

trocknen, bringt man sie in Schleudern, wodurch sie gleichzeitig ein helleres Aussehen erhalten. Dunklere Krystalle können mit Vortheil durch helle concentrirte Laugen gewaschen werden, was ebenfalls in der Schleuder geschieht.

Aus blossen Mutterlaugen entstehen grünliche Krystalle, aus frischen concentrirten Lösungen bilden sich bräunliche, aus dünnen helle bis weisse Krystalle.

Bei der Concentration der Laugen wird ein Theil des Schwefelnatriums oxydirt; die durch Oxydation gebildeten Salze fallen zu Boden und können wieder zum Schmelzen mit verwendet werden, indem man sie trocken mit Sulfat und Kohle vermischt.

Die daraus erhaltenen Schmelzen haben zumeist ein glasiges Aussehen zum Unterschiede von den reinen Schmelzen. Bei rationeller Verarbeitung aller Rückstände des Schwefelnatriumbetriebes ist daher der Gesamtverbrauch an Reduktionskohle bedeutender, als man von einfachen Operationen erwarten könnte. Die Summe der verbrauchten Reduktionskohle kommt beinahe jener des Sulfates gleich.

Das im Handel vorkommende sog. „wasserfreie“ Schwefelnatrium wird dadurch gewonnen, dass man Krystalle bei mässigem Feuer im eisernen Kessel schmelzen lässt, die erkaltete Schmelze ohne Krystallwasser zerstösst und rasch in Fässer packt.

## Darstellung von Nitrit.

Von

J. V. Esop.

Eines der wichtigsten Chemikalien, welche in der Anilinfabrikation Anwendung findet, ist das Natriumnitrit. Obgleich verschiedene Fabriken ihre besonderen Verfahren besitzen, so beruhen diese doch alle auf Reduction des salpetersauren Natrons. Diese wird zumeist mittels Blei vorgenommen und ist die Fabrikation in Folge dessen meist auch mit Fabriken von Bleipräparaten verbunden.

Das Blei muss zum Reduktionsprocesse zunächst vorbereitet werden. Dies geschieht in einem gewöhnlichen Schmelzofen, welcher gleichzeitig auch für weitere Verarbeitung der abfallenden Schmelze dient. Das Blei fliesst in einen Kessel von feuerfestem Thone, aus welchem es mittels Schöpfern herausgenommen und auf eiserne Platten in möglichst dünner Schicht gegossen wird.

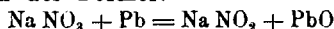
Nachdem es auf diesen Platten erkaltet ist, wird es zusammengerollt und zur weiteren Verwendung postenweise abgewogen. Das Blei muss möglichst frei von Zink und Antimon sein.

Als Natronsalpeter wird der sogenannte technisch reine verwendet, wie ihn die Salpeteraffinerien mit 95 bis 96 Proc. garantiren.

Soll es einer genaueren Bestimmung unterzogen werden, so wird Wassergehalt und Unlösliches berücksichtigt. Das salpetersaure Natron wird mittels des Nitrometers für Salpeter (Jahresb. 1881 S. 239) als  $\text{Na NO}_3$  bestimmt. Das schwefelsaure Natron wird mittels Chlorbaryum gewichtsanalytisch bestimmt, Chlornatrium durch Titiren mit Silberlösung.

Das Jod wird nachgewiesen, indem man Jodsäure mit Zink reducirt und das Jod frei macht, was durch Erhitzen der Lösung mit concentrirter Schwefelsäure geschieht. Das frei gewordene Jod wird in verdünnter Lösung mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt, welcher das Jod in rosarother Farbe erscheinen lässt. Die gewöhnlich vorhandenen Spuren von Sulfat und Chlorid beeinträchtigen die Nitritfabrikation nicht.

Zur Reduction des Natronsalpeters sollten nach der Formel:



auf 207 Th. Blei 85 Th. Natronsalpeter genommen werden, somit auf 100 Th.  $\text{Na NO}_3$ , 243 Th. Blei. In der Praxis wird aber stets ein Überschuss von Blei genommen.

In flache, gusseiserne Kessel mit Rührwerk wird zunächst der Natronsalpeter eingetragen. Wenn derselbe bei schwacher Rothglut ruhig schmilzt, werden in kurzen Pausen etwa 250 k Blei zugesetzt. Die Reduction erfolgt sofort. Die dünnen Bleiblätter schmelzen leicht und oxydiren sich zu gelber Bleiglätte. Nach längerer Pause wird der noch nöthige Überschuss von Blei zugegeben und etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden die geschmolzene Masse mittels Rührwerk in Bewegung erhalten, um möglichst hochprocentige Rohschmelze zu gewinnen. Die gelbliche Masse ist breiartig, und selbst ein gutes Rührwerk vermag nicht die Schmelze vollständig gleichmässig durchzuarbeiten, was besonders von der an den Kesselwandungen anliegenden Schicht gilt. Ein verlässlicher Arbeiter muss in Folge dessen mit einem eisernen Spatel die Kesselfläche fortwährend reinigen, denn durch die geringste Unaufmerksamkeit schmilzt die Kesselwandung durch. Im Allgemeinen ist zu bemerken, dass je rauer die Fläche, um so leichter die breiige Schmelze haftet und an der betreffenden Stelle das Durchschmelzen des Kessels bewirkt,

wobei sich die gelbe Masse röthlich färbt. In solchem Falle ist es nöthig, jene Stelle mit einer neuen Menge Nitrat zu bedecken und bei erhöhter Gefahr das Feuer von dem Herde zu entfernen.

Der ganze Schmelzprocess dauert etwa  $3\frac{1}{2}$  Stunde. Eine aus dem Kessel herausgenommene Schmelzprobe muss über 90 Proc.  $\text{NaNO}_2$  enthalten. Der Arbeiter nimmt mittels eines grossen Schöpfers die Schmelze aus den Kesseln heraus und giesst sie in einen schmiedeeisernen Auslaugekasten, mit starkem Rührwerke versehen und mit Wasser oder schwacher Nitritlösung gefüllt. Sobald die Lauge auf 36 bis 38° B. angereichert ist, kann sie weiter verarbeitet werden. Diese entschieden alkalisch reagierende, mit Blei stark gesättigte Lösung wird nun neutralisirt, was mit einer dünnen Salpetersäure von 1,029 sp. G. geschieht. Alles wird gut durchgerührt oder bei kleinerem Betriebe in flachen Eisenpfannen durchgekrückt und zum Absitzen stehen gelassen.

Während die Bleiglätte zu Boden fällt, klärt sich die Lösung rasch und binnen kurzer Zeit kann sie abgehebert und weiter befördert werden. Es geschieht dies mittels Strahlgebläse oder Drucktöpfe in einen hochstehenden Behälter, von wo ab die Flüssigkeit durch freien Fall in die betreffenden Eindampfpfannen geleitet werden kann.

Die Lauge wird entweder durch abgehen des Feuer des Bleiofens, durch directe Flammen oder Dampfschlangen auf 42 bis 43° B. eingengt, darauf 3 bis 4 Stunden der Ruhe überlassen, um sich vollständig zu klären und vollkommen gereinigt in Holzkästen abgezogen, die mit 3 bis 5 mm dickem Blei ausgeschlagen sind. Über Nacht schiessen an den Wandungen hellgelbe durchsichtige Krystalle an. Nachdem die Lauge entfernt ist, kommen die Krystalle auf den Ablauf und zur Schleuder.

Die Mutterlauge kann 2 bis 3 mal weiter abgedampft werden und zwar immer in Verbindung mit frischen Laugen; es entstehen dadurch Salze von nachstehendem Nitritgehalt:

	$\text{NaNO}_2$
1. Krystallisation . . . . .	95,0 bis 95,5 Proc.
2. . . . .	94,8 - 95,0
3. . . . .	94,2 - 94,5
4. . . . .	94,0 - 94,2

wobei zu bemerken ist, dass diese Salze vor der Analyse in der Schleuder getrocknet wurden.

Durch Trocknen im Trockenzimmer bei 60° kann man den Gehalt noch um 2 Proc. erhöhen, so dass sie dann über 96 Proc.  $\text{NaNO}_2$  enthalten.

Behufs höherer Procente muss der Salpeter oder das fertige Nitrit nochmals raffinirt werden.

Etwas Umständlichkeiten bietet die Verarbeitung der Mutterlaugen. Sobald das geschleuderte Salz in seinem Gehalte auf 94 Proc.  $\text{NaNO}_2$  herabgesunken, ist es nöthig, die Mutterlauge für sich einzudampfen in der Pfanne No. II. Die daraus erhaltenen Krystalle enthalten bedeutend weniger Nitrit (86 bis 92 Proc.) und werden zur Verstärkung der frischen Laugen benutzt. Sobald aber die Salze der Mutterlaugen aus Pfanne II unter 80 Proc.  $\text{NaNO}_2$  sinken, müssen sie abermals für sich und zwar in Pfanne No. III eingengt werden. Sie ergeben Krystalle von 50 bis 75 Proc.  $\text{NaNO}_2$ . Die 65proc. dienen zur Verstärkung der Laugen in Pfanne II, während die übrigen Salze wieder zur Verschmelzung mit Blei genommen werden. Die letzten Mutterlaugen erfordern ziemlich schwierige Verarbeitung, da sie bei abermaligem Eindampfen ein Gemisch verschiedener Natronsalze bilden.

Folgende Tabelle zeigt einige Analysen derartig entstandener Salze aus letzten Mutterlaugen:

	I.	II.	III.
Ätznatron . . . . .	10,89	11,84	10,32
Natriumcarbonat . . . . .	22,00	17,66	15,47
Natriumnitrit . . . . .	20,52	22,09	22,25
Natriumnitrat . . . . .	16,23	19,07	20,36
Chlornatrium . . . . .	6,05	8,24	8,78
Natriumsulfat . . . . .	17,39	15,54	16,32
Unlösliches . . . . .	7,23	6,96	7,05
	100,31	101,40	100,55

Dieses Salzgemisch zu verarbeiten wird sehr von den Verhältnissen abhängen, da man z. B. im Winter noch eine bedeutende Menge Sulfat abscheidet, und das an Nitrat und Nitrit reichere Salz unter Zusatz von Salpeter wieder mit Blei verschmilzt.

Die Bleiglätte, welche nach dem Auslaugen der Rohschmelzen zurückbleibt, kommt in Pfannen mit doppeltem Boden.

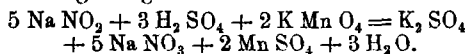
Die Laugen, welche durch Wasserverdrängung daraus gewonnen werden, benützt man unter 10° B. zum Auslaugen frischer Schmelzen, während die stärkeren eingedampft werden. Die vollkommen ausgewaschene, trockene Bleiglätte enthält 96 bis 98 Proc.  $\text{PbO}$ , oder 89 bis 91 Proc. Blei.

Einige Fabriken reduciren die Bleiglätte zu metallischem Blei, was in dem erwähnten Schmelzofen geschieht.

Auf 800 k Bleiglätte bedarf man etwa 55 bis 65 k grob gemahlener Holzkohle. Die Bleischlacke als solche wird verkauft, und es ergibt sich ein Gesamtverlust an Blei von 4 bis 5 Proc.

Es ist in Folge dessen günstiger, immer mit frischem Blei zu arbeiten und die Bleiglätte auf Bleipräparate zu verarbeiten. Die Bleiglätte bildet dann den Ausgangspunkt für Mennige, Bleinitrat, Bleiacetate, Bleisuperoxyd und Bleiweiss.

Die Untersuchung von Natriumnitrit wird durch Titration mit Permanganat in Gegenwart von Schwefelsäure nach folgender Gleichung ausgeführt:



Da in der Praxis die Bestimmungen rasch und bis auf Zehntelproc. genau gemacht werden müssen, so stellt man den Titre so, um die Procente direct von der Anzahl verbrauchter Cubikcentimeter ablesen zu können. 1 l Normallösung enthält dann 9,159 g  $\text{KMnO}_4$ .

Das Moleculargewicht von  $\text{NaNO}_2 = 69$ , von  $\text{KMnO}_4 = 316$ ; 0,01 g  $\text{NaNO}_2$  braucht so zur Oxydation somit 0,009159 g  $\text{KMnO}_4$ .

Die Normallösung aus reinem krystallisirten übermangansäuren Kalium hergestellt, ist haltbar, wenn sie vor Sonnenlicht und Staub geschützt wird; der Gehalt muss aber immer genau controlirt werden.

Die Stellung des Titres ist am zweckmässigsten durch feinsten, weichen Eisendraht vorzunehmen, welcher mit 99,6 Proc. Fe angenommen, unter Abschluss von Luftzutritt in Schwefelsäure gelöst wird.

Das Wasser, welches zur Bestimmung von Nitrit genommen wird, muss frei von geringster Spur organischer Stoffe sein und kalt verwendet werden, da sich sonst zu hohe Resultate ergeben. Die Rosafärbung verschwindet anfänglich sehr rasch, später immer nach längeren Pausen. Ist zu Ende titirt, so bleibt die Lösung längere Zeit rosaroth gefärbt. Die Resultate sind sehr genau.

### Short's Methode der Milchlffettbestimmung.<sup>1)</sup>

Von

O. Reitmair.

Die grosse Anzahl von Methoden und Methödden, welche für die Milchlffettbestimmung ausgearbeitet werden, ist Zeuge für

<sup>1)</sup> Fifth annual report of the Agricultural experiment-station of the University of Wisconsin. 1888, pag. 124. A new method for determining fat in milk. F. G. Short.

das rege Interesse, welches diesem Theil der Nahrungsmittelchemie entgegengebracht wird. Deshalb ist es wohl umsomehr angebracht, mit der Sichtung rasch vorzugehen. Nicht für die Classificirung, analog dem *depuratum*, *purum* und *purissimum* in genaue, sehr genaue und ganz genaue Methoden, in „Proben“ für den Halbchemiker und solche für den Nichtchemiker, sondern zwecks der Unterscheidung in brauchbare analytische Methoden und solche, die von dem öffentlichen Chemiker nicht anzuerkennen sind.

Die neue Methode von Short sollte hauptsächlich für den Gebrauch des Praktikers dienen und wurde zu diesem Zweck in der landwirthsch. Versuchsstation zu Wisconsin ausgearbeitet. Jedoch ist nach Auslassungen von Ladd, Chemikers der New-Yorker agricultural experiment station<sup>2)</sup>, sowie nach der Übereinstimmung vieler angeführter Resultate von gewichtsanalytischen Untersuchungen mit solchen nach dieser Methode erhaltenen, dieselbe geeignet, im Laboratorium als exacte Methode Verwendung zu finden<sup>3)</sup>.

In letzterer Beziehung liegt für denjenigen, welcher die Soxhlet'sche Methode kennt, kein Bedürfniss vor, für die Untersuchung von Stallmilch oder Marktmilch neue Methoden zu finden, es sei denn, dieselben gestatteten bei derselben Kürze der Ausführung und Genauigkeit der Resultate die Verwendung eines billigen und überall leicht zu beschaffenden Apparates. Die Soxhlet'sche Methode scheint nun allerdings nach den Ausführungen Short's in den unten genannten Anstalten nicht gekannt oder nicht geübt zu sein.

Ich möchte schon jetzt bemerken, dass ich die Untersuchung von Milch und Milchproducten, für welche die Soxhlet'sche Methode nicht anwendbar ist, vorläufig nicht in die Prüfung mit einbezog und gänzlich davon Abstand nahm, als die neue Methode bei der Untersuchung gewöhnlicher Marktmilch die Probe nicht aushielt. Ob der Zweck erreicht ist, dem Praktiker eine handliche Methode zu geben, kann unerörtert bleiben.

Das Princip des Verfahrens ist folgendes: In einem kleinen Fläschchen wird eine gemessene Menge Milch mit starker Alkalilösung so lange im Wasserbade erhitzt, bis

<sup>2)</sup> Dieselbe Abhandlung, pag. 134. I consider Mr. Short's method the most reliable of any yet offered as a substitute for gravimetric analysis of milk. E. F. Ladd.

<sup>3)</sup> Ich verweise aber gleichzeitig auf die in derselben Abhandlung angeführten Analysen von Ebermann und Short's Randbemerkung dazu.