

Es ist auf diesem Gebiet noch erhebliche Aufklärungsarbeit zu leisten. Einen interessanten Anhaltspunkt nach dieser Richtung hin geben die Formolitzahlen und die obenerwähnten Harze. Während das bis 100° siedende Benzin nur eine Formolitzahl von 11,6 aufweist, hat das Benzin von 100—200° eine Formolitzahl von 65. Dieses zeigt, daß in den schweren Benzinen sehr erhebliche Mengen an ungesättigten aromatischen und partiell hydrierten Kohlenwasserstoffen enthalten sind, an deren Aufklärung weiter gearbeitet wird.

Zum Schluß noch eine Bemerkung über das Aceton<sup>6</sup>). Schütz hat in der Fraktion von 28—45° nicht weniger wie 14% Aceton gefunden. In dem von uns aus Lohbergkohle erhaltenen Gasbenzin waren hingegen nur 0,02% in der entsprechenden Fraktion nachzuweisen, während das Schweißwasser des Drehofens einen Gehalt von 0,01% aufwies (Arnold).

Man sieht hieraus, wie außerordentlich weit sich die Produkte unterscheiden, die bei schonender Verschmelzung aus verschiedenartigen Kohlen gewonnen werden können. Auch in bezug auf die Carbolsäure unterscheiden sich unsere Befunde wesentlich von den Schütz'schen, der einen Gehalt von 1,35% Carbolsäure in seinem Urteer nachweist, während wir uns innerhalb der von Franz Fischer festgestellten Grenzen von unter 0,1% bewegen (Arnold).

Aus alldem ergibt sich die außerordentliche Labilität des Schweißvorganges in bezug auf die Zusammensetzung der aus demselben entstehenden Produkte. Daneben muß aber auch die Zusammensetzung der verarbeiteten Kohle noch mehr Berücksichtigung finden. Es ist erfreulich, daß die systematische Aufklärung von verschiedenen Seiten in Angriff genommen ist.

[A. 45.]

## Über die Anwendung der Kleemannschen Aufschließungsmethode im Brauereilaboratorium.

Von Dr. ROBERT HEUSS.

Mitteilung aus dem Betriebslaboratorium der Berliner Kindl-Brauerei-A.-G., Neukölln.

(Eingeg. 14./3. 1923.)

Im Brauereibetrieb dient neben äußeren Eigenschaften, wie Farbe, Geruch, Tausendkorn- und Hektolitergewicht, Sortierung usw. vielfach der Eiweißgehalt der Gerste als Gradmesser für ihren Brauwert. Die Stickstoffbestimmung hat daher für das Brauereilaboratorium besonderes Interesse.

Die Aufschließung der feingemahlenen Gerste (etwa 2—3 g) erfolgt für gewöhnlich mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure (1,84) unter Zusatz von Quecksilber als Sauerstoffüberträger und Zugabe von Kalium- oder Natriumsulfat zur Erhöhung der Siedetemperatur. Die Destillation geschieht aus dem gleichen Kolben mit 100 ccm 30%iger Natronlauge, die bei Mitverwendung von Quecksilber zu dessen Ausfällung einen Zusatz von Schwefelkalium enthält, unter Vorlage von  $\frac{N}{25}$  ccm Schwefelsäure. Titriert wird unter Verwendung von Methylrot als Indikator mit  $\frac{N}{5}$  Ammoniak. Aus der Differenz zwischen vorgelegter und freier Schwefelsäure wird der Stickstoff- oder Eiweißgehalt berechnet.

Bei Beginn der Kampagne pflegen sich die Stickstoffbestimmungen zu häufen. Soweit die Einkäufe der Gerste nach Eiweißgehalt getätigten werden, besteht größtes Interesse an möglichst rascher Erlangung des Ergebnisses. Da der Aufschließungsprozeß aber allein schon etwa 1  $\frac{1}{2}$  Stunden in Anspruch nimmt, ist die Bestimmung unter 2  $\frac{1}{2}$  bis 3  $\frac{1}{2}$  Stunden nicht durchzuführen. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, Schnellmethoden für diese Bestimmung zu finden, doch konnten sich diese Arbeitsweisen wegen mangelnder Genauigkeit nicht durchsetzen.

Eine Erleichterung in der Vorbereitung, sowie eine Beschleunigung des Aufschließungsprozesses bei dem gewöhnlichen Verfahren läßt sich erzielen, wenn man von dem Gerstenmehl 1,75 g auf der Schnellwage abwiegt und zu dem Mehl etwa 7—8 g schwere Stängchen eines Präparates zugibt, das durch Zusammenschmelzen und Paraffinieren von 1 kg stickstofffreiem Kaliumbisulfat mit 10 g Kupferoxyd erhalten wird (Kahlbaum).

<sup>6</sup>) Die Anwesenheit des Acetons im sogenannten Urteer ebenso wie im gewöhnlichen Gas- und Kokereiteer ist ein weiterer Beweis für den bei weitem nicht mehr primären Charakter dieser Teerinhaltstoffe. Der Beweis liegt außerdem noch darin, daß das Aceton als Abbaustoff sich stets in den Produkten befindet, die bei den verschiedenen Hydrierungsverfahren der sauerstoffhaltigen Teere und der Phenolhomologen erhalten werden. Um diesen Abbau weiter aufzuklären, sind weitere Arbeiten eingeleitet (Frank).

Bei Verwendung von 1,75 g Gerstenfeinmehl stellt nämlich die Differenz zwischen vorgelegter Menge  $\frac{N}{5}$  Schwefelsäure und bei der Titration verbrauchter Menge  $\frac{N}{5}$  Ammoniak sofort den Prozentgehalt an lufttrockenem Eiweiß dar, wodurch man sich die Berechnung oder das Aufschlagen von Tabellen erspart.

Anlässlich der Hauptversammlung landwirtschaftlicher Versuchsstationen in Hamburg am 9. September 1921 erstattete Kleemann, Triesdorf, einen Bericht „Über die Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds bei der Aufschließung pflanzlicher und tierischer Stoffe“, der in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> zum Abdruck gelangte. Er weist darin auf die Übelstände hin, an denen die beiden vom Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen nach Brauchbarkeit und Sicherheit gleichwertig erachteten und zugelassenen Ausführungsformen der Kjeldahl'schen Stickstoffaufschließung, nämlich:

1. das Phosphorsäure-Schwefelsäure-Quecksilber-Verfahren,

2. die Gunningsche Modifikation,

noch kranken. Zu Beginn des Aufschließungsprozesses tritt nämlich je nach Art der zu untersuchenden Substanz oft derart starkes Schäumen ein, daß sehr viel Zeit für die Durchführung und ständige Beobachtung nötig wird. Ferner ist zu beanstanden, daß der Aufschließungsprozeß 2—3 Stunden Kochzeit in Anspruch nimmt.

Diese beiden Mängel, die namentlich in Zeiten großer Beanspruchung störend und durch großen Gasverbrauch verteuert wirken, suchte Kleemann zu beheben. Theoretische Erwägungen über die bei der Aufschließung stattfindenden Vorgänge wie auch über das Wesen des Schaumes, die im Original nachzulesen sind, führten ihn zur Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd, das nicht nur das lästige Schäumen verbüttet, sondern auch beschleunigend auf den Aufschließungsprozeß wirkt.

Nach entsprechenden Versuchen über das zweckmäßige Verhältnis zwischen aufzuschließender Substanz, konzentrierter Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd kam er schließlich<sup>2)</sup> zu folgender Arbeitsweise:

5 g frischer pflanzlicher oder tierischer Substanz (= etwa 1 g lufttrocken) und 1 Tropfen Quecksilber werden in einem 500 ccm fassenden, mit Marke versehenen Rundkolben aus Jenenser Glas mit 25 ccm 30%igem Wasserstoffsuperoxyd übergossen, gut durchgeschüttelt und dann 40 ccm konzentrierte Schwefelsäure (1,84) in dünnem Strahl — mit kurzer zeitweiser Unterbrechung, je nach Heftigkeit des Oxydationsprozesses — zugesetzt.

Nach Beendigung der oft stürmisch verlaufenden Oxydation erhitzt man die erhaltene dunkelbraune Flüssigkeit zunächst 15 Minuten bei voller Flammenhöhe, gibt 15—20 g Kaliumsulfat zu und kocht bis zum völligen Klarwerden der Flüssigkeit. In der Regel ist dies nach 25—30 Minuten langer Gesamtkochdauer erreicht, um aber sicher die Maximalstickstoffausbeute zu erhalten, dehnt man die Gesamtkochdauer auf etwa 45 Minuten aus. Nach Abkühlung füllt man zur Marke auf und führt die Ammoniakdestillation mit aliquoten Teilen aus.

Mit Hilfe dieser Arbeitsweise konnte Kleemann die für den Aufschließungsprozeß sonst notwendige Zeit um etwa 75% abkürzen und damit gleichzeitig auch den Gasverbrauch wesentlich herabsetzen.

Die beiden letzten Punkte veranlaßten mich, die Brauchbarkeit der Kleemannschen Methode für das Brauereilaboratorium, und zwar vorwiegend für die Untersuchung der Braugerste auf ihren Eiweißgehalt nachzuprüfen. Die Schaumbildung beim Aufschließen des Gerstenmehls ist bei geeigneter Flammenregulierung nicht so beträchtlich, daß sie eine Änderung des Gunningschen Verfahrens unerlässlich gemacht hätte.

Die Versuche, über die an anderer Stelle ausführlicher berichtet wird, führten zu vollem Erfolg. Es gelang nicht nur, die Aufschließungszeit tatsächlich auf 45 Minuten zu reduzieren, man konnte auch ohne Nachteil das von Kleemann für seine Zwecke gewählte Verhältnis zwischen den einzelnen Anteilen reduzieren und den Zusatz des Kaliumsulfats gleich zu Beginn vornehmen, was wesentlich bequemer ist als die Zugabe in die heißen Kolben.

Erwähnt sei, daß die Bestimmungen jeweils in zwei Schottkolben durchgeführt wurden, was sicherer erscheint als die Verwendung eines Kolbens und Abmessung aliquoter Teile zur Destillation.

Über die Versuchsergebnisse der einzelnen Modifikationen untersich und im Vergleich zu dem gewöhnlichen Gunningschen Verfahren gibt folgende Tabelle Aufschluß. Die Zahlen bedeuten Prozent Eiweiß.

Die erhaltenen Werte stimmen gut überein. Die Kleemannsche Methode der Aufschließung bringt also auch für das Brauereilaboratorium große Vorteile, da sie die Zeittdauer der Bestimmung wesentlich abkürzt und damit eine raschere Orientierung über den Eiweißgehalt einer Gerste ermöglicht, als dies bisher möglich war. Wie aus der Tabelle hervorgeht, kann man bei Verwendung von 1,75 g Gersten-

<sup>1)</sup> Ztschr. f. angewandte Chemie 34, 625 [1921].

<sup>2)</sup> A. a. O., S. 627.

Untersuchungs-material	a	b	c	d	e
Gerste	10,37	10,15	—	—	—
"	10,22	10,29	—	—	—
"	8,70	8,75	—	—	—
"	11,35	11,27	11,23	—	—
"	8,82	8,71	8,64	—	—
"	10,05	10,11	10,06	—	—
"	8,42	—	8,52	—	—
"	9,88	—	9,62	—	—
"	9,78	—	9,67	—	—
"	10,20	—	10,06	10,12	10,18
"	8,97	8,90	8,83	8,82	8,86
"	8,17	8,31	8,27	8,14	8,21
"	9,16	9,04	9,02	9,06	9,10
Hafer	14,96	—	14,82	—	—
Kleie	14,32	—	14,41	—	—
Malzkeime	24,91	—	25,04	—	—
Kartoffelflocken	6,38	—	—	—	6,54
Kartoffelschnitzel	5,58	—	—	—	5,48
Nährhefe	47,31	—	—	—	47,24

Darin bedeutet:

- Gewöhnliche Aufschließung mit etwa 7 g Kaliumsulfat und 1 Tropfen Quecksilber, oder gleicher Menge des Sulfats in Form von mit Kupferoxyd zusammengeschmolzenen und paraffinierten Stängchen, 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure (1,84). Dauer etwa 2 Stunden.
- Aufschließung nach Kleemann mit 15 g Sulfat, 25 ccm Wasserstoffsuperoxyd, 1 Tropfen Quecksilber, 40 ccm Schwefelsäure.
- Modifikation mit 15 g Sulfat, 25 ccm Wasserstoffsuperoxyd, 1 Tropfen Quecksilber, 20 ccm Schwefelsäure.
- Modifikation mit 15 g Sulfat, 15 ccm Wasserstoffsuperoxyd, 1 Tropfen Quecksilber, 20 ccm Schwefelsäure.
- Modifikation mit 7—8 g Sulfat, 15 ccm Wasserstoffsuperoxyd, 1 Tropfen Quecksilber, 20 ccm Schwefelsäure.

Bei b—e betrug die Aufschließungsdauer 45 Minuten.

mehr mit etwa 7 g Kaliumsulfat, 15 ccm Superoxyd und 20 ccm Schwefelsäure auskommen.

Die mit Wasserstoffsuperoxyd erzielten Werte liegen zunächst höher als die nach dem gewöhnlichen Verfahren erhaltenen. Sie erfahren je nach Reinheit des Superoxyds einen durch blinden Versuch zu ermittelnden Abzug, den man jeweils bei Verwendung frischer Chemikalien feststellt.

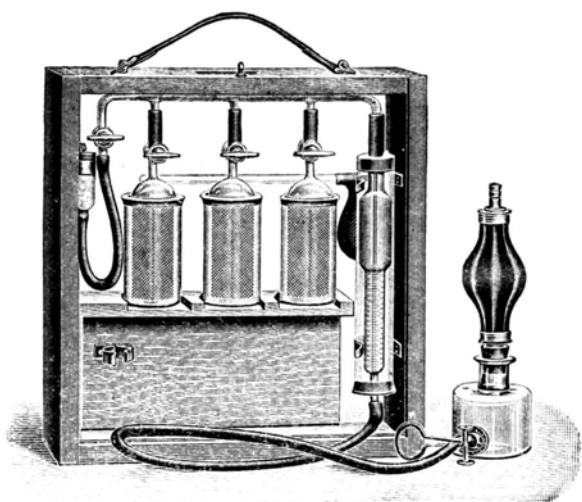
Es ist beabsichtigt, die Verwendungsmöglichkeit des Wasserstoffsuperoxyds auch bei der Stickstoffbestimmung in Bierwürze und Bier zu prüfen und zu untersuchen, ob die Aufschließungszeit nicht noch weiter verkürzt werden kann.

[A. 54.]

## Neue Apparate.

**Ein neuer Rauchgasprüfer des Magdeburger Vereins für Dampfkesselbetrieb für die Sauerstoffbestimmung mittels Pyrogallol und Phosphor.**

Der Magdeburger Verein für Dampfkesselbetrieb hat auf Grund seiner Erfahrungen einen Handprüfer konstruiert, der in verschiedener Hinsicht Vorteile besitzt. Zunächst ist der Dreieghahn des gewöhn-



lichen Orsat-Apparates durch einen einfachen Durchgangshahn ersetzt. Das Ansaugen der Gasprobe und das Entleeren des Meßgefäßes erfolgt in einfacher Weise mit einer Gummipumpe, die auf die Wasserflasche aufgesetzt wird. Das Entleeren des Gasrestes und das Ansaugen frischer

Proben erfolgt damit wesentlich rascher und einfacher als bisher durch Heben und Senken der Wasserflasche. Die Absorptionsgefäße sind als Bechergläser mit hineinragender Tauchglocke ausgebildet, wodurch die empfindlichen Doppelgefäße vermieden werden und auch die Bauhöhe verringert wird. In die unten offene Tauchglocke läßt sich die zur raschen Absorption erforderliche Drahtgazefüllung ohne weiteres einlegen. Außerdem ist die innere Reinigung und die Füllung von Becherglas und Tauchglocke wesentlich einfacher und besser durchzuführen. Der Prüfer gewährleistet bei dieser einfachen Arbeitsweise fehlerfreie Bestimmungen in verhältnismäßig kurzer Zeit. Es lassen sich mit ihm in zehn Minuten bequem drei bis vier Bestimmungen auf Kohlendioxyd und Sauerstoff durchführen. Durch die niedrige, gedrängte Bauart eignet er sich besonders für Untersuchungen im Kesselhaus. Die Apparate haben den besonderen Vorzug, daß sie die Sauerstoffbestimmung mittels Phosphor und Pyrogallol gestatten, ohne Änderung des Apparates, wodurch der Vorzug einer schnellen Analyse erreicht und doch an dem teueren Pyrogallol sehr gespart wird.

Zu beziehen bei Firmen für Laboratoriumsbedarf oder unmittelbar bei den Herstellern August Schmidt & Co., Ilmenau.

## Neue Bücher.

**Die Tätigkeit der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt im Jahre 1921.** Verlag von Julius Springer. Berlin und Leipzig 1922.

Wie alljährlich, so ist auch diesmal ein Bericht über die Tätigkeit der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt im Jahre 1921 als Sonderabdruck der Zeitschrift für Instrumentenkunde erschienen. Nach einem kurzen Überblick über die inneren Angelegenheiten der Anstalt (Personalien u. dgl.) folgt eine Aufzählung und kurze Charakterisierung der im Laufe des Jahres vorgenommenen Arbeiten. Es sind, wie es dem Charakter der Anstalt entspricht, teils rein wissenschaftliche Themen (beispielsweise Bestimmung der Strahlungskonstanten, Messung der Lichteinheit, Untersuchung über die Balmerserie des Wasserstoffs bei verschiedenen Temperaturen, Untersuchungen über die Isotopen des Quecksilbers, Neubestimmung der Zerfallskonstanten der Radiumemanation u. a. m.), teils technische Fragen (wie Untersuchungen über die Lagerreibung und Messung der Dicke der Ölschicht, ferner Messung des Eigenverbrauchs von Induktionszählern in der Brücke u. a. m.), teils Prüfungsarbeiten an Meßinstrumenten, Thermometern, Normalelementen, Materialien usw., teils Festsetzungen für Normalwerte. Unter den letzteren dürfte für die Chemie die kritische Bearbeitung des Beobachtungsmaterials von Wert sein, welches für die Verbrennungswärmen der gebräuchlichsten Normalsubstanzen (Benzoesäure, Naphthalin, Rohrzucker) vorliegt. Die Prüfungsarbeiten haben gegen das Vorjahr, ja sogar gegen das letzte Friedensjahr zugenommen. Der Anhang gibt eine Aufzählung der von den wissenschaftlichen Beamten veröffentlichten Arbeiten. Bezüglich der Veröffentlichungen wird auf eine Neuerung hingewiesen, die darin besteht, daß die aus der Reichsanstalt hervorgegangenen Arbeiten in zwanglosen Heften gesammelt von der Firma Springer im freien Buchhandel unter dem Titel „Wissenschaftliche Abhandlungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt“ zusammengefaßt werden sollen.

**K. Herrmann.** [BB. 205.]

**Lehrbuch der Chemie und Mineralogie.** Von K. A. Henniger. In zwei Ausgaben: A mit, B ohne Anhang „Elemente der Geologie“. Nach systematisch-methodischen Grundsätzen für den Unterricht an höheren Lehranstalten bearbeitet von Dr. Martin Heidrich, Studienrat an der Bismarckschule in Hannover. 12. u. 13., verbess. Auflage. Mit 226 (A), 203 (B) in den Text gedruckten Abbildungen und einem Titelbild. Verlag B. G. Teubner, Leipzig-Berlin 1922. 350 S.

Das Lehrbuch umfaßt folgende Abschnitte: Einleitende Wiederholung (S. 1—8). I. Anorganische Chemie und Mineralogie (S. 8—228); A) Nichtmetalle; B) Metalle. II. Organische Chemie (S. 229—315); A) Acyclische Verbindungen; B) Cyclische Verbindungen; C) Eiweißstoffe oder Proteine. III. Geologie, nur in Ausgabe A (S. 316—336); A) Gesteinskunde; B) Lagerung; C) Geologische Kräfte; D) Historische Geologie. — Die Anlage des ganzen Lehrbuches und die Behandlung des Lehrstoffes sind den Bedürfnissen der höheren Lehranstalten aufs zweckmäßigste angepaßt, zumal Verf. die durch eine Umfrage bei Fachgenossen ermittelten Wünsche und Verbesserungsvorschläge bei der Überarbeitung des Hennigerschen Lehrbuches in weitgehendem Maße berücksichtigt hat. Die systematisch-methodische Anlage des Buches ist beibehalten; die wissenschaftlichen, wirtschaftlichen und geschichtlichen Zusammenhänge sind bei der Darstellung zur Erkenntnis gebracht. Gegenüber der früheren Auflage enthält die vorliegende Neubearbeitung zahlreiche Verbesserungen und Ergänzungen, sowohl im Text, wie auch in den Abbildungen, in welch letzteren eine sehr gute Auswahl getroffen ist. — Druck und Ausstattung des Buches sind gut.

**Enzyklopädie der technischen Chemie.** Unter Mitwirkung von Fachgenossen herausgegeben von Prof. Dr. Fritz Ullmann, Berlin. 11. Band, Stickstoff bis Wasserstoffsuperoxyd. Verlag Urban & Schwarzenberg, Berlin N 24 und Wien I 1922.

Die letzten Bände des „Ullmann“ werden mit großer Ungeduld von den Beziehern erwartet, ist doch das Werk für alle, die sich daran gewöhnt haben, Rat darin zu finden, ganz unentbehrlich geworden. Auch in dem vorliegenden Band, der die Stichworte Stickstoff-