

tieffsten Stelle des Zylinders hinunterreicht, und durch das durch den Dampfdruck das Kondenswasser aus dem Zylinder hinausgedrückt wird). Die Dampfzuleitung erfolgt durch die Leitung V (Fig. 1).

Angetrieben werden die beiden in der Richtung der Pfeile, also gegen einander sich bewegenden Zylinder durch Schneckenrad und Schraube ohne Ende. Die Umlaufzahl ist etwa 7 in der Minute, so daß eine Umdrehung etwa  $8\frac{1}{2}$  Sekunde erfordert.

An der Außenseite jedes Zylinders, etwa unter  $45^\circ$  über der Zylinderachse, liegt ein der ganzen Länge des Zylinders nach durchlaufendes Abstreifmesser  $r$ , das durch Einstellschrauben so eingestellt werden kann, daß es den Zylindermantel eben berührt.

In der Mitte zwischen den beiden Zylindern, in etwa 60 cm Höhe über demselben, befindet sich ein horizontales, 1,3 m langes und etwa 60 mm weites Rohr  $d$ , das zur Verteilung der durch die Leitung L zufließenden Milch dient und zu diesem Zwecke an seiner unteren Seite mit einer großen Anzahl feiner Löcher versehen ist, durch welche die Milch in dünnen Strahlen austritt.

$b$  ist ein Ventilator zum Absaugen des beim Trocknen der Milch sich bildenden Wasserdampfes.

Der Arbeitsvorgang bei dem *H a t m a k e r*-schen Verfahren ist nun folgender.

Die aus dem Verteilungsrohre  $d$  in dünnen Strahlen austretende Milch trifft auf die heiße Oberfläche der sich langsam drehenden Zylinder und erfährt sofort eine Verdampfung ihres Wassers. Die große Menge (etwa 86%) des in der Milch enthaltenen Wassers schützt nun, indem das verdampfende Wasser eine die eigentliche Milchsubstanz umgebende Wasserdampfhülle bildet, die Milchsubstanz in derselben Weise, wie bei dem *Leidenfrost* schen Tropfen, vor der unmittelbaren Berührung mit der heißen Oberfläche der Zylinder und damit vor einer zu großen, die Milchsubstanz alterierenden, Einwirkung der Hitze. So legt sich von der sich bildenden Milchansammlung  $a$  auf die beiden sich drehenden Zylinder eine dünne Schicht, mit verdampfendem Wasser umgebener Milchsubstanz (in Fig. 1 durch eine dicke Linie  $p$  gekennzeichnet), welche nun, je mehr das sie umgebende Wasser verdampft, immer trockener wird und endlich, nach etwa halber Umdrehung der Zylinder, d. h. nach etwa 5 Sekunden, als von Wasser fast gänzlich befreit und getrocknet durch die Abstreifmesser  $r$  als ein breites, lockeres, etwa wie chinesisches Seidenpapier aussehendes Band  $p$  von den Zylindern abgestreift wird und in die Holzkästen  $c$  fällt (siehe Fig. 2). Beim Verlassen der Trockenzyliner enthält das warme Band noch etwas Feuchtigkeit, verliert dieselbe aber beim Erkalten des Bandes durch Verdunsten schon nach wenigen Augenblicken bis auf wenige Prozente.

Die in den Kästen  $c$  liegenden lockeren Bänder getrockneter Milch werden sodann herausgenommen und durch ein engmaschiges Sieb gerieben und dadurch in das in den Handel kommende und in Kisten, Barrels, Kartons oder Blechbüchsen verpackte Milchpulver verwandelt.

Ein *H a t m a k e r*-scher Apparat verarbeitet stündlich rund 400 l Milch, im Tage also 4000 l. Der stündliche Dampfverbrauch für die Heizung

der Zylinder ist 450 kg Dampf von 3 Atm. Überdruck, der Kraftverbrauch etwa 4 PS. An Raum gebraucht der Apparat  $3 \times 4$  m; an Bedienung genügt für die Überwachung von 2 Apparaten 1 Arbeiter. Der Apparat wiegt etwa 4000 kg und kostet rund 2800 M. Gebaut wird der Apparat von der Firma Escher, Wyss & Cie., Ravensburg.

## Analyse des Salpeters.

Von R. BENSEMANN-Berlin.

(Eingeg. d. 28./12. 1905.)

In meiner ausführlichen Beschreibung der Analyse des Natronalsalpeters in dieser Z. 18, 1972 (1905), habe ich angedeutet, daß bei der Behandlung von Kalisalpeter oder kalireichem Natronalsalpeter mit Oxalsäure gewisse Schwierigkeiten zu erwarten seien, welche bei kalifreiem oder kaliärmerem Natronalsalpeter gar nicht in Betracht kommen. Nach Ergebnissen einiger Versuche, die ich in entsprechender Richtung an lediglich aus garantiert reinen Kalisalzen bestehenden Gemischen angestellt habe, wird man diesen Schwierigkeiten durch folgende Abänderung des Verfahrens begegnen können.

II. (IV.) Überführung von Chlorid, Chlorat (Perchlorat) und Nitrat in Carbonat. — Man dampft, ganz wie bei Natronalsalpeter, 100 ccm Lösung I (III) nach Zusatz von 16 g kristallisierter Oxalsäure zur Trockne ein, röhrt aber dann die getrocknete Masse mit Wasser zu einem dünnen Brei an und dampft nach Zusatz von weiteren 8 g Oxalsäure wieder zur Trockne ein; dies wiederholt man unter abermaligem Zusatz von 8 g Oxalsäure noch einmal. Dann befeuchtet man die getrocknete Masse mit Wasser und trocknet sie von neuem; wiederholt dies fünfmal und bringt die Masse dann, wie bei Natronalsalpeter, in die Platinschale. Letztere setzt man mit aufgelegtem Deckel in eine größere Porzellanschale, 22 cm weit und 6 cm hoch, stellt das Ganze auf einen gewöhnlichen Gaskocher und erhitzt bei anfangs kleiner, später größerer Flamme so lange, bis der Inhalt der Platinschale sich kaum noch aufbläht und nur noch wenig saure Dänipfe ausgibt. Bei Lüftungen des Schalendeckels sei man sehr vorsichtig; denn wenn die Masse in der Porzellanschale nicht sehr gut getrocknet war, können durch Dekrepitieren Verluste stattfinden. Auch schon beim Trocknen in der Porzellanschale können solche Verluste stattfinden; man wird daher gut tun, auch die in der Porzellanschale trocknende Masse möglichst bedeckt zu halten.

Erst dann bringt man die Platinschale auf den sechsfachen Bunsenbrenner und erhitzt mit aufgelegtem Deckel zuerst bei kleiner, dann bei größerer Flamme, zuletzt mit ganz lose aufgelegtem Deckel, so daß ungehindert Luft in die Schale eintreten kann, bei großer, die ganze Schale umspülender Flamme und heller Rotglut so lange, bis die Masse fast weiß geworden ist; 40—60 Minuten werden dazu in den meisten Fällen erforderlich sein. Man behandelt die geglühte Masse unter der Vorsicht, daß auch die am Schalendeckel haftenden Teile noch gut durchgeglüht werden, und nichts

davon verloren geht, weiter wie bei Natronsalpeter, verdünnt zu 250 ccm Lösung und filtriert.

Die Vergrößerung des Zusatzes von Oxalsäure wird hier, wie schon bei Natronsalpeter angedeutet, notwendig, weil Oxalsäure mit Kali ganz andere Salze, als mit Natron, gibt; nämlich saure und übersaure Salze, die auf Chlorid, Chlorat und Nitrat nicht mehr zersetzend einwirken.

Das intensivere Glühen muß hier stattfinden, weil bei der Einwirkung von Oxalsäure auf Kaliumnitrat ein Nebenprodukt entsteht, das ich für Kaliumcyanurat halte. Dasselbe kann zu sehr großen Fehlern Veranlassung geben, indem es bei c) Perchlorat — das  $\text{AgCl}$  durch sein schwer lösliches Silbersalz vermehrt und bei e) und f) Nitrat — die erforderliche Säure vermindert. Es ist sehr feuerbeständig und wird nur durch intensives Glühen unter Luftzutritt zu Carbonat verbrannt. Vielleicht empfiehlt es sich, das Glühen in einer Sauerstoffatmosphäre zu bewirken; ich habe das nicht versucht.

Diesem Nebenprodukt bin ich bei meinen Versuchen an kalihaltigem Natronsalpeter niemals begegnet; nachträglich aber bei reinem Natriumnitrat, als ich das aus demselben erzeugte Oxalat absichtlich nur schwach glühte. Danach scheint es, daß dasselbe ebensowohl bei Natriumnitrat als bei Kaliumnitrat entsteht, daß aber das Natronsalz viel leichter zu Carbonat verbrennt als das Kalisalz.

Zweifellos wird die beschriebene Abänderung des Verfahrens auch für Natronsalpeter anwendbar sein; es würde damit also eine für die Analyse des Salpeters ganz allgemein anwendbare Methode gegeben sein. Die vorgeschriebenen 32 g kristallisierte Oxalsäure werden voraussichtlich in allen Fällen genügen, nur bei Kalisalpeter mit ausnahmsweise hohem Gehalt an Chlorid wird vielleicht noch darüber hinausgegangen werden müssen.

Derselbe Endzweck, welcher durch die Überführung von Chlorid, Chlorat (Perchlorat) und Nitrat in Carbonat erreicht wird, wird sich nach Versuchen, die ich inzwischen noch angestellt habe, auch durch die in vieler Hinsicht einfache Überführung von Chlorat (Perchlorat) und Nitrat in Chlorid erreichen lassen. Das hier in Betracht kommende Verfahren setzt sich aus folgenden vier Chlorbestimmungen zusammen.

a) Chlorid. — Man verdünnt 50 ccm Lösung I mit Wasser, säuert mit Salpetersäure an und setzt Silbernitrat hinzu. Das erhaltene  $\text{AgCl}$  sei = A.

c) Chlorid, Chlorat und Nitrat. — Man verdünnt 50 ccm Lösung I mit Wasser zu 500 ccm Lösung und dampft in einer Porzellschale 50 ccm dieser verdünnten Lösung nach Zusatz von konz. Salzsäure zur Trockne ein, befeuchtet die trockene Masse mit konz. Salzsäure und trocknet sie von neuem; dies wiederholt man fünfmal. Die trockene Masse befeuchtet man mit Wasser, trocknet sie von neuem und wiederholt auch dieses fünfmal; alsdann löst man dieselbe in Wasser, filtriert, säuert mit Salpetersäure an und setzt Silbernitrat hinzu. Das erhaltene  $\text{AgCl}$  mit 10 multipliziert sei = C.

d) Chlorid, Chlorat und Perchlorat. — Man behandelt 50 ccm Lösung III ebenso wie bei a). Das erhaltene  $\text{AgCl}$  sei = D.

e) Chlorid, Chlorat, Perchlorat und Nitrat. — Man verdünnt 50 ccm Lösung III mit Wasser zu 500 ccm Lösung und behandelt 50 ccm dieser verdünnten Lösung genau wie bei c). Das erhaltene  $\text{AgCl}$  mit 10 multipliziert sei = E.

a) Chlorid. —

A gibt

multipliziert mit	die Prozente
6,185	Cl
10,192	NaCl
12,997	KCl

c) Perchlorat. —

E—C gibt

multipliziert mit	die Prozente
15,941	$\text{Cl}_2\text{O}_7$
21,341	$\text{NaClO}_4$
24,146	$\text{KClO}_4$

d) Chlorat. —

C+D—A—E gibt

multipliziert mit	die Prozente
13,153	$\text{Cl}_2\text{O}_5$
18,554	$\text{NaClO}_3$
21,359	$\text{KClO}_3$

e) Nitrat. —

E—D gibt

multipliziert mit	die Prozente
9,408	$\text{N}_2\text{O}_5$
14,808	$\text{NaNO}_3$
17,613	$\text{KNO}_3$

Bei Vernachlässigung von Chlorat fällt die Bestimmung c) Chlorid, Chlorat und Nitrat fort.

d) Chlorat und Perchlorat zusammen als Perchlorat. —

D—A gibt

multipliziert mit	die Prozente
15,941	$\text{Cl}_2\text{O}_7$
21,341	$\text{NaClO}_4$
24,146	$\text{KClO}_4$

Sollen nur gesamtes Chlor und Salpetersäure bestimmt werden, so fällt auch die Bestimmung a) Chlorid fort.

d) Gesamtes Chlor. —

D gibt

multipliziert mit	die Prozente
6,185	Cl

e) Salpetersäure. —

E—D gibt

multipliziert mit	die Prozente
9,408	$\text{N}_2\text{O}_5$

Offen bleibt bei diesem Verfahren zunächst die Frage, ob und wie weit die Gegenwart von Calcium- und Magnesiumsalzen das Resultat fehlerhaft beeinflussen würde. Zu erwarten ist eine solche Beeinflussung nicht; zwar verliert reines Magnesiumchlorid beim Trocknen im Dampfbade einen Teil seines Chlors, das geschieht aber nicht bei den hier in Betracht kommenden Doppelsalzen des Magnesiumchlorides mit den Alkalichloriden. Calciumsalzen würde schon wegen ihrer Geringfügigkeit kaum eine Bedeutung zufallen können.

Fraglich bleibt ferner, ob hier der Zusatz von Salpetersäure zu der Lösung des geglähten Salpeters (Absatz III) wird beibehalten werden können, oder durch eine andere Säure, Essigsäure, Kohlensäure, wird ersetzt werden müssen; denn Salpetersäure könnte von der Abnutzung des Tiegels herührendes Eisen lösen, wodurch die Bestimmung des Silberchlorides = E fehlerhaft werden würde.

Die Einfachheit dieses letzteren Verfahrens, das ich als „Chloridmethode“ bezeichnen möchte, gegenüber dem ersteren, das ich „Carbonatmethode“ benennen möchte, wird jedem, der beide Methoden einmal durcharbeitet, sicherlich derartig in die Augen springen, daß er sich für die Chloridmethode entscheiden wird. Die Behandlung mit Salzsäure gestaltet sich viel einfacher, als die mit Oxalsäure; die Sättigung der Carbonatlösung mit Kohlensäure fällt bei der Chloridmethode fort; die Chloridmethode erfordert nur die einfachsten Geräte, welche sich in jedem Laboratorium vorfinden, sie erfordert nicht einmal eine Platinschale. Ich bin auf diese sehr einfache Methode nachträglich erst dadurch gekommen, daß der Carbonatmethode sich bei Kalisalpeter die besprochenen Schwierigkeiten in den Weg stellten, und daß die Reduktion des Perchlorates zu Chlorid ebensogut durch einfaches Glühen, ohne jeden Zusatz, als durch Glühen mit den bekannten Zusätzen gelingt. Letzteres macht die Methode überhaupt möglich.

Die beiden Methoden sind nun aber, wie sich noch herausgestellt hat, bezüglich der Bestimmung des Nitrats keineswegs gleichwertig. Ich erhielt an einem quantitativen Gemisch garantiert reiner Kalisalze für Chlorid, Chlorat und Perchlorat nach beiden Methoden untereinander und mit den zu erwartenden Resultaten gut stimmende Zahlen, aber für Nitrat Zahlen, die zwar bei jeder der beiden Methoden unter sich gut stimmten, aber bei der Carbonatmethode erheblich niedriger, bei der Chloridmethode erheblich höher ausfielen, als zu erwarten war. Die Ursache dieser auffallenden Erscheinung habe ich nur teilweise auffinden können. Sie kann nach meinem Dafürhalten kaum in etwas anderem liegen, als in schwer zugänglichen Verunreinigungen der angewendeten Kalisalze. Tonerde, die hier in Betracht kommen muß, war zwar anwesend, aber nicht in so großer Menge, daß sie allein den Fehler hätte verursachen können.

Die Frage, welche störenden Nebenumstände, Fehlerquellen usw. hier zur Geltung kommen können, welche von den beiden Methoden danach in den einzelnen bestimmten Fällen vorzuziehen sein würde, muß eben weiteren Erfahrungen überlassen bleiben.

## Zur Trennung von Wolfram und Zinn.

Von Ed. DONATH-Brünn.

(Eingeg. d. 17/2. 1906.)

In dieser Z. 19, 140 (1906) beschreibt H. Angenot - Antwerpen gelegentlich der Besprechung der Analyse eines Wolfram-Zinnminerals ein

Verfahren zur Bestimmung des Zinns neben Wolfram, welches letztere er selbst in der von H. Bornträger beschriebenen Weise (Fresenius, Z. anal. Chem. 1900, 361) zur Abscheidung bringt. Angenot scheint jedenfalls nicht in Kenntnis einer Methode zur Trennung des Zinnoxyds von Wolframsäure zu sein, welche ich gemeinschaftlich mit Franz Müllner (Wiener Monatshefte 8, 647 [1887]) publiziert habe, obgleich Dr. J. Preussner (Fresenius, Z. anal. Chem. 1889, 174) bereits mitteilt, daß er unsere Methode bei Wolfram-Zinnlegierungen verschiedener Art anwendbar gefunden hat, und außerdem unsere Methode in dem bekannten Buche A. Classens: Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie 1. Bd., S. 225, ausführlich beschrieben erscheint. Ich würde trotzdem auf diesen Gegenstand nicht zurückkommen, wenn nicht die von Angenot angewandte Methode der unserigen sehr ähnlich, nur, wie ich glaube, etwas umständlicher ist. Angenot behandelt das aus alkalischer Lösung mit konz. Salzsäure gefällte Gemisch von Wolframsäure (die in einem anderen Teil dieser Lösung separat bestimmt wird) und Zinnsäure mit Zink auf nassem Wege, wodurch die Wolframsäure nur zu einem intermedären blauen Wolframoxyd reduziert wird und sich zum Teil löst, das Zinn aus dem Zinnoxyd aber zuerst als metallisches Zinn ausgeschieden und schließlich zu Zinnoxyd gelöst wird. Man filtriert die Zinnlösung von dem zum größeren Teile ungelöst bleibenden blauen Wolframoxyd ab, wobei man jedoch das auf dem Filter zurückbleibende blaue Wolframoxyd mit warmem Ammoniak zu behandeln hat, um sich zu überzeugen, daß kein metallisches Zinn noch im Rückstande geblieben ist, und fällt das Zinn dann mit Schwefelwasserstoff.

Nach unserem Verfahren wird jedoch das Gemisch von Zinnoxyd und Wolframsäure gleich mit Zinkpulver oder Zinkfeile im bedeckten Porzellantiegel ungefähr eine Viertelstunde lang gegläht, der schwammige Inhalt nach dem Abkühlen in einem Becherglas mit mäßig verd. Salzsäure (1:2) erwärmt, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr zu beobachten und demnach alles Zinn gelöst ist. Die Flüssigkeit wird nun etwas abkühlen gelassen, und vorsichtig eine entsprechende Menge gepulvertes Kaliumchlorat eingetragen, bis das blaue Wolframoxyd zu gelber Wolframsäure oxydiert ist, und die Flüssigkeit absolut nicht mehr blau gefärbt erscheint. Die nun mit dem mindestens anderthalbfachen Volumen Wasser verd. Flüssigkeit wird 24 Stunden stehen gelassen, die ausgeschiedene Wolframsäure abfiltriert, zuerst mit durch Salpetersäure angesäuertem Wasser, und schließlich mit einer verdünnten heißen Lösung von Ammoniumnitrat gewaschen, da beim Waschen mit Wasser allein stets trübe Filtrate erhalten werden. Schließlich wird der getrocknete Niederschlag gegläht und die Wolframsäure gewogen. Im Filtrat, das frei von Wolfram ist, wird das Zinn ebenfalls als Sulfid durch  $H_2S$  in der Kälte gefällt.

Da man Wolframsäure und Zinnsäure in der Regel gemeinschaftlich abgeschieden erhalten kann, (siehe auch Preussner a. a. O.), so kann man sich damit begnügen, nur die Wolframsäure auf die vorher angegebene Art zu bestimmen und das Zinn-