

## Die Krystallisation des Zuckers in der Praxis.

Von Dr. H. CLAASSEN.

(Eingeg. 19./2. 1912.)

Die Zuckerfabrikation hat den Zweck, den in den Zuckerrüben und in dem Zuckerrohr fertig vorhandenen Zucker, Saccharose, in reiner Form herzustellen; sie beruht auf der Anwendung chemischer und physikalischer Vorgänge. Während die zur Anwendung kommenden chemischen Vorgänge den Zucker als solchen unberührt lassen und nur zur Entfernung oder Veränderung anderer in den Pflanzensäften enthaltenen Stoffe dienen, die man mit dem Sammelnamen „Nichtzuckerstoffe“ bezeichnet, bezwecken die physikalischen Vorgänge unmittelbar die Gewinnung des Zuckers, nämlich die Diffusion oder Dialyse seine Überführung aus den Pflanzenzellen in den Betriebsaft, die Verdampfung die Anreicherung der Säfte und die Krystallisation die Gewinnung des Zuckers in reiner und fester Form. Das Gelingen und die richtige Ausführung der einzelnen Vorgänge in der durch die Fabrikation gegebenen Reihenfolge bedingt den Erfolg bei der weiteren Verarbeitung, so daß also das Gelingen des End- und Hauptvorganges, der Krystallisation des Zuckers, sehr wesentlich von der Sorgfalt abhängt, die den vorhergehenden Vorgängen gewidmet wurde.

Die Zuckerindustrie ist daher in der Hauptsache eine Krystallisationsindustrie, sowohl die Rohzuckerfabrikation als auch besonders die Zuckerraffination; in ihrer Massenbewältigung wird sie von keiner anderen Krystallisationsindustrie auch nur annähernd erreicht, selbst nicht von der des Kochsalzes oder der Kalisalze. Jährlich werden in der nur wenige Monate dauernden Betriebszeit in Deutschland etwa 2,0 Mill. Tonnen, in Europa 6,5 Mill. und auf der ganzen Erde 14—15 Mill. Tonnen Zucker in mehr oder weniger reinen Krystallen hergestellt, und von diesen wird wieder ein großer Teil in den Raffinerien aufgelöst und umkrystallisiert. Es ist daher nicht verwunderlich, daß gerade in der Zuckerindustrie die meisten Vervollkommnungen für die Praxis der Krystallisation erfunden oder ausgebildet worden sind; das Einkochen unter Luftleere mit einfacher oder vielfacher Wirkung unter Benutzung der Maschinenabdämpfe, die Krystallisation in Bewegung während des Eindickens (das sog. Kornkochen) und die Krystallisation während des Abkühlens stark eingedickter Lösungen.

Der Zucker krystallisiert aus wässrigen Lösungen in Krystallen des monoklinen Systems, die einen großen Reichtum an verschiedenen Flächen und sehr verschiedenartige Entwicklung dieser Flächen zeigen, so daß die Krystalle sowohl in gedrungener Form, als auch mehr oder weniger in der Höhe oder Länge ausgebildet sein können. In den äußersten Fällen entstehen dann nadelförmige Krystalle oder ganz flache Plättchen. Diese verschiedenen Formen werden hauptsächlich durch die Beschaffenheit und Menge des gleichzeitig in Lösung befindlichen Nichtzuckers bedingt. Da der Nichtzucker nicht oder meistens nur in sehr geringen Mengen in die Zuckerkrystalle übergeht, so wirkt er jedenfalls nur durch seinen Einfluß auf die phy-

sikalische Beschaffenheit der Lösung. Dafür spricht auch die Erfahrung, daß durch Änderung der Krystallisationsbedingungen, z. B. durch Erhöhung der Krystallisationstemperatur oder durch mechanische Bewegung der Lösungen, die Form der Krystalle beeinflusst wird. Ferner neigt der Zucker sehr zur Bildung von Zwillingsskrystallen.

Die praktische Krystallisation des Zuckers ist besonders in Rohzucker- und Krystallzuckerfabriken so zu leiten, daß der Zucker in möglichst gedrungener Form auskrystallisiert, die seine Gewinnung und Weiterverarbeitung erleichtert oder ihm das für den Verbrauch beliebte Aussehen gibt. Zu diesem Zwecke ist zunächst die chemische Reinigung der Säfte sorgfältig, aber ohne Aufenthalt auszuführen und die Verdampfung möglichst schnell bei nicht zu hohen Temperaturen zu vollziehen. Die chemische Reinigung hat nicht nur den Zweck, eine möglichst große Menge der Nichtzuckerstoffe auszufällen, sondern auch die nicht minder wichtige Aufgabe, die nicht fällbaren, organischen Nichtzuckerstoffe zu zersetzen und aus hoch molekularen Verbindungen, die die praktische Krystallisation stark behindern, in solche von niedrigerem Molekulargewicht überzuführen, die der Krystallisation weniger hinderlich sind. Die schnelle Ausführung aller dieser Vorgänge bei geeigneten Temperaturen hat dagegen den Zweck, eine Zersetzung des Zuckers möglichst zu verhindern und seine Krystallisationsfähigkeit nicht zu beeinträchtigen. Die so hergestellten, genügend eingedickten und von allen Niederschlägen sorgfältig abfiltrierten Dicksäfte bilden dann das Ausgangsmaterial für die Krystallisation des Zuckers.

Wenn ein fester Stoff aus seiner Lösung auskrystallisieren soll, so muß diese Lösung übersättigt sein, d. h., sie muß mehr von dem Stoff gelöst enthalten, als das Lösungsmittel bei derselben Temperatur aufzulösen vermag. Die Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden, und die Leichtigkeit, mit der der gelöste Stoff daraus auskrystallisiert, ist bei den einzelnen krystallisierenden Stoffen und Lösungsmitteln sehr verschieden groß. Anorganische Salze können zum Teil sehr stark übersättigte wässrige Lösungen bilden, aber sie krystallisieren leicht und schnell aus, wenn ihnen Anregekrystalle desselben Salzes zugeführt werden, ja sogar, wenn nur die Spuren von Krystallen, die als sog. Krystallkeime in der Luft schweben, mit der Lösung in Berührung kommen, besonders wenn die übersättigte Lösung gleichzeitig stark gerührt wird.

Wesentlich anders verhalten sich die übersättigten Lösungen des Zuckers und auch die vieler krystallisierender organischer Stoffe, besonders wenn es sich um unreine Lösungen handelt. Die Krystallisation reiner übersättigter, wässriger Zuckerlösungen geht zwar noch ziemlich schnell vor sich, wenn genügende Mengen Anregekrystalle unter stetigem Rühren eingetragen werden; viel langsamer krystallisieren aber bereits die alkoholischen Lösungen, und unreine, Nichtzuckerstoffe enthaltende wässrige Lösungen brauchen um so längere Zeit zur Einleitung und bis zur Beendigung der Krystallisation, je mehr Nichtzuckerstoffe darin enthalten sind, wobei natürlich die Beschaffenheit des einzelnen Nichtzuckerstoffes auch noch eine

große Rolle spielt. Wulff hat hieraus und aus anderen Eigenschaften des Zuckers den Schluß gezogen (Z. des Vereins der deutschen Zuckerind. 1887, 918), daß der Zucker nur in der amorphen Modifikation in Lösung sei, so daß diese keine echte Lösung, sondern eine Mischung von amorphem Zucker und Wasser darstelle. Daß der Zucker seine eigene Krystallisation beeinträchtigen kann, beweist die Tatsache, daß sehr stark übersättigte Zuckerlösungen, besonders bei Gegenwart von Nichtzuckerstoffen, viel weniger leicht krystallisieren, als schwächer übersättigte, ja die ersteren können sogar mit Anregekrystallen monate- und jahrelang stehen, ohne völlig auszukrystallisieren.

Diese Ausführungen sollen zeigen, welche Wichtigkeit die Übersättigung für die praktische Ausführung der Krystallisation hat. Um aber den Grad der günstigsten Übersättigung kennen zu lernen, muß zunächst der Sättigungspunkt der reinen und unreinen Zuckerlösungen bekannt sein.

Die Sättigungsverhältnisse in reinen und unreinen Zuckerlösungen.

Eine Zuckerlösung ist gesättigt, wenn sie bei der Sättigungstemperatur Zucker weder auflöst, noch auskrystallisieren läßt. Der Gehalt gesättigter reiner Zuckerlösungen ist durch Versuche Herzfelds (Z. d. deutsch. Zuckerind. 1892, 177) bestimmt worden. Danach werden auf 100 Teile Wasser gelöst:

bei 0°	179	Teile Zucker
.. 10°	190	.. ..
.. 20°	204	.. ..
.. 30°	220	.. ..
.. 40°	238	.. ..
.. 50°	260	.. ..
.. 60°	287	.. ..
.. 70°	330	.. ..
.. 80°	362	.. ..
.. 90°	416	.. ..
.. 100°	487	.. ..

Die Löslichkeit ist also in hohem Grade von der Temperatur abhängig.

Andere gleichzeitig gelöste Stoffe beeinflussen die Löslichkeit des Zuckers, und zwar vermindern geringe Mengen, besonders von unorganischen Alkalisalzen die Löslichkeit, während größere Mengen, besonders der leicht löslichen, organischen Alkalisalze sie sehr bedeutend erhöhen. Dieser Einfluß der Nichtzuckerstoffe ist nun aber nicht für alle Verhältnisse gleich, sondern er ändert sich mit der Temperatur, und zwar derart, daß bei Gegenwart größerer Mengen Nichtzuckerstoffe die Löslichkeit des Zuckers mit der Temperatur in steigendem Maße zunimmt.

Auf einen Teil Wasser wird daher im allgemeinen um so mehr Zucker gelöst, je größer die Menge des gleichzeitig in Lösung befindlichen Nichtzuckers, und je höher die Temperatur ist. Für die Praxis genügt aber diese allgemeine Erkenntnis nicht viel; man muß vielmehr einen zahlenmäßigen Ausdruck für die Löslichkeitsverhältnisse des Zuckers in unreiner Lösung haben, den ich mit der „Sättigungszahl“ oder dem „Sättigungskoeffizienten“ eingeführt habe. Unter der Sättigungszahl ist die Zahl zu verstehen, welche angibt, wievielmals mehr oder weniger Zucker in unreinen

gesättigten Lösungen enthalten ist als in reiner gesättigter Zuckerlösung bei gleicher Temperatur. Sind z. B. in einer unreinen Zuckerlösung bei 50° auf einen Teil Wasser 2,80 Teile Zucker gelöst, so ist der Sättigungskoeffizient  $\frac{2,80}{2,60} = 1,08$ .

Bei den unreinen Zuckerlösungen der praktischen Rübenzuckerfabrikation, also den Sirupen und Melassen, sind die Nichtzuckerstoffe ein Gemenge sehr verschiedenartiger Stoffe, in der Hauptsache aber Kalisalze organischer Säuren, besonders der Amidosäuren, außerdem noch etwas Natriumsalze derselben Säuren und geringe Mengen Kalksalze. Ihre Einwirkung auf die Löslichkeit des Zuckers hängt von der Menge und Beschaffenheit der einzelnen Salze ab, so daß der Einfluß der Nichtzuckerstoffe auf die Höhe der Sättigungszahl im voraus nicht bestimmt werden kann. Immerhin hat die Erfahrung gezeigt, daß in der Mehrzahl der Fälle die Gesamtheit der Nichtzuckerstoffe bei nicht zu unreinen Sirupen ungefähr den gleichen Einfluß auf die Löslichkeit ausübt, so daß bei dieser hauptsächlich die Menge in Frage kommt. Je unreiner ein Sirup ist, je mehr sich seine Zusammensetzung also der Melasse nähert, desto mehr macht sich aber neben der Menge auch die Zusammensetzung des Nichtzuckers bemerklich. Aber auch hier ist bei sehr vielen Sirupen der Einfluß der Gesamtnichtzuckerstoffe bei gleicher Menge ungefähr der gleiche, so daß man bei nicht zu abnormer Beschaffenheit der Rüben meistens in der Lage ist, einen annähernd gleichen Einfluß anzunehmen, und die bei Versuchen gefundenen Sättigungszahlen für solche Fälle eine allgemeinere Gültigkeit haben. Ganz andere Verhältnisse liegen bei den Sirupen und Melassen der Rohrzuckerindustrie vor, bei denen neben der Saccharose noch mehr oder weniger große Mengen Invertzucker (Glucose) enthalten sind, die mit den Salzen zusammen den Grad der Löslichkeit des Zuckers sehr stark beeinflussen. Darauf soll aber an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden.

Die Bestimmung der Sättigungszahl in unreinen Zuckerlösungen (Sirupen und Melassen).

Von mehreren Forschern sind im Laufe der Jahre Löslichkeitsversuche mit unreinen Zuckerlösungen angestellt, jedoch wurden die Versuche meistens mit künstlich hergestellten unreinen Lösungen ausgeführt (Schukow, Z. d. Ver. d. deutsch. Zuckerind. 1900, 291; Köhler, dieselbe Z. 1897, 444). Teils mit natürlichen, teils mit künstlich hergestellten Gemischen arbeiteten Schnell und Geese (Zentralbl. f. d. Zuckerind. 1904, 676). Auf diese Arbeiten sei hier verwiesen.

Im folgenden sollen einige Ergebnisse einer Reihe von Löslichkeitsversuchen kurz angeführt werden, die ich im Laufe der Jahre mit natürlichen Dicksäften, Sirupen und Melassen entsprechend der Fabrikation durch Auskrystallisieren aus schwach übersättigter Lösung ausgeführt habe. Zu den Versuchen diente ein Krystallisationsapparat, der denjenigen, welchen Herzfeld bei seinen bereits angeführten Versuchen mit reinen Zuckerlösungen (Z. des Vereins d. deutsch. Zuckerind. 1892, 174) benutzte, nachgebaut war. Er bestand aus

einem großen viereckigen, mit Wasser gefüllten Gefäß, dessen Inhalt durch eine Gasflamme auf der vorgeschriebenen Temperatur gehalten werden konnte. Quer durch das Gefäß ging eine drehbare Achse, auf welcher Arme angebracht waren, an welchen die gut verschlossenen Flaschen mit den Lösungen befestigt wurden. Die Achse wurde durch ein außen darauf befestigtes Wasserrad in langsame und ruckweise Bewegung gesetzt, und zwar so, daß sie etwa sechs Umdrehungen in der Stunde machte. Die Flaschen waren Blechflaschen von 0,5 l Inhalt, die mit Gummistopfen verschlossen wurden. In jede Flasche wurden 400 g Zuckerlösung und 100 g Zuckerkrystalle (Krystallzucker, der durch Abgießen vom Krystallstaub befreit war) gefüllt. Für jeden Versuch wurden 4 Flaschen benutzt.

Die Versuche wurden bei verschiedenen Temperaturen: 25, 45 oder 50 und 75° ausgeführt, und die Dauer der Krystallisation war bei den Dicksäften 5 Stunden, bei den reinen Sirupen 30 Stunden und bei den melasseähnlichen Sirupen 4—5 Tage. Die Lösungen wurden sämtlich durch Eindampfen unter Luftleere so weit eingedickt, daß sie bei der Krystallisationstemperatur übersättigt waren, so daß der Sättigungspunkt stets durch die Auskrystallisierung, also wie im Betriebe, und nicht durch Auflösen erreicht wurde. Die auskrystallisierten Lösungen wurden bei der Krystallisationstemperatur, also unter Vermeidung jeder Abkühlung durch ein Nesseltuch hindurch von den Krystallen getrennt und dann auf Zucker und Wassergehalt untersucht. Der Zuckergehalt wurde durch Polarisation nach der Inversionsmethode nach Herzfeld bestimmt, der Wassergehalt durch Austrocknen unter Luftleere bei 105—108°. Aus Zucker- und Trockensubstanzgehalt wurde die Reinheit berechnet, welche bekanntlich angibt, wieviel Zucker auf 100 Teile Trockensubstanz vorhanden ist. Unter Weglassung aller überflüssigen Zahlen ergaben die Versuche im Durchschnitt der wenig voneinander abweichenden Einzelergebnisse der vier Flaschen:

T a f e l I.

Sättigungszahlen bei verschiedenen Temperaturen.

	Reinheit d. Lösung	Krystallisa- tionstemp.	Sättigungs- zahl
1. Dicksaft . . . . .	91,5	25	1,00
	91,5	50	1,01
	92,6	75	1,03
2. Dicksaft . . . . .	91,3	25,2	0,99
	90,9	49,9	0,98
	90,4	75,2	1,03
1. Ablaufsirup . . . . .	70,5	25,2	0,98
	68,8	50,0	1,07
	69,0	75,7	1,25
2. Ablaufsirup . . . . .	68,5	50,0	1,09
	68,6	75,6	1,20
1. Melasse (Rohzuckerfabrik). . . . .	59,2	45	1,27
	58,8	70	1,64
2. Melasse (Raffinerie). . . . .	59,6	45	1,40
	59,5	70	1,62
3. Melasse (Rohzuckerfabrik). . . . .	58,7	45	1,14
	58,8	70	1,32

Weiter wurden Versuche in derselben Weise mit Sirupen und Melassen verschiedener Jahre und Herkunft gemacht, deren Ergebnisse die Tafel 2 zeigt.

T a f e l 2.

Sättigungszahlen von Melassen und melasseähnlichen Sirupen verschiedener Herkunft bei 45°.

	Reinheit d. aus- krystallisierten Sirups	Sättigungszahl
Sirupe Fabrik D. 1906 . . . . .	66,7	1,03
	65,9	1,07
	63,4	1,11
	59,3	1,25
Melasse Fabrik D. 1902 . . . . .	57,3	1,34
1903 . . . . .	56,5	1,17
1905 . . . . .	58,2	1,17
1906 . . . . .	57,9	1,24
1909 . . . . .	57,0	1,27
Melasse Fabrik M. 1903 . . . . .	60,1	1,24
Melasse Raffinerie A. 1902. . . . .	60,4	1,23
Melasse Raffinerie A. 1905. . . . .	60,5	1,12
Melasse Raffinerie H. 1909. . . . .	60,9	1,35
Gewöhnliche Melasse . . . . .	57,9	1,24
Dieselbe Melasse mit Permutit- behandelt, wodurch ein Teil der Kalisalze in Kalksalze überge- führt wurde . . . . .	58,5	0,93

Aus diesen Versuchszahlen, die zum Teil mit denen der oben genannten Forscher übereinstimmen, ergibt sich:

1. Die Sättigungszahlen nehmen stets mit der Temperatur zu, und zwar bei den unreinen wesentlich stärker als bei den reinen Sirupen.

2. Bei gleicher Temperatur werden die Sättigungszahlen größer mit der abnehmenden Reinheit des Sirups, also der zunehmenden Menge des Nichtzuckers. Sie sind bei Dicksäften und Sirupen höherer Reinheit (über 75) praktisch ungefähr gleich denen in reinen Zuckerlösungen, steigen dann langsam bei Sirupen bis zu etwa 65 Reinheit und stärker bei den melasseähnlichen Sirupen von 60 Reinheit und darunter.

3. Bei den Melassen und melasseähnlichen Sirupen verschiedener Jahre und Herkunft weichen die Sättigungszahlen erheblich voneinander ab, auch wenn die Melassen gleiche Reinheit, also gleiche Mengen Nichtzucker enthalten. Der Einfluß der verschiedenen Beschaffenheit des Nichtzuckers auf die Löslichkeit des Zuckers macht sich praktisch also erst bei größerer Menge derselben bemerkbar.

Bei künstlich hervorgerufener Änderung in der Beschaffenheit des Nichtzuckers, wie das bei dem letzten Versuche durch Ausfällung eines Teiles des Kalis bei der Behandlung mit Calciumpermutit und Ersatz des Kalis durch Kalk geschehen ist, ist der Einfluß der verschiedenen Beschaffenheit des Nichtzuckers sehr auffallend und deutlich.

Im großen und ganzen kann man aber in jeder Fabrik in den meisten Jahren mit ungefähr denselben Sättigungszahlen rechnen und danach die Krystallisationsvorgänge leiten.

Die Übersättigung und ihre Regelung.

Wie oben bereits angeführt wurde, muß eine Zuckerlösung, aus der Zucker auskrystallisieren soll, übersättigt sein, d. h. mehr Zucker gelöst enthalten, als ihrem Sättigungsgrad bei der gleichen Temperatur entspricht. Die Übersättigung kann durch weiteres Eindicken oder durch Abkühlung gesättigter Zuckerlösungen hervorgerufen werden; das erstere geschieht beim Verkochen der Lösungen auf Korn, das letztere bei der Krystallisation in Bewegung nach Wulff-Bock. In beiden Fällen ist die Übersättigung nur so weit zu führen, daß bereits vorhandene Krystalle weiter wachsen, und keine neuen gebildet werden. Um diesen Zweck zu erreichen, darf eine gewisse Grenze in der Höhe der Übersättigung nicht überschritten werden, während andererseits die Übersättigung auch über einer bestimmten unteren Grenze liegen muß, damit die Krystallisation nicht zu langsam vor sich geht. Zur Bestimmung des Grades der Übersättigung habe ich analog dem Begriff der Sättigungszahl den Begriff der „Übersättigungszahl“ oder des „Übersättigungskoeffizienten“ eingeführt. Die Übersättigungszahl ist die Zahl, welche angibt, wievielmals mehr Zucker auf 1 Teil Wasser in der übersättigten Lösung gelöst ist, als in der gesättigten Lösung von gleicher Temperatur und Reinheit.

Durch eine große Zahl von Versuchen habe ich nun gefunden, daß diese Übersättigungszahl bei reinen und unreinen Zuckerlösungen in Gegenwart einer genügenden Menge von Anregekrystallen innerhalb der gleichen Grenzen liegen muß, wenn die Krystallisation in richtiger Weise vor sich gehen soll. Der Koeffizient soll auf Grund dieser Versuche (Z. d. Vereins d. deutsch. Zuckerind. 1897, 809 und 1898, 755) nicht unter 1,02—1,05 liegen und nicht über 1,20—1,25 steigen, am zweckmäßigsten also etwa 1,10—1,15 sein. Der Unterschied in der Krystallisation reiner und unreiner Lösungen liegt nur darin, daß die ersteren bei gleicher Übersättigung viel schneller krystallisieren, und daß die Schnelligkeit der Krystallisation mit zunehmender Unreinheit der Lösungen abnimmt. Aber man kann die Schnelligkeit der Krystallisation unreiner Sirupe nicht dadurch erhöhen, daß man die Übersättigungszahl erhöht, denn sobald man über 1,20—1,25 hinausgeht, entstehen in den unreinen Sirupen ebenso wie in den reinen neben den vorhandenen Anregekrystallen neue Krystalle, deren Entstehen natürlich für die praktische Krystallisation fehlerhaft ist, weil sie entweder nicht gewinnbar sind oder den Zucker verschlechtern. Will man dagegen zu Beginn der Krystallisation, wenn noch keine Krystalle in der Lösung sind, neue Krystalle erzeugen, die dann weiter als Anregekrystalle wirken, so muß zu deren Erzeugung die Übersättigung so hoch getrieben werden, daß sie einem Koeffizienten über 1,25 entspricht. Je nach der Stärke der Bewegung der Masse wird man den Koeffizienten für diesen Zweck auf 1,25—1,50 halten. Daß bei noch viel höherer Übersättigung die Krystallisation besonders in unreinen Sirupen ganz aufhören kann, wurde bereits oben erwähnt.

Die richtige Ausführung eines Krystallisationsverfahrens besteht darin, in der Mutterlauge (dem Mutter sirup) stetig und an allen Stellen der Masse

die Übersättigung so einzuhalten, daß die Übersättigungszahlen nicht unter 1,02 sinken und nicht über 1,20—1,25 steigen. Dazu dient zunächst die Krystallisation in Bewegung nach Wulff-Bock, d. h., das stetige Durchrühren der krystallisierenden Masse, und ferner die geregelte Leitung des Eindickens beim Verkochen auf Korn und die geregelte Abkühlung und der geregelte Zusatz der nötigen Wassermengen bei der Krystallisation in Bewegung.

Die Regelung der Übersättigung beim Verkochen wird in der Mehrzahl der Fabriken noch nach äußeren Anzeichen durch besonders darauf eingeübte Zuckerkocher ausgeführt. Der Kocher zieht aus der sog. Fadenprobe, d. h. der Zähflüssigkeit des Sirups seine Schlüsse und hält einerseits durch den Zuzug neuer ungesättigter Lösungen und andererseits durch fortwährend weiteres Eindicken die richtige Konzentration des Mutter sirups ein. Aber diese Abhängigkeit von der Geschicklichkeit eines gewöhnlichen Arbeiters konnte auf die Dauer einer intelligenteren Leitung der Fabrik nicht genügen, und so sind Verfahren und Apparate ausgearbeitet und in Anwendung, welche eine genaue Regelung der Übersättigung auf Grund des Wasser- und Zuckergehaltes der Sirupe ermöglichen.

Diese Verfahren und Apparate beruhen auf der bekannten Tatsache, daß der Siedepunkt einer Lösung um so höher wird, je höher ihr Gehalt an gelösten Stoffen ist, und daß diese Erhöhung des Siedepunktes bei allen Drucken, unter denen die Lösung siedet, die gleiche ist. Hat man daher durch Versuche bei Atmosphärendruck die Erhöhung des Siedepunktes in reinen und unreinen Lösungen bestimmt, so ist man auf Grund so gewonnener Tabellen stets in der Lage, aus den Anzeigen des Druckmessers und des Thermometers den Gehalt des jeweilig siedenden Sirups an Wasser oder Trockensubstanz zu bestimmen. Siedet z. B. eine reine Zuckerlösung bei 60 cm Luftleere (16 cm Druck abs.) bei 80,3°, so ist die Siedepunkterhöhung, da Wasser bei 60 cm Luftleere bei 61,6° siedet, 80,3 — 61,6 = 18,7°, und der Wassergehalt nach der untenstehenden Tafel 3 = 10,5%. In gleicher Weise läßt sich auch bei den unreinen Zuckerlösungen der Wassergehalt nach den für sie ermittelten Siedepunkterhöhungen aus der Siedetemperatur und dem Druck ermitteln. Ist dann noch die Reinheit der Lösung bekannt, so ergibt eine einfache Rechnung zunächst die auf 1 Teil Wasser gelöste Menge Zucker und dann weiter unter Benutzung der entsprechenden Sättigungszahl die Übersättigungszahl.

Ein Beispiel wird die Rechnungsart klarer machen. Es siede ein Sirup von 68 Reinheit, dessen Sättigungskoeffizient 1,05 ist bei 83,0° unter einer Luftleere von 59 cm (entsprechender Siedepunkt des Wassers 63,0), so ist die Siedepunkterhöhung 20,0° entsprechend einem Wassergehalt von 13,0%. Der Zuckergehalt dieser Sirupe von 68 Reinheit ist

$$\frac{87,68}{100} = 59,2\%, \text{ und das Verhältnis von Wasser: Zucker} = 1 : 4,55.$$

Eine gesättigte Zuckerlösung enthält bei 83° nach den Tabellen Herzfelds aber 3,75 Teile Zucker, der gesättigte Sirup von 68 Reinheit  $3,75 \times 1,05 = 3,93$  Teile, so daß

$$\text{die Übersättigungszahl} \frac{4,55}{3,93} = 1,15 \text{ ist.}$$

Es ist nun leicht, auf Grund solcher Rechnungen Tafeln aufzustellen, welche für die verschiedenen Luftleeren den Wassergehalt und damit die Siedepunkterhöhungen angeben, welche normal übersättigte Sirupe verschiedener Reinheit, also mit einer Übersättigungszahl von 1,10—1,15 während des Verkochens haben müssen. Die zu solchen Berechnungen nötige Tafel der Siedepunkterhöhung habe ich auf Grund eingehender Siedepunktbestimmungen aufgestellt (Z. d. Vereins d. deutsch. Zuckerind. 1904, 1159); sie ist nachstehend wiedergegeben.

Tafel 3.

Prozente Trocken- substanz der Lösungen	Siedepunkterhöhung bei einer Reinheit der Lösung von				
	100	93	83	73	62
5	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
10	0,1	0,1	0,1	0,15	0,2
15	0,2	0,2	0,25	0,25	0,35
20	0,3	0,3	0,35	0,40	0,5
25	0,45	0,45	0,5	0,6	0,75
30	0,6	0,65	0,7	0,85	1,1
35	0,8	0,85	1,0	1,2	1,5
40	1,05	1,15	1,35	1,6	1,95
45	1,4	1,55	1,75	2,1	2,5
50	1,8	2,0	2,25	2,7	3,15
55	2,3	2,6	3,0	3,5	4,0
60	3,0	3,3	3,8	4,5	5,0
65	3,8	4,25	4,8	5,6	6,2
70	5,1	5,4	6,2	7,0	8,0
75	7,0	7,3	8,5	9,2	10,3
80	9,4	10,0	11,4	12,2	13,6
85	13,0	13,4	15,9	16,9	18,2
90	19,6	20,0	22,0	24,7	26,9
92	24,0	—	—	—	—
94	30,5	—	—	—	—

Maßgebend für das richtige Verkochen ist also das Einhalten der Siedepunkterhöhung, wie sie jeweilig nach den, wie oben angegeben, berechneten Tafeln erforderlich ist. Dieses Einhalten einer bestimmten Siedepunkterhöhung ist mit Hilfe eines vom äußeren Luftdruck unabhängigen Quecksilberluftleermessers in U-form und eines genauen Thermometers, das die Temperatur des siedenden Sirups anzeigt, sehr leicht zu ermitteln. Damit die Ermittlung jedoch ohne Rechnung sofort ersichtlich wird, sind Luftleermesser und Thermometer mit einem Apparat zu verbinden, auf dem die Ablesungen mittels eines Schieberapparates sofort in die Zahlen für Siedepunkterhöhung oder den entsprechenden Wassergehalt umgesetzt werden.

Solche Apparate sind von Curin in seinem Brasmoskop (Böhm. Z. f. Zuckerind. 1897/98, 386) und von mir in verbesserter Weise in meinen zwei Systemen von Verkochungskontrollapparaten (Z. d. Vereins d. deutsch. Zuckerind. 1901, 139 und 1903, 225) hergestellt worden. Auf Grund der Anzeigen dieser Apparate und der ihnen beigegebenen Tafeln kann das Verkochen sehr leicht geleitet und vor allen Dingen auch jederzeit auf die richtige Ausführung kontrolliert werden.

Die zur gleichmäßigen Verteilung der Anregerkristalle und zur Herstellung der überall gleichmäßigen Dichte des Muttersirups nötige Bewegung der Masse wird durch die beim Kochen aufsteigen-

den Dampfblasen allein oder in Verbindung mit einem Rührwerk erzeugt.

Die Regelung der Übersättigung bei der unter Abkühlung erfolgenden Krystallisation in Bewegung.

Während beim Verkochen der Zuckerlösungen die Temperatur nur wenig wechselt und daher der Einfluß der Temperatur auf die Höhe der Sättigungszahlen weniger zu beachten ist, tritt dieser Einfluß sehr stark bei der mit Abkühlung verbundenen Krystallisation in Bewegung in Erscheinung. Wie oben gezeigt worden ist, hat ein Sirup von 68,5 Reinheit bei 75° eine Sättigungszahl von 1,20—1,25, bei 50° aber nur eine solche von 1,08; bei den sehr unreinen melasseähnlichen Sirupen sind die Zahlen bei 75° 1,3—1,6, bei 45° nur 1,15—1,3.

Diese Verringerung der Sättigungszahl, sowie ferner die Verringerung der Löslichkeit mit der Abnahme der Temperatur sind die Ursache, daß ein bei höherer Temperatur nur schwach übersättigter unreiner Sirup bei der Abkühlung sehr stark übersättigt wird, selbst wenn die auskrystallisierbaren Mengen Zucker dabei wirklich an die vorhandenen Krystalle auskrystallisieren. Diese Auskrystallisation tritt aber nicht ein oder verlangsamt sich sehr, sobald die Übersättigung zu stark wird. Um also eine stetig fortschreitende, normale Krystallisation des Zuckers aus den Sirupen bei der Krystallisation unter Abkühlung zu erhalten, muß die Übersättigung durch Zusatz von Wasser in den als richtig anerkannten Grenzen von 1,02—1,20 gehalten werden, am besten auch hier auf 1,10—1,15.

Wenn der Wassergehalt und die Reinheit des Muttersirups, der die Krystalle in den Füllmassen umgibt, zu Beginn der Krystallisation bekannt ist, was stets der Fall ist, wenn die Füllmasse durch Verkochen mit Hilfe der Kontrollapparate hergestellt ist, so kann ohne weiteres der nötige Wasserzusatz berechnet werden; denn als Endergebnis soll neben den Krystallen ein Muttersirup erhalten werden, der Melassereinheit hat und bei der gewöhnlichen Endtemperatur der Krystallisation von 45° nur wenig übersättigt ist.

Die Krystallisation des Sirups kann nämlich nicht bis zur Gewinnung sämtlichen Zuckers fortgesetzt werden, sondern die Krystallisation des Zuckers hört auf, wenn die Reinheit des Sirups auf ungefähr 58—60 gesunken ist. Sirupe von dieser Reinheit nennt man Melassen und erklärt diesen Begriff wie folgt: „Melasse ist das Enderzeugnis der Zuckerfabrikation, aus welchem unter Einhaltung aller für die Krystallisation des Zuckers günstigen Bedingungen durch weiteres Eindicken und Krystallisierenlassen kein Zucker mehr gewonnen werden kann.“ Ebenso wie aus Melasse Zucker nicht auskrystallisieren kann, können daraus aber auch Salze nicht auskrystallisieren, denn Zucker und Nichtzucker halten sich gegenseitig bei jeder Konzentration in Lösung.

Die unreinen Zuckerlösungen unterscheiden sich in dieser Beziehung ganz wesentlich von den Lösungen anorganischer Salze, aus denen stets Salze auskrystallisieren, allerdings je nach den Mischungs- und Konzentrationsverhältnissen bald mehr von dem einen, bald mehr von dem anderen Salze. Dagegen verhalten sich unreine Lösungen organischer

Stoffe meistens wohl ähnlich wie Zuckerlösungen und bilden zum Schluß Endprodukte, aus denen Krystalle nicht mehr zu gewinnen sind, obwohl sie noch erhebliche Mengen der fraglichen Stoffe erhalten.

Ein Beispiel wird die Notwendigkeit des Wasserzusatzes bei der Krystallisation unter Abkühlung zeigen. Die der Krystallisation zu unterwerfende Füllmasse habe eine Temperatur von  $90^{\circ}$  und einen Muttersirup von 65 Reinheit, dessen Sättigungszahl 1,2, und dessen Übersättigungszahl 1,1 ist. Dann ist das Verhältnis zwischen Wasser und Zucker, da in reiner Zuckerlösung bei  $90^{\circ}$  4,15 Teile Zucker gelöst sind  $= 1 : 4,15 \times 1,2 \times 1,1 = 1 : 5,5$ , und die Zusammensetzung des Sirups ist 10,6% Wasser, 58,1% Zucker.

Bei der Auskrystallisation auf  $45^{\circ}$  und auf einen Muttersirup von 58 Reinheit krystallisieren nach bekannter Berechnung 12,5% Zuckerkrystalle aus, und es würde ohne Wasserzusatz eine Melasse von folgender prozentischer Zusammensetzung übrig bleiben:

12,1% Wasser, 52% Pol. mit einem Verhältnis von Wasser : Zucker  $= 1 : 4,3$ . Ein normal mit einem Koeffizienten von 1,1 übersättigter melasse-ähnlicher Sirup von 58 Reinheit soll aber bei  $45^{\circ}$  und einer Sättigungszahl von 1,2 ein Verhältnis von Wasser : Zucker  $= 1 : 2,5 \times 1,1 \times 1,2 = 1 : 3,3$  haben, und es muß demnach im Laufe der Krystallisation so viel Wasser zugesetzt werden, daß dieses Verhältnis erreicht wird. Die Berechnung der Wassermengen ist natürlich leicht auszuführen, und für die praktische Krystallisation lassen sich auf diese Weise Tafeln herstellen, welche die Menge des Wasserzusatzes unter den verschiedenen Verhältnissen angeben (Z. d. Vereins d. deutsch. Zuckerind. 1902, 976).

In großen Zügen habe ich in vorstehendem die Ergebnisse der wissenschaftlichen und praktischen Arbeiten auf dem Gebiete der Krystallisation des Zuckers beschrieben, welche auch für die rein chemische Industrie nicht ohne Interesse und Bedeutung sein werden. Ehe jedoch solche Arbeiten Beachtung und allgemeine praktische Anwendung finden, vergeht immer eine geraume Zeit. Selbst in der Zuckerindustrie wird die Krystallisation in sehr vielen Fabriken noch recht nachlässig und ohne wissenschaftliche Überwachung ausgeführt. Die neueren Bauarten der Koch- und Krystallisationsapparate werden allerdings in den meisten Fällen angeschafft, aber diese werden dann nur dazu benutzt, um möglichst viel Sirup an die Krystalle anzukleben und so das Gewicht des Rohzuckers ohne Rücksicht auf seine Güte zu vermehren. Daß ein solches Verfahren wirtschaftlich verwerflich und kaufmännisch unklug ist, könnte jeder Fachmann leicht berechnen. Ein richtig und sorgfältig hergestellter Rohzucker gibt stets eine höhere Rente, da seine Herstellung nicht größere Kosten verursacht als die der Schmierzucker, sondern nur eine sachgemäße Überwachung verlangt. Aber die Sucht, mit hohen Gewichtsausbeuten an Rohzucker zu glänzen, ist so verbreitet, daß sie in vielen Fällen die bessere Einsicht unterdrückt. Sicher ist es, daß eine solche technische Rückständigkeit, über die

allerdings wohl fast in allen Ländern, die Rohzucker erzeugen, geklagt wird, sich früher oder später rächen wird. [A. 30.]

## Die Legierungen von Gold, Silber, Kupfer.

Von Prof. Dr. ERNST JÄNECKE.

(Vortrag, gehalten im Hannoverschen Bezirksverein am 7. Februar 1912.)

(Eingeg. 9.2. 1912.)

M. H.! Es ist auffallend, daß es möglich ist, jetzt noch neue Untersuchungen über die Legierungen von Gold-Silber-Kupfer zu machen, die man schon viele Jahrhunderte kennt und verwendet. Zwar werden für Münzen nur die Legierungen von je zwei der Metalle verwendet, Gold und Kupfer oder Silber und Kupfer. Bei den vom Goldschmied verarbeiteten Legierungen sind aber sicherlich häufig alle drei Metalle legiert, Auch enthält z. B. die Goldfeder 50 Teile Gold, 25 Teile Silber und 25 Teile Kupfer. Ich möchte Sie nun heute mit den Untersuchungen über diese Legierungen bekannt machen, die ich mit besonderer ministerieller Unterstützung ausgeführt habe.

M. H.! Die Legierungen zweier Metalle sind erst in den letzten Jahrzehnten genauer untersucht worden und in bezug auf die drei Metalle stehen noch sehr viele Untersuchungen aus. Man kennt neuerdings auch eine ganze Anzahl chemischer Verbindungen von Metallen unter sich. Als Beispiel kann ich hier die Verbindung  $\text{K}^+\text{Hg}_2^-$  zeigen. Schon mit bloßem Auge kann man an den körnigen silberglänzenden Krystallen würfelförmige Flächen erkennen. Diese Verbindung ist dem Kalium und Quecksilber, aus denen es besteht, durchaus unähnlich.

Eine Verbindung, die sogar drei Metalle enthält, kann ich Ihnen in der Verbindung  $\text{Na}^+\text{KHg}_2^-$  zeigen. Man sieht deutlich dunkelblaue strahlige Krystalle. Dieselben sind durchaus einheitlich und lassen keinen Zusammenhang mit ihren Elementen erkennen. Da sie sich leicht oxydieren, sind sie unter Benzin aufbewahrt. Während man von chemischen Verbindungen aus zwei Metallen eine recht große Anzahl hergestellt hat, kennt man von solchen aus drei Metallen bis jetzt nur drei. Die Verbindung  $\text{Na}^+\text{KHg}_2^-$ , die ich eben zeigte, und die ich 1904 mit der anderen Verbindung  $\text{Na}^+\text{d}^+\text{Hg}_2^-$  zusammen herstellte, und die Heuslerische Verbindung  $\text{AlMnCu}_2$ . Letztere hat die höchst interessante Eigenschaft, obwohl sie aus unmagnetischen Metallen besteht, stark magnetisch zu sein, wie man deutlich erkennen kann: die Legierung haftet fest an einem Magnet. Die Magnetisierbarkeit der Legierungen von Al, Mn und Cu beruht eben höchstwahrscheinlich auf der Bildung der Verbindung  $\text{AlMnCu}_2$ .

Ehe ich nun zur speziellen Beschreibung der Legierungen von Gold-Silber-Kupfer übergehe, möchte ich kurz die Methoden auseinandersetzen, die man zur Untersuchung benutzt.

Diejenige, die bei richtiger Ausführung die besten Resultate liefert, ist die thermische. Das