

Zu obiger Tabelle ist Folgendes zu bemerken.

Die in Frage stehende Fabrik legt ein Hauptgewicht darauf, dass die Säure den höchstmöglichen Monohydratgehalt habe, und nimmt dafür gern 1 bis 2 Proc. Untersalpetersäure in den Kauf. Dabei soll aber auch in der Batterie ausschliesslich höchst concentrirte Säure condensiren, und nur vom Thurme darf schwache Säure sich ergeben. Die Thurmsäure hat für die erwähnte Fabrik gar keinen Werth und wird deshalb nicht aufgefangen, doch kann, wo schwache Säure (etwa 1,300 bis 1,400 sp. Gew.) verkäuflich ist, nahezu die ganze, unter der Rubrik „Verlust“ ausgewiesene Menge gewonnen werden, da der Lunge-Rohrmann'sche Thurm (d. Z. 1890, 156) kaum Spuren von Gasen uncondensirt entweichen lässt. Es hängt natürlich ganz von der Aufmerksamkeit der Arbeiter ab, wie gross der Verlust wird, und bei nur einiger Sorgfalt ist das hier angeführte Durchschnittsresultat viel zu hoch.

Der im Durchschnitt 7 Proc. betragende Verlust setzt sich zusammen aus a) dem im Bisulfate gebliebenen Säureantheile, b) der gebildeten Untersalpetersäure, c) der Thurmsäure, d) dem in den Schornstein entweichenden Reste.

Welchen Einfluss auf das Ausbringen die Anwendung des Lunge-Rohrmann'schen Thurms hat, konnte gesehen werden, als in Folge ausserordentlichen Frostes das zum Thurme führende Wasserleitungsrohr barst und durch einige Zeit nicht ausgewechselt werden konnte. Es wurde dadurch naturgemäss der Zug auf die Batterie ein viel lebhafterer, und bei aller Vorsicht war es nicht möglich, so schwach zu feuern, dass nicht ein Theil der Gase uncondensirt in den Schornstein entwich. Es ist aber auch ein günstiges Zeugniß für die Batterie, dass trotzdem nur etwa 4,5 Proc. mehr als sonst verloren gingen und der Gehalt an Untersalpetersäure nur um ein Geringes stieg.

Die zur Destillation erforderliche Zeit wurde nunmehr auf 10 bis 11 Stunden für eine Beschickung von 12 cwt (610 k) herabgesetzt. Das von meinem ausschliesslich Bevollmächtigten Ludwig Rohrmann in Krauschwitz verwendete Thonmaterial gestattet nämlich, trotz der grossen Länge von 2,50 m, die Röhren mit nur 8 mm Wandstärke herzustellen, und — abgesehen von der allgemeine Bewunderung erregenden Geradheit der Röhren und netten Ausführung — bietet die Batterie dadurch ein vielfach vergrössertes Condensationsvermögen. Die Rohre scheinen ferner hohen Temperaturen zu widerstehen, denn es wurde manchmal

die Feuerung so lange fortgesetzt, bis sich blos Schwefelsäure in den Batterien condensirte. Dies hat die Arbeiter so kühn gemacht, dass sie ohne besondere Aufmerksamkeit fort feuerten und eine Beschickung in 9 und noch weniger Stunden vollenden konnten. Die Rücksicht auf die Retorten liess eine so kurze Dauer der Destillation nicht wünschenswerth erscheinen, und sie wird in einfacher Weise dadurch geregelt, dass das letzte Rohr kalt, das vorletzte warm sein müsse. In diesem Falle entweicht so wenig als möglich in den Thurm, und die Dauer der Destillation beträgt, wie gesagt, 10 bis 11 Stunden.

Die Dichtungen halten sich stets ausgezeichnet. Da alle Kittstellen entweder lothrecht oder in 45° Neigung angelegt sind, kommt ein Rinnen gar nicht vor. Die Batterie ist so aufgestellt, dass die langen Rohre vollkommen frei sich ausdehnen können.

Die an verschiedenen Tagen erhaltene Säure wurde wiederholt von meinen Chemikern (Bate und Sanford) untersucht, und sie hat sich stets frei von Chlor, Jod, Sulfaten u. s. w. erwiesen. Der nach vorsichtigem Abrauchen geglühte Rückstand betrug immer 0,003 Proc., wovon 0,0002 Pb O und 0,0028 Fe₂O₃. Es wird deshalb auch die so gewonnene Säure nach erfolgtem Austreiben der Untersalpetersäure im Laboratorium als chemisch reine Säure mit sehr gutem Erfolg verwendet.

Ich glaube, die obigen Ausführungen zeigen deutlich die ausgezeichneten, von anderen nicht annähernd erreichten Ergebnisse meines Systems.

Quantitative Bestimmung des Salpeterstickstoffs.

Von

Dr. E. Fricke,

I. Assistent der Versuchsstation Münster.

Nachdem von den Agricultur- und Handelschemikern vereinbart ist, den Stickstoff im Salpeter nicht mehr aus der Differenz, sondern direct zu bestimmen, sind eine Reihe Verfahren in Vorschlag gebracht, welche diesem Zwecke neben bequemer Ausführung mehr oder weniger genau entsprechen.

In der Versammlung der Vorsteher deutscher landw. Versuchsstationen im September 1888 in Bonn wurde die Jodlbaur'sche Methode empfohlen. Diese gibt aber nach

hiesigen und anderweitigen Erfahrungen nur unter ganz bestimmten Bedingungen und bei sorgfältigstem Arbeiten richtige und übereinstimmende Resultate, ist dabei aber in der Ausführung etwas zeitraubend, so dass man einer anderen bequemerer Methode den Vorzug gibt.

Auf demselben Princip beruhend ist die Förster'sche Methode¹⁾, welche nach vergleichenden Bestimmungen recht gute Resultate lieferte. Beide Methoden haben aber den Übelstand, dass man nur 0,5 g Salpeter anwenden darf, eine Menge, welche nur bei sorgfältigstem Verreiben des Salpeters einem richtigen Durchschnitt der Waare entsprechen kann.

Ferner ist die ursprünglich Sievert'sche Reductionsmethode für Bestimmung des Salpeterstickstoffs wieder in Vorschlag gebracht worden. Wir wenden diese Methode schon seit Jahren mit bestem Erfolg in folgender Form an.

Von einer Lösung 20:1000 werden 50 cc in einem 600 cc fassenden Kolben mit gleichen Theilen Wasser verdünnt und 18 bis 20 g Ätzkali hinzugegeben. Nach der Lösung desselben giesst man 75 cc 96 proc. Spiritus hinzu, wirft einige Körnchen Thierkohle, die ein Schäumen verhüten, hinein und versetzt mit je 10 bis 15 g staubfeinem Zink- und Eisenpulver. Hierauf wird der Kolben geschlossen und durch ein Aufsatzrohr mit einer 200 cc fassenden Péligot'schen U-Röhre, die mit 10 cc N.-Schwefelsäure beschickt ist und durch Eintauchen in Wasser kühl gehalten wird, verbunden. Nach 3 bis 4 stündigem Stehen destillirt man mit ganz kleiner Flamme den Alkohol und mit ihm das durch Reduction gebildete Ammoniak ab. Die Destillation muss etwa 2 Stunden währen und ist beendet, wenn in dem Verbindungsrohr keine langgezogenen Alkoholtropfen mehr wahrnehmbar sind, sondern sich vielmehr hier und im oberen Theile der Vorlage Thautropfen gebildet haben. Der Inhalt der Vorlage wird sorgfältig in eine geräumige Porzellanschale gespült und die überschüssige Schwefelsäure mit $\frac{1}{4}$ N.-Natronlauge zurücktitirt.

Diese Methode ist sehr empfehlenswerth, vorausgesetzt, dass man ein salpetersäurefreies Kali und metallreichen Zink- und Eisenstaub zur Verfügung hat, denn nur diese reduciren energisch und führen die Salpetersäure in der angegebenen Zeit in Ammoniak über, während altes und z. Th. oxydirtes Eisen und Zink oft nur eine unvollständige Reduction bewirken.

Die Reduction mit Aluminiumdraht in alkalischer Lösung, welche Stutzer (d. Z. 1890, 695) vorgeschlagen hat, scheint aus dem Grunde weniger empfehlenswerth zu sein, weil die Reductionsenergie des Aluminiums gar zu sehr abhängig sein soll von der Darstellung des Metalles. Ein durch Elektrolyse dargestelltes chemisch reines Aluminium soll nämlich viel weniger wirksam sein, als ein nach der alten Methode erhaltenes Alkali oder Kieselsäure haltiges Metall.

Neuerdings hat Schmitt²⁾ eine Methode vorgeschlagen, welche sich auf die Reduction der Salpetersäure durch nasc. Wasserstoff in saurer Lösung gründet. In einen 600 cc-Kolben gibt man 40 cc Eisessig und setzt 15 g eines Gemisches von Zink- und Eisenstaub hinzu. Hierauf lässt man in den Kolben unter Umschütteln 50 cc einer Salpeterlösung 20:1000 zufließen, schüttelt kräftig durch und gibt, wenn nach 15 Minuten die Wasserstoffentwicklung nachgelassen, nochmals 15 g des Metallgemisches hinzu und verdünnt, falls ein breiiges Erstarren des Kolbeninhaltes eintreten sollte, mit 30 cc Wasser. Nach 30 bis 40 Minuten ist die Reduction vollendet; man übersättigt mit soviel Natronlauge, dass nicht nur die Essigsäure abgestumpft, sondern auch das ausgefällte Zinkhydrat wieder gelöst ist, wozu durchweg 200 cc Natronlauge von 1,25 spec. G. nöthig sind, und destillirt unter Vorlegung von 10 cc N.-Schwefelsäure in einen Erlenmeyer-Kolben das Ammoniak ab.

Diese Methode liefert recht gute Resultate, nur hat man darauf zu achten, dass beim Beginn der Destillation die Flüssigkeit nicht in zu lebhaftes Sieden kommt, da in den meisten Fällen zugleich starke Schaumbildung eintritt, welche ein Übergehen von Blasen zur Folge haben kann.

Alle diese Methoden, welche unter genauer Innehaltung der gegebenen Vorschriften recht brauchbar sind, müssen jedoch zurückstehen hinter dem vor kurzer Zeit von Ulsch³⁾ bekannt gegebenen Verfahren, welches ebenfalls auf der Reduction der Salpetersäure zu Ammoniak in saurer Lösung beruht. Es zeichnet sich diese Methode durch die Einfachheit, Schnelligkeit und Billigkeit ihrer Ausführung aus, und liefert nach zahlreichen hier gemachten Analysen von chemisch reinem Salpeter und Controlbestimmungen ausserordentlich gute und übereinstimmende Resultate.

¹⁾ Chemztg. 1889 No. 15.

²⁾ Chemztg. 1890 S. 1410.

³⁾ Chem. Centr. 1890, II. S. 926.

Nach Ulsch's Vorschrift sollen 25 cc einer Salpeterlösung, welche 0,5 g Kalisalpeter, aber nur 0,4 g Natronsalpeter enthalten darf (an hiesiger Versuchsstation werden auch von einer Natronsalpeterlösung 20:1000 25 cc also 0,5 g Substanz genommen) in einem 600 cc-Kolben mit 5 g Ferrum hydrog. reductum und 10 cc verdünnter Schwefelsäure (erhalten durch Mischen von 2 Vol. Wasser mit 1 Vol. conc. Schwefelsäure) zusammengegossen werden. Da sofort eine lebhaft Wasserstoffentwicklung eintritt, die ein Verspritzen zur Folge haben kann, hängt man in den Hals des Kolbens einen langgestreckten, birnförmigen Glasstopfen. Nachdem nach einigen Minuten die erste heftige Gasentwicklung aufgehört hat, unterstützt man dieselbe durch ganz gelindes Erwärmen und zwar so, dass nach etwa 4 Minuten die Flüssigkeit in ruhiges Sieden kommt; dieses unterhält man noch etwa 6 Minuten, worauf die Reduction beendet ist. Man verdünnt alsdann mit etwa 150 cc Wasser, übersättigt mit 30 cc Natronlauge von 1,25 spec. G., fügt einige Körnchen Zinkpulver hinzu und destillirt das Ammoniak durch einen Kühler in eine 10 cc N.-Schwefelsäure enthaltende Erlenmeyer-Flasche.

Wir fanden nach dieser Methode in einem chem. reinen Natronsalpeter, dessen berechnete Menge Stickstoff 16,47 Proc. sein muss, 16,45 und 16,44 Proc.

Zur Bestimmung der Salpetersäure in Trinkwässern haben wir stets die alte, vorhin beschriebene und an hiesiger Versuchsstation als bewährt befundene Methode der Reduction durch nasc. Wasserstoff in alkalischer Lösung angewendet, indem wir 1 l bis auf 50 bis 60 cc verdampften und die in einen Kolben gespülte Flüssigkeit in der oben beschriebenen Weise behandelten.

Es interessirte uns nun zu erfahren, ob die Ulsch'sche Methode anwendbar ist zur Bestimmung der Salpetersäure in Trinkwässern, also ob die Reduction ebenso vollständig verläuft bei Gegenwart von grösseren Mengen Flüssigkeit.

Von einer Lösung, welche in 1000 cc 20 g Kalisalpeter oder 12,7 Proc. N_2O_5 enthält, wurden je 1 l destillirten Wassers zugesetzt

	2 cc	5 cc	10 cc,
welche demnach			
enthielten	25,4 mg	63,5 mg	127,0 mg N_2O_5 .

Diese Lösungen bis auf etwa 50 cc eingedampft und nach Ulsch untersucht, ergaben

	30,2 mg	67,8 mg	125,5 mg N_2O_5 .
--	---------	---------	---------------------

Bei einer 2. Reihe wurden je 1 l Wasser zugesetzt, verdampft etc.

	13,5	27,0	54,0	108,0	135,0 mg N_2O_5
gefunden	20,7	31,7	57,9	107,6	134,4 mg N_2O_5 .

Dieselben Mengen ergaben, direct reducirt, also ohne vorher zu verdünnen und abzudampfen

	13,8	27,6	51,1	100,7	128,3 mg N_2O_5 .
--	------	------	------	-------	---------------------

Wenn beim Vergleich der gefundenen Salpetersäure zu den zugesetzten Mengen Differenzen aufgetreten sind, so kann man dieselben zum Theil auf nicht zu umgehende analytische Fehler, die schon beim Abpipetiren von so kleinen Mengen Flüssigkeit wie 1 bis 2 cc unvermeidlich sind, zurückführen. Möglicherweise können aber auch dadurch Differenzen entstanden sein, dass beim Verdampfen von 1 l Flüssigkeit, welches immerhin mehrere Stunden in Anspruch nimmt, kleine Mengen von Ammoniak aus der Atmosphäre des Laboratoriums aufgenommen sind. Dieser letztere Fehler liesse sich indess leicht dadurch umgehen, dass man dem zu untersuchenden Wasser gegen Ende des Abdampfens einige Tropfen Alkalilauge zugibt.

Nach diesen Versuchen kann ich die Ulsch'sche Methode zur Bestimmung des Stickstoffs im Salpeter, sowie auch für Trinkwasseruntersuchungen auf's Wärmste empfehlen. Bei der allgemeinen Anwendung dieser Methode würden die leider oft grossen Analysen-Differenzen bei Salpeterbestimmungen, wie sie verschiedene Methoden mit sich bringen, fortfallen oder doch wenigstens auf die gestatteten Fehlergrenzen reducirt werden.

Die Nachweisung von Antiseptica im Biere.

Von

Dr. H. Elion.

Zu den weniger angenehmen Untersuchungen, mit welchen sich der Vorsteher eines Brauereilaboratoriums von Zeit zu Zeit zu beschäftigen hat, gehört ohne Zweifel die Auffindung der Mittel, welcher sich einzelne Brauereien bedienen, um fehlerhafte Eigenschaften ihrer Producte zu verdecken. Unter diesen steht die Anwendung von Antiseptica in erster Reihe.

Vor einigen Jahren habe ich eine Methode veröffentlicht¹⁾, nach welcher die Salicylsäure im Biere mit grosser Schärfe nachgewiesen und auch sehr annähernd bestimmt werden konnte. Nachdem jedoch in mehreren Ländern die Anwendung dieses Mittels seitens der Regierung verboten worden ist, wird es nur noch selten benutzt; selbstverständlich hat man nicht geruht, be-

¹⁾ Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas 1888 S. 211.