

dann der grösseren verlangten Arbeitszeit und schliesslich der schwer zu erreichenden genauen Resultate wegen.

Hannover, Chemisches Institut der thierärztlichen Hochschule.

Zur Bestimmung von Mangan im Eisen.

Von

Dr. M. A. von Reis.

Wohl kaum ein Metall hat die Eisenhüttenlaboratorien so in Anspruch genommen wie das Mangan, und es wird gegenwärtig wohl mehr Manganbestimmungsmethoden geben als Eisenhüttenlaboratorien in Deutschland. Wenn nun auch nur eine beschränkte Zahl Eingang in die Praxis gefunden hat, so ist doch die Mannigfaltigkeit der verwendeten Methoden so gross, dass daraus, wie bekannt, manche Übelstände entstehen. Die Veröffentlichungen des Ausschusses für Einführung einheitlicher Untersuchungsmethoden, der möglichste Beseitigung dieser Übelstände sich zum Ziel setzte, haben noch keinen endgültigen Abschluss der Frage gebracht. Die vom Ausschuss empfohlene Wolff'sche Methode, die sich einer besonderen Beliebtheit erfreut und ganz besonders für den Betrieb eignet, gestattet noch einige Vereinfachungen; Verf. möchte seine Arbeiten in dieser Beziehung, deren Ergebnisse er schon seit Jahren mit grossem Vortheile benutzt, hier mittheilen.

Wenn es sich darum handelt, hundert oder mehr Manganbestimmungen in einem Tage fertig zu stellen, so ist das zeitraubende Abfiltriren des Kohlenstoffes und die unangenehme Oxydation des Kaliumchlorates zu umgehen. Dies wird erreicht durch Auflösen des Eisens in Salpeterschwefelsäure und Vervollständigung der Oxydation des Kohlenstoffes mittels Baryumsuperoxyd¹⁾. Die Salpeterschwefelsäure erhält man durch Vermischen von 275 R.-Th. Wasser mit 125 R.-Th. Salpetersäure 1,4 und 100 Th. conc. Schwefelsäure. Je nachdem in Roheisen oder in Flusseisen das Mangan bestimmt werden soll, werden die Proben verschieden behandelt. Soll in kürzester Zeit eine Manganbestimmung in Roheisen ausgeführt werden, so wird in 2 Porzellanschalen je 1 g der Probe gewogen, mit 25 cc Säuregemisch gelöst, nach erfolgter Lösung direct auf die Flamme gesetzt und in zugedeckter

Schale so weit eingekocht, bis Schwefelsäuredämpfe auftreten. Nachdem die Schalen sich etwas abgekühlt haben, werden die Deckgläser abgespritzt und soviel Wasser zugefügt, dass die Gesamtmenge etwa 100 cc beträgt. Nun werden 10 cc des Säuregemisches zugesetzt und der Inhalt der Schale so lange erwärmt, bis die Salze sich vollständig gelöst haben. Die Flüssigkeit wird in einen Erlenmeyer-Kolben von 1 l Inhalt (diese Grösse ist die zweckmässigste und ist bei den Versuchen immer benutzt) gespült, etwa 3 g Baryumsuperoxyd und 5 cc conc. Salpetersäure zugefügt und die Flüssigkeit zur Zerstörung des Überschusses an Superoxyd 2 bis 3 Minuten siedend erhalten. Hierauf werden 3 bis 400 cc Wasser von etwa 90° und soviel Zinkoxydmilch zugefügt, dass ein deutlicher Überschuss vorhanden ist. Ein zu grosser Überschuss, so dass der Niederschlag hellrothbraun erscheint, ist bei all diesen Fällungen zu vermeiden. Durch einige Übung lernt das Auge bald die richtige Farbe erkennen. Die Probe ist nun fertig zum Titiren. Auf diese Weise vermag man mit einiger Übung 1 bis 2 Doppelproben in 30 bis 35 Minuten auszuführen. Ich bemerke hier sogleich, dass ich unter Roheisen auch Spiegel- und Ferromangan einbegreife.

Handelt es sich dagegen um Roheisenproben, die erst nach mehreren Stunden fertiggestellt zu werden brauchen, so werden vom gewöhnlichen Roheisen 5 g in einen Halbliterkolben, vom Spiegeleisen und Ferromangan ebensoviel in einen Literkolben eingewogen und mit 80 cc des Säuregemisches übergossen. Bei gewöhnlichem Roheisen, besonders bei Graueisen, muss man die Wasserspritzflasche bereit halten, um nöthigenfalls die Heftigkeit der Reaction abzuwachen zu können, da sonst leicht Verluste eintreten. Die Kolben werden 3 bis 4 Stunden auf der Dampfplatte oder im Sandbade auf etwa 100° gehalten. Man kann diese Zeit abkürzen, indem man den Inhalt der Kolben auf der Flamme etwa 1/2 Stunde lang in schwachem Kochen erhält. Hierauf werden die Kolben abgekühlt und zur Marke aufgefüllt. Von gewöhnlichem Roheisen und vom Spiegeleisen werden je 2 Proben zu 100 cc, vom Ferromangan nur 50 cc in Erlenmeyerkolben ausgespittirt. Nach Zusatz von 5 cc conc. Salpetersäure und etwa 3 g Baryumsuperoxyd, bei Ferromangan werden ausserdem noch 50 cc Wasser zugefügt, wird wie oben angegeben weiter gearbeitet. Ist der Gehalt des Roheisens an Mangan nur geringen Schwankungen

¹⁾ Vgl. Stahleisen 1888, S. 95.

unterworfen, so braucht man nur eine Probe auszupipettiren oder noch einfacher, 1 g Roheisen in einen Erlenmeyerkolben einzuwiegen, mit 25 cc Säure zu übergiessen und die Lösung zur Trockne einzudampfen. Nach Zusatz von 100 cc warmen Wassers wird bis zur Lösung der Salze gekocht und dann wie oben weiter verfahren. Bei Flusseisen wird 1 g im Erlenmeyerkolben eingewogen, mit 25 cc Säuregemisch übergossen und auf die Dampfplatte gestellt. Es ist genügend, wenn der Kolben nach erfolgter Auflösung der Späne 15 Minuten auf der Platte bleibt, so dass die Flüssigkeit einige Minuten lang auf etwa 100° erhitzt wird. Ein längeres Stehen, etwa bis zum Eindampfen, ist zu vermeiden. Die Flüssigkeit wird auf etwa 100 cc verdünnt und dann wie oben weiter verfahren.

Zur Titrirung der auf die eine oder andere Art fertiggestellten Proben wird für Ferromangan und Spiegel eine Permanganatlösung benutzt, welche im cc 0,005 g Mangan entspricht. Die Lösung für gewöhnliches Roheisen und Flusseisen entspricht in 1 cc 0,001 g Mangan. Da die Permanganatlösung bei richtiger Aufbewahrung Monate lang sich unverändert hält, so ist es vortheilhaft, gleich eine grössere Menge der Titerlösung herzustellen. Um die Lösung geschützt vor Licht und Staub gut aufbewahren und trotzdem leicht jede beliebige Menge davon entnehmen zu können, wird in folgender Weise verfahren:

Eine von den zum Säureversand benutzten grünen Flaschen von etwa 50 l Inhalt wird in einem Zinkblechkasten mittels eines Kragens von verzinktem Eisenblech, welcher durch Flügelmutter an den vier Wänden des Kastens festgeschraubt wird, so festgehalten, dass die Flasche auch im leeren Zustande keine Verschiebung erfährt, wenn der Kasten mit Wasser gefüllt wird. Der Kasten wird auf einen an der Wand etwa 1 m über dem Titritisch befestigten Untersatz gestellt und dann in Verbindung mit der Wasserleitung gesetzt und mit Abfluss versehen. In halber Höhe der Vorderwand ist ein Stutzen angebracht, in welchem sich ein Kniethermometer befindet. Mit Hülfe der Wasserleitung gelingt es auf diese Weise leicht, den Inhalt der Flasche auf gleichmässiger Temperatur zu erhalten, was in den heissen Sommertagen, wo das Thermometer in der Höhe des Kastens oft 30 bis 35° zeigt, sehr nothwendig ist; 20° erscheint für die Titirflüssigkeiten am geeignetsten. Der Hals der Flasche ist durch einen doppelt durchbohrten Pfropfen fest verschlossen. Das eine Loch des Pfropfens ist mit Watte gut

ausgefüllt; durch das andere geht ein Rohr, dessen eines Ende zum Boden der Flasche, das zweite zum Titritische führt. Über dem Bürettengestell endet letzteres in ein mit 2 Hähnen versehenes T-Rohr. Da die Glasröhren in der Regel nicht lang genug sind, um die Leitungen aus einem Stück herstellen zu können, so müssen 2 oder mehrere Röhren ineinander geschliffen werden. Die Schiffe werden nach Finkener's Vorgang mittels Drahtspirale zusammengehalten. Das Bürettengestell ist dreiarmlig; ausser einem rechten und linken ist nach vorn ein kurzer Arm angebracht. In den beiden Seitenarmen befinden sich 2 Permanganatbüretten, in welchen die beiden Schenkel des T-Rohres münden, in dem Vorderarm eine Quetschhahnbürette für die zum Zurücktitriren zu benutzende Flüssigkeit. Durch die Anwendung von 2 Permanganatbüretten ist man im Stande, sehr schnell zu arbeiten; denn während ein Kolben rechts im Stuhl zum Abklären liegt, wird links Permanganatlösung in einen zweiten Kolben gelassen. Da die Flüssigkeit des ersten Kolbens sich während der Zulassung von Permanganat und Umschütteln des zweiten Kolbens genügend geklärt hat, so geht das Titriren ungemein flott von Statten. Bei Proben, welche weniger als 1 Proc. Mangan halten, gelingt es mit einiger Übung schon beim Zusatz des Permanganat, zu beurtheilen, wie viel etwa die Probe verbrauchen wird. Zu diesem Zwecke lässt man die Flüssigkeit sich vor dem Zusatze klären und fügt dann 3 cc Permanganat zu. Je nach der Schnelligkeit, mit welcher die rothe Farbe des Permanganat in Braun übergeht, kann man beurtheilen, ob der Zusatz schon genügt oder ob mehr und etwa wie viel zugesetzt werden muss. Da in der Regel auf einen Überschuss von 0,5 bis 1 cc titriert wird, so braucht man mit dem Zusatz von Permanganat nicht allzu ängstlich vorzugehen. Der Überschuss, dessen Stärke man leicht zu beurtheilen lernt, wenn er nicht mehr als 1 cc beträgt, wird mit einer neutralen Lösung von Mangansulfat so weit weggenommen, dass nur die 0,1 cc Permanganat entsprechende Farbe bleibt. Ist man genöthigt gewesen, das Permanganat mehrmals zuzufügen, so ist Folgendes zu beachten: Bei mehr als zwei Zusätzen wird für jeden folgenden Zusatz 0,1 cc zugerechnet; dies gilt sowohl für die Zusätze von Permanganat wie Mangansulfat.

Diese Vorschriften werden dem Anfänger schwierig erscheinen, aber ein nur irgend geschickter Gehülfe bringt es leicht zu erstaunlicher Sicherheit. Als Beweis mögen hier die Proben und Gegenproben einer

Woche angeführt werden; zu bemerken ist, dass der Gehülfe täglich etwa 120 Proben ausführt, von welchen 4 beliebige Gegenproben zur Controle von mir selber ausgeführt werden. Bei diesen lässt sich der Zusatz dann mit einem Schläge treffen.

Procent Mangan

Probe	Gegenprobe	Probe	Gegenprobe	Probe	Gegenprobe
0,35	0,35	0,75	0,75	0,27	0,27
0,60	0,61	0,50	0,50	0,55	0,56
0,73	0,73	0,48	0,48	0,52	0,52
0,46	0,45	0,62	0,61	0,36	0,36
0,22	0,20	0,99	0,99	1,22	1,22
0,37	0,36	0,62	0,62	0,62	0,60
0,36	0,36	0,50	0,49	0,43	0,43
1,12	1,13	0,63	0,64	0,30	0,30

Wie die Zahlen zeigen, ist 0,2 Proc. die grösste Abweichung, gewiss ein Ergebniss, welches nichts zu wünschen übrig lässt.

Die Titirflüssigkeiten werden in folgender Weise hergestellt: Für die schwache Permanganatlösung werden 76,4 g, für die starke 382,0 g chemisch reines Permanganat mit einigen Litern warmen Wassers gelöst und die Lösung abgekühlt. Hierauf wird die Flüssigkeit in einer Korbflasche auf 40 l verdünnt, kräftig durchschüttelt und dann der Titer gestellt. Dies geschieht durch Auflösen von 0,5 g chemisch reinem Permanganat und Eindampfen der Lösung unter Zusatz von Salzsäure. Das Manganchlorür wird mit 50 cc Wasser aufgenommen und 10 cc concentrirte Salpetersäure zugefügt. Bei Titerstellung der schwachen Lösung wird die Flüssigkeit noch zu 500 cc verdünnt, davon 100 cc entnommen und diesen 10 cc Salpetersäure zugefügt. Die Flüssigkeit wird dann mit siedendem Wasser auf 4 bis 500 cc verdünnt, Zinkoxydmilch in geringem Überschuss zugefügt und dann das Permanganat eingelassen. Ist der Titer richtig, so müssen von beiden Lösungen 34,8 cc verbraucht werden, um eben Farbe zu erhalten, entsprechend dem Gehalt des Permanganats an Mangan (34,8%). Ist dies nicht der Fall, so muss die nöthige Menge Permanganat oder Wasser zugesetzt werden, bis die Lösungen stimmen. Um nun die fertige Flüssigkeit in die im Kasten befindliche Flasche zu bringen, benutzt man am zweckmässigsten irgend eine Druckvorrichtung; bei uns wird dieselbe mit Hülfe einer Kohlensäurebombe in die Höhe gepresst. Die zum Zurücktitriren benutzte Flüssigkeit wird durch Auflösen von 19,9 g krystallisirtem Mangansulfat in 5 l Wasser erhalten. Da in dieser Flüssigkeit grüne Algen lustig wucherten, so setzte ich 5 g Quecksilberchlorid zu. Man braucht diese Lösung nicht auf constanter Temperatur zu

erhalten, da zu jedesmaligem Titriren in der Regel nur 0,5 bis 1 cc gebraucht wird. Zur Füllung der Bürette benutzt man eine mit der Flüssigkeit gefüllte Spritzflasche. Die Manganlösung wird so eingestellt, dass 1 cc derselben 1 cc der schwachen Permanganatlösung entspricht. Sie wird auch für das Zurücktitriren bei den starken Lösungen verwendet. Hier entspricht dann 1 cc Permanganat 5 cc Mangansulfat. Nach beendeter Titrirung müssen die Permanganatbüretten ausgeleert, ausgespült und mit Wasser gefüllt werden. Bei der Mangansulfatbürette ist dies nicht nothwendig.

Über die Reagentien, die zur Vorbereitung der Titration dienen, ist Folgendes zu bemerken: Zur Oxydation wird technisches Baryumsuperoxyd benutzt; dasselbe muss natürlich manganfrei sein. Damit kein Baryumsuperoxyd im Halse des Erlenmeyerkolbens hängen bleibt, von wo aus es später bei der Titrirung in die Flüssigkeit gelangen und Fehler verursachen könnte, wird das Superoxyd mit Hülfe eines Trichters mit sehr weitem Rohr eingeführt; zum Abmessen des Superoxyds dient ein kleiner Glaslöffel von 1 cc Fassungsvermögen; dieser Löffel gestrichen voll Baryumsuperoxyd ist ziemlich genau 3 g. Bei der Auswahl des Zinkoxyds muss man mit grosser Vorsicht vorgehen und kein ungeprüftes Zinkoxyd benutzen. Ist täglich nur eine kleine Zahl Mangananalysen auszuführen, so nimmt man am sichersten das theure, auf nassem Wege hergestellte Zinkoxyd. Handelt es sich aber um Massenanalysen, so ist jedenfalls das auf trockenem Wege hergestellte, welches nicht einmal die Hälfte des vorigen kostet, vorzuziehen, wie es von Marquardt in Bonn in vorzüglicher Güte geliefert wird.

Zur Prüfung desselben wird folgendes Verfahren angewandt. 25 g des Zinkoxyds werden in einem Erlenmeyerkolben mit 300 bis 400 cc heissem Wasser übergossen, 10 cc concentrirte Salpetersäure zugefügt und 0,3 bis 0,4 der schwachen Permanganatlösung unter Umschütteln zugefügt, wobei eine bleibende Röthung eintreten muss. In keinem Fall darf der Verbrauch von Permanganat 0,3 cc Permanganat für die Probe übersteigen. Etwas umständlicher, aber noch sicherer ist folgende Prüfungsart: 50 g Flusseisenspäne werden durch allmählichen Zusatz von 800 cc Säuregemisch in Lösung gebracht, die Lösung etwa 5 Minuten lang gekocht, abgekühlt und zu 1 l aufgefüllt. 20 cc dieser Lösung, entsprechend 1 g Flusseisen, werden auf etwa 100 cc verdünnt, wie oben angegeben weiter behandelt und mittels Zinkoxyd, das auf nassem Wege hergestellt und

vor dem Gebrauch geglüht wurde, gefällt und titirt. Der hierdurch erhaltene Mangan-gehalt wird auf der Flasche vermerkt; jede neue Zinkoxydsendung, welche auf diese Weise geprüft wird, muss denselben Gehalt ergeben. Das zu untersuchende Zinkoxyd muss ungeglüht die Probe halten. Ist die Zinkoxydsendung gut befunden worden, so muss dieselbe in geeignete Kolben vertheilt und mit Wasser übergossen werden. Denn das Zinkoxyd zieht ziemlich energisch Kohlensäure und wahrscheinlich auch Ammoniak aus der Luft an; hierdurch backt es zusammen und lässt sich schlecht aufschlänmen. Ausserdem erhält man mit solchem Zinkoxyd beim Titriren zu wenig Mangan. So gab z. B. eine mit solchem Zinkoxyd gefüllte Probe 0,57 Proc. Mn statt 0,63 Proc., was erhalten wurde, wenn frisch geglühtes, auf nassem Wege gewonnenes Zinkoxyd Verwendung fand. Wahrscheinlich wird ein Theil des Mangans als Carbonat niedergeschlagen und entzieht sich so der Reaction.

[Fortsetzung folgt.]

Über Proteïnmehle.

Von

Dr. H. Spindler.

In den letzten Jahren haben sich, zum Theil in Folge der in Europa aufgetretenen Missernten, die Versuche gemehrt, welche einen Ersatz der gewöhnlich zur Brotbereitung verwendeten Stoffe durch billigere Materialien anstreben, oder welche eine Erhöhung des Nährgehaltes der Brobstoffe erzielen wollen.

Bei den Versuchen der letzteren Art geht das Ziel dahin, aus billig zu beschaffendem pflanzlichen Material den werthvollsten Bestandtheil, das Eiweiss, möglichst zu isoliren und es den gewöhnlichen Brobstoffen zuzusetzen. Hierher gehören das Aleuronatmehl von Hundthausen, welches aus dem in der Stärkefabrikation abfallenden Weizenkleber gewonnen wird, und die Proteïnmehle von Nördlinger. Ich hatte in

letzter Zeit Gelegenheit, eine Reihe von Proben Proteïnmehl und der aus dem Mehl hergestellten Backwaaren zu untersuchen und glaube, dass die Untersuchungsergebnisse von allgemeinerem Interesse sind, weshalb einige mitgetheilt werden sollen.

Die Proteïnmehle werden dargestellt nach dem Verfahren von Dr. H. Nördlinger (D.R.P. No. 52310 u. 57311) aus den Rückständen, welche bei der Ölfabrikation erhalten werden. Die bei der Ölgewinnung verbleibenden Rückstände enthalten grosse Mengen Kohlehydrate und Proteïnstoffe, weshalb sie als Ölkuchen oder Ölmehle ein in der Landwirthschaft sehr geschätztes Viehfutter abgeben. Ausser Kohlehydraten und Proteïnstoffen enthalten die Rückstände aber auch — bei dem Pressverfahren viel, bei dem Extractionsverfahren weniger — Fette bez. freie Fettsäuren; diese freien Fettsäuren, welche bei der Beurtheilung der Abfallstoffe hinsichtlich des Nährwerthes für das Vieh mit in Betracht kommen, führen die Ranzigkeit der Ölrückstände herbei und schliessen, zusammen mit dem hohen Gehalt an Rohfaser, die directe Verwendung dieser Abfälle für die menschliche Ernährung aus, trotz des Reichthums an Nährstoffen, der den Rückständen innewohnt.

Zur Beseitigung der freien Fettsäuren lässt Nördlinger die Ölrückstände mit Alkohol extrahiren; unter Umständen werden die Abfälle noch einem Röstprocess unterworfen, bez. mit Wasser oder Dampf ausgelaugt. Neben den freien Fettsäuren werden durch diese chemischen Processe Zucker und etwas Neutralfett ausgeschieden. Der grösste Theil der Cellulose (Fruchthüllen, Schalentheilchen u. s. w.) wird entfernt durch einen mechanischen Process nach den Grundsätzen der Müllerei. Das Endproduct ist ein stickstoffreiches Mehl, welches sowohl für sich allein zu schmackhafter Waare verbucken, als auch nährstoffärmeren Mehlen zugemischt werden kann, um deren Proteïngehalt zu erhöhen. Die untersuchten Proteïnmehle hatten folgende proc. Zusammensetzung (Tabelle I):

Bei Mehl No. 2 wurde der Gehalt an Eiweissstickstoff bestimmt nach Stutzer und gefunden zu 7,20 Proc. bez. 7,87 Proc.

Tabelle I.

No.	Wasser	Asche	Fett	Stickstoff-substanz	Rohfaser	Stickstoff-freie Extract-stoffe	In der Trockensubstanz			
							Fett	Stickstoff-substanz	Stickstoff-freie Extract-stoffe	Stickstoff
1	7,96	3,98	17,08	47,38	7,33	16,27	18,55	51,48	17,66	8,23
2	8,59	—	—	45,75	—	—	—	50,05	—	8,01
3	5,63	3,78	16,83	46,12	3,74	23,90	17,83	48,87	25,33	7,82
4	6,51	4,20	9,77	53,13	3,91	22,48	10,45	56,83	24,04	9,09