insbesondere die Melasse, betrifft, so ist hinsichtlich der Verarbeitung auf Alkohol festzuhalten, daß Saccharose nicht unmittelbar gären kann, sondern erst invertiert werden muß.

Dies geschieht bei der Melasse von Zuckerrohr sehr leicht durch die saure Hefe; aus dieser Melasse sowie aus anderen Abfällen der Rohrzuckerbereitung macht man den als Rum bekannten Branntwein an allen Orten, wo die Verarbeitung von Zuckerrohr in großem Maßstabe stattfindet und Melasse entsteht: auf Kuba, Jamaika usw. Auch dabei kommt wieder in Betracht, daß die Nebenstoffe, die aus dem

Zuckerrohr stammen, angenehmer Natur sind, so daß auch der Branntwein aus Rohrzucker wohlschmeckend ist.

Von dem aus Rübenmelasse hergestellten Branntwein gilt, wie schon erwähnt, das Umgekehrte. Außerdem hat bei uns die Verarbeitung der Melasse auf Zucker und ihr Futterwert zu große Bedeutung. Auch die Versuche, den Rübensaft als solchen zu vergären, haben keinen praktischen Erfolg gehabt.

Der in der Milch enthaltene Milchzucker dient zur Herstellung eines alkoholhaltigen Getränkes, namentlich in Rußland, des »Kumys«, und zwar verstärkt man den Zuckergehalt von Stuten- oder Kuhmilch, indem man noch festen Milchzucker zufügt, und setzt dann in Gärung. Auch wird das so erhaltene alkoholhaltige Getränk destilliert, um stärkeres Produkt zu erhalten.

Die größte Wichtigkeit kommt danach den vergorenen Maischen zu, welche man durch Verzuckerung des Stärkemehls aus Kartoffeln, Getreide usw. und daran anschließende Vergärung durch Hefe erhält.

Bei diesen hat auch die Bestimmung des Alkoholgehalts besondere Ausbildung erfahren, wie nun zu erörtern ist.

Obwohl eine richtig hergestellte und vergorene Maische etwa 10 % Alkohol enthält, so kann man doch nicht erwarten, annähernd das spezifische Gewicht zu finden, welches einem Gemenge von 90 Teilen Wasser und 10 Teilen Alkohol entspricht. Dazu sind zuviel Nebenstoffe in Lösung. Das Gewicht ist in der Regel größer als dasjenige des Wassers.

Dennoch werden Ermittelungen des spezifischen Gewichts immer gemacht, und wird daraus ein ziemlich richtiger Schluß auf die Menge des vorhandenen Alkohols gezogen.

Ebenso wie man Saccharometer hat, welche zu benutzen sind, auch wenn nicht nur Saccharose in Lösung ist, gibt es Aräometer, die besonders für Alkohol hergerichtet sind. Diese Alkoholometer dienen zur Messung von Gemischen, die neben Alkohol und Wasser noch viele andere Stoffe enthalten. In diesen Fällen bestimmt man die Abnahme des spezifischen Gewichts und hat Tabellen, welche dieser Abnahme entsprechend den Alkoholgehalt für gewisse Maischen, z. B. Kartoffelmaischen, und für bestimmte Konzentrationen angeben.

Freilich hat die Abnahme des Gewichts zwei Ursachen: erstens das Verschwinden des Zuckers aus der Lösung, und zweitens das Auftreten des spezifisch leichten Alkohols. Deshalb unterscheidet man »scheinbare« und »wirkliche« Abnahme des Zuckergehalts, wie die folgende Tabelle zeigt.

Tabelle der Alkoholfaktoren und Attenuationsquotienten für die Gärung der Branntweinmaischwürzen und Bierwürzen von 6—30 % Extraktgehalt derselben.

Ursprüngliche Konzentration der Würze in Saccharometer-prozenten	Alkoholfaktoren für die			Attenuations-quotienten	Wert von $\frac{c}{b}$
	scheinbare	wirkliche	Attenuations-differenz		
	Attenuation				
= p	= a	= b	= c	= q	
6	0,4073	0,4993	2,2096	1,226	4,4247
7	0,4091	0,5020	2,2116	1,227	4,4052
8	0,4110	0,5047	2,2137	1,228	4,3859
9	0,4129	0,5074	2,2160	1,229	4,3668
10	0,4148	0,5102	2,2184	1,230	4,3478
11	0,4167	0,5130	2,2209	1,231	4,3289
12	0,4187	0,5158	2,2234	1,232	4,3103
13	0,4206	0,5187	2,2262	1,233	4,2918
14	0,4226	0,5215	2,2290	1,234	4,2734
15	0,4246	0,5245	2,2319	1,235	4,2553
16	0,4267	0,5274	2,2350	1,236	4,2372
17	0,4288	0,5304	2,2381	1,237	4,2194
18	0,4309	0,5334	2,2414	1,238	4,2016
19	0,4330	0,5365	2,2448	1,239	4,1840
20	0,4351	0,5396	2,2483	1,240	4,1666
21	0,4373	0,5427	2,2519	1,241	4,1493
22	0,4395	0,5458	2,2557	1,242	4,1322
23	0,4417	0,5490	2,2595	1,243	4,1152
24	0,4439	0,5523	2,2636	1,244	4,0983
25	0,4462	0,5555	2,2677	1,245	4,0816
26	0,4485	0,5589	2,2719	1,246	4,0650
27	0,4508	0,5622	2,2763	1,247	4,0485
28	0,4532	0,5656	2,2808	1,248	4,0322
29	0,4556	0,5690	2,2854	1,249	4,0160
30	0,4580	0,5725	2,2902	1,250	4,0000

Für die Praxis sind diese Angaben wichtig, wenn die Maische nicht destilliert wird, also z. B. bei der Bierbereitung.

In diesem Zusammenhange ist zunächst angenommen, daß Destillation auf die Gärung folgt. Demgemäß ist hier die Alkoholbestimmung nach Destillation einer Probe der vergorenen Maische zutreffend. Zu diesem Zwecke werden 100 ccm Maische aus einem geräumigen Kolben so weit abdestilliert, daß ein als Vorlage dienendes Kölbchen von 50 ccm bis zur Marke gefüllt wird, also die Hälfte übergeht. Erfahrungsmäßig ist festgestellt, daß unter diesen Umständen aller Alkohol übergeht, wenn nebenbei viel Wasser vorhanden ist.

Die Destillation braucht also nicht sehr weit getrieben zu werden. Man kann dadurch viel Unbrauchbares, vielleicht auch Schädliches zurücklassen und das Brauchbare in verbessertem Zustande gewinnen.

Zur Bestimmung des Alkohols im Destillat ist nun nichts weiter nötig, als das ursprüngliche Volumen wiederherzustellen und dann mit geeigneten Aräometern zu messen. Man bringt also die 50 ccm durch Zusatz von destilliertem Wasser auf 100 ccm und mißt.

Erfahrungsmäßig weiß man schon ungefähr, wieviel in den meisten Fällen zu erwarten ist. Man benutzt also kleine, innerhalb geringer Grenzen geprüfte Aräometer, z. B. solche, die nur drei Grade umfassen. Diese geben zunächst Volumenprozente an; z. B. findet man in 100 l vergorener Maische 15 l Alkohol und hat dies unter Umständen auf Gewichtsprozente umzurechnen.

Für jede solche Rechnung, insbesondere auch für die Reduktion beobachteter Zahlen nach Temperaturunterschieden, gibt es Tabellen, z. B. die von der Normaleichungskommission herausgegebene: »Sammlung alkoholometrischer Reduktions- und Hilfstabellen«.

Im ganzen bestätigen alle Beobachtungen und Zahlen, daß die Gärung nie so viel Äthylalkohol entstehen läßt, wie die Gleichung:

$$\underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6} = \underset{\text{Äthylalkohol}}{2\ C_2H_6O} + \underset{\text{Kohlensäure}}{2\ CO_2}$$

verlangt.

Danach berechnen sich 51 %. In Wirklichkeit schwankt die Ausbeute stark und ist im Durchschnitt nicht viel über 40 %, wenn aller Zucker vergoren ist. Es bilden sich also erhebliche Mengen anderer Spaltungsprodukte, und die letzteren sind zum Teil auch flüchtig, sodaß sie bei der Destillation mit übergehen. ≠

Die Destillation aber ist es, welche bei allen Betrieben dieser Art den Abschluß bildet, auch für Maischen anderer Art, als die aus Kartoffeln bereiteten.

Insofern sind die aus Gärungsbetrieben anderer Art entstehenden Maischen noch besonders zu bezeichnen.

Die edelste »Maische« ist diejenige, die durch Vergärung von Weintrauben entsteht. Diese wird nur dann destilliert, wenn sie nicht durch Klärung und Kellerbehandlung in trinkbaren Wein zu verwandeln ist.

In sehr weinreichen Ländern spielt dies immerhin eine Rolle. Während wir etwa 5 Millionen Hektoliter Wein produzieren, kommt Frankreich bis zu dem Zehnfachen, bis zu 50 Millionen Hektoliter Wein. Dabei gibt es viel Unbrauchbares; außerdem kommen die Rückstände der Weinbereitung, die sogenannten »Trester«, die noch erhebliche Mengen von Alkohol liefern können, in Betracht.

Entsprechend große Weinproduktion haben Italien und Spanien. Deshalb gibt es dort im allgemeinen viel gebrannten Wein oder Branntwein, d. h. ein aus unbrauchbarem Wein gewonnenes Destillat.

≠ Gärungs-Amylalkohol, ein Hauptbestandteil des Fuselöls.

Besonders ausgebildet ist diese Destillation in dem französischen Departement de la Charente, d. h. in der Gegend von Cognac und Armagnac. An den ersteren kleinen Ort knüpft die im Auslande, so bei uns, übliche Bezeichnung an. Dort sagt man meistens korrekt: »esprit de vin«, Weingeist, oder »alcool de vin«, Weinalkohol, seltener »liqueur« und dann mit der Rücksicht, daß dieses Wort femininum ist und, ebenso wie »liquide«, ganz allgemein etwas Flüssiges bezeichnet.

Abgesehen vom Wein gibt es noch einige Maischen, welche sich unmittelbar zur Gewinnung genießbarer Destillate eignen, weil sie außer dem Äthylalkohol nur angenehm riechende und schmeckende Nebenprodukte in das Destillat liefern, so z. B. die Maischen aus gutem Korn und diejenigen aus Reis sowie die schon erwähnten aus Rohrzucker und dessen Melasse.

Für alle diese ist der Betrieb des Brennens, d. h. Destillierens, ein sehr einfacher und deshalb überall herzurichtender, sofern es sich eben um »Branntwein«, d. h. um schwache, trinkbare Produkte, handelt.

Dazu kann man sich der bekannten, einfachen Destillierapparate bedienen und weiß, daß aller Alkohol übergegangen ist, wenn man die Hälfte überdestilliert hat.

Sofern das Destillat zu schwach ist, gibt es leicht anzuwendende Mittel, es zu verstärken. Man wiederholt entweder die Destillation, oder man setzt stärkeres Destillat zu und kann jeden beliebigen Alkoholgehalt ohne Schwierigkeit herstellen, solange es sich eben nur um Branntwein, d. h. um 40- bis 60-, höchstens 70 prozentige Destillate handelt.

Die gegenseitige Anziehung von Wasser und Alkohol wirkt erst erschwerend, wenn es sich um weitere Trennung handelt, also um Herstellung von »Spiritus« und von sogenanntem Alkohol.

Dann braucht man anders hergerichtete Destillationsapparate. Diese sogenannten Kolonnenapparate haben sich im Betriebe der Spiritusindustrie entwickelt und sind von dort auf andere Betriebe, z. B. auf die Benzolgewinnung aus dem Gemenge der Kohlenwasserstoffe des Steinkohlenteers, übertragen.

Sie haben Einrichtungen, durch welche die verhältnismäßig hochsiedenden, z. B. die wäßrigen Flüssigkeiten der Hauptsache nach zurückgehalten werden, indem Spiritus überdestilliert.

Die wäßrige Flüssigkeit heißt »Phlegma« oder »Schlempe«. Darauf bezieht sich das Bild, welches Schiller gebraucht, indem er sagt:

»Wie Wein, von einem Chemikus
Durch die Retort' getrieben:
Zum Teufel ist der Spiritus,
Das Phlegma ist geblieben.«

Diese Trennung, die früher sehr mühsam war, vollzieht man jetzt in kurzer Zeit mit Hilfe von »Kolonnenapparaten«. Zuweilen werden solche Apparate kontinuierlich betrieben, indem man stets nach gewisser Zeit wieder abzudestillierende Maische zuführt und andererseits Schlempe, d. i. Phlegma, abzieht, aber nicht aufhört zu arbeiten. Dadurch spart man Wärme und erzielt gleichmäßigeren Gang.

Im übrigen hat man hier dieselben Unterschiede wie beim Zucker; es gibt:

1. Rohspiritusfabrikation und
2. Raffination des Rohspiritus.

Die erstere verarbeitet große Mengen von Maische aus Kartoffeln, Getreide usw., d. h. Flüssigkeiten mit etwa 10 % Äthylalkohol. Sie arbeitet mit kontinuierlichen Apparaten und trennt von der großen Menge des Wassers, indem sie 80—90prozentigen Rohspiritus, der noch viel andere Nebenbestandteile enthält, macht.

Die Raffination hat viel geringere Massen zu bewältigen, weil die Hauptmenge des Wassers entfernt ist. Sie arbeitet mit Reinigungsmitteln und mit anders eingerichteten Kolonnenapparaten, so daß sehr reine, allen Anforderungen entsprechende Destillate erhalten werden.

Also haben wir zu betrachten:

I. Rohspiritusfabrikation.

Aus etwa zehnprozentiger Flüssigkeit Spiritus von 80—90 % Alkohol regelmäßig abzudestillieren, gelingt mit einem Kolonnenapparat, der von Zeit zu Zeit mit Maische beschickt wird und nach den Grundsätzen der Rektifikation und Dephlegmation eingerichtet ist, wie folgt.

Die kalt eintretende Maische wird allmählich in dem stets warm gehaltenen Apparat angewärmt, indem sie den unteren Teil des Apparates auf einem Schlangenwege durchfließt und in dem weiten Mittelrohr emporsteigt.

Oben an diesem Rohr fließt sie über auf das System der Rektifikatoren. Dies sind acht übereinander angeordnete scheibenförmige Einsätze, welche zwar Löcher im Boden haben, so daß keine Verstopfung eintreten kann, aber so feine Löcher, daß immer Flüssigkeit darauf stehen bleibt: also durchlöcherte Schalen. Der unterste dieser Einsätze ist in der Nähe des Heizrohres und erhält die höchste Temperatur. Dort siedet also bald Alkohol und Wasser ab, um sich zum Teil in dem darüberliegenden Einsatz wieder zu verdichten.

Diese verdichtete Flüssigkeit kommt ebenfalls ins Sieden, und dies bedeutet die erste Rektifikation. Im ganzen ergeben sich nun acht Rektifikationen und dadurch schon eine bedeutende Anreicherung des abgehenden Dampfgemenges.

Da man gewöhnlich durch vier aufeinanderfolgende Destillationen von 10 prozentigem Alkohol auf 80 % kommt, muß in diesem Teil des Apparats schon mindestens so viel erzielt werden.

Trotzdem geht das Dampfgemenge noch nicht zum Kühler, sondern in den als Dephlegmator eingerichteten oberen Teil des Kolonnenapparats.

Hier tritt eine sehr fein ausgebildete Dephlegmation ein, weil das Dampfgemenge genötigt wird, lange Zeit in dem mäßig erwärmten Raum zu verweilen, bevor es zum Kühlapparat gehen kann.

Es strömt auf einem Schlangenwege um ein weites Rohr, tritt oben in dieses Rohr ein und muß zunächst wieder nach unten gehen, um in eine zweite schlangenförmig hergerichtete Leitung zu gelangen, welche dann wieder nach oben und zu der Verbindung mit dem Kühler führt. Währenddessen tritt immer etwas Kühlwasser in die entsprechend hergerichtete Gegenleitung, so daß Wasser aus dem Dampfgemenge verdichtet wird und zurücktropft.

Die ganze Arbeit ist durch die Fig. 159 deutlich gemacht.

Der überdestillierende Spiritus wird dadurch brauchbar und hat große Verwendung. Die Menge der außer Wasser darin vorhandenen Nebenstoffe ist gering, so daß auch ein aus Kartoffeln in dieser Weise hergestellter Rohspiritus durch Verdünnung mit Wasser genießbar wird.

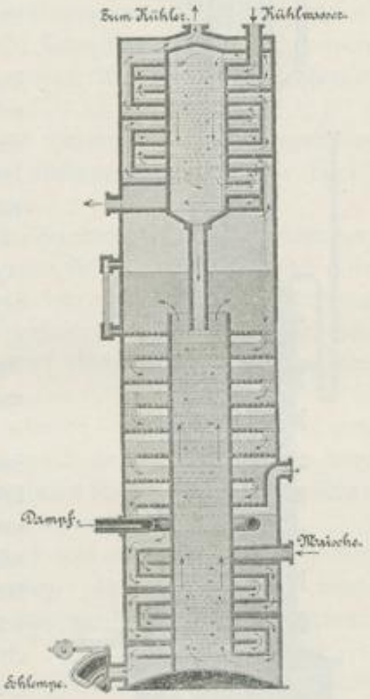


Fig. 159. Destillierapparat.

Da aber für manche Verwendungen sowohl stärkerer als auch reinerer Spiritus und Alkohol gebraucht wird, so tritt Raffination ein, d. h. Destillation in feiner hergerichteten Apparaten, bei denen man auch das Alkoholdestillat in zwei oder mehr Fraktionen zerlegt.

Die bei der Raffination erhaltenen Fraktionen sind gewöhnlich folgende:

1. Vorlauf, d. h. leicht siedende Nebenbestandteile; darunter Aldehyd, der schon bei 20,8° siedet;

2. Feinsprit von 93 % Äthylalkohol;
3. Sprit von 90 % Äthylalkohol;
4. Nachlauf, d. h. höher siedende Nebenstoffe, darunter »Gärungsamylalkohol«, d. h. eine Menge von Isomeren der Formel $C_5H_{12}O$, das hauptsächlich Isobutylkarbinol enthält und von 129—132° siedet.

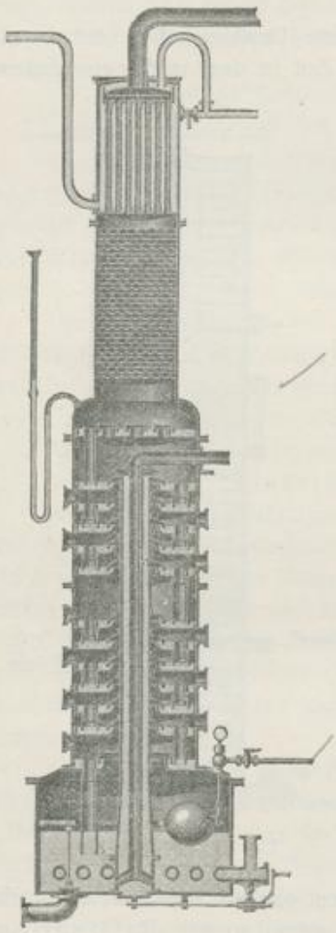


Fig. 160. Spiritusraffination.

Zur Darstellung von »Alkohol«, der mehr als 93 % enthält, ist dann von neuem zu fraktionieren.

Diese, nach denselben Prinzipien konstruierten, feineren Apparate unterscheiden sich im Betriebe dadurch von den Rohspiritusapparaten, daß sie nicht kontinuierlich arbeiten, sondern die einmalige Füllung in Verschiedenes zerlegen, »fraktionieren«. Ein Beispiel von solchen Apparaten gibt der in Fig. 160 gezeichnete.

Man hat darin zwei verschiedene Rektifikatoren und darüber einen Dephlegmator.

Der erste Rektifikator hat die bekannte Einrichtung und zwingt die Dämpfe, einen langen Schlangenweg zu machen, auf dem sie sich zwölfmal wieder verdichten und von neuem anfangen zu destillieren. Man erkennt wieder durchlöcherte Schalen, auf welchen sich das von unten kommende Destillat verdichten kann, bis es von neuem ins Sieden kommt.

Sie sind durch kurze Rohransätze verbunden, von denen Nr. 1 3, 5 usw. rechts, Nr. 2, 4, 6 usw. links stehen, so daß die Dämpfe einen langen Schlangenweg verfolgen müssen. Der zweite darüber angebrachte Rektifikator besteht aus wellenförmigen Blechscheiben, die in jedem Wellental kleine Schlitze haben, sodaß Dämpfe durchgehen können.

Diese Schlitze sind aber wieder so angebracht, daß der Durchgang

erschwert ist, also nicht direkt übereinander, sondern derart, daß die Dämpfe einen Schlangenweg beschreiben müssen.

In diesem ganzen System findet wiederholte Verdichtung und Neudestillation statt.

Endlich erfahren die davon abziehenden Dämpfe eine Dephlegmation, indem sie durch lauter dünne Röhren, die von Wasser umspült sind, abziehen.

Solcher Apparate gibt es mancherlei Arten; aber alle Einrichtungen beruhen auf den nämlichen Vorgängen, die in bestimmter Weise aufeinander folgen. Nach wiederholtem Aufkochen und Wiederverdichten, d. h. nach Rektifikation, führt man die Dämpfe zum Kühler, jedoch nicht ohne ihnen noch Gelegenheit zu geben, Wasser im Dephlegmator abzusondern.

Das alles ist auf dem Gebiete der Spiritusfabrikation ausgebildet und dient nun ebenso zur Trennung anderer Gemenge, die hoch- und niedrigsiedende Gemengteile haben.

Vergebens aber sucht man auf diesen Zeichnungen das Thermometer. Es ist entweder gar nicht vorhanden oder spielt eine Nebenrolle. Die Fraktionen werden im Wesentlichen nach dem spezifischen Gewicht oder anderen Eigenschaften der Destillate gebildet. Die Temperaturgrade geben nur allgemeine Anhaltspunkte und sind schwer zu beobachten wegen der Höhe der Apparate.

Zwischen die beiden erwähnten Arbeiten — Rohspiritusdarstellung und Raffination — schaltet man gewöhnlich noch eine Filtration über Holzkohle ein. Es dient dazu eine möglichst leichte Kohle aus weichen Holzarten, Linden- oder Weidenkohle, also nicht Knochenkohle.

Die Kohle absorbiert auffallend stark und muß daher nach jedem Gebrauch zunächst ausgedämpft werden. Dabei erhält man einen sehr unreinen, bei der Fraktionierung fast nur Nebenstoffe ergebenden Sprit.

Man sieht an diesem zweiten Beispiel der Verwendung von Kohle, daß es sich durchaus nicht nur um suspendierte, die Flüssigkeit trübende, auch nicht um färbende Stoffe handelt. Die Kohle absorbiert einen erheblichen Teil des vollkommen klaren, gar keine festen Stoffe enthaltenden Destillats, und der Wert dieser Wirkung beruht nur darin, daß der Äthylalkohol weniger stark absorbiert wird, als die Nebenstoffe.

Diese auch als »Fuselöle« bezeichneten spezifisch leichten Nebenprodukte sind hauptsächlich in Wasser schwerlösliche und riechende Öle, die sich in Äther usw. lösen. Sie machen nur Bruchteile von Prozenten aus und sind dabei noch Gemische aus verschiedenartigen Stoffen.

Einige derselben kommen in allen gegorenen Maischen vor; andere wieder sind der einen oder der anderen eigentümlich. Vergleicht man z. B. Kartoffelspiritus und Weinspiritus, so ergibt sich, daß beide vielerlei enthalten und daß die Mehrzahl der Bestandteile beiden gemeinsam ist. Nachgewiesen sind in abgelagertem

Kartoffelspiritus		Weinspiritus
Isopropylalkohol	Äthylalkohol	Aceton
Buttersäureester	Wasser	Hexylalkohol
Isobutylalkohol	Glyzerin	Heptylalkohol
	Bernsteinsäure	Propionsäureester
	Aldehyd	Buttersäureester
	Essigsäureester	Caprylsäureester
	norm. Propylalkohol	Önanthäther
	norm. Butylalkohol	stickstoffhaltige Basen.
	norm. Amylalkohol	

Die in der Mitte aufgeführten, beiden gemeinsamen Stoffe überwiegen, was die Menge betrifft, ganz bedeutend. Sehr geringe Mengen der rechts und links stehenden Stoffe sind es also, welche die großen Unterschiede des Geruchs und Geschmacks ausmachen, wodurch ferner der Wert bestimmt wird.

Natürlich sind diese Produkte je nach den Rohprodukten und den Jahrgängen jedesmal etwas anders. Die Säureester bilden sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, in der Wärme etwas schneller. Deshalb verändert sich Spiritus und Branntwein beim Lagern und schneller in den Tropen als bei uns.

Diese Veränderung ist bei dem Weinspiritus eine günstige. Sie führt zu »aroma« und macht ihn derartig wertvoller, daß leicht 1 l Weinspiritus 10—20 Mk. kostet, während 1 l Kartoffelspiritus für 1 Mk. zu haben ist.

Deshalb führt man die Bildung des »aroma« absichtlich herbei:

1. durch Lagern,
2. durch Erwärmen, indem man den Kognak den Äquator passieren läßt oder auch anders anwärmt.

»Il faut, que ça se marie dans le vin« sagen die französischen Weinbauer mit Recht; denn vom Wein gilt dasselbe wie vom Weinspiritus.

Andererseits kann man mit Bezug auf Kartoffelspiritus sagen, daß gewisse Nebenbestandteile den Wert vermindern, so daß erst gereinigtes Produkt brauchbar ist. Außerdem ist von einigen Nebenbestandteilen der Branntweine im Allgemeinen zu bemerken, daß sie vorzugsweise

berauschend wirken. Deshalb ist die Verminderung des Fuselöls eine wichtige Sache, deshalb haben die Destillierapparate eine so feine Einrichtung; denn diesen fällt immer die Hauptaufgabe zu.

Zu denjenigen Stoffen, welche berauschende Wirkung haben, gehört der im Weinspiritus wie im Kartoffelspiritus nachgewiesene, überhaupt leicht durch Oxydation des Äthylalkohols entstehende Aldehyd. Auf diesen wirkt die Kohle, deren Rolle überhaupt auffallend ist, in besonderer Weise ein, weil sie auch den Sauerstoff der Luft in ihren Poren verdichtet. Sie wird dadurch ein Oxydationsmittel, führt den Aldehyd in Säure über und wirkt auch in diesem Sinne reinigend.

Die absichtlich sehr porös hergestellte Holzkohle ist also eine Kontaktsubstanz, wie fein verteiltes Platin, und hat eine starke Wirkung.

Was die sonst vorgeschlagenen »Entfuselungsmittel« betrifft, so sind dieselben zwar auf den ersten Blick sehr verschieden, aber eigentlich nur in einem bestimmten Sinne wirksam, nämlich oxydierend. Wenn man hört, daß die Elektrizität sehr wirksam sei, daß Kaliumbichromat und Schwefelsäure einerseits und Platinmohr andererseits empfohlen wird, so klingt das verschieden.

Alle drei Mittel wirken aber oxydierend. Elektrizität, insofern sich Ozon bildet; Chromsäure in gewöhnlicher Weise und Platinmohr durch Verdichtung des Sauerstoffs der Luft.

Die Oxydation bewirkt zwar keine Entfernung des Fuselöls, aber eine Veränderung gewisser Bestandteile. Zunächst geht dadurch Acetaldehyd in Essigsäure über; ferner der Isobutylalkohol in Aldehyd und Isovaleriansäure.

Diese Säuren können dann wieder Ester bilden; infolgedessen hat man nach einiger Zeit einen anderen Geruch und Geschmack.

So ist die Wirkung dieser Mittel meistens zu erklären; nur muß man nicht meinen, daß dadurch die Entfernung der Nebenbestandteile bewirkt werden könne, wenn es sich um Darstellung reinen Alkohols handelt. Entfernt werden sie nur durch Kohle oder durch Rektifikation; auch dadurch nur in begrenzter Weise.

Bemerkenswert dagegen ist, daß sich auf die Verarbeitung des durch Raffination in Kolonnenapparaten gewonnenen Vorlaufs und Nachlaufs eine besondere kleine Industrie begründet hat.

Sie hat dieselbe Bedeutung wie die Verarbeitung von Melasse und von Nebenprodukten überhaupt. Wie die Zuckerindustrie im ganzen freier wählen kann, welche Methoden zur Anwendung kommen, seit die Melasse kein Nebenprodukt mehr ist, dessen Bildung man im Betriebe ängstlich vermeidet, so ist für die ganze Spiritusindustrie von Wert, daß man den Amylalkohol und andere Nebenprodukte der Gärung

zu benutzen gelernt hat. Denn dadurch macht sich die Trennung dieser Produkte von Äthylalkohol mit Hilfe der Kolonnenapparate usw. bezahlt.

Die erwähnten Produkte zerfallen in zwei Gruppen; erstens solche, die niedriger als Äthylalkohol sieden, d. i. »Vorlauf«, und zweitens solche, die höher sieden, d. i. »Nachlauf«.

Der Vorlauf enthält ein in allgemeine Verwendung übergegangenes Produkt, den Aldehyd. Dessen Trennung macht keine Schwierigkeit, weil er sehr niedrig, schon bei 20,8° C., siedet und durch Alkalibisulfit in feste Form überzuführen ist. Er verwandelt sich bei Behandlung mit Chlorwasserstoff in Paraldehyd, und dieser dient als Schlafmittel.

Aus dieser Benutzung erklärt sich die berauschende Wirkung von Getränken, welche Aldehyd enthalten und die Notwendigkeit, den letzteren daraus zu entfernen.

Der Nachlauf enthält mehrere verwertbare Produkte, namentlich höhere Alkohole. Deren Trennung ist so gut wie unmöglich, wenn Wasser dabei ist, weil die Alkohole mit Wasser konstant siedende Gemische bilden.

Das Hauptmittel, solche Produkte einer rationellen Verarbeitung zugänglich zu machen, ist also die völlige Entziehung von Wasser. Dies geschieht durch geglühte Pottasche. Nachher lassen sich Fraktionen, die auf Amylalkohol und andere Alkohole zu verarbeiten sind, bilden. Diese riechen schon besser, als rohes Fuselöl. Sie haben zwar keine große Verwendung, aber doch genügende Benutzung für wissenschaftliche Zwecke und zur Herstellung wohlriechender Essenzen, wohlschmeckender Fruchtäther usw.

Also macht man aus dem übelriechenden Fuselöl wohlriechende Stoffe.

Das klingt wunderbar, ist aber im Vorhergehenden bereits erklärt. Wir sahen, daß alle diese riechenden Stoffe, die durch Gärung entstehen, die guten und die bösen, nahe miteinander verwandt sind. Man kann daher wohl aus unangenehm riechendem Fuselöl Gutes aussondern. Ob dies im einzelnen Falle immer richtig ausgeführt wird, ist natürlich die Frage.

Immerhin bilden diese Betriebe eine nicht zu unterschätzende Stütze der Spiritusraffinerie; insofern sie die Reinigungsarbeit bezahlt machen, insbesondere die Holzkohle.

Im ganzen ist man, zumal in Deutschland, dahin gelangt, aus Kartoffelmaischen Alkohol in großem Maßstabe herzustellen, welchem der Ursprung nicht mehr anzumerken ist, und welcher infolgedessen

für die feinsten Verwendungen nicht nur im Inlande dient, sondern einen großen Export hat.

Zum Beispiel führten wir im Jahre 1906/1907 21,56 Millionen Liter Alkohol aus.

Wenn man es fertig bringt, daß der Alkohol so gut wie frei ist von merklichen Nebenbestandteilen, wenn er nur etwas Wasser enthält, dann ist er natürlich geeignet, zur Herstellung und Verstärkung von alkoholischen Getränken zu dienen, und das ist in aller Welt ein großer Betrieb.

Besonders erfreulich ist es, daß im Inlande der Verbrauch des Alkohols zu Trinkzwecken abnimmt und die gewerbliche Benutzung steigt.

Allerdings wird bei uns viel Alkohol in anderer Form, als Bier und Wein genossen. Im allgemeinen stehen wir aber doch nicht ungünstig da. Wenn man den Gesamtalkohol berechnet, der pro Kopf der Bevölkerung durchschnittlich genossen wird, als Bieralkohol, Branntweinalkohol und Weinalkohol, so ergibt die bezügliche Zusammenstellung, welche die Jahre 1900—1903 umfaßt:

für Frankreich . . .	21,0	Liter	Gesamtalkohol
« England. . . .	11,5	«	«
« Deutschland . .	9,66	«	«

Das sind günstige Zahlen. Denn wenn wir auch die berauschende Wirkung der alkoholischen Getränke hauptsächlich den Nebenstoffen zuschreiben konnten, so bleibt doch die Wirkung des Äthylalkohols als solcher Gegenstand der Diskussion.

Dabei kommt in erster Linie das große Lösungsvermögen in Betracht. Nach dem Genusse von Alkohol entstehen also in unserem Magen andere und stärkere Lösungen, die in die Säfte übertreten, als wenn kein Alkohol vorhanden ist. Es fragt sich dann, ob wir diese Lösungen mit Nutzen in unserem Organismus verarbeiten können, oder ob sie zu störenden und betäubenden Ablagerungen im Innern Veranlassung geben.

Die Untersuchungsmethoden, die im Verkehr mit Branntwein, Spiritus und Alkohol üblich sind, haben allgemeines Interesse.

Sie dienen nicht nur dem Brennereibetriebe zu seiner eignen Kontrolle, sondern auch für die Besteuerung, Verzollung und für die Bestimmung des Wertes der Produkte.

Diese Methoden haben wesentlich zwei Aufgaben zu lösen; erstens handelt es sich darum, die Menge des im Betriebe und in Produkten vorhandenen Äthylalkohols festzustellen und zweitens, die in den Alkoholwassergemischen vorhandenen Nebenbestandteile zu beurteilen.

Zu ersterem Zwecke mißt man, wie erwähnt, mit dem Alkoholometer die relative Stärke, den Gehalt an Alkohol in Gemengen.

Es handelt sich aber außerdem darum, die absolute Menge, das Quantum des Produktes festzustellen.

Die Alkoholometer sind, da man auf Volumen (Liter) berechnet, so hergerichtet, daß sie Volumenprozente angeben.

In den bereits erwähnten Hilfstabellen findet man die Beziehung dieser Volumenprozente zu den Gewichtsprozenten.

Der Unterschied ist bedeutend. Zum Beispiel sind:

50 Volumenprozente bei 17,5° C. = 41,9 Gewichtsprozenten
96 « « 17,5° C. = 91,9 «

und es bedarf die Zahl jedesmal einer Reduktion je nach der Beobachtungstemperatur.

Da solche Reduktion bei Feststellung der absoluten Menge von neuem nötig wird, so liegt es im Wesen der Aufgabe, beide Bestimmungen zu vereinigen. Man hat also dem Zweck entsprechende Meßapparate. Diese lassen erkennen, wie es z. B. der hier gezeichnete, von Siemens konstruierte und in Deutschland für Steuerzwecke eingeführte tut, daß zwei Aufgaben zu lösen sind:

1. wie man die Menge von Flüssigkeit bestimmt, die in einem Fabrikbetriebe entsteht und gewonnen wird. Das ist eine allgemeine Aufgabe.

Zur Messung führt man die Flüssigkeit, also z. B. den Spiritus durch Meßtrommeln. Dies sind große, metallene, leicht drehbare Trommeln, die im Innern mehrere, etwa drei Abteilungen von gleichem und bekanntem Rauminhalte haben. Wenn der Rauminhalt einer jeden solchen Abteilung 33⅓ Liter ist, so faßt die ganze Trommel 100 Liter.

Die durch Fig. 161 erläuterte Trommel bleibt, wenn Spiritus in eine ihrer Abteilungen einfließt, in Ruhe, bis die Abteilung beinahe voll ist. Dann tritt Übergewicht an der Seite ein, welche mit einem langen, nach oben geführten Schlitz versehen ist. Die Folge davon ist Bewegung der Trommel, Verschiebung des Zuflusses von Spiritus, so daß dieser in eine andere Abteilung fließt, Vermehrung des Übergewichts und Entleerung der ersten Trommelabteilung durch den Schlitz in den umgebenden Hohlraum.

Dazu gehört noch eine Einrichtung, welche der vorhandenen Luft gestattet, zu entweichen. Man sieht daher auf der Zeichnung kleine Rohransätze, welche jede Trommelabteilung mit dem gemeinsamen Mittelraum verbinden.

Die Bewegung der Trommel wird, wenn der Spiritus weiter zufließt, eine Umdrehung; es folgen mehrere Umdrehungen, und diese

werden von einem mit der Trommelachse verbundenen Zählwerke notiert.

Außer dieser Art, Flüssigkeiten zu messen, welche vielfach Anwendung findet, ist an dem vorliegenden Apparat noch zu bemerken:

2. die Bestimmung der jeweiligen Stärke des durchfließenden Spiritus und 3. die Aufhebung des Einflusses der Temperatur.

Über dem ersterwähnten Zählwerk befindet sich ein zweites, das ebenfalls von der Trommel in Bewegung gesetzt wird.

Dieses ist außerdem noch von etwas anderem abhängig — nämlich von einem großen, in einem zylindrischen Sammelgefäß schwimmenden Alkoholometer.

Dies Alkoholometer sinkt um so tiefer, je leichter, d. h. je alkoholhaltiger der Spiritus ist. Je tiefer das Alkoholometer, desto höher steht die Spitze eines drehbar damit verbundenen Zeigers.

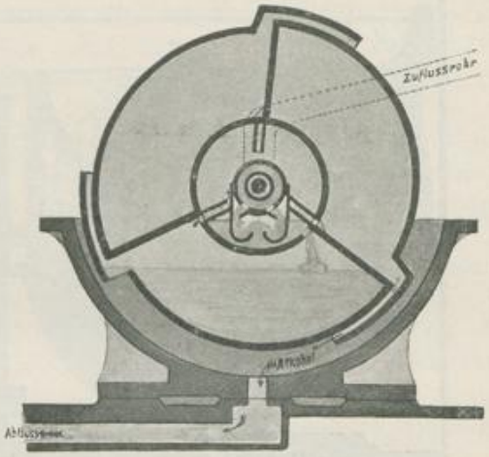


Fig. 161. Spiritusmeßapparat.

Der Zeiger ist stark in Metall gearbeitet und hält eine hebelartig wirkende Vorrichtung kürzere oder längere Zeit fest. Dadurch ist der Gang des Zählwerkes abhängig gemacht von dem jedesmaligen, natürlich wechselnden Stande des Alkoholometers. Dies ist auf der zweiten Fig. 162 deutlich.

Die Angaben des Alkoholometers werden durch diese Vorrichtung notiert. Man liest dort ab, wie viel Liter von 90 %, wie viel von 91 % usw. durch den Apparat gegangen sind. Im Ganzen bekommt man also die erforderlichen Angaben über die Menge und über die Stärke des Produktes.

Außerdem ist nun der Temperaturunterschied, welcher Korrekturen nötig macht, an diesem Apparat durch eine besondere Einrichtung ausgeglichen.

Um die Stellung des Zeigers, welcher die jedesmalige Stärke des Produktes anzeigt, unabhängig von der Temperatur zu machen, ist das Alkoholometer so hergerichtet, daß es selbst den Temperaturschwankungen

folgt, nämlich in der Wärme etwas mehr, in der Kälte weniger Flüssigkeit verdrängt.

Es besteht aus dünnem, elastischem Blech und ist vollständig luftfrei mit Äthylalkohol gefüllt.

Durch die Ausdehnung des letzteren wird der ganze Schwimmkörper in der Wärme größer, in der Kälte kleiner, und zwar nach Maßgabe derjenigen Ausdehnung, welche Äthylalkohol erfährt, also der zu messenden Flüssigkeit entsprechend. Infolgedessen sind Reduktionen nach Temperatur nicht nötig.

Natürlich sind bei der Messung mit diesem Apparat viele Einzel-

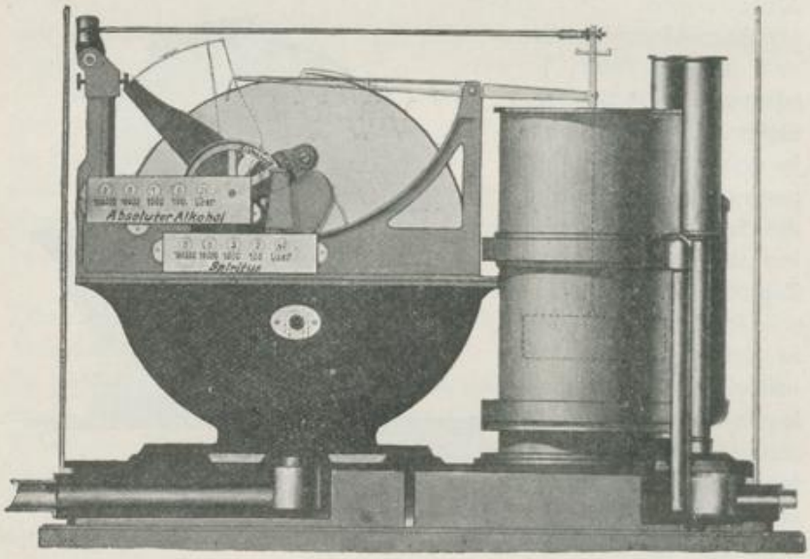


Fig. 162. Spiritusmeßapparat.

heiten genau zu beobachten, so daß es da, wo der Apparat amtlich eingeführt ist, wie z. B. in Deutschland, eine besondere »Meßuhrordnung« gibt. Im allgemeinen aber sieht man aus dem Angeführten, daß alle erforderlichen Bestimmungen gleichzeitig erfolgen; nicht nur die Menge des durchfließenden Spiritus, sondern auch der Gehalt dieses Spiritus an Äthylalkohol ist an dem Apparat abzulesen, unabhängig von der Temperatur.

Schwieriger ist die Beurteilung der Nebenbestandteile, welche im Branntwein und Spiritus die erwähnte Rolle spielen, nämlich ihn minderwertig oder auch hochwertig machen. Für deren Bestimmung gibt es kein einfaches Verfahren, weil die Menge jedes einzelnen Bestand-

teils, des Aldehyds, Amylalkohols usw., zu gering und die Trennung sehr schwierig ist.

Die Untersuchungen, aus denen das allgemeine Ergebnis des Unterschiedes von Wein- und Kartoffelspiritus abgeleitet wurde, haben Hektoliter der betreffenden Produkte erfordert und sind sehr zeitraubend gewesen.

Auch geben sie nur ein allgemein gültiges Bild, da die Beschaffenheit eines Gärungsproduktes durch die jedesmalige Beschaffenheit der Weintrauben, der Kartoffeln usw. bedingt ist.

Hauptsächlich muß man daher die Nebenbestandteile durch den Geruch erkennen und beurteilen. Dabei gibt es kleine Hilfsmittel, z. B. das Ausäthern. Man vermischt also den zu prüfenden Spiritus mit dem gleichen Volumen Äther, setzt dann so viel Wasser zu, daß sich zwei Schichten bilden, die auch nach dem Umschütteln deutlich getrennt bleiben.

Nimmt man dann die obere Schicht ab und läßt den Äther verdunsten, so treten die Unterschiede des Geruchs, welche zwischen Branntwein aus Korn, aus Rüben, aus Wein usw. bestehen, in dem Rückstande besser hervor.

Genauer, aber schwieriger auszuführen ist die Fuselölbestimmung mit Chloroform, welche in Deutschland amtlich eingeführt ist[1]).

Ungewöhnliche Bedeutung haben die Verwendungen des Alkohols in den verschiedenen Gebrauchsformen, als Branntwein, Spiritus und sogenannter Alkohol.

In Deutschland allein werden jährlich etwa 4 Millionen Hektoliter Alkohol in der bezeichneten Weise hergestellt.

Diese dienen:

1. zur Bereitung von Getränken, und zwar nicht nur in Form von Branntwein, der zufällig dem Geschmack der Leute als solcher entspricht, sondern in Form von reinem und starkem Alkohol zur Bereitung alkoholischer Getränke, sogenannter Liköre usw., sowie zur Erhöhung des Alkoholgehalts im Bier, Wein usw., namentlich wenn diese auf weitere Strecken versendet werden sollen.

Für alle diese Zwecke wird zuerst möglichst reiner Äthylalkohol hergestellt und dann gemischt. Dafür machen wir aus geringem Rohstoff, d. h. aus Kartoffeln, mit Hilfe von Kolonnenapparaten und Kohle sogenannten Feinsprit, der auch, wie erwähnt, exportiert wird.

2. Zweitens dienen Spiritus und Alkohol als Lösungsmittel und Hilfsmittel großer Industrien, sodaß etwa $1^1/_2$ Million Hektoliter

[1]) Vgl. Branntweinsteuer-Ausführungsbestimmungen VII, S. 17.

jährlich in dieser Weise verbraucht werden. Dies erklärt sich folgendermaßen.

Auf Grund des Lösungsvermögens für Harze und Farbstoffe dient der Spiritus zur Herstellung und Verwendung farbloser und gefärbter Lacke in weitestem Umfange.

Als Hilfsmittel bei ihren Arbeiten benutzt ihn der Tischler wie der Hutmacher und viele andere Handwerker in allgemeinen Betrieben.

Ebenso ist er ein Hilfsmittel bei Herstellung vieler Teerfarbstoffe, vieler Alkaloide, des Tannins und anderer Präparate, z. B. des Kollodiums.

Auch die ätherischen, wohlriechenden Öle der Blumen und Pflanzen sind in Spiritus löslich. Dies bedingt wieder einen allgemeinen Verbrauch des letzteren.

Dabei kommt in Betracht:

a) daß die ätherischen Öle meist Neigung haben, Wasser anzuziehen, trübe zu werden und sich zu verändern. Dies wird durch Zusatz von Alkohol aufgehoben, weil dieser selbst Wasser anzieht; die Öle bleiben klar und unverändert.

b) daß der Geruch dieser Öle durch Verdunstung des Alkohols allmählich zur Geltung kommt. Deshalb sind alkoholische Lösungen dieser Öle die gebräuchlichen Parfüms; z. B. ist Eau de Cologne eine Lösung von Neroliöl, Rosmarinöl, Orangenschalenöl usw. in Spiritus von 85 %.

Der verwendete Spiritus muß natürlich sehr rein sein, weil sonst die Fuselöle den Geruch verderben. Infolgedessen treten diese Lösungen den Likören sehr nahe, und wird Eau de Cologne in Indien, nach passender Verdünnung, viel getrunken, weil die Engländer von den Parfümerien nicht so hohen Zoll erheben wie von alkoholischen Getränken, Eau de Cologne also verhältnismäßig billig ist.

3. Der Spiritus dient für Brennzwecke, und zwar jetzt in wachsendem Umfange, weil das Spiritusglühlicht mehr und mehr als helle, die Augen nicht angreifende Beleuchtung in Aufnahme kommt. Auch gehen die Motoren auf Spiritusbenutzung über.

4. Aus Alkohol werden viele Präparate dargestellt, z. B.

Ätherarten, Jodäthyl usw.,
Chloroform und Chloral,
Knallquecksilber und Knallsilber,
Essigsäure (siehe weiter unten).

Obwohl diese Verwendungen zunächst sehr verschieden erscheinen, kann man doch mit Leichtigkeit zwei große Gruppen bilden.

Der Alkohol ist einerseits ein Genußmittel, andererseits dient er

in großem Umfange für gewerbliche, in geringerem Maße auch für wissenschaftliche Zwecke.

Der zu Genußzwecken dienende Alkohol ist in den meisten Staaten der Welt zu einem Gegenstande der Besteuerung geworden, und zwar führen allgemein als richtig anerkannte Erwägungen dazu, diese Steuer hoch zu bemessen. Zum Beispiel bringt die Spiritussteuer in Deutschland jährlich über 140 Millionen Mark.

Dadurch wird nun das Produkt in einem Maße verteuert, welches für die zweite Benutzung, für die gewerbliche, nicht paßt. Diese zweite, wichtige Benutzung würde geradezu dadurch verhindert.

Man kommt also zu der schon bei Salz erwähnten Einrichtung, d. h. man denaturiert, oder, wie der neuere Ausdruck lautet, man vergällt die erforderlichen Mengen und läßt sie dann steuerfrei in den Verkehr gehen. Die Denaturierung, d. h. die absichtliche Überführung eines Genußmittels in einen ungenießbaren Zustand macht, wie allgemein anerkannt ist, große Schwierigkeit, weil das Denaturierungsmittel einerseits unschädlich, schwer wieder zu entfernen und billig sein muß, andererseits die vielseitige Verwendung des zu denaturierenden Stoffes nicht stören darf.

Vorläufig ist in Deutschland als allgemeines Denaturierungsmittel für Spiritus eingeführt: ein Gemisch von 4 Teilen Holzgeist und 1 Teil Pyridinbasen. Es macht den Spiritus ungenießbar, wenn 3 Liter auf 100 Liter darin enthaltenen Äthylalkohols, also 3 % zugesetzt werden und wenn der Mensch normalen Geschmack hat.

Nun kann man zunächst sagen, daß letzteres nicht immer zutrifft, daß denaturierter Spiritus auch wohl einmal getrunken wird. Das macht aber in dem großen Zusammenhange nicht viel aus. Die größere Schwierigkeit entspringt daraus, daß viele gewerbliche Verwendungen dadurch behindert werden.

Holzgeist enthält viele Stoffe neben Methylalkohol, z. B. Allylalkohol. Der letztere ist ebenso wie Pyridin zu manchen Reaktionen geneigt.

So ergibt sich die Notwendigkeit, für manche Verwendungen neben dem allgemeinen noch besondere Denaturierungsmittel, die nur unter Aufsicht verwendet werden dürfen, einzuführen, z. B. Essig, Terpentinöl usw., die nicht unbedingt wirken, d. h. für viele den Äthylalkohol nicht ungenießbar machen.

In Frankreich ist Holzgeist mit Benzol und Toluol allgemein im Gebrauch, in Rußland Terpentinöl; aber keines dieser Mittel entspricht allen Anforderungen.

Die Ausführungsbestimmungen, welche zu den Gesetzen, betreffend

Besteuerung des Alkohols und Steuerbefreiung desselben gehören, sind demgemäß viel umfangreicher als die bei dem Zucker erwähnten.

Sie unterliegen auch manchen Veränderungen. Z. B. ist der Verbrauch des allgemeinen Denaturierungsmittels ein so großer geworden, daß der Begriff »Pyridinbasen« erweitert werden mußte. Man kann sich nicht mehr mit den bis 140° siedenden Basen helfen, sondern muß höher siedende mit heranziehen.

Es wäre demnach recht verdienstlich, wenn jemand einen anderen Modus finden könnte, wie man Alkohol, der getrunken werden soll, im allgemeinen Verkehr unterscheidet von solchem, der nicht getrunken werden soll.

Bier.

Danach können wir von der Brennerei übergehen auf die Brauerei und auf ihre Eigentümlichkeiten.

Während bei der Darstellung von Branntwein, Spiritus und Alkohol die Destillation eine große, man kann sagen bezüglich der Reinigung die größte Rolle spielt, werden alkoholhaltige Getränke in großem Maßstabe auch ohne Destillation hergestellt.

Besonders sind dies Wein und Bier. Am meisten ausgebildet ist das Herstellungsverfahren bei dem letzteren, obwohl bei der Weinbereitung auch nicht alles so vollständig der Natur überlassen bleiben kann, wie man glaubt.

Allerdings tritt bei dem Rebensaft die Gärung von selbst ein, weil er fertige Glukose enthält, und weil die erforderlichen Hefepilze an der reifen Traube sitzen. So greift unter dem Namen »Kellerbehandlung« die Nachhilfe erst spät ein, während für Bier nicht allein Zucker aus Stärke herzustellen, sondern auch dieser Zucker durch zugesetzte Hefe zu vergären ist.

Demgemäß ist das Bier ein ohne Destillation hergestelltes Getränk, welches alle in Wasser löslichen Bestandteile der verwendeten Materialien enthält, also außer dem durch Gärung entstehenden Alkohol und anderen destillierbaren Nebenstoffen eine erhebliche Menge bei 100° nicht flüchtiger Stoffe; diese nennt man »Extrakt« oder »Extraktivstoffe«.

Obwohl daher die Prozesse der Brauerei vielfach denjenigen der Brennerei entsprechen, so verlangt doch der Umstand, daß die gegorene Maische nicht durch Destillation zerlegt, sondern als solche genossen werden soll, manche besondere Rücksicht.

Das tritt schon bei der Auswahl der Rohmaterialien hervor. Diese sind:

I. Getreide. Während man Spiritus oder Alkohol aus jedem stärke- bzw. zuckerhaltigen Material herstellen kann, eignen sich für die Bereitung von Bier nur die Getreidearten als stärkemehlhaltige Stoffe,

weil ihre stickstoffhaltigen Nebenbestandteile und die Salze dem Getränke Kraft und Geschmack geben, während die Stärke Alkohol hineinliefert. Ferner ist der Vorzug, welchen die Gerste, hordeum distichon, vor anderen Getreidearten hat, ebenso alt wie allgemein anerkannt.

Schon Tacitus hebt, indem er in seinem Werke »De situ, moribus et populis Germaniae« zur Zeit vor Christi Geburt das Getränk der Germanen beschreibt, die Gerste neben dem Getreide besonders hervor. Er sagt: »Potui (scilicet est) humor ex hordeo aut frumento, in quandam similitudinem vini corruptus.« (Als Getränk dient eine Flüssigkeit aus Gerste oder anderem Getreide, welche zu einer gewissen Ähnlichkeit mit Wein gebracht wurde.)

Die Urbanität des Römers tritt darin hervor, daß er dem germanischen Getränk, welches wahrscheinlich noch seine rauhen Seiten hatte, doch eine gewiße Ähnlichkeit mit italienischem Wein zugesteht.

Wesentlich aber ist, daß er die Gerste besonders hervorhebt. In Übereinstimmung damit wird auch das Wort »Bier« von dem altsächsischen bere, d. i. Gerste, abgeleitet.

Für den Vorzug der Gerste gibt es zwei Gründe: erstens daß sie, wie schon erwähnt, am leichtesten in gutes Malz mit zuckerbildender Diastase zu verwandeln ist, zweitens, daß die verhältnismäßig starken Hülsen der Gerstenkörner, die »Spelze«, eine vollständige Trennung des Löslichen von dem Unlöslichen, d. h. die Gewinnung einer klaren Lösung leichter machen als die dünnen Hülsen von Weizen, Reis und Mais, welche übrigens für gewisse Bierarten (Weißbier in Berlin, Maisbier in Amerika) ebenfalls dienen.

Da nun die Gerste quantitativ das Hauptmaterial ausmacht, so kommt natürlich viel auf deren Qualität an. Gute Braugerste enthält weniger Stärkemehl als Weizen, aber ziemlich viel — 9 bis 9,5 % — stickstoffhaltige, eiweißartige Stoffe und mehrere Prozente mineralischer Aschenbestandteile. Diese, die Gerstenasche, ist reich an Phosphorsäure (etwa 30 %) und Kali (etwa 17 %); außerdem sind Kieselsäure und Magnesia zu erwähnen.

Die stickstoffhaltigen, eiweißartigen Stoffe sind es, welche sich bei der Keimung verändern. Sie liefern Diastase in das Malz und tragen auch sonst dazu bei, lösliche Stoffe zu bilden.

Demgemäß ist von vornherein anzunehmen, daß ein aus Weizen hergestelltes Gärungsprodukt, verglichen mit einem solchen aus Gerste, auf die gleiche Menge Alkohol weniger Extrakt enthält. Ebenso steht es mit anderen Getreidearten.

II. Hopfen. Seit dem 14. Jahrhundert, also verhältnismäßig spät, ist der Hopfen gebräuchlich. Was man in der Bierbrauerei »Hopfen«

nennt, sind die weiblichen Blüten der Hopfenpflanze (humulus lupulus), einer perennierenden Pflanze aus der Familie der Urticeen.

Die für die Bierbrauerei wesentlichen Stoffe bleiben den Dolden der weiblichen Pflanzen nur erhalten, wenn alle männlichen Pflanzen sorgfältig ferngehalten werden[1]), also keine Befruchtung erfolgt. Daher ist wilder Hopfen nicht zu gebrauchen und wird bei der Hopfenzucht streng gesondert. Dann enthalten die weiblichen Blüten, die man allein sammelt:

1. Hopfenöl, etwa 0,8 % vom lufttrockenen Hopfen, ein gelblich gefärbtes, brennend und schwach bitter schmeckendes Öl. Es ist ein Gemenge eines Terpens mit einem sauerstoffhaltigen Öl, welches durch Oxydation an der Luft in Baldriansäure, $C_5H_{12}O_2$, übergeht und dadurch den Geruch des Hopfens ausmacht. Isoliertes Öl verharzt leicht beim Stehen an der Luft, aber nicht so in den Dolden;

2. eine Gerbsäure, in Mengen von 2—8 %, welche nicht in Gallussäure übergeht, sondern als solche erhalten bleibt;

3. ein sehr bitter schmeckendes Harz, welches in reinem Wasser kaum löslich ist, von dem Wasser, welches Salze und Gerbsäure enthält, namentlich bei Gegenwart des Hopfenöls, aber genügend aufgenommen wird und zur Haltbarkeit des Produkts nicht unwesentlich beiträgt;

4. Aschenbestandteile, namentlich Kalisalze und Phosphate.

Um die organischen Bestandteile des Hopfens unverändert zu erhalten, ist es zunächst wesentlich, den Hopfen zu trocknen; doch darf dies nur bei gelinder Wärme, etwa 40°, geschehen. Ferner ist es üblich, zu »schwefeln«, d. h. mit etwas Schwefeldioxyd, welches durch Verbrennen von Schwefel dargestellt wird, zu behandeln, um alle Verwesungsprozesse der Pflanzenstoffe zu verhindern. Endlich schützt auch starkes Zusammenpressen vor Einwirkung der Atmosphärilien.

Dagegen ist es nicht zu billigen, daß man gewisse Teile der Hopfenblüten aussondert und nur diese an Stelle des Ganzen verwendet. Solche Aussonderung ist z. B. folgende.

Unter den Schuppen der Hopfenkätzchen, die dachziegelförmig übereinanderliegen, befinden sich kleine gelbe Körnchen, Hopfenmehl oder Lupulin genannt, die man leicht absondern kann, und die wohl als solche in den Handel kommen. Sie machen höchstens 18 % des Hopfens aus. Sie bilden nach obiger Auseinandersetzung einen Teil der wesentlichen Bestandteile und sind daher ein unvollkommener Ersatz des Ganzen. Dies ist um so mehr festzuhalten,

[1]) Vgl. W. Siemens' Lebenserinnerungen, (Berlin 1908) 221.

als die Menge des beim Brauen verwendeten Hopfens sehr gering ist im Verhältnis zu dem Getreide, etwa 1 %.

Ebensowenig sind Hopfenextrakte zu gebrauchen, weil sie sich leicht verändern.

Außerdem ist zu achten auf

III. das Wasser. Da die wässerige Lösung als solche, nicht etwa ein Destillat derselben, als Bier genossen wird, so sind an das Wasser ziemlich dieselben Anforderungen zu stellen wie an Trinkwasser.

Obwohl bei dem Extraktionsprozesse gekocht wird, so daß Verunreinigungen organischer Art hierbei unschädlich gemacht werden, so kommt doch immer wieder frisches Wasser hinzu.

Über dessen Beschaffenheit gilt im allgemeinen folgendes. Man unterscheidet weiches und hartes Wasser in dem Sinne, daß weiches Wasser wenig, hartes dagegen viel Mineralstoffe gelöst enthält. Dies hat bei den meisten Benutzungen seinen Einfluß.

Als Maßstab für die Härte gilt der Gehalt an Kalk oder Magnesia, und zwar so, daß 1° Härte 10 mg Calciumoxyd, CaO, im Liter entspricht (1 mg Magnesia, MgO, ist äquivalent 1,4 mg Calciumoxyd, CaO).

Destilliertes Wasser enthält gar keine Mineralbestandteile. Es hat daher auch nicht den erfrischenden Geschmack, der von den letzteren herrührt: es schmeckt fade. Regenwasser ist das »weichste«; es ist so gut wie destilliert. Dann folgt Quell- und Flußwasser. Brunnenwasser dagegen ist meistens »hart«.

Hartes Wasser zersetzt verhältnismäßig viel Seife — wie dort erwähnt —, weil sich Calciumsalze bilden; es ist nicht geeignet, Hülsenfrüchte beim Kochen weich zu machen, weil die Hülsen darin verhärten. Auffallend hartes Wasser eignet sich daher auch nicht für den Betrieb der Bierbrauerei, obwohl ein mäßiger Kalkgehalt günstig auf den Geschmack wirkt.

In Zahlen ausgedrückt lauten die Anforderungen wie folgt: Ein gutes Brauereiwasser darf höchstens enthalten:

	Gramm im Liter
Organische Stoffe	0,05
Kalk im ganzen	0,18.

Dabei soll es frei sein von Stickstoffverbindungen, wie salpetrige Säure, Salpetersäure und Ammoniak, auch bei bakteriologischer Untersuchung sich wie Trinkwasser erweisen.

Damit sind die Rohstoffe bezeichnet, welche von dem Brauereiprozesse her im Bier verbleiben.

Außer dem Getreide, Hopfen und Wasser ist aber die Hefe von großem Einfluß auf die Beschaffenheit des Produktes. Dies

ergibt sich bei dem Abschnitte »Gärung« der folgenden Zusammenstellung.

Es folgen nämlich die im Betriebe der Brauerei vorzunehmenden Arbeiten.

Diese stimmen zwar im Prinzip mit den bei Brennerei besprochenen überein, insofern es sich darum handelt, Stärkemehl in Zucker zu verwandeln und diesen zu vergären. Die Arbeiten sind aber anders ausgebildet, wie schon bei der Malzbereitung deutlich zu erkennen ist.

I. Durch den Vorgang der Keimung, der erläutert wurde, bildet man Malz. Dadurch werden stickstoffhaltige Bestandteile des Getreides löslicher; sie gehen in das Bier über mit dem Erfolge, Geschmack und Nährwert zu geben.

Die Rolle des Malzes ist also im Brauereibetriebe eine doppelte. Es hat erstens den Prozeß der Verzuckerung zu bewirken und zweitens Geschmack und Nährwert zu geben.

Die natürliche Folge davon ist, daß man im Betriebe der Brauerei zwei Arten von Malz unterscheidet und verwendet.

Die Unterbrechung des Keimprozesses erfolgt, wie erwähnt, schon durch Trocknen. Einfach getrocknetes, sogenanntes »Grünmalz« verzuckert die Stärke gut; es gibt aber eine Lösung von geringer Haltbarkeit und von rohem, an Getreide erinnerndem Geschmack.

Deshalb wird das Malz für Bier teils getrocknet, teils gedarrt.

Durch Darren, d. h. durch Trocknen bei höherer Temperatur wird etwas Dextrin gebildet und dunklere Farbe hervorgerufen. Beides kann beliebig weit geführt werden.

Wenn man also ein kräftiges, dunkles Bier herstellen will, empfiehlt es sich:

1. alles Getreide in Malz zu verwandeln;
2. eine geringe Menge in Form von Grünmalz für den Zweck der Verzuckerung zu benutzen;
3. bei der Hauptmenge des Getreides den Keimungsprozeß weit gehen zu lassen und nachher stark zu darren, so daß verhältnismäßig viel lösliche Produkte gebildet werden und dunkle Farbe entsteht.

Schon dadurch kommt eine gewisse Willkür in die Sache. Man kann so oder so arbeiten. Diese Freiheit bleibt bei allen wesentlichen Arbeiten der Brauerei erhalten und führt zu der großen Verschiedenheit der Biersorten.

Zur Herstellung beider Malzarten, insbesondere des stark gedarrten, dienen sogenannte »Malzdarren«.

Diese Apparate haben zwar ein sehr verschiedenes Aussehen, sind aber im wesentlichen nach denselben Grundsätzen hergerichtet.

Das Malz liegt auf großen Platten mit siebartiger Durchlöcherung ausgebreitet und wird durch Luft — früher auch durch Rauchgase — erhitzt. Dabei findet immer allmähliche Steigerung der Temperatur statt, damit das Stärkemehl nicht verkleistert.

Die höchste Temperatur ist verschieden, je nachdem man helles oder dunkles Malz erhalten will; doch geht man auch für letzteres nur selten über 100° C.

So stark erhitztes Malz ist dann lediglich »Farbmalz«. Die verzuckernde Wirkung übt nur das schwächer gedarrte aus. Das Farbmalz aber hat den Geschmack frischen Brotes, nicht mehr den des rohen Getreides.

II. Nach der Malzbereitung folgt die nicht weniger sorgsam zu vollziehende Herstellung der zuckerhaltigen Maische. Für diese Maische ist der Name »Würze« oder »Bierwürze« gebräuchlich.

Das Malz oder die verschiedenen Sorten Malz und Getreide, die zur Anwendung kommen, werden zu diesem Zweck zermahlen, mit Wasser auf die zur Verzuckerung geeignete Temperatur gebracht und dabei die nötige Zeit gelassen.

Währenddessen wird stark durchgerührt und dann aus den Maischbottichen auf Siebe gebracht, durch welche die Treber, d. h. die ungelöst gebliebenen Stoffe, zurückgehalten werden, indem man die Lösung abzieht, den »Gerstensaft«.

Dieser enthält dann: Maltose bzw. die durch Spaltung derselben entstandene Glukose, zweitens etwas löslich gewordenes Dextrin bzw. Stärke, drittens Proteinstoffe und viertens anorganische Salze.

Der Geschmack ist süß, die Reaktion aber sauer, natürlich schwach, von Milchsäure, geringen Mengen Phosphorsäure usw.

Dazu kommt nun Hopfen, und die Würze wird gekocht:

1. um Hopfenbestandteile aufzunehmen,
2. um sie zu konzentrieren,
3. um einen Teil der Proteinstoffe, d. h. die leicht veränderlichen, zu koagulieren. Dazu wirkt die im Hopfen vorhandene Gerbsäure mit; sie fällt Nebenstoffe aus und »klärt« die Würze.

Das Kochen dauert gewöhnlich ein bis zwei, ausnahmsweise drei Stunden. Je länger man kocht, desto stärker wird die Würze und dementsprechend das Bier. Es ist also festzuhalten, daß man die Konzentration, natürlich innerhalb gewisser Grenzen, beliebig herstellen kann. Denn darin liegt der zweite Grund für die Verschiedenheit der Produkte.

Der erste Grund für diese Verschiedenheit war daraus herzuleiten, daß die Rohstoffe ungleich sind. Der zweite tritt hier hervor; es hängt

von dem Belieben ab, wie stark man die zur Gärung zu bringende Lösung durch Kochen konzentriert. Demgemäß ergibt sich eine Würze für leichtes oder schweres Bier, für diese oder jene Sorte. Da nun weitere Unterschiede durch den Verlauf der Gärung und die spätere Behandlung bedingt werden, so ist es klar, daß im ganzen sehr verschiedene Produkte entstehen können.

In allen Fällen wird die sogenannte Würze zunächst von ungelöstem Hopfen und von koaguliertem Eiweiß getrennt, indem man sie durch sogenannte »Hopfenseier« laufen läßt (Kasten aus gelochtem Blech oder Drahtsiebe).

III. Dann ist sofort und stark abzukühlen auf die für die Gärung geeignete Temperatur. Auch dabei kommen andere Rücksichten in Betracht als beim Abkühlen von Destillaten. Denn Dämpfe, die man durch Abkühlung verdichtet, enthalten keine festen Stoffe, während andere Flüssigkeiten leicht Absätze in einem Kühlrohr bewirken und diese Absätze durch ihre Veränderung ungünstigen Einfluß haben können.

So hat man schon lange gefunden, daß der Geschmack der Würze leidet, wenn man sie wie ein Destillat durch wasserumspülte Röhren leitet, und ist auf sogenannte »Kühlschiffe« übergegangen, d. h. auf große, flache Gefäße aus Holz oder Metall, die im freien Luftzuge stehen oder mit Hilfe von Eis abgekühlt werden. Aber auch Kühlschiffe sind schwer rein zu halten; in ihren Ecken und Vertiefungen setzen sich Pilze an, die in diesem Zusammenhange stören können, so daß jetzt ganz andere, eigens für solche Zwecke hergerichtete Kühlapparate im Gebrauch sind. Sie haben auch für die Maischen im Brennereibetriebe, für Milch usw. Bedeutung erlangt. Die sogenannten Liebigschen Kühler reichen also für diese Zwecke nicht aus.

Ein Beispiel solcher Apparate zur Erniedrigung der Temperatur der zu vergärenden Bierwürze liefert der nachfolgend beschriebene.

Er besteht aus vielen übereinandergestellten Kühlkörpern von dreieckigem Querschnitt. In diesen aus Kupfer oder anderem Metall hergestellten Kühlkörpern zirkuliert Kühlwasser, während die zu kühlende Flüssigkeit darüber hinfließt.

Die Wirkung wird dadurch erhöht, daß man die oberen Kühlkörper mit mäßig kaltem Wasser, die unteren aber, welche die schon weiter erkaltete Flüssigkeit überströmt, mit Eiswasser beschickt. Außerdem wird der zu kühlenden Flüssigkeit eine sehr große Oberfläche gegeben, wenn sie langsam die wellenförmige Bahn verfolgt. Auch bleibt sie dabei stets der Luft ausgesetzt und kann abdunsten.

Der ganze, aus zwei passend gebogenen Wellblechen hergestellte

Kühlapparat kann leicht und vollständig nach jedem Gebrauche gereinigt werden. Darin liegt ein großer Vorzug gegenüber Kühlschlangen.

Ferner hat man selbsttätige oder sonst leicht zu regulierende Vorrichtungen, welche den Zufluß der Maische und des Kühlwassers bedingen, wie auf der Figur 163 zu erkennen ist.

Die allgemeine Regel, die sich daraus ergibt, ist, daß man Flüssigkeiten, die feste Stoffe enthalten und Absätze veranlassen können, in anderer Weise zu kühlen hat, als Destillate. Das gilt auch für Milch usw.

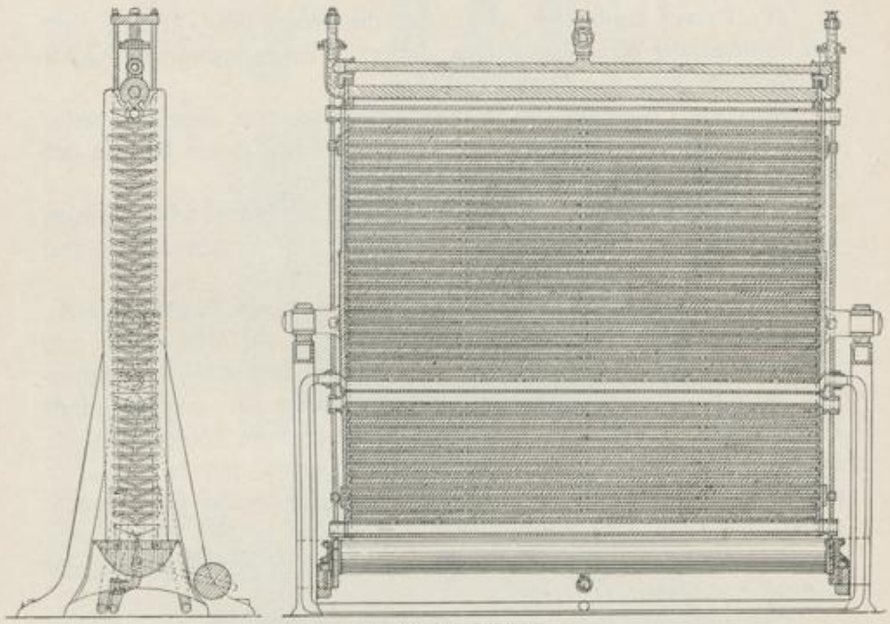


Fig. 163. Kühlapparat.

Die abgekühlte Würze ist nun zu vergären; dabei tritt eine bestimmte Verminderung des spezifischen Gewichtes ein.

Als normale Produkte gelten bei uns die bayrischen Biere, in England das Ale; bei beiden gilt für die Stärke der Würze ungefähr dasselbe, aber doch nicht ganz.

Die Würze für bayrisches Bier zeigt:

	Spezifisches Gewicht
normalerweise	1,055—1,062,
die Würze für Ale	1,062—1,066.

Die ersteren Gewichte entsprechen einem Gehalt an Extrakt von 13—15 %, die englischen einem Gehalt von mindestens 15 %. Von

diesen normalen Verhältnissen gibt es Abweichungen nach unten und oben, welche beliebig herzustellen sind beim Einkochen und natürlich für den Alkohol- und den Extraktgehalt der Biere maßgebend sind.

Denn durch richtige Leitung des Gärungsprozesses stellt man ein bestimmtes Verhältnis der spezifischen Gewichte der Würze und des fertigen Bieres her. Dies ist:

$$1 + a : 1 + \frac{a}{3},$$

also z. B. 1,06 : 1,02.

IV. Daraus ergibt sich schon, daß der Prozeß der Gärung nicht nur in messender Weise beobachtet, sondern an einem bestimmten Punkte unterbrochen wird.

Was die Einleitung der Gärung betrifft, so tritt diese von selbst ein, wenn man die Würze bei mittlerer Temperatur stehen läßt, so daß die Hefesporen der Luft zur Geltung kommen.

Diese Selbstgärung führt zu säuerlich, nach Milchsäure schmeckenden Erzeugnissen, wie sie z. B. in Belgien unter dem Namen »Faro« und »Lambic« bekannt sind, aber wenig Liebhaber finden.

Das Gewöhnliche ist Einleitung der Gärung durch Zusatz von Hefe.

Dabei kann man noch weiter gehen und die Mitwirkung von Sporen, die in der Luft enthalten sind, ganz auszuschließen suchen. Das hat schon L. Pasteur getan, indem er besondere, gegen die Luft abgeschlossene Gärbottiche einrichtete. Diese sind mit Kohlensäure, die sich bei der Gärung immer wieder entwickelt, gefüllt und durch Wasser abgesperrt, so daß die Gase während des Verlaufes der Gärung austreten, aber keine Luft zutritt. Auch die Hefe ist in dem sogenannten Pasteurschen Kolben vor den Sporen der Luft geschützt, wie die nachstehende Figur 164 zeigt.

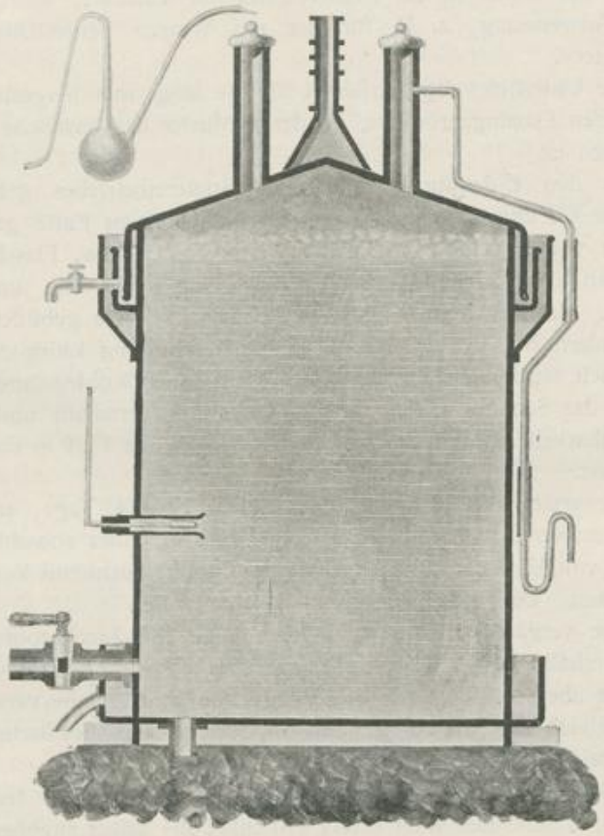
Das gebogene Rohr an der linken Seite ist durch einen Asbestpfropfen so verschlossen, daß die Kohlensäure von innen austreten, aber keine Keime von außen eintreten können. Die Zuführung der Hefe erfolgt durch das auf der rechten Seite angebrachte, dann wieder durch Glasstab und Gummischlauch verschlossene Rohr.

Die Einrichtung des Gärbottichs ist eine Besonderheit geblieben. Einzelne Brauer glauben allerdings besondere Erfolge zu erzielen, indem sie nur sterile Bierwürze verwenden, nur sterile Luft zur Berührung zulassen und alle Metalle bei den Gefäßen usw. vermeiden.

Im allgemeinen wird aber die Reinhaltung der Luft in den Gärräumen, wie sie durch eine kräftige Ventilation zu erzielen ist, als genügend angesehen.

Anders steht es mit der Isolierung der Hefe. Man weiß, daß un-

gleiche oder wilde Hefe lauter Unregelmäßigkeiten veranlaßt, züchtet daher reine Hefe auf Nährgelatine oder läßt sie züchten; man untersucht die Kulturen mikroskopisch und hütet sich peinlich vor Unregelmäßigkeiten der Beschaffenheit. Im allgemeinen entsteht natürlich ziemlich die gleiche Hefe immer wieder im Betriebe und wird wieder benutzt.



Figur 164. Gärapparat.

Aber auch bei Hefe, welche vorwiegend aus Saccharomyces cerevisiae besteht — vollständig fehlen andere Gärungserreger nie —, ist immer noch der Unterschied von Ober- und Unterhefe vorhanden.

Oberhefe ist die leichte, an der Oberfläche der gärenden Flüssigkeit sich abscheidende Pilzmasse; sie entsteht vorwiegend bei rascher Gärung und höherer Temperatur, wie sie denn auch wieder rasche Gärung in neuer Würze hervorruft: »Obergärung«.

Unterhefe scheidet sich als schwerere Masse, langsamer entstehend, am Boden ab; sie ruft dementsprechend wieder langsamere Gärung hervor: »Untergärung«.

Die Oberhefe ist der wesentlichste Bestandteil des in der Bäckerei angewendeten Sauerteigs, welcher das Brot bzw. den Teig »aufgehen« macht. Sie findet in der Brauerei nur für einzelne, wenig haltbare Biere Anwendung, z. B. für das mit Weizen hergestellte Berliner »Weißbier«.

Die Unterhefe dagegen dient für die langsamer hergestellten und haltbareren Gärungsprodukte, als deren Muster das bayrische Lagerbier anzusehen ist.

Zu den Eigentümlichkeiten des Brauereibetriebes gehört, daß man die Gärung niemals in den Gärbottichen zu Ende gehen läßt, sondern vor Abschluß der Gärung auf Fässer bzw. Flaschen zieht. Man teilt ab in Hauptgärung, Nachgärung und stille, unmerkliche Gärung. Bei den beiden ersten wird merklich Hefe gebildet, welche abzusondern ist. Bei der letzten ist die Hefebildung kaum mehr merklich; doch wird noch Zucker zersetzt, also auch Kohlensäure gebildet, welche das Schäumen des fertigen Getränkes veranlaßt und insofern zur Haltbarkeit beiträgt, als sie das Eindringen der Luft in das Getränk verhindert.

Die erste, die Hauptgärung, dauert 10—14 Tage, und es ist wünschenswert, während dieses langsamen Verlaufes sowohl die Entstehung von Alkohol als die Abnahme des Zuckers quantitativ kontrollieren zu können. Dies geschieht durch Saccharometer.

Eine vergärende Würze, welche z. B. 15° Saccharometer zeigt, fällt innerhalb einiger Tage auf etwa 8,5°. Diese Abnahme von 6,5° bedeudet aber nicht einfach die Menge von Zucker, die verschwindet, weil zugleich der Alkohol gebildet ist, welcher das spezifische Gewicht der Flüssigkeit erniedrigt.

Deshalb bedarf man besonderer, erfahrungsgemäß festgestellter Tabellen, welche den Wert dieser »Attenuation« näher angeben. Wenn also eine Würze von 15° eine sogenannte »Attenuation« um 6,5° erfährt, berechnen sich z. B. 3,4 % Alkohol und 6,5 % Extrakt. Für Würzen von 14 oder 13° sind die Ergebnisse bei gleicher Attenuation andere.

Das ist der Sinn der im Brauereibetriebe vielfach gebrauchten Tabellen, auf welche hier nur kurz hinzuweisen ist.

Natürlich kann man außerdem den Alkoholgehalt durch Abdestilieren einer Probe feststellen, wie bei Spiritus gezeigt wurde.

Obwohl nun, wie erwähnt, die Darstellung ziemlich verschieden

geleitet werden kann, arbeitet man jetzt meistens auf das gleiche Ergebnis hin.

Also hat man folgende Normalwerte für fertiges Bier:

Spezifisches Gewicht	1,016—1,02	
Alkohol	3,5—3,6	%
Extrakt	6	%
davon Zucker	1	%
Kohlensäure	0,2—0,3	%

In dem Extrakt sind außer unvergorenem Zucker und Dextrin etwa 0,6 % stickstoffhaltige Proteinkörper vorhanden, sowie mineralische Stoffe (Aschenbestandteile), unter welchen Kali und Phosphorsäure überwiegen.

Von einem Getränk dieser Zusammensetzung gilt mit Recht der Spruch:

»Genieß im edlen Gerstensaft
Des Weines Geist, des Brotes Kraft.«

Von Deutschland, wo die Herstellung nun wohl 2000 Jahre alt ist, ausgehend, hat sich das Produkt verbreitet; man kann sagen, es hat die ganze zivilisierte Welt erobert.

Es bedarf, nach seiner ganzen Natur, des Schutzes gegen die Atmosphäre, wie er in den Behältern durch die entwickelte Kohlensäure und jetzt meistens auch in den Leitungen durch besonders zugeleitete Kohlensäure gegeben wird.

In diesem Zusammenhange hat sich also der starke Verbrauch flüssiger Kohlensäure entwickelt, der z. B. in Berlin jährlich etwa 1 kg Kohlensäure pro Kopf der Einwohner beträgt.

Da normal zusammengesetztes Bier Zucker enthält, gerät es natürlich in saure Gärung, wenn die Luft zutritt und die darin enthaltenen Keime Milchsäure usw. bilden. Damit verbindet sich dann übermäßiges Schäumen, weil Kohlensäure neu gebildet wird; auch können die in normalem Produkt enthaltenen Karbonate Kohlensäure gebunden haben, und werden dann die Bikarbonate durch Milchsäure leicht zersetzt.

Obwohl nun im allgemeinen Deutschland auf dem Gebiete der Brauerei führend ist, bestehen innerhalb Deutschlands bemerkenswerte Unterschiede, und es steht ein einzelner Staat, nämlich Bayern, ganz hervorragend da.

Den Grund dafür hat man oft in natürlichen und örtlichen Verhältnissen gesucht. Es ist aber zunächst zweifellos, daß man in Berlin die Hauptmaterialien, nämlich Malz, Hopfen und Hefe, ebensogut beschaffen bzw. herstellen kann wie in Bayern. Das einzige also,

was den Unterschied bedingen könnte, ist das Wasser, wie man schon mehrmals angenommen hat.

Wie erwähnt, verschwinden aber viele Unterschiede beim Kochen, und die Wasserverhältnisse sind in Bayern ebenso wie bei uns. Man benutzt Brunnen- oder Leitungswasser verschiedener Art. Gutes Wasser kann also wohl in einzelnen Fällen die Vorzüge der Produkte einer Brauerei bedingen, aber man kann nicht annehmen, daß ganz Bayern gegenüber dem ganzen übrigen Deutschland in dieser Beziehung so bedeutend besser gestellt ist.

Der Unterschied ist somit in etwas anderem zu suchen, nämlich in den gesetzlichen Bestimmungen, deren Einfluß auf die Entwicklung eines solchen Gewerbes schon beim Zucker hervorgehoben wurde und überhaupt nicht zu bezweifeln ist.

Bayern hat seine Bierproduktion für wichtig genug gehalten, um sich das Recht besonderer Gesetzgebung, auch bei Gründung des Deutschen Reiches im Jahre 1871, vorzubehalten, und hat schon lange (1868) folgendes bestimmt [1]):

1. Die Brausteuer wird vom Malze erhoben, und zwar nach dem Maße (pro Hektoliter).
2. Es ist verboten, zur Bereitung von Bier statt des Malzes Stoffe irgendwelcher Art als Zusatz oder Ersatz zu verwenden.
3. Zur Erzeugung braunen Bieres darf nur aus Gerste bereitetes Malz verwendet werden.

Diese strengen Vorschriften, welche in Bayern seit 40 Jahren in Geltung sind, haben dort schon lange bewirkt, daß Malz in der Weise bereitet und verwendet wird, wie es oben als zweckmäßig angegeben wurde.

Man läßt stark keimen und darrt stark, um dunkle Farbe und guten Geschmack zu erzielen — durch die Hauptmenge —, während man nebenbei Grünmalz für die Verzuckerung nur in der geringen dafür erforderlichen Menge benutzt.

In Norddeutschland dagegen ist »Zusatz oder Ersatz« bis zum Jahre 1906 in viel zu weitem Umfange beliebt gewesen.

Bis dahin durfte man nicht allein ungemalztes Getreide und Grünmalz zur Verzuckerung, sondern noch bedenklichere Surrogate verwenden.

Diese Surrogate bestehen aus nicht kristallisierten, unzuverlässigen Glukosen oder Sirupen. Im besten Falle sind es harte und gelbliche oder flüssige und klare Präparate, oft aber auch dunkel aussehende, sehr unreine Produkte, die wohl Glukose oder andere Zuckerarten, aber viele und un-

[1]) Vgl. C. J. Lintner, Bierbrauerei, (Berlin 1910) 593.

bestimmte Nebenstoffe enthalten. Sie können in einem so verwickelten Vorgange, wie der Gärungsprozeß ist, unerwünschte Folgen haben, und es schadet unter allen Umständen dem Rufe eines Gewerbes und seiner Produkte, wenn man weiß, daß die Verwendung mangelhafter Rohstoffe dabei nicht ausgeschlossen ist, selbst wenn jeder einzelne sagt: »Ich mache davon keinen Gebrauch.«

Erst durch das Reichsgesetz vom 3. Juni 1906 hat man demgegenüber bei uns im wesentlichen dieselbe Stellung eingenommen wie in Bayern. Daß aber auch jetzt bei uns noch nicht völlig auf die Verwendung von Surrogaten verzichtet wird, geht aus den Verhandlungen über die »Steuerfreiheit des Brauzuckers«, die noch im Jahre 1909 gepflogen wurden, hervor.

Essigsäure.

An den Alkohol schließt sich nach dem früher entwickelten Programm die Essigsäure an.

Eine der Formen, in welchen diese Säure allgemein im Verkehr ist, der sogenannte Essig, hat insofern vieles mit dem Trinkbranntwein gemein, als auch der Essig zwei Hauptbestandteile hat: Essigsäure und Wasser; daneben aber weniger bestimmte Nebenbestandteile, welche auf Geruch und Geschmack von Einfluß sind, daher für die gewöhnliche Benutzung als Speiseessig Wert haben.

Insofern ist auch hier der Ursprung nicht gleichgültig, und die Nebenbestandteile spielen eine Rolle. Aber der Hauptstoff ist auch dabei die Essigsäure, $C_2H_4O_2$; deren wesentliche

A. Eigenschaften sind folgende. Die Säure ist unter den organischen Säuren ausgezeichnet durch ihre deutliche Reaktion auf Pflanzenfarben sowie auf die Geschmacksorgane. Der Geschmack ist aber nicht nur sauer, sondern erfrischend.

Sie hat bei 16° C das spezifische Gewicht von 1,0635, erstarrt gleich unter dieser Temperatur und siedet bei 119°.

Essigsäure zieht Wasser an. Beim Vermischen mit Wasser tritt Kontraktion ein, die sich durch Zunahme des spezifischen Gewichtes zu erkennen gibt. Diese Zunahme geht bis zu 1,0735 bei 80%. Infolgedessen gibt das spezifische Gewicht der Gemische von Wasser und Essigsäure nicht immer den richtigen Maßstab für das Verhältnis. Zum Beispiel zeigt

100 prozentige Essigsäure sowie				1,0635 spez. Gewicht bei 16° C,
55 Essigsäure und 45 Wasser				
77 « « 23 - sowie				1,0735 « « « 16° «
80 « « 20 -				

Zuverlässig ist aber die Bestimmung durch Titrieren. Es tritt also keine solche Schwierigkeit ein, wie bei Alkohol, wo man auf das spezifische Gewicht angewiesen bleibt und deshalb die empirisch festgestellten Tabellen benutzen muß.

Essigsäure löst viele neutrale Stoffe, z. B. ätherische Öle, neutrale Farbstoffe, Gelatine und Eiweiß. Da dieses Lösungsvermögen oft durch den Wassergehalt aufgehoben wird, so kann man auch dadurch die Stärke prüfen. Zum Beispiel ist Zitronenöl löslich in 100 prozentiger Essigsäure, schon schwer löslich in 96 prozentiger usw.

Essigsäure bildet sich aus Alkohol durch Oxydation an der Luft, besser durch Hilfe von Platinmohr, der als Kontaktsubstanz wirkt. Ferner begünstigen gewisse Pilze, namentlich Mykoderma aceti, diesen Vorgang, wie bei «Darstellung» näher anzugeben ist.

B. Vorkommen. Die Essigsäure ist verbreitet, weil sie auch bei der Verwesung entsteht. Aber kein natürliches Vorkommen ist zu benutzen.

C. Die Darstellung gründet sich erstens auf Oxydation alkoholhaltiger Flüssigkeiten und zweitens auf trockene Destillation der Zellulose.

I. J. W. Döbereiner in Jena war es, der die oxydierende Eigenschaft des Platinschwammes (durch Glühen aus Platinsalzen abgeschiedenen Platins) und die noch höhere des Platinmohrs (durch Reduktion anders abgeschiedenen Platins) entdeckte. Seitdem ist Platinasbest dazu gekommen. Alle verdichten den Sauerstoff der Luft so stark, daß Wasserstoff zu Wasser verbrennt (Döbereiners Feuerzeug) und daß Alkohol bald oxydiert wird.

Für den letzteren Vorgang ist eine Temperatur von 33° die beste. Man erwärmt daher ein Gehäuse, in welchem Platinmohr auf flachen Schalen, so daß viel Oberfläche bleibt, angebracht ist, und läßt Alkoholdämpfe eintreten oder Alkohol im Gehäuse verdunsten, während zugleich die nötige Luft zutritt. Die Essigsäure verdichtet sich an den Wänden des Apparates, fließt nieder und wird unten gesammelt. Der abziehenden Luft ist natürlich auch Essigsäure beigemengt, welche dieser zu entziehen ist.

Mit einem Apparat von 10 cbm Inhalt und 17 kg Platinmohr kann man täglich 150 l Alkohol verarbeiten.

Doch entsteht zunächst immer Aldehyd und da dieser bei 21° siedet, liegt darin die Quelle großer Verluste.

Ebenso geht die Bildung von Essigsäure durch Mitwirkung gewisser Pilze, namentlich des im rohen Essig stets vorhandenen Mykoderma aceti, leicht vonstatten. Dabei kommt wieder ein Enzym, die

Alkohol-Oxydase, zur Wirkung und es tritt eine gewisse Analogie mit den Vorgängen bei der Gärung zu Tage. Doch sind auch hierbei die Bedingungen derartig, daß leicht Verluste eintreten und der Vorgang viel Zeit in Anspruch nimmt.

Diese Bedingungen sind folgende:

1. Die alkoholische Flüssigkeit ist verdünnt anzuwenden, mit etwa 10 % Alkohol. Es eignen sich daher am besten die aus Gärungsvorgängen unmittelbar hervorgehenden Flüssigkeiten, z. B. Traubenwein oder Obstwein, Bier, Branntwein usw. Natürlich entstehen wieder entsprechend schwache Essigarten, die ein verschiedenes Aroma haben: Weinessig, Bieressig usw.

2. Die Temperatur soll nicht unter 12° C sein, aber auch nicht über 36° C steigen.

3. Luft oder Sauerstoff ist zuzuführen und mit der Flüssigkeit in innige Berührung zu bringen. Theoretisch sind 300 kg Luft erforderlich, um 100 kg Alkohol zu oxydieren, weil 300 kg Luft 69 kg Sauerstoff enthalten.

Diese Bedingungen sind wenig danach angetan, große Mengen starker Essigsäure entstehen zu lassen. Aber es bleibt dabei die Eigentümlichkeit des Rohstoffes, z. B. dessen aromatischer Geruch und Geschmack, erhalten.

Vergorene, wenig alkoholhaltige Flüssigkeiten verschiedenen Ursprungs sind es mithin, welche zur Essigfabrikation benutzt werden, und zwar in folgender Weise.

Man benutzt Türme, welche im Inneren so hergerichtet sind, daß der Flüssigkeit viel Oberfläche gegeben wird, und läßt die alkoholische Flüssigkeit, welche rohen Essig und damit »Bakterium aceti« enthält, langsam und wiederholt niederfließen, während Luft entgegenströmt bzw. durchgesaugt wird.

Das Ergebnis ist ein sehr geringes, aber für »Speiseessig« genügendes. Denn der Tafel- und Speiseessig enthält nur wenige Prozente, in der Regel 6—7 % Essigsäure.

Da nun die Versendung so schwacher wässeriger Lösungen nicht lohnend ist, so ist es schon für diese Zwecke gebräuchlich, stärkeren Essig, sogenannte Essigessenz oder Essigsprit, zu versenden und diese vor dem Gebrauch zu verdünnen.

Daneben hat sich aber die Darstellung starker Essigsäure aus anderer Quelle entwickelt und es ist leicht, diese bei der Verdünnung auch für Speisezwecke zu aromatisieren. Deshalb verliert die Oxydation ihre Bedeutung, und tritt die Essigsäurebildung in den Vordergrund bei der

II. Destillation des Holzes.

Das Holz enthält Zellulose ($C_6H_{10}O_5$) und Wasser als Hauptstoffen. Daneben sind Salze und organische, sogenannte inkrustierende Stoffe in geringer Menge vorhanden, welche bei der Zersetzung durch Hitze nicht viel Einfluß haben.

Beim Erhitzen entsteht als Hauptprodukt die »Holzkohle«. Sie hat für Spiritusraffination und noch mehr für Hüttenbetriebe solche Bedeutung, daß sie noch vielfach ohne Benutzung der flüchtigen Produkte hergestellt wird.

Von den letzteren hat zuerst der Holzteer als konservierender Anstrich usw. Anwendung gefunden und dann die schwerer zu verdichtenden Produkte Essigsäure, Methylalkohol und Aceton. Da diese aber mehr und mehr verlangt werden, ist die Destillation des Holzes mit guten Kondensationsvorrichtungen allgemeiner geworden. Es hat sich dann gezeigt, daß auch so noch erhebliche Mengen gasförmiger Produkte entweichen, welche meistens zur Heizung der Retorten benutzt werden.

Im ganzen verläuft der Zersetzungsprozeß wie folgt. Schon bei Erhitzung auf 100—130° kommt Destillat; dies ist aber hauptsächlich Wasser. Zwischen 150 und 280° geht die Hauptmenge von Essigsäure, Methylalkohol und Aceton ins Destillat, und über 300° destilliert vorwiegend Teer.

Was die Gase betrifft, so geht anfangs Kohlensäure fort; dann aber kommen brennbare Gase, Kohlenoxyd, Methan und Wasserstoff. Das flüssige Destillat trennt sich also von selbst in zwei Schichten: die wässrige, den sogenannten rohen Holzessig, und den Teer, der ölig ist.

Der rohe Holzessig enthält neben viel Wasser etwa 10% Essigsäure, 1—2% Methylalkohol und 0,1—0,5% Aceton. Demgemäß folgt unter A die Darstellung und unter B die Verarbeitung des Holzessigs mit Rücksicht auf darin vorhandene Produkte, namentlich die Essigsäure.

A. Bei der Darstellung des Rohproduktes ist natürlich die Rücksicht auf die Beschaffenheit der Kohle von Einfluß auf die Einrichtung der Apparate.

Um gute, d. h. poröse Holzkohlen zu erhalten, muß man die flüchtigen Produkte schnell entfernen; sonst bilden sich Absätze von Teer auf der Kohle, und sie verliert die Wirkung. Die schnelle Entfernung bewirkt man am einfachsten dadurch, daß man die brennbaren Gase anzündet und zur Feuerung benutzt. Sollen aber dazwischen leicht siedende Produkte, wie Methylalkohol, vom Siedepunkt 66° kondensiert werden, so muß eine wirksame Kühlung vorhanden sein.

Schematisch ist dies in der Zeichnung jedes einfachen Apparates angedeutet. Man hat mehrere Kondensationsgefäße hintereinander; in dem ersten soll sich hauptsächlich der Teer absetzen, d. h. brenzliche, harzartige Stoffe, kreosotartige Verbindungen, wie Brenzkatechin usw., während die Essigsäure, der Methylalkohol und Wasser durch ein Verbindungsrohr weitergehen und endlich die Gase ins Feuer treten.

Bei besseren Apparaten ist neben der Kondensationsvorrichtung die Retorte dem Betriebe mehr angepaßt. Man führt das Holz von

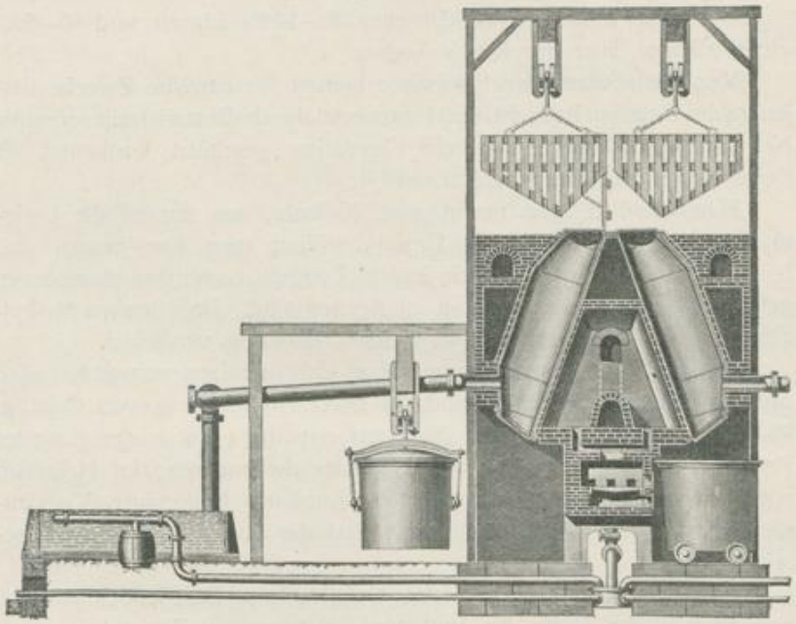


Fig. 165. Holzdestillation.

oben zu, die Kohle nach unten ab. Die Art der Kühlung und die Kondensation der verschiedenen Produkte der trockenen Destillation ist nach Belieben einzurichten und auf der Figur 165 nur angedeutet.

Als charakteristisch erkennt man wieder die Leitung der Gase. Sie verbrennen in der Feuerung und bewirken dadurch die schnelle Entziehung der kondensierbaren Produkte.

Natürlich ist die Trennung des Teers nie vollständig, so daß der Holzessig zunächst einen deutlichen Geruch und Geschmack nach Teer hat.

Vergleicht man ihn mit Weinessig, so ist der Unterschied zunächst nicht weniger groß wie derjenige von Kartoffelspiritus und Weinspiritus.

Auch hier hat man aber gelernt, die Unterschiede auszugleichen. Ganz einfach ist die Sache nicht, wie sich aus folgendem ergibt.

Der »Holzessig« enthält nicht nur Methylalkohol und Aceton neben Essigsäure, sondern auch die Homologen der letzteren. Man bewirkt also

B. die Verarbeitung des Holzessigs durch Bildung eines zur Reinigung geeigneten Salzes der Essigsäure.

Zunächst wird das Calciumsalz hergestellt, jedoch so, daß Methylalkohol und Aceton dabei nicht verloren gehen. Namentlich Aceton ist nur in geringer Menge vorhanden.

Der rohe Holzessig enthält etwa 8—14 % Säuren und 4—6 % Methylalkohol, aber nur 0,2 % Aceton.

Von den Salzen der Essigsäure kommt für einzelne Zwecke dasjenige des Eisens in Betracht, weil Ferroacetat durch die stark reduzierenden Nebenstoffe des Holzessigs vor Oxydation geschützt wird und als Beize in der Färberei geschätzt wird [1]).

Hauptsächlich aber macht man Kalksalz, um daraus die Essigsäure wieder abzuscheiden. Dazu destilliert man von neuem und leitet das Destillat in Kalkmilch, so daß Essigsäure und ihre Homologen gebunden werden, welche dann zu trennen sind. Dabei gehen Methylalkohol und Aceton weiter und werden besonders verdichtet.

Das erhaltene Gemenge von rohen Calciumsalzen verwandelt man durch Umsetzung mit Natriumsulfat unter Abscheidung von Gips in lösliches Natriumsalz. Das Natriumacetat hat ein ausgezeichnetes Kristallisationsvermögen, so daß die Salze der anderen, im Holzessig vorhandenen Säuren, nämlich der Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Kapronsäure, ziemlich vollständig durch Kristallisation beseitigt werden.

Das so erhaltene Natriumacetat, $NaC_2H_3O_2$, schließt jedoch neutrale, empyreumatische Stoffe ein und wird im trockenen Zustande so weit erhitzt, daß diese verkohlen, ohne daß das Salz selbst zersetzt wird.

Es erscheint dann sehr einfach, aus dem reinen Acetat die Säure abzudestillieren, nachdem man eine stärkere Mineralsäure zugesetzt hat. Da aber die sogenannte reine Essigsäure, wie schon erwähnt, als Speiseessig verwendet wird, kommt dabei noch einiges in Betracht. Die gewöhnlich benutzten Mineralsäuren, Schwefelsäure und Salzsäure, enthalten häufig Arsenverbindungen und liefern daher arsenhaltiges Destillat, wenn man mit organischen Stoffen erhitzt.

Die Arsenfreiheit, welche demnach zu verlangen ist, findet man

[1]) Vgl. Chemische Industrie 1908 365.

leichter bei Schwefelsäure als bei Salzsäure. Zersetzt man aber das Acetat durch Schwefelsäure im molekularen Verhältnis, so tritt ein anderer Übelstand ein. Die Gleichung:

$$\underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} + \underset{\text{Natriumacetat}}{2\,NaC_2H_3O_2} = \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Essigsäure}}{2\,C_2H_4O_2}$$

führt zu festem Natriumsulfat, selbst wenn zunächst Wasser zugegen ist. Denn man muß, um alle Essigsäure abzudestillieren, auf 120° erhitzen. Dann findet aber in der trocken werdenden Masse unfehlbar Zersetzung statt; Schweldioxyd und andere mitübergehende Produkte geben der Essigsäure einen so unangenehmen Geruch und Geschmack, daß sie für viele Zwecke und in erster Linie für Genußzwecke unbrauchbar ist.

Diesem Übelstande ist in einfacher Weise abzuhelfen, nämlich durch Herstellung eines anderen Verhältnisses, entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Schwefelsäure}}{2\,H_2SO_4} + \underset{\text{Natriumacetat}}{3\,NaC_2H_3O_2} = \underset{\text{saures Natriumsulfat}}{NaHSO_4} + \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Essigsäure.}}{3\,C_2H_4O_2}$$

Das entstehende saure Sulfat bleibt in der Hitze flüssig; die Zersetzungserscheinungen bleiben aus.

Natürlich wird nun in Kolonnenapparaten weiter getrennt, wenn es sich um besonders starke Essigsäure handelt; denn diese geht aus dem ersten Betriebe noch nicht hervor, weil man immer mit Wasser ansetzt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Essigsäure viele Metalle angreift. Diejenigen Teile, welche das Destillat abführen, die Kühlschlangen, sind also aus Ton oder aus Silber.

Kurz, dieser scheinbar ganz einfache Vorgang liefert einen sprechenden Beleg für den allgemeinen Grundsatz, der in der Einleitung aufgestellt wurde. Die Anforderungen, welche in der Technik an die Reinheit eines Produkts gestellt werden, hängen von seiner Verwendung ab.

Essigsäure, die für Speisezwecke zu benutzen ist, muß frei sein von Arsen und von Metallen; sie darf keine unangenehm riechenden und schmeckenden Stoffe enthalten. Das gleiche gilt aber durchaus nicht für jede Sorte von Essigsäure. Denn die im ganzen bedeutenden

III. Verwendungen der Essigsäure sind folgende.

1. Tafelessig. Dafür behält die Darstellung aus alkoholischen Flüssigkeiten den erwähnten Vorzug, aber auch die bezeichneten Schattenseiten. Deshalb tritt schon hier die Essigsäure aus Holzessig stark in Wettbewerb.
2. Konservierung (Früchte usw.);
3. Beize in der Färberei und Druckerei, bedingt durch das Lösungsvermögen für Farbstoffe;

4. Herstellung von Acetaten, z. B. Kupferacetat (Grünspan), Bleiacetat (Bleiessig) — welches letztere besonders zur Fabrikation von Bleiweiß dient —, Ferroacetat usw.

Aus dem Prozesse der trockenen Destillation des Holzes gehen außer der Holzkohle und dem Essig noch mehrere Produkte, die technische Verwendung gefunden haben, hervor. Er gewinnt daher ständig an Bedeutung.

Von den genannten Produkten sind folgende kurz zu kennzeichnen.

Der Methylalkohol, CH_4O, auch Holzgeist genannt, siedet bei 66° C und geht mit Chlorcalcium eine kristallisierte Verbindung, $CaCl_2 + 4\,CH_4O$, ein. Diese ist von dem beigemengten Aceton durch Erhitzen zu befreien und nach dem Entfernen des Acetons durch Wasser wieder zu zerlegen. Mit Luft über glühende Kupferspäne geleitet, geht der Alkohol in den Formaldehyd, CH_2O, über, welcher in wässeriger Lösung als Formalin, Formol usw. für Desinfektion, als fester Paraformaldehyd in der Farbstoffabrikation Verwendung findet.

Die Darstellung des Methylalkohols gründet sich, unter Mitbenutzung des Verhaltens gegen Chlorcalcium, auf Destillation in Kolonnenapparaten. Reiner Methylalkohol darf mit Jod und Natronlauge kein Jodoform geben.

Die Verwendung der besseren Präparate findet in der Farbstoffindustrie für Methylanilin usw. statt. Der rohe Holzgeist dient zum Denaturieren von Spiritus wegen der riechenden Nebenstoffe, die er enthält, insbesondere wegen des Allylalkohols.

Aceton, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$, siedet bei 56,5°. Es liefert mit Jod und Natronlauge Jodoform. Sein Vorkommen in den Destillationsprodukten des Holzes ist ein geringes und führt sich auf die Überhitzung der Essigsäure zurück. Denn Aceton entsteht reichlich durch Destillation von Acetaten:

$$\underset{\text{Calciumacetat}}{Ca(C_2H_3O_2)_2} = \underset{\text{Calciumkarbonat}}{CaCO_3} + \underset{\text{Aceton.}}{CH_3 \cdot CO \cdot CH_3}$$

Dies ist daher die ausgebildete und besser lohnende Art der Darstellung, während die Verarbeitung des rohen Holzgeistes nicht genügende Mengen liefert, obwohl sie immer mit benutzt wird.

Dieser Prozeß verläuft bei 400° C in gußeisernen Kesseln, die mit starkem Rührwerk versehen sind. Das Rohdestillat wird mit Wasser gewaschen, mit Kaliumpermanganat von leicht oxydierbaren Beimengungen befreit und durch Destillation in Kolonnenapparaten gereinigt. Die Prüfung beruht auf der Bildung von Jodoform.

Die Verwendung ist dadurch eine große geworden, daß es zum Gelatinieren der Zellulosenitrate, also bei der Darstellung von rauchlosen Pulversorten dient.

Danach kann man sagen, daß die Oxydation des Äthylalkohols zwar zuerst den Weg gewiesen hat, auf dem man zu Essigsäure kommt, daß sie aber jetzt nur noch eine untergeordnete Rolle spielt. Sie hat nur Wert, insofern die Essigsäure zu Genußzwecken benutzt werden soll, und auch da tritt das Produkt aus Holz mit in Wettbewerb, da es sehr rein hergestellt werden kann.

Wenn aber diese Verwendung von Alkohol auch ganz in Wegfall käme, so würden die Alkoholpräparate nichtsdestoweniger eine große Rolle spielen. Es lohnt sich also, darüber einiges zu sagen, um so mehr, als dadurch die Benutzung von Bestandteilen der »Fuselöle« klarer wird.

Der Äthylalkohol und Alkohole im allgemeinen werden zur Herstellung von »Äthern« benutzt, denen als Bestandteilen vieler Blumendüfte eine hervorragende Bedeutung zukommt.

Man unterscheidet zwischen einfachen, gemischten und zusammengesetzten Äthern. Bei der Bildung der »einfachen« Äther tritt aus zwei Molekülen des Alkohols ein Molekül Wasser aus:

$$\underset{\text{Äthylalkohol}}{2\,CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH} - \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Äthyläther.}}{C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5}$$

Vollzieht sich der Prozeß der Wasserentziehung zwischen zwei verschiedenen Alkoholen, so erfolgt eine Kondensation zu »gemischten« Äthern:

$$\underset{\text{Äthylalkohol}}{C_2H_5 \cdot OH} + \underset{\text{Amylalkohol}}{C_5H_{11} \cdot OH} - \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Äthylamyläther}}{C_2H_5 \cdot O \cdot C_5H_{11}}$$

Ester oder »zusammengesetzte« Äther endlich sind das Resultat der Wechselwirkung zwischen je einem Molekül eines Alkohols und einer Säure:

$$\underset{\text{Äthylalkohol}}{C_2H_5 \cdot OH} + \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3 \cdot CO\,OH} - \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Essigäther}}{C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3}$$

$$\underset{\text{Äthylalkohol}}{C_2H_5 \cdot OH} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{HO \cdot SO_2 \cdot OH} - \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\substack{\text{Schwefelsäuremonoäthyläther} \\ \text{(Äthylschwefelsäure).}}}{C_2H_5 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH}$$

Die Äther besitzen im allgemeinen einen erfrischenden, nervenstärkenden Geruch und Geschmack und werden deshalb in ausgiebigster Weise zu Parfümeriezwecken, in der Likörfabrikation usw. verwendet. Dem Speichel gegenüber erweisen sie sich beständig. Dies hat seine Bedeutung, da sonst der Genuß vieler zusammengesetzter Äther unangenehme Reaktionen hervorrufen würde. So entsteht beispielsweise aus dem widerlich riechenden Amylalkohol des Fuselöls und der Buttersäure der ranzigen Butter der Buttersäureamyläther, welcher nach Aprikosen schmeckt, aber keineswegs an seine Komponenten erinnert, was wohl der Fall sein würde, wenn die Enzyme des Speichels ihn zerlegten.

Insbesondere bilden die Äther der höheren Fettsäuren wegen ihres aromatischen Geruches und Geschmackes einen bedeutenden Handelsartikel unter der Bezeichnung »Fruchtäther«.

Da gibt es Ananas-, Apfel- und viele andere Äther, die für Limonaden, Bonbons usw. benutzt werden und meistens einen aus dem Fuselöl der Kartoffel stammenden Bestandteil enthalten. Dies ist nicht weiter wunderbar, nachdem gezeigt wurde, wie nahe verwandt das hochgeschätzte Bukett des Kognaks mit den riechenden Stoffen des Fuselöls ist, und wie die Verarbeitung des letzeren ausgebildet wurde.

Auch der einfachste, zuerst genannte Äther hat viel Verwendung und kann daher als Beispiel dienen.

Der Äthyläther, $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$, auch schlechthin »Äther« oder »Schwefeläther« genannt, ist eine bei 35° siedende, leicht bewegliche, aber schwere Dämpfe bildende Flüssigkeit.

Diese schweren Dämpfe sind leicht entzündlich und bilden stark explodierende Gemenge mit der Luft, so daß für den Betrieb und die fabrikatorische Verwendung von Äther besondere Vorschriften gelten.

Zum Beispiel sind Explosionen vorgekommen, deren Entstehung man auf elektrische Funken zurückführen mußte, und zwar auf die Reibungselektrizität, welche entsteht, wenn Äther in schneller Bewegung über Metall hingeht. Deshalb sind alle Metallapparate, die in Betracht kommen, bei solchen Betrieben gehörig zu erden und überhaupt viele Vorsichtsmaßregeln geboten.

Von dem flüssigen Äther ist noch zu bemerken, daß er sich in 12 Teilen Wasser auflöst, während 35 Teile des Äthers selbst 1 Teil Wasser aufzunehmen vermögen. Er besitzt einen erfrischenden, ihm eigentümlichen Geruch, erzeugt jedoch in größeren Mengen eingeatmet Gefühllosigkeit und in der Folge Bewußtlosigkeit. Er ist also ein Anästhetikum.

Zur Darstellung des Äthyläthers verwendet man Schwefelsäure. Andere als Reaktionsvermittler vorgeschlagene Substanzen, z. B. Benzolsulfosäure, $C_6H_5 \cdot SO_3H$, welche Nebenreaktionen ausschließen soll, scheinen sich in dem Fabrikbetriebe nicht eingebürgert zu haben. Bei der zunächst erfolgenden Vermischung von 3 Teilen fuselfreien Alkohols mit 2 Teilen 66grädiger Schwefelsäure bildet sich die oben schon erwähnte Äthylschwefelsäure. Wird diese dann auf 130—140° C erhitzt und unter weiterem Zusatz von Äthylalkohol auf dieser Temperatur erhalten, so entweicht der Äthyläther unter steter Rückbildung der Schwefelsäure. Der Prozeß spielt sich wie folgt ab:

$$\underset{\text{Äthylalkohol}}{C_2H_5 \cdot OH} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{OH \cdot SO_2 \cdot OH} - \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Äthylschwefelsäure}}{C_2H_5 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH}$$

$$\underset{\text{Äthylschwefelsäure}}{C_2H_5 \cdot O \cdot SO_2} + \underset{\text{Äthylalkohol}}{C_2H_5 \cdot OH} =$$

$$\underset{\text{Schwefelsäure}}{HO \cdot SO_2 \cdot OH} + \underset{\text{Äthyläther}}{C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5}$$

Da die Schwefelsäure immer wieder neu gebildet wird, so genügt im Prinzip eine gegebene Menge, um unbeschränkte Mengen von Alkohol in Äther überzuführen. Tatsächlich werden auch im Großbetriebe bei stetigem Einlaufe der nötigen Alkoholmengen in die zu Anfang mit 15 kg Schwefelsäure und 10 kg Äthylalkohol beschickte Blase innerhalb 24 Stunden mit Leichtigkeit 240 kg Äther erzeugt.

Eine Unterbrechung erfolgt erst nach einer längeren Betriebsperiode, weil Nebenreaktionen, die mit einer Reduktion der Schwefelsäure zu Schwefeldioxyd verbunden sind und die Abscheidung kohleartiger Massen in der Blase hervorrufen, nicht gänzlich zu vermeiden sind.

Der aus der Blase kommende, in Kühlschlangen verdichtete Rohäther wird durch Rektifikation über Natronlauge und Holzkohle von Schwefeldioxyd und Spuren empyreumatischer Substanzen, gleichzeitig auch von dem mitgerissenen, der Reaktion entgangenen Alkohol befreit.

Dadurch ist das Muster für ähnliche Arbeitsweisen gegeben. Ebenso wird nämlich verfahren, wenn gemischte oder zusammengesetzte Äther hergestellt werden sollen, mit dem Unterschiede, daß zur Erzeugung der gemischten Äther ein Gemenge zweier verschiedener Alkohole und zur Bereitung der zusammengesetzten Äther der betreffende Alkohol gemeinschaftlich mit dem wasserfreien Salz der organischen Säure der Destillation mit Schwefelsäure unterworfen wird.

Im letzteren Falle erfolgt z. B. die Bildung des Essigäthers nach folgenden Gleichungen:

$$\underset{\text{Äthylalkohol}}{C_2H_5 \cdot OH} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{HO \cdot SO_3H} - \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Äthylschwefelsäure}}{C_2H_5 \cdot O \cdot SO_3H}$$

$$\underset{\text{Äthylschwefelsäure}}{C_2H_5 \cdot O \cdot SO_3H} + \underset{\text{Natriumacetat}}{CH_3 \cdot COONa} =$$

$$\underset{\text{Essigäther}}{C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3} + \underset{\text{Natriumhydrosulfat.}}{NaO \cdot SO_3H}$$

Die Herstellung von zusammengesetzten Äthern oder Estern führt namentlich zu denjenigen Produkten, welche in alkoholischen Getränken, im Essig und in Parfümerien das »Aroma« ausmachen.

Dies sind also die hauptsächlichsten Verwendungen. Auch der gewöhnliche Äther dient zur Herstellung der verbreitetsten Parfümerien, z. B. der »Eau de Cologne«. Dazu kommt die Benutzung für

Kollodium und Zelloidin sowie diejenige für medizinische und für wissenschaftliche Zwecke, so daß wir nicht nur inländischen Verbrauch, sondern auch erhebliche Ausfuhr haben.

Das Kapitel Stärkemehl, Zucker, Alkohol und Essigsäure ist abgeschlossen. Wir sind dabei, und zwar bei der Essigsäure, von neuem auf den Vorgang der trockenen Destillation, d. h. der Destillation aus Stoffen, welche als solche nicht destillieren, geführt und erinnern uns nun, daß dieser Vorgang schon bei der Darstellung von Kohlenwasserstoffen zu erwähnen war. Fette, Holz und Braunkohle wurden benutzt, d. h. Stoffe, welche für sich nicht destillieren. Sie lieferten Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Säuren usw., welche destillierbar sind und dadurch gewonnen werden.

Dieser Vorgang der trockenen Destillation hat außerdem große Bedeutung, wenn wir einen bisher nicht benutzten Rohstoff dazu heranziehen, nämlich die

Steinkohle.

Die Steinkohlen spielen schon als solche eine außerordentlich große Rolle, weil sie das Hauptmittel sind, Wärme, Licht und Kraft zu erzeugen. Außerdem kommen viele Produkte aus Steinkohle in Betracht. Ihre Zahl und Mannigfaltigkeit erscheint geradezu wunderbar, solange man die Kohle als etwas Gegebenes hinnimmt und als etwas dem Element Kohlenstoff Ähnliches ansieht.

Das Wunderbare vermindert sich, wenn man die Art der Entstehung der Kohle und ihre Zusammensetzung näher ins Auge faßt. Denn die Entstehung weist auf eine unübersehbare Menge der verschiedensten Rohstoffe hin, welche zur Bildung der Kohle beigetragen haben. Ganze Urwälder mit ihrem Bestande an riechenden Stoffen und mit ihrer bunten Farbenpracht sind verschlungen worden, um die Steinkohlenlager zu bilden. Da nun diese Bildung sehr langsam erfolgt ist und durchaus nicht bis zum Element Kohlenstoff geführt hat, sondern zu »Kohlen«, welche in manchen Fällen nur 70 % Kohlenstoff, daneben Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und beigemengte Schwefelverbindungen enthalten, ist es zunächst nicht wunderbar, daß so zusammengesetzte Produkte, daß die Reste der Zerstörung ganzer Welten von Pflanzen bei der trockenen Destillation eine große Zahl verschiedenartiger Derivate liefern.

Man kann ferner eine Art von Wiedergeburt darin erkennen, daß schließlich Farbstoffe und Riechstoffe von einem Rohstoff abzuleiten sind, dessen Entstehungsgeschichte auf Ähnliches hinweist. »Ex flammis renascor« lautet der alte Spruch, der auch auf diese Wiedergeburt paßt, obwohl natürlich nicht gerade das Zerstörte wieder entsteht, sondern Ähnliches.

Wenn nun das Ganze in dieser Beleuchtung immer weniger wunderbar erscheint, so verliert es doch nicht an Bedeutung. Im Gegenteil: die Wichtigkeit der Sache wächst, je mehr man sich damit beschäftigt. Wir wollen daher zusammenstellen, was mit diesem Rohstoff zusammenhängt. Dabei wird zunächst klarzumachen sein, was die Steinkohle nach ihrer Entstehung und Zusammensetzung eigentlich ist, wo sie vorkommt, und in welchem Umfange sie benutzt wird.

Dann werden zwei große Kapitel folgen:

I. Herstellung der nach heute üblichen Verfahren ziemlich verschieden ausfallender Leucht- und Heizgase. Diese führen sich in erster Linie auf Steinkohlen und auf daraus erhaltenen Koks zurück. Doch kommen auch andere Rohstoffe dabei in Betracht. Sie sind die großen Quellen von Licht, Wärme und Kraft.

II. Außerdem finden wir im Zusammenhange mit der Steinkohle Produkte, die aus dem Steinkohlenteer entstehen; es sind Kohlenwasserstoffe usw., die weiterführen zu Farbstoffen und anderen Produkten.

Wir beginnen also mit der näheren Bezeichnung des Rohstoffes, um den es sich handelt.

Die Steinkohle ist im wesentlichen ein Veränderungsprodukt der Zellulose. Diese letztere ist der Hauptbestandteil von Holz und der Hauptbestandteil anderer Teile der Pflanzen überhaupt.

Die Steinkohle teilt diesen, ihren Ursprung mit dem Torf, mit der Braunkohle und dem Anthrazit.

Also ist es eine Reihe von Naturprodukten, welche diese Veränderung der Zellulose erläutert. Die ersten derselben lassen den Ursprung noch leicht erkennen. Im Torf sind die Reste von Pflanzenteilen noch enthalten, und die Braunkohle zeigt häufig die Struktur des Holzes in unverkennbarer Weise.

In der Steinkohle verschwinden diese Kennzeichen, während andere auftreten. Deutlich erkennt man auf den angrenzenden Gesteinen, namentlich auf Schiefer, die Abdrücke der Pflanzen, welche den Rohstoff für die Bildung der Steinkohlenlager ausmachten.

Der Vorgang, der zur Bildung aller dieser Umwandlungsprodukte der Zellulose geführt hat, ist im allgemeinen so aufzufassen, daß Gase

und Dämpfe — insbesondere Methan, Kohlensäure und Wasserdampf — abgespalten werden. Er hat also Ähnlichkeit mit dem Vorgange bei der Destillation von Holz, namentlich mit dem ersten Abschnitt dieses Vorgangs.

Man kann ihn durch eine Gleichung veranschaulichen, obwohl diese nur ungefähr zutrifft:

$$\underset{\text{Zellulose}}{3\,C_6H_{10}O_5} = \underset{\text{Methan}}{CH_4} + \underset{\text{Kohlensäure}}{2\,CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{5\,H_2O} + \underset{\text{Torf (annähernd).}}{C_{15}H_{16}O_6}$$

Sie führt von der Zellulose zu einer Substanz, welche die Zusammensetzung des Torfes hat, soweit man dies in Zahlen überhaupt angeben kann.

Nimmt man nun an, daß zunächst Wasser und Kohlensäure abgespalten werden, dann aber Kohlensäure und Methan, so sieht man, daß schon bei der Torfbildung ein Abschnitt eintreten muß, in welchem Sumpfgas, d. h. Methan, deutlich erkennbar wird, und wie die Sache dann weitergeht.

Wie die Tabelle zeigt, ist dieser Vorgang beim Torf am wenigsten fortgeschritten, bei der Anthrazitbildung am meisten. Die Steinkohle steht dazwischen und enthält immer noch erhebliche Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff.

		C	H	O	N-Verbindungen und S-haltige Asche
Zellulose $C_6H_{10}O_5$		44,44	6,17	49,39	—
Holz	in runden Mittelzahlen	49	6	45	wenig
Torf		59	6	35	über 1 %
Braunkohle		63	5	32	über 1 %
Steinkohle		86	5	9	über 1 %
Anthrazit		93	4	3	wenig

Im ganzen läßt die Tabelle erkennen, daß bei der Bildung dieser festen Produkte aus Zellulose die Menge des Wasserstoffes am wenigsten verändert wird; auffallend ist die Zunahme von Kohlenstoff und die Abnahme von Sauerstoff in den angegebenen Mittelzahlen. Natürlich können auch diese Zahlen nur ein allgemeines Bild von der Sache geben.

Starke Abweichungen von dieser mittleren Zusammensetzung treten namentlich bei dem Kohlenstoff hervor. Man findet in verschiedenartigen Steinkohlen 68 – 90 % Kohlenstoff, während Wasserstoff und Sauerstoff zusammengerechnet 10 – 32 % ausmachen und der Wasserstoff weniger bedeutende Schwankung zeigt.

Außerdem ist Stickstoff ein regelmäßiger Bestandteil der Steinkohle. Obwohl sie hauptsächlich ein mittelbarer Abkömmling der Zellulose ist, so war es eben nicht nur Zellulose, die dem Veränderungsprozeß unterworfen wurde. Ganze Wälder sind es gewesen, welche durch solche Veränderung die Steinkohle lieferten. Natürlich haben also die stickstoffhaltigen Bestandteile der Pflanzen entsprechende Verbindungen zurückgelassen.

Ebenso sind andere Nebenstoffe der Steinkohle zu erklären, namentlich der Schwefel, der meistens in der Form von Schwefeleisen vorkommt und aus Erde stammt. Beide, Stickstoff und Schwefel, sind quantitativ gering; aber sie üben wichtigen Einfluß aus. Infolge des Gehalts der Kohle an diesen beiden Elementen finden wir Stickstoff- und Schwefelverbindungen in den Produkten der trockenen Destillation, sogar solche, die großen Wert haben, und andere, die eine Reinigung nötig machen.

Der Gehalt an Schwefel hat noch eine besondere Folge: er macht die Steinkohle unter Umständen selbstentzündlich. Das feinverteilte Schwefeleisen oxydiert sich, und wenn dabei keine Gelegenheit zum Austausch der Temperatur geboten ist, kann Erglühen der Schicht und selbst Entzündung der Kohle eintreten.

Deshalb beobachtet man bei Kohlenlagern, namentlich in den Gasanstalten, die Temperatur im Innern der abgelagerten Massen. Man findet nicht selten eine solche Erhöhung der Temperatur, daß man die Schicht umschaufeln oder ausbreiten muß, um die Abkühlung herbeizuführen.

Deshalb erfordert das Verladen von Steinkohlen auf Schiffe besondere Vorsicht. Auch erklären sich Grubenbrände aus solchem Vorgange.

Damit ist die Zusammensetzung der Steinkohle bezeichnet.

Was den Vorgang ihrer Bildung betrifft, so sind drei Umstände von Bedeutung gewesen: Hitze, Druck der auflagernden Schichten bzw. der in abgeschlossenen Räumen entwickelten Gase und die Länge der Zeit.

Die letztere wird von Geologen sehr hoch geschätzt, z. B. auf 2 260 000 Jahre.

Dementsprechend haben unzählige Pflanzengenerationen dazu gehört, um unsere Steinkohlenlager zu bilden. Ein Hochwald, der 25 Jahre zu seiner Entstehung gebraucht hat, bildet eine Steinkohlenschicht von etwa 1 cm Dicke, und wir kennen Flöze (z. B. bei Aveyron in Frankreich) von 30 m = 3000 cm Stärke.

Man kann also nicht daran denken, Bildungsprozesse dieser Art von neuem zu erleben oder irgendwie künstlich nachzuahmen.

Da nun vorläufig der ganze Maschinenbetrieb und damit die heutige Technik an Steinkohle gebunden ist, da die Destillationsprodukte der Steinkohlen die Grundlage großer Industrien bilden, im ganzen also unsere Kultur aufs innigste mit der Steinkohle zusammenhängt, gewinnt der Bestand an diesem unersetzlichen Kapital ein ganz besonderes Interesse.

Es handelt sich also um das

Vorkommen von Steinkohle auf unserer Erde und die Bedingungen seiner Benutzung.

Steinkohlenlager finden sich in verschiedenen Teilen der Erde und in verschiedenen Schichten vom Devon bis Wälderton, namentlich aber in der eigens sogenannten Steinkohlenformation. Die Zahl der größeren und bauwürdigen Lager, die bisher bekannt geworden sind und auf ihre Stärke geschätzt werden können, ist beschränkt.

Bei uns in Deutschland liegen darüber sehr genaue Ermittlungen vor und die Sache steht wie folgt.

Wir haben vier große Lager, die in verschiedenen Teilen des Reichs liegen und alle sehr ergiebig sind:

1. das Pfälzer oder Saarbecken, bei Saarbrücken, Saarlouis usw.;
2. das Ruhrbecken, bei Essen und Bochum bzw. Aachen-Stolberg;
3. das schlesische Becken, bei Waldenburg usw.;
4. das sächsische Becken, bei Zwickau und Plauen.

Dazu kommen mehrere kleinere Vorkommen in Thüringen, Bayern und Baden.

Im ganzen berechnet sich der Bestand in Deutschland auf viele Milliarden von Tonnen.

Dem steht aber ein sehr bedeutender Verbrauch gegenüber. In Preußen wurden im Jahre 1910 etwa 140 000 000 t Kohlen gefördert.

Im ganzen ist die deutsche Förderung so groß, daß wir nur noch etwa 300 Jahre mit reichlichem und gut zugänglichem Bestande an Kohlen rechnen können.

Wesentlich ist dabei, daß wir bis auf weiteres auf eigenen Füßen stehen. Dies ist nicht ohne Kampf gelungen. England treibt mit seinen Kohlenschätzen einen so weitgehenden Handel, daß man dort eine wesentlich frühere Erschöpfung der Lager voraussieht als bei uns.

Es dringt auch in unsere Küstenstriche mit seinen Kohlen ein, weil die Wasserfracht billiger ist als die Beförderung auf der Eisenbahn. Da wir aber auch Kohlen ausführen, so bleibt es richtig, daß unsere Förderung dem eigenen Bedarf vollkommen genügt.

Was die Verhältnisse anderer Staaten Europas betrifft, so liegen nicht überall so genaue Ermittlungen des Bestandes vor, wie bei uns.

Doch weiß man, daß England bedeutend reicher an Kohlen ist als Deutschland, während Frankreich, Österreich, Belgien usw. zurückstehen und über Rußland keine genauen Kenntnisse vorhanden sind.

Am reichsten an Kohlen sind, soviel man bisher weiß, die Vereinigten Staaten von Nordamerika, und Bedeutendes erwartet man von den Kohlenschätzen Chinas.

Die Gesamtförderung fossiler Kohlen (Steinkohlen und Braunkohlen) auf der ganzen Erde betrug schon im Jahre 1900 770 000 000 t, so daß man die Warnung vor Verschwendung der Steinkohlen für berechtigt erklären muß. Denn dieses Kapital ist in keiner denkbaren Weise zu ersetzen, während wir doch die Zeit berechnen können, in der es aufgebraucht wird.

Nach einigen Jahrhunderten muß in Europa eine große Knappheit an Steinkohlen eintreten, wenn der Verbrauch in derselben Weise fortgeht wie jetzt.

Was nun die Art dieses Verbrauchs betrifft, so handelt es sich namentlich um Erzeugung von Wärme. Der große Betrieb ist Heizung von Dampfkesseln und Öfen aller Art.

Die Menge von Wärme, die wir durch Verbrennen von Steinkohle erzeugen, ist so groß, daß man den Ersatz nur in einer ganz anderen Quelle suchen kann, nämlich in der Sonne. Die Wärme, welche uns die Sonne im Laufe eines Jahres zusendet, wäre groß genug, um allen Bedürfnissen zu genügen, wenn wir sie aufspeichern und nach Belieben benutzen könnten.

Da wir nun die bewegende Kraft der Flüsse aufspeichern, um sie in Form von Elektrizität zu benutzen, da wir schon »Wärmespeicher« von allerdings beschränkter Anwendbarkeit für die Gasfeuerung im Gebrauch haben, so kann man auch an Akkumulatoren für diejenige Wärme denken, welche die Sonne, namentlich den Äquatorialgegenden, in so reichem Maße zusendet. Jedenfalls ist ein anderer Ersatz für die jetzt durch Steinkohle erzeugten Wärme schwerer zu denken.

Abgesehen davon, braucht man die Steinkohle zur Herstellung von Produkten, die für Licht und Kraft wesentlich sind, aber auch sonst vielseitige Benutzung haben. Sie sind Gegenstand der weiteren Betrachtung.

Wenn man die Steinkohle stark erhitzt und die Produkte der dann eintretenden trockenen Destillation in geeigneten Gefäßen sammelt, so erhält man im ganzen vier Produkte von hohem Wert:

I. festen Rückstand, Koks,
II. wässerige Flüssigkeit,
III. teerartige, ölige Flüssigkeit,
IV. Gas.

Dadurch ist das allgemeine Bild des Vorgangs, der sich mit Holz in entsprechender Art vollziehen ließ und in ähnlichen Fällen stets so verläuft, gegeben.

Weiteren, aber noch lange nicht vollständigen Aufschluß darüber gibt die Tabelle S. 744 und 745, und zwar ist angenommen, daß zu der Destillation sogenannte »Gaskohlen«, d. h. zur Bereitung von Leuchtgas geeignete Kohlen benutzt wurden.

Da die Steinkohlen, wie oben erwähnt, starke Abweichung in ihrer Zusammensetzung zeigen, folgt notwendig, daß für jeden Zweck besonders geeignete Kohlen auszuwählen sind. Es fragt sich also: Was sind für Gasbereitung geeignete Kohlen? Darüber werden in den Gasanstalten die eingehendsten Versuche gemacht, da der ganze Betrieb davon abhängt.

Selbst die als Gaskohlen angebotenen und als solche anerkannten Sorten werden auf ihre Ausgiebigkeit geprüft und danach bewertet. Oft sind förmliche Versuchsbetriebe dafür eingerichtet [1]).

Im allgemeinen läßt sich folgendes sagen. Sogenannte Gaskohlen sind kohlenstoffarme Sorten, welche, wenn man zunächst die Aschensubstanz, die 3—8 % ausmachen kann, abrechnet, in der eigentlichen Kohlensubstanz 80—85 % des Elements Kohlenstoff enthalten. Sie backen infolge des Gehalts an wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Verbindungen beim Erhitzen völlig zusammen, während kohlenstoffreichere Sorten nur zerfallende, staubige Massen zurücklassen. Dies ist ein Kennzeichen.

1. Koks. Bezüglich des ersten und der Menge nach größten Produkts ist also, wenn es sich um Gasbereitung handelt, zu sagen: die Koks bilden zusammenbackende Massen, die etwa 70 % vom Gewichte der angewendeten Kohlen ausmachen, und enthalten z. B.:

Kohlenstoff	90—95 %,
Schwefeleisen und Asche . . .	10— 5 %.

Im ganzen bestehen sie aus Kohlenstoff mit anorganischer Beimengung. Die letztere macht hier etwas mehr aus als in den Kohlen, bei denen mit 3—8 % gerechnet wurde.

---

[1]) Vgl. Drehschmidt: »Untersuchungen über Gaskohlen auf den städtischen Gaswerken zu Berlin«, im »Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung« 1904.

Denn jetzt ist mit Wasserstoff und Sauerstoff im festen Produkt nicht mehr zu rechnen.

Die Koks dienen nicht nur als solche zur Heizung, sondern in großem Umfange zur Herstellung von sogenanntem Wassergas oder Halbwassergas (siehe dort). Diese Gase eignen sich besonders zum Betriebe von Motoren; die Erzeugung von Kraft schließt also vornehmlich an diese an, während zur Erzeugung von Licht das Steinkohlenleuchtgas mitwirkt und noch andere Gase, die sogenannten Generatorgase, zur Herstellung hoher Temperaturen benutzt werden.

Alles dies bleibt in dem schon bezeichneten großen Kapitel, betreffend die Gase, zu erörtern.

2. Die wässerige Flüssigkeit reagiert auf Ammoniak und heißt nach dem alkalisch reagierenden Bestandteil Ammoniakwasser oder nach der Herkunft Gaswasser. Hauptsächlich enthält sie Ammoniaksalze in Lösung: Ammoniumkarbonat, Schwefelammonium, daneben Chlorammonium, Cyanammonium und Schwefelcyanammonium. Sie bildet das Hauptmaterial für alles Ammoniak und die Ammoniaksalze, die wir gebrauchen. Sie wird also von neuem destilliert in besonderen Apparaten, und zwar mit oder ohne Kalk, je nachdem man die Salze zerlegen oder als solche gewinnen will. Das ist bei Ammoniak des näheren erklärt.

3. Nicht minder wichtig ist die ölige, teerartige Schicht. Dieser »Steinkohlenteer« ist der Rohstoff für Kohlenwasserstoffe, z. B. Benzol, für Phenole und andere sauerstoffhaltige Verbindungen sowie für stickstoffhaltige Basen. Er hat für Wissenschaft und Technik ungewöhnlich große Bedeutung erlangt; namentlich liefert er die Ausgangsstoffe für Farbstoffe, Riechstoffe und Arzneistoffe.

4. Als viertes Produkt entsteht Gas, dem von vornherein kein einfacher Charakter zuzusprechen ist.

Daß auch die flüchtigen Bestandteile aus dem Ammoniakwasser und aus dem Teer zum Teil von dem Strom der Gase mitgenommen werden, also in das rohe Leuchtgas übertreten, ist bei dieser Art der Gasbereitung natürlich.

Mit der näheren Betrachtung dieses vierten Produktes beginnen wir das bezeichnete, große Kapitel, dessen Überschrift lautet:

Gase, welche für Erzeugung von Licht, Wärme und Kraft benutzt werden.

Steinkohlen-Leuchtgas.

Das rohe Leuchtgas hat sehr viele und ziemlich verschiedenartige Bestandteile, wie die Tabelle zeigt.

Tabellarische Übersicht der Produkte

Die Bestandteile der vier Hauptprodukte

I. Koks.

Kohlenstoff	90 – 95
Schwefeleisen Erdige Bestandteile	10 – 5
	100

II. Gaswasser.

Hauptbestandteile	Kohlensaures Ammon	$2(NH_4)_2CO_3+CO_2$
	Schwefelammon	$(NH_4)_2S$
Akzessorische Bestandteile	Chlorammon	NH_4Cl
	Cyanammon	NH_4CN
	Schwefelcyanammon	NH_4CNS

III. Teer.

a) Kohlenwasserstoffe:

1. aliphatische:

C_nH_{2n+2}: Pentan, C_5H_{12}; und Homologe, Paraffine ($C_{27}H_{56}$).
C_nH_{2n}: Amylen, C_5H_{10}; Hexylen, Heptylen (C_7H_{14}).
C_nH_{2n-2}: Krotonylen, C_4H_6; Piperylen, C_5H_8; Hexoylen, C_6H_{10}.
C_nH_{2n-4}: Cyklopentadien, C_5H_6,; Nonon, C_9H_{14}.

2. aromatische.

C_nH_{2n-6} (auch Hydroderivate) (Benzolreihe): Benzol, C_6H_6; Toluol, C_7H_8; Xylole, C_8H_{10}; Aethylbenzol, C_8H_{10}; Pseudocumol, C_9H_{12}; Mesitylen, C_9H_{12}; Hemellithol, C_9H_{12}; Cymol, $C_{10}H_{14}$; Durol, $C_{10}H_{14}$; Naphthylene und Naphthene: Di-, Tetra- und Hexahydrobenzol, Di- und Tetrahydrotoluol, -xylol und -cymol.
C_nH_{2n-8}: Styrol, C_8H_8.
C_nH_{2n-10}: Inden, C_9H_8; (Hydrinden, C_9H_{10}).
C_nH_{2n-12} (auch Hydroderivate), (Naphthalinreihe): Naphthalin, $C_{10}H_8$; α- und β-Methylnaphthalin, $C_{11}H_{10}$; Dimethylnaphthalin, $C_{12}H_{12}$; Naphthalindi- und -tetrahydrür, $C_{10}H_{10}$ und $C_{10}H_{12}$.
C_nH_{2n-14}: Acenaphthen, $C_{12}H_{10}$; (Acenaphthenhydrür, $C_{12}H_{12}$); Diphenyl, $C_{12}H_{10}$.
C_nH_{2n-16}: Fluoren, $C_{13}H_{10}$; Reten, $C_{18}H_{18}$ (Retentetrahydrür).
C_nH_{2n-18}: (auch Hydroderivate): Anthracen, $C_{14}H_{10}$; (Anthracendi-, -hexa-, und -perhydrür), Methylanthracen, $C_{15}H_{12}$; Phenanthren, $C_{14}H_{10}$ (-hydrüre).
C_nH_{2n-20}: Fluoranthen, $C_{15}H_{10}$.
C_nH_{2n-22}: Pyren, $C_{16}H_{10}$.
C_nH_{2n-24}: Chrysen, $C_{18}H_{12}$ (Chrysenhydrüre).
C_nH_{2n-30}: Picen, $C_{22}H_{14}$ (Picenhydrüre): Benzerythren, $C_{24}H_{18}$.
Bitumen.

der trockenen Destillation der Steinkohle.

der Kohlendestillation sind folgende:

b) Säuren, Phenole usw.; auch Schwefelverbindungen.

Kohlensäure, CO_2; Blausäure, HCN; Essigsäure, $C_2H_4O_2$; Benzoësäure, $C_7H_6O_2$; Phenol, C_6H_6O; Kresole, C_7H_8O; Xylenole, $C_8H_{10}O$; Kumaron, C_8H_6O und Homologe; Pyrokresole, $C_{15}H_{14}O$; Schwefelwasserstoff, H_2S; Schwefelkohlenstoff, CS_2; Thiophen, C_4H_4S und Homologe; Biophen, $C_4H_4S_2$; Dithienyl, $C_8H_6S_2$; Trithienyl, $C_{12}H_8S_3$; Thionaphthen, C_8H_5S; Thiophthen, $C_8H_4S_2$;

c) Basen und andere stickstoffhaltige Verbindungen.

Ammoniak, NH_3; Anilin, C_6H_7N; Diphenylamin, $C_{12}H_{11}N$; Pyridin, C_5H_5N; Picoline, C_6H_7N; Lutidine, C_7H_9N; Collidine, $C_8H_{11}N$; Aethylpyridin, C_7H_9N; Tetramethylpyridin, $C_9H_{13}N$; Chinolin, C_9H_7N: i-Chinolin, C_9H_7N; Chinaldin, $C_{10}H_9N$; Iridolin, $C_{10}H_9N$; Kryptidin, $C_{11}H_{11}N$; Akridin, $C_{13}H_9N$ und Homologe; Pyrrol, C_4H_5N; Acetonitril, C_2H_3N; Benzonitril, C_7H_5N; Karbazol, $C_{12}H_9N$; Phenylnaphthylkarbazol, $C_{16}H_{11}N$.

IV. Leuchtgas.

a) Leuchtende Bestandteile; Lichtgeber und Lichtträger:

1. Kohlenwasserstoffe: Methan, CH_4; Äthan, C_2H_6 und Homologe.
   Äthylen, C_2H_4; Propylen, C_3H_6; Butylen, C_4H_8.
   Acetylen, C_2H_2; Allylen, C_3H_4; Krotonylen, C_4H_6; Penten, C_5H_8.
   Benzol, C_6H_6 und Homologe.
   Naphthalin, $C_{10}H_8$.
   Styrol, C_8H_8.
2. Wasserstoff, H_2 und Kohlenoxyd, CO;

b) verunreinigende Bestandteile:

Stickstoff, N_2; Kohlensäure, CO_2; Ammoniak, NH_3; Schwefelwasserstoff, H_2S; Schwefelkohlenstoff, CS_2; Thiophen, C_4H_4S; Phenylsenföl, C_7H_5NS; Kohlenoxysulfid, COS; Blausäure, HCN; Cyanmethyl, C_2H_3N.

Der Menge nach überwiegen zwei:

1. Wasserstoff, zum Teil aus Wasser durch Einwirkung von Kohlenstoff in der Hitze entstanden:

$$\underset{\text{Kohlenstoff}}{C} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO} + \underset{\text{Wasserstoff;}}{H_2}$$

$$\underset{\text{Kohlenstoff}}{C} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{2\,H_2}$$

Dies hat insofern seine Bedeutung, als auch mit Kohlensäure und Kohlenoxyd im Leuchtgase zu rechnen ist. Namentlich aber ist der Wasserstoff durch weniger einfache Vorgänge aus der Substanz der Steinkohlen in der Hitze gebildet.

2. Methan, CH_4, welches schon bei der Veränderung der Zellulose, welche zu Torf führt, auftrat und überhaupt ein Spaltungsprodukt dieser Art von Stoffen ist.

Also hauptsächlich haben wir im Steinkohlengase Wasserstoff und Methan. Diese beiden Gase geben weder die Erscheinung des Leuchtens, wenn sie brennen, noch irgendeinen Geruch.

Das Steinkohlengas leuchtet beim Brennen und hat Geruch, weil

3. Nebenbestandteile vorhanden sind. Als solche kommen zunächst kohlenstoffreiche, flüchtige Verbindungen in Betracht. Diese zeigen bei der Verbrennung leicht die Erscheinung des Rußens, d. h. Abscheidung von Kohlenstoff in fein verteilter Form, und dieser fein verteilte Kohlenstoff kommt in der Flamme zum Glühen.

Man erkennt den Kohlenstoff als solchen in der Flamme, wenn man einen kalten Gegenstand hineinhält: er wird berußt.

Ohne solche Störung kommt der Kohlenstoff ins Glühen und verbrennt. Er ist es, der leuchtet; überschüssiger oder ausgeschiedener Kohlenstoff, der die Erscheinung des Rußens hervorruft.

In dem Gase aus Steinkohlen kommt eine hohe Verbrennungstemperatur zustande, weil viel Wasserstoff vorhanden ist, und erfolgt gleichzeitig die Abscheidung von Kohlenstoff in genügender Menge für die Leuchtwirkung.

Darauf, daß beide Vorgänge in zweckmäßiger Weise sich ergänzen, ohne mit Rußen notwendig verbunden zu sein, beruht der Vorzug, den das Steinkohlengas vor verbrennbaren Gasen anderen Ursprungs hat, z. B. vor denjenigen Gasen, die man aus Holz, aus Torf oder aus Braunkohle durch den Prozeß der trockenen Destillation in gleicher Weise erhalten kann.

Deshalb benutzt man das aus Holz durch denselben Prozeß erhaltene Gas nur zum Heizen der Retorten, und nennt man das Steinkohlengas vorzugsweise Leuchtgas, weil seine verschiedenen Bestandteile sehr leicht in der Weise brennen, daß die Erscheinung des Leuchtens eintritt.

Die Bestandteile, welche dabei sich zersetzen und den leuchtenden Kohlenstoff liefern, sind

a) Gase von hohem Kohlenstoffgehalt, nämlich Acetylen, C_2H_2, Äthylen, C_2H_4, und seine Homologen mit drei und vier Kohlenstoffatomen;

b) Dämpfe aromatischer Kohlenwasserstoffe, Benzol, C_6H_6, Naphthalin, $C_{10}H_8$, usw.

Dies sind leuchtende Bestandteile.

4. Dazu kommen verunreinigende Bestandteile. Unter diesen fällt zunächst auf durch seinen Geruch und seine Reaktion: Schwefelwasserstoff. Außerdem kommen andere Schwefel- und Stickstoffverbindungen sowie das in größeren Mengen giftig wirkende Kohlenoxyd in Betracht.

Die verunreinigenden Bestandteile machen es nötig, daß das rohe Leuchtgas, wenn es der allgemeinen Benutzung übergeben werden soll, durch besonders ausgebildete Verfahren gereinigt wird. Damit ist verbunden, daß bei der Leuchtgasbereitung außer dem Ammoniakwasser und dem Teer noch andere Nebenstoffe gewonnen werden.

Erst durch diese »Reinigung« wurde das Ganze ein nützlicher, allgemeinem Bedürfnis entsprechender Betrieb. Diesen hat zuerst der Engländer William Murdoch 1792 in seinem Hause und seiner Fabrik eingerichtet. Dann folgten 1802 die Maschinenfabrik von Watt und Bolton und 1812 die ersten Straßen von London.

Bei uns wurden die ersten Gasanstalten 1826 in Hannover und Berlin von der »Imperial Continental Gas-Association«, die noch viele Anstalten auf dem Kontinent besitzt, errichtet.

Seitdem ist die Verwendung des Steinkohlengases nicht nur allgemein, sondern auch vielseitig geworden. Dabei sind wesentlich folgende Abschnitte zu unterscheiden.

Zuerst ist das Gas in der ganzen Welt für Beleuchtung eingeführt worden. Dann in nicht weniger großem Umfange für Heizzwecke.

Dies ist insbesondere von R. W. Bunsen geschehen, indem er für den Gebrauch des Heidelberger Laboratoriums den »Bunsenbrenner« erfand. Dieser unterscheidet sich äußerlich von dem anderen, indem er weder leuchtet noch rußt. Wesentlich aber ist der Unterschied, daß er höhere Temperatur gibt, weil aller Kohlenstoff durch Zufuhr von Luft verbrannt wird.

Bedeutend später folgte die Benutzung von Gas für Motoren.

Kraft wird erzeugt, indem man Gemenge von Gas und Luft zur Explosion bringt. Dies geschieht in der Explosionskammer der Gasmaschinen.

Für alle diese weitgehenden Verwendungen hat sich inzwischen manches Neue und andere nebenbei eingeführt. Von dem Steinkohlengase bleibt aber immer zu sagen, daß es bahnbrechend auf großen technischen Gebieten gewesen ist — nämlich, was die Beschaffung von Wärme, Licht und Kraft betrifft. Auch ist der Umfang seiner Benutzung nicht kleiner, sondern bedeutend größer geworden.

Acetylen und Fettgas, Generatorgas und Wassergas sind allerdings jetzt ebenfalls im allgemeinen Gebrauch. Aber das Steinkohlengas hat weder durch diese noch durch das Hinzutreten der elektrischen Beleuchtung seine Bedeutung verloren. So ist also seine Darstellung als der erste und wichtigste Betrieb voranzustellen.

Bei solchem Betriebe fragt man zuerst nach der Menge des Gases. Entsprechend der wechselnden Zusammensetzung der Kohlen ist diese Menge so verschieden, daß sich hier über die Ausbeute von Gas, Teer und Ammoniak nur Allgemeines anführen läßt. Gas, Teer und Ammoniak machen um so mehr aus, je weniger Kohlenstoff die Steinkohle enthält. Bei sehr sauerstoffreichen Kohlen überwiegt in der Gruppe der flüssigen Destillationsprodukte das Gaswasser, während bei sauerstoffärmeren Kohlen die Menge des Gaswassers ungefähr gleich derjenigen des Teers ist.

Von der Zusammensetzung der Steinkohle hängt also alles ab.

Beispiele sind folgende für sogenannte Gaskohle, d. h. zur Bereitung von Leuchtgas geeignete Kohle, und zwar bezogen auf die organische Substanz solcher Kohlen nach Abzug der anorganischen Substanz, der sogenannten Aschenbestandteile. Damit stellt sich das allgemeine Bild des großen Spaltungsprozesses etwa wie folgt dar:

100 Gewichtsteile Gaskohle mit 80—85 % Kohlenstoff geben:

40—32 Teile flüchtige Stoffe	60—68 Teile Koks

16,5—16,7 Teile Gas, 5—3 Teile Ammoniakwasser, 18—12 Teile Teer.

Der Menge nach überwiegen die Koks, und dem Gewichte nach macht das Gas nicht viel aus. Aber dem Volumen nach spielt das Gas eine hervorragende Rolle. Denn 100 kg Kohlen geben 30—32,5 cbm Gas.

Demgemäß sind die Einrichtungen einer Gasfabrik groß und weit im Verhältnis zu den »Retorten«, in welchen die Destillation vollzogen wird. Auch kann man die Gasmassen, mit welchen ziemlich verschieden verlaufende Reinigungsarbeiten auszuführen sind, nicht ihrer eigenen Bewegung überlassen. Vielmehr werden sie im ersten Teil des Betriebes durch starke Pumpen angesaugt, um den Druck in den Retorten zu vermindern, und im zweiten Teil weitergedrückt, um die Gasbehälter zu füllen. Danach zerfällt das Ganze in zwei Abteilungen:

bis zu den Pumpen haben alle Apparate wenig Druck im Innern, hinter den Pumpen erheblich mehr.

Die Figur 166 läßt dies erkennen. Wo das Rohr unterbrochen ist, in der Mitte, sind die Pumpen zu denken.

In der ersten Abteilung sind zunächst die Gasretorten näher zu betrachten. Sie haben mit dem, was sich der Chemiker unter Retorte vorstellt, nicht viel zu tun. Es sind nicht in irgendeiner Art umgebogene, sondern walzenförmige, etwa 3 m lange Hohlgefäße, die mit gußeisernen Mundstücken versehen und hohe Temperaturen zu ertragen imstande sind.

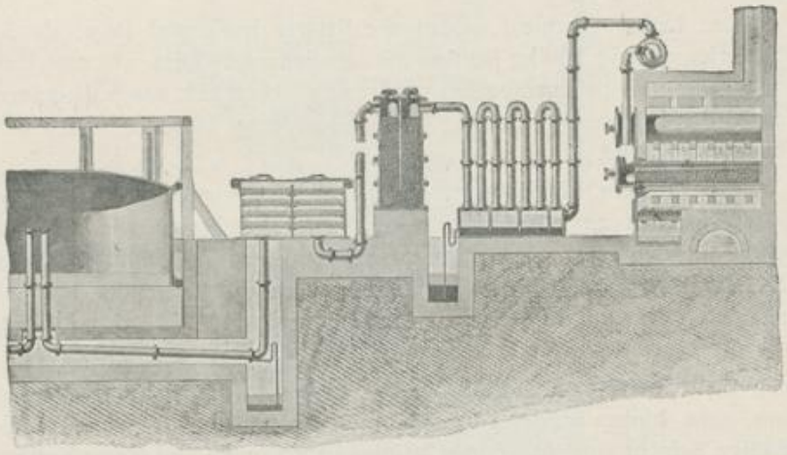


Fig. 166. Übersicht einer Leuchtgasfabrik.

Sie sind nicht nur zum Teil, sondern ganz dem Feuer ausgesetzt und entweder horizontal oder schräg in die Öfen eingesetzt. Sie können aus Eisen sein und wurden zuerst aus Gußeisen gemacht.

Obwohl das Metall infolge der guten Wärmeleitung die besten Gasausbeuten gibt, ist man doch allgemein auf Tonretorten übergegangen, weil sich das Eisen in der Hitze zu stark abnutzt. Die aus feuerfestem Ton hergestellten Retorten lassen zwar bei dem ersten Anheizen Gase durch Diffusion entweichen. Dann aber verstopfen sich die Poren, und die Haltbarkeit ist entscheidend.

Der Hohlraum der etwa 3 m langen Retorte ist so bemessen, daß sie 100 kg Kohlen faßt und davon zu 0,5—0,6 des inneren Raumes angefüllt wird. Einer jeden »Charge« entsprechen also die angegebenen Ausbeuten von 30—32,5 cbm Gas.

Das aus dem Ofen hervorstehende Mundstück, welches mit der Retorte fest verbunden ist, besteht immer aus Gußeisen. Es trägt an seinem oberen Teil einen Rohransatz, durch welchen das entwickelte Gas abgeleitet wird, und ist durch einen Deckel verschlossen.

Deckel und Mundstück sind an den Berührungsflächen glatt abgeschliffen, so daß sie gasdicht aufeinanderpassen, nachdem eine gewisse Anpressung bewirkt ist. Die letztere wird durch eine Hebelvorrichtung in möglichst einfacher Weise erreicht; denn dieser Verschluß ist alle 4—5 Stunden zu öffnen. Dann ist die Gasentwicklung ziemlich beendet und Koks sind zu entfernen sowie Kohlen neu zu laden. Es folgen also viele Chargen.

Das Laden geschieht, wenn die Retorte horizontal liegt, durch Einwerfen von je 100 kg Kohlen mit der Schaufel. Dies will natürlich gut geübt und gleichmäßig ausgeführt sein, damit sich durch die ganze Länge der Retorte eine Schicht ohne Verstopfung bildet, 0,5—0,6 des Raumes erfüllend.

Eine neuere Einrichtung, welche wohl geeignet erscheint, die Schwierigkeiten zu beseitigen, besteht darin, daß man die Retorten schräg in den Ofen einsetzt, so daß der hintere Teil höher steht als das Mundstück, und daß man sie von hinten aus mit hängender Schaufel beschickt, die auf Rollen bewegt und mit einem Male gekippt wird, wie die Figur 167 zeigt.

Wenn der Neigungswinkel richtig bemessen ist, verteilen sich die von oben hintereinander eingeschütteten Kohlen so, daß eine gleichmäßige Schicht entsteht. Dieser Winkel ist für große und kleine Kohlen etwas verschieden. Am unteren Ende ist in den Retorten ein Einsatz, welcher die Kohlen aufhält. Der obere Raum der Retorte bleibt für die Gasentwicklung frei.

Beim Schließen werden also Bestandteile der Luft miteingeschlossen. Es bleibt jedoch kein Sauerstoff, weil er zur Verbrennung der Kohle im Innern der Retorten dient und Kohlenoxyd oder Kohlensäure entsteht; dagegen bleibt Stickstoff.

Die nötige Temperatur wird im Betriebe dauernd erhalten, und zwar mit Koks als Heizmaterial in der einen oder anderen Form; jetzt meistens in Form von Generatoröfen, welche den Retortenöfen brennbare Heizgase in kontinuierlichem Strom zuführen.

In solchen Öfen sind mehrere Retorten neben- und übereinander eingemauert. Dabei ist die Temperatur durchaus nicht gleichgültig. Obwohl die Gasentwicklung schon bei 100° merklich ist, wird doch erst bei Gelbglut die richtige Entwicklung erzielt und tritt wiederum

bei Weißglut Zersetzung der schweren Kohlenwasserstoffe, welche das Leuchten bedingen, ein. Man beobachtet also durch Schaulöcher.

Die bei einiger Gewohnheit leicht zu erkennende Gelbglut entspricht 1200—1300° C. Dabei hat das entwickelte Gas zu Anfang etwa 200°, später nur 50—70°. In den ersten Stunden der Entwicklung kommt viel Gas, und zwar von hohem spezifischen Gewicht (bis 0,6); in der dritten und vierten Stunde ist die Entwicklung noch bedeutend und läßt dann nach, indem zugleich das spezifische Gewicht auf 0,3 fällt.

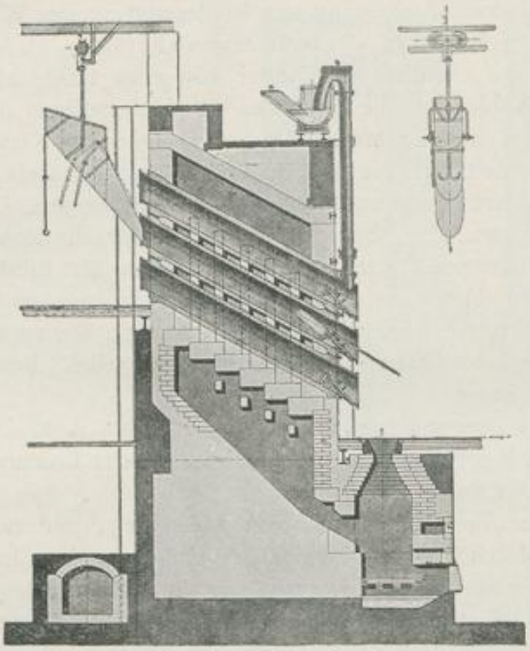


Fig. 167. Ofen mit schrägliegenden Gasretorten.

Dann wird geöffnet und »gezogen«; entweder mit eisernen Stangen, oder indem die Einsätze fortgenommen werden.

Die in voller Glut herausgezogenen Koks würden lange fortglimmen, wenn man sie an freier Luft sich selbst überließe. Sie werden daher mit Wasser abgelöscht und dienen dann zum Teil für die Heizungen der Öfen in der Anstalt selbst. Doch bleibt der größte Teil zu Zwecken, die noch erörtert werden.

Das Gas nimmt durch das in dem Mundstück der Retorte eingefügte, senkrecht emporsteigende Rohr seinen Weg zunächst zu den »Vorlagen« (vgl. Figur 167).

Dies sind mit Wasser halb gefüllte horizontale Röhren, welche das Gas von allen Retorten je eines Ofens sammeln und weiterleiten. Dabei werden die wasserlöslichen Stoffe zum Teil aufgenommen. Die Absperrung durch Wasser ist nötig, weil sonst das Gas bei jedesmaligem Öffnen der Retorte zurücktreten würde.

Aber das in den Vorlagen erforderliche Sperrwasser wird in möglichst geringer Höhe ($^1/_2$--$^3/_4$ cm) erhalten, weil die Zersetzung der schweren Kohlenwasserstoffe in dem heißen Retortenraum um so stärker wird, je höher der Druck ist. Völlig zu vermeiden ist diese Zersetzung nie; sie führt zur Abscheidung von Kohlenstoff an den Wandungen in der bekannten Form des »Retortengraphits«.

Durch die erwähnte Temperatur von etwa 1200° ist es bedingt, daß dieser Kohlenstoff die Form des Graphits annimmt und natürlich nach kurzer Zeit vollkommene Undurchlässigkeit für Gas herbeiführt. Nach langer Zeit wird die Abscheidung so stark, daß sie die Wärmeleitung behindert. Dann muß die Kruste entfernt werden. Der Retortengraphit war das erste, brauchbare Material für die Kohlenstifte der elektrischen Lampen. Jetzt aber braucht man für Elektroden meist andere Zubereitungen, auf die bei Teer zurückzukommen ist.

Die Aufnahme wasserlöslicher Stoffe in dem Wasser der Vorlagen ist von Abscheidung teeriger Bestandteile begleitet. Beides ist aber sehr unvollständig.

Es folgt also nun die richtige Kondensation, d. h. die Aufnahme der in Betracht kommenden Nebenbestandteile des Leuchtgases mittelst besonderer Apparate.

Was den Teer betrifft, so wirkt Abkühlung, und zwar in vielen Fällen die durch Luft zu bewirkende, genügend. Man leitet das Gas durch ein System von gußeisernen, gut die Wärme leitenden Röhren, die in der Luft stehen und unten abwechselnd durch eine Teerschicht abgesperrt sind, so daß das Gas mit ganz geringer Drucküberwindung von einem Röhrenpaar zum anderen übertritt, während der sich absetzende Teer in dem unteren Raum frei zirkuliert und sich nur bis zu einer gewissen Höhe ansammeln kann, bevor er in größere Behälter abfließt.

Bei starkem Betriebe reicht eine Luftkühlung jedoch nicht aus. Eine Kombination, welche mit Rücksicht auf die Verschiedenheiten der Lufttemperatur den Erfolg im Sommer ebenso wie im Winter sichert, ist die folgende (vgl. Figur 168).

In den weiten Röhren, welche das Gas führen, liegen eine Anzahl, z. B. 12 feinere Röhren für Kühlwasser, welches unten einströmt und oben warm abläuft.

Bei der Abkühlung, welche bis auf etwa 15° zu bringen ist, wirkt außerdem noch die Verdünnung der Gase durch den gleich zu erwähnenden Exhaustor mit.

Durch diese »Kondensation« wird die Hauptmenge des Teers entfernt, aber doch nicht alles, was unter diesen Begriff fällt. Eine gewisse Menge der schweren Kohlenwasserstoffe, d. h. der Teerbestandteile, gehört zum Leuchtgase, wie angegeben.

Sofern sich das Bedürfnis zeigt, die Abscheidung des Teers vollständiger zu machen, als sie in den Kondensatoren wird, finden besondere Apparate, die wie ein Filter wirken, Anwendung.

Die Abscheidung der tropfbar-flüssigen Stoffe, welche der Gasstrom mitführt, kann dadurch erfolgen, daß man Widerstände einschaltet. Solche Abscheidung aus der gasförmigen Masse wird z. B. bewirkt, wenn man den Gasstrom durch mehrere durchlochte Bleche, deren Löcher einander nicht decken, hindurchführt.

Dies ist durch die Figur 169 erläutert.

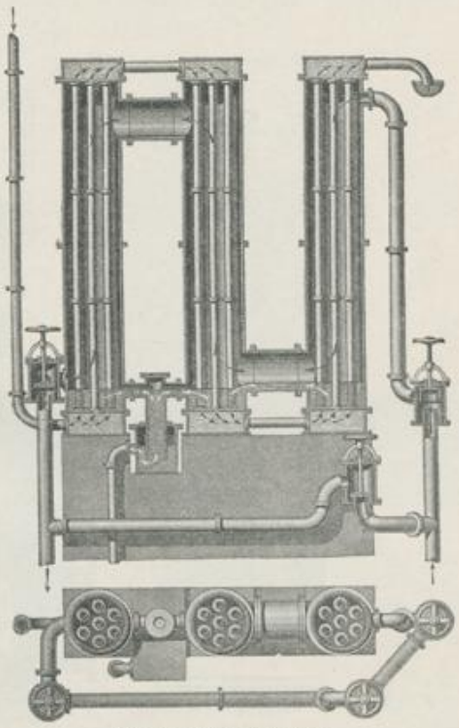


Fig 168. Teerkondensation.

Darauf beruhen die Apparate, welche mehrere, aus durchlochtem Blech bestehende, in Teerabsperrung schwimmende Glocken enthalten. Diese Glocken, in welche der Strom des Gases eintritt, sind so angeordnet, daß die Durchbohrungen einander nicht decken. Der hindurchgehende Gasstrom findet also viele Hindernisse, an welchen er mitgeführten Teer absetzt. Dies findet noch vollständiger statt, wenn man die Glocken fortwährend um ihre Achse in Drehung erhält.

Außerdem kann man besondere Absorptionsmittel für einzelne Teerbestandteile anwenden, z. B. Teeröle für Naphthalin, ebenso wie Cyanverbindungen aus dem Gasstrom durch Eisensulfat entnommen werden.

Kurz, die Abscheidung des Teeres und anderer Bestandteile des rohen Gases wird nach Bedürfnis geregelt.

In der Tat ist dieses Bedürfnis verschieden. Wenn das Gas in Bunsenbrennern entleuchtet werden und zum Leuchten mit Hilfe von Glühstrümpfen dienen soll, scheinen die leuchtenden Bestandteile überflüssig zu sein. Soll aber nebenbei Benutzung aus gewöhnlichen Brennern stattfinden, oder wenn sich zeigt, daß die Verbrennungs-

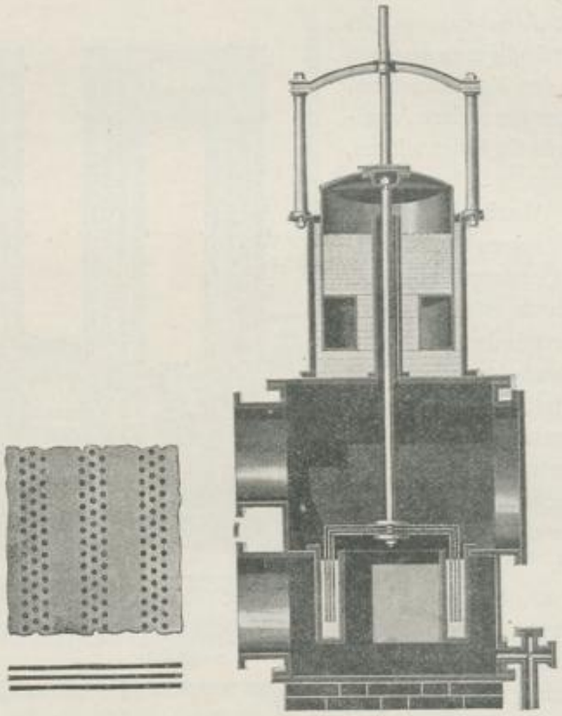


Fig. 169. Apparat zur Absonderung von Teer aus Leuchtgas.

temperatur durch Entziehung aller schweren Kohlenwasserstoffe zu sehr sinkt, muß man eine gewisse Menge der letzteren in dem Gase belassen. Die Regel ist also: Entziehung der Hauptmenge des Teers.

Das dabei stark abgekühlte Gas tritt dann in Apparate ein, welche die wasserlöslichen Bestandteile aufnehmen. Zuerst waren dies sogenannte Scrubber, d. h. von dem englischen Worte to scrubb abgeleitete Wäscher. Dies sind runde oder viereckige Türme, in denen passende Einsätze angebracht sind. Zum Beispiel sind sie in gewissen Abständen mit horizontal angebrachten Horden aus Holz ausgesetzt. Dadurch

wird viel Berührungsfläche geschaffen, und die Aufnahme der wasserlöslichen Bestandteile des Gasstroms erfolgt, wenn die Türme regelmäßig mit Wasser berieselt werden, wie die Figur 170 erkennen läßt.

Man leitet den Gasstrom nicht in das Lösungsmittel ein, weil diese Absperrung unnötigen Druck veranlassen würde, sondern durch einen Raum, in welchem er genügende Berührung mit dem Lösungsmittel findet. Das sind im allgemeinen Absorptionstürme. Von diesen fließt die Lösung unter Absperrung ab, während das Gas seinen Weg unbehindert weiter verfolgt.

Auch kann man rotierende Trommeln, in welchen das Wasser durch Rührwerke bewegt wird, anwenden.

So entsteht das »Ammoniakwasser«, eine wässerige Lösung, verschieden im Aussehen, die 1—3 %, höchstens $3^1/_2$ % Ammoniaksalze, etwas freies Ammoniak, auch einige Schwefelverbindungen enthält.

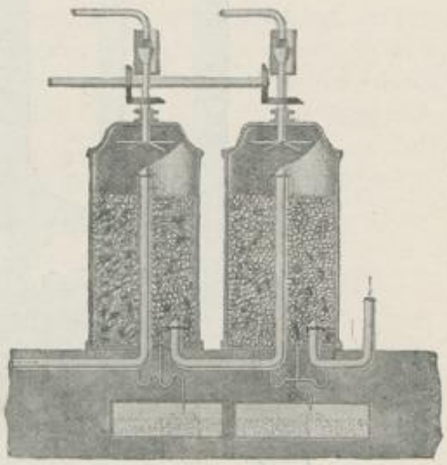


Fig. 170. Waschapparat für Leuchtgas.

Alles dies geht unter geringem Druck vor sich. Sowohl durch die Apparate für Teerabsonderung wie durch die Waschapparate wird das rohe Leuchtgas, welches sich über dem Sperrwasser der Vorlagen sammelt, ohne irgendwelche weitere Absperrung hindurch gesaugt, um die Vorlagen zu entlasten und den Druck in den Retorten zu vermindern.

Durch die weiter erforderlichen Apparate hingegen wird das Gas gedrückt bzw. geworfen. Diese Unterschiede in den Druckverhältnissen bewirkt man durch Saug- und Druckpumpen, welche »Exhaustoren« oder »Aspiratoren« heißen und gasdicht schließen müssen. Sie bestehen in der Regel aus Zylindern, in welchen ein dichtschließender Kolben auf und nieder geführt wird.

Sie geben eine allgemeine Vorstellung davon, wie man größere Mengen von Gasen bewegt und leitet.

Dies erkennt man auf der Figur 171.

Ein Rohr, welches das Gas von den Retorten herbringt, nachdem es gekühlt und mit Wasser gewaschen ist, führt das Gas nun zu einer Gaspumpe, und zwar mündet es in den Zwischenraum zwischen dem

Zylinder, in welchem der Pumpenkolben auf und nieder geht, und einem Rohr, welches das Gas weiterführen kann.

Ob die Weiterführung stattfindet, hängt von der Stellung eines Schiebers ab, und dieser Schieber bewegt sich gleichmäßig mit dem Pumpenkolben. Dadurch ist bei einer gewissen Stellung — der Mittelfigur entsprechend — jede Verbindung unterbrochen. Der Raum, in

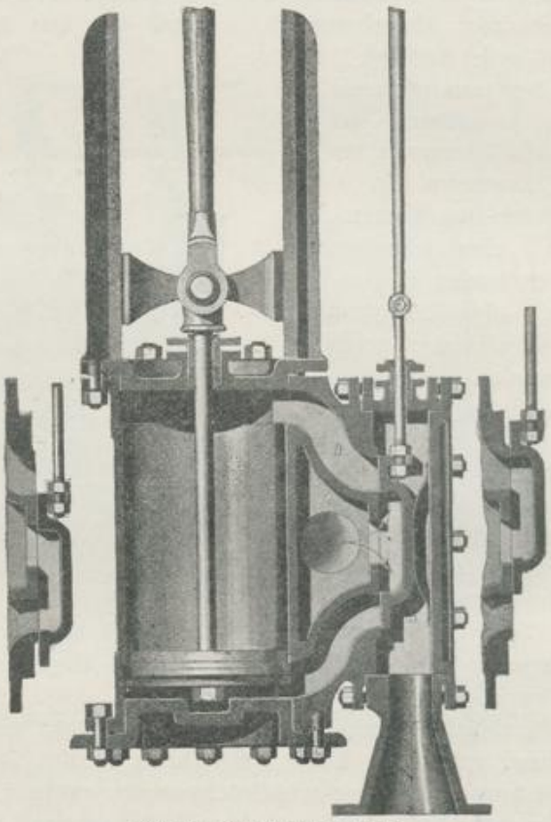


Fig. 171. Pumpen für Leuchtgas.

welchen das Rohr mündet, ist durch den Schieber abgeschlossen von der Gaspumpe und von dem weiterführenden Rohr. Bei anderen Stellungen des Schiebers dagegen tritt das Gas entweder unter den Kolben oder über den Kolben. Zugleich wird dann jedesmal diejenige Gasmenge durch den Kolben weitergedrückt, welche vorher über oder unter demselben angesammelt war. Dieses Gas kann oben oder unten in das weiterführende Rohr eintreten und von da weitergehen (Nebenfiguren).

Dieses den Exhaustoren entströmende, immer mit Druck durch die Pumpe bewegte Gas wird nun einem weiteren Reinigungsprozesse unterworfen. Dabei handelt es sich besonders um Entfernung von Schwefelwasserstoff. Ferner kann die Entfernung von Kohlensäure bewirkt werden. Auch andere verunreinigende Stoffe werden dabei ganz oder teilweise entfernt, und zwar kommen außer Schwefelwasserstoff und Kohlensäure in Betracht: Kohlenoxyd, Schwefelkohlenstoff, Cyanverbindungen und außerdem noch Ammoniakverbindungen, welche im Skrubber nicht zurückgehalten wurden.

Diese Verunreinigungen können teils als solche schädlich wirken, z. B. Kohlenoxyd und Cyanverbindungen, wenn ihre Menge in dem der allgemeinen Benutzung übergebenen Gase erheblich ist, teils durch die Verbrennungsprodukte, die beim Gebrauch entstehen. Schwefelkohlenstoff im Leuchtgase wird z. B. bei der Verbrennung zur Entstehung von Schwefeldioxyd Anlaß geben und Ammoniak salpetrige Säure liefern nach den Gleichungen:

$$\underset{\text{Schwefelkohlenstoff}}{CS_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3\,O_2} = \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{2\,SO_2}$$

$$\underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3\,O} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{salpetrige Säure}}{NO_2H}$$

Deshalb entfernt man alle so gut wie möglich aus dem Leuchtgase. Es ist aber nicht durchzuführen, daß für jeden einzelnen, in geringen Mengen vorhandenen, das Gas verunreinigenden Bestandteil ein besonderes Absorptionsmittel und jedes solche Mittel bis zur letzten Grenze angewendet wird. Man muß sich mit einer allgemeinen »Reinigungsmasse« begnügen, und zwar eine Masse anwenden, die nachher in geeigneter Weise zu verwerten ist.

Von guter und bekannter Wirkung ist das Produkt, welches durch einen Überschuß von Kalk aus Eisensulfat erhalten wird; es enthält Gips, Kalk und Eisenoxyd:

$$\underset{\text{Eisensulfat}}{Fe_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Calciumhydroxyd}}{4\,Ca(OH)_2} = \underset{\text{Calciumsulfat (Gips)}}{3\,CaSO_4} + \underset{\text{Calciumhydroxyd}}{2\,Ca(OH)_2} + \underset{\text{Eisenoxyd}}{Fe_2O_3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

Der Gips bindet Ammoniak und dessen Salze, der Kalk Kohlensäure und das Eisenoxyd Schwefelwasserstoff und Cyan.

Wesentlich ist ferner, daß diese Masse, wenn sie ihre Wirksamkeit verloren hat, vielmals wieder wirksam zu machen, zu »regenerieren« ist. Diese Regeneration verläuft bei bloßem Aussetzen an die Luft, nach erfolgtem Übergange von Eisenoxyd in Schwefeleisen in nachstehender Weise.

I. $Fe_2S_3 + 4O_2 = 2FeSO_4 + S$
Schwefeleisen, Sauerstoff, Eisenvitriol, Schwefel.

II. $FeSO_4 + CaCO_3 = CaSO_4 + FeCO_3$
Eisenvitriol, Calcium-karbonat, Calcium-sulfat (Gips), kohlensaurer Kalk.

III. $2FeCO_3 + O = Fe_2O_3 + 2CO_2$
kohlensaurer Kalk, Sauerstoff, Eisenoxyd, Kohlensäure

Diese Gleichungen geben die Theorie des ganzen Vorgangs an die Hand. Sie zeigen insbesondere, daß Gips in genügender Weise zu bilden ist, wenn von Haus aus Kalk zugegen war, und nehmen auf alles Rücksicht.

In der Praxis ist auch dies von den besonderen Einrichtungen und von der Benutzung des Gases abhängig, so daß sich mancherlei Verschiedenheiten erklären, wie folgt.

Der Gips dient nur zur Absorption von Ammoniak. Er ist entbehrlich, wenn die Waschung mit Wasser in genügend wirkenden Apparaten erfolgt ist. Da nun andererseits Kalk den Übelstand hat, etwas Schwefelcalcium zu bilden, welches sich leicht zersetzt, so ist es wünschenswert, den Kalk fortzulassen.

Dies kann geschehen, wenn die Kohlensäure im Gase nicht schadet und das ist jetzt meistens nicht mehr der Fall, weil die Benutzung in anderer Weise stattfindet. Die Kohlensäure vermindert ja nur die Leuchtkraft, und die Leuchtkraft wird jetzt meistens in anderer Weise (durch Glühstrumpf) erhöht.

Also ist die erste Veränderung: man kann sich jetzt meistens mit Eisenoxyd als Reinigungsmasse begnügen.

Was dieses betrifft, so hat man den Rückstand von der Anilinfabrikation, der fein verteilt ist, wohl versucht, aber nicht mit gutem Erfolg. Er reagiert zu heftig, so daß die Masse dicht wird, und absorbiert wenig, weil er Eisenoxyd enthält.

Jetzt dient meistens natürlich vorkommendes Raseneisenerz. Die Reinigungsmasse besteht im wesentlichen aus Eisenhydroxyd. Dieses wird durch passende Zuschläge so porös gemacht, daß es genügend absorbiert.

Durch diese Absorption muß wegen seiner schädlichen Wirkung zunächst der Schwefelwasserstoff vollständig entfernt werden. Außerdem legt man besonderen Wert darauf, Cyan zu binden und nachher aus der Reinigungsmasse zu gewinnen, wenn es nicht in besonderen Apparaten durch Eisensulfat gebunden wurde.

Die ganze Sache hängt einigermaßen von der Art der Verwendung des Gases ab. Denn die allgemeine Aufnahme der Glühkörper in Form des Auerlichtes hat noch eine weitere Folge gehabt.

Da zu diesem Zwecke das Leuchtgas mit Luft vermischt wird, so hat es auch kein Bedenken, schon im Betriebe Luft zuzuführen, um das in der Reinigungsmasse gebildete Schwefeleisen immer wieder in Eisenoxyd zu verwandeln. Auch die Regeneration der Reinigungsmasse nimmt daher andere Formen an.

Das zuerst eingeführte Verfahren der Absorption und Regeneration ist das folgende.

Man läßt das zu reinigende Gas durch eine Anzahl flacher Kästen, in welchen Eisenhydroxyd von poröser Beschaffenheit und mit großer Oberfläche angebracht ist, streichen und schaltet einen nach dem anderen Kasten aus, sobald das Gas, welches durchgestrichen ist, eine Reaktion auf Bleipapier zeigt. Die Reinigungsmasse wird dann entnommen, durch frische ersetzt und solange an die Luft gelegt, bis das Schwefeleisen wieder in Oxyd verwandelt ist, die Masse also wieder Schwefelwasserstoff bindet.

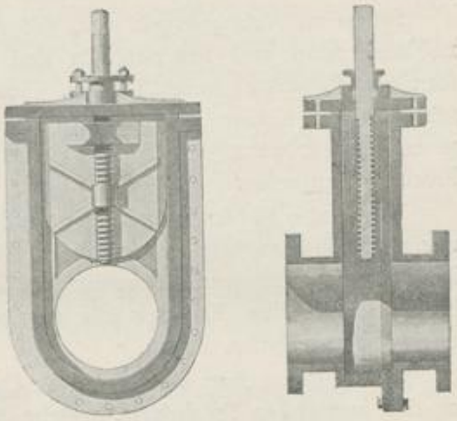


Fig. 172. Schieberventil für Leuchtgas.

Diese Regeneration läßt sich wiederholen, bis schließlich der Schwefelgehalt der Masse etwa 40 % beträgt; dann sind auch so viel Cyanverbindungen absorbiert, daß die Verarbeitung der Masse lohnend ist.

Natürlich macht dieses Ausschalten und Einschalten mit Erneuerung der Masse viel Arbeit, um so mehr, als der Schwefelwasserstoff die Metalle angreift, so daß man nicht gut mit Hähnen arbeiten kann.

Die Wechselkessel, die sonst für Gasströme, welche Metall angreifen, zu benutzen sind, (vgl. bei Chlor), sind umständlich zu handhaben, und Schieber in den Röhren (wie sie Fig. 172 erkennen läßt) gehen auch nicht immer dicht. Die ganze Sache wird daher am einfachsten, wenn man die zur Oxydation des Schwefeleisens erforderliche Luft oder geradezu Sauerstoff in die Reinigungskasten selbst zutreten läßt. Dies ist jetzt meistens zulässig, weil das Gas ja schließlich doch mit Luft gemischt verbrannt wird.

Nur bleibt noch die Frage, ob man die erforderliche Luft besser vor den Teerkühlern oder nach den Ammoniakwaschapparaten zutreten läßt, und wie man dabei Maß hält.

Im ganzen handelt es sich darum, den im Leuchtgase vorhandenen Schwefelwasserstoff durch Sauerstoff zu oxydieren und dabei dient das Eisenoxyd als Vermittler. Es läßt sich in der Weise wieder aktiv machen, wie die Theorie angibt, und dies gelingt in der Praxis häufig genug, um die Arbeit zu lohnen.

Der Vorgang soll im wesentlichen nach Maßgabe der Gleichung

$$\underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Schwefel}}{S}$$

erfolgen, so daß nur etwas Wasser in den Gasstrom kommt. Diese Begrenzung ist aber unter keinen Umständen ganz leicht innezuhalten.

Es leitet sich also hieraus von neuem ab, daß für die Gasbereitung gewisse Kohlen zu wählen und andere zu vermeiden sind.

Schon zu Anfang ergab sich, daß das Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff und Sauerstoff in den Kohlen für die Bildung gasförmiger Produkte wesentlich ist. Jetzt ergibt sich zweitens, daß schwefelreiche Kohlen zu vermeiden sind, weil die Reinigungsarbeit um so schwieriger wird, je mehr Schwefelverbindungen in den gasförmigen Produkten auftreten.

Wenn also Kohlen einzukaufen sind für eine Gasfabrik, sind deren wesentliche Bestandteile zu bestimmen. Wenn aber aus den erhaltenen Zahlen nicht Genügendes abzuleiten ist, wird außerdem versuchsweise festgestellt, welches Ergebnis die angebotenen Kohlensorten bei der trockenen Destillation liefern.

Im übrigen gehört die sogenannte Gasreinigungsmasse auch bereits zu den wertvollen Produkten, welche mit der trockenen Destillation der Steinkohle in Zusammenhang stehen.

Sie ist aber nicht sowohl wegen des Schwefels wertvoll, als wegen der Cyanverbindungen. Auf Schwefeldioxyd verbrennt man die Masse wohl auch, weil sie in größeren Mengen zur Verfügung steht. Gesucht wird sie jedoch wegen der Cyanverbindungen, die man für Goldextraktion usw. gebraucht. Auch die in der Reinigungsmasse angesammelten Ammoniakverbindungen laugt man mit Wasser aus. Dann wird mit Kalk zuerst Cyancalcium ausgelaugt und daraus durch Umsetzung Cyankalium gemacht.

Nachher kann immer noch der Schwefel in Plattenöfen abgeröstet werden, so daß Schwefeldioxyd erhalten wird.

Damit ist die Reinigung des Leuchtgases abgeschlossen. Das Ergebnis ist folgendes.

Das gereinigte zum Gebrauch fertige Leuchtgas aus Steinkohlen ist der Hauptsache nach ein Gemenge von:

Wasserstoff und Methan	80—86 %,
Kohlenoxyd	7— 4 %,
schweren Kohlenwasserstoffen (Acetylen usw., Benzol- usw. Dämpfe)	4— 5 %,
Stickstoff der Luft und minimalen Resten der Verunreinigungen	9— 5 %.

Normal beschaffenes Leuchtgas gibt keine Reaktion mehr auf Schwefelwasserstoff; dagegen findet man in der Regel Spuren von Schwefelkohlenstoff und von Ammoniak.

Das Reagens auf Schwefelkohlenstoff ist Triäthylphosphin; es bildet rote Kristalle von $P(C_2H_5)_3 \cdot CS_2$. Ammoniak wird durch Neßlers Reagens — eine mit Kali versetzte Lösung von Merkurikaliumjodid, $HgKJ_3$ — nachgewiesen. Es entsteht Oxydimerkuriammoniumjodid. Natürlich erfolgen beide Reaktionen im guten Leuchtgase nur sehr langsam, weil nur Spuren von Schwefelkohlenstoff und von Ammoniak vorhanden sind.

Immerhin sind diese Beimengungen nicht ganz zu vernachlässigen, weil sie bei der Verbrennung Säuren, die auf Metalle einwirken und vielleicht unsere Lungen belästigen, liefern, wie schon angegeben wurde.

Die Prüfung darf deshalb nur qualitative Reaktionen, keine meßbaren Mengen ergeben.

Sonst ist Kalk ein Absorptionsmittel für Schwefelkohlenstoff, und es muß zur besseren Entfernung des Ammoniaks die Wirkung des Wassers verstärkt werden.

Das so gereinigte Gas passiert auf dem Wege zu den großen Gasbehältern der Fabrik noch Meß- und Reguliervorrichtungen.

Die Meßvorrichtung in der Fabrik, welche Tausende von Kubikmetern verzeichnet, ist im wesentlichen ebenso eingerichtet wie die kleinen Gasuhren an den Verbrauchsstellen. In diesen Vorrichtungen erkennt man das für Flüssigkeiten, z. B. für Spiritus (vgl. dort), allgemein benutzte Meßverfahren. Es ist auf Gase übertragen.

Man hat leicht drehbare Meßtrommeln, deren unter sich gleiche Abteilungen bekannten und bestimmten Rauminhalt haben. Die Benutzung für Gase bedingt aber etwas Neues: eine das Gas nicht lösende und sich selbst nicht wesentlich verändernde Sperrflüssigkeit. Dazu gehört eine Vorrichtung, welche die Anzahl der Umdrehungen der Trommel notiert, in derselben Weise wie bei Flüssigkeiten.

Was die Zuverlässigkeit der Messung betrifft, so beruht diese bei den für Gase bestimmten Meßapparaten auf folgenden Einrichtungen.

Nur bei einer ganz bestimmten Höhe des Flüssigkeitsstandes in den Apparaten kann Gas durchgehen. Bei irgend verändertem Stande

der Flüssigkeit steht der Apparat still, d. h. es geht kein Gas durch. Dies findet statt, weil

1. Gas nur in den Apparat treten kann, wenn die Sperrflüssigkeit eine gewisse Höhe hat. Diese Flüssigkeit hebt nämlich einen Schwimmer, welcher erst den Zugang des Gases zu der ersten Abteilung des Apparates, zu der Vorkammer, öffnet;

2. Gas nur dann aus dieser Vorkammer in den Hauptteil des Apparates treten kann, wenn die Flüssigkeit eine gewisse Höhe nicht übersteigt. Sonst füllt sie das Rohr, durch welches das Gas weiterziehen könnte.

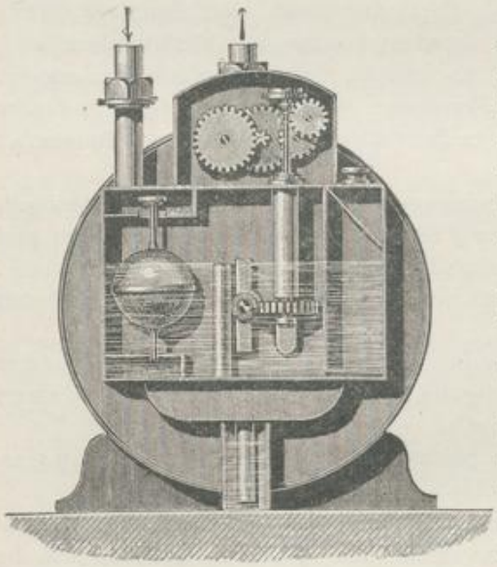


Fig. 173. Vorkammer der Gasuhr.

Durch diese beiden, sich ergänzenden Einrichtungen ist erreicht, daß die Sperrflüssigkeit immer genau denselben Stand hat, wenn der Apparat überhaupt Gas zur Benutzung abgibt (Fig. 173).

Demgemäß ist der freie Raum jeder Abteilung der Trommel immer derselbe (Fig. 174).

Die Sperrflüssigkeit ist im einfachsten Falle Wasser, meistens aber ein Gemisch von 40 Teilen Glyzerin und 60 Teilen Wasser, welches erst bei —17,5° gefriert. Sie verändert den Bestand des Gases nicht.

Es tritt also, wenn die erste Abteilung kein Gas mehr aufnehmen kann und die Bewegung der Trommel infolge des Zuströmens von Gas weitergeht, das in der ersten Abteilung angesammelte Gas in den die Trommel umgebenden, ringförmigen Raum und von da in die weitere Leitung; das weiter aus der Vorkammer zuströmende Gas dagegen in die nächste, eben aus der Sperrflüssigkeit sich hebende Trommelabteilung. Beides entspricht den Vorgängen, die bei der Messung von Flüssigkeiten regelmäßig aufeinander folgen.

Auch die Notierung der Umdrehungen der Trommel erfolgt, wie bei den Flüssigkeiten, durch ein Zählwerk. Man hat aber bisher die Bestimmung des spezifischen Gewichts nicht, wie beim Spiritus, mit

der Zählung der Umdrehungen verbinden können. Darüber folgt das Nähere bei »Untersuchung«.

Die zu messenden Volumina sind größer als bei Flüssigkeiten. Man notiert also nicht Liter, sondern Kubikmeter, und zwar gibt das erste Zifferblatt einzelne Kubikmeter an, das zweite Zehner, das dritte Hunderter usw. Gewöhnlich kommt die Zahl für einzelne Kubikmeter am meisten nach rechts zu stehen, die für je 10 cbm mehr nach links usw. Infolgedessen liest man richtig ab. Dabei kommt es natürlich wieder auf den hier nicht zu erörternden Mechanismus des Zählers an.

Es ist nun wünschenswert, der Gasentwicklung im Betriebe und der Leitung eine gewisse Regelmäßigkeit zu geben. Dies hat man insofern in der Hand, als nicht ein einzelner großer Apparat das Gas liefert, sondern eine bedeutende Anzahl von Öfen, von denen wieder jeder 5—7 Retorten hat.

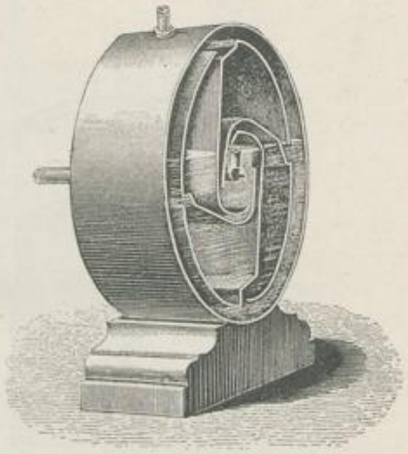


Fig. 174. Trommel der Gasuhr.

Von der Beschickung der Retorten hängt also die Hauptsache ab, und im weiteren Betriebe regelt man den Gang des Gases etwa wie folgt. Um die Unregelmäßigkeit des Druckes auszugleichen, hat man eine Regulierung und damit verbunden die Aufzeichnung einer Kurve (Figur 175), die den Wechsel des Drucks innerhalb 24 Stunden angibt.

Das Gas tritt in eine im Wasser spielende Glocke und hebt diese, um weiterzugehen. Mit der Glocke hebt sich ein Kegel, welcher die Zulaßöffnung für das Gas um so mehr verkleinert, je höher er gehoben wird. Bei starkem Druck wird also der Zutritt des Gases in der Zeiteinheit verringert. Dadurch sinkt die Glocke wieder und tritt das Umgekehrte ein.

Diese Glocke trägt oben einen Stab, und damit ist ein Bleistift verbunden, welcher eine Kurve aufzeichnet. Es geschieht das auf einem Blatte, welches sich in je 24 Stunden einmal mit einem Zylinder, auf den es gespannt ist, um dessen Achse dreht. Das Blatt ist, den Stunden entsprechend, in 24 Abschnitte geteilt und kann die Kurven mehrerer Jahre immer von demselben Tage aufnehmen, so daß man einen wertvollen Vergleich erhält (vgl. Figur 175).

In dieser Weise seiner Menge nach gemessen und in seiner Bewegung geregelt, tritt das fertige Gas in den Gasbehälter.

Für den Gasbehälter ist noch vielfach das Fremdwort »Gasometer« im Gebrauch. Die Benutzung desselben ist aber nicht zu entschuldigen, weil zum Messen andere, die erwähnten, Apparate dienen und der Gasbehälter seine besondere Bestimmung hat.

Er hat nicht nur das gereinigte und gemessene Gas in größerer Menge aufzunehmen, sondern durch gleichförmigen Druck das Abströmen nach den Verbrauchsorten derartig zu bewirken, daß dort die Flammen jederzeit richtig gespeist werden.

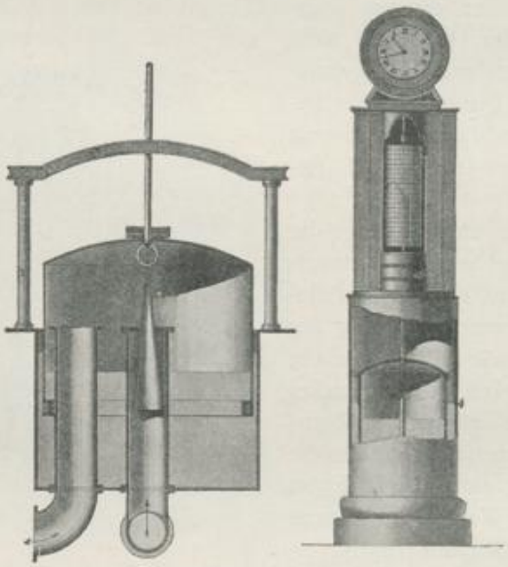


Fig. 175. Gasregulator.

Der Gasbehälter besteht aus:

1. dem Wasserbehälter, d. h. einem runden, wasserdichten Becken mit Sperrwasser. Dies enthält kein Glyzerin wie die kleineren Apparate, sondern ist im Winter durch Zuleitung von Dampf vor dem Einfrieren zu schützen.

Es ist also wünschenswert, seine Menge zu verringern. Dies geschieht in folgender Weise. Man mauert in den runden Becken entsprechende stumpfe Kegel auf, so daß nur ein ringförmiger Raum freibleibt, welcher mit Sperrwasser zu füllen ist. Darin schwebt dann

2. die Glocke, eine aus zusammengenieteten Tafeln von Eisenblech bestehende hohle Kuppel, welche durch Leitrollen und Leitschienen

geführt wird, so daß sie nicht schwanken, sondern nur gerade auf und nieder gehen kann.

Um den Hohlraum dieser Glocke, je nach Bedürfnis, größer oder kleiner zu machen, hat man die sogenannten Teleskop-Gasbehälter. Der untere Teil der Glocke ist umgebogen, so daß ein Ring von entsprechendem Umfange, dessen oberer Rand ebenfalls umgebogen ist, mit emporgehoben wird, wenn die Glocke sich über den Wasserspiegel hebt.

Der Hohlraum wird also durch denjenigen des Ringes vergrößert, indem das in dem umgebogenen Rande verbleibende Wasser absperrt.

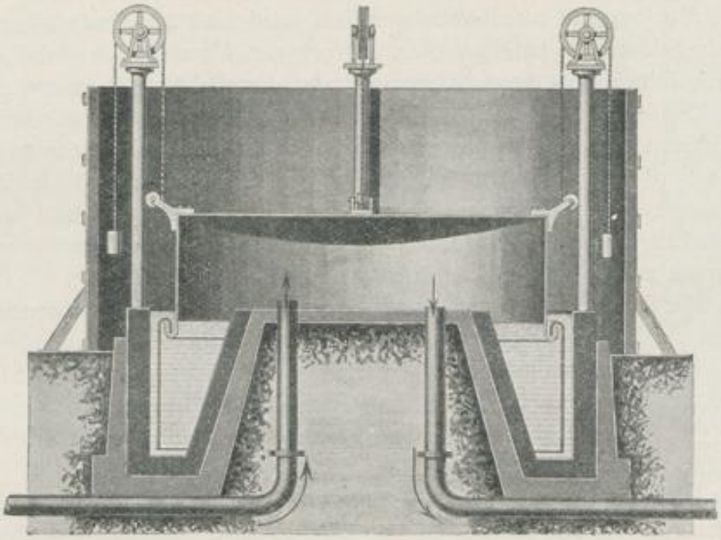


Fig. 176. Gasbehälter.

Solcher Ringe, welche etwa die Höhe der Glocke haben, können auch mehrere sein. Die Vermehrung des Hohlraumes wird dadurch eine sehr erhebliche (vgl. die nebenstehende Figur 176).

Während nun diese Gasbehälter in Ländern, die keine starken Winterfröste haben, freistehen, sind sie bei uns in der Regel ummauert. Auch das hat den Zweck, das Einfrieren des Wassers, welches von Zeit zu Zeit durch Dampf erwärmt wird, zu verhindern, aber es erhöht die Sicherheit nicht.

Im Gegenteil, wenn man die letztere ins Auge faßt, wird durch die Einmauerung eine Gefahr geschaffen. Doch ist diese im ganzen nicht groß, wie folgende Betrachtung ergibt.

Fassen wir zuerst den Fall ins Auge, daß keine Ummauerung angebracht ist.

Wenn der Gasbehälter, der freisteht, durch irgend einen Zufall ein Loch bekommt, so strömt Gas aus und der Behälter geht nieder. Das Gas kann sich dann entzünden; es wird aber ruhig brennen, wenn der Behälter niedersinkt, so wie es den gewöhnlichen Verhältnissen — Zuströmen von Gas aus der Fabrik und Entnahme von Gas für den Verbrauch — entspricht.

Nur wenn Unregelmäßigkeit in dem Niedersinken eintritt, kann sich ein explosives Gemenge bilden, indem an Stelle von ausströmendem Gas eine gewisse Menge von Luft in den Gasbehälter eintritt.

Also was tut man, wenn gemeldet wird, daß der Gasbehälter ein Loch bekommen hat? Vielleicht fragt der Mann gleich dabei, ob er die Zuströmung von weiterem Gas zu dem Behälter absperren soll?

Das wird man aber nicht anordnen, denn dadurch würden am leichtesten Unregelmäßigkeiten im Sinken des Behälters herbeigeführt. Man wird vielmehr zuerst sorgen, daß das Loch gestopft wird. Denn so lange alles im regelmäßigem Gange bleibt, ist an diesem Loche höchstens mit einer großen, aber immer nur mit einer gewöhnlichen Flamme zu rechnen. Mit dieser wird man schon fertig.

Die Bildung eines explosiven Gemenges hat andere Konsequenzen, wenn sie im Innern eines großen eisernen Behälters stattfindet.

Fassen wir dann den zweiten Fall ins Auge, nämlich daß der Gasbehälter ummauert ist. Dann kann die Bildung eines explosiven Gemenges in dem umgebenden Raume bei jeder Undichtigkeit des Gasbehälters eintreten.

Überhaupt muß man mit dieser Möglichkeit im Betriebe einer Gasfabrik rechnen und zwar von Anfang an, weil gewöhnlich der Gasbehälter, wenn er zuerst beschickt wird, noch Luft enthält. Diese ist dann durch Gas auszutreiben, so daß ein leichtes unbenutzbares Gemisch entsteht.

Man tut dies gewöhnlich, indem man den Vorgang unter besonderer Aufsicht mehrmals wiederholt, bis entnommene Proben mit leuchtender Flamme brennen. Bei großen Gaßbehältern, die zum ersten Male beschickt werden, können leicht 4000 cbm Gas verbraucht werden, bis diese Sicherheit erreicht ist.

Im ganzen muß man also die explosiven Gemenge betreffs ihrer Gefährlichkeit schätzen und weiterhin die Mittel, ihre Entzündung zu vermeiden, in Betracht ziehen.

Was den ersten Punkt betrifft, so sind durchaus nicht alle Gemenge von Gas und Luft als explosiv zu bezeichnen. Jedes Leucht-

gas, das im Gebrauch ist, enthält etwas Luft. Solange gleiche Mengen von Gas und Luft oder ein geringer Überschuß von Luft vorhanden ist, verpuffen sie nur schwach. Erst wenn auf 1 Teil Gas 5 Teile Luft kommen, tritt Verbrennung mit Heftigkeit ein. Da 5 Teile Luft etwa 1 Teil Sauerstoff enthalten, läßt sich die Sache auch so bezeichnen: erst wenn ein dem Leuchtgase gleiches Volumen Sauerstoff, in Form von Luft, vorhanden ist, verbrennt das Gas mit Explosion.

Daraus folgt, daß die Menge explosiver Mischung in dem ummauerten Raume nicht groß werden und keine weitgehenden Folgen haben kann.

Was dann die Mittel betrifft, die Entzündung aller derartigen Gemenge zu vermeiden, so sind diese vollkommen zur Hand.

Es ist daher im allgemeinen die Ansammlung von Gas in solchen Behältern nicht als etwas Bedenkliches anzusehen, obwohl besondere Unglücksfälle vorkommen können.

Das Hauptmittel, die Entzündung von Gemengen, die möglicherweise heftige Erscheinungen zeigen können, zu vermeiden, ist, daß die betreffenden Gebäude, insbesondere also die Gasbehältergebäude, nur mit Sicherheitslampen betreten werden.

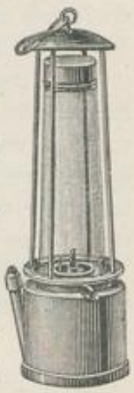


Fig. 177. Sicherheitslampe.

Diese Lampen haben eine allgemeinere Bedeutung. Sie beruhen auf der von Humphrey Davy gemachten Beobachtung, daß brennende Gase beim Durchgange durch ein metallisches, feines Netz so stark abgekühlt werden, daß sie erlöschen. Das Netz verhindert also das Fortbrennen. Man kann auf der anderen Seite des Netzes brennbare Gase mit den gewöhnlichen Mitteln entzünden; aber die Flamme, die durch das Netz davon getrennt ist, entzündet sie nicht.

Natürlich wird das Netz selbst heiß, wenn die brennenden Gase dagegen strömen; wenn es aber in passender Weise als Mantel angebracht ist, schützt es dauernd.

Darauf beruht die sogenannte Davysche Sicherheitslampe.

In derselben werden die Verbrennungsprodukte durch einen besonderen Zylinder aus Glas nach oben geführt. Die Luft tritt durch den Drahtmantel ein, geht zwischen diesem und dem Glaszylinder nach unten und von da zur Flamme (vgl. Figur 177).

Die Flamme in solcher Lampe zuckt, wenn mit der Luft auch brennbare Gase zutreten, weil kleine Verpuffungen eintreten. Sie gibt also Warnungszeichen. Aber die außerhalb befindlichen Gase werden nicht entzündet.

Wenn nun diese Lampen nicht immer den erwarteten Schutz bieten, so hat das zweierlei Gründe: erstens, daß sie unrichtig benutzt werden, und zweitens, daß andere Verhältnisse vorliegen, namentlich diejenigen der Kohlenbergwerke.

Was die unrichtige Benutzung der Lampen betrifft, nämlich der Umstand, daß sie an gefährlicher Stelle geöffnet werden, so kann man das Öffnen unmöglich machen, indem der Aufseher mit passendem Schlüssel die Lampe verschließt und die Zündung im Innern stattfindet.

Dazu bieten Zündpillen mit Phosphor, welche durch Schlag oder Reibung entzündet werden, die Möglichkeit und ebenso die Cereisenzünder, welche durch Reibung leichtentzündliche Cereisenteilchen abgeben, deren Entzündung noch durch beigemischte Sauerstoffträger erleichtert wird.

Als andere Verhältnisse kommen folgende in Betracht.

In Bergwerken sind, abgesehen von den Lampen, die Sprengschüsse zu berücksichtigen. Diese sind meistens die Ursache der Entzündung von Gasgemischen. Aber auch die Lampen bieten in Kohlenbergwerken keinen genügenden Schutz, weil feine Kohlenpartikel durch das Netz ins Innere gelangen, dort glühend werden und im glühenden Zustande nach außen kommen können.

Kohlenstaub hat ferner die Wirkung, Gasgemenge, die als solche nicht explosiv sind, z. B. Luft mit 3—4 % Leuchtgas, explosiv zu machen [1]).

Damit ist aber bei den Gasbehältern nicht zu rechnen.

Das Endergebnis dieser Betrachtung ist also: der Gasbehälter als solcher birgt bei normalem Betriebe keine große Gefahr. Besondere Schwierigkeiten können durch Austreten von Gas eintreten, wenn dieses sich mit viel Luft vermengt und dann entzündet wird. Auch dann werden Explosionen vermieden, wenn die Sicherheitslampen richtig im Gebrauch sind.

Der erste Zweck des Behälters ist, Gas zu sammeln; dies führt bei Unregelmäßigkeit des Verbrauchs zu sehr großen Behältern. Außerdem hat die Glocke des Behälters den nötigen Druck zu geben. Infolgedessen herrscht in allen Teilen der weit verzweigten Rohrleitung Druck.

Der Druck darf jedoch nicht stark werden, wenn nicht merkliche Verdichtung der »schweren Kohlenwasserstoffe« eintreten und der Wert des »Leuchtgases« vermindert werden soll. Diese Verdichtung erstreckt sich zuerst auf die Dämpfe von Benzol und Naphthalin, so daß schon

[1]) Vgl. Engler, Chemiker-Zeitung 1907, Nr. 28.

durch einen Druck von 5—6 Atmosphären die Leuchtkraft erheblich vermindert wird. Acetylen erfordert einen Druck von 21,6 Atmosphären bei 0° und Äthan noch mehr; sie bleiben also bei 6 Atmosphären im Gase.

Daraus folgt zunächst, daß man Leuchtgas nicht, wie Kohlensäure usw., durch starken Druck in eisernen Flaschen verdichten und dann zur Beleuchtung benutzen kann. Es wird wohl im gepreßten Zustande versendet, weil man Luftballons damit füllt, aber nicht für Lichtwirkung; diese wird schon vermindert, wenn das Gas in langen Leitungen einer starken Kälte ausgesetzt bleibt.

Deshalb muß man das Leuchtgas aus Steinkohlen durch Rohrleitungen führen, die nur wenig Druck haben und tief zu legen sind, damit die Kälte keinen großen Einfluß hat. Immerhin bilden sich in diesen Leitungen im Laufe der Zeit störende Absätze, namentlich von Naphthalin.

Man hat daher auch schon besondere Absorptionsmittel für Naphthalin, z. B. flüssige Kohlenwasserstoffe, an passender Stelle eingeschaltet, um Naphthalin dem Gase nach Bedarf zu entziehen, bevor es dem Verkehr übergeben wird. Diese werden in Trommeln, wie sie bei Absorption wasserlöslicher Stoffe erwähnt wurden, angewendet.

Vor Allem folgt aber aus dieser Betrachtung, daß Gase anderen Ursprungs, welche ihre Leuchtkraft hauptsächlich dem Acetylen verdanken, diese auch bei einem Druck von 6 Atmosphären und mehr nicht verlieren, so daß man sie im gepreßten Zustande mitführen und benutzen kann. Ein Beispiel dafür ist das »Fettgas« aus Petroleumrückständen, welches zur Beleuchtung der Eisenbahnwagen dient, und das Acetylen selbst. (Näheres darüber folgt.)

Zunächst sind hier einige Bemerkungen anzuschließen betreffs der Untersuchung des Leuchtgases. Die Ermittelung von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak im Leuchtgase wurde bereits erwähnt. Was die weitere Untersuchung betrifft, so ist bestimmend, daß man es nicht mit einem chemischen Individuum, sondern mit einem Gemenge zu tun hat. Dieses Gemenge zerfällt, wenn man von Verunreinigungen und Nebenstoffen absieht, in zwei wesentliche Gruppen:

1. Wasserstoff und Methan,
2. schwere Kohlenwasserstoffe.

Beide Gruppen von einander zu trennen, ist nicht schwer. Die Aufnahme der schweren Kohlenwasserstoffe, welche das Leuchten bedingen, erfolgt durch rauchende Schwefelsäure, ohne daß Wasserstoff und Methan beeinflußt werden. Man kann also durch Verbindung von zwei Eudiometeranalysen — vor und nach der Absorption der

schweren Kohlenwasserstoffe, welch' letztere im Eudiometer durch Einführung einer mit rauchender Schwefelsäure getränkten Kokskugel bewirkt wird — sich ein gewisses Bild von der Zusammensetzung des Leuchtgases verschaffen, d. h. das Verhältnis der Gruppen feststellen. Doch ist dies für den regelmäßigen Fabrikbetrieb zu umständlich im Vergleich mit dem Werte der Angaben, die dadurch erhalten werden.

Man wendet daher hauptsächlich physikalische Methoden an, um die wesentlichen Eigenschaften des Leuchtgases regelmäßig und schnell festzustellen.

Zunächst kommt die photometrische Bestimmung in Betracht, um die Haupteigenschaft, die Lichtstärke des Gases, zu ermitteln, in für jedes Licht gültiger, also für die heutigen Verhältnisse sehr wichtiger Weise. Denn heute findet ein Wettbewerb aller Arten von Beleuchtung, der schon besprochenen und der noch zu erwähnenden, statt.

Diese von R. W. Bunsen eingeführte Probe beruht auf der Beobachtung einer zum Teil durchscheinend gemachten Fläche — einer Scheibe oder eines viereckigen Schirmes —, wenn diese zwischen zwei Lichtquellen, eine von bekannter, die andere von zu messender Stärke, gebracht wird.

Solche Scheibe oder solchen Schirm stellt man her, indem man einen Papierschirm an kreisrunder Stelle mit Fett tränkt. Die letztere Stelle erscheint hell bei einseitiger Beleuchtung; der Unterschied verschwindet nur in einem bestimmten Falle, nämlich wenn die Stärke der Beleuchtung von beiden Seiten gleich ist. Verschiedene Lichtquellen aber, eine bekannte und eine zu messende, macht man in ihrer Wirkung gleich, indem man die Entfernung von dem Schirme verändert. Darin liegt die Messung.

Denn die Lichtstärken verhalten sich zueinander wie die Quadrate der Entfernung, d. h. wenn ein Licht in doppelter Entfernung ebenso wirkt wie ein anderes, ist es viermal so stark.

Demgemäß vergleicht man das auf seine Leuchtkraft zu prüfende Licht mit einem Normallicht, indem man beide auf den gegenüberstehenden Enden eines Maßstabes anbringt, in dessen Mitte der erwähnte Schirm angebracht ist (vgl. die Figur 178).

Das zu messende Licht wird entfernt oder genähert, bis die Wirkung gleich ist. Die Graduierung des Maßstabes liest man ab. Steht dann z. B. das Normallicht 10 cm von dem Schirme, die zu prüfende Gasflamme aber 30 cm, so ist die Stärke der letzteren gleich 3^2, d. h. gleich 9 Normallichtern.

Es kommt also in Frage, was als Normallicht gilt. Dafür hat R. W. Bunsen eine bestimmte Sorte von Stearinkerzen eingeführt. Da aber

die »Stearinsäure«, welche für diesen Zweck verwendet wird, ein Gemenge höherer Fettsäuren ist, kommen Veränderungen der Beschaffenheit vor, welche es richtiger erscheinen ließen, an Stelle des Gemenges ein chemisches Individuum zu setzen.

Daher benutzt man jetzt Amylacetat als ein mit leuchtender Flamme brennendes Individuum und stellt die Flamme auf eine bestimmte Höhe, wie Bunsen angegeben hat. Die Einheit heißt jetzt (nach v. Hefner-Alteneck) Hefnerkerze.

Dadurch ist die Methode bezeichnet, nach welcher man die Lichtstärke mißt, und zwar nicht allein diejenige des Leuchtgases, sondern aller im Gebrauch befindlichen Lichtarten.

Für die Beurteilung der Beschaffenheit des Leuchtgases kommt

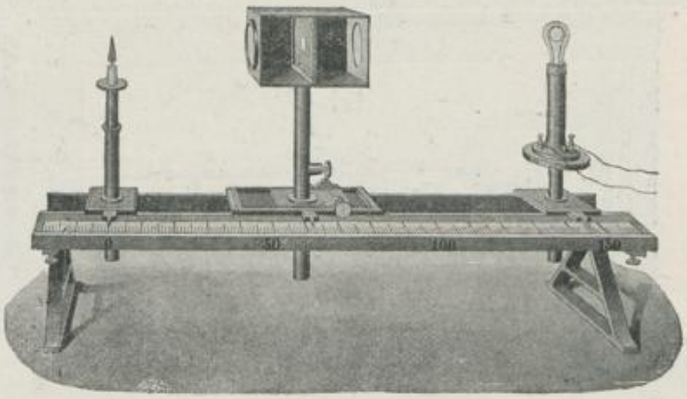


Fig. 178. Photometer.

außerdem noch folgendes in Betracht. Zunächst gibt das spezifische Gewicht einen so wichtigen Anhalt, daß es immer bestimmt wird. Faßt man zunächst die Hauptbestandteile ins Auge, so hat man, auf Luft bezogen, als spezifisches Gewicht von Wasserstoff 0,069 und von Methan 0,555, bei gleichen Mengen also $\frac{0,624}{2} = 0,312$.

Überwiegt der Wasserstoff in dem Gemenge, so ändert sich die Mittelzahl etwas, aber nicht viel. Machen z. B. Wasserstoff und Methan zusammen 80 % im Leuchtgase aus, und zwar so, daß Wasserstoff = 48 und Methan = 32 ist, also bei starker Abweichung, bleibt doch immer das spezifische Gewicht des Leuchtgases nach Entziehung der »schweren Kohlenwasserstoffe« gleich 0,3. Erst diese schweren Kohlenwasserstoffe bringen eine starke Abweichung hervor, z. B. beträgt das spezifische Gewicht des Berliner Leuchtgases 0,4—0,5.

Das höhere Gewicht rührt nur daher, daß wirklich schwere Verbindungen in geringer Menge darin enthalten sind. Es sind die unentbehrlichen »leuchtenden Bestandteile«, welche teils in Gasform, z. B. Äthan mit dem spezifischen Gewicht 0,97, teils in Form von Dämpfen beigemengt sind.

Es gibt nun für die Bestimmungen des spezifischen Gewichts sogenannte Gaswagen. Dies sind Wagebalken, welche einerseits einen von Gas durchströmten Ballon, andererseits einen Zeiger haben, wie die Figur 179 erkennen läßt.

Wenn der Ballon bei 760 Millimeter Quecksilberdruck und 15° C.

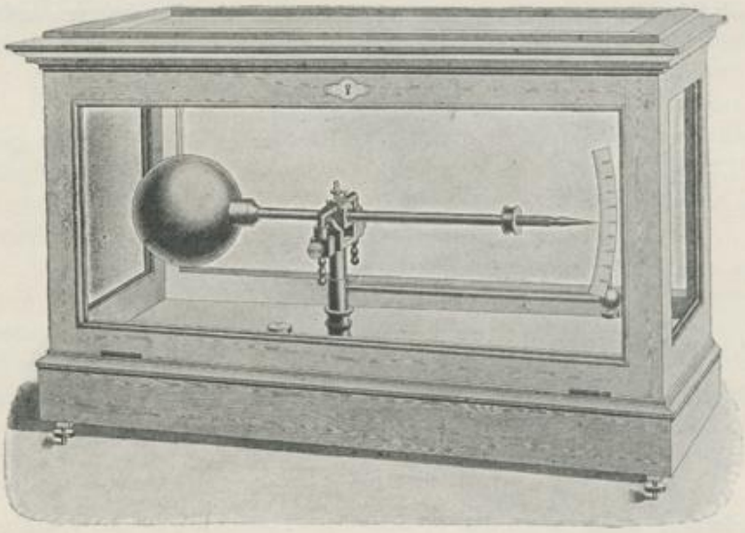


Fig. 179. Wage für Leuchtgas.

mit Luft gefüllt ist, zeigt der Zeiger auf die Mitte der Skala, d. h. auf 1,00. Man verdrängt nun die Luft durch Gas, indem man etwa 10 Liter durch die 2 Liter fassende Kugel strömen läßt. In etwa 10 Minuten ist die Verdrängung vollständig; man hat dann einen Ausschlag nach unten, der nach einiger Zeit sich nicht mehr verändert. Dann liest man z. B. 0,435 ab und hat nach Druck und Temperatur zu korrigieren.

Irgend welche Veränderungen im Betriebe werden durch solchen Apparat angezeigt, wenn man das Gas fortdauernd durchströmen läßt; dazu ist er besonders geeignet.

Gewöhnlich aber wird das Verhältnis der Gewichte von Gas und Luft daraus berechnet, daß die spezifischen Gewichte zweier Gase,

welche unter gleichem Drucke aus engen Öffnungen in dünner Platte ausströmen, sich wie die Quadrate der Ausströmungszeiten verhalten.

Man füllt also die zu messenden Gase in graduierte Zylinder, die in Wasser schweben, läßt sie durch Hähne von bestimmter Öffnung ausströmen und zählt die Sekunden, die z. B. 1 Liter Gas zum Ausströmen gebraucht. Das jedesmalige Ergebnis ist dann mit Normalzahlen zu vergleichen.

Damit sind die Verhältnisse, die bei der Darstellung des Steinkohlengases und bei der einfachsten Art der Benutzung desselben eintreten, angegeben — abgesehen vom Auerlicht.

Es ist weiter zu erörtern, daß wir andere Brenn- und Leuchtgase herstellen, um dann auf das Gasglühlicht als auf eine besondere Art der Benutzung des Leuchtgases zu kommen.

Andere Gase, die für Brenn- und Leuchtzwecke zu benutzen sind, lassen sich erstens durch trockene Destillation von Zellulose und unmittelbaren Abkömmlingen der Zellulose leicht herstellen. Wenn man Holz, Torf und Braunkohle ebenso zersetzt wie Steinkohle, erhält man brennbare Gase.

Es ist aber der Brennwert z. B. von Holzgas viel geringer als derjenige von Steinkohlengas, weil die Zellulose, d. h. der Hauptbestandteil des Holzes soviel Sauerstoff enthält, daß bei der trockenen Destillation viel Kohlensäure (58—65 %) entsteht. Daneben hat man freilich Wasserstoff (bis 4 %), Methan (bis 5 %) und Kohlenoxyd (30—35 %), also immerhin ein brennbares Gas von geringem Wert.

Dieses Gas ist für Beleuchtung in der bisher besprochenen nächstliegenden Weise nicht geeignet, weil es wenig schwere Kohlenwasserstoffe enthält.

Ebenso bleiben die aus Torf und Braunkohle zu erhaltenden Gase hinter dem Steinkohlengase zurück, wenn man den Brennwert vergleicht und an die gewöhnliche Art der Benutzung für Leuchtzwecke denkt. — Die neben dem Steinkohlengase für diesen Zweck zur Benutzung kommenden Gase sind also wesentlich anderen Ursprungs.

Zunächst gibt es »Naturgas«, welches besonders in Amerika in großem Umfange für Heizung und Beleuchtung verwendet wird. Das Naturgas entströmt dem Boden in großer Menge bei Erschließung der Petroleumquellen verschiedener Art, wird in Gasbehältern gesammelt, durch Rohrleitungen verteilt und benutzt.

Es besteht ganz vorwiegend aus Methan (90—97 %); daneben enthält es (10—3 %) Stickstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure als Verun-

reinigungen. Es besitzt hohen Brennwert, aber kein Leuchtvermögen; deshalb sind die Amerikaner früh darauf gekommen, zu »karburieren«, d. h. dem brennbaren Gase schwere Kohlenwasserstoffe mitzuteilen.

Dies geschieht, indem man das Gas durch kohlenstoffreichere, flüssige Bestandteile des Erdöls durchleitet. Auch diese machen das Gas leuchtend, ebenso wie Acetylen, Benzol usw. es tun.

Für uns lag die Veranlassung, andere Leuchtgase darzustellen, zunächst darin, daß die Reinigung des rohen Steinkohlengases umständlich ist und nur dann lohnend wird, wenn man es mit großem Betriebe zu tun hat, so daß die Nebenprodukte zu verwerten sind; außerdem in dem Bedürfnis der Eisenbahnen.

Diese verlangen für die Beleuchtung ihrer Wagen ein Gas, welches sich stark zusammenpressen läßt, ohne an Leucht- und Heizkraft zu verlieren.

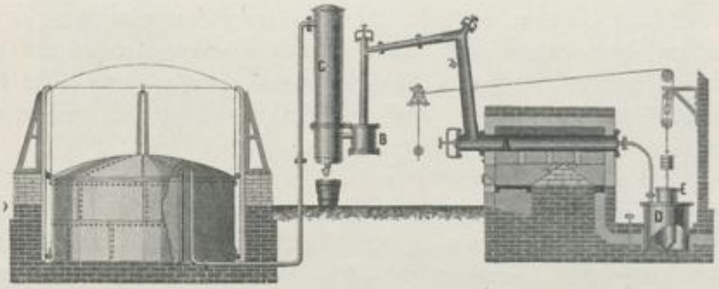


Fig. 180. Darstellung von Fettgas.

A Retorte; *B* Vorlage; *C* Kondensator; *D* Schmiedeeisener Petroleumbehälter; *E* Saug- und Druckpumpe.

Man stellt daher Leuchtgase dar, welche reiner sind als das Steinkohlenleuchtgas, so daß sie keiner umständlichen Reinigung bedürfen, und welche ferner durch Druck von einigen Atmosphären nicht wesentlich geschädigt werden, so daß sie auf beliebige Entfernung mitzunehmen sind.

Als eins dieser Gase ist in erster Linie das Fett- oder Petroleumgas, d. h. ein aus hochsiedenden Kohlenwasserstoffen, die beim Raffinieren des rohen Erdöls gewonnen werden, beim Überhitzen entstehendes Gas zu nennen.

Wenn diese Rückstände insofern rein sind, als sie keine Schwefel- und Stickstoffverbindungen enthalten, so erhält man durch Einspritzen derselben in glühende Retorten ein brauchbares Leuchtgas (vgl. Fig. 180).

Das Gas ist — unter der gemachten Voraussetzung — frei von Stickstoff und Schwefelverbindungen. Man braucht daher keine Reinigung, sondern nur Absperrung gegen das Zurücktreten durch einen Ölverschluß und Verdichtung des mitgerissenen Öles durch Luftkühlung. Das Gas enthält z. B. Wasserstoff (25 %) und Methan (43 %) . . . = 68 %, schwere Kohlenwasserstoffe, darunter besonders Acetylen . . = 32 %, während das Steinkohlenleuchtgas nur 5 % des letzeren enthält.

Es setzt kein Naphthalin und wenig Teer ab, wird auch durch Pressen nicht wesentlich verändert, wie die leuchtende Flamme des unter Druck stehenden Gases zeigt.

Die Darstellung ist einfach, wie die Zeichnung erkennen läßt. Man spritzt die Öle in eine glühende Retorte, indem man durch ein Uhrwerk reguliert. Das Gas tritt nach Abkühlung mittelst Luft in einen Ölverschluß, von da nochmals in Kühlung, sondert etwas Teer ab und geht dann zum Gasbehälter.

Bei der Benutzung solcher Gase stellt sich aber gleich das Bedürfnis nach besonderen Brennern heraus. Man kann sie nicht an den gewöhnlichen Lampen brennen, weil infolge des Kohlenstoffreichtums zu starkes Rußen eintritt.

Diesen »reinen« Petroleumrückständen im wesentlichen gleich, d. h. nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehend, sind die bei der Herstellung des Paraffins (siehe dort) gewonnenen schweren Öle, bekannt als »Paraffinöle«.

Auch fette Öle können in dieser Weise zur Gasbildung benutzt werden; sie liefern »Öl- oder Fettgas«. Dabei ist immer der Zersetzungsapparat dem besonderen Rohstoff anzupassen, die Reinigung aber ebenso einfach.

Für Paraffinöle z. B. paßt am besten eine stehende Retorte, an deren Wänden man das Öl, das an verschiedenen Stellen durch Trichter mit Absperröhren zugeführt wird, niederfließen läßt. Bei dem gezeichneten Apparate (Fig. 181) sind vier solcher Trichter anzunehmen. In die Retorte ist das Rohr eingesetzt, welches die Gase ableitet.

Man kann bequem 100 Kilogramm Öl in vier Stunden vergasen und erhält hieraus 62 Kubikmeter Gas von hoher Leuchtkraft.

Es findet Waschung mit Wasser statt. Außerdem muß man Gelegenheit zum Absetzen von etwas Koks und Ruß geben. Solche Betriebe findet man in weitabliegenden Fabriken, für welche eine Anlage für Steinkohlenleuchtgas nicht lohnt.

Auch die Darstellung des sogenannten Fettgases, welches zur Beleuchtung der Eisenbahnwagen dient, geschieht, indem man Rückstände von der Petroleumbereitung durch trockene Destillation zersetzt. Nur

sind diese Rückstände, infolge des gesteigerten Bedarfs, nicht mehr so rein, wie zunächst angenommen wurde.

Die Verarbeitung wird infolgedessen etwas anders. Man führt sie durch Ölpumpen einem Retortenofen zu, in welchem zwei gußeiserne Retorten übereinanderliegen und durch Koksfeuerung erhitzt werden, wie die Figur 182 erkennen läßt.

Das Öl tritt zuerst durch ein mit Hahn versehenes, enges Rohr in die obere Retorte und verdampft. Die Dämpfe ziehen durch ein Verbindungsstück in die untere, stärker erhitzte Retorte und werden dort zersetzt, so daß hauptsächlich Gase entstehen, welche zu reinigen sind, wie folgt.

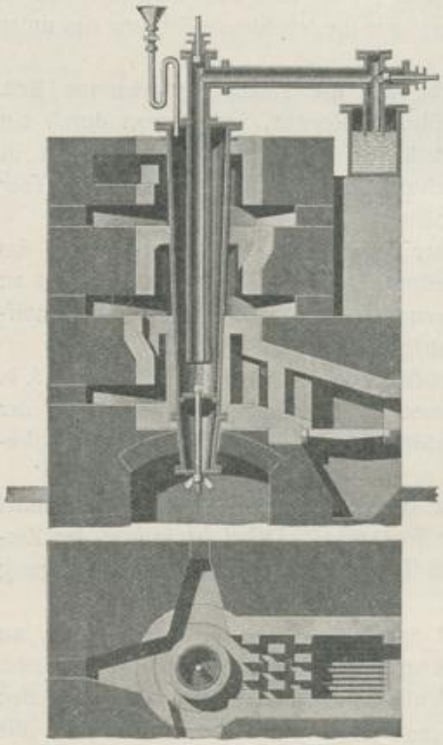


Fig. 181. Retorte für Paraffinöle.

Die erste Vorlage ist mit Wasserkühlung versehen, so daß sich die Hauptmenge des durch die Zersetzung entstandenen Teers absetzt und von dort in einen Sammelbehälter geleitet wird.

Dann folgen Kondensatoren, in welchen das Wasser verdichtet wird, ferner Reiniger, mit Sägespänen und Rasenerz beschickt, welche die letzten Spuren von Teer sowie Kohlensäure und Schwefelverbindungen zurückhalten. Kurz, man reinigt nach dem Muster von Steinkohlengas. Das gereinigte Gas tritt durch einen Gasmesser in die Glocke mit Wasserabsperrung.

Von dort wird das Gas — allein oder gemischt (siehe Acetylen) — durch Kompressionspumpen angesaugt und mit einem Überdruck von 10 Atmosphären in zylindrische Behälter gedrückt. Bei dieser Kompression scheiden sich einige flüssige Kohlenwasserstoffe ab, die in ein besonderes Gefäß abgeführt werden.

Das Gas bleibt leuchtend, weil es einen erheblichen Gehalt an Acetylen hat, obwohl dieser Gehalt nicht immer den angeführten

Zahlen entspricht. Da das Acetylen erst durch einen Druck von 21 Atmosphären flüssig wird, bewirken 10 Atmosphären keine wesentliche Verminderung der Leuchtkraft, und andererseits nimmt das auf 10 Atmosphären Druck gebrachte Gas so geringen Raum ein, daß es allgemein im Eisenbahnverkehr mitgenommen und benutzt werden kann.

Wie die Leuchtkraft, so wird auch die Verbrennungstemperatur

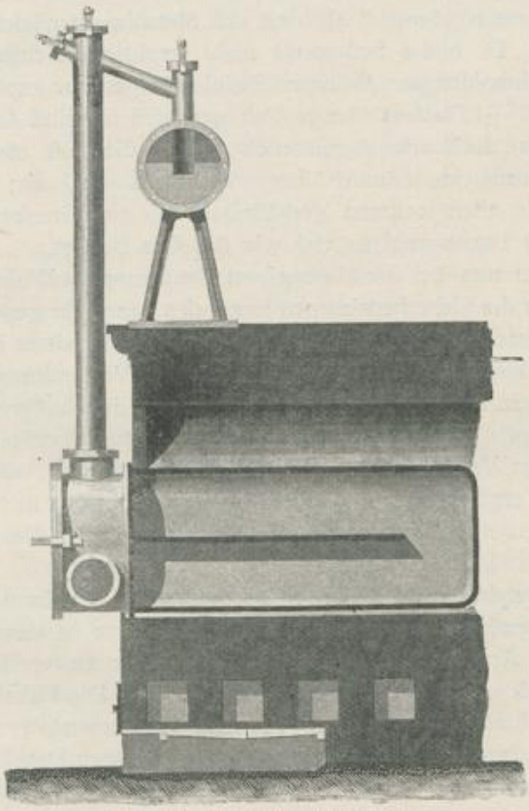


Fig. 182. Doppelretorte für Fettgas.

durch den Gehalt des Gases an Acetylen erhöht. So kommt es, daß der Vorzug dieser acetylenreichen Gase auch dann bestehen bleibt, wenn die Beleuchtung mit Hülfe der bald zu besprechenden Glühkörper bewirkt wird.

Von den sogenannten schweren Kohlenwasserstoffen, welche das Leuchten der Gase bei gewöhnlichem Brennen bedingen, tritt also das Acetylen in den Vordergrund. Es hat den Vorzug, durch mäßigen

Druck nicht verdichtet zu werden; deshalb gewann die Möglichkeit, Acetylen als solches technisch darzustellen, alsbald in diesem Zusammenhange ihre Bedeutung.

Die allgemeinere Benutzung dieses schweren Kohlenwasserstoffes hängt aber noch von anderen Dingen ab, wie sich aus dem Folgenden ergibt.

Eigenschaften des Acetylens.

Das Acetylen — C_2H_2 — brennt mit weißer, heller Flamme. Es scheidet soviel Kohlenstoff ab, daß sich Metallbrenner leicht durch Ruß verstopfen. Es bildet bedeutend mehr explosive Gemenge mit der Luft als Steinkohlengas. Während Steinkohlengas nur explodiert, wenn es mit der 5—13 fachen Menge Luft gemischt ist, sind Gemenge von Acetylen und Luft schon gefährlich, wenn die Luft etwas mehr als das Gas ausmacht, nämlich vom Verhältnis 4:5 ab; sie bleiben gefährlich in allen weiteren Verhältnissen bis zur Grenze 4:80, also bis die Luft zwanzigmal so viel wie das Gas beträgt.

Da man nun bei der allgemeinen Benutzung in Wohnungen usw. nicht immer die Sicherheitslampen anwenden kann, die gegen besondere Vorkommnisse schützen, so leitet sich daraus ein gewisses Bedenken ab.

Ferner bildet Acetylen mit einigen Metallen Verbindungen explosiver Natur; z. B. ist Acetylensilber sehr explosiv und die Kupferverbindungen einigermaßen. Daraus entstehen Schwierigkeiten bezüglich der anzuwendenden Ventile, die nicht unüberwindlich sind, aber doch die Einführung erschweren, um so mehr, als man bisher nicht gut reines Acetylen herstellen kann, also die Nebenstoffe noch Besonderes veranlassen.

Das Acetylen ist gut löslich in Aceton. Die Lösung kann man auch von porösen Stoffen aufnehmen lassen; sie ist dann völlig ungefährlich. Acetylen ist durch höheren Druck zu verflüssigen und büßt dadurch nichts von seiner Leuchtkraft ein. Die Flüssigkeit zerfällt aber unter Umständen in Kohlenstoff und Wasserstoff, so daß die Behälter, in denen sie versendet wird, auf sehr hohen Druck (250 Atmosphären) geprüft sein müssen. Auch dürfen sie nur Ventile aus Stahl haben, damit keine explosiven Verbindungen entstehen können.

So kommt es, daß Acetylen den schärfsten Bedingungen beim Versande unterworfen ist (vgl. Eisenbahn-Verkehrsordnung).

Die Darstellung des Acetylens beruht auf der Zersetzung des Calciumkarbids durch Wasser. Diese im reinen Zustande kristallinische Verbindung wurde zuerst von Fr. Wöhler 1862 als graue Masse erhalten. Er erhielt »Kohlenstoffcalcium« aus einer Legierung von Zink und Calcium durch Erhitzen mit Kohle und charakterisierte es unter anderem durch die Entwicklung von Acetylen bei Zusatz von Wasser.

Reineres Karbid, der Formel CaC_2 mehr entsprechend, erhielten 1894 Bullier und Moissan und zwar aus Kalk, indem sie 170 Teile Kalk mit 100 Teilen Zuckerkohle im elektrischen Ofen 15 bis 20 Minuten lang einem Strome von 350 Ampère und 70 Volt aussetzen.

Der Hauptvorgang ist:

$$\underset{\text{Kalk}}{CaO} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{3C} = \underset{\text{Calciumkarbid}}{CaC_2} + \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{CO}$$

Da aber die Temperatur bis zu 4000° steigt, kommen Nebenvorgänge in Betracht.

Zunächst bildet sich leicht, aus Eisenteilen und Sand, Ferrosilizium, ein das Gewicht stark erhöhendes und unbrauchbares Nebenprodukt. Ferner ist das Karbid meistens durch Phosphorcalcium verunreinigt, welches aus Phosphaten des angewendeten Kalkes oder der Koksasche entsteht.

$$\underset{\text{Calciumphosphat}}{Ca_3P_2O_8} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{8C} = \underset{\text{Phosphorcalcium}}{Ca_3P_2} + \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{8CO}$$

Außerdem kann es Aluminiumsulfid, Al_2S_3, welches aus Aluminiumsilikat bzw. dem daraus reduzierten Siliziumkarbid und Sulfaten oder Sulfiden entstanden ist, und Magnesiumstickstoff (aus der Magnesia des Kalkes) enthalten. Alle diese, nur in geringen Mengen vorhandenen Nebenstoffe liefern störende Beimengungen in das Acetylen. Denn dieses wird durch Wasser gebildet.

$$\underset{\text{Calciumkarbid}}{CaC_2} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} = \underset{\text{Acetylen}}{C_2H_2} + \underset{\text{Ätzkalk.}}{Ca(OH)_2}$$

Wasser aber bildet aus Phosphorcalcium, Aluminiumsulfid und Magnesiumstickstoff: Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Ammoniak. Der erstere ist fast immer vorhanden, hat sehr störenden Geruch und ist giftig. Auch die anderen Gase wollen berücksichtigt sein, so daß eine Reinigung des Rohacetylens nötig wird.

Man bewirkt die Oxydation der zu entfernenden Beimengungen durch Chlorkalk und dgl., kurz durch eine oxydierende Reinigungsmasse.

Diese im elektrischen Ofen unvermeidlichen Nebenbildungen von Ferrosilizium und Phosphorcalcium lassen es wünschenswert erscheinen, daß ein anderes Verfahren zur Herstellung von Karbid ausgearbeitet wird.

Besondere Überlegung erfordert außerdem noch die Herrichtung von Apparaten, in welchen große Mengen von Acetylen entwickelt werden können, ohne daß dieses entweicht und explosive Gemische bildet.

Dabei kann man zunächst fragen, ob es besser ist, den Apparat mit Wasser zu beschicken und das Karbid einzutragen oder umgekehrt zu verfahren. Im ersteren Falle ist es kaum zu vermeiden, daß mit dem von Zeit zu Zeit einzutragenden Karbid immer wieder Luft ein-

geführt wird. Im anderen Falle, d. h. wenn man den Apparat mit Karbid beschickt, zuerst eine Atmosphäre von Acetylen herstellt und Wasser nach Bedarf zutropfen läßt, steigt die Temperatur auf eine ganz bedenkliche Höhe.

Dadurch werden zugleich alle Beimengungen zersetzt, so daß die Menge der Nebenprodukte im entwickelten Gase größer wird als sonst. Apparate, wie sie für Schwefelwasserstoffentwicklung und für Kohlensäure dienen, sind demnach von vornherein ausgeschlossen.

Deshalb verfährt man gewöhnlich nach der erstbezeichneten Methode, läßt Karbid in Wasser fallen und hält die Temperatur niedrig, wie folgt.

In dem Gasentwickler befindet sich ein Rost, auf welchem das zerkleinerte Calciumkarbid durch ein mit Absperrung versehenes Rohr aufgebracht wird. Dieses Rohr hat eine Ableitung bis über das Dach, damit kein Acetylen in den Arbeitsraum gelangen kann, wenn die Absperrung nicht völlig genügen sollte.

In dem Gasentwickler kommt das Karbid mit Wasser zusammen, und zwar wird nur so viel Wasser in dem Apparate angesammelt, wie zur Zersetzung und Kühlung nötig ist, obwohl beständiger Zufluß stattfindet.

Die Regelung geschieht in der Weise, daß in gewisser Höhe über dem Rost ein Überlaufrohr angebracht ist, durch welches während des Betriebes immer etwas Wasser abläuft.

In der Figur 183 sind das Überlaufrohr, das mit Absperrung versehene Rohr, der Rost und der Sammelraum für das Acetylen zu erkennen [1]).

Aus dem Entwickler tritt das Gas in einen Kühler, in einen Wäscher und in einen mit Sägespänen oder Kieselgur beschickten »Reiniger«, welcher die oben angeführten Oxydationsmittel enthält. Erst dann tritt es in den Gasmesser und Gasbehälter (Glocke).

Für kleinere Versuche kann man — mit der nötigen Vorsicht — einfachere Apparate benutzen; z. B. ein zylindrisches Gefäß mit Wasser, in welches man passend hergerichtete Büchsen einsetzt. In die Büchsen kommt Karbid, natürlich nicht ganz ohne Luft.

Deutlich bemerkt man den Geruch nach Phosphorverbindungen, wenn das entwickelte Gas ohne besondere Reinigung in den Gasbehälter übertritt.

Unter allen Umständen braucht man besondere Brenner, um das Acetylen richtig zur Wirkung zu bringen.

---

[1]) Für nähere Angaben vgl. J. H. Vogel: Acetylen (Leipzig 1911) 93.

Man läßt immer mehrere Öffnungen gegeneinander münden, so daß sich durch Zusammenströmen eine flache Flamme bildet, welche der Luft bedeutenden Zutritt gestattet. Trotzdem macht sich das Rußen der Flamme zuweilen nach längerer Brenndauer bemerklich, bei Specksteinbrennern wenig. Im übrigen hat man ein sehr helles, schönes Licht. Außerdem liegen große Vorzüge darin, daß das

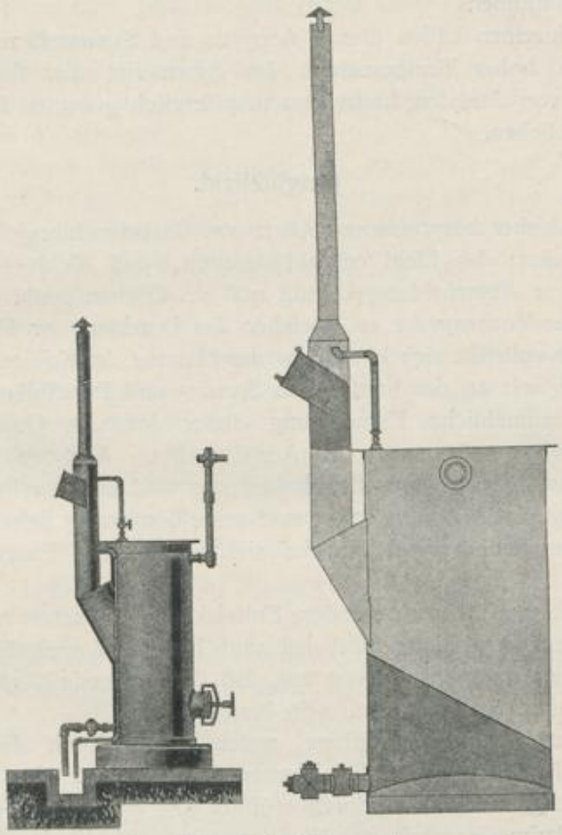


Fig. 183. Acetylenapparat.

Kaliber der Leitungsröhren sehr unbedeutend wird im Vergleich mit den für Steinkohlengas gebrauchten, daß man die nötigen Apparate in kleinem Raume unterbringen kann und das Gas ohne Schaden stark verdichtet werden kann.

Auch ist die Bedienung der Lampen einfach, so daß in gewisser Beziehung diese Beleuchtung vortrefflich ist. Mit dem einfachsten Apparat erzielt man ein den meisten Anforderungen genügendes Licht.

Die mit der Benutzung verbundenen Gefahren werden viel geringer, wenn man Acetylen mit anderen Gasen mischt. Deshalb ist hauptsächlich für Eisenbahnwagen ein Gemisch von 3 Volumen »Fettgas« mit 1 Volumen Acetylen in Benutzung.

Es gibt aber auch kleine Städte, welche mit Acetylen allein beleuchten, und diese brauchen natürlich Rohrnetze von erstaunlich geringem Kaliber.

In einzelnen Fällen dienen Acetylen und Sauerstoff zur Erzielung besonders hoher Temperaturen. Im ganzen ist aber doch die Benutzung von Acetylen hinter den ursprünglich gehegten Erwartungen zurückgeblieben.

Gasglühlicht.

Alle bisher besprochenen Arten von Gasbeleuchtung haben etwas Gemeinsames: das Licht entsteht dadurch, daß Kohlenstoff in der Flamme zur Ausscheidung kommt und ins Glühen gerät.

Dieser Vorgang ist es, welcher das Leuchten der Flammen bedingt. Er vollzieht sich ebenso in der Flamme der Kohlenwasserstoffe aus Erdöl, wie an der brennenden Stearin- und Paraffinkerze.

Die allmähliche Entwicklung dieser Art von Gasbeleuchtung führt gewissermaßen auf das Acetylen hin. Acetylen spielt eine wesentliche Rolle in dem Steinkohlengase und in dem Fettgase; die Darstellung des Acetylens selbst und seine Benutzung liefert daher die günstigsten Bedingungen, welche sich aus diesem Zusammenhange ergeben.

Daneben gibt es eine andere Entwicklung, die schon zu allgemein anerkanntem Ergebnis geführt hat und bedeutend weiterführen kann. Diese Entwicklung geht davon aus, daß der glühende Körper, welcher leuchtet, nicht Kohlenstoff zu sein braucht.

Es entsteht also die Frage, welche Stoffe durch allgemein benutzbare Flammen so erhitzt werden können, daß eine genügende Lichtwirkung entsteht. Dadurch eröffnet sich ein weites Feld.

Die Aufmerksamkeit ist dabei zunächst auf die in der Flamme erzielte Temperatur zu richten; denn es ergibt sich gleich, daß die Temperatur von Flammen, in welchen Kohlenstoff zur Ausscheidung kommt, nicht genügt, um andere Stoffe so zu erhitzen, daß sie leuchten. Auch stört die Kohlenstoffausscheidung jede andere Lichtwirkung.

Nun hat R. W. Bunsen schon in der Mitte des 19. Jahrhunderts ein einfaches Verfahren angegeben, die Temperatur der Gasflamme zu erhöhen, indem er das Gas vor dem Brennen mit Luft vermischte und das Erglühen von Kohlenstoff vermeidend, alles zugleich verbrannte,

so daß die in diesem Zusammenhange höchstmögliche Temperatur erreicht wurde.

Der Bunsenbrenner war also die Vorbedingung für die Einführung einer Beleuchtung mit Steinkohlengas, bei welcher nicht Kohlenstoff leuchtet, sondern etwas anderes.

Allerdings ist die Temperatur des Bunsenbrenners noch eine verhältnismäßig geringe. Deshalb gibt es nur wenige Stoffe, welche dabei genügend leuchten.

Dies führt auf das Glühlicht, welches Auer von Welsbach 1886 erfunden hat, auf die Benutzung gewöhnlichen Steinkohlengases und seltener Metalloxyde.

Die seltenen Metalloxyde sind die von Thor und Cer; beide müssen in einem gewissen Verhältnis vorhanden sein, um die höchste Wirkung hervorzurufen, während die anderen etwa benutzten Erden unwesentlich sind. Thor und Cer werden jetzt aus dem in Carolina und Brasilien gefundenen Monazit als Nitrate hergestellt.

Der Monazit, wesentlich Phosphate der seltenen Erden enthaltend, mit 3—5 % Thorerde, wird zunächst durch Schwefelsäure aufgeschlossen. Darin tritt die allgemeine Zerlegung der Phosphate hervor. Dann reinigt bzw. trennt man mit Hilfe der Oxalate und stellt die einzelnen Nitrate daraus her.

Die Entwicklung dieser Industrie spiegelt sich in der Veränderung der Preise der Erzeugnisse. Insbesondere ist das Thornitrat ganz zugänglich geworden durch das Sinken des Preises. Noch im Jahre

1894 kostete 1 kg Thornitrat 1900—2000 Mk.
1904 „ 1 „ „ 45—53 „ [1])

Das Thornitrat wird mit Cernitrat in dem Verhältnis gemischt, daß beim Zersetzen der Nitrate durch Glühen zurückbleibt:

98—99 % Thoriumoxyd (ThO_2),
2— 1 % Ceroxyd (CeO_2).

Dieses Gemenge erhält man in der Form des als Glühkörper zu benutzenden sogenannten Strumpfes durch folgendes Verfahren.

Ein feines, sorgfältig gereinigtes Tüllgewebe wird mit einer Lösung der Nitrate von Thor und Cer getränkt. Der auf Glasgestellen getrocknete Strumpf erhält eine regelmäßige, zylindrische Form, wenn man ihn über ein zylindrisches Holz zieht, ausreckt und nachher trocknet, indem man ihn an einem eisernen Draht aufhängt. Erhitzt man dann mit einer gewöhnlichen Flamme den oberen Teil, so verbrennt das

[1]) Vgl. Chemische Industrie 1906, Nr. 1, S. 6.

Tüllgewebe auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure, indem ein seiner Form entsprechendes Aschenskelett von Thoroxyd und Ceroxyd zurückbleibt. Dieses ist aber für den Gebrauch viel zu zerbrechlich.

Man macht es fester durch Erhitzen auf höhere Temperatur, die durch Preßgas, d. h. durch Leuchtgas, dem viel Luft zugepreßt wird, also durch eine Lötrohrwirkung hervorgerufen wird.

Wenn es besonders darauf ankommt, die Glühstrümpfe gleichmäßig in der Form zu machen, so zieht man sie beim Abbrennen auf Drahtnetze, welche genau die Form der Glühkörper und einen unbedeutend geringeren Durchmesser haben, leitet erst Gas in diese aus Drahtnetz hergestellten Formen, nachdem man die zu härtenden Glühkörper aufgesetzt hat, dann gepreßte Luft und zündet an.

Auch die Schwierigkeit der Versendung fertiger Glühkörper ist dadurch beseitigt, daß man sie für den Transport mit Kollodium überzieht, welches beim Gebrauche wieder abbrennt.

So erhält man zunächst die allgemein gebräuchlichen Glühkörper, die ein Licht von 70—80 Hefnerkerzen ausstrahlen, also die mehrfache Helligkeit eines Schnittbrenners mit Kohlenstoffausscheidung bei gleichem Gasverbrauch haben. Durchschnittlich wird mit der gleichen Menge Steinkohlengas unter Anwendung von Bunsenbrenner und Glühstrumpf die fünffache Helligkeit erzeugt wie mit gewöhnlichen Gasbrennern.

Wenn man sich also mit der Helligkeit begnügen wollte, die man früher hatte, so brauchte man nur ein Fünftel des Gases. Gewöhnlich wird jetzt die doppelte Helligkeit hergestellt und dadurch gegen früher die Hälfte des Gases erspart, wenn man die Kosten der Strümpfe mit einrechnet.

Gewöhnliche Glühkörper dieser Art sind in gleicher Weise für Spiritusbrenner zu verwenden, und zwar hat der zu benutzende Spiritus meistens 90 %, zuweilen sogar nur einen Alkoholgehalt von 85—90 %.

Große Anstrengungen werden gemacht, sie für Petroleumglühlicht benutzbar zu machen. Doch bedarf es dazu besonderer Vorrichtungen, namentlich gepreßter Luft, welche die Petroleumdämpfe mitführt.

Obwohl dies für Petroleum noch fraglich ist, gewinnt die Preßluft in dem ganzen Zusammenhange Bedeutung. Sie tritt dem eben schon erwähnten Preßgase zur Seite. Wenn man die Luft oder das Gas oder beide unter höherem Druck zuführt, so steigert man die Wirkung, weil in der Zeiteinheit eine größere Menge von Gas verbrannt wird.

Dies ergibt eine bedeutende Steigerung der Helligkeit. Es hat

unter Benutzung von Leuchtgas dazu geführt, daß man durch Gasglühlicht die Helligkeit des elektrischen Bogenlichtes hervorbringt.

Es geschieht im wesentlichen mit Preßgas dadurch, daß man das Gas unter Druck zuführt und in der Zeiteinheit größere Mengen zur Verbrennung bringt. So ist die taghelle Beleuchtung großer Plätze, z. B. des Alexanderplatzes in Berlin ermöglicht worden; es besteht kein Hindernis, Lichtstärken von 4000 Hefnerkerzen, überhaupt beliebige, mit Hilfe von Gas zu erzielen.

Natürlich sind dafür besondere Stationen, die das Gas unter gewöhnlichem Druck entnehmen und als Preßgas wieder abliefern, erforderlich. Die Fortschritte bestehen aber nicht allein in der Verstärkung des Lichtes, sondern auch in Verbesserungen der Glühkörper und Ersparnis im Gasverbrauch bei gleicher Lichtstärke.

Die anfangs aus Baumwolle hergestellten Glühkörper macht man jetzt aus Ramiefaser oder aus Viskose, so daß sie widerstandsfähiger werden. Den Gasverbrauch mindert man dadurch, daß die Glühkörper nach unten hängend angebracht werden.

Zur Erklärung des im ganzen sehr auffallenden Erfolges mit Glühkörpern sind wohl Kontaktwirkungen heranzuziehen. Es hat sich gezeigt, daß Ceroxyd die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff bei 350° bewirkt, während sie sonst erst bei 650° erfolgt. Es bewirkt also auch eine rasche und intensive Verbrennung der Flammengase, so daß ungewöhnlich hohe Temperaturen in der Bunsenflamme und damit unerwartete Glühwirkungen eintreten.

Dazu kommt die Eigentümlichkeit, welche Thoriumnitrat beim Veraschen zeigt; es bläht sich dabei auf, ähnlich dem Rhodanquecksilber, so daß eine große feinfaserige, schaumige Masse entsteht. Auf dieser Masse verteilt sich nun die geringe Menge des Ceroxyds — entsprechend der ebenfalls sehr geringen Menge des Kohlenstoffs, der in der gewöhnlichen Leuchtflamme zum Glühen kommt. Die katalytische Wirkung des feinverteilten Ceroxyds bringt dann die Lichtwirkung hervor. Diese Erklärung muß vorläufig genügen, bis man eine bessere findet.

Die Gruppe der seltenen Erden ist in Anbetracht dieses Verhaltens der Gegenstand vieler Versuche geworden. Ein schöner Erfolg ist auf dem Gebiete der elektrischen Beleuchtung erzielt worden: die Nernst-Lampe hat einen Glühkörper aus 85% Zirkonerde und 15% Yttererde, welche durch etwas Scandium zu schnellerem Erglühen gebracht werden. Die Gasbeleuchtung scheint aber durch Erhöhung der Flammentemperatur noch weiter fortschreiten zu können.

Ein weites Feld eröffnet sich dadurch für die erfinderische Tätigkeit. Denn wie die seltenen Erden in der Bunsenflamme, leuchten

Kalk und Magnesia in der Knallgasflamme. Es handelt sich also um die Herstellung höherer Flammentemperaturen, damit man allgemein zugängliche Stoffe an Stelle der seltenen verwenden kann.

In der Knallgasflamme, d. h. durch Verbrennung von Wasserstoff in Sauerstoff, kann man bekanntlich starke Zylinder von Kalk oder Magnesia zur Weißglut bringen und ein Licht hervorbringen, welches dem elektrischen Bogenlicht gleichkommt. Dieser Vorgang der Beleuchtung ist zugleich insofern ideal, als das einzige Produkt der Verbrennung Wasser ist.

Die Temperatur, die durch Verbrennung von Acetylen in Sauerstoff zu erzielen ist, übertrifft noch diejenige der Knallgasflamme. Sie wird bereits für einige Zwecke — nämlich zum Schweißen von Eisen — (autogenes Schweißen) angewendet. Für Lichtwirkung kann man von Wasserstoff und Acetylen absehen. Schon mit Hilfe von Sauerstoff wird bei Verbrennung von gewöhnlichem Leuchtgas eine so hohe Temperatur erzielt, daß kleine Kalkzylinder in Weißglut versetzt werden und ein helles Licht ausstrahlen (Drägerlicht). Für einzelne Zwecke, wenn es auf die Kosten des Sauerstoffes nicht ankommt, oder wenn elektrisches Bogenlicht nicht anwendbar ist, findet dies schon Anwendung, z. B. bei der Kinematographie.

Die Fortschritte auf dem Gebiete der Beleuchtung mit Hilfe der dazu geeigneten Gase sind also nicht weniger bemerkenswert, als die bei elektrischer Beleuchtung gemachten. Besonders aber sieht man, daß durch alle neueren Beleuchtungsarten das Alte nicht überflüssig geworden ist. Trotz aller Verbesserungen des Gasglühlichtes braucht man immer noch Gaslampen, die ohne Glühkörper sofort leuchten.

So ist es auf dem ganzen Gebiete der Beleuchtung. Durch das elektrische Licht ist die Stearinkerze nicht überflüssig geworden und die Petroleumlampe erst recht nicht. Das Neue wird von der Praxis willig aufgenommen, aber das Alte behält für viele Zwecke sein Recht.

---

5. III. 1914

Wie zu Anfang gesagt, dienen brennbare Gase nicht nur für Beleuchtung, sondern auch zur Erzeugung von Kraft und Wärme. Wir gehen also von den für Leuchtzwecke hergestellten Gasen auf eine andere Gruppe von Gasen über, welche im wesentlichen die Quellen von Kraft und Wärme sind, also Gase für Motoren und Heizgase.

Die Benutzung brennbarer Gase für diese Zwecke ist viel jünger als diejenige für Beleuchtung. Früher heizte man alle Maschinen und alle Apparate mit Hilfe fester Brennstoffe.

Die Schüler J. Liebigs hatten kein Gas zur Verfügung, wenn sie eine Verbrennungsanalyse ausführten. Sie benutzten Holzkohlen, um den Ofen zu heizen, und alle Welt dachte damals nur an Kohlen, wenn man irgend etwas erhitzen, oder irgend eine Kraftwirkung hervorbringen wollte. Inzwischen haben sowohl flüssige, wie gasförmige Brennstoffe Aufnahme gefunden. Seitdem die Gase auf beiden Gebieten in Wettbewerb getreten sind, hat man verglichen und gefunden, daß die Gase Vorzüge haben, und zwar folgende.

Erstens hat bei gleicher Heizkraft des verbrauchten Brennmaterials der Gasmotor eine größere Kraftleistung als die Dampfmaschine, weil bei der letzteren der Dampfkessel mit allen erforderlichen Sicherheitsmaßregeln einzuschalten ist und dadurch Kraft verloren geht.

Verloren gehen auch, wenn man die Steinkohle benutzt, um Dampfkessel zu heizen, alle Stickstoffverbindungen. Diese haben aber, wie gezeigt, ihre selbstständige Verwendung, wenn man Gas aus der Steinkohle macht und dieses benutzt.

Ferner haben bei der Heizung von Apparaten, Öfen usw. im technischen Betriebe gasförmige Brennstoffe vor den festen Vorzüge, weil sie mit kleinerem Luftüberschuß verbrannt werden können, und weil man sie zur Erzielung höherer Verbrennungstemperaturen vorwärmen kann.

Dazu kommt, daß man die Flamme der Gase besser regulieren und ohne erheblichen Rauch benutzen kann.

Nachdem diese Grundsätze festgestellt waren, gewann die Benutzung von Kraft- und Heizgasen solchen Umfang, daß das Leuchtgas, mit dem bei Motoren und Heizungen angefangen wurde, nicht mehr ausreichte. Jetzt also werden für diese Zwecke andere Gase hergestellt, in denen entweder Wasserstoff und Kohlenoxyd oder Kohlenoxyd allein maßgebend sind.

Um den Weg zu finden, wie man Wasserstoff und Kohlenoxyd herstellt, muß man sich erinnern, wie der Wasserstoff in das Steinkohlengas hineinkommt. Dies geschieht schon dadurch, daß die Feuchtigkeit, also Wasserdampf, durch die glühenden Kohlen in den Retorten zersetzt wird:

$$\underset{\text{Kohlenstoff}}{C} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{H_2}$$

Es schließt sich daran, wenn die Temperatur hoch genug ist, ein zweiter Vorgang, der nochmals Wasserstoff entstehen läßt:

$$\underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{H_2}$$

Beides spielt bei der Steinkohlengasbereitung eine gewisse Rolle und kann zum Hauptprozesse gemacht werden, wenn man an Stelle

der Steinkohle noch kohlenstoffreichere Verbindungen, d. h. Anthrazit oder die wesentlich aus Kohlenstoff bestehenden Koks verwendet, indem man zugleich Wasser zuführt. Der zweite Vorgang kann, wie man sieht, zu Wasserstoff allein führen; denn er liefert ein Gemenge, aus welchem der andere Bestandteil, die Kohlensäure, leicht durch Absorption zu entfernen ist.

Das Ganze bekommt dadurch eine sehr große Bedeutung, daß keine neuen Mengen von Steinkohle zur Erzeugung von Gas in Gebrauch kommen, sondern das bei der erwähnten Spaltung von Steinkohle über zwei Drittel der Produkte ausmachende, feste Produkt, nämlich die Koks, nun selbst zur Gasbereitung verwendet werden. Vorläufig ist die Sache so ausgearbeitet, daß der erste Vorgang stattfindet.

Man kann dazu Retorten benutzen, in welchen Koks geglüht werden und Wasser zugeführt wird. In der Regel hat man die Koks in schachtförmigen Öfen und führt abwechselnd Luft ein, um die Koks in Glut zu halten, abwechselnd Wasserdampf.

Während der letztere zutritt, sammelt man das Gas in Gasbehältern und kommt zu einem Gemisch, das viel Wasserstoff enthält. Wenn die Luft tunlichst ausgeschlossen wird, erhält man ein Gemenge von:

Wasserstoff	—	48 %,
Kohlenoxyd	—	46 %,
Methan	—	5 %,
Stickstoff	—	1 %.

Vergleicht man solches Gas mit dem Steinkohlengase, so ergibt sich Folgendes.

Es hat keine Leuchtkraft; auch bleibt es hinsichtlich seiner Verbrennungstemperatur hinter dem Steinkohlengase zurück. Denn bei ungefähr gleichem Gehalt an Wasserstoff hat es als zweiten brennbaren Bestandteil Kohlenoxyd an Stelle des Methans, und dessen Verbrennungswärme ist geringer als die des Kohlenwasserstoffes. Dafür ist aber die Art der Gewinnung bedeutend einfacher. Man braucht keine Reinigung, und die Entwicklungsapparate sind, wie gleich noch an einem Beispiele zu erörtern ist, leicht herzurichten und zu bedienen.

Das Wassergas ist daher für manche Zwecke im Gebrauch.

Natürlich entsteht Gas der angegebenen Zusammensetzung nur, solange Wasserdampf zuströmt. Man würde aber die glühenden Koks auslöschen, wenn man fortwährend Wasserdampf zuleitete. Also ist der Betrieb ein periodischer. Man leitet abwechselnd Wasserdampf und Luft zu. In der ersten Periode entsteht Wassergas, in der anderen Periode, d. h. wenn die Koks durch die Luft angefacht werden, da-

mit sie weiter brennen, entsteht ein Gas, welches viel mehr Bestandteile der Luft enthält.

Es hat im wesentlichen die Zusammensetzung des gleich näher zu besprechenden Generatorgases und wird zweckmäßig wie dieses benutzt.

Wassergas.

Über das sogenannte Wassergas, das in der Periode des »Gasens«, bei dem Zuströmen von Wasserdampf, entsteht, ist folgendes zu bemerken:

Gase dieser Art können wegen des hohen Gehalts an Kohlenoxyd nicht der allgemeinen Benutzung übergeben werden, wie das Leuchtgas aus Steinkohlen, weil sie zu giftig sind. Allerdings enthält das gewöhnliche Leuchtgas auch Kohlenoxyd und kann deshalb auch giftig wirken. Aber erstens ist der Gehalt an Kohlenoxyd ein verhältnismäßig geringer, und zweitens verrät sich das Leuchtgas überall, wo es austritt, durch den Geruch. Es bedarf somit nur der nötigen Vorsicht, um der Gefahr zu begegnen.

Das Wassergas enthält nach der angegebenen Zusammensetzung keine riechenden Bestandteile. Man hat wohl versucht, ihm absichtlich etwas Merkaptan oder andere riechende Stoffe beizumischen, um die Warnung, an die man nun einmal gewöhnt ist, herbeizuführen. Doch hat dies bisher keine allgemeine Anwendung gefunden.

Dagegen hat es sich als praktisch erwiesen, Wassergas in gewisser Menge dem Steinkohlengase zuzumischen und in diesem Zusammenhange für Leuchtzwecke zu verwenden. Dabei wird das Wassergas gewöhnlich karburiert, sowie schon früher angegeben, nämlich dadurch, daß man kohlenstoffreichere Verbindungen aus den mittleren Destillaten des Erdöls — den zwischen Leuchtöl und Schmieröl liegenden — von dem Gasstrom aufnehmen läßt.

Vor allem aber ist der Brennwert des Wassergases, d. h. eines an Wasserstoff und Kohlenoxyd reichen Gemenges ein so hoher, daß es sich für industrielle Betriebe, bei denen die Giftigkeit nicht so in Betracht kommt, weil die Gase nur bestimmte Leitungen durchstreichen und das Ganze unter Aufsicht steht, schon lange eingebürgert hat.

Zuerst ist dies in der Metallindustrie, wo zum Schweißen von Blechen und für derartige Arbeiten hohe Temperaturen andauernd erfordert werden, der Fall gewesen. Jetzt aber werden diese Betriebe allgemeiner für Krafterzeugung hergerichtet, also für Motoren, die für mechanische Arbeiten oder auch zur Erzeugung von Elektrizität dienen, so daß z. B. die Firma Rudolph Hertzog in Berlin eine große Anlage dieser Art herrichten ließ, um Gasmotoren zu treiben, welche zur Herstellung elektrischen Lichts dienen; alles dies für ihren eigenen Bedarf.

Die Form dieser Anlagen ist ebenso verschieden, wie die Bezeichnung. Man spricht nicht nur von Wassergas, sondern von Halbwassergas, d. i. einem Gemenge der in den beiden bezeichneten Perioden entstehenden Gase, auch von Sauggas, d. h. von Einrichtungen, bei welchen die Gase durch saugende Pumpen aufgenommen werden usw.

Das Ganze hat in der Praxis eine so mannigfaltige Form angenommen, daß genaueres Studium dazu gehört, um für den einzelnen Fall das Richtige auszuwählen. Ich verweise daher auf das erschöpfende Werk von Ferd. Fischer: »Kraftgas, seine Herstellung und Beurteilung« und auf die Schrift von C. Gräbe: »Über die Darstellung von Ballongas« [1]).

Das Wesen der Sache beruht immer in folgenden Einrichtungen:

1. hat man schachtförmige Öfen, in welchen Koks zum Glühen gebracht werden. Man benutzt also das große Produkt aus Steinkohlen, welches etwa 70 % von sämtlichen Produkten ausmacht, und erzeugt daraus ein brennbares Gas. Man verwendet das Gas zur Erzeugung von Kraft in sehr einfacher Weise und ohne besondere Reinigung durch Anwendung von Explosionsmotoren.

2. Für den Betrieb braucht man außer des Koks nur Wasser und Luft, also lauter leicht zu beschaffende Stoffe und keine Reinigung. Demgemäß hat man eine Dampfleitung für den Wasserdampf und eine Windleitung für die Luft. Da beide Arten von Zuleitung regelmäßig abwechseln müssen, damit die Koks im Glühen bleiben, so erhält man

3. zwei verschiedene Gase, die man vereinigen, aber auch getrennt auffangen bzw. benutzen kann. Das letztere ist das Bessere, und das Ganze ist aus Figur 184 klar.

Man leitet Dampf von oben, Luft von unten zu, das Wassergas durch das liegende Rohr (unten rechts) und das Generatorgas durch das stehende Rohr (in der Mitte zwischen den beiden schachtförmigen Öfen und rechts von dem einzelnen Ofen) ab.

Die besten Apparate dieser Art liefern Wassergas mit etwas über 50 % Wasserstoff für Motoren und das nun näher zu besprechende

Generatorgas.

Generatorgas ist das für Heizung von Schmelzöfen und anderen Apparaten in großem Umfange benutzte Gas, dessen Wert nur von dem Gehalt an Kohlenoxyd abhängt, sodaß andere brennbare Bestandteile nicht in Betracht kommen.

---

[1]) Denkschrift der ersten internationalen Luftschifffahrts-Ausstellung in Frankfurt a. M. 1909.

Es wird durch unvollständige Verbrennung in sogenannten Generatoren erhalten, und zwar kann man in diesen Apparaten jede Art von Brennstoff — also Holz, Torf, Kohlen usw. — benutzen; namentlich aber dient wieder das große, aus der Verarbeitung der Steinkohle in Masse hervorgehende Produkt — die Koks.

Aus Koks läßt sich durch unvollständige Verbrennung ein Gas erhalten, welches etwa, wie folgt, zusammengesetzt ist:

Kohlenoxyd, CO	—	33,5 %,
Stickstoff, N_2	—	64,2 %,
Wasserstoff, H_2	—	1,5 %,
Kohlensäure, CO_2	—	0,8 %.

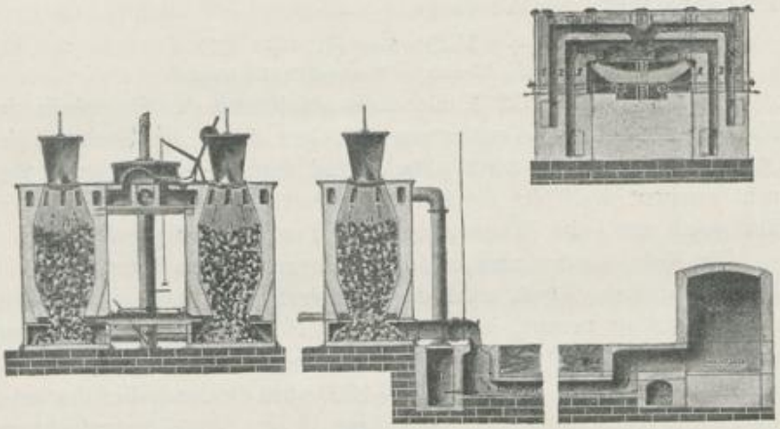


Fig. 184. Apparat für Wassergas.

Obwohl ein Kilogramm solchen Gases bei gewöhnlicher Verbrennung nur etwa 760 Kalorien entwickelt, während die gleiche Menge Steinkohlengas etwa 12500 Kalorien liefert, genügen die mit Generatorgas und mit Vorwärmung erzielten Temperaturen allen Anforderungen der Metallindustrie, der Glashütten usw. Es ist also der Erfolg noch etwas näher zu erklären.

Die Darstellung solcher Gase findet statt, indem man Koks in schachtförmigen Öfen zum Glühen bringt und fortwährend durch mäßigen Luftzutritt im Glühen erhält — also kontinuierlich.

Dabei könnte nun die Verbrennung über Kohlenoxyd hinweggehen und bis zu Kohlensäure in erheblichem Maße führen. Es ist daher wesentlich, daß die Kohlensäure immer wieder reduziert wird, wenn sie mit glühendem Kohlenstoff zusammenkommt:

$$\underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{C} = \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{2\,CO}$$

Die für diesen Vorgang erforderliche Temperatur ist nicht schwer zu erreichen. Er fängt schon bei 600° an. Bei 950° beträgt die Menge des umgesetzten Gases schon 94 % und bei 1000° verläuft der Vorgang vollständig. Man leitet also nur so viel Luft zu, als zur Unterhaltung des Glühens der Koks erforderlich ist und sorgt durch die Lagerung der letzteren dafür, daß die Gase immer noch mit glühendem Kohlenstoff in Berührung kommen.

Die Wirkung von Wasserdampf auf den glühenden Kohlenstoff ist in diesem Zusammenhange eine Nebensache. Der Wasserstoff spielt als Bestandteil des Generatorgases keine wesentliche Rolle (vgl. die Zahlen). Bei dem Vorgange,

$$\underset{\text{Kohlenstoff}}{C} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2} + \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{CO}$$

oxydiert sich ein Teil des Kohlenstoffs auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers, so daß die Verdünnung der Gase durch den Stickstoff der Luft nicht übermäßig wird. Stark kann man diesen Vorgang aber nicht machen, weil hier die Luft nicht durch eine Windleitung zugeführt wird, wie beim Wassergasbetriebe, sondern mäßig zutritt.

Die Koks würden also bald aufhören zu glühen, wenn man viel Wasser zuführte. Doch wird dies immer benutzt, weil Kohlenoxyd nur regelmäßig brennt, wenn es feucht ist. Auch diese Umsetzung erfolgt schon bei 500°, jedoch so, daß neben Wasserstoff hauptsächlich Kohlensäure entsteht. Erst bei 1000—1200° tritt die durch die Gleichung angegebene Umsetzung ein, und diese ist in dem Zusammenhange die einzig brauchbare, sodaß Temperaturen von 1000—1200° überhaupt die richtigen sind.

Was die Apparate betrifft, so sind die Generatoren sehr einfach herzurichten und zu betreiben.

Die Zuführung des Koks geschieht in der einfachsten Weise durch Schütten oder durch Schnecken und ähnliche Vorrichtungen, die des Wassers von unten.

Das Generatorgas ist demgemäß ein Gas von geringem Brennwert, welches zunächst nur den Vorzug hat, in sehr einfacher Weise zu entstehen. Dabei erscheint der Betrieb ein verschwenderischer, weil man die strahlende Wärme des in den Generatoren glühenden Kohlenstoffes, die in jeder gewöhnlichen Feuerung eine große Rolle zu spielen scheint, gar nicht zur Heizung benutzt.

Ein zweiter — der Hauptvorzug dieser Feuerung — beruht aber darin, daß man eine sehr große Menge von Wärme, welche

bei gewöhnlichen Feuerungen verloren geht, zur Vorwärmung von Gas und von Luft benutzt.

Wenn das Gas in irgend einer Weise benutzt wird, also z. B. in einem Schweißofen brennt, zieht von da ein Strom, der im wesentlichen aus Kohlensäure und Stickstoff besteht, mit hoher Temperatur — z. B. mit 1000° — ab. Diese Wärme geht gewöhnlich durch den Schornstein in die Luft, hier aber in die »Regeneratoren« oder Wärmespeicher.

Darunter versteht man große, zum Teil mit Backsteinen ausgesetzte Kammern, welche durch die Hitze der Verbrennungsprodukte auf hohe Temperaturen gebracht werden. Durch diese läßt man Generatorgas und Luft ziehen, bevor sie zusammentreten. Es tritt dann sofort Entzündung und hohe Temperatur ein. Natürlich werden die Wärmespeicher dadurch abgekühlt. Man muß also wieder die heißen Verbrennungsprodukte, die genügend für diesen Zweck entstehen, zutreten lassen und immer von Zeit zu Zeit wechseln.

Deshalb hat man zwei Systeme von Wärmespeichern nebeneinander und Wechselklappen, durch welche sowohl dem Gase als der Luft die Wege angewiesen werden.

Nach der Art des Betriebes der Generatoren kann die Zusammensetzung des Gases leicht wechseln. Es können Bestandteile der Luft und namentlich Kohlensäure das Gas minderwertig machen, da keine Reinigung stattfindet.

Deshalb hat die Gasanalyse auch in diesem Falle ihre Bedeutung. Dazu dient der Orsat'sche Apparat.[1])

Bei der Analyse von Generatorgas verläuft die Sache wie folgt. Zuerst absorbiert man Kohlenoxyd, dann Kohlensäure. Nachdem diese beiden, die wesentlichen Bestandteile, absorbiert sind, auch etwa vorhandener Sauerstoff entfernt ist, bleibt hauptsächlich Stickstoff. Dieser kann nun weiter auf Wasserstoff und Kohlenwasserstoff untersucht werden. Doch ist das meistens nicht erforderlich.

Rückblickend sehen wir, daß neben dem Steinkohlenleuchtgase auch das feste Produkt aus Steinkohlen noch vieler Benutzung fähig ist und tatsächlich Gase für Krafterzeugung und für Heizzwecke liefert.

Das ist wesentlich, weil von der Benutzung der Koks der ganze Betrieb der trockenen Destillation der Steinkohle abhängt. Wären die Koks, die etwa 70 % der Produkte ausmachen, wertlos, so müßte die trockene Destillation der Steinkohlen um so mehr gefährdet erscheinen,

[1]) Die Art der Analyse ist beim Betriebe der Glasschmelzöfen mit Generatorfeuerung angegeben; vgl. Seite 358 u. ff.

als dem Leuchtgase ein starker Konkurrent in der elektrischen Beleuchtung erstanden ist. Je besser die Koks zu verwerten sind, um so sicherer steht für die Zukunft der ganze Betrieb, von dem wir aus gingen.

Bei guter Verwertung der Koks kann man sogar sagen, daß die mit der Leuchtgasdarstellung verbundene trockene Destillation die rationellste Benutzung der Steinkohle ist; denn in diesem Falle werden alle vier daraus hervorgehenden Produkte nutzbar, wie bezüglich des Gases, des Ammoniakwassers und der Koks gezeigt wurde und bezüglich des Teers im folgenden zu zeigen ist.

Wenn also die Ansicht geäußert wird, durch das elektrische Licht könnte die Gasbeleuchtung ganz verdrängt werden, so ist darin die Verkennung des großen Zusammenhanges, in welchem das Leuchtgas mit den anderen Produkten der trockenen Destillation der Steinkohle steht, zu erblicken.

Das Wesentliche ist natürlich bei solchen Dingen, die dem allgemeinen Wettbewerb unterliegen, der Vergleich der entstehenden Kosten.

Dieser Vergleich [1]) ergibt, solange es sich um mäßige Beleuchtung handelt, deutlich den Vorzug des Gasglühlichtes. Bis zu mäßiger Stärke des Lichtes ist die Lichteinheit am billigsten herzustellen mit dem Auerschen Gasglühlicht; dann folgt Glühlicht mit Spiritus hergestellt, und es kommt immer noch die gewöhnliche Beleuchtung mit Kohlenwasserstoffen aus Erdöl, also die sogenannte Petroleumlampe, vor dem elektrischen Glühlicht, welches die bekannten Vorzüge besitzt, aber kostspielig ist.

Diese mäßige Beleuchtung bleibt aber zunächst noch die verbreitetste und vorherrschendste der Welt.

Es ist daher kein Wunder, daß in Berlin, wo alle Arten der Beleuchtung nicht nur benutzt werden können, sondern tatsächlich benutzt werden, folgendes Verhältnis in der öffentlichen Benutzung zustande kommt.

Für die Erhellung der Straßen und Plätzte in Berlin dienen 120 Spiritusglühlicht- und Petroleumlaternen, über 1000 elektrische Lampen, aber über 30 000 Gasflammen.

Die Beleuchtung mit Steinkohlengas überwiegt also ganz bedeutend, obwohl man die anderen Arten von Beleuchtung stark mit heranzieht. Unter Gasbeleuchtung ist hier hauptsächlich diejenige mit Auerschem Gasglühlicht zu verstehen. Die anderen Verwendungen brennbarer Gase stehen aber an Bedeutung keineswegs zurück.

---

[1]) Vgl. Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleißes. 1897, S. 339.

Steinkohlenteer.

Wir kommen jetzt zu der Verwertung des Steinkohlenteers.

Der Teer, d. h. die ölige oder dickflüssige schwarze Masse, welche bei der Destillation der Steinkohle entsteht, findet schon als solche Benutzung. Namentlich aber knüpft sich eine umfangreiche Herstellung von Präparaten an diesen Rohstoff.

Der Teer wird als solcher benutzt, weil er eine Menge feinverteilter Kohle suspendiert enthält. Dieser Umstand bedingt z. B. seine Verwendung für die Herstellung von Elektroden, die aus Kohle bestehen.

Auf diese wurde zuerst hingewiesen bei Entstehung von Graphit in den Leuchtgasretorten. Diese spröden Stücke von Graphit, die man zuerst für Kohlenstifte der elektrischen Bogenlampen verwendete, eignen sich aber wenig für die Bearbeitung z. B. für Durchbohrung, so daß also Elektroden, die Röhrenform haben, aus anderem Kohlenmaterial herzustellen sind.

Dazu kommt, daß die Dimensionen der Elektroden, die für Karbide, für Aluminium und für Elektrostahl gefordert werden, weit über die aus Retortengraphit zu schneidenden Stücke hinausgehen. Namentlich für Stahl braucht man Elektroden bis zu Manneshöhe, viereckig und mit einem Querschnitt, wie ein Schachbrett.

Für alle diese Zwecke stellt man zunächst eine plastische Masse, die viel feinverteilten Kohlenstoff enthält, dar und formt diese dann. Solche Masse liefert Teer, wenn man ihn mit der nötigen Menge von Ruß versetzt. Sie wird stark gepreßt und geformt, teils durch geeignete Dorne zu Röhren, teils zu massiven Stiften und Blöcken. Nachher wird unter Luftabschluß geglüht, sodaß alle flüchtigen Bestandteile des Teers entweichen und nur Kohlenstoff zurückbleibt.

Wichtiger sind die destillierbaren Bestandteile des Steinkohlenteers.

Die Zahl der Präparate, welche aus diesem Produkte der trockenen Destillation von Steinkohlen gemacht werden, ist eine so große und die Benutzung dieser Präparate eine so verschiedene, daß man zu ihrer Besprechung einen leitenden Gesichtspunkt wählen und im Auge behalten muß.

Wir wählen daher die Darstellung von Farbstoffen als Hauptgegenstand der Betrachtung und flechten das übrige ein, wie es in den Zusammenhang paßt.

Die Zahl der künstlichen organischen Farbstoffe ist eine außerordentlich große und dabei noch stetig zunehmende. Eine Übersicht dieser Stoffe von Schultz und Julius zählt 681 auf und ist

als kurze Zusammenstellung der Namen mit Formeln, Literatur und Eigenschaften sehr zu empfehlen.

Dazu ist zunächst zu bemerken, daß diese Hunderte von Farbstoffen zwar nicht alle technische Bedeutung behalten haben, aber doch wissenschaftlich zu unterscheiden sind.

Fast alle diese Farbstoffe gehen auf das gleiche Rohmaterial zurück, auf das schwarze, ölige Destillat, welches bei der Zersetzung der Steinkohle in der Glühhitze entsteht, und welches, wie schon die kürzeste Übersicht der Destillationsprodukte der Steinkohle zeigte, in viele Bestandteile zerfällt, auf den Teer. Mit zwei Worten faßt man also den sehr bunt zusammengesetzten Rohstoff und die daraus hergestellten Farbstoffe zusammen, wenn man sagt: Steinkohlenteer und Teerfarbstoffe.

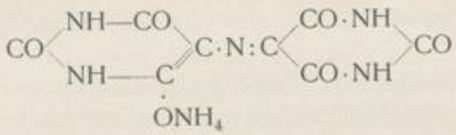
Das sind die Gegenstände, die uns vorliegen. Es sei gleich dazu bemerkt, daß es nicht in der Absicht liegt, alle aus Teer hergestellten Stoffe und sämtliche Farbstoffe zu beschreiben, sondern das für die Farbstoffindustrie Wesentliche hervorzuheben und die technische Seite der Sache zu beleuchten.

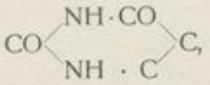
Von diesem Standpunkte aus ist zunächst wesentlich, festzustellen, ob man Farbstoffe dieser Art überhaupt nur aus Steinkohlenteerprodukten herstellen kann, also an diesen Rohstoff gebunden ist, und ferner, welche Umstände, sofern die Benutzung anderer Rohstoffe möglich ist, den erwähnten Zusammenhang zwischen Teer und künstlichen Farbstoffen hergestellt haben und noch erhalten.

Es ergibt sich nun bald, daß man in der Tat nicht in der bezeichneten Weise gebunden ist, daß organische Farbstoffe auch aus anderen Kohlenstoffverbindungen hergestellt werden können.

So z. B. erhielt man schon vor langer Zeit einen schönen roten Farbstoff aus Alloxan und anderen Verbindungen der Harnsäuregruppe. Es ist das Murexid, das Ammonimpurpurat, $C_8H_5N_5O_6 \cdot NH_3 + H_2O$, welches entsteht, wenn Harnsäure mit verdünnter Salpetersäure eingedampft und der Rückstand mit Ammoniak übergossen wird (Murexidreaktion). Besser bildet man den Farbstoff, indem man Alloxantin, $C_8H_4N_4O_7$, mit Ammonacetat und Ammoniak erwärmt. Es kommt also kein Produkt aus Steinkohlenteer dabei zur Verwendung. Auch ist die Konstitution des Murexids eine eigentümliche, von den meisten jetzt gebräuchlichen Farbstoffen abweichende, insofern es sich nicht auf einen aromatischen Kohlenwasserstoff zurückführt.

Es enthält die Reste von zwei substituierten Harnstoffmolekülen, nämlich von Mesoxalylharnstoff, durch den Stickstoff des Ammoniaks gebunden, wahrscheinlich in folgender Weise:



also zweimal den Rest  , und zwar verbunden mit NH_3 in dem gewöhnlich benutzten Ammoniaksalz.

Dies ist nicht das einzige Beispiel. Ihrem Ursprunge nach verschieden von den jetzt gebräuchlichen sind die ersten Chinolinfarbstoffe, und zwar wurden sie zuerst aus den Nebenprodukten, welche bei der Gewinnung der Alkaloide aus den Rinden der Chinchonaarten erhalten werden, hergestellt. Denn Chinolin entsteht bei Destillation von Chinin, Cinchonin und Strychnin mit Kali.

Auch die Pikrinsäure, der wohlbekannte gelbe Farbstoff, wurde zuerst aus Harzarten, die keine Beziehung zu dem Steinkohlenteer haben, dargestellt.

Aber alles dies ist vorbei. Auf die Dauer hat das Murexid keine Bedeutung behalten, weil man rote Teerfarbstoffe gefunden hat, welche besser färben. Chinolin ist aus Stoffen des Teers hergestellt worden und Pikrinsäure aus dem in dem Teer enthaltenen Phenol; diese Methoden haben sich als so brauchbar erwiesen, daß die zuerst erwähnten Rohstoffe keine Benutzung mehr für die Herstellung von Farbstoffen behielten.

Jetzt wiederum sind es einzelne Glieder der Gruppe der Oxyketonfarbstoffe, von denen man sagen kann, daß sie nicht von Steinkohlenteerprodukten abstammen. Als Beispiel diene das »Gallacetophenon«, $CH_3—CO-C_6H_2(OH)_3$, ein aus Pyrogallol durch Kondensation mit Eisessig hergestellter Farbstoff.

Pyrogallol stammt von Gallussäure, welche nichts mit Teer zu tun hat, ab. Dazu kommt das Kanarin, ein gelber Farbstoff, der durch Oxydation von Rhodankalium entsteht. Es ist Persulfocyan, $C_6H_4N_4O_2S_5$.

Man kann also allgemein sagen:

Der Zusammenhang zwischen Steinkohlenteer und künstlichen Farbstoffen war a priori nicht vorhanden; er ist auch heute nicht als ein notwendiger aus irgendeiner Theorie abzuleiten. Aber er ist tatsächlich da; denn mit sehr wenigen Ausnahmen werden alle künstlichen organischen Farbstoffe aus Teerbestandteilen hergestellt.

Auch wenn ein Farbstoff zunächst unter Benutzung anderer Rohstoffe erhalten wurde, greift man zu Steinkohlenteerprodukten, sobald sich hierzu die Möglichkeit ergibt. Steinkohlenteer ist also anerkannter-

maßen der geeignete Rohstoff für die Herstellung künstlicher Farbstoffe.

Dies hat in der Praxis eine große Bedeutung und bedarf der Erklärung. Wissenschaftlich liegt zunächst die Erklärung darin, daß die meisten Farbstoffe zu den Kohlenstoffverbindungen gehören, die man als »aromatische« bezeichnet, und daß der Teer die wichtigsten aromatischen Verbindungen in großer Zahl enthält.

Das ist aber nicht der einzige Grund; denn aromatische Verbindungen sind auch in anderen Rohstoffen zu finden. Man versteht erst den Vorzug, welchen der Teer vor anderen Rohstoffen behalten hat und voraussichtlich behalten wird, wenn man auf die Entstehungsweise zurückblickt, und wenn man ferner das Gesamtresultat der Verarbeitung des Steinkohlenteers berücksichtigt.

Um diese beiden, für die ganze Sache wesentlichen Momente kurz zu bezeichnen, sei folgendes vorausgeschickt. Es ist:

1. die Entstehung des Teers eine notwendige, regelmäßige und der Steigerung fähig. Man ist also seitens der Farbenfabrikation dieses Rohstoffs sicher.

2. das Gesamtresultat der Verarbeitung ist die Bildung von sechs großen Rohprodukten, von denen mehrere nicht nur für die Farbstoffindustrie zu verwenden, sondern überhaupt unentbehrlich geworden sind, so daß dadurch die regelmäßige Verarbeitung des Rohstoffs sichergestellt ist.

Diese Verarbeitung führt aber immer, wie wir sehen werden, wieder zu neuen, ebenfalls benutzbaren Produkten, welche den praktischen Wert des Ganzen erhöhen, auch unsere Betrachtung erweitern. Also sind diese beiden Momente etwas näher zu betrachten.

Teer entsteht bei jeder trockenen Destillation von Steinkohle, wird aber nicht immer als solcher aus den flüchtigen Produkten dieser Betriebe ausgesondert. Seit langer Zeit und allgemein üblich ist die Teeraussonderung aus dem rohen Gase der Leuchtgasfabriken in mehr oder weniger vollständiger Weise.

Anders steht es mit der Koksbereitung. Wenn im Zusammenhange mit der Leuchtgasbereitung anzunehmen war, daß die Koke etwa 70 % ausmachten, so ist diese Zahl nicht zutreffend für den großen Betrieb der Koksdarstellung, welche ohne Rücksicht auf Leuchtgas verläuft. Dafür sucht man sauerstoffarme Kohlen aus und erzielt eine Ausbeute an festem Produkt von etwa 77 %. Die anderen Produkte machen also sehr wenig, der Teer vielleicht 2,7 % aus.

Da nun der letztere die Heizkraft des entweichenden, brennbaren Gases erhöht, so hat man lange Zeit die Koksbereitung betrieben, wie

diejenige der Holzkohlenbereitung mit oder ohne Essigsäuregewinnung, d. h. man hat die Koksöfen mit dem entwickelten Rohgase geheizt, ohne den Teer durch Abkühlung zu verdichten, also ohne Einrichtungen zu treffen, welche in den Leuchtgasfabriken Teer liefern.

Aber allmählich hat man berechnet, daß es vorteilhaft sei, den Teer auszusondern, da die Nachfrage nach Teerbestandteilen immer größer wurde, und jetzt geht eine Koksanlage nach der anderen zu Kondensationseinrichtungen über, so daß auch dieser große Betrieb wachsende Mengen von Teer bzw. Teerbestandteilen alljährlich in den Verkehr bringt.

Dabei kann zunächst das Verfahren Anwendung finden, welches bei der Steinkohlengasbereitung üblich ist. Es führt zur Gewinnung von Ammoniakwasser und von Teer. Man hat aber weiterhin gefunden, daß man dem Strom der Gase den für die Farbstoffabrikation wichtigsten Bestandteil, das »Benzol«, in besonderer Weise entziehen kann, bevor man das Gas zum Heizen der Koksöfen verwendet. Darauf ist bei »Benzol« zurückzukommen.

Zunächst ergibt sich aus dem Gesagten, daß die Menge der nützlichen Teerbestandteile, die gewonnen werden, von Jahr zu Jahr wächst.

Dies könnte in noch größerem Maßstabe stattfinden. Denn wir gebrauchen Steinkohlen hauptsächlich in unseren gewöhnlichen Feuerungen und dabei gehen vorläufig alle Teerbestandteile in unberechenbaren Mengen verloren. Teils werden sie mitverbrannt, teils gehen sie in Form von Rauch durch die Schornsteine ab und dienen höchstens dazu, Belästigungen hervorzurufen.

Auch dies ändert sich um so mehr, je mehr gasförmige, für den Zweck geeignete Brennstoffe an Stelle der festen verwendet werden. Denn dies hat, wie schon gezeigt, die trockene Destillation der Steinkohle und die Aussonderung des Teers zur Voraussetzung. Nachher dienen die Koks für die Herstellung von Heizgasen und der Teer für die Zwecke, die wir besprechen wollen.

Zweifellos ist also die Gewinnung von Teer der Steigerung und Verbesserung fähig. Wir nehmen vorläufig nur so viel aus den Destillationsprodukten der Steinkohle, als sich bequem entnehmen läßt. Schon dadurch ist die Verarbeitung des Teers eine, wie man sehen wird, recht bedeutende Industrie geworden; sie bildet eine Unterlage, auf welcher zuverlässig andere Betriebe zu gründen sind.

Dadurch ist erklärt, daß man auf Teerprodukte übergeht, sobald es möglich ist, aus diesen Farbstoffe herzustellen, die man zunächst aus anderen, weniger allgemein verarbeiteten Rohstoffen in kleinerem

Maßstabe herstellte und da schließlich der Teer mit den vielen aromatischen Kohlenwasserstoffen usw., die er enthält, allen wirklichen Bedürfnissen der Farbstoffindustrie bisher entsprochen hat, so begreift man den dauernden Zusammenhang zwischen Teerprodukten und Farbstoffen.

Beschaffenheit und Verarbeitung des Steinkohlenteers.

Dafür sind die bei dem Braunkohlenteer schon auseinandergesetzten Verhältnisse in mehr als einer Beziehung vorbildlich geworden [1]).

Für Steinkohlenteer insbesondere ergibt sich folgendes.

Die relative Menge von Teer, welche bei der trockenen Destillation entsteht, hängt von dem Sauerstoffgehalt der Kohlen ab. Die zuletzt angegebene Zahl von 2,7 % ist eine kleine, weil man für die Koksbereitung sauerstoffarme Kohlen auswählt. Umgekehrt sind sauerstoffreiche Kohlen für die Gasbereitung geeignet; im Zusammenhange damit steht eine größere Menge von Teer.

Dabei gibt es auch noch große Unterschiede. Bei uns z. B. gibt die westfälische Kohle etwa 4 % Teer, die Saarkohle, die sächsische und böhmische, weil sie reicher an Sauerstoff sind, 6, 7, 8 und mehr Prozente Teer.

Ebenso hängt der Gehalt eines Teers an Benzol und an jedem anderen, hier in Betracht kommenden Bestandteil dieses sehr bunt zusammengesetzten Gemenges von der Beschaffenheit der Steinkohlen ab. Außerdem haben noch die Bedingungen der trockenen Destillation — die Temperatur, etwaige Überhitzung usw. — ihren Einfluß. Auch kommt Wasser hinzu; es pflegt sich zunächst so zu verteilen, daß es erst nach langer Zeit an die Oberfläche kommt. Für die Destillation benutzt man deshalb nur Teer, der längere Zeit gestanden hat, so daß die Hauptmenge des Wassers an die Oberfläche gekommen ist. Ganz trocken ist natürlich auch dieser noch nicht. Die Unterschiede verraten sich übrigens hauptsächlich dadurch, daß der Teer mehr oder weniger flüssig ist. Dies ist wesentlich, weil der flüssigere Teer mehr leicht siedende Bestandteile enthält.

Jeder Steinkohlenteer liefert bei der ersten Verarbeitung eine Anzahl von Produkten, die noch als Gemenge mehrerer, unter Umständen sogar vieler Einzelverbindungen anzusehen sind und die Menge des einzelnen darin, z. B. des Benzols, ist je nach der Beschaffenheit des Teers verschieden.

---

[1]) Vgl. Wagners Jahresbericht 1855, S. 421 u. 463.

Wenn daher für diese großen, allgemeinen Produkte Ausbeuten angegeben werden sollen, so sind Durchschnittszahlen zu nehmen, und zwar sind diese Zahlen aus den Ergebnissen verschiedener deutscher Teerarten berechnet.

Die sechs großen Produkte, welche regelmäßig aus dem Teer gewonnen werden, sind:

1. Benzol C_6H_6 und Homologe;
2. Phenol (Karbolsäure) C_6H_6O und Homologe;
3. Naphthalin, $C_{10}H_8$;
4. schwere Teeröle;
5. Anthracen, $C_{14}H_{10}$; Phenanthren usw.;
6. Pech.

Außerdem liegt zwischen Phenol und Naphthalin eine Gruppe, Pyridin- und Chinolinbasen, welche zwar der Menge nach zurücktritt, aber allmählich größere Bedeutung gewinnt.

Ferner sind Wasser, Gase und Verluste in der Summe zu berücksichtigen.

Endlich zerlegt man das sogenannte Pech zweckmäßig in Bestandteile, welche in den schweren Teerölen löslich sind, und in unlösliche, feinverteilte Kohle.

Dadurch wird das Verhältnis zahlenmäßig klargestellt, welches bezüglich des Teers und seiner Verwendung für Elektroden schon angeführt wurde.

Im ganzen kommt man zu folgender Vorstellung von den Mengen der aus Teer zu erzielenden Produkte, wenn an Verarbeitung deutschen Gasteers gedacht wird.

1.	Benzol und Homologe (»leichte Öle«)	2,50 %,
2.	Phenol und Homologe	2,00 %,
3.	Pyridin- und Chinolinbasen	0,25 %,
4.	Naphthalin (Acenaphten, Methylnaphthalin) . . .	6,00 %,
5.	Schwere Öle	20,00 %,
6.	Anthracen, Phenanthren usw.	2,00 %,
7.	Asphalt (lösliche Bestandteile des Peches)	38,00 %,
8.	Kohle (unlösliche « « «)	24,00 %,
9.	Wasser, Gase und Verlust	5,25 %,
		100,00 %

Teer aus englischen Steinkohlen zeigt etwas andere Verhältnisse; aber immer machen Benzol, Phenol, Naphthalin und Anthracen, d. h. die für die Farbindustrie wichtigsten Produkte, im ganzen wenig, etwa 12 %, aus. Da nun die Ausbeute an Teer aus Steinkohlen nie 10 %

erreicht, so machen alle diese Produkte, auf Steinkohle berechnet, nicht einmal 1 % aus.

Bei solchem Ergebnis ist es natürlich von Bedeutung, ob und wie man die schweren Teeröle, den Asphalt und das Pech, die zusammen 82 % der Produkte aus Teer ausmachen, verwerten kann.

Wie nun bei der Destillation der Steinkohle die Koks, welche die größte Menge ausmachen, ein Produkt sind, welches um seiner selbst willen hergestellt wird, so spielen auch die schweren Teeröle, Asphalt und Pech aus Teer ihre eigene Rolle, wie bei »Verwendungen« näher auszuführen ist.

Dieser Umstand macht alle übrigen, auch die quantitativ geringen, verhältnismäßig billig. Darin liegt ein Grund, weshalb der Teer ein Rohstoff für viele Produkte, auch für solche, die nur geringe Ausbeute darstellen, geworden und geblieben ist.

Um aber die Gewinnung der großen Produkte und der kleinen zweckmäßig miteinander zu verbinden, ist ein bestimmter Gang der Arbeit erforderlich und dieser ist etwa folgender. Man nimmt erstens große Mengen in Arbeit, damit die in geringem Prozentsatze vorhandenen Bestandteile nicht zu sehr durch die unvermeidlichen Verluste einer jeden Operation leiden.

25 Tons, d. i. 25 000 kg, liefern z. B. 500 kg Phenol und Homologe. Sie sind daher eine rationelle Ladung für die einzelnen Teerblasen.

Zweitens erwärmt man zu Anfang gelinde und steigert die Temperatur ganz allmählich, so daß diejenigen Produkte der Destillation, die erstarren können, Zeit dazu haben. Für eine Menge von 25 000 kg ist infolgedessen die Destillationsdauer etwa 40 Stunden.

Drittens hält man sich an einfache, äußere Kennzeichen, um zunächst große Abschnitte zu machen, indem man die Vorlagen wechselt.

Von Thermometern ist in Anbetracht der Größe und Beschaffenheit der Apparate kein Gebrauch zu machen, um so weniger, als die Siedepunkte unzuverlässig sind. Überhaupt hat sich ergeben, daß die Thermometer weniger im Fabrikbetriebe anwendbar sind, als im Laboratorium. Hier ist das Kennzeichen, nach dem man die Vorlagen wechseln läßt, in erster Linie das spezifische Gewicht der Destillationsprodukte, und zwar unterscheidet man zunächst einfach: »leichte Öle« und »schwere Öle«.

Leichte Öle sind diejenigen, die auf Wasser schwimmen, schwere Ole diejenigen, die untersinken.

Ferner gibt es zwei kristallinisch erstarrende Produkte, Naphthalin und Anthracen, die sich eben dadurch zu erkennen geben, wenn die nötige Zeit gelassen wird. Das erstere rangiert nach den leichten, das zweite nach den schweren Ölen.

Die vier Abschnitte, welche zu machen sind, um 1. leichte Öle, 2. Naphthalin, 3. schwere Öle und 4. Anthracen getrennt aufzufangen, ergeben sich also aus richtiger Beobachtung des spezifischen Gewichts der Destillate und der periodenweise eintretenden Erstarrung dieser Destillate.

Die Gruppen der Phenole und der Basen geben sich bei dieser ersten Destillation nicht besonders zu erkennen; sie bleiben den übrigen Produkten, namentlich den flüssigen, beigemengt und werden diesen in näher zu beschreibender Weise entzogen. Für die Phenole ist die Löslichkeit in Alkalien ebenso maßgebend, wie für die Basen die Löslichkeit in Säuren.

Obwohl hiernach die ganze Arbeit in ihrem Wesen durch Versuche, die im kleinen Maßstabe gemacht sind, bestimmt wird, gibt sie doch ein deutliches Beispiel dafür, daß der technische Betrieb ganz anders verläuft, wie die Arbeit im Laboratorium.

Der Rückstand bei der ersten Destillation ist das dickflüssige »Pech«, welches nicht mehr überzutreiben, aber in geeigneter Weise aus den Retorten abzulassen ist (siehe weiter hinten).

Über die Apparate und den Gang der Destillation bleibt danach folgendes zu bemerken.

Die sogenannten »Teerblasen« sind aus eisernen Platten, d. h. aus Eisenblech gefertigte, stehende, zylindrische Gefäße, welche nicht nur 25000 kg fassen, sondern einen bedeutenden Steigraum lassen, weil die Masse anfangs stark schäumt. Dies hängt damit zusammen, daß Wasser, Gase und sogenannter Vorlauf entweichen; deshalb wird sehr langsam angewärmt und muß die vom Feuer bespülte Fläche groß sein, um Erhitzung einzelner Stellen zu vermeiden.

Unten sind weite Kranen angebracht, um das schwerfließende Pech abzulassen. Oben mündet seitlich 1. das Zuleitungsrohr, durch welches Teer aus Zisternen eingepumpt wird, 2. das einfache, weite Ableitungsrohr für die Dämpfe und Destillate (vgl. Figur 185).

Darin verläuft die Rohdestillation von 25000 kg Teer in etwa 40 Stunden, wie folgt.

Der Teer ist vorher durch langes Absitzenlassen von der Hauptmenge des Wassers befreit. Die Teerblase wird durch eine Pumpe von

oben beschickt. Wenn etwa 12 000 kg eingeflossen sind, fängt man an zu heizen, während der Rest einströmt, so daß sich die ganze Masse sehr langsam durchwärmt.

Nach etwa 6 Stunden Heizens wird das Kühlrohr oben warm und erscheinen unten die ersten Tropfen; die Destillation beginnt. Man mäßigt dann das Feuer, damit nicht durch Wasser und andere Nebenstoffe starkes Steigen veranlaßt wird.

Wie bei jeder Destillation gibt es sogenannten Vorlauf, d. h.

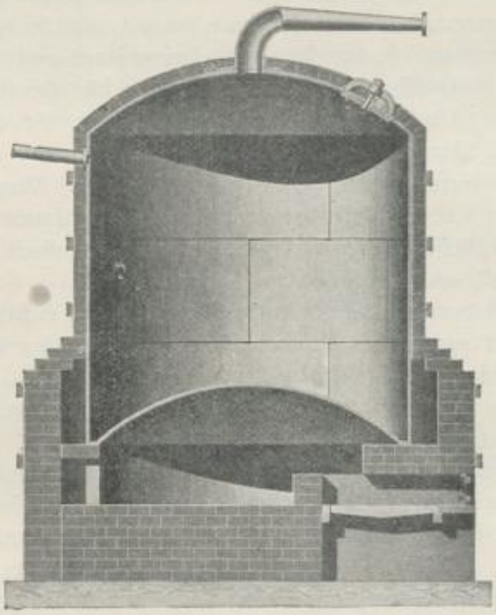


Fig. 185. Teerblase.

ganz leicht siedende Beimengungen. Die ersten Dämpfe führen sogar brennbare Gase — wahrscheinlich Schwefelwasserstoff — mit. Mit Wasserdämpfen kommt etwas Ammoniak; ferner Schwefelkohlenstoff und aliphatische Verbindungen, Alkohol, Isocyanmethyl, Amylen usw.

Der »Vorlauf« sondert sich also in zwei Schichten. Die wässerige gehört infolge ihres Gehalts an Ammoniak zu dem Gaswasser, die ölige enthält schon Benzol und zwar solches, das mit sehr wenig der höher siedenden Homologen gemengt ist. Man erzielt demnach

durch Verarbeitung des öligen Vorlaufs wenig, aber hochprozentiges Benzol.

Sobald kein Wasser mehr kommt, empfiehlt es sich, die Destillation, die bis zu sehr hochsiedenden Produkten führt, durch Mitwirkung der Luftpumpe oder des überhitzten Wasserdampfes zu unterstützen. Man drückt also die warme, leichtfließende Masse auf andere Apparate — ebenfalls eiserne Zylinder —, die mit der Luftpumpe verbunden sind, über.

Die Druckverminderung geht bis auf 10 cm. Dies entspricht einer Siedepunktserniedrigung von etwa 80°, so daß auch dadurch die Thermometerangaben an Wert verlieren.

Über die Destillate ist folgendes zu bemerken. Das erste ist

I. Leichtes Öl vom spezifischen Gewicht 0,83—0,99. Es färbt sich an der Luft bald dunkel und destilliert — bei 25 000 kg — in etwa 7 Stunden. Es besteht hauptsächlich aus Benzol und dessen Homologen, enthält aber Beimengungen von Phenol und seinen Homologen sowie von Naphthalin und Pyridinbasen.

Das Naphthalin macht sich dadurch bemerklich, daß die Rohre sich zusetzen, wenn man die Destillate stark abkühlt. Man muß also häufig das Kühlwasser abstellen und wird auch hierdurch genötigt, langsam zu arbeiten.

Wenn die Destillate ein spezifisches Gewicht von 1,0 haben, also anfangen, im Wasser unterzusinken, wird die Vorlage gewechselt und kommt

II. Naphthalin-reiches Öl, auch Karbolöl oder Mittelöl genannt. Die ersten Partien desselben enthalten in der Regel so viel Naphthalin, daß sie erstarren. Man hat somit ein neues Kennzeichen, Kristallisation von Naphthalin. Nach kurzer Zeit bleibt das Destillat wieder flüssig und kommen die eigentlichen

III. Schweren Öle. Sie enthalten nebenbei Phenole und hoch siedende Basen, sind aber selbst nicht genügend charakterisiert. Nach einiger Zeit fangen die Destillate zum zweiten Male an zu erstarren und kommt der

IV. Rohstoff für Anthracen. Das Erstarren rührt zwar nicht mehr von Naphthalin her; doch spielen neben Anthracen, Phenanthren, Karbazol usw. eine Rolle. Sie haben sämtlich hohe Schmelzpunkte. Alle Kühlröhren müssen daher sehr warm bleiben, damit kein Erstarren in diesen stattfindet.

In diesem Stadium der Destillation ist daher die Hilfe von Dampf, und zwar von überhitztem Dampf, durchaus angebracht, um über-

zutreiben — zunächst in flüssiger Form, was noch ohne Zersetzung destillieren kann.

Dann bleibt in den Teerblasen

V. Das Pech. Es hat sehr hohe Temperatur und würde große Belästigung hervorrufen, wenn man es unmittelbar ins Freie ablassen wollte (mit etwa 400°).

Regelmäßig entströmen ihm beißende Dämpfe, welche leicht mit großer Rauchbildung zur Entflammung kommen. Deshalb läßt man den Rest aus den Teerblasen, nachdem er etwas erkaltet, aber noch flüssig ist, in die sogenannten Pechkühler ab.

Diese bestehen aus eisernen Kästen oder gemauerten, allseitig geschlossenen Kammern. Darin läßt man stundenlang abkühlen und hat dann eine Masse, die man gerade noch in Formen oder kleinere Behälter ablassen kann, ehe sie vollständig erstarrt.

Die so erhaltenen Produkte sind sämtlich Gemenge und werden zum größeren Teile zunächst weiterverarbeitet und gereinigt, ehe man sie gebrauchen kann. Dabei kommen aber andere Verfahren in Gebrauch; es geschieht in Kolonnenapparaten unter Berücksichtigung der Siedepunkte und der spezifischen Gewichte. Auch diese Apparate sind zu hoch, als daß man im Betriebe selbst mit Beobachtung von Thermometern arbeiten könnte. Die Beurteilung geschieht auch hier weiter nach der Beschaffenheit der Destillate, indem man deren spezifische Gewichte fortlaufend mißt und Proben entnimmt. Diese werden dann im Laboratorium auf Siedepunkt mit dem Thermometer und auf andere Eigenschaften in eingehender Weise geprüft.

Nach dieser Beurteilung sondert man zunächst aus den leichten und schweren Ölen der Rohdestillation aus, was zwischen 80 und 150° siedet. Diese bilden nun die Gruppe der »leichten Öle« und werden, wie folgt, behandelt. Man läßt sie bei möglichst niederer Temperatur lange Zeit stehen und scheidet dadurch »Rohnaphthalin« aus. Dieser geht zu den bereits erwähnten ersten Kristallisationen und erfährt seine weitere Reinigung (vgl. Naphthalin).

Die flüssig gebliebenen Leichtöle werden dann, bevor man zum dritten Male fraktioniert, einer sachgemäßen Reinigung unterworfen.

Dazu gehört vor allem Schwefelsäure.

Die Öle werden mit einer bestimmten Menge, etwa 5 %, konzentrierter Schwefelsäure versetzt und während einer Stunde innig vermischt. Die Säure wirkt sofort ein, wie die Dunkelfärbung anzeigt, und sondert sich nachher als braune Schicht unter dem hellen Öl ab. Dadurch werden empyreumatische Beimengungen zerstört und außerdem einige Prozente basischer, stickstoffhaltiger Verbindungen entzogen.

Diese Basen haben zuerst die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen, weil Anilin und Chinolin, die nun in anderer Weise hergestellt werden, dazu gehören.

Jetzt liefern sie hauptsächlich das für Spiritus gebräuchliche Denaturierungsmittel, die Pyridinbasen, die einen starken, beißenden Geruch haben. Die ersten Glieder der Reihe sind:

1. Pyridin, C_5H_5N, welches bei 116° siedet und das spezifische Gewicht 0,989 hat;
2. Picoline, mehrere Isomere, C_6H_7N, und Lutidine, C_7H_9N.

Im ganzen gibt es etwa zehn schwer zu trennende Homologe.

Diesen Basen verdankt der Teer seinen eigentümlichen, etwas reizenden Geruch, der dem davon befreiten Benzol usw. nicht zukommt.

Nachdem die braune Schicht abgezogen und der Rest von Schwefelsäure durch Waschen mit Wasser entfernt ist, kommt Natronlauge, ebenfalls in geringer Menge (1—2 %), zur Anwendung. Sie bindet und löst die Phenole. Um die Menge der anzuwendenden Natronlauge festzustellen, setzt man zu einer abgemessenen Probe des Öles eine Natronlauge von genau bekanntem Gehalt, und zwar so lange, bis sich das Volumen nicht mehr ändert, nachdem man stark umgeschüttelt hat. Dann wird die so berechnete Menge von Natronlauge zu der größeren Ölmasse gegeben, lange Zeit stark durcheinandergetrieben und der Ruhe überlassen. Nach dem Abziehen der alkalischen Lösung ist das Öl zunächst durch Waschen mit Wasser von Alkali zu befreien.

Es gehen also aus dieser Arbeit hervor:

1. die zu fraktionierenden Gemenge leichter Kohlenwasserstoffe, d. h. des Benzols, Toluols usw., befreit von Basen und Phenolen;
2. die alkalisch-wässerigen Lösungen, welche Phenol, Kresol usw. enthalten;
3. das sogenannte Pyridin, dessen Verwendung genügend bezeichnet ist.

I. Zu der ersten Gruppe ist dasjenige Rohbenzol zu stellen, welches in bereits angedeuteter Weise dem Gasstrom, der von den Koksöfen entwickelt wird, zu entziehen ist. Da dieser Gasstrom nicht gereinigt, gesammelt und benutzt wird, wie Leuchtgas, sondern Heizgas bildet, so kann man ihm ohne Schaden alles Benzol entziehen.

Dazu waren aber besondere Einrichtungen zu treffen, und zwar erstens Herstellung von Koksöfen mit kontinuierlichem Betriebe, welche den Strom der Gase langsam und regelmäßig liefern wie der beschriebene; zweitens passende Apparate zur Entziehung von Benzol aus großen, voluminösen Massen von Rauchgasen.

Dies geschieht nun durch Waschen mit den oben schon genannten schweren Teerölen. Diese sind einerseits ein gutes Lösungsmittel, so daß sie Benzol und Toluol vollständig aufnehmen, und andererseits sieden sie so hoch, daß nachher wieder leicht zu trennen ist.

Die Art, wie dieser Fortschritt bewirkt worden ist, gibt das Bild der Entziehung gewisser Bestandteile, die ein Gasstrom mitführt, in sehr vollkommener Weise. Es handelt sich darum, der großen Menge von Gasen und Dämpfen, die ein Koksofen abgibt, das Benzol und ähnliche Kohlenwasserstoffe, die wenig ausmachen, vollständig zu entziehen, obwohl Benzol sehr flüchtig ist (Siedepunkt 80,5°). Man muß den Gasstrom aufs sorgfältigste waschen, auch die nötige Zeit für die Absorption von Benzol lassen.

Zum Beispiel muß man 100 000—150 000 cbm Gas täglich (in 24 Stunden) waschen und große Störungen, die durch Verstopfung der Leitungen eintreten würden, völlig vermeiden. Dies gelingt am besten, indem man verschiedene Methoden der Waschung nacheinander zur Anwendung bringt, das Ganze aber so ordnet, daß der Gasstrom von den Koksöfen aus ohne jede Unterbrechung — Tag und Nacht — durch die Apparate geht.

Wesentlich drei Methoden des Waschens sind von Erfolg, nämlich:

1. Düsenwaschung. Man führt den Gasstrom nach der Abscheidung der teerigen Bestandteile und des mitgerissenen Kohlenstaubes in einen großen zylindrischen Raum, welcher gleichmäßig im Innern mit Ausspritzöffnungen für das Waschöl, mit sogenannten Düsen, ausgesetzt ist. Durch den nötigen Druck verspritzt man das Waschöl, so daß der ganze Raum davon erfüllt wird, wie von einem Nebel, während zugleich der Gasstrom durchstreicht.
2. Glockenwaschung. In einem zweiten zylindrischen Raum sind etwa 24 Scheiben übereinander angeordnet, auf welchen im ganzen 3—4000 Glocken stehen. Diese Glocken tauchen mit dem Rande in Waschöl und nehmen die von unten zuströmenden Gase in ihrem Hohlraum auf, weil die Scheiben unter jeder Glocke eine oder mehrere Durchbohrungen haben. Aus dem Hohlraum können die Gase nur weiterziehen, indem sie das Waschöl — in ganz geringer Schicht — durchdringen. Diese Durchdringung findet zuerst an sämtlichen Glocken, die auf der untersten Scheibe angeordnet sind, statt und wiederholt sich 24 mal.
3. Hordenwaschung. Ein dritter Zylinder ist mit geflochtenen Horden, die scheibenförmig übereinander angebracht sind, ausgesetzt. Diese werden von oben mit Waschöl berieselt, während der Gasstrom von unten eintritt.

Die verschiedene Einrichtung der Waschapparate und die An-

Man unterscheidet 1) Backkohle
und zu einer glatten Masse sic
deren Pulver sich in eine fest
zen, 3) Sandkohlen, wenn das P
hang erhält. Man unterscheidet
die wenig Gas geben und nicht
kohlenstoffreiches Gas liefern
denen man viel kohlenstoffar
wickeln beim Erhitzen kein Gas
als Schmiedekohle und zur Koks
die gasreichen Sand- und Sinte
Flammofenfeuerung dienen.

Bitte dieses Blatt
über die so wichtigen
nach Kenntnisnahme
zurück!

21. 11. 21.

Die verschiedene Einrichtung der Waschapparate und die Anordnung des Ganzen sieht man auf Figur 186.

Das »Waschöl« besteht aus den »schweren Teerölen«, die reichlich zur Verfügung stehen. Es sind zwischen 240 und 320° siedende Öle, welche, wie erwähnt, etwa 20% der Teerdestillate ausmachen und daher immer nur zum geringen Teil für diese erste Art der Verwendung in Betracht kommen können.

Sie werden den Gasen, nach dem Prinzip des Gegenstroms, entgegengeführt, nämlich so, daß die Wirksamkeit des Lösungsmittels immer im umgekehrten Verhältnis zu der Menge der zu lösenden Substanz steht.

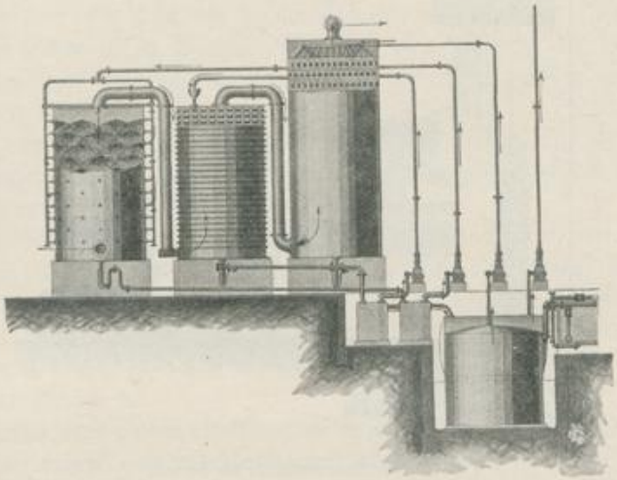


Fig. 186. Gaswaschung.

Das Lösungsmittel ist am wirksamsten, wenn es noch nichts aufgenommen hat, und verliert um so mehr an Wirksamkeit, je mehr es aufnimmt. Die Menge der zu lösenden Substanz dagegen ist am größten, wo die Waschung anfängt, am kleinsten, wo die Waschung aufhört.

Also ergibt sich das Prinzip des Gegenstroms: das Waschöl wird von dem hintersten Waschapparat zurückbewegt zu dem ersten und von dem ersten zur weiteren Verarbeitung entnommen.

Um dann das »Benzol« abzutreiben und das Waschöl wieder benutzen zu können, destilliert man in gleich näher zu beschreibenden Kolonnenapparaten bei Temperaturen, die kein Waschöl in Dampf verwandeln. Immerhin wird, um die Trennung vollständig zu machen, in den Apparaten eine Temperatur von 110—115° hergestellt und dem

Man unterscheidet 1) Backkohlen, deren Pulver erhitzt, schmilzt und zu einer glatten Masse sich vereinigt, 2) Sinterkohlen, deren Pulver sich in eine feste Masse verwandelt, ohne zu schmelzen, 3) Sandkohlen, wenn das Pulver beim Erhitzen keinen Zusammenhang erhält. Man unterscheidet ferner magere Steinkohlen, alte, die wenig Gas geben und nicht schmelzen, Fettkohlen, die viel kohlenstoffreiches Gas liefern und schmelzen, Flammkohlen, aus denen man viel kohlenstoffarmes Gas gewinnt. Anthrazite entwickeln beim Erhitzen kein Gas. Die Backkohle ist besonders als Schmiedekohle und zur Koksfabrikation geeignet, während die gasreichen Sand- und Sinterkohlen zur industriellen Flammofenfeuerung dienen.

Bitte dieses Blatt, das so ziemlich alles über die so wichtigen Brennstoffe enthält, nach Kenntnisnahme (Abschrift?) an mich zurück!

21. 11. 21.

Papa.

Brennstoffe.

Vor der allgemeinen, man kann wohl sagen, Weltknappheit an Brennstoffen waren wir gewöhnt mit diesem Rohstoff unbeschränkt zu wirtschaften. Wohl war ein sparsamer Verbrauch gewöhnlich geboten. Jeder Kessel und jede Maschine wurde nach dem Kohlenverbrauch bewertet. Die jeweils beste Kohle stand beinahe überall zur Verfügung, die Preisfrage ließ sich deshalb leicht regeln. Ganz anders jetzt, aus der „Kohlenwirtschaft" ist eine „Wärmewirtschaft" geworden. Auch für den kleinen Verbraucher ist eine Brennstoffkenntnis erforderlich. Es müssen alle Einflüsse auf die Preisgestaltung allgemein interessieren, kurz alles das, was man mit „Brennstoffwert" bezeichnen kann. „Kohle" ist aus pflanzlichen Anhäufungen in langen Zeitabschnitten entstanden; Zeit, Druck und Temperatur sind bestimmend gewesen. Holz, Torf, Braunkohle, Steinkohle, Anthracit geben etwa die Stufenreihe der Entwicklung an. Doch ist zu beachten, daß nicht jede Braunkohle nun auch Steinkohle ergeben muß oder ergeben hätte. Außer den genannten drei Haupteinflüssen ist auch die Beschaffenheit der Pflanzenreste selbst von Bedeutung, wie sich aus dem sehr verschiedenen Gas- und Ölgehalt der Kohlen ergibt.

Aus einer Pflanzenanhäufung von 12 m Stärke entsteht ein Steinkohlenlager von 1,5 m und ein Anthracitlager von 1,2 m Mächtigkeit. Zur richtigen Erkenntnis des Brennstoffwertes sind folgende Einzelbetrachtungen erforderlich: Eigenart der Brennstoffe, ihre Gewinnung und Veredelung, Transportfragen und Verwendungsart. Die Eigenart ergibt sich aus dem Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff und den „Ballaststoffen" Wasser, Asche und Stickstoff. Bei mehr als 15% Asche und 25% Wasser muß ein „Veredelungsverfahren" eintreten, das zunächst in einer einfachen mechanischen Reinigung oder einem Trocknen bestehen kann. Aus den Bestandteilen ergibt sich der „Heizwert". Man versteht darunter die Menge Wärmeeinheiten, die 1 kg des Brennstoffes bei der Verbrennung erzeugt. Wärmeeinheit ist ein Maß der Wärme; es sind beispielsweise 100 WE nötig um 1 kg Wasser von 0° auf 100° zu erwärmen und 536 WE um dieses kg in einem offenen Gefäß in Dampf zu verwandeln. Für die verschiedenen Brennstoffe ergibt sich folgende Heizwertreihe:

Anthracit	7600—8500	WE	bei	etwa	95%	Kohlenstoff
Steinkohle	6000—7900	„	„	„	82%	„
böhm.Braunk.	4000—6500	„	„	„	69%	„
Torf	2700—4800	„	„	„	59%	„
Holz	2800—4100	„	„	„	50%	„

Diesen Heizwert auch bei der Preisbestimmung zu Grunde zu legen, also den Preis nicht für 100 kg sondern für 1 Mill. WE festzusetzen, ist das Ziel technischer Kreise; rechnet doch die Industrie schon lange mit den Kosten von 1 Mill. WE, wenngleich diese Rechnungsart nur einen wissenschaftlichen Wert hat, solange die Kohle nach dem Gewicht gekauft wird. Für alle Rechnungen und Angaben, die wirtschaftlichen Betrachtungen zu Grunde liegen, kann nur der Preis für die Wärmeeinheiten verwendet werden.

„Steinkohle", die bei weit vorgeschrittener Entgasung zu Anthracit wird, entstammt der s. g. Steinkohlenformation, zwischen Rotliegendem u. Zechstein. Man unterscheidet sie nach ihrer mineralogischen Beschaffenheit und nach ihrem Verhalten bei Erhitzung. Das erstere ergibt: Glanzkohle (Anthracit), Mattkohle, Schieferkohle, wobei also wesentlich die äußere Beschaffenheit maßgebend ist. Das zweite ergibt: Sandkohlen, s. g. magere Kohlen, die nicht backen, eine sandige Asche haben und meist kurzflammig sind. Steinkohlen liegen, ihres hohen geologischen Alters wegen, meist in größeren Tiefen, eine Mächtigkeit von 2 m ist gewöhnlich. Selten sind größere Stärken der Flötze, wie in Oberschlesien bis 12 m und Pennsylvanien bis 30 m. Die untere Grenze der Abbauwürdigkeit liegt bei 0,4—0,5 m.

„Braunkohle" stammt aus den oligozänen und miozänen Schichten der Tertiärzeit. Ihre Lager sind meist von geringerer Flächenausdehnung aber großer Mächtigkeit. 6—8 m ist nicht selten, bei Köln und im Geiseltal bei Merseburg sind Lager von etwa 100 m Mächtigkeit. Ihre meist nur geringe Überlagerung von anderen Gesteinen macht einen Tagebau gewöhnlich leicht. Von der harten, dunkelbraunen bis schwarzen oberbayrischen Glanzkohle und der pechglänzenden, böhmischen Pechbraunkohle, mit ihrem hohen Heizwert von 5000 WE., bis zu der helleren Schwelkohle, die zur Destillation von Ölen und Paraffin verwendet wird, und deren Rückstand die in Mitteldeutschland beliebte Grude ist, gibt es sehr verschiedene Gütegrade. Wesentlich sind der meist hohe Wassergehalt, die geringe Lagerfähigkeit und die Beimengungen an Holz (Lignit), die die Verwendung möglichst nahe der Fundstätte oder eine Veredelung durch Brikettieren bedingen. Auch die Vergasung unmittelbar an der Grube wird jetzt als wirtschaftlich empfohlen. Das jüngste Glied in der Reihe der Brennstoffe ist der „Torf", ein aus abgestorbenen Pflanzen bestehendes „organisches Mineral", das noch dauernd sich bildet. Hoher Wassergehalt ist neben geringem Kohlenstoffgehalt sein wesentlichstes Merkmal. Es ist nicht möglich die etwa 80% Wasser, wie bei der Braunkohle, durch Verbrennen einen Teils des Torfs zu entfernen. Als Wärmeüberschuß würde dann so gut wie nichts übrig bleiben.

Prof. **Förster**-Magdeburg.

Hier fehlt etwas. unten!

Industrie-Verlag Oscar Seiler, G. m. b. H., Chemnitz.

Oktober

in die Blase eintretenden Wasserdampf eine Spannung von 4—5 Atmosphären gegeben.

Natürlich ist das »Benzol« zunächst unrein, und es verbindet sich daher gleich ein zweiter Kolonnenapparat für die Rektifikation des Benzols mit dem ersten (vgl. Fig. 187).

Im ganzen sieht man hieraus, daß das Ergebnis — Gewinnung von Benzol aus den Rauchgasen der Koksöfen — nicht leicht zu verwirklichen war, und daß man nicht einen, sondern mehrere Apparate mit sehr feinen Einrichtungen benötigt, wenn man erzielen will, was

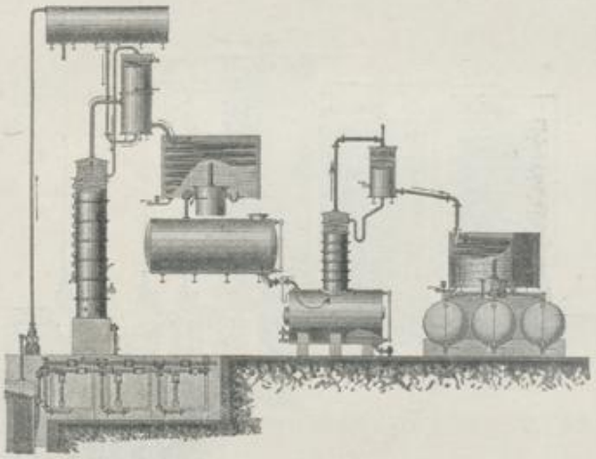


Fig. 187. Kolonnenapparate für Benzol.

möglich ist. Vor solchen Schwierigkeiten bleibt man in der Technik nicht lange stehen, wenn man sieht, daß sie sich bezahlt machen.

Aus solchem Betriebe gingen bei uns zuerst im Jahre

1894 4000 Tonnen Rohbenzol hervor,
1896 7000 » » »

und seitdem so viel größere Mengen, daß der Preis des Benzols, der noch im Jahre 1890 über 100 Mark für 100 kg betrug, im Jahre 1900 durchschnittlich 20 Mark ausmachte.

Es folgt also die Rektifikation des Rohbenzols, welches wesentlich zwei Quellen entstammt:

1. den »Leichtölen« aus Gasteer;
2. den Koksofengasen,

wie zuletzt ausgeführt.

Damit beginnt die Darstellung von Benzol, Toluol usw. für die Zwecke der Farbstoffabrikation.

Zur Darstellung der hierfür geeigneten Fraktionen aus dem Gemenge der leichten Kohlenwasserstoffe dienen wieder Kolonnenapparate. Diese sind dem besonderen Zwecke in mancherlei Art angepaßt. Alle haben den säulenförmigen Aufsatz auf der Destillierblase mit vielen, z. B. 24, tellerförmigen Einsätzen, welche den von der Blase kommenden Dämpfen nur beschränkten Durchgang gestatten.

Äußerlich wie ein Rückflußkühler erscheinend, wirkt dieser Aufsatz ganz anders. Es wird nicht etwa das ganze Destillat verdichtet und zurückgeführt, sondern eine Trennung bewirkt, die um so vollständiger wird, je größer die Zahl der in der Kolonne angebrachten Einsätze ist. Denn auf jedem dieser Einsätze verdichtet sich das von der Destillierblase oder von dem unteren Einsatze kommende Destillat, um nach kurzer Zeit von neuem ins Sieden zu kommen, mit dem Ergebnis, daß jedesmal eine verhältnismäßig größere Menge der leichter flüchtigen Bestandteile destilliert, während eine verhältnismäßig größere Menge der schwerer flüchtigen Stoffe zurücktropft.

In diesem Falle wird das Destillat alsbald reicher an Benzol und ärmer an Cumol, weil alle diese Einsätze ihre Temperatur nur von unten aus erhalten und nach oben zu allmählich weniger warm werden. Natürlich wird das Destillat auch ärmer an Xylol und Toluol, und zwar um so mehr, je besser die Einrichtung des Apparats und je langsamer der Betrieb ist.

Thermometer sind auch hier schwer anzubringen und kaum in der für kleine Arbeit eingeführten Weise zu benutzen, da man ja nicht sofort die Heizung abstellen kann. Genauer fraktioniert wird nur die in gleich anzugebender Weise entnommene Probe.

Dagegen haben derartige Destillierapparate in der Regel noch einen Dephlegmator. Die Bezeichnung ist von der Spiritusindustrie übernommen, weil man dort das »Phlegma« oder die »Schlempe« von dem Spiritus zu trennen hat, und geht im allgemeinen auf dasselbe hinaus wie die Kolonne, insofern sie dem Dampfgemisch, bevor es in den Kühler tritt, noch mitgerissene, schwersiedende Gemengteile tunlichst entzieht. Nur ist die Einrichtung eine andere. Es sind nicht tellerartige, schalenförmige, kurz horizontal angebrachte Einsätze in den Weg der Dämpfe eingeschaltet, sondern aufrechtstehende Rohre, die von mäßig kaltem Wasser oder von kalter Luft umspült sind.

Es kommt wieder der bei der Benzolgewinnung aus Rauchgasen erörterte Grundsatz zur Geltung. Wenn man eine Trennung bewirken will, die schwierig und langsam erfolgt, so begnügt man sich nicht mit

einer gewissen Art von Einrichtungen, die dazu führen können, sondern bringt verschiedenartige Einrichtungen neben- oder hintereinander an. Die Form des Dephlegmators ist wechselnd.

In den Benzolapparaten findet sich gewöhnlich ein schlangenförmig gebogenes, in der Luft stehendes Rohr. Es verdichtet sich also durch Luftkühlung in diesem Dephlegmator noch eine gewisse Menge von Toluol usw., welche zurückfließt, während leichter siedende Anteile, also die Dämpfe von Benzol, weitergehen.

Das Gesamtbild eines solchen Destillierapparates, der auf einer Blase angebracht ist, stellt sich wie folgt dar.

Man erkennt den Rektifikator, den Dephlegmator, den Kühler und sieht gewöhnlich eine Einrichtung zur Entnahme von Proben, die ins Laboratorium zu schicken, auf ihren Siedepunkt zu prüfen sind usw. Diese Proben werden aus dem eingeschalteten Glasgefäß ohne Unterbrechung der Arbeit entnommen.

Solche Apparate erfüllen die für den technischen Betrieb unbedingt zu stellende Aufgabe. Sie liefern bei gleicher Betriebsart immer die gleichen Destillate aus den gleichen Rohprodukten.

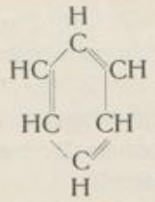
Man arbeitet natürlich nicht auf ganz reines Benzol oder Toluol; aber die Unterschiede der Siedepunkte sind groß genug, um immer »Benzol« von gleicher Beschaffenheit und genügender Reinheit mit Hilfe dieser Apparate zu gewinnen.

Man urteilt im Betriebe, ohne Thermometer, nach der Beschaffenheit der Destillate und schickt Proben von diesen, die in bezeichneter Weise ohne Unterbrechung des Betriebes entnommen werden, ins Laboratorium. Dort kommen folgende Eigenschaften des Benzols und der homologen Kohlenwasserstoffe in Betracht:

	Siedepunkt	Spez. Gewicht bei 20° C
Benzol, C_6H_6	80,5°	0,879,
Toluol, C_7H_8	111°	0,865,
Xylole, C_8H_{10}	137,5—142°	ca. 0,86,
Cumole, C_9H_{12}	163 - 166°	» 0,87.

Danach geht Benzol bedeutend früher über als die Homologen. Das spezifische Gewicht der Destillate steigt aber nicht mit dem Siedepunkte. Es nimmt zunächst merklich ab.

Benzol, C_6H_6, hat nach der Kekuléschen Theorie die durch folgende Formel angegebene Konstitution:



Es ist bei gewöhnlicher Temperatur eine leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von ätherischem Geruch und betäubender Wirkung. Diese Wirkung hat sogar in einzelnen Fällen mit tödlichem Ausgange geendet.

Es brennt leicht mit stark rußender Flamme.

Mit Rücksicht auf diese beiden Eigenschaften sind große Benzollager mit besonderer Vorsicht zu behandeln.

Das flüssige Benzol erstarrt in der Kälte zu einer bei $+4^0$ schmelzenden Kristallmasse. In dieser Beziehung verhalten sich die Homologen wesentlich anders. Namentlich wird Toluol bei -20^0 noch nicht fest.

Man kann daher durch das Verhalten in der Kälte unterscheiden:

reines Benzol,
toluolhaltiges Benzol,
toluolreiches Benzol.

Dies wird zur Trennung in der Weise benutzt, daß man Benzol ausfrieren läßt und die Kristallisation abpreßt oder besser abschleudert, so daß Benzol mit wenig Toluol zurückbleibt.

Dagegen ist Benzol von anderen stets vorhandenen Beimengungen schwieriger zu trennen. Thiophen, C_4H_4S, ist fast in jedem Benzol vorhanden und durch die blaue Reaktion mit Isatinsulfosäure leicht zu erkennen. Es macht nur etwa $^1/_2$ % im Benzol aus, haftet demselben aber sehr fest an, obwohl es schwer erstarrt. Der Siedepunkt ist 84^0, so daß die Fraktionierung keinen Erfolg hat.

Ebenso sind Spuren der leicht siedenden Produkte der trockenen Destillation, welche hauptsächlich als »Vorlauf« ausgesondert wurden, gewöhnlich noch im Benzol nachzuweisen, namentlich Schwefelkohlenstoff. Endlich gibt es Kohlenwasserstoffe anderer Konstitution, aber zwischen Benzol und Toluol siedend, die schwerer zu kennzeichnen sind.

Wenn man daher ganz reines Benzol haben will, als Maßstab des Vergleichs in besonderen Fällen, so tut man besser, es aus Benzoesäure darzustellen nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Benzoesäure}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Kalk}}{CaO} = \underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + \underset{\text{Calciumkarbonat}}{CaCO_3}$$

Doch kann man sagen: für den Zweck der Farbenfabrikation ist kein Benzol erforderlich, welches ganz frei von Thiophen und Toluol ist.

Eine Hauptverwendung ist die für Nitrobenzol bzw. Anilin. Dabei werden Beimengungen ganz anderer Art durch die Reaktion selbst ausgesondert, und hat eine geringe Beimengung von Nitrotoluol bzw. Toluidin meistens kein Bedenken.

Ferner ist es üblich, für manche Zwecke Gemenge von Benzol und Toluol zu verwenden, von denen ein bestimmtes Verhältnis — angezeigt durch die Siedepunktsgrenzen — verlangt wird. Z. B. verwendet man 90 prozentiges Benzol, d. h. ein Gemenge, von dem 90 % unter 100° sieden, und 90 prozentiges Toluol, d. h. ein Gemenge, von dem 90 % bis 110° sieden.

Um diese allgemein übliche Bezeichnung zu erläutern, sei folgendes Beispiel angeführt.

Von sogenanntem 90 prozentigen Benzol, welches großen Verbrauch aufweist, sieden:

bis zu	85°	90°	95°	**100°**	105°	115°
Anteile	20	72	84	**90**	95	98.

Es ist also weit entfernt davon, 90 % Benzol zu enthalten; man findet 78—79 %. Also werden unter dem Namen »Benzol« und »Toluol« sehr verschiedene Destillationsprodukte in den Verkehr gebracht und benutzt. Zu deren richtiger Beurteilung führt erst eine besondere Untersuchung [1]).

So steht es in vielen hier in Betracht kommenden Fällen. Das gilt also im allgemeinen.

Was man im Handel als chemisch reines Benzol bezeichnet, ist gewöhnlich in folgender Weise hergestellt. Man sondert bei der Destillation in Kolonnenapparaten das zuerst Übergehende, also dem Siedepunkt 80 und 82° Entsprechende aus und läßt dieses in einer Kältemischung ausfrieren, um dann die Kristalle von der Mutterlauge durch Pressen oder Abschleudern zu trennen.

Auch dieses Benzol gibt noch Reaktion auf Thiophen und Schwefelkohlenstoff, wenn auch unbedeutend.

Natürlich wird außerdem in den Verkehr gebracht, was aus den Kolonnenapparaten als andere Fraktionen austritt, und was beim Ausfrieren abfließt. Dieses »Benzol« oder »Toluol« ist bedeutend unreiner. Gleiches gilt im allgemeinen von den höheren Homologen: Xylol und Cumol.

---

[1]) Vgl. Chemische Industrie, 1911 S. 264.

Benzol und Toluol gibt es nach Erfahrung und Theorie nur in einer Form, Xylol und Cumol aber kommen als Isomere nebeneinander im Steinkohlenteer vor. Wenn man nun schon bei Benzol und Toluol so große Schwierigkeit findet, vollständig von Beimengungen anderer Art zu trennen, daß man gewöhnlich ein Benzol von gewisser Beschaffenheit verwendet, so wird die Aufgabe bei Xylol und Cumol noch verwickelter.

Wenn man die Destillation und Rektifikation mit allen Hilfsmitteln so oft wiederholt, daß anders geartete Verbindungen, Thiophen und dergleichen, bis auf ein Minimum entfernt werden, wie dies bei Benzol und Toluol unter Umständen geschieht, so muß man sich bei Xylol und Cumol bewußt sein, daß diese Mittel nicht ausreichen, um die vorhandenen Isomeren voneinander zu trennen.

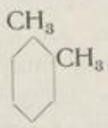
Es fragt sich also, ob man zu diesem Zweck noch andere Methoden neben der Destillation anwenden muß. Diese Frage ist in der Technik nicht allgemein, sondern von Fall zu Fall zu unterscheiden. Es kommt dabei in allen derartigen Fällen immer wesentlich auf den Verwendungszweck an.

Betrachtet man z. B. den Grund der Verschiedenheit der isomeren Xylole, wie er sich aus der Konstitution des Benzols und der relativen Stellung der Seitenketten im Benzol herleitet, so sieht man, daß diese Verschiedenheit durch weitere Veränderungen ebensowohl verschärft als auch gemildert werden kann.

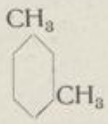
Die Isomerie findet, wenn man das Benzol durch ein Sechseck bezeichnet, wie es üblich ist,

Benzol

ihren Ausdruck in folgenden Formelbildern:



ortho-Xylol



meta-Xylol

para-Xylol.

Sie lassen sofort erkennen, daß es nicht gleichgültig ist, ob man die Stellung der Methylgruppen (CH_3) verändert, oder ob man sie unverändert läßt und neue, aber gleiche Gruppen, z. B. die Nitrogruppe, NO_2, und die Aminogruppe, NH_2, einführt.

Im ersteren Falle wird man die Unterschiede nicht vermindern. Die durch Oxydation entstehenden Aldehyde sind in ihrem Verhalten sehr verschieden. Es reagiert meistens nur einer derselben in genügender Weise, z. B. der meta-Tolylaldehyd,

$$m\,C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CHO\end{cases}$$

allein, wenn es sich um die Darstellung gewisser Farbstoffe der Malachitgrünreihe handelt.

Wenn man also Xylol für diesen Zweck verarbeitet, so muß man die Isomeren genau scheiden, und zwar geschieht dies, indem man längere Zeit mit verdünnter Salpetersäure behandelt, wodurch allein das meta-Xylol nicht oxydiert wird. Die anderen gehen in Säuren über und werden als solche entfernt, bevor man von neuem rektifiziert.

Anders steht die Sache, wenn man Xylol dadurch verändern will, daß man den Benzolrest verändert und wenn man dann Reaktionen vollzieht, welche die neu eingeführten Gruppen, etwa die Aminogruppe, NH_2, oder die Sulfosäuregruppe, SO_3H, betreffen. In diesem Zusammenhange wird die Isomerie der Xylole um so weniger Bedeutung behalten, je größer und verwickelter das Molekül des mit dem Amin oder der Sulfosäure hergestellten Farbstoffes ist.

Ein solcher Fall liegt vor, wenn man die »Azoverbindung« aus Xylidin benutzt, um damit Farbstoffe zu machen, die z. B. folgende Formel haben:

$$\underbrace{C_6H_3\begin{cases}(CH_3)_2\\N\end{cases}}_{\text{Xylolrest}}\underbrace{=}_{\text{Azogruppe}}\underbrace{N\cdot C_{10}H_4\begin{cases}OH\\(SO_3H)_2\end{cases}}_{\text{Naphtholdisulfosäurerest.}}$$

In solchem Zusammenhange tritt die in der Isomerie der Xylole begründete Verschiedenheit mehr zurück.

Man stellt also in kleineren Versuchen fest, welchen Einfluß diese Isomerie auf den Farbenton des kompliziert zusammengesetzten Moleküls hat, und braucht zu diesen Versuchen natürlich jedesmal die vollkommen reinen Verbindungen ebenso, wie man immer zum Zwecke von Vergleichen ganz reines Benzol und Toluol haben muß. Aber für den größeren Betrieb stellt sich die Sache dann so, daß man mit Kolonnenapparaten dasjenige Xylol herstellt, welches den gewünschten Farbenton liefert, weil es vorwiegend eines der Isomeren enthält, ohne gerade ganz frei von den anderen zu sein.

Also stellt man nicht immer chemisch reine Verbindungen her; aber man benutzt Methoden, welche dazu führen, immer wieder denselben Reinheitsgrad und die gleiche Beschaffenheit zu erzielen. Welcher Grad dies sein muß, hängt von der Verwendung ab.

Nun kommen tatsächlich im gewöhnlichen Steinkohlenteer alle drei Xylole vor:

	Siedepunkt:	Schmelzpunkt:
ortho-Xylol	141,0—142°	flüssig,
meta- »	139°	dgl.,
para- »	137,5—138°	15°;

also zunächst ein Gemenge, zwischen 137,5 und 142° siedend, welches durch Destillation nur reich an ortho- oder para-Verbindung zu machen ist. Das genügt für viele große Zwecke und wird deshalb so genau ausgeführt, wie es möglich ist.

Aus dieser Betrachtung erklärt sich eine häufig wiederkehrende Bezeichnung. Man unterscheidet Benzol für Rot und Benzol für Blau, ebenso wie man Blei für die Herstellung der gebräuchlichen weißen Farbe und Blei für Apparate, welche der Einwirkung von Säuren widerstehen, unterscheidet. Das erste muß rein sein, weil sonst die Farbe nicht rein weiß erscheint, das zweite soll erhebliche Mengen von Antimon enthalten, um Widerstand zu leisten.

Ebenso erklären sich die Unterschiede bei dem Benzol; für einzelne Zwecke ist Freiheit von Toluol usw. erwünscht, für andere aber durchaus nicht. Vollkommen chemisch rein ist schließlich kein Blei und kein Benzol, wie es in der Technik gebraucht wird, aber ihre Beschaffenheit ist durchaus nicht gleichgültig. Beide sind so gereinigt, wie es der Zweck erfordert. Insbesondere ist Benzol für Rot und Benzol für Blau so hergestellt, daß sich das erste für Fuchsin, das andere für Triphenylrosanilin eignet.

Überhaupt stellt man im Großbetriebe nur das her, was man gebraucht und reinigt man soweit, wie es nötig ist.

Daran schließt sich aber ganz natürlich die Frage: was wird aus demjenigen Teil der Gruppe der »leichten Teeröle«, welcher nach Aussonderung des für die Farbstoffabrikation Brauchbaren übrig bleibt? Darauf ist zu sagen: man braucht in großem Masstabe sogenannte Solvent-Naphtha (Auflösungsnaphtha), welche großenteils aus Xylolen und Trimethylbenzolen besteht [1]). Sie ist zuerst zum Lösen und Aufquellen von Kautschuk bei Herstellung wasserdichter Zeuge in Aufnahme gekommen und dient jetzt für andere Lösezwecke nicht weniger.

II. Die zweite wichtige Gruppe ist diejenige der Phenole. Deren Typus ist das einfachste Phenol, $C_6H_5 \cdot OH$.

---

[1]) Vgl. G. Schultz: »Bestandteile des Steinkohlenteers, Mitteilungen in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1909 und 1910.

a) Das Phenol ist eine weiße, kristallinische Verbindung, welche leicht Wasser anzieht und in 20 Teilen Wasser löslich ist. Sie schmilzt bei 42° und siedet bei 182°. Mit Alkalien bildet sie salzartige Verbindungen, die in Wasser leichter löslich sind, z. B. $C_6H_5 \cdot ONa$.

Phenol besitzt ausgezeichnete antiseptische Eigenschaften, so daß sich vegetabilische und animalische Stoffe, mit Phenollösung imprägniert, nicht verändern, weil Phenol alle Bakterien tötet. Infolgedessen findet Phenol große Verwendung; dabei steht es so, daß die Farbstoffindustrie Vorteil darin findet, ein verhältnismäßig sehr reines Phenol zu benutzen, während die unreinere, sogenannte Karbolsäure genügende Verwendung anderer Art hat.

Die Darstellung reinen Phenols gründet sich teils auf Synthese, teils darauf, daß die im Steinkohlenteer vorkommenden Homologen, die Kresole,

$$C_7H_8O = C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ OH \end{cases},$$

weniger Verwandtschaft zu den Alkalien haben als Phenol selbst.

Das Ausgangsmaterial für beide, für das Phenol und die Kresole, bilden alle rohen Teeröle, sowohl leichte wie schwere. Aus allen scheidet man zunächst durch Fraktionierung aus, was zwischen 150 und 200° siedet, also die Fraktion, welche sich an die für Benzol und Homologe ausgesonderte, zwischen 80 und 150° übergegangene Fraktion anschließt.

Auch in diesem Falle hält man zuerst weite Grenzen ein; zunächst will man sicher sein, daß kein Phenol, Kresol usw. in einer anderen Fraktion verbleibt.

Die so ausgesonderte enthält aber viel Kohlenwasserstoffe und nur 20—25% in Alkali lösliche Stoffe. Genau bestimmt wird die Menge der letzteren in der schon angeführten Weise durch Schütteln mit Natronlauge von 1,3—1,35 spezifischem Gewicht.

Wenn man nur Phenol gewinnen will, so wendet man zunächst für die große Menge des Öls weniger als die berechnete Menge Natronlauge an. Die Folge davon ist, daß die Hauptmenge der vorhandenen Kresole gleich ungelöst bleibt. Denn das Phenol hat die stärkere Verwandtschaft zu dem Alkali und bemächtigt sich demgemäß zuerst der vorhandenen Menge desselben.

Nachher überläßt man die so hergestellte Lösung von Phenolnatrium der Einwirkung der atmosphärischen Luft in der Kälte. Dabei scheidet sich noch etwas Naphthalin und braune, harzige Substanz ab. Die klare Lösung wird dann mit Kohlensäure gesättigt. Das genügt, um das Phenol wieder abzuscheiden, welches weiterhin in Kolonnen-

apparaten, dem Bedürfnis entsprechend, rektifiziert wird. Diese Apparate haben meistens silberne Kühlschlangen, weil das Phenol andere Metalle angreift und dadurch unansehnlich wird.

b) Kresole, d. h. isomere Verbindungen der Formel

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ OH \end{cases}.$$

Im Steinkohlenteer sind alle drei Isomeren, ortho-, meta- und para-Kresol enthalten. Wenn man also die zunächst in den Ölen zurückgelassenen Kresole durch Anwendung von etwas mehr Natronlauge löst und wieder durch Kohlensäure ausfällt, erhält man ein Gemenge.

Im reinen Zustande unterscheiden sich die drei Isomeren wie folgt:

		Schmelzpunkt:	Siedepunkt:
ortho-Kresol,	C_7H_8O	32°	188°,
meta- »	»	flüssig	201°,
para- »	»	36°	199°.

Sie sind schwer zu trennen. Hauptsächlich dienen die Kresole zur Desinfektion und haben vor Phenol den Vorzug, weniger giftig zu sein. Für die Herstellung der mit Rücksicht darauf verwendeten Präparate, des Lysols und des Kreolins, ist eine genaue Trennung der Isomeren nicht erforderlich.

Wenn ganz reines Präparat hergestellt werden soll, schmilzt man ortho- bzw. para-toluolsulfosaures Kalium mit Kali. Meta-Kresol entsteht bei der Destillation von Thymol mit Phosphorsäureanhydrid.

Für die Zwecke der Farbstoffabrikation begnügt man sich, die bei ungefähr 188° siedende Fraktion, als die an ortho-Kresol reiche, und die bei ungefähr 199° siedende, als die an para-Kresol reiche, darzustellen.

III. Naphthalin, $C_{10}H_8$

Das dritte Produkt ist das gut und leicht kristallisierende Naphthalin, dessen Schmelzpunkt 79—80° und Siedepunkt 216—217° ist; im chemischen Charakter dem Benzol ähnlich, ist es leicht löslich in Alkohol usw.

Es besitzt in hervorragendem Maße die Eigenschaft zu sublimieren, d. h. sich ohne vorheriges Schmelzen bei niedriger Temperatur zu verflüchtigen. Es findet sich daher, wie schon erwähnt, überall, wo Destillationsprodukte der Steinkohlen selbst oder des Teeres sich absetzen und sammeln, im Leuchtgase und in allen Zwischenprodukten,

hauptsächlich in den leichten Ölen und in den von 166—200°, also oberhalb der Cumole übergehenden Ölen.

Im Fabrikbetriebe wirkt die Neigung des Naphthalins zu sublimieren mitunter belästigend. Wo mit großen Mengen bei erhöhter Temperatur zu arbeiten ist, erhält man den Eindruck, daß in dem Raume ein ganz feines Schneegestöber anfängt sich bemerklich zu machen. Durch die überall auftretenden Flitter von Naphthalin werden auf die Dauer alle empfindlichen Schleimhäute etwas angegriffen. Im übrigen ist die Verarbeitung einfach und die Ausbeute gut.

Dies ist wesentlich, weil in der Farbstoffindustrie der Verbrauch von Naphthalin bereits sehr groß ist und stetig zunimmt. Auch als Brennstoff für Gasmotoren dient es zuweilen. Man schmilzt es, führt die Dämpfe durch ein Rohr in den Zerstäuber und läßt es von Luft aufnehmen. Das Gemenge von Naphthalindampf und Luft wirkt in der Explosionskammer, wie ein Gemenge von Benzindampf und Luft.

Die Reinigung des Naphthalins vollzieht sich in folgender Weise:

Man preßt ab, wäscht wiederholt mit Natronlauge und setzt dann 10% Schwefelsäure von 45° $B^é$ zu. Nachdem auch diese wieder ausgewaschen ist, wird nochmals auf 100° erwärmt, da die Phenole schwer zu entfernen sind. Endlich wird destilliert und dabei geht Naphthalin bei 210° in dickem Strahl über (vorher Naphthalin mit Kristallwasser).

Dann folgt bei 235—240° ein gelbes Öl, bestehend aus α- und β-Methylnaphthalin, $C_{10}H_7 \cdot CH_3$. Dieser Umstand, daß isomere Monomethylnaphthaline erhalten werden, während man nur ein einziges Toluol kennt, hat seine Bedeutung für die Auffassung der Naphthalinderivate.

Die 8 Wasserstoffatome des Naphthalins sind zwar alle, denen des Benzols ähnlich, in einem festen, aus 10 Kohlenstoffatomen gebildeten Kerne gelagert. Da es aber 10 Kohlenstoffatome und nur 8 Wasserstoffatome sind, muß man annehmen, wie das Schema andeutet, daß ein Teil des Kernes nur aus Kohlenstoff besteht, und es ist nicht gleichgültig, ob die Methylgruppe ein Wasserstoffatom vertritt, welches näher bei dieser, nur aus Kohlenstoff gebildeten Stelle seinen Platz hat oder weiter davon ab.

In dieser Beziehung sind 4 Plätze gleich (α) und 4 Plätze davon zu unterscheiden (β):

Deshalb gibt es α- und β-Monomethylnaphthalin, also schon Isomerie bei der Substitution des ersten Wasserstoffatoms und im ganzen sehr viel mehr Isomerie bei den Naphthalin- als bei den Benzolderivaten.

Nach den Methylnaphthalinen folgen bei der Destillation die »schweren Öle«, die im wesentlichen aus Dimethyl- und Trimethylbenzolen bestehen, aber auch weniger bestimmte Kohlenwasserstoffe enthalten.

IV. Anthracen ist der Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{10}$, dessen Konstitution die Formel

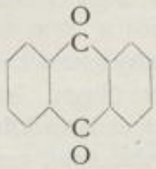
angibt. Es ist eine weiße, in Blättchen oder monoklinen Tafeln kristallisierende Verbindung, die im reinen Zustande violette Fluoreszenz zeigt (bei Tageslicht).

Diese wird deutlicher, wenn man mit Alkohol befeuchtet, das Glas tief hält und von oben betrachtet. Das im durchgehenden Lichte weiße Anthracen erscheint dann im auffallenden Lichte violett.

Die kleinste Menge des häufig beigemengten Chrysogens hebt die Fluoreszenz auf. Durch die bleichende Wirkung des Sonnenlichtes wiederum verliert das Chrysogen seine gelbe Farbe, und dann tritt die Fluoreszenz hervor, auch bei unreinem Anthracen.

Der Schmelzpunkt des Anthracens liegt bei 213°. Die Sublimation erfolgt schwierig und die Destillation erst bei 351°.

Durch Oxydationsmittel wird es in Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$, übergeführt, also nicht in eine Säure, wie die meisten anderen Kohlenwasserstoffe.



Anthrachinon.

Im übrigen ist es sehr passiv und schwer löslich. Z. B. lösen:

100 Teile	Alkohol vom spez. Gewicht 0,794	bei	78°	: 0,83 Teile,
100 »	Äther	»	15°	: 1,17 »
100 »	Benzol	»	15°	: 0,97 »

An Umkristallisieren großer Mengen ist daher kaum zu denken. Die Reinigung ist überhaupt so erschwert, daß man sich im größeren

Betriebe mit verschieden, z. B. grün aussehenden Produkten begnügt, welche oft nur 80 % Anthracen enthalten.

Es wird dadurch eine zweite Reinigung beim Anthrachinon bzw. beim Dichloranthracen erforderlich; dies hat seine Bedeutung, weil das Anthracen einem der größten Farbstoffbetriebe, der Alizarinherstellung, dient.

Man könnte wohl daran denken, Anthracen, welches aus Teer nur in geringen Mengen von etwa 2 % hervorgeht, anders herzustellen. Mit Rücksicht darauf verdient erwähnt zu werden, daß Anthracen vielleicht kaum als solches fertig im Steinkohlenteer vorhanden ist, vielmehr als sekundäres Produkt aus phenolartigen Verbindungen entsteht, wenn die Teerdestillation bei hohen Temperaturen ihr Ende erreicht.

Z. B. ist folgende Gleichung durch einzelne Erfahrungen bestätigt:

$$\underset{\text{Kresol}}{C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown OH\end{matrix}} + \underset{\text{Kresol}}{\begin{matrix}HO\diagdown\\ H_3C\diagdown\end{matrix}C_6H_4} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Anthracen}}{C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH\diagdown\\ |\\ \diagdown CH\diagup\end{matrix}C_6H_4} + \underset{\text{Wasser.}}{3\,H_2O}$$

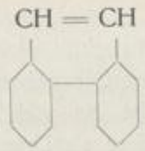
Kurz, die Anthracendarstellung kann andere Gestalt gewinnen. Vorläufig nimmt die Reinigung des Teeranthracens etwa folgenden Verlauf.

Da man den gewöhnlichen Weg der Reinigung nicht einschlagen kann, betritt man einen anderen. Die gewöhnliche Art, zu reinigen, besteht darin, daß man löst und die Nebenstoffe ungelöst zurückläßt. Hier tut man das Umgekehrte. Man wendet alle Mittel an, welche geeignet sind, die Nebenstoffe zu entfernen und behält ein möglichst davon befreites Anthracen zurück. Es handelt sich also um Trennungen besonderer Art, und man kann immer nur mäßigen Erfolg im Großbetriebe erwarten.

Das aus der Destillation des Steinkohlenteers hervorgegangene Rohanthracen, ein fettiger, sehr unreiner Rohstoff, wird folgenden Hauptarbeiten unterworfen.

Zunächst findet ein Abschleudern und Abpressen statt, mit dem Erfolge der Entfernung aller öligen, bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Beimengungen. Die dadurch erhaltenen, scheinbar trockenen Preßkuchen werden dann geschmolzen, um alles darin noch enthaltene Wasser zu entfernen. Denn die Feuchtigkeit verhindert den richtigen Angriff der weiteren Mittel. Diese in geschlossenen eisernen Apparaten zur Reinigung angewendeten Mittel sind solche, die das Anthracen selbst ungelöst lassen; namentlich Pyridinbasen, die also auch hier Verwendung finden.

Sie bringen die Hauptmenge der Verunreinigungen nach und nach in Lösung, nämlich Phenanthren, $C_{14}H_{10}$,



ein Isomeres des Anthracens, Karbazol, $C_{12}H_9N$, Akridin, $C_{13}H_9N$, sowie Paraffine, wenn sie vorhanden sind.

Durch wiederholte Waschungen bringt man ein Produkt zustande, welches im besten Falle 95 % Anthracen enthält. Das daraus hergestellte Anthrachinon (siehe bei Alizarin) oder andere Derivate bedürfen daher als solche noch weiterer Reinigung.

Aus diesen Angaben geht zur Genüge hervor, daß die Aussonderung der vier Hauptstoffe, deren die Farbstoffindustrie bedarf, nämlich des Benzols, des Phenols, des Naphthalins und des Anthracens, recht große Schwierigkeiten macht. Da nun zugleich die Ausbeute im ganzen gering ist, würde die Teerverarbeitung nur mit unverhältnismäßigen Kosten zu betreiben sein, wenn nicht die anderen Produkte aus Teer ihre Bedeutung hätten.

Diese, neben Benzol bis Anthracen aus dem Teer gewonnenen Produkte sind erstens die sogenannten »schweren Öle«, der Hauptmenge nach zwischen 240 und 270° siedend, und zweitens das Steinkohlenteerpech, der Rückstand in den Retorten.

Von diesen hat nun jedes seine Bedeutung; darauf beruht es, daß der Steinkohlenteer unter allen Umständen mit Vorteil verarbeitet werden kann.

Bezüglich der »schweren Öle« gilt folgendes.

Sie sind als Rohmaterial für die Gewinnung von Pyridinbasen immer zu berücksichtigen, meistens sogar besser als die leichten Öle, da die Homologen des Pyridins schon ziemlich hoch sieden. Da es auf die Phenole hierbei nicht mehr ankommt, wird zuerst mit Natron gewaschen und dann Schwefelsäure zur Bindung der Pyridinbasen benutzt.

Namentlich dienen die schweren Teeröle

1. als Lösungsmittel in großen Betrieben. Solche Betriebe sind hier schon erwähnt worden bei Gewinnung des Benzols aus den Koksgasen, wo ein Waschöl in großer Menge zu benutzen war.

Ebenso sind die schweren Teeröle Lösungsmittel für Harze, bei Herstellung von Firnissen usw.

2. Ferner haben diese Öle die Eigenschaft, Kohlenstoff in sehr feiner Form abzusondern, wenn sie zum Brennen gebracht werden. Sie »rußen« so stark, daß man davon Gebrauch macht. Alle aromatischen

Kohlenwasserstoffe tun dies. Schon das Benzol brennt mit rußender Flamme und ist deshalb als Leuchtöl nicht zu gebrauchen, Naphthalin rußt stark, die höher siedenden Öle geben Mengen von Ruß, die man sammeln kann; dieser Ruß ist ein viel benutzter Stoff — schwarze Farbe, wie man sie insbesondere als Druckerschwärze in großem Umfange gebraucht, nachdem sie mit Öl angerieben ist. Der Ruß wird in besonders hergerichteten Kammern aufgefangen, wie Figur 188 erkennen läßt. Er dient auch zur Herstellung von Elektroden in Verbindung mit Teer.

3. Größere Mengen der schweren Öle werden gebraucht zum Imprägnieren von Holz, damit dieses den Einflüssen der Atmosphärilien

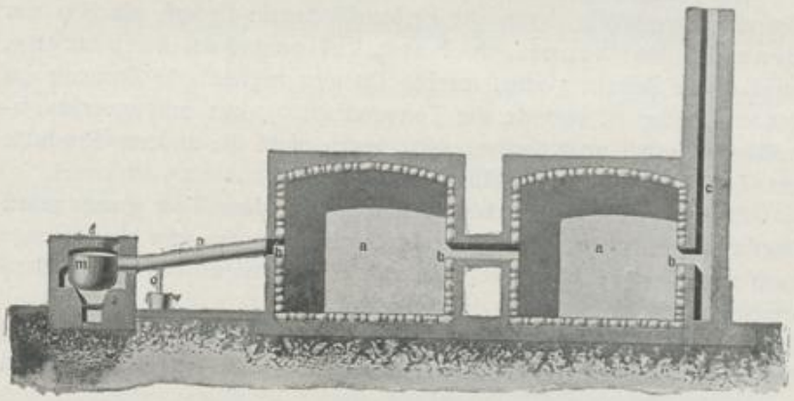


Fig. 188. Kammer für Ruß.

d = Herd mit der gußeisernen Schale *m*; *n* Blechrohr zum Kondensieren der flüssigen Produkte, die durch *o* nach der Vorlage *v* abfließen, *a a* Rußkammer durch Öffnungen *b b* verbunden, *c* Kamin.

länger wiedersteht, als sonst der Fall sein würde. Besonders handelt es sich dabei um Eisenbahnschwellen, aber auch um anderes Holz, das in Berührung mit dem feuchten Boden bleibt.

Die Wirkung der Öle beruht in erster Linie auf einem gewissen Gehalt an Phenolen; dieser soll etwa 10 % ausmachen. Außerdem verstopft aber auch das mit den Ölen eingeführte Naphthalin usw. die Poren und verhindert dadurch die Fäulnis für längere Zeit.

Es ist demnach gerade ein unreines Rohprodukt der ersten Teerdestillation, welches in großen Mengen als solches zur Verwendung kommt: schwere Öle, die noch Phenol und Naphthalin enthalten, also Stoffe, die man auch in der angegebenen Weise daraus entfernen kann.

Man darf aber nicht meinen, daß auch Phenol und Naphthalin als solche zu benutzen wären. Sie müssen in flüssigen Ölen gelöst

sein und in Lösung mindestens 1 Zentimeter tief in das Holz getrieben werden. Dazu verhilft Druck und luftverdünnter Raum in starken, widerstandsfähigen Kesseln von Zylinderform. Die Zylinder sind etwa 20 Meter lang und haben 2 Meter Durchmesser. Die Blechstärke ist so gewählt, daß sie einen Druck von 13—16 Kilogramm auf den Quadratzentimeter gut aushalten.

Die Hölzer werden, nachdem sie dem Zweck entsprechend zugeschnitten sind, durch längeres Lagern und leichtes Erwärmen ganz trocken gemacht. Dann führt man sie auf Schienenwagen in die Zylinder ein, schließt diese vollkommen durch Deckel und pumpt sie

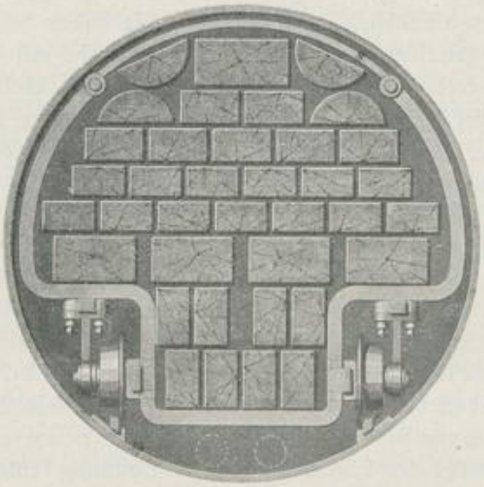


Fig. 189. Holzimprägnierung.

mittels starker Luftpumpen aus, um die Poren des Holzes zu öffnen (vgl. Figur 189).

Das Teeröl wird zunächst auf 30—40° erwärmt, damit es genügend dünnflüssig ist, und dann eingelassen, so daß der Zylinder angefüllt wird. Wenn dies geschehen, gibt man durch Zupumpen von Luft einen Druck von 10—13 Atmosphären.

Hierdurch wird das Öl etwa 1,25 Zentimeter tief in das Holz getrieben, was für die meisten Zwecke genügt. Man kommt leicht so weit, daß

1 Kubikmeter Eichenholz 90 Kilogramm Öl,
1 » Kiefernholz 180 » »

aufnimmt und nachher festhält.

Nur in einzelnen Fällen ist eine Imprägnierung bis auf 2,5 Zentimeter erforderlich, was dann durch entsprechend stärkeren Druck oder besser durch Nachbehandlung der getränkten Hölzer mit Wasserdampf erreicht wird.

Nachdem der Druck einige Zeit bestanden hat, wird das Rohr geöffnet, welches das Öl führt, so daß der Überschuß des letzteren in den Behälter zurücktritt. Dann wird der Druck abgelassen und das Holz entnommen.

4. Dazu kommt die Benutzung der schweren Teeröle für Heizung von Kesseln usw.

Wie die gasförmigen, so gewinnen die flüssigen Heizstoffe gegenüber den festen allmählich an Bedeutung. Sie haben bei richtiger Anwendung die gleichen Vorzüge, nämlich daß sie mit weniger Luftüberschuß zu verbrennen sind, und daß sie weder Asche noch Rauch geben. Dies ist mit Rücksicht auf die Erdöle schon hervorgehoben und gilt ebenso für die schweren Teeröle. So gibt es schon sehr gut wirkende Heizungen, die auf Zuführung der Teeröle mit Düsen, die nach Art der Injektoren Luft in passender Menge mit zuführen, beruhen.

Im allgemeinen ergibt sich also, daß die Benutzung dieser Öle schon eine vielseitige und der weiteren Ausdehnung fähige ist.

Das letzte der sechs großen Produkte aus Steinkohlenteer ist das aus den Retorten abgelassene »Pech«, auch »Asphalt« genannt. Es dient zur Herstellung von Trottoirs, Straßenpflaster, Dachpappe, sowie in manchen Gewerben, hauptsächlich aber in der Brikettfabrikation.

Große Mengen von Kohlenklein, d. h. von Bruch und Abfall der Steinkohle, die bei der Förderung und Versendung entstehen, werden zu brauchbaren Formstücken, sogenannten Briketts verarbeitet, indem man sie durch Pressen mit Steinkohlenteerpech verbindet. Deshalb ist auch die Beschaffenheit dieses letzten Produktes nicht gleichgültig. Es muß beim Erwärmen weich werden und als Bindemittel für Kohle brauchbar sein.

Mit Rücksicht darauf wurde schon früher erläutert, daß dieses Pech teils aus Asphalt, d. h. einer löslichen und erweichenden Masse besteht, teils aus fein verteilter, in der Masse suspendierter Kohle. Die Menge der letzteren darf nicht zu groß sein.

Der hierdurch klargestellte, im ganzen große Zusammenhang mit anderen Betrieben gibt dem Teer seine Bedeutung. Weil der Teer

1. als Nebenprodukt immer entsteht, sowie
2. auf schwere Öle und Pech zu verarbeiten ist, kann man
3. jede Substanz, die nur wenige Prozente darin ausmacht, nebenbei gewinnen.

Danach können wir die organischen Farbstoffe, die wir als leitenden Gesichtspunkt wählten, von neuem ins Auge fassen; sie können hier nicht so eingehend beschrieben werden, wie es an sich bei der Bedeutung dieses Industriegebiets erforderlich wäre. Es sei deshalb auf die Sonderschrift des Verfassers »Organische Farbstoffe«, herausgegeben von Theodor Steinkopff (Dresden 1909), verwiesen.

8. III. 1914
5. IV. 1914.

Fabrikation organischer Farbstoffe.

Die für die Farbstoffabrikation zu benutzenden Produkte gehen nicht unmittelbar durch einfache Operationen in Farbstoffe über.

Die folgende, von einem meiner Schüler, Herrn Dr. G. Zierold, im Jahre 1900 entworfene Übersicht (Fig. 190) läßt erkennen, daß der Weg, der von der Steinkohle aus zu Benzol, Toluol, Naphthalin usw. führt, noch verhältnismäßig kurz ist, wenn man ihn vergleicht mit der Reihenfolge von Prozessen, welche von diesen Kohlenwasserstoffen zu irgend einem der bekannten Farbstoffe führen.

Gewisse Abschnitte treten dabei deutlich hervor; man kann bei Zwischenprodukten Halt machen und von diesen zu den Farbstoffen selbst weitergehen. So ist es im Fabrikbetriebe üblich.

Die ersten Abschnitte bezeichnet W. Vieweg in seinem Bericht über die Weltausstellung zu St. Louis 1904 [1]) kurz und treffend wie folgt.

»Nachdem mit der Entwicklung der Eisenindustrie in Deutschland die Koksdarstellung bedeutend zugenommen hat, sind die aus den Koksgasen verdichteten Mengen von Teer, namentlich von Benzol und Toluol, dem früher größtenteils von England aus befriedigten Bedürfnis zu Hilfe gekommen. Etwa 3000 neue, mit Teergewinnung arbeitende Koksöfen liefern so viel Benzol, daß die deutsche Farbstoffabrikation bezüglich der Rohstoffe unabhängig geworden ist. Die aus dem Teer gewonnenen Produkte werden zunächst durch verhältnismäßig wenige, im größten Maßstab betriebene Prozesse in Zwischenprodukte, welche für Farbstoffe zu verwerten sind, übergeführt.

Nitrierung ist der erste große Prozeß, der in sehr vielen Einzelfällen mit dem Erfolge der Bildung von Mono-, Di- usw. Nitroderivaten ausgeführt wird. Das zuerst von Mitscherlich dargestellte Nitrobenzol, das auch in der Parfümerie dient, ist der Typus dieser Verbindungen; alle bedingen starken Verbrauch von Salpeter- und Schwefelsäure.

Amidierung ist der zweite Prozeß. Er erfolgt durch Reduktion

[1]) Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge von F. B. Ahrens, Bd. X, Heft 5 und 6.

von Nitrobenzol usw., also unter Benutzung von Nitroverbindungen, und führt zu dem von Unverdorben entdeckten Anilin, sowie zu

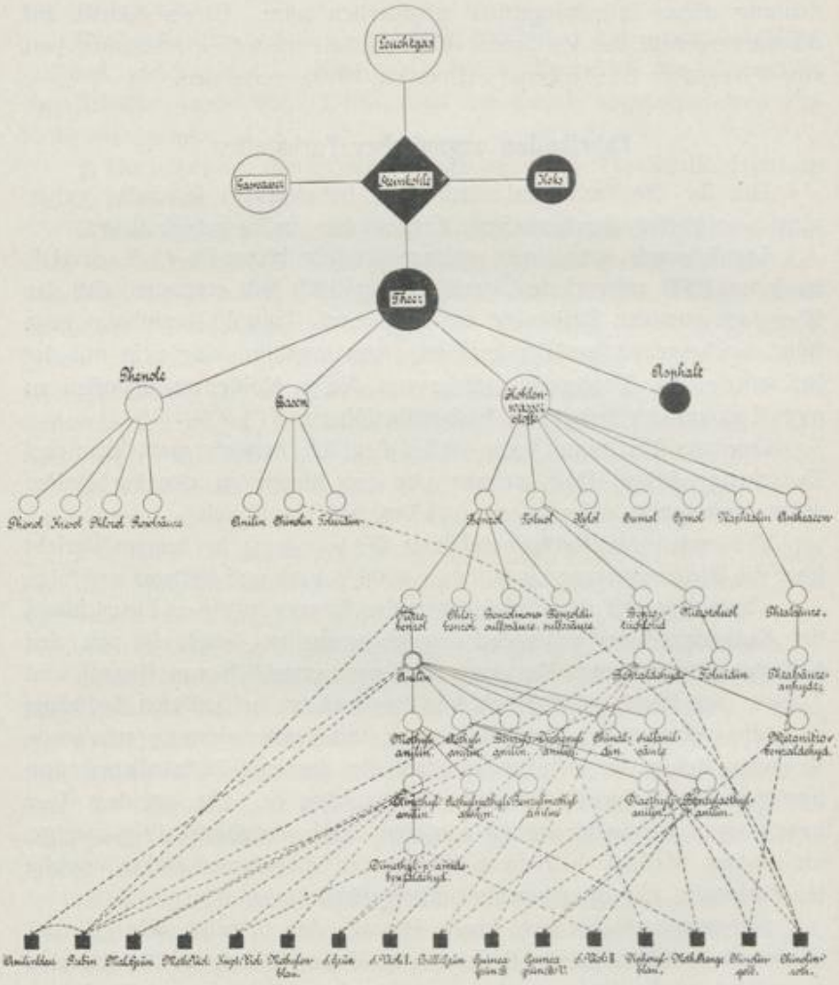


Fig. 190. Zusammenhang der Farbstoffe mit den Produkten aus Steinkohle.

unzähligen, in den Farbenfabriken gebrauchten Basen der aromatischen Reihe.

Peter Grieß hat den dritten, nicht minder wichtigen Vorgang entdeckt; denjenigen der Diazotierung, welcher an die Amidoverbindungen anknüpft.

An vierter Stelle ist die Alkalischmelze von Sulfosäuren zu nennen. Sie wurde durch die von H. Wichelhaus und seinen Schülern im Jahre 1869 begründete Naphtholfabrikation in die Technik eingeführt.

Nimmt man dazu die Alkylierung, die Chlorierung und die verschiedenen Oxydationsprozesse, welche zu Formaldehyd, Phthalsäure usw. führen, so sind diejenigen Reaktionen bezeichnet, deren man zur Herstellung aller der in St. Louis von deutschen Gelehrten mit bereitwilliger Unterstützung der Farbenfabriken ausgestellten Vorprodukte für künstliche Farbstoffe bedarf.«

Die Farbstoffe selbst sind nicht so kurz zusammenzufassen. Sie sind aber für den Zweck der Weltausstellung in Paris 1900 in ein System gebracht worden [1]), welches mehrfach angenommen wurde und folgende Gruppen erkennen läßt: Nitrofarbstoffe, Azoxyfarbstoffe, Azofarbstoffe, Auraminfarbstoffe, Triphenylmethanfarbstoffe, Pyroninfarbstoffe, Akridinfarbstoffe, Nitrosofarbstoffe, Oxyketon- und verwandte Farbstoffe, Indophenolfarbstoffe, Oxazin- und Thiazinfarbstoffe, Thiobenzenylfarbstoffe, Chinolinfarbstoffe, Anilinschwarz, Indigo.

Eine der wichtigsten Gruppen ist derjenige der Triphenylmethanfarbstoffe. Die Darstellung des dazugehörigen Fuchsins — welches auch Anilinrot oder Rubin heißt — läßt die oben erwähnten Abschnitte erkennen. Man kommt von einem Teerkohlenwasserstoff zu Zwischenprodukten und dann zu dem Farbstoff in folgender Weise.

1. Benzol wird durch Behandlung mit einem aus Salpetersäure und Schwefelsäure bestehenden Nitriergemisch in Nitrobenzol übergeführt, nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3} = \underset{\text{Nitrobenzol}}{C_6H_5NO_2} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Das Nitrobenzol ist eine ölige Flüssigkeit, welche eine wertvolle Eigenschaft mit dem Bittermandelöl teilt. Sie wird in der Parfümerie und der Seifenfabrikation viel verwendet, weil sie ähnlich riecht wie natürliches Bittermandelöl.

Man sieht erstens, daß aus Benzol leicht aromatische Verbindungen entstehen, und daß sich der Name für die ganze Gruppe erklärt; zweitens ergibt sich daraus, was ein Surrogat ist.

Nitrobenzol ist seiner ganzen Natur nach etwas anderes als Bittermandelöl. Es teilt mit demselben nur die eine Eigenschaft, den Geruch, und diese noch nicht einmal vollständig. Dies ist zu betonen, weil sich die Bezeichnung »Surrogat« auf Fälle übertragen hat, auf

[1]) H. Wichelhaus, historische Ausstellung in Paris 1900.

die sie nicht paßt. Wenn durch Synthese die Substanz selbst hergestellt ist, wie in späteren Fällen zu zeigen ist, liegt die Sache anders.

Für die Farbstoffabrikation ist wesentlich, daß ähnliche Nitroverbindungen auch aus den anderen »aromatischen« Kohlenwasserstoffen entstehen. Dem Nitrobenzol entspricht Nitrotoluol, und zwar in drei isomeren Formen, außerdem Nitroxylol, Nitronaphthalin usw.

2. Aus dem Nitrobenzol erhält man Anilin;

$$\underset{\text{Nitrobenzol}}{C_6H_5 \cdot NO_2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{3\,H_2} = \underset{\text{Anilin}}{C_6H_5 \cdot NH_2} + \underset{\text{Wasser.}}{2\,H_2O}$$

Das Anilin ist eine farblose, ölige, im Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, welche, ähnlich wie Ammoniak, mit den Säuren weiße, gut kristallisierende Salze bildet.

Man stellt Anilin in großem Maßstabe dar, indem man Nitrobenzol mit Eisenspänen und Salzsäure reduziert. Nachher wird alkalisch gemacht und mit Wasserdampf überdestilliert. Trocken destilliert das Anilin bei 182°.

Ähnlich verhalten sich die homologen Basen, die Toluidine, Xylidine, Naphthylamine usw.

Alle eignen sich zur Herstellung von Farbstoffen. Bei Einwirkung der bekannten Oxydationsmittel zeigt Anilin Färbungen, wie der Entdecker des »Anilinschwarz«, F. Runge, schon im Jahre 1834 feststellte; z. B. gibt Chlorkalk gleich eine deutliche Färbung.

3. Die Methoden zur Herstellung brauchbarer Farbstoffe sind aber nicht einfach; z. B. erfolgt die Herstellung des Fuchsins durch Einwirkung von Nitrobenzol auf Anilin und Toluidin, so daß der Sauerstoff des ersteren oxydierend wirkt.

Das passend hergestellte Gemenge der drei öligen Flüssigkeiten wird in großen eisernen Schmelzkesseln, die etwa 250 kg fassen, längere Zeit erhitzt. Dann bildet sich im einfachsten Falle nach der folgenden Gleichung p-Rosanilin:

$$\underset{\text{Nitrobenzol}}{C_6H_5 \cdot NO_2} + \underset{\text{Anilin}}{C_6H_5 \cdot NH_2} + \underset{\text{Toluidin}}{C_7H_7 \cdot NH_2} = \underset{\text{p-Rosanilin}}{C_{19}H_{17}N_3} + \underset{\text{Wasser.}}{2\,H_2O}$$

Pararosanilin und das homologe Rosanilin sind weiße, kristallinische Basen, welche mit Säuren intensiv rot gefärbte Lösungen und grün kristallisierende Salze bilden.

Die Eigentümlichkeit, daß die feste Substanz, welche das Licht reflektiert, die Komplementärfarbe zeigt von derjenigen, welche die durchsichtige Lösung hat, kommt bei Farbstoffen häufig vor. Sie ist ein Kennzeichen für den Abschluß des Darstellungsprozesses; die in den Schmelzkesseln gebildete, beim Erkalten fest werdende Masse ist glänzend grün wie die Flügeldecken gewisser Käfer.

4. Diese Masse ist eine Rohschmelze, welche erst durch eingehende Reinigung auf kristallisiertes, zum Färben geeignetes Produkt verarbeitet wird.

Dadurch ist der Weg erklärt, der, in dem Zieroldschen Schema durch einige punktierte Linien angedeutet, vom Benzol zu dem Farbstoff Rubin führt.

Nicht so schematisch lassen sich die dazu erforderlichen Apparate andeuten. Die Farbstoffindustrie in ihrer weiteren Entwicklung hat sogar ganz neue Apparate, die eine besondere Berücksichtigung verdienen, eingeführt. Dafür mögen die zunächst zur Darstellung des in dem Schema genannten Dimethylanilins benutzten Autoklaven oder Druckkessel ein Beispiel geben.

Wenn man unter Mithilfe von Schwefelsäure oder Salzsäure Anilin und Methylalkohol erhitzt, so findet im wesentlichen folgender Vorgang statt:

$$\underset{\text{Anilin}}{C_6H_5 \cdot NH_2} + \underset{\text{Methylalkohol}}{2\,CH_4O} = \underset{\text{Dimethylanilin}}{C_6H_5 \cdot N\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3\end{matrix}} + \underset{\text{Wasser.}}{2\,H_2O}$$

Genügender Erfolg tritt aber nur bei Anwendung starken Druckes ein. Man erhitzt 8—10 Stunden auf 180—200°, d. h. weit über den Siedepunkt des Methylalkohols (66°) und hat mit einem Druck von etwa 30 Atmosphären zu rechnen.

In diesem Falle kann man mit geringerem Druck auskommen, wenn Chlormethyl auf Anilin zur Einwirkung gebracht wird. Im ganzen aber bleibt es unerläßlich, Vorgänge dieser Art durch starken Druck zu bewirken.

Unter den genannten Apparaten sind also immer solche zu verstehen, die genügend stark in Metall gearbeitet sind. Die erste Bezeichnung paßt für eine Art der im ganzen ziemlich verschieden hergerichteten und besonders kontrollierten Apparate.

Autoklaven, d. h. Selbstschließer, sind aus Gußstahl hergestellte Kessel, welche oben eine ovale Öffnung haben. Zu dieser paßt ein ebenfalls ovaler Deckel so, daß man ihn einschieben und im Innern drehen kann; der Deckel ist mit einem Bleiring versehen, welcher die Dichtung ausmacht. Er wird im Innern so gedreht, daß er die Öffnung verdeckt, und durch einen Bügel gehalten. Wenn dann Druck im Apparat entsteht, wird der Deckel angepreßt; es kommt Selbstschließung zustande (vgl. Figur 191).

Im übrigen gibt es verschieden hergerichtete »Druckkessel«. Bei den meisten ist der Deckel durch Schrauben gehalten, und diese

müssen beim Steigen der Temperatur etwas angezogen werden. Nur kleine Apparate sind von Kupfer, die meisten von Eisen; in vielen Fällen ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß das Eisen durch die Reagenzien, z. B. durch Salzsäure, angegriffen wird. Dann haben die Druckkessel Einsätze, die man nach jedesmaligem Gebrauche herausnehmen kann, und die gegen den eigentlichen starken Kessel hin durch eine leicht schmelzende Legierung abgedichtet sind. Schraubenkessel sieht man auf den beiden folgenden Figuren (Figur 192 und 193), den Einsatz auf der Figur rechts.

Diese Einsätze können aus Eisen, aus Ton oder emailliertem Metall sein. Daran erkennt man entweder den Angriff und erneuert demgemäß

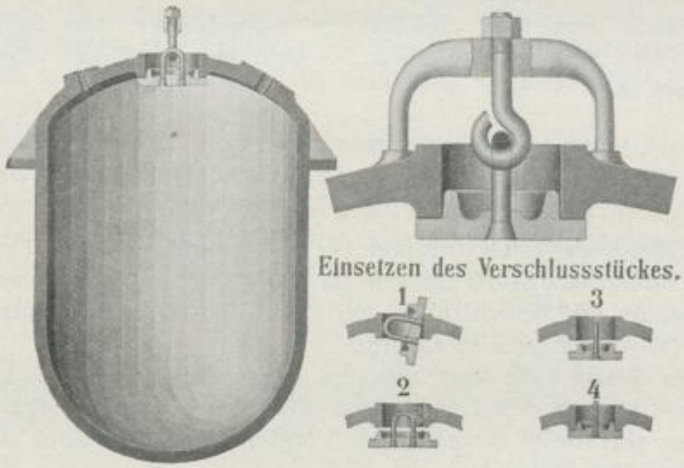


Fig. 191. Autoklav.

den Einsatz, oder es findet überhaupt kein Angriff statt. Im Betriebe verrät sich solcher Angriff, wenn er zur Entwicklung von Wasserstoff führt.

Normalerweise geht der Druck auf 20—40, in seltenen Fällen bis auf 50 Atmosphären; sobald aber Wasserstoff oder überhaupt ein permanentes Gas auftritt, kommen Unregelmäßigkeiten, und zwar gefährliche, vor. Dann kann der Kessel platzen, wie die Erfahrung bereits gelehrt hat.

Bei Schraubenkesseln gibt die Stelle nach, wo der Zusammenhang durch die Bohrungen geschwächt ist: der Deckel fliegt nach oben. Was aber bei einem »Autoklaven« eintreten wird, ist schwer zu sagen, um so weniger, als bei diesem meist keine Sicherheitsventile anzubringen sind.

Auch das Manometer wird leicht durch Sublimation aus dem Innern gestört, z. B. bei Arbeiten mit Naphthylamin. Sind zwei Manometer angebracht, so bleibt vorläufig eins im richtigen Gange.

Aus dem Ganzen geht hervor, daß man Reaktionen, bei denen permanente Gase auftreten können, besonders zu regeln hat. Im übrigen liegt die erforderliche Sicherheit darin, daß die Apparate von Zeit zu Zeit auf etwa das Doppelte des Arbeitsdruckes geprüft werden; also, wenn der Arbeitsdruck bis 50 Atmosphären gehen kann, alle 3—4 Wochen auf 100 Atmosphären. Dieser Probedruck wird durch Wasser hergestellt und bewirkt höchstens ein Zerreißen.

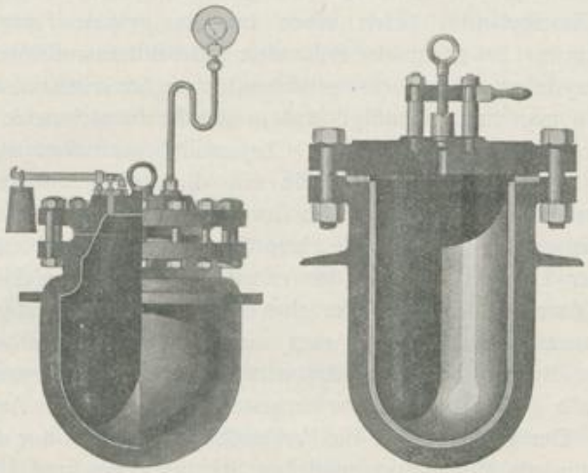


Fig. 192 und 193. Druckkessel.

Die Heizung der Autoklaven und Druckkessel ist verschieden: sie erfolgt durch Wasserbäder, durch Dampf, durch Metallbäder und noch häufiger unmittelbar.

Hauptvorgänge darin sind:

1. Methylierung und Äthylierung nicht nur von Basen, wie Anilin, sondern auch von Farbstoffen;
2. Einführung der Gruppe NH_2, z. B. Herstellung von β-Naphthylamin aus β-Naphthol;
3. Einführung der Hydroxylgruppe OH, an Stelle des Schwefelsäurerestes SO_3H.

Der Verlauf dieser Reaktionen wird durch den hergestellten Druck so begünstigt, daß Hunderte solcher Apparate im Gebrauche sind.

Über die Benutzung des Dimethylanilins für Farbstoffe ließe sich

vieles sagen; es ist für diesen Zweck sehr geeignet. Hier mögen einige kurze Angaben genügen.

1. Für die Herstellung von Violett aus der methylierten Base genügt die Behandlung mit Oxydationsmitteln. Schon in der Kälte tritt die Farbe auf, wenn man Chloranil zusetzt. Aber auch hier ist das gute Verfahren langsam entstanden. Sogenanntes »Kristallviolett« stellt man jetzt durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd (Phosgen) auf Dimethylanilin her. Es enthält eine vollkommen farblos in Lösung gehende Base, das Hexamethyl-p-Rosanilin, welche durch Säuren tief violett gefärbt wird, und bildet Kristalle mit Messingglanz, wodurch ein neues Beispiel für Auftreten der Komplementärfarbe gegeben ist.

2. Dimethylanilin liefert einen intensiv grünen Farbstoff, das »Malachitgrün«, bei geeigneter Behandlung mit Bittermandelöl und nachheriger Oxydation der zunächst entstehenden weißen kristallinischen Base.

Wenn man nun hinzufügt, daß in der Fuchsinschmelze auch ein brauchbarer gelber Farbstoff, das »Chrysanilin,« enthalten ist, daß aus Rosanilin durch Kochen mit Anilin ein allgemein benutztes »Anilinblau« entsteht, endlich, daß Anilin durch Oxydation in Schwarz übergeht, so ist es klar, daß sich alle Hauptfarben von Anilin ableiten lassen.

Dieser Umstand hat in der ersten Zeit der Entwicklung ganz natürlich dazu geführt, daß man alles unter der Bezeichnung »Anilinfarben« zusammenfaßte. Jetzt sagt man richtiger »Teerfarben«, weil nicht nur Benzol bzw. das davon abgeleitete Anilin benutzt wird, sondern alle genannten aus Teer hergestellten Produkte zur Anwendung kommen. Demgemäß liefert die Farbstoffindustrie nicht nur die Hauptfarben, sondern alle nur erdenklichen Schattierungen und Übergänge, aber nicht etwa durch Mischung, sondern als Erzeugnisse von lauter einzelnen, fein ausgearbeiteten Prozessen.

Solche, anfangs nicht geahnte Entwicklung der Sache ist der großen Zahl der »Azofarbstoffe« zuzuschreiben; deren Herstellung hängt wiederum mit einem bemerkenswerten Umstande zusammen. Man hat gefunden, daß die Atome des Stickstoffs sich untereinander zu Gruppen vereinigen, ähnlich denjenigen des Kohlenstoffs. Allerdings gibt es bei weitem nicht so viele Stickstoffgruppen wie Kohlenstoffketten, -ringe usw. Aber die Gruppe — N_2 —, welche nach beiden Seiten hin verbindungsfähig ist, führt mit Leichtigkeit zur Verbindung zahlloser anderer Gruppen und Atome, wobei sehr häufig Farbenbildung eintritt. Sie ist es also, welche das Wesentliche der Azofarbstoffe [1]) ausmacht, indem sie einmal oder mehrmals darin vorkommt.

[1]) Von dem französischen Worte »Azote«, d. i. »Stickstoff« abgeleitet.

Azobenzol macht man aus Nitrobenzol, Diazobenzolchlorid aus Anilin; es sind die Verbindungen $C_6H_5 — N_2 — C_6H_5$ und $C_6H_5 — N_2 — Cl$.

Beide sind für Farbstoffe zu gebrauchen, und da beide nicht allein dastehen, sondern viele ähnliche und homologe Azoverbindungen herzustellen sind, entspringt schon daraus eine große Zahl von Variationen der weiteren Prozesse. Dazu kommt, daß alle diese Prozesse bei gewöhnlicher Temperatur, ohne Anwendung besonderer Apparate, zu vollziehen sind. Diazobenzolchlorid wirkt sofort auf ein zweites Molekül des Anilins, aus dem es entstand, und bildet so einen gelben Farbstoff: $C_6H_5 — N_2 — C_6H_4 \cdot NH_2$, Amidoazobenzol. Statt des Anilins kann auch in diesem Abschnitt eine große Zahl anderer Verbindungen genommen werden; nicht nur die dem Anilin ähnlichen Basen, sondern auch Phenole, Sulfosäuren usw. Außerdem kann man zweimal und dreimal diazotieren, d. h. die Gruppe N_2 entstehen lassen. Jedesmal ist das Ergebnis ein anderes, so daß Hunderte von Farbstoffen nach diesem Muster entstehen.

In Anbetracht der großen Zahl von Farbstoffen, welche in dieser Weise, auch von Unerfahrenen, hergestellt wurden, ist es nicht wunderbar, daß manche nicht besonders gut sind. Es gibt künstliche Farbstoffe, die am Lichte bleichen oder sich verändern, die auch gegen andere Einflüsse nicht genügend unempfindlich sind, so daß man sie als »unecht« bezeichnen muß.

Wenn aber daraus abgeleitet wird, daß alle künstlichen Farbstoffe unecht und alle natürlichen echt seien, so ist das ein Trugschluß. In der Tat gibt es auch natürliche, d. h. von Pflanzen und Tieren abstammenden Farbstoffe, z. B. violette, die unecht sind.

Es ist also richtig, überhaupt vor dem Gebrauch auf Lichtempfindlichkeit und Beständigkeit zu prüfen; dabei stellt sich heraus, daß viele der künstlichen Farbstoffe allen Anforderungen genügen.

Immerhin finden sich die Vorbilder für sogenannte Echtheit in der Gruppe der natürlichen Farbstoffe; es ist daher der Weg betreten worden, diese nicht durch minderwertige Surrogate zu ersetzen, sondern als solche durch Synthese darzustellen. Insbesondere handelt es sich um Alizarin, Indigo und Hämatoxylin.

Von diesen sind die beiden ersten durch Synthese dargestellt, und zwar so, daß sich große Betriebe darauf begründet haben. Es läßt sich also an diesen Beispielen das Wesen der Sache erklären.

Alizarin, ein roter Farbstoff, kommt in der Krappwurzel vor. Die Wurzeln enthalten außerdem noch ähnliche Farbstoffe, sogenannte Purpurine. Alle diese werden noch heute im Orient in geringem Umfange daraus bereitet.

Mit der Art des Vorkommens der natürlichen Farbstoffe hängt ihre verhältnismäßig große Unreinheit zusammen, wie sich aus Folgendem ergibt.

Der Krapp ist im Orient nicht nur als solcher, sondern als Färbemittel seit früher Zeit bekannt. Schon die Griechen nannten ihn ἐρυθρόδανον, rotmachendes Ding, die Römer Rubia, woher die botanische Bezeichnung kommt: Rubia peregrina, Rubia tinctorium usw.

Die Krapppflanze ist ein perennierender Strauch mit vierkantigem Stengel, kleinen Blüten und starken, reichlichen Wurzeln (vgl. die Figur 194).

Fig. 194. Krapppflanze.

Diese Wurzeln enthalten die Farbstoffe; sie müssen eine gewisse Stärke erhalten, damit man eine lohnende Ernte machen kann, und zwar bedeutet diese »Ernte« ein Ausraufen der ganzen Pflanze. Man läßt die Pflanzen einige Jahre, mindestens drei Jahre, aber auch bis sechs Jahre, stehen und rauft sie dann aus, um wieder neu zu pflanzen.

Die Wurzeln enthalten, nachdem man sie von Erde usw. befreit hat, etwa 3 % Farbstoffe, kaukasische und indische ausnahmsweise bis zu 6 %.

Dabei ist noch zu erwähnen, daß Krappbau an sehr verschiedenen Orten zu betreiben ist. In der Tat war derselbe bis 1870 nicht nur in Griechenland und Syrien, auf Cypern und in Afrika sowie im südlichen Rußland (Krim) bedeutend, sondern auch bei uns in Schlesien und im Elsaß heimisch, besonders aber in Frankreich (bei Avignon) so stark, daß ein Jahreswert von 34 Millionen Mark daraus erwuchs.

Andererseits sieht man, daß die Ernten dem Gewichte nach sehr wenig Farbstoff liefern, da das Ergebnis von 3 % nur alle drei Jahre zu gewinnen ist, also 1 % im Jahre ausmacht. Deshalb hat die künstliche Darstellung der Farbstoffe von vornherein große Aussicht gehabt, den Krappbau zu verdrängen und es sind im Hinblick auf dieses

Ziel alle Schwierigkeiten überwunden worden. Allerdings waren dazu einige Jahre erforderlich; denn die Benutzung des Krapps war eine sehr verbreitete.

Was die Herrichtung der Wurzeln für Färbereizwecke betrifft, so kommt in Betracht, daß die Farbstoffe außerordentlich beständig sind und man dieselben durch kräftige Mittel von den Nebenstoffen befreien kann.

Auch gibt es Lösungsmittel, die zu guten »Extrakten« führen; aus diesen konnte man schon lange Alizarin und Purpurin in kleinem Maßstabe als rote, sublimierbare, kristallisierbare Stoffe gewinnen, obwohl die große Menge des Produkts ziemlich unrein in den Verkehr kam.

Man gewinnt aus gemahlenem Krapp verschiedene Präparate, für deren Bezeichnung meist das französische Wort »garance« gebraucht wird, und zwar sind dies:

1. Präparate, die durch Zerstörung von Nebenbestandteilen gewonnen werden, nämlich:

a) fleurs de garance, »Krappblumen«. Die Wurzeln enthalten Glykoside und zuckerartige Stoffe, welche in Gärung übergehen, wenn man das feingemahlene Pulver, mit Wasser angerührt, bei etwa 20 % ruhig stehen läßt.

Durch die alkoholische Gärung tritt eine wesentliche Aussonderung ein, so daß ein benutzbares Farbmittel entsteht;

b) garancine, hergestellt durch Behandlung von gemahlenem Krapp mit mäßig starker Schwefelsäure.

Wenn man mit Schwefelsäure, die vorher mit dem doppelten Gewicht Wasser verdünnt wurde, kocht, so werden die holzigen Bestandteile der Wurzeln zum großen Teil zerstört, während die Farbstoffe nicht leiden.

Dabei ist natürlich stark zu rühren, die Erhitzung allmählich herbeizuführen und bei starkem Aufschäumen der Masse wieder zu kühlen. Man leitet also Dampf ein und bringt langsam zum Kochen. Dies wird dann 3—6 Stunden unterhalten. Nachher wird sorgfältig ausgewaschen und getrocknet. Man behält die Farbstoffe des Krapps, gemengt mit wenig kohligen Stoffen.

2. Extrakte aus gemahlenem Krapp werden insbesondere mit Hilfe von schwefliger Säure hergestellt. Man benutzt eine wässerige Lösung dieser Säure und setzt ihr 0,0005—0,001 % Salzsäure zu, um den Kalk der Wurzeln zu binden. Die Farbstoffe gehen mit schwefliger Säure lösliche Verbindungen ein, wenn man 12—24 Stunden stehen läßt.

Die erhaltenen, gelb gefärbten Lösungen werden mit Salzsäure versetzt, wodurch die Verbindungen zerlegt und die Farbstoffe ab-

geschieden werden. Letzteres kann schrittweise geschehen, auch durch allmähliches Erwärmen, und zwar fällt zuerst Purpurin, dann Alizarin aus. Die Filtrate werden gesammelt und lassen sich für eine zweite Fällung verwenden; beim Aufkochen fällt ein unreines Produkt aus welches durch Lösen usw. zu reinigen ist.

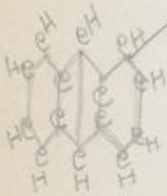
Die Trennung der beiden hauptsächlichen Farbstoffe aus dem Krapp kann auch durch Petroleumäther bewirkt werden. Im reinen Zustande sind es die gleich näher zu beschreibenden.

Dieses Beispiel der Zubereitung natürlicher Farbstoffe zeigt, daß die Arbeit umständlich und die Beschaffenheit der Präparate meistens eine unbestimmte ist. Insbesondere liefern die Krappwurzeln bei dieser Verarbeitung eine sehr geringe Ausbeute. Darin liegen die Gründe, weshalb sich die Sache gegenüber der, wenn auch zu Anfang recht schwierigen und mangelhaften Fabrikation, in Europa nur einige Jahre halten konnte, so daß jetzt bei uns nur synthetisch gearbeitet wird.

Solche Umwälzung kommt durch eine bemerkenswerte Reihenfolge verschiedenartiger Arbeiten zustande, wie aus Folgendem hervorgeht,

Das unter Benutzung der angegebenen Methoden aus Krapp hergestellte reine Alizarin wurde analysiert. Man fand als den einfachsten Ausdruck seiner Zusammensetzung die Formel $C_7H_4O_2$.

Dadurch ist noch nicht viel gesagt. Das allgemeine Verhalten zeigte wohl, daß man es mit einer aromatischen Verbindung zu tun hatte. Aber, ob diese vom Benzol, Toluol, oder einem anderen aromatischen Kohlenwasserstoffe abzuleiten sei, war eine offene Frage.

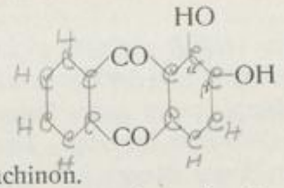


Man entzog also dem Alizarin den Sauerstoff und stellte den zugehörigen Kohlenwasserstoff dar. Diese, von Gräbe und Liebermann ausgeführte Arbeit lieferte das wichtigste Ergebnis, nämlich, daß Anthracen, $C_{14}H_{10}$, zugrunde lag. Infolgedessen war die Formel zu verdoppeln, und es fragte sich nun, wie in dem durch die Formel $C_{14}H_8O_4$ bezeichneten Molekül die einzelnen Atome und Gruppen verteilt sind. Auch dies wurde festgestellt, und danach konnten die genannten Chemiker die Synthese des Alizarins aus Anthracen unternehmen.

Der Erfolg trat ein unter Benutzung des aus Steinkohlenteer erhaltenen Kohlenwasserstoffes. Dieser lieferte durch Oxydation Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$, welches dann in Alizarin, $C_{14}H_8O_4$, übergeführt werden konnte.

Dadurch ist nun kein Surrogat geschaffen. Das früher erwähnte Nitrobenzol war als ein Surrogat für Bittermandelöl zu bezeichnen, weil beide nur eine Eigenschaft gemeinsam besitzen. Synthetisches Alizarin ist aber mit allen Eigenschaften des natürlichen ausgestattet. Beide Stoffe sind vollkommen gleich.

Das Alizarin ist ein bestimmtes Derivat des Anthracens:



d. h. $\alpha\beta$-Dioxyanthrachinon.

Die in dem Purpurin noch vorhandene dritte Hydroxylgruppe findet sich sowohl in demjenigen Kern, der die beiden Hydroxylgruppen bei α und β enthält, als auch in dem anderen.

Es gibt also mehrere isomere Purpurine, die natürlich etwas verschiedene Farbentöne zeigen. Alle sind kristallinisch und sublimierbar. Die sublimierten Kristalle sind rot, in Wasser kaum löslich und als solche überhaupt nicht verwendbar.

Löslich sind die Alkaliverbindungen, und dabei treten schon mehr Unterschiede hervor; Alizarinnatron ist bläulichrot, Purpurinnatron gelblichrot. Ferner setzen sich Alkaliverbindungen mit den Salzen schwerer Metalle zu deren Salzen um, welche sehr schwer löslich sind und daher als »Lacke« ausgefällt werden oder auf den Faserstoffen entstehen, wenn diese in passender Weise mit Metallsalzen (Beizen) präpariert sind. Die Aluminiumverbindungen sind rot, diejenigen des Eisens violett, die des Chroms bräunlichviolett, wobei wieder Nuancierungen durch Vorwiegen von Alizarin oder Purpurin zustande kommen.

Zur dauernden Fixierung der außerordentlich luft- und lichtbeständigen Farbstoffe dienen außerdem Fettsäuren, neuerdings besonders Rizinusöl-Sulfosäure.

Alizarin und Purpurin sind sehr beständig, sie vertragen Kochen mit Schwefelsäure, während z. B. gewisse Azofarbstoffe dadurch schon in der Kälte zersetzt werden.

Bei der Alizarinfabrikation kommt zunächst in Betracht, daß nicht ein reines Anthracen zur Verarbeitung dient, sondern höchstens 95 prozentiges Material.

Es handelt sich also um eine Wertbestimmung des Ausgangsmaterials; dies wird durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs bewirkt, weil sich bei diesem Prozesse Anthracen anders verhält, wie die übrigen Bestandteile des käuflichen Produkts. Anthracen wird nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{10} + O_3 = C_{14}H_8O_2 + H_2O$$

in Eisessiglösung durch Chromsäure in Anthrachinon, eine neutrale Verbindung, übergeführt, während die anderen Kohlenwasserstoffe in Säuren oder wenigstens in alkalilösliche Verbindungen übergehen.

Nach vollendeter Oxydation wäscht man mit Kalilauge, trocknet und wägt.

Die Arbeit im großen verläuft natürlich viel langsamer, weil man nicht Eisessig verwenden kann. Das Anthracen wird durch Sublimation mit überhitztem Wasserdampf in ein zartes Pulver verwandelt und so mit Kaliumbichromat und Wasser versetzt. Dann erhitzt man zum Sieden und läßt die berechnete Menge Schwefelsäure ganz langsam einfließen, so daß die Flüssigkeit im Sieden bleibt. Das von der Chromlauge getrennte Produkt ist ein Rohchinon, welches von Phenanthrenchinon und Kohlenwasserstoffen zu befreien ist. Das gereinigte Chinon wird mit Hilfe von Filterpressen von der Flüssigkeit befreit, mit Wasser unter Zusatz von Soda gewaschen, getrocknet und sublimiert.

Natürlich fällt das Resultat immer noch etwas verschieden aus und behält jedes Anthrachinon geringe Beimengungen.

Es wird dann in Sulfosäuren verwandelt, und zwar in verschiedene, je nachdem man Alizarin oder Purpurine darstellen will. Dazu dient rauchende Schwefelsäure bzw. Anhydrid in großem Umfange und in besonderen Apparaten.

Dann werden diese Sulfosäuren mit kaustischem Natron stark erhitzt, so daß der Schwefelsäurerest durch den Wasserrest, OH, ersetzt wird und gleichzeitig Oxydation eintritt. Beim Arbeiten in Druckkesseln wird ein Oxydationsmittel, wie chlorsaures Kali, zugesetzt.

I. Monosulfosäure liefert Alizarin:

$$\underset{\text{Anthrachinonsulfosaures Natrium}}{C_{14}H_7O_2 \cdot SO_3Na} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{3\,NaOH} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} =$$

$$\underset{\text{Alizarinnatrium}}{C_{14}H_6O_2 \cdot (ONa)_2} + \underset{\text{Natriumsulfit}}{Na_2SO_3} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

II. Disulfosäure liefert Purpurin:

$$\underset{\text{Anthrachinondisulfosaures Natrium}}{C_{14}H_6O_2 \cdot (SO_3Na)_2} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{5\,NaOH} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} =$$

$$\underset{\text{Purpurinnatrium}}{C_{14}H_5O_2 \cdot (ONa)_3} + \underset{\text{Natriumsulfit}}{2\,Na_2SO_3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

Diese sogenannten Schmelzen brauchen lange Zeit, sogar Tage, um fertig zu werden. Dabei darf nicht alles Wasser entweichen, obwohl 200—280° angewandt werden. Trocken wird die Masse zu unbeweglich und die Oxydation ungleich.

Die Arbeit wird in Apparaten von druckkesselartiger Konstruktion vorgenommen; es sind rotierende Trommeln (vgl. Figur 195), welche den durch Entwicklung der Wasserdämpfe im Innern entstehenden Druck auszuhalten stark genug sind (5—6 Atmosphären bis zu 72 Stunden).

Nachher wird die Schmelze gelöst und mittels Säure Alizarin oder Purpurin als gelbe, amorphe Masse ausgefällt. Die Fällungen werden in Filterpressen abgepreßt, gewaschen und vorsichtig getrocknet. Durch starkes Erwärmen verlieren die Farbstoffe an Wert infolge Veränderung der Molekularkonstitution. Man darf höchstens 55° anwenden und setzt beim Trocknen etwas Borsäure, Kartoffelmehl usw. zu.

Die Benutzung des Alizarins ist nicht nur eine sehr große, so daß in Deutschland jährlich für etwa 30 Millionen Mark Alizarin hergestellt wird, sondern auch eine vielseitige, worüber gleich Näheres anzugeben ist.

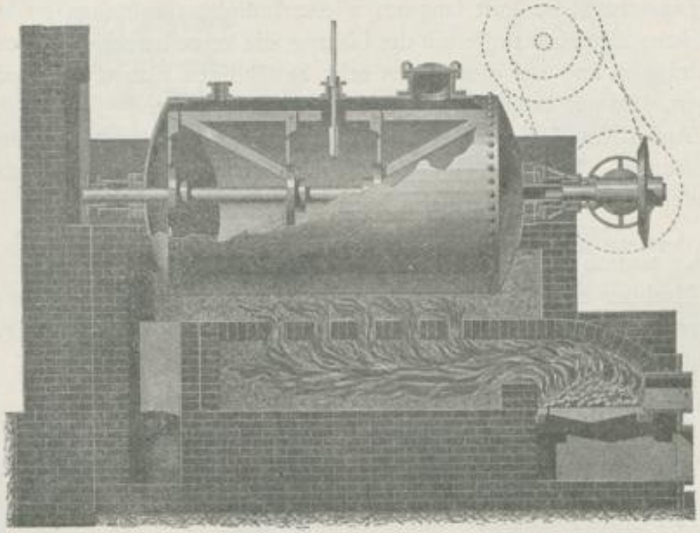


Fig. 195. Alizarinschmelze.

Die zweite derartige Aufgabe betrifft den Indigo; die Synthese dieses Farbstoffs ist schon lange im kleinen gelungen. Die Produktionsverhältnisse des natürlichen Indigos sind aber günstiger als diejenigen der Krappfarbstoffe; der Kampf ist daher schwieriger gewesen.

Indigo, $C_{16}H_{10}N_2O_2$, das ist

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown NH \diagup\end{matrix}C = C\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown NH \diagup\end{matrix}C_6H_4,$$

ist eine neutrale Verbindung, nicht nur in Wasser, sondern auch in verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich, tief blau erscheinend und sehr beständig. In Anilin, Nitrobenzol und Phenol ist sie löslich; aus diesen Lösungsmitteln kann sie kristallinisch erhalten werden.

Indigo kann sublimiert werden und bildet dabei einen Dampf, welcher tief rot gefärbt ist. Dementsprechend haben die amorphen Indigomassen, wenn sie feste Stücke bilden, Kupferglanz oder erhalten ihn beim Reiben, Durch Reduktion entsteht ein farblose, in Alkalien leicht lösliche Verbindung, $C_{16}H_{12}N_2O_2$, Indigweiß genannt.

Da diese Reduktion durch Eisenoxydul leicht bewirkt wird, stellte man die alkalische Lösung, die »Indigoküpe«, zuerst durch Behandlung des Indigos mit Eisenvitriol und Kalk her. Jetzt dienen andere Reduktionsmittel.

Diese Küpe besitzt die wertvolle Eigenschaft, durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft langsam wieder Indigblau entstehen zu lassen. Man kann also Faserstoffe mit der Lösung, die keine besonders kaustische ist, tränken und auf diesen den sehr beständigen blauen Farbstoff erzeugen. Darauf beruht die wesentliche Anwendung.

Außerdem läßt sich Indigo löslich machen durch Überführung in Sulfosäuren. Dabei ist die Reaktion durch rauchende Schwefelsäure einzuleiten:

$$\underset{\text{Indigblau}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + \underset{\text{rauchende Schwefelsäure}}{S_2O_7H_2} = \underset{\text{Indigodisulfosäure}}{C_{16}H_8N_2O_2(SO_3H)_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Nachher ensteht durch Einwirkung des Schwefelsäurehydrats auch Monosulfosäure. Beide sind leicht löslich und haben tief blaue Farbe. Daraus sind Salze in fester Form zu erhalten z. B.

$$C_{16}H_8N_2O_2(SO_3Na)_2.$$

So bildet sich der sogenannte »Indigkarmin«, ein löslicher, aber bei weitem nicht so wichtiger Farbstoff, wie der Küpenindigo.

Vorkommen und Gewinnung des natürlichen, Darstellung des künstlichen Indigos.

Der Indigo kommt in Verbindung mit Zucker als Glykosid vor, und zwar in

1. Indigofera-Arten. Dies sind krautartige Gewächse mit fünfpaarig gefiederten Blättern, z. B.:

a) Indigofera tinctoria, 2—3 Fuß hoch, in Ostindien und Westindien verbreitet;

b) Indigofera anil. Anil ist die Umkehrung des Wortes nila, blau, und der Ursprung des Wortes Anilin, weil die Base bei Zersetzung des Indigos in der Hitze entsteht;

c) Indigofera argentea, die in Ägypten gezogen wird.

Diese und andere in tropischen Ländern zu ziehende Indigofera-Arten enthalten die Glykoside im Stengel und in den Blättern. Man kann die im März oder April gesäten Pflanzen zuerst im Juli schneiden, dann sicher einen zweiten Schnitt, in günstigen Jahren sogar drei oder

vier machen, so daß im ganzen jährlich eine gute Ausbeute erzielt wird, viel besser als vom Krapp.

Andere, auch bei uns zu ziehende Pflanzen enthalten etwas Indigo, aber nur in den Blättern, so namentlich:

d) Isatis tinctoria, der Waid, der noch in Thüringen, Ungarn usw. gezogen wird.

Beide Arten von Pflanzen sieht man auf der Figur 196 (Indigo links).

Da die Ausbeute aus Waid nicht mit derjenigen aus Indigofera-Arten zu vergleichen ist, war es eine törichte Maßregel, die Einfuhr

Fig. 196. Indigofera und Waid.

ausländischen Indigos zugunsten des Waidbaues zu verbieten. Dies ist im 17. Jahrhundert geschehen, 1609 in Frankreich, bei »Lebensstrafe«, 1650 und 1654 in Deutschland (vgl. Karmarsch, Geschichte der Technologie).

Ein zweiter Vorzug der Indigofera-Arten vor dem Krapp liegt in der einfachen, überall zu betreibenden Art der Gewinnung brauchbaren Farbstoffs aus den geschnittenen Pflanzen.

Dazu werden die ganzen Stengel mit den Blättern mit Wasser angesetzt, so daß eine Gärung eintritt. Dies geschieht in großen Steinkufen, in welchen die Pflanzen durch passende Vorrichtungen unter Wasser gehalten werden. Durch die Gärung, welche in 12—15 Stunden

zu Ende kommt, zerfallen die Glykoside mit dem Ergebnis der Bildung von Indigweiß; dieses geht in Lösung, weil zugleich etwas Ammoniak entsteht. Man erhält also eine alkalische Küpe.

Dann wird in tiefer liegende, sogenannte Schlagkuten abgezogen. Dort schöpft man die Lösung mit ruderartigen Schaufeln, um die Berührung mit der Luft hervorzurufen, und bildet unlöslichen, unreinen Indigo. Dieser wird durch Auskochen mit Wasser gereinigt und nachher getrocknet. Man braucht also für die ganze Arbeit nur

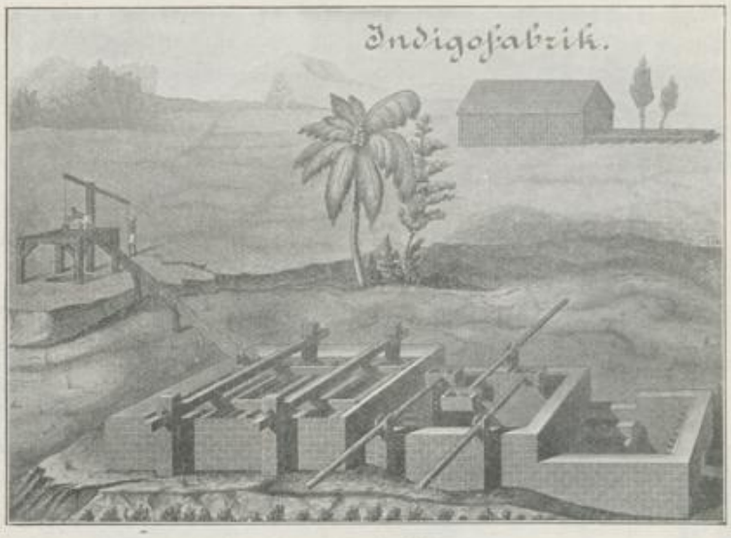


Fig. 197. Indigofabrik.

Wasser und Luft. Das Aussehen der Indigofabrik ist ein sehr einfaches (siehe Fig. 197).

Der Betrieb findet nur in außereuropäischen Ländern statt, wie die Bezeichnung der Sorten (Bengal, Java, Kurpah usw.) andeutet.

Natürlich sind die »Sorten« sehr verschieden; sie enthalten 20—90 % Indigblau. Die Beurteilung ist also etwas besonders Wichtiges und neue Reinigung oft geboten.

Zur Beurteilung kann das Kennzeichen des Sublimats benutzt werden. Gute Sorten sind so leicht, daß sie auf Wasser schwimmen; sie zeigen Kupferglanz beim Reiben der Stücke.

Die quantitative Bestimmung geschieht, indem man eine gewogene Menge reduziert, die Lösung mit Chamäleon titriert und den verbrauchten Sauerstoff danach berechnet.

Die Reinigung ist einfach, weil der Indigo in verdünnten Säuren unlöslich ist. Man kann also mit dünner Salzsäure auskochen; nachher wird ausgewaschen und scharf getrocknet. So »raffinierter« Indigo hat 97—100 % und färbt rein blaue Töne.

Im ganzen ist die Ausbeute aus den Indigofera-Arten so gut und die Zubereitung des Farbstoffs so einfach, daß sich darauf ein sehr starker Betrieb gründete; es wurden jährlich etwa 8300 t im Werte von 80 Millionen Mark in den Verkehr gebracht.

Mit einer so begründeten Fabrikation hatte die Synthese zu kämpfen, und daß dieser Kampf nicht leicht war, lehren die seit 1878 gemachten Erfahrungen. An die Stelle der Verfahren, die man zuerst mit großen Hoffnungen ins Leben rief, mußten erst andere treten, welche den endgültigen Sieg verbürgten.

Als Rohstoff für künstlichen Indigo dient jetzt hauptsächlich Naphthalin, und es wurde gezeigt, daß dieser Kohlenwasserstoff in reichlichem Maße zur Verfügung steht. Insofern hat man besseres Ausgangsmaterial als bei Begründung der Alizarinfabrikation; denn Anthrazen war zu Anfang des Betriebes kaum zu beschaffen.

Die Verwandlung des Naphthalins in die zunächst herzustellende Phthalsäure erfolgt mit der in beschriebener Weise hergestellten anhydridhaltigen Schwefelsäure. Dann sind weitere Prozesse zu vollziehen, die im einzelnen hier nicht angegeben werden können, aber zu vortrefflichem Präparat in lohnender Weise führen.

Anwendungen der organischen Farbstoffe.

Alle Stoffe, die eine gewisse Farbe zeigen und behalten, können insofern benutzt werden, als man sie mit einem Bindemittel, also mit Öl und dergleichen Stoffen, anreibt und aufträgt. Darauf beruhen die Malerei, der Anstrich usw.

In der Färberei findet etwas anderes statt; der Farbstoff wird aus der Lösung durch Gespinste und Gewebe, durch Leder usw. angezogen und festgehalten.

Dazu eignet sich durchaus nicht jede gefärbte Lösung. Bringt man z. B. Baumwolle in zwei tiefrot gefärbte Lösungen, von denen die eine Phenolphthalein, die andere Kongorot enthält, so erzeugt nur die letztere Lösung rot bleibende Baumwolle. Man kommt also zu folgender Begriffsbestimmung.

Ein in der Färberei zu benutzender Farbstoff ist ein Stoff, der seine Farbe aus der Lösung überträgt, und zwar so, daß eine beim Waschen und überhaupt genügend widerstandsfähige Färbung entsteht.

Ob dies der Fall ist, entscheidet der Versuch. Dabei muß man aber, um sicher zu sein, mehrere zu färbende Stoffe untersuchen; denn auch diese verhalten sich nicht gleich.

Die chemische Natur der zu färbenden Stoffe kommt bei der Färberei ebenso in Betracht wie diejenige der Farbstoffe. Danach zerfallen die ersteren in zwei große Gruppen:

1. Zellulose, also Stoffe pflanzlichen Ursprungs, welche der Formel $C_6H_{10}O_5$ nahekommen: Baumwolle, Leinwand, Hanf, Papier und Stroh; auch Jute, Kokosfaser und gröbere Stoffe dieser Art.
2. tierische Stoffe, die Stickstoff, zuweilen auch Schwefel enthalten: Wolle, Seide, Leder, Haare, Federn usw.

Damit ist schon eine den Farbstoffen gegenüber fast immer wiederkehrende Unterscheidung gegeben; deshalb heißt es »Baumwollfarbstoffe«, »Wollfarbstoffe« usw.

Aber auch innerhalb der beiden hierdurch bezeichneten Gruppen zu färbender Stoffe gibt es Unterschiede; so werden besonders geeignete Farbstoffe, z. B. gelbe, verlangt für Baumwolle und für Stroh (zu Hüten usw.). Beide letzteren sind zwar Zellulose, aber erstens verschiedener Struktur und zweitens mit Nebenstoffen von dem Zubereitungsprozesse und dem Vorkommen her verbunden. Diese Nebenstoffe üben immer einen Einfluß aus.

Bei den tierischen Stoffen sind die Unterschiede viel größer. Wolle und Seide sind chemisch verschiedene Stoffe; es kommt daher vor, daß in demselben Bade ein Muster gefärbt werden kann, wenn der zu färbende Stoff halb aus Wolle, halb aus Seide besteht.

Die Wolle ist hauptsächlich Keratin, ebenso wie Haare, Federn und Horngewebe. Keratin ist eine Stickstoff und Schwefel enthaltende Substanz. Beide Elemente sind in wechselnder Menge vorhanden, so daß es keinen Sinn hat, eine Formel zu geben. Die Elemente des Keratins sind Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel.

Die Seide enthält nur die ersten vier Elemente, keinen Schwefel. Außerdem ist zu unterscheiden zwischen natürlicher und künstlicher Seide. Die erste ist der Faden, welchen die Raupe von Bombyx mori und ähnlichen Schmetterlingen aus ihren Drüsen absondert, um sich einzuspinnen. Dieser Faden bildet das Gehäuse der Raupe, das sogenannte Kokon. Er wird mit besonderer Kunstfertigkeit abgewickelt und besteht aus

$$\text{Fibroin ca. } C_{15}H_{23}N_5O_6$$
$$\text{und Serizin ca. } C_{15}H_{25}N_5O_8,$$

also aus zwei stickstoffhaltigen Verbindungen.

Beide sind gegen heißes Wasser beständig; doch wird Serizin beim Kochen mit Seife angegriffen. Durch diesen Kochprozeß befreit man den Rohseidefaden von dem »Bast«, man entschält ihn und behält nachher Fibroin. Die Formel des letzteren gibt also die Zusammensetzung derjenigen Seide, die man zum Färben benutzt, ungefähr an.

Die künstliche Seide ist z. B. eine durch Reduktion veränderte Nitrozellulose. Die Formel von Trinitrozellulose ist $C_6H_7N_3O_{11}$. Durch Reduktion wird die Substanz der Zellulose, $C_6H_{10}O_5$, näher gebracht. Man hat also mit einem Surrogat für Seide zu tun, nicht etwa mit synthetisch hergestellter Seide.

Die Ähnlichkeit im Verhalten ist aber derartig, daß die künstliche Seide schon eine bedeutende Rolle spielt. Dabei kommt sowohl der seidenartige Glanz des Kunstprodukts als auch die Fähigkeit desselben, Farbstoffe zu binden, in Betracht.

Die im Jahre 1884 von einem Franzosen, Comte Chardonnet, begonnene Produktion knüpft an die Ausscheidung von Nitrozellulose aus Ätheralkohollösung oder Eisessiglösung durch Wasser an. Läßt man z. B. die als Kollodium bekannte Lösung durch eine feine Öffnung in Wasser treten, so bildet sich ein seidenartig glänzender Faden. Durch Verbesserung der Einrichtungen wird er, wenn auch nicht ganz, doch annähernd so fein erhalten wie der Faden, den die Raupe spinnt.

Dazu gehören Maschinen, welche das Kollodium aus sehr feinen Öffnungen durch starken Druck austreten lassen.

Man hat Öffnungen von $^8/_{100}$ mm Durchmesser und braucht starken Druck, 40—50 Atmosphären, um die schleimige Masse zum Austreten zu bringen. Dann aber wird der feine Faden durch Verdunstung des Lösungsmittels trocken und fest. Man braucht also nicht erst in Wasser treten zu lassen, sondern verbindet gleich mehrere solcher feinen Fäden durch Zusammendrehen zu einem Gebrauchsfaden.

Nachher wird »denitriert«, weil der aus Nitrozellulose bestehende Faden zu lebhaft und zu leicht verbrennt. Dies geschieht mit Schwefelammonium oder anderen Reduktionsmitteln. Immerhin verbrennt die künstliche Seide anders als die natürliche; sie hinterläßt weiße Asche, während der Naturfaden schwarze blasige Kohle gibt. Darauf beruht die einfachste Unterscheidung.

Auch ist der Faden weniger fest; er eignet sich daher nicht für Gewebe, wohl aber für Posamentierarbeiten und als Zusatz zu natürlicher Seide. Dadurch kommt schon ein erheblicher Gebrauch zustande.

Zum Färben der künstlichen Seide eignen sich die basischen, die schwach sauer auszufärbenden und die Benzidinfarbstoffe. Da nun die

letzteren nicht von natürlicher Seide, sondern von Baumwolle angenommen werden, so tritt das Surrogat in seinem Verhalten der Zellulose nahe, seiner Abstammung entsprechend.

Dazu kommt, daß Zellulose selbst gelöst und in Fäden übergeführt werden kann, wie schon erwähnt wurde. Auch Zelluloseacetat gibt Fäden; alle diese sind zu färben, und zwar alle in besonderer Weise. Es ist also nicht wunderbar, daß viele Farbstoffe, die als solche ähnlich aussehen, z. B. viele gelbe, rote, violette, blaue, grüne und schwarze, nebeneinander im Gebrauch sind, weil immer nur einzelne derselben für die bezeichneten Faserstoffe passen, andere wiederum für Leder, Haare, Federn usw.

Außerdem besteht ein gutes »Färbebad« meistens aus mehreren Farbstoffen, oder es wird der zu färbende Stoff vorher gebeizt, d. h. mit Stoffen imprägniert, die Verwandtschaft zu den Farbstoffen einerseits, zu den färbenden Stoffen andererseits haben.

Gerade die dauerhaften Färbungen kommen in der Regel nicht in einfacher Weise zustande.

Alizarin wird auf besonders präpariertes Garn gefärbt. Tonerdeverbindungen und sauer reagierende Öle (Rizinusölsulfosäure) sind die geeigneten »Beizen«. Dabei wird das Färben wiederholt, nach jedesmaligem Färben an die Luft gehängt usw.

Bei Anwendung der Indigoküpe macht man mehrere »Züge«, d. h. man bringt das zu färbende Garn wiederholt in eine passend hergerichtete Indigweißlösung usw.

Eigenartig ausgebildet ist die Benutzung der Farbstoffe auf einem anderen großen Gebiete, bei Herstellung mit Farben bedruckter und Muster zeigender Stoffe. Dabei wird die passend hergerichtete Farbmasse aufgedruckt, und zwar

1. mit Handformen. Diese Formen, welche das Muster tragen, sind aus Holz geschnitzt oder aus Metall gegossen und ferner mit Stiften oder sonstigen Zeichen versehen, so daß man bei der Handarbeit immer wieder den richtigen Anschluß findet, indem man Farbe aufnimmt und auf das Gewebe aus Baumwolle usw. überträgt;

2. mit Maschinen, die das Muster auf Walzen aus Kupfer oder Messing tragen. Die Herstellung dieser Walzen, die das Muster fortlaufend ohne Ende übertragen, ist eine Kunst.

Man graviert zunächst das Muster in Rundstäbe aus weichem Stahl, deren Durchmesser ein bestimmtes Verhältnis zu dem Durchmesser der Walze hat. Dann wird der Stahl gehärtet, wie früher angegeben wurde, und nun durch Anpressen und Drehen das Muster auf die Kupferwalze übertragen, so daß es in sich zurückläuft.

Handformen und Walzen können benutzt werden, um Farbe zu übertragen, aber auch, um Beizen auf das Zeug zu bringen, und zwar mehrere hintereinander.

So kommen bunte Muster zustande, indem man mehrere Walzen nacheinander anwendet, z. B. mit Hilfe von Alizarin in folgender Weise: Durch die Walzen werden Eisensalze, Tonerde usw. als Beizen aufgedruckt. Dann färbt man in Alizarin aus und bekommt verschiedene Farben, weil Alizarin mit Tonerde rote, mit Eisen violette Färbung erzeugt.

Natürlich gibt es dabei viele Feinheiten, die zu besseren Erfolgen nicht bloß nötig sind, sondern sogar eine große Rolle spielen. Das

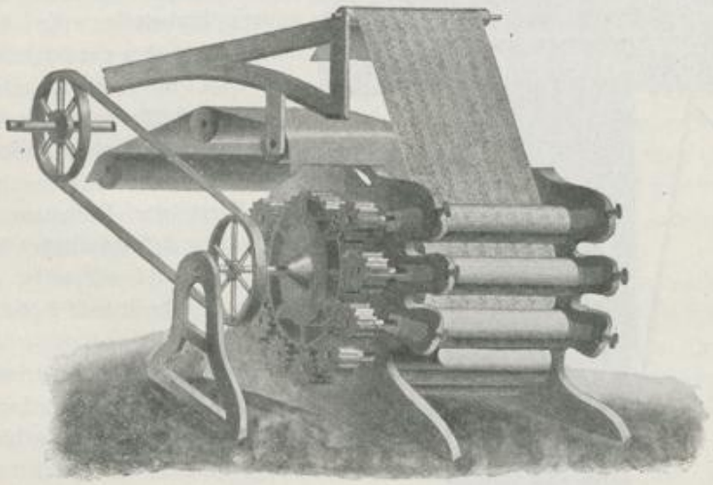


Fig. 198. Zeugdruck.

Wesen der Sache ist aber hierdurch angedeutet, und die Art der Übertragung von Farbe bzw. Beize auf Gewebe erläutert Figur 198.

Beim Aufdrucken von Indigo kommt der erwähnte Umstand in Betracht, daß die Stoffe mit einer Lösung von Indigweiß, welche an der Luft blau wird, zu färben sind. In einem Muster würden Unregelmäßigkeiten entstehen, wenn der Sauerstoff der Luft während des Arbeitens mit Indigweiß darauf einwirken könnte, so daß allmähliche oder strichweise Bläuung zustande käme.

Man hat daher besondere Apparate zum Drucken mit Indigo, wie Figur 199 erkennen läßt.

Ein kastenförmiger Raum ist so eingerichtet, daß man durch Wasserdampf, der von unten einströmt, die Luft völlig verdrängen kann. Wenn dies geschehen ist, wird das zu bedruckende Zeug ein-

geführt, im Innern, also unter Ausschluß von Luft, an den richtigen Stellen mit Indigweiß getränkt und nachher an die Luft gebracht, so daß diese Stellen blau werden.

Im ganzen bedingen alle diese Betriebe einen gewaltigen Verbrauch von Farbstoffen. Da die Industrie der künstlichen Farbstoffe besonders in Deutschland groß geworden ist, haben wir eine Jahresproduktion, deren Wert etwa 120 Millionen Mark beträgt; mehr als zwei Dritteile davon werden nach Indien, China, Japan, kurz in die weite Welt ausgeführt, während wir nur für $3^1/_2$ Millionen Mark hämatoxylinhaltiges Blauholz und andere Farbstoffe vom Auslande zu kaufen genötigt sind.

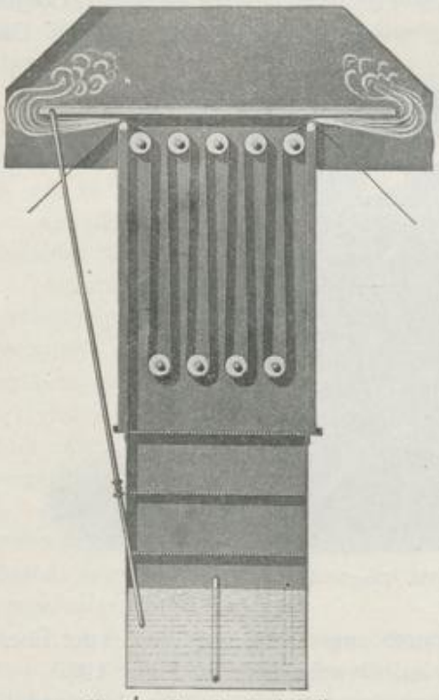


Fig. 169. Zeugdruck mit Indigo.

Das sind Zahlen, welche auf dem Gebiete der chemischen Industrie nur in einer anderen Abteilung übertroffen werden; der Wert der Rübenzuckerproduktion beträgt jährlich beinahe 400 und derjenige der Zuckerausfuhr über 200 Millionen Mark.

Wie die natürlich vorkommenden Farbstoffe, so sind auch die Riechstoffe allmählich der synthetischen Darstellung zugänglich geworden. Es kommen dabei aber ganz besondere Verhältnisse in Betracht. Dies ergibt sich aus den nachfolgenden Betrachtungen.

Ätherische Öle und Riechstoffe.

Die angenehmen Empfindungen unserer Sinne werden meistens durch Wirkungen nicht sehr einfacher Art hervorgerufen. Wie die Harmonie der Farben und Linien eines Gegenstandes unser Auge, die Harmonie von Tönen unser Ohr mehr erfreut als eine bestimmte Farbe, eine Linie oder ein Ton, so werden Wohlgerüche meistens durch mehrere zueinander passende Stoffe hervorgerufen.

Aus diesem Grunde haben die Riechstoffe der Untersuchung viel Schwierigkeit geboten und genügende Klarheit darüber ist erst spät

erlangt worden. Bis vor kurzem entnahm man sie alle der Natur. Sogenannte Rosengärten, wie die von Kazanlik, Blumenanpflanzungen in Südfrankreich, Pomeranzen- und Zitronenhaine der kalabrischen Küste, Bibergeil usw. lieferten die Rohstoffe, welche in sehr einfacher Weise benutzt wurden, um die ganze Welt mit Riechstoffen zu versehen.

Jetzt stammen schon viele Rohstoffe aus anderen Quellen. Bevor aber darauf eingegangen wird, ist die Gewinnung von Riechstoffen aus den natürlichen Quellen etwas näher zu bezeichnen; sie ist erheblich verbessert worden und nimmt auf die Art des natürlichen Vorkommens in bemerkenswerter Weise Rücksicht.

Die sogenannten »Rosengärten« enttäuschen vollkommen, wenn man glaubt, ein Gelände, welches mit den schönsten Rosen in Fülle besetzt ist, zu betreten und ihren Duft schon von weitem zu schlürfen. Man findet richtig abgemessene, gut geebnete Felder, auf welchen die Rosenstöcke sich wenig von unserem Kartoffelstrauch unterscheiden; absichtlich werden sie niedrig gehalten, und keine Rose läßt man blühen. Sie soll ja ihren Duft nicht ins Freie senden, sondern wird geschnitten, bevor sie sich öffnet, um dann mit Wasser destilliert zu werden, so daß man das Rosenöl sammeln kann.

Die Destillation mit Wasserdampf ist aber durchaus nicht das einzige Verfahren zur Gewinnung natürlicher Riechstoffe. Pflanzenteile, die reich an ätherischen Ölen sind, wie z. B. die Schalen von Orangen und Zitronen, werden ausgepreßt; andere werden mit Lösungsmitteln behandelt, und eine besondere Art der Gewinnung von Riechstoffen aus Blumen sieht man in Grasse.

Dies ist ein Hauptort der Blumenverarbeitung in Südfrankreich. Er liegt etwa zwei Stunden von der Küste des Mittelmeers ab, am Südabhange des Mont Rocavignon, der zu den Seealpen gehört.

Je nach der Jahreszeit findet man dort verschiedene Blumen in vollendeter Kultur auf einem Gebiet von etwa 25 000 ha. Rosen, Veilchen, Geranium, Jasmin und Tuberosen werden im großen für den Zweck der Verarbeitung gezogen; aber am größten sind die Zahlen, welche Orangenblüten betreffen. Etwa 1 850 000 kg dieser Blüten werden jährlich gesammelt; 1 kg braucht man für 1 g Essenz, und das Liter Orangenblütenessenz kostet 500—600 Franken, während die Blüten selbst kilogrammweise für wenig mehr als 1 Frank verkauft werden und auch das Kilogramm Rosen nur selten den Wert von 1 Frank erreicht.

Übrigens werden alle zu verarbeitenden Blumen zu bestimmten Zeiten gepflückt, weil sie dann am meisten Wohlgeruch haben: Jasmin unmittelbar nach Sonnenaufgang, die Nelken nach dreistündiger Bestrahlung durch die Sonne, die Rosen gerade, bevor sich die Knospe öffnet usw.

In Grasse wird mit verschiedenen Lösungsmitteln extrahiert, nämlich mit fetten Ölen, deren Lösungsvermögen schon bei ihren Eigenschaften erwähnt wurde, mit Petroleumäther, d. h. dem leichtesten Destillat aus Erdöl, usw. Ferner ist die Destillation mit Wasserdampf sehr ausgebildet. Ein dafür benutzter Apparat ist der folgende (Fig. 200).

In dem runden, eisernen Ofen *O* hängt der mit Wasserstandszeiger versehene Kupferkessel *A*. Der darin entwickelte Dampf strömt von unten in den Behälter *B*, auf dessen Siebboden *s* die betreffenden Pflanzenteile liegen, und entweicht dann mit dem ätherischen Öle durch Rohr *b* in die Kühlschlange *C*. Das Destillat sammelt sich zunächst in der Vorlage *D*, wo sich das ätherische Öl oben ausscheidet, während das schwerere Wasser durch die gebogene Trichterröhre in den Kessel *A* zurückfließt, um von neuem zu verdampfen. Man setzt die Destillation so lange fort, bis das aus der Kühlschlange laufende Wasser geruchlos wird. Nach beendigter Destillation wird der Helm gelöst und mittels des Aufzuges *K* in die Höhe gezogen, worauf der Behälter *B* an den beiden Griffen *b* abgehoben werden kann. Der Siebboden wird nach unten herausgenommen und der Rückstand ausgeleert. Das Füllen läßt sich ebenfalls sehr rasch ausführen, indem man die obere Öffnung durch den beigegebenen Schraubendeckel schließt und *B* umstülpt, in welcher Lage er auf seinen drei Füßen *f* sicher steht. Sind die Pflanzenteile eingefüllt, so wird der Siebboden eingesetzt, das Ganze umgewendet und wieder auf den Kessel *A* gesetzt. Durch Beigabe eines zweiten gleichgroßen Behälters *B* kann die Leistungsfähigkeit sehr erhöht werden, indem alsdann immer der eine im Betriebe ist, während der andere entleert und wieder gefüllt wird. Das Auffanggefäß *E* verhindert, daß die aus *B* zurückfließenden Extraktivstoffe in den Kessel *A* gelangen und durch Anbrennen das ätherische Ö verderben.

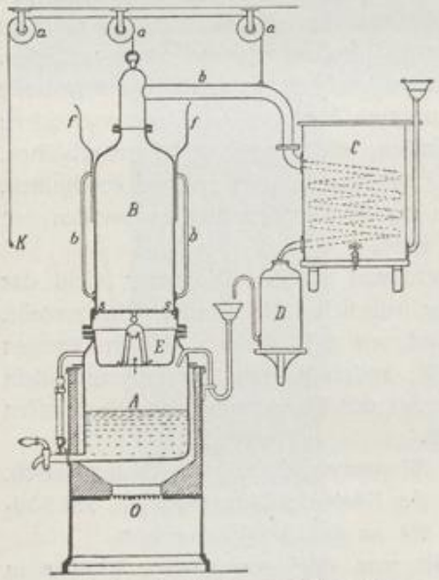


Fig. 200. Destillation von Riechstoffen.

Außerdem benutzt man in Grasse seit langer Zeit das bei den Fetten beschriebene Verfahren.

Die Blumen werden, nachdem man sie abgeschnitten hat, auf große Fächer, welche in einen gut verschließbaren Kasten passen, gelegt und so eingesetzt, daß die belegten Fächer mit Schichten von Öl oder Fett abwechseln. Nachdem alles längere Zeit in dem verschlossenen Kasten geblieben ist, hat das Öl oder Fett die ätherischen Öle der Blumen vollständig angezogen; es ist eine wohlriechende Masse, die man weiterverarbeiten, auch versenden kann, geworden, während die nun verwelkten Blumen nicht mehr duften.

Dieses auf den ersten Blick veraltet erscheinende Übertragungsverfahren hat erst neuerdings seine Deutung erhalten. Während Rosen, Orangeblüten usw. die riechenden Stoffe vollständig ausgebildet enthalten, so daß man sie durch Extraktion und Destillation richtig ausnutzt, erzeugen die Blüten von Jasmin, Tuberose usw. diese Stoffe nur allmählich, während der ganzen Dauer ihrer Blütezeit. Tötet man also diese Blüten durch Anwendung eines Extraktions- oder Destillationsverfahrens, so erhält man nur die gerade fertig gebildete Menge der ätherischen Öle, aus 1000 kg 180—200 g. Das Enfleurage-Verfahren, welches den Blumen gestattet, allmählich abzublühen und ihre Riechstoffe währenddessen weiterzuentwickeln, liefert etwa die neunfache Menge.

Die Sache erklärt sich so, daß die gleich näher zu besprechenden Terpene allmählich durch Oxydation in die sauerstoffhaltigen und wohlriechenden Stoffe übergehen. Man sieht also zunächst, daß die Art der Gewinnung sich der Art des Vorkommens anpassen muß.

Namentlich aber wird man von neuem auf die Wichtigkeit des Studiums der Vorgänge in die Natur hingewiesen. Die Natur ist und bleibt unsere Lehrmeisterin, wie ich wiederholt hervorzuheben Gelegenheit hatte. Schon manches herrschende Verfahren hat sich daraus entwickelt, daß man die natürliche Bildungsweise des darzustellenden Stoffes erkannte.

Untersucht man einen solchen, unmittelbar von den Blumen übertragenen Riechstoff, so findet man, was zu Anfang angedeutet wurde. Er ist ein Gemenge aus vielen, verschieden zusammengesetzten Stoffen; z. B. enthält das von Jasminblüten abgegebene, ätherische Öl als Hauptbestandteile:

Jasmon	$C_{11}H_{16}O$,
Benzylacetat	$C_9H_{10}O_2$,
Benzylalkohol	C_7H_8O,
Linalylacetat	$C_{12}H_{20}O_2$,
Linalool	$C_{10}H_{18}O$,
Anthranilsäuremethylester	$C_8H_9NO_2$,
Indol	C_8H_7N.

Im Rosenöl, im Neroliöl, in der Veilchenwurzel usw. findet man wieder andere, — im ganzen gibt es außerordentlich viele Stoffe, die als riechende zu bezeichnen sind und sich dazu eignen, im Gemisch mit anderen als Wohlgerüche verwendet zu werden.

Die künstliche Darstellung von Rohstoffen für Parfümerie ist infolgedessen ein großer Industriezweig geworden; die Arbeit auf diesem Gebiete lohnt sich um so mehr, als nur ganz geringe Mengen charakteristisch riechender Stoffe erforderlich sind, um die gewünschte Wirkung hervorzurufen.

Diese charakteristisch riechenden Stoffe werden also in Alkohol und Äther gelöst, damit sie bei deren Verdunstung allmählich zur Geltung kommen, sie werden den fetten Ölen, den Seifen usw. mit demselben Erfolge zugesetzt; sie finden ferner, wenn sie nicht nur angenehm riechen, sondern auch gut schmecken und den Enzymen des Speichels widerstehen, Verwendung bei der Herstellung alkoholischer Getränke, bei der Darstellung von Schokolade, von Zuckerwaren und dergleichen mehr.

Als Stoffe, welche für solche Zwecke geeignet sind, haben schon früher in anderem Zusammenhange Erwähnung gefunden:

1. die bei dem Athylalkohol besprochenen, rein aliphatischen Verbindungen, gemischte Äther und Säureester;

2. das Nitrobenzol. Es wird aus einem der Hauptbestandteile des Steinkohlenteers, dem Benzol, gemacht und riecht wie Bittermandelöl.

Außerdem sind noch mehrere Gruppen von Riechstoffen zu kennzeichnen. Sie gehören zum Teil den aromatischen Verbindungen an, insofern man darunter Abkömmlinge des Benzols, Naphthalins usw. versteht, zum Teil aber den Terpenen.

Die Terpene zerfallen in drei Gruppen:

1. Olefinische Terpene oder Terpinogene. Das sind offene Kohlenstoffketten, z. B. Linalool;

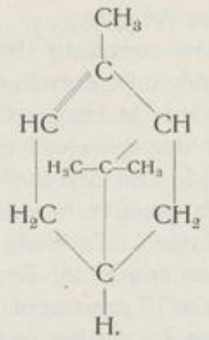
2. Terpane oder Menthane;

3. Kampferarten.

In der zweiten und dritten Gruppe finden sich Verbindungen mit geschlossenen Kohlenstoffkernen. Doch sind diese Kerne etwas anders konstituiert wie Benzol und Naphthalin.

Im ganzen handelt es sich also um ziemlich verschiedene Stoffe. Da die Kohlenwasserstoffe dabei eine große Rolle spielen, stellen wir diese als die einfachsten voran und schließen die weniger einfachen gruppenweise an.

I. Unter den Kohlenwasserstoffen hat ein zyklisches Terpen der Formel $C_{10}H_{16}$ besonderen Wert. Es ist das Pinen. Seine Konstitution ist die folgende:



$C_{10}H_{16}$ im Terpentinöl.

Sie erinnert an Benzolderivate, zeigt aber auch Abweichung, insbesondere »Brücken«-Kohlenstoffatome, neben anderen Kohlenstoffatomen.

Pinen ist ein in Wasser unlösliches Öl, welches bei 156° siedet und bei 20° das spezifische Gewicht 0,858 hat. Es besitzt optische Eigenschaften, und zwar unterscheidet man je nach dem Vorkommen rechtsdrehendes und linksdrehendes.

Es ist ein Lösungsmittel für Harze, Fette, Kautschuk usw.

Reines Pinen hat wenig Geruch; es geht aber leicht in riechende Stoffe über, sowohl durch Oxydation an der Luft als durch Einwirkung von Säuren.

Zum Beispiel entsteht durch Einwirkung von Salzsäuregas Pinenchlorhydrat mit so auffallendem Geruch, daß man es früher als «künstlichen Kampfer« bezeichnete.

Jetzt ist die Darstellung des Kampfers aus Terpenen durch andere Verfahren wirklich zustande gekommen. Man sieht aus der Zusammenstellung der Formeln beider, daß es sich dabei im wesentlichen um einen Oxydationsvorgang handelt. Freilich ist außerdem Umlagerung erforderlich, und macht die Ausführung bedeutende Schwierigkeit. Aber der Wert, welchen die Terpene in diesem Zusammenhange haben, wird dadurch klar.

Diese Kohlenwasserstoffe sind als solche keine Riechstoffe. Ein natürliches, ätherisches Öl, welches viel Terpene und wenig sauerstoffhaltige Riechstoffe enthält, hat verhältnismäßig geringen Wert. Die Terpene sind aber die Muttersubstanzen, aus welchen die Riechstoffe entstehen.

Dieser Vorgang kann erstens in den Blumen und Pflanzenteilen seinen natürlichen Verlauf haben. Deshalb ist die Art der Gewinnung

natürlicher Riechstoffe von Bedeutung, wie oben an einem Beispiel gezeigt wurde. Der Vorgang kann aber auch als Synthese erfolgen. Dies ist noch an Beispielen zu erläutern, hat zu wichtigen Erfolgen geführt und eröffnet weitere Aussicht.

Bis jetzt ist die Hauptverwendung der Kohlenwasserstoffe noch eine andere. Sie gründet sich auf die erwähnten Eigenschaften, nämlich darauf, daß sie Lösungsmittel für Harze, Fette und dergleichen sind, und daß sie an der Luft durch Oxydation fest werden. Für diesen Zweck braucht man sie nicht rein darzustellen.

Man benutzt z. B. nicht reines Pinen, sondern Terpentinöl, welches hauptsächlich aus Pinen besteht. Es bleibt also einiges zu bemerken über Vorkommen bzw. Gewinnung des Terpentinöls.

Der Rohstoff für die Terpentinölgewinnung ist das Terpentin, ein Weichharz, welches sich aus Koniferenstämmen (Kiefern, Fichten, Lärchen usw.) nach Verwundung freiwillig ausscheidet. Durch Destillation mit Wasserdämpfen wird Terpentin zerlegt. Mit den Dämpfen geht das Terpentinöl in die Kondensationsvorrichtung; als Rückstand verbleibt Kolophonium.

Neben dem Terpentinöl ist zu nennen das ihm ähnliche »Kienöl«, ein Nebenprodukt der Teerschwelerei, und das »Harzöl«, welches durch trockene Destillation des Kolophoniums erzeugt wird.

Unter den Terpentinöl liefernden Ländern steht Nordamerika obenan. In den Südstaaten hat die Terpentinindustrie einen so gewaltigen Umfang angenommen, daß dort z. B. im Jahre 1896 700 000 dz Terpentinöl gewonnen wurden, dessen Wert 30 Millionen Mark betrug. Etwa zwei Dritteile hiervon gelangten zum Export, hauptsächlich nach Europa.

Rußland, mit einer Ausfuhr von 44 000 dz Terpentinöl, reicht, wie ersichtlich, nicht annähernd an die Produktion der nordamerikanischen Union heran; auch steht das russische Terpentinöl an Güte weit hinter dem amerikanischen zurück, während das französische Terpentinöl im allgemeinen am höchsten bewertet wird. Der Export von Terpentinöl aus Frankreich betrug aber 1896 nur 20 000 dz. Von noch geringerer Bedeutung ist die Terpentinölindustrie Österreichs und Deutschlands (Straßburger Terpentin).

Das Terpentinöl besitzt ein spezifisches Gewicht von 0,85 bis 0,91. Sein Siedepunkt liegt bei 160°. Terpentinöl vermag Harze, Fette und ätherische Öle, Kautschuk usw. ungemein leicht aufzulösen. Licht und Luft verändern es, zumal in Gegenwart von Wasser. Es nimmt Sauerstoff auf; unter Freiwerden von Ameisensäure, Essigsäure usw. tritt Verharzung ein. Seine Löslichkeit in Alkohol wird hierdurch stark beeinflußt. In frisch destilliertem Zustande ist sie nicht bedeutend,

wächst aber mit zunehmendem Alter des Terpentinöls. Die Terpentinöle verschiedener Herkunft unterscheiden sich wesentlich hinsichtlich ihres optischen Drehungsvermögens. Das amerikanische Terpentinöl dreht den polarisierten Lichtstrahl in der Regel etwa 14° nach rechts, während das französische ihn 30—40° nach links dreht.

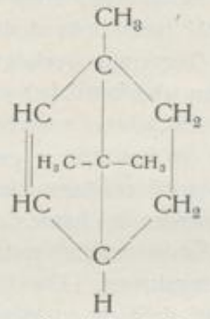
Die Gewinnung des Terpentins erfolgt in den verschiedenen Produktionsländern nach den gleichen Methoden. Sobald die Fichtenstämme ein Alter von 20—30 Jahren erreicht haben, können sie unbeschadet ihres Wachstums in Benutzung genommen werden. Etwa 1 Fuß über dem Erdboden wird zunächst ein Sammelbecken aus dem Stamm ausgehauen; dann werden im Laufe des Sommers fortschreitend nach der Entfernung der Rinde parallel verlaufende Kerben oberhalb des Beckens mit der Axt eingehauen. Die Sammelbecken, welche in Amerika häufig doppelt und dreifach an einem einzigen Stamme sich befinden, füllen sich in wenigen Wochen mit dem Terpentin und müssen dann mit flachen Kellen in Holzeimer entleert werden. Da die Harzabsonderung den ganzen Sommer hindurch anhält, ist die Ausbeute an Schöpfharz, welche eine einzige »Terpentinfarm« von 6000—7000 Morgen mit einem Bestande von 100 000 Kiefern zu liefern vermag, eine sehr beträchtliche. Um sie zu bewältigen, sind kupferne Destillierblasen in Gebrauch, welche 3000 l Schöpfharz zu verarbeiten gestatten. Während der Beheizung der Blase von außen wird Wasser beständig in das Innere eingelassen und die mit den Wasserdämpfen übergehenden Dämpfe des Terpentinöls in einer Kühltonne in üblicher Weise niedergeschlagen. Während einer vierjährigen Betriebszeit werden auf einer solchen Farm etwa 400 000 l Terpentinöl und etwa 60 000 Faß mit je 140 kg rückständigen Harzes (Kolophonium) gewonnen.

Das Terpentinöl findet neben dem Terpentin allgemeine Benutzung im Tischlergewerbe bei der Herstellung der Möbelpolitur. Wegen seines Lösungsvermögens für Harze und Öle ist es ferner in der Lack- und Ölfarbenindustrie geschätzt. Es dient auch medizinischen Zwecken, als Mittel gegen Bandwurm usw. Zu beachten ist indessen, daß das fortdauernde Einatmen der Terpentinöldämpfe Nierenaffektionen veranlassen kann (Malerkrankheit).

Seine besondere Bedeutung hat das Terpentinöl wegen der nahen Beziehungen seines Hauptbestandteiles »Pinen« zu den Riechstoffen, wie oben erläutert wurde.

Das Pinen ist aber nicht der einzige Kohlenwasserstoff, der in diesen Zusammenhang gehört. Hinzuzufügen sind an erster Stelle Isomere des Pinens, namentlich Camphen, das im Kampferöl und

anderen ätherischen Ölen vorkommt. Es wird fest und schmilzt bei 51—52°. Der Siedepunkt ist 159°. Die Konstitution ist derjenigen des Pinens ähnlich, wie die folgende Formel zeigt:



Camphen, $C_{10}H_{16}$,

während das andere Isomere, das Kamphilen, schon mehr abweicht.

Außerdem sind auch aromatische Kohlenwasserstoffe hier zu nennen: Cymol, $C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ CH(CH_3)_2 \end{cases}$, Siedepunkt 175°, und Styrol, $C_6H_5 \cdot CH = CH_2$, Siedepunkt 144 - 144,5°.

Im ganzen kommen also verschiedenartige Kohlenwasserstoffe in Betracht. Sie gehören teils der Terpengruppe, teils der aromatischen Reihe an.

Ebenso steht es mit den sauerstoffhaltigen Verbindungen; diese sind verschiedenartige Alkohole, Phenole und Phenoläther, Aldehyde und Ketone. Es folgen also:

II. Alkohole.

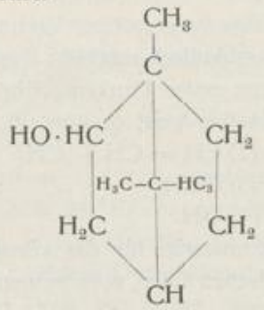
1. Linalool oder Linalylalkohol ist eine bei 197—199° siedende Flüssigkeit der Formel $C_{10}H_{18}O$; die Konstitutionsformel:

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>C = CH - CH_2 - CH_2 - \overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}} - CH = CH_2$$

stellt den Kohlenwasserstoff des Linalools als ein olefinisches Terpen hin. Es riecht nach Rosen und Zitronen. Der Name kommt von Lignum aloës, und das Aloeholz ist die schon im Alten Testament erwähnte »Spezerei«, welche den Alkohol oder seinen Essigäther enthält.

In diesen beiden Formen kommt Linalool auch in vielen ätherischen Ölen vor, z. B. im Bergamottöl, Lavendelöl und Thymianöl.

2. Borneol, $C_{10}H_{18}O$, hat eine wesentlich abweichende Konstitution, wie die Formel



erkennen läßt; es ist ein gut kristallisierender, dem Kampfer ähnlich riechender und deshalb als Borneokampfer bezeichneter Alkohol mit optischen Eigenschaften. Er schmilzt bei 206—207°, siedet bei 212° und sublimiert schon stark unterhalb seines Schmelzpunktes.

Er findet sich auf Borneo und Sumatra in alten Stämmen von Dryobalanops camphora, kommt aber auch als Ester in mehreren ätherischen Ölen vor.

Als ein erster und wichtiger Schritt auf dem Wege, der uns von diesem exotischen Vorkommen unabhängig macht, ist es anzusehen, daß wir Borneol hier machen können, freilich bis jetzt nur aus Pinen. Das letztere ist aber so leicht und reichlich zu beschaffen, daß darin ein wesentlicher Vorzug liegt.

Die Sache verläuft sehr einfach, indem sich Oxalsäure zu Pinen addiert und einen Ester des Borneols liefert, welcher dann verseift wird.

III. Phenole und Phenoläther.

1. Thymol, $C_6H_3\begin{cases}(1)\ CH_3\\(3)\ OH\\(4)\ CH(CH_3)_2\end{cases}$ ist ein nach Thymian riechendes Phenol. Es kristallisiert gut, schmilzt bei 50—51° und siedet bei 232°. Thymol spielt nicht nur eine Rolle als Riechstoff im Thymianöl, aus dem es am besten hergestellt wird, und in anderen ätherischen Ölen, es ist auch ein gebräuchliches Antiseptikum, nicht so ätzend und giftig wie Phenol.

2. Eugenol, $C_6H_3\begin{cases}(1)\ CH_2-CH=CH_2\\(3)\ OCH_3\\(4)\ OH\end{cases}$, ist ein Phenoläther und riecht nach Gewürznelken. Es ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 248° siedet. Es läßt die physiologische Wirkung der

Riechstoffe deutlich erkennen, insofern stärkere Dosen, innerlich genommen, Schwindel und Rausch hervorrufen.

Auch kann man die Neigung derartiger Verbindungen, sich durch Oxydation zu verändern, anschaulisch machen: Eugenol, mit trockenem Silberoxyd gemischt, verbennt unter Funkensprühen.

Durch Erhitzen mit Alkalien geht es über in

Isoeugenol, $C_6H_3\begin{cases}(1)\ CH = CH - CH_3\\(3)\ OCH_3\\(4)\ OH\end{cases}$; dessen Acetverbindung bildet das Ausgangsmaterial für das künstliche Vanillin.

Ähnliche, in den ätherischen Ölen vorkommende Phenoläther sind Anethol, Safrol usw.

Für Eugenol benutzt man am besten Nelkenöl als Material; die anderen kommen im Anisöl, Sassafrasöl usw. vor.

Phenoläther werden aber auch künstlich hergestellt, und zwar mit Hilfe von β-Naphthol (aus dem Naphthalin des Steinkohlenteers). Denn β-Naphtholmethyläther und β-Naphtholäthyläther, $C_{10}H_7(\beta)\cdot O\cdot CH_3$ und $C_{10}H_7(\beta)\cdot O\cdot C_2H_5$, riechen wie Neroliöl und wie Akazien, während sonst die Naphthalinverbindungen unangenehmen Geruch haben.

IV. Aldehyde.

1. Benzaldehyd, $C_6H_5\cdot CHO$, eine ölige Flüssigkeit vom Siedepunkt 179°, hat den Geruch, der in den bitteren Mandeln nach der Lagerung hervortritt. Er heißt daher auch Bittermandelöl und wird vielfach durch das ähnlich riechende Nitrobenzol ersetzt.

Sein Vorkommen gibt ein zweites Beispiel dafür, daß die riechenden Stoffe sich allmählich entwickeln. Die bitteren Mandeln enthalten ebenso wie die Kerne von Kirschen, Aprikosen und Pfirsichen Amygdalin, $C_{20}H_{27}NO_{11}$.

Dieses Glykosid wird durch Emulsin, ein in vielen Früchten vorkommendes Enzym, gespalten in folgender Weise:

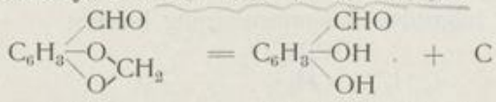
$$\underset{\text{Amygdalin}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Blausäure}}{CNH} + \underset{\text{Glukose}}{2\,C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Benzaldehyd.}}{C_6H_5\cdot CHO}$$

Der Benzaldehyd entsteht also neben Blausäure und Zucker allmählich, während andere Riechstoffe durch fortschreitende Oxydation gebildet werden, ebenfalls langsam.

2. Salicylaldehyd, $C_6H_4\begin{cases}CHO\\OH\end{cases}$, kommt im Spiräaöl vor. Er wird auch künstlich aus Phenol und Chloroform durch Natronlauge dargestellt.

3. Piperonal oder Heliotropin, $C_6H_3\begin{cases}(1)\ CHO\\(3)\ O\\(4)\ O\end{cases}CH_2$, ist der

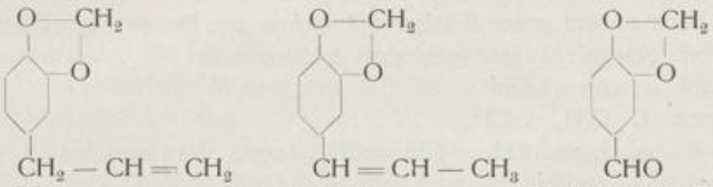
gut kristallisierende Methylenäther des Protokatechualdehyds. Er schmilzt bei 37° und siedet bei 263°. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200° zeigt er ein eigentümliches Verhalten. Er zerfällt in Protokatechualdehyd und fein verteilten Kohlenstoff:



Piperonal — Protokatechualdehyd — Kohlenstoff.

Er hat den Geruch der Blüten von Heliotrop und kommt daher als »Heliotropin« in den Handel. Er wurde früher aus den Blüten von Spiraea Ulmaria L. durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen. Demgemäß war sein Preis ein hoher; man zahlte vor 25 Jahren für 1 kg dieses ätherischen Öles etwa 3000 Mk.

Der gleiche Stoff wird jetzt künstlich, z. B. aus dem Safrol des in Nordamerika weit verbreiteten Sassafrasbaumes, erzeugt, wie die folgenden Formeln andeuten:

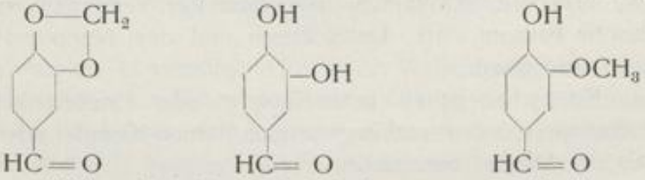


Safrol — Isosafrol — Piperonal (Heliotropin).

Dies hat den Rückgang des Preises für 1 kg Piperonal auf 30 Mk. veranlaßt.

Die Oxydation von Isosafrol vollzieht sich durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Nachher ist durch Destillation mit Wasserdampf, Ausziehen mit Äther und Behandeln mit Bisulfit leicht zu reinigen.

4. Vanillin, C_6H_3—(1) CHO, (3) OCH_3, (4) OH. Die riechende Substanz der Vanillenschote ist ebenfalls kristallinisch, schmilzt bei 80—81° und siedet bei 285°. Mit dem Heliotropin hat es eine gewisse Ähnlichkeit hinsichtlich seiner Konstitution; beide sind Äther des Protokatechualdehyds:



Piperonal (Heliotropin) (Methylenäther des Protokatechualdehyds) — Protokatechualdehyd. — Vanillin (Methyläther des Protokatechualdehyds)

Wichtiger für seine künstliche Herstellung wurde der Umstand, daß es Beziehungen zu dem auch bei uns in Tannen, Fichten usw. vorkommenden »Koniferin« hat. Man entnahm daher den jungen Tannen unseres Harzgebirges den Bast, welcher zunächst Koniferin, d. h. die Substanz der folgenden Zusammensetzung lieferte:

$$C_6H_3 \begin{cases} OC_6H_{11}O_5 \\ OCH_3 \\ CH = CH - CH_2OH. \end{cases}$$

Diese spaltet durch Einwirkung von Emulsin, bei Gegenwart von Wasser, Glukose ab, so daß zurückbleibt:

$$C_6H_3 \begin{cases} OH \\ OCH_3 \\ CH = CH - CH_3. \end{cases}$$

Daraus entsteht durch Oxydation Vanillin,

$$C_6H_3 \begin{cases} OH \\ OCH_3 \\ CHO. \end{cases}$$

Nach diesem ersten Erfolge sind auch andere Darstellungsverfahren möglich geworden. Jetzt geht man meistens von

Eugenol, $C_6H_3 \begin{cases} OH \\ OCH_3 \\ CH_2 - CH = CH_2, \end{cases}$ aus, das zunächst in Isoeugenol, $C_6H_3 \begin{cases} OH \\ OCH_3 \\ CH = CH - CH_3, \end{cases}$ übergeführt wird. Dieses wird in die Acetverbindung verwandelt, als solche mit Chromsäure oxydiert und nachher durch Abspaltung der Acetylgruppe in Vanillin verwandelt.

Preis ∅

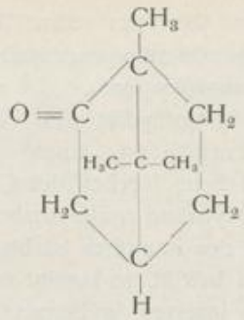
Das Vanillin wird nicht nur in der Parfümerie gebraucht, sondern auch im Konditorgewerbe, besonders bei Herstellung der Schokolade. Der Preis ist infolge der Synthese in 20 Jahren von 7000 Mk. pro Kilogramm auf 90 Mk. gesunken.

Zu den Aldehyden, die in diesem Zusammenhange von Wert sind, gehören noch das Citral, das Citronellal und der Zimtaldehyd.

V. Ketone. Es gibt 8—10 ketonartige Verbindungen, die als Riechstoffe bekannt sind. Unter diesen sind zwei besonders wertvoll: Kampfer und Jonon.

1. Kampfer ist als Japan-Kampfer oder Laurineenkampfer zu unterscheiden von dem vorhin genannten Borneo-Kampfer oder Borneol, der als ein Alkohol beschrieben wurde.

Der Kampfer par excellence hat die Formel $C_{10}H_{16}O$. Seine Konstitution ist die folgende:



Japan-Kampfer.

Er bildet eine zähe, kristallinische Masse, schmilzt bei 175° und siedet bei 204°. Sublimation findet aber schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch statt. Sie führt in geschlossenen Gefäßen zur Bildung glänzender, hexagonaler Kristalle. Damit hängt es auch zusammen, daß reiner Kampfer, auf Wasser geworfen, in lebhaft kreisende Bewegung gerät und ein kleines Stück bald verschwindet.

Dabei ist die Löslichkeit im Wasser gering (1 Teil Kampfer löst sich in 1300 Teilen Wasser von 20° C). Die Lösungen in Alkohol usw. sind rechtsdrehend.

Vorkommen. Der Kampfer findet sich abgelagert in den Spalten des Kampferbaums, Laurus camphora, der in Japan — besonders auf der Insel Formosa — und in China wächst.

Auch die Blätter des Baumes enthalten etwas, die Früchte sogar viel Kampfer, wie der Geruch deutlich verrät.

Man kocht daher meistens alle Teile des Baumes — insbesondere das Holz — aus. Dann wird der mit den Wasserdämpfen entweichende Kampfer durch Kühlung des auf das Kochgefäß gelegten Deckels an dem letzeren gleichzeitig mit beträchtlichen Mengen von Kampferöl niedergeschlagen. In Europa wird der so gewonnene Rohkampfer durch Sublimation mit Kohle, Sand und Ätzkali gereinigt.

Deutschland allein bezieht zu diesem Zwecke Rohkampfer aus Japan für 4½ Millionen Mark.

Der Weltbedarf an Kampfer soll sich auf jährlich 5 000 000 kg belaufen.

Die Versuche, ihn künstlich in lohnender Weise darzustellen, werden daher eifrig betrieben. Bisher sind jedoch Erfolge nur erzielt worden, indem man von anderen, dem Kampfer nahestehenden Naturprodukten, Pinen und Borneol, ausging. Daß insbesondere das letztere durch Oxydation Kampfer liefert, ist lange bekannt und erscheint bei Vergleich der Konstitutionsformeln sehr einfach. Die gewöhnlich in Eisessig

ausgeführte Oxydation gibt aber nur etwa 10 % Ausbeute. Die günstigeren Bedingungen, die neuerdings ermittelt wurden, liegen darin, daß man von Terpentinöl ausgehen kann.

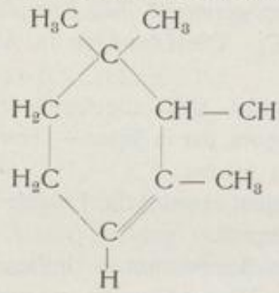
Das oben vorgeführte Chlorhydrat des Pinens liefert bei der Destillation über Kalk Kamphilen, einen dem Pinen isomeren Kohlenwasserstoff, der auch beim Kochen des Chlorhydrats mit Soda entsteht und bei geeigneter Oxydation reiche Ausbeute an Kampfer ergibt.

Eine richtige Synthese des Kampfers ist bisher nicht gelungen [1]).

Was die Verwendungen betrifft, so kommt zunächst die allgemeine Benutzung zum Töten von Insekten in Betracht. Außerdem braucht die Zelluloidbereitung und die Sprengstoffindustrie sehr große Mengen.

Die bekannte Wirkung des Kampfers, welche darin besteht, die Herztätigkeit zu beleben, kann wohl als die Erklärung für die Wirkung der Riechstoffe im allgemeinen angenommen werden. Wenn wir finden, daß diese Stoffe erfrischend, nervenstärkend usw. wirken, so beruht dies offenbar auf einem ähnlichen Einfluß.

2. Jonon, abgeleitet von dem griechischen Ἴον, Veilchen, ist



$CH - CH = CH - CO - CH_3$, d. i. $C_{13}H_{20}O$.

Es ist ein Isomeres des in den Veilchenwurzeln, der Wurzel von Iris florentina, als Glykosid vorkommenden Irons und hat, wie dieses den Geruch der Veilchen. Auch dieser Geruch tritt erst auf, wenn die Lösungen sehr verdünnt sind.

Jonon ist ein Öl vom Siedepunkt 126—128°.

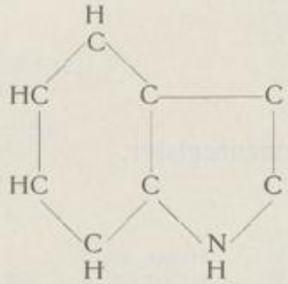
Zur Darstellung von Jonon wird Citral, das ist der Aldehyd $C_{10}H_{16}O$, mit Aceton, C_3H_6O, bei Gegenwart eines Alkalis kondensiert und dann das so gebildete Pseudojonon durch Schwefelsäure oder Natriumbisulfat umlagert.

Außer den sauerstoffhaltigen kommen auch Stickstoffverbindungen bei den Riechstoffen vor.

Unter den Riechstoffen des Jasminöls waren aufzuführen;

[1]) Vgl. G. Komppa, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft **36**, 4332 (1903).

Anthranilsäuremethylester und Indol. Die Anthranilsäure ist schon für die Indigodarstellung wichtig geworden, und das Indol führt sich, wie die ebengenannte Säure, auf Indigo zurück. Seine Konstitution ist



$= C_8H_7N.$

Das Indol entsteht aus vielen Indigoderivaten, aber auch aus Albumin. Es kristallisiert und schmilzt bei 52°. Seine chemische Natur ist die einer sehr schwachen Base, sein Geruch fäkalartig, so daß es nur im Zusammenhange mit anderen Stoffen angenehm wirken kann.

Zu den Anwendungen der Riechstoffe in den gebräuchlichen Formen ist überhaupt zu bemerken, daß eine besondere Kunst darin besteht, richtig zu verdünnen und richtig zu mischen.

Kaum einer dieser Stoffe wirkt in konzentriertem Zustande für sich allein in der gewünschten Weise. Vielmehr kommen die angenehmen Eindrücke, wie zu Anfang hervorgehoben wurde, meistens durch Zusammenwirken mehrerer zustande und nur dann, wenn geringe Mengen eingeatmet werden.

Durchgelernt
16. Mai 1914.
H. Hammerbacher.