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

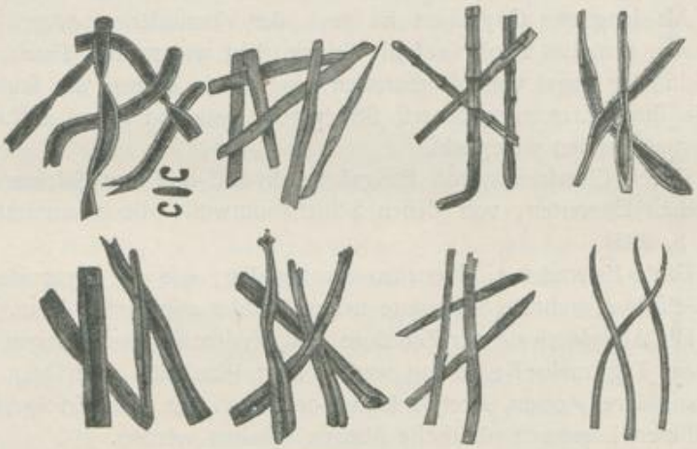

Fig. 117 Zellulose.

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])

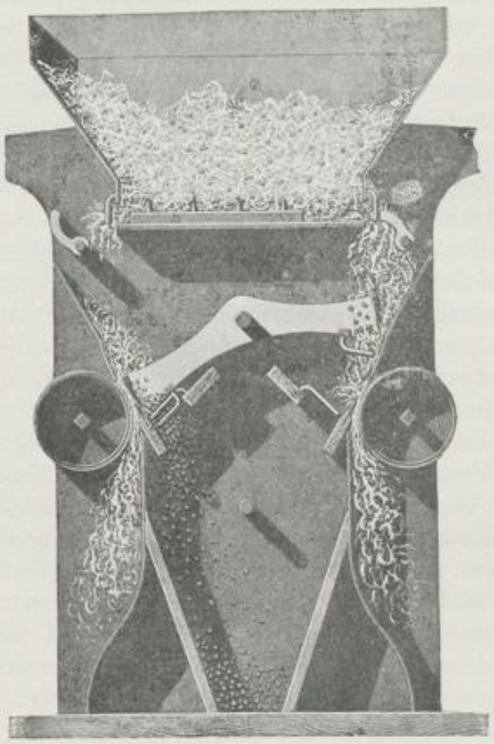

Fig. 118. Entkörnung von Baumwolle.

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

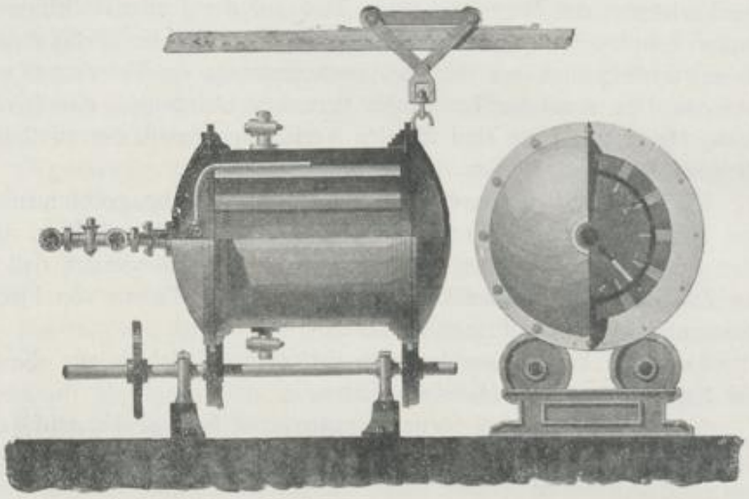

Fig. 120. Papierkocher.

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

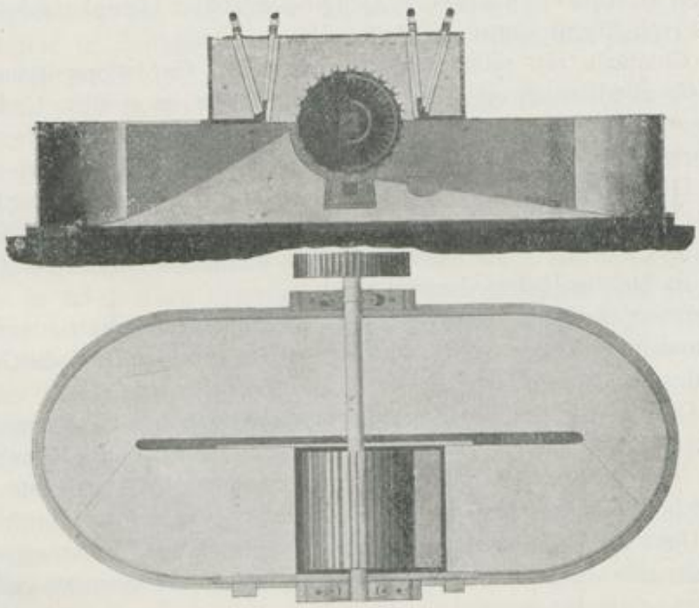

Fig. 121. Holländer.

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.

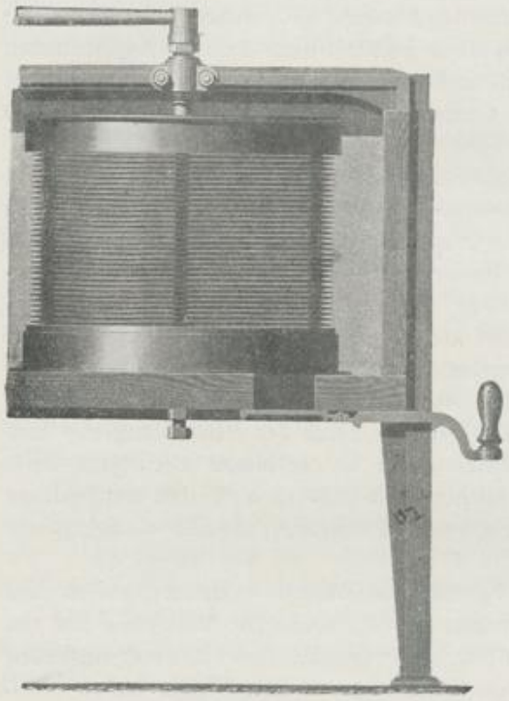

Fig. 122. Knotenfänger.

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).

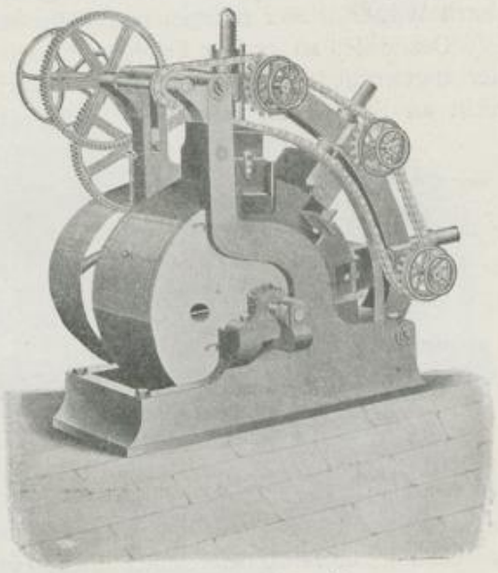

Fig. 123. Holzschleifmaschine.

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-

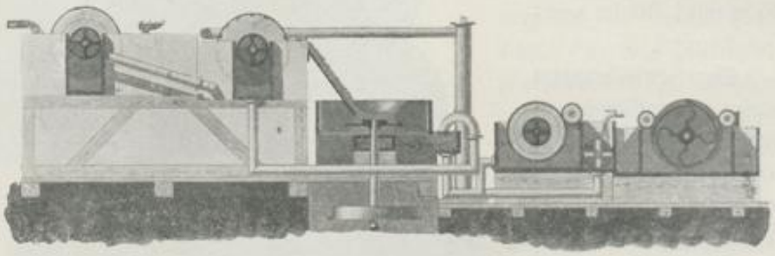

Fig. 124. Darstellung von Holzschleifstoff.

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

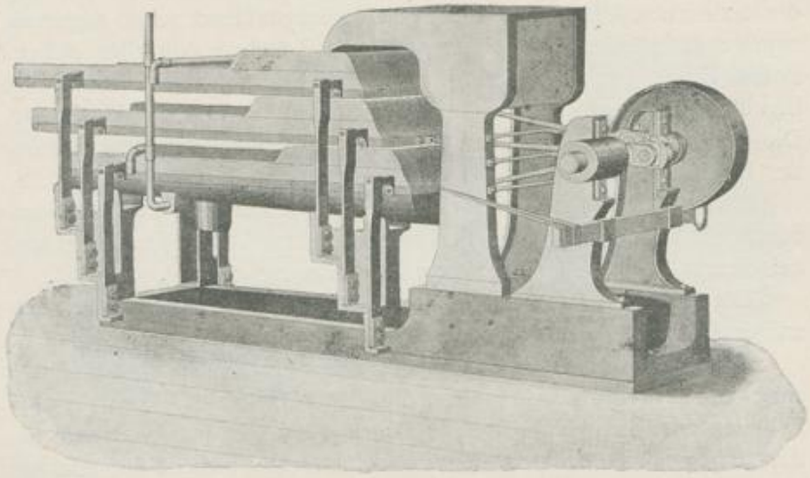

Fig. 125. Sortierapparat für Holzschleifstoff.

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

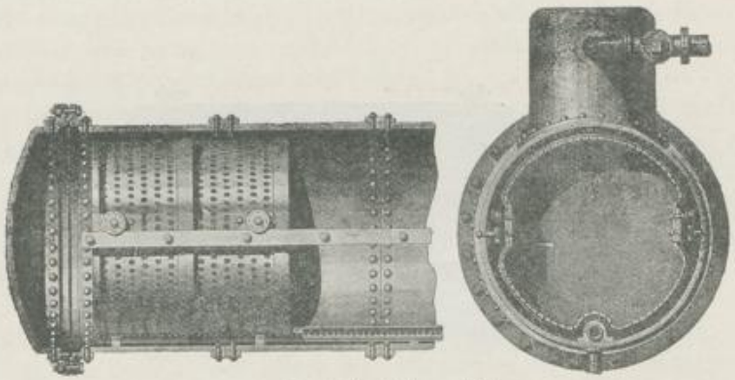

Fig. 126. Kaustische Holzverarbeitung.

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

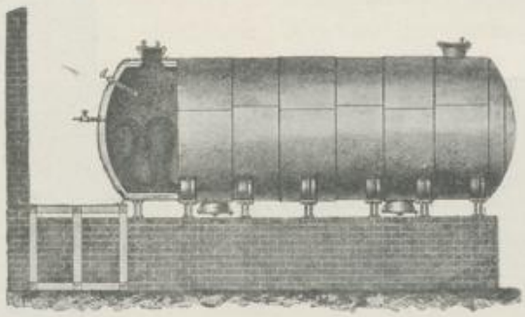

Fig. 127. Kessel für Sulfitzellulose.

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;

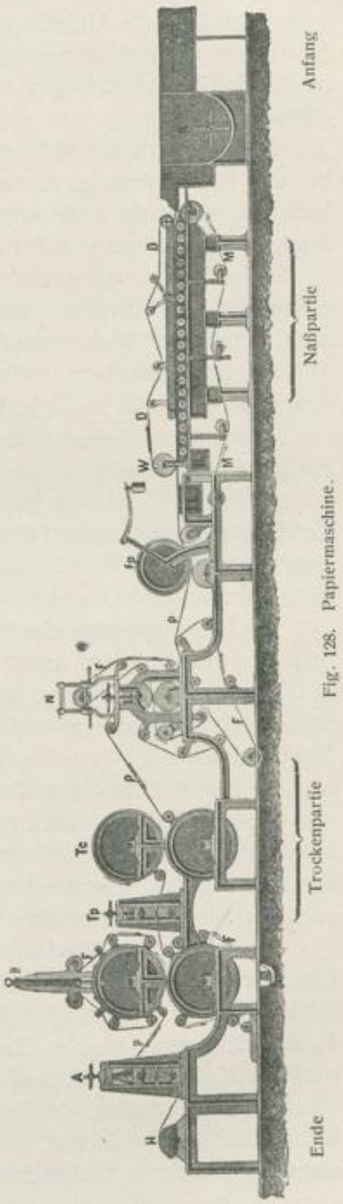

Fig. 128. Papiermaschine.

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

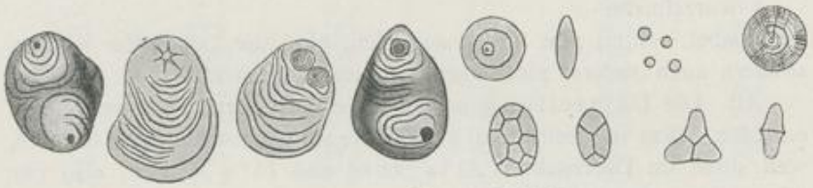

Fig. 129. Stärkekörner.

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

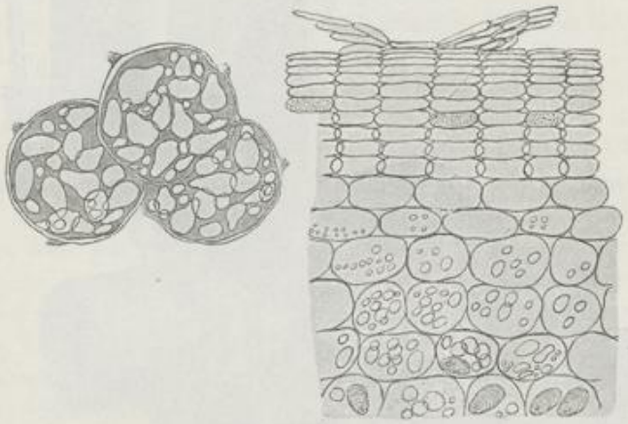

Fig. 130. Kartoffellzellen.

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;

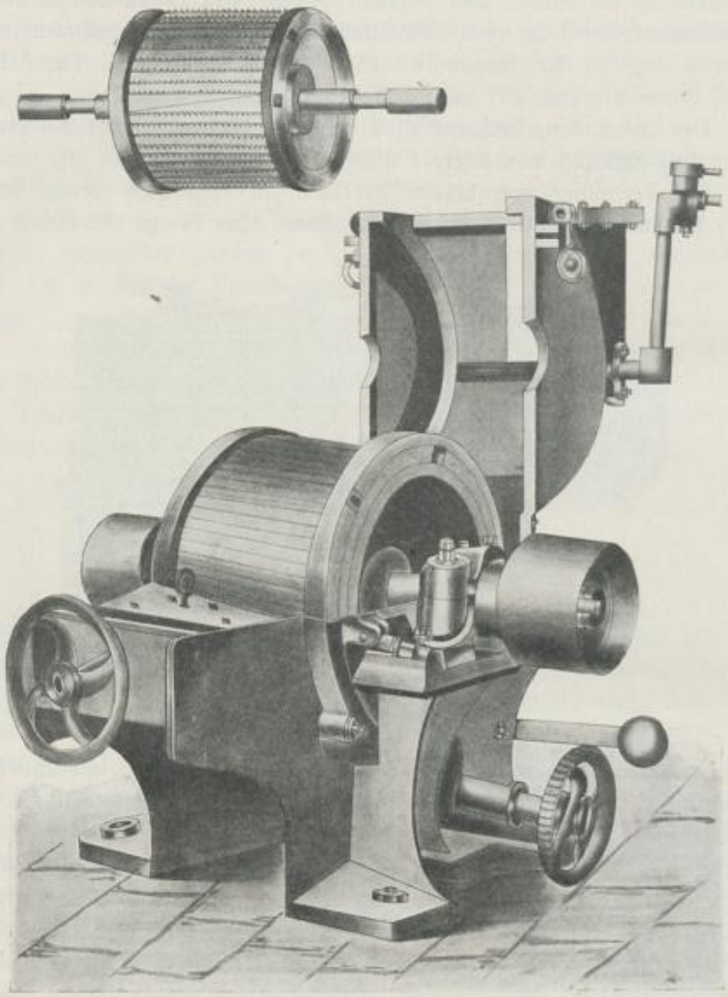

Fig. 131. Reibzylinder für Kartoffeln.

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-

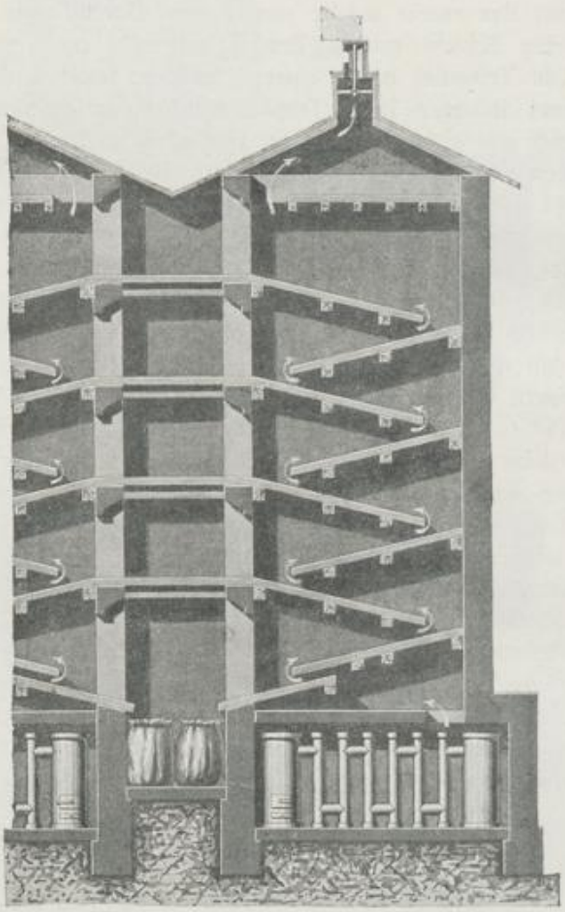

Fig. 132. Trockenapparat für Stärke.

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

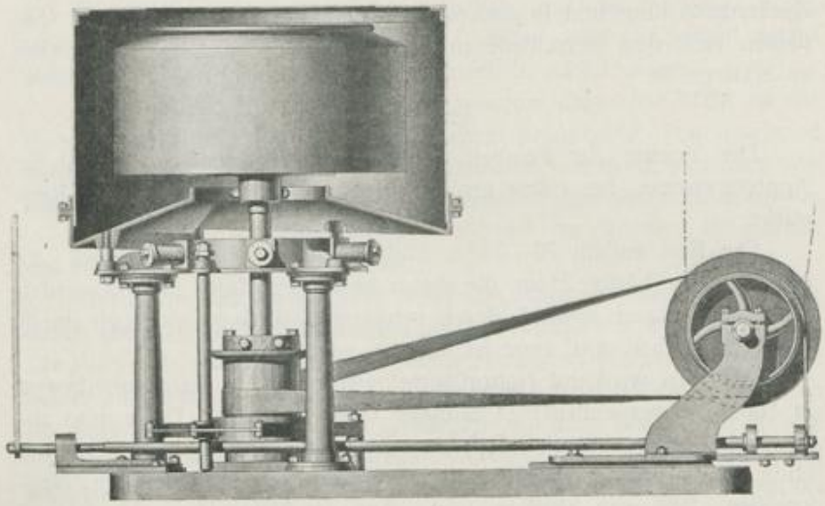

Fig. 133. Schleudertrommel.

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

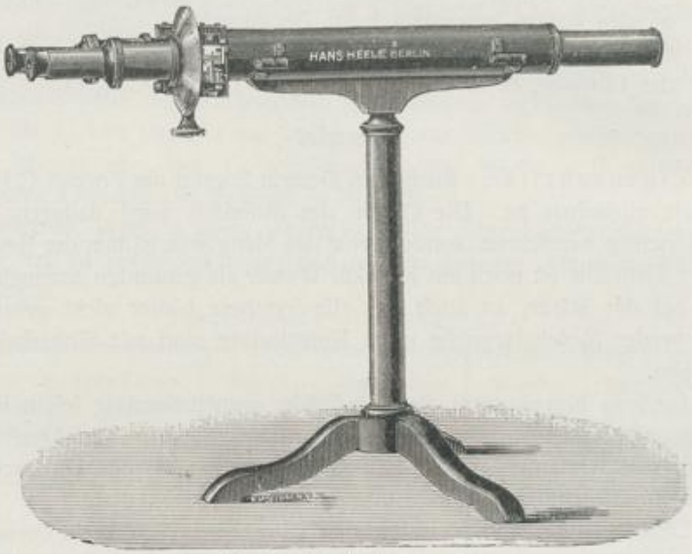

Fig. 134. Polarisationsapparat.

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

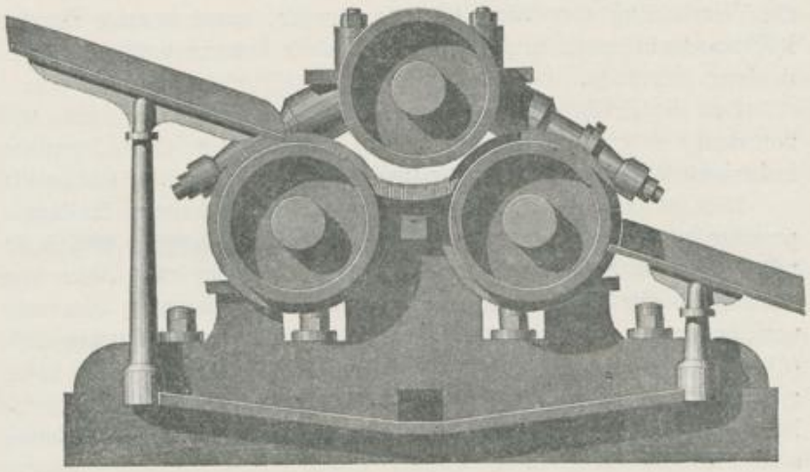

Fig. 135. Walzenpresse für Zuckerrohr.

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.

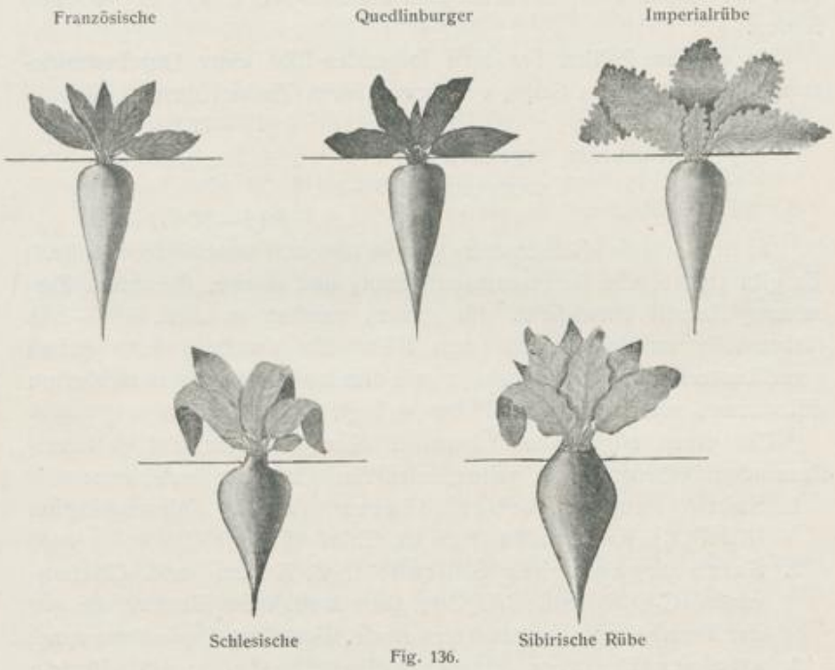

Fig. 136.

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.

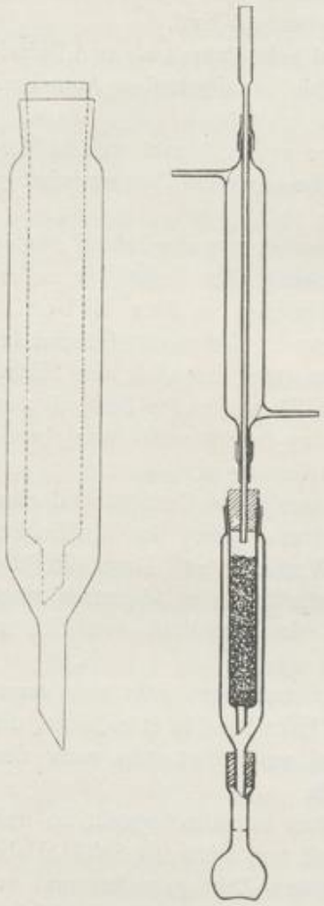

Fig. 137. Zuckerbestimmung in den Rüben.

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.

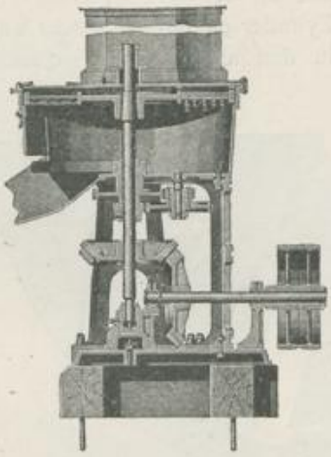

Fig. 138. Schnitzelmaschine.

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-

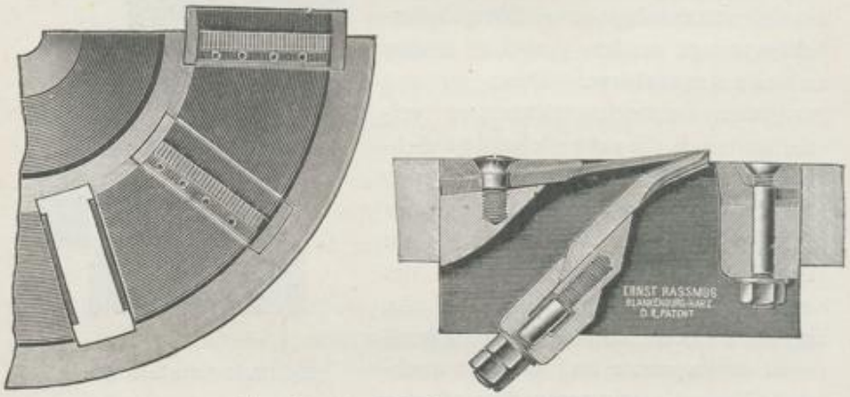

Fig. 139 u. 140. Schneideapparat mit Klinge.

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.

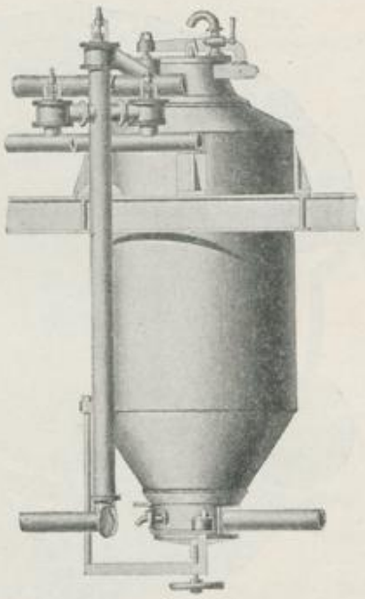

Fig. 141. Diffusionsapparat.

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-

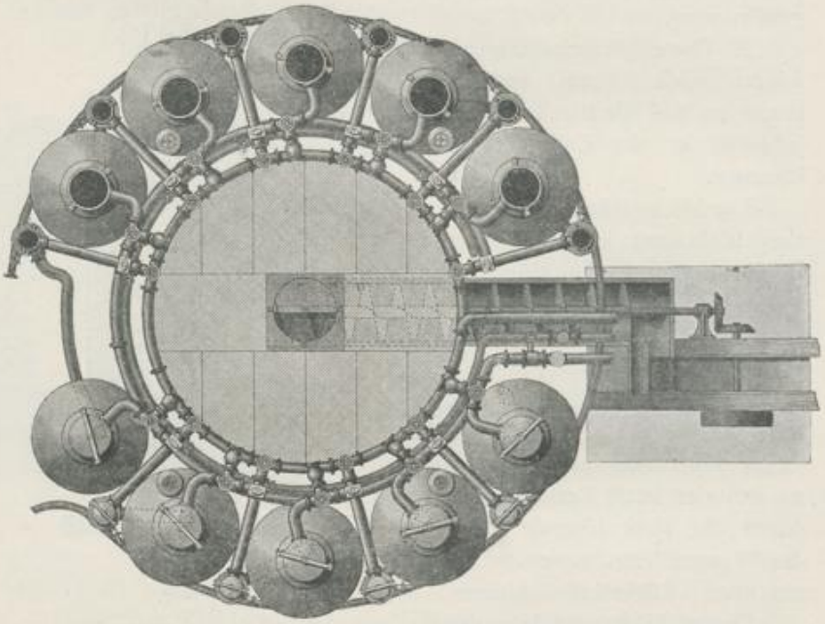

Fig. 142. Diffusionsbatterie.

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

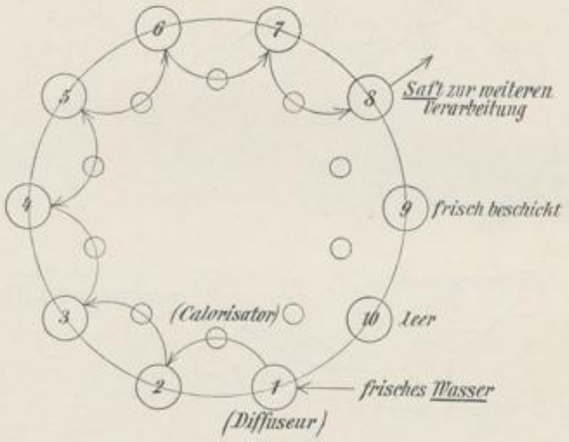

Fig. 143.

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

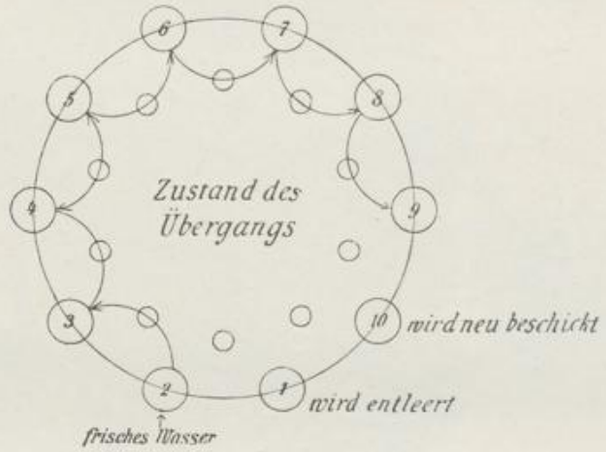

Fig. 144.

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-

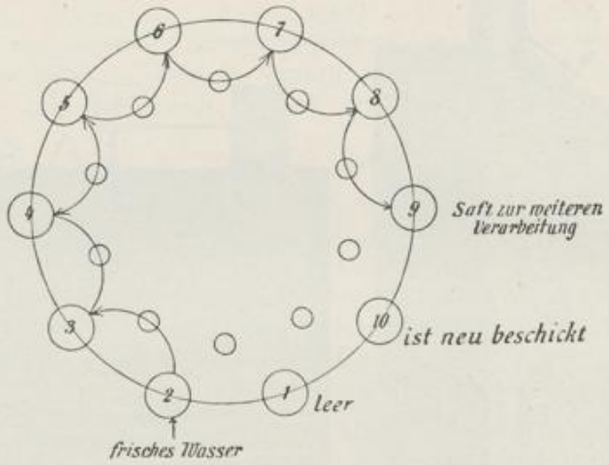

Fig. 145.

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

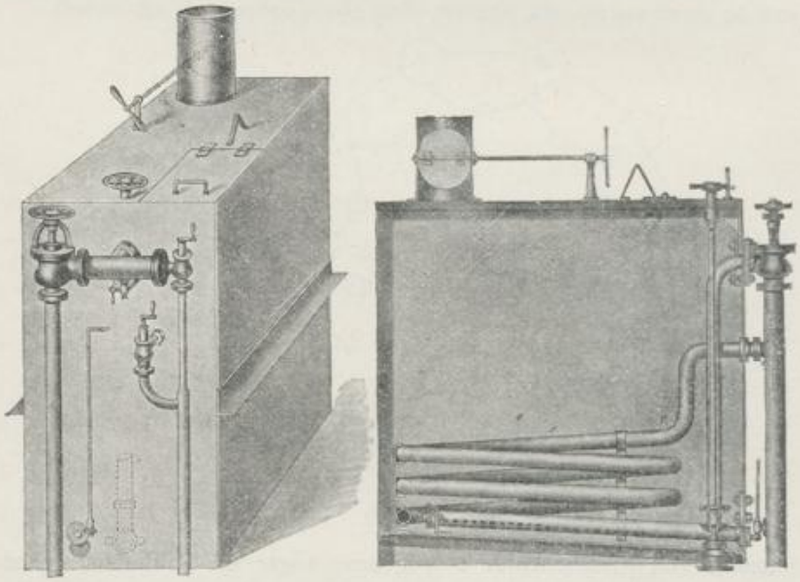

Fig. 146 u. 147. Scheidepfanne.

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

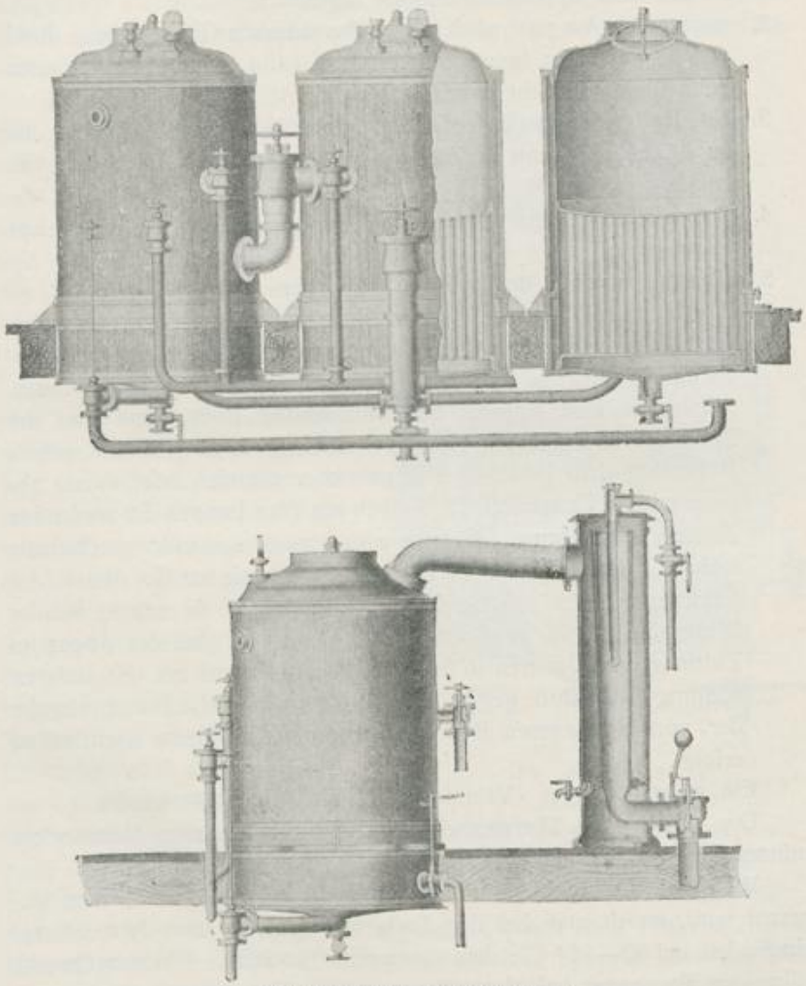

Fig. 148 und 149. Verdampfapparat.

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.

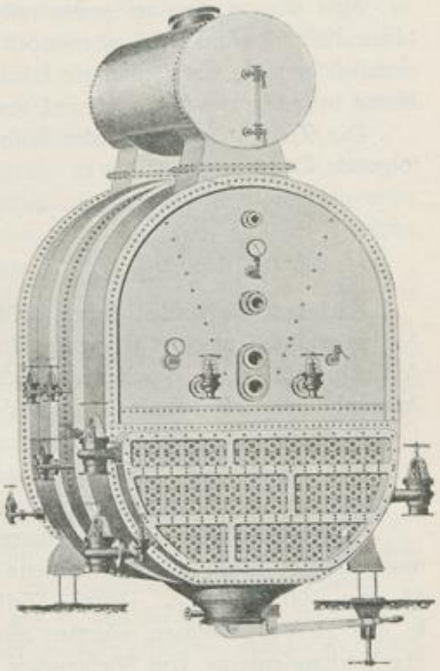

Fig. 150. Vakuum.

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.

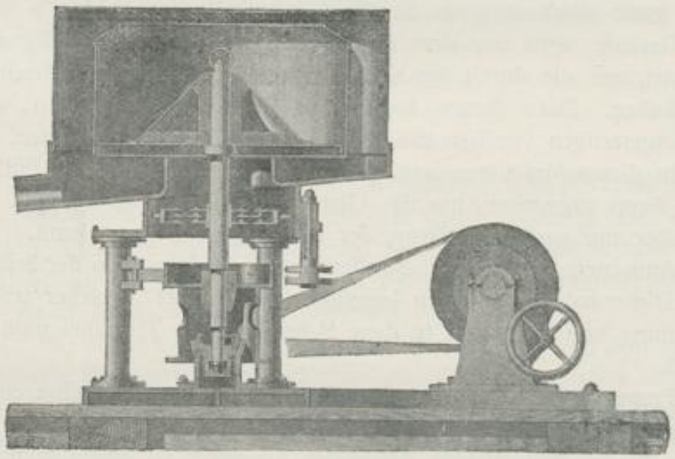

Fig. 151. Schleudermaschine.

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

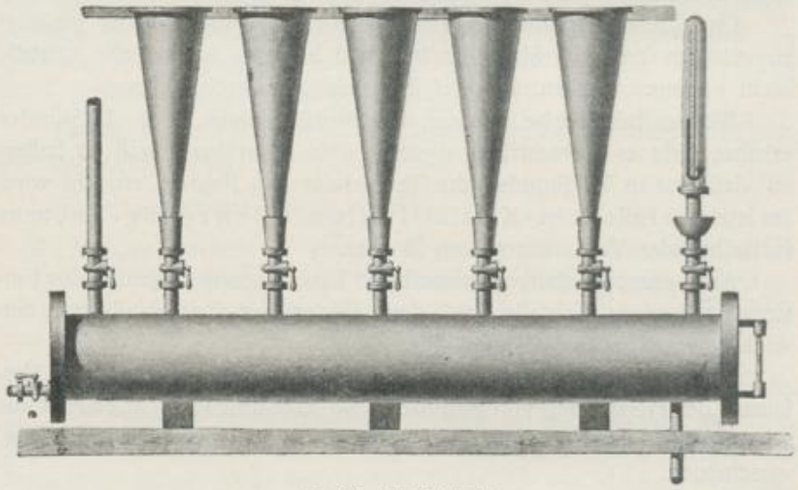

Fig. 152. Nutschbatterie.

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.

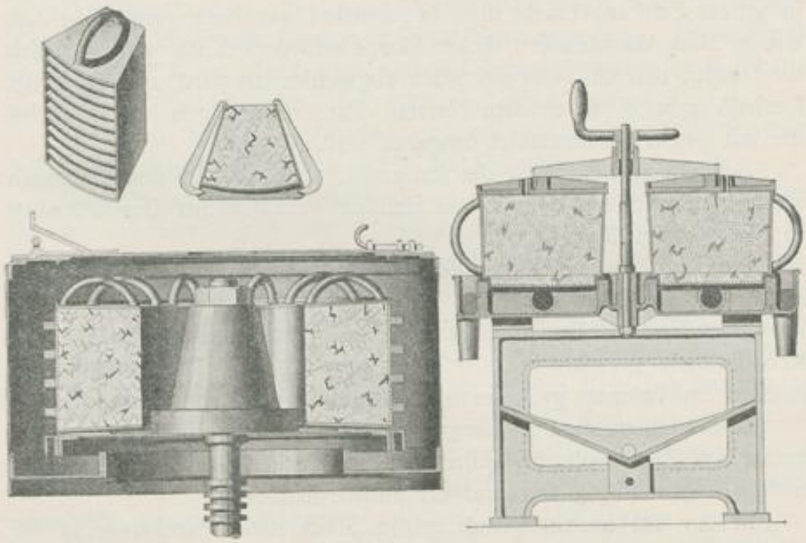

Fig. 153. Schleuderapparat und Decktisch.

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

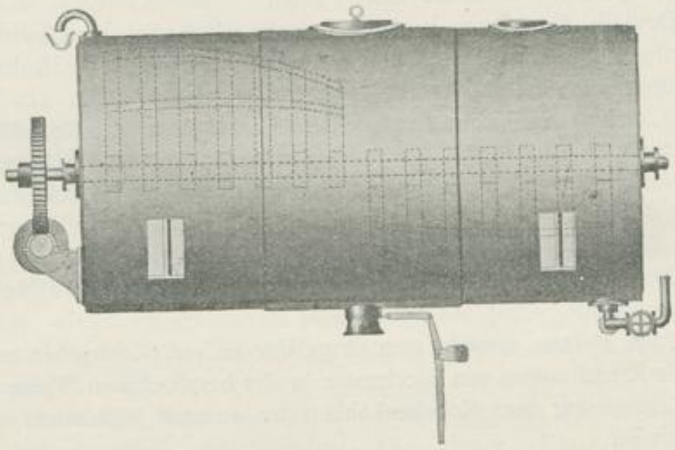

Fig. 154. Kristallisation in Bewegung.

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.

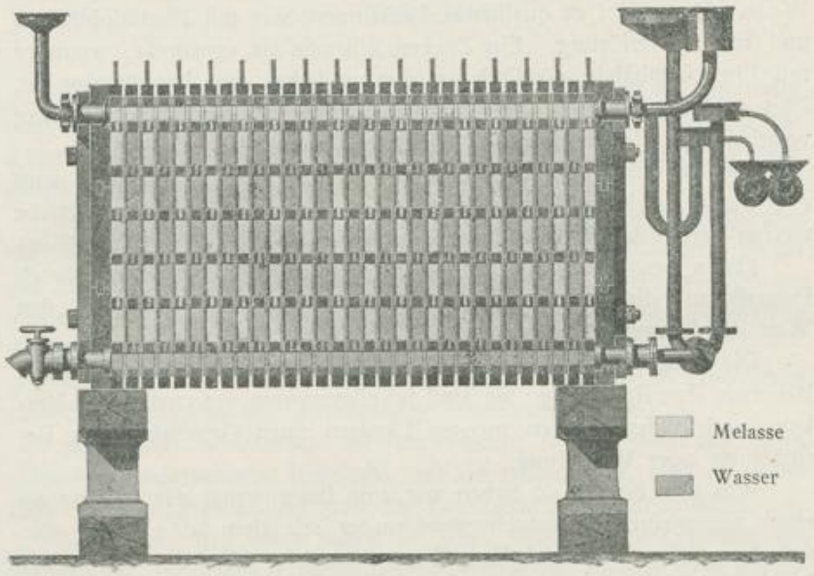

Fig. 155. Osmoseapparat.

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.