

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Kubikzentimeter:

| Menge v. phosphorsaurem Kalk in Proz. des Nickels | Dauer in Minuten: | | | | | | | | | | |
|---|-------------------|------|------|------|------|----|----|----|----|------|----|
| | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 | 60 | 75 | 90 |
| 0 | 6 | 10 | 18 | 16 | 19 | 21 | 25 | 29 | 32 | 35 | 37 |
| 2 | 6,5 | 11 | 14,5 | 16 | 18 | 20 | 23 | 25 | 27 | 29 | 31 |
| 4 | 6 | 9,5 | 12 | 15,5 | 18,5 | 22 | 25 | 28 | 31 | 36 | 41 |
| 6 | 8 | 15 | 21 | 26 | 30 | 34 | 41 | 46 | 51 | 58 | 64 |
| 8 | 7 | 18 | 19 | 21 | 24 | 27 | 33 | 38 | 43 | 49 | 55 |
| 10 | 5,5 | 10,5 | 15 | 18 | 20 | 22 | 26 | 30 | 33 | 37,5 | 42 |

(III) Phosphorsaures Calcium und kohlensaures Nickel wurden im besonderen Gefäß gefällt und beide zugemischt, auswaschen, Trocknen und Reduktion wurden ausgeführt wie vorher.

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Kubikzentimeter:

| Menge v. phosphorsaurem Kalk in Proz. des Nickels | Dauer in Minuten: | | | | | | | | | | |
|---|-------------------|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 | 60 | 75 | 90 |
| 0 | 4 | 7 | 9 | 11 | 13 | 15 | 19 | 23 | 26 | 29 | 33 |
| 4 | 6 | 10 | 12 | 14 | 17 | 20 | 26 | 32 | 37 | 44 | 51 |
| 6 | 6 | 11 | 16 | 21 | 26 | 33 | 41 | 48 | 55 | 65 | 74 |
| 8 | 7 | 15 | 22 | 28 | 34 | 39 | 49 | 58 | 66 | 76 | 85 |
| 12 | 8 | 24 | 41 | 56 | 71 | 85 | 113 | 139 | 161 | 197 | 218 |
| 16 | 5 | 10 | 14 | 18 | 22 | 27 | 36 | 45 | 54 | 66 | 76 |

Bei diesen Beispielen ist zu bemerken, daß (III) eine enorm fördernde Wirkung hat, sonst verhält es sich nicht besonders.

6. Fettsäuren.

Die folgenden zwei Fettsäuren wurden dem zu hydrogenisierenden Öl zugesetzt und mit dem Nickelkatalysator ohne Zusatz behandelt.

(I) Stearinsäure (Merck. pnr., Jodzahl 7,3).

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Kubikzentimeter:

| Menge v. Stearin-säure in Proz. des Öles | Dauer in Minuten: | | | | | | | | | | |
|--|-------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|
| | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 | 60 | 75 | 90 |
| 0 | 3 | 6 | 9 | 11 | 18 | 15 | 17 | 20 | 23 | 27 | 30 |
| 2 | 5 | 8 | 11 | 14 | 17 | 20 | 26 | 30 | 34 | 41 | 48 |
| 8 | 8 | 14 | 19 | 23 | 27 | 31 | 40 | 48 | 57 | 68 | 79 |
| 10 | 10 | 20 | 28 | 37 | 47 | 55 | 69 | 84 | 99 | 122 | 145 |

(II) Palmitinsäure (Merck. pur., Jodzahl 2,0).

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Kubikzentimeter:

| Menge v. Palmitinsäure in Proz. gegen Öl | Dauer in Minuten: | | | | | | | | | | |
|--|-------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 | 60 | 75 | 90 |
| 0 | 3 | 5 | 7 | 9 | 11 | 18 | 16 | 19 | 22 | 25 | 28 |
| 2 | 5 | 9 | 13 | 16 | 19 | 22 | 27 | 32 | 36 | 41 | 46 |
| 4 | 5 | 9 | 13 | 16 | 20 | 24 | 31 | 37 | 41 | 52 | 59 |
| 6 | 6 | 11 | 15 | 19 | 23 | 27 | 35 | 42 | 49 | 58 | 66 |
| 8 | 6 | 10 | 14 | 18 | 22 | 26 | 32 | 38 | 43 | 50 | 57 |
| 12 | 3 | 6 | 8 | 10 | 12 | 15 | 18 | 21 | 24 | 29 | 33 |

Diese Beispiele zeigen, daß die Fettsäuren auch eine fördernde Wirkung haben, wie Ueno bemerkt hat, und in bezug auf die Mengenverhältnisse verhalten sie sich ganz gleich wie andere Reizstoffe.

7. Kohlensaures Natrium.

Verschiedene Mengen der Sodalösung wurden dem Nickeloxyd in besonderen kleinen Glasgefäßen zugesetzt, getrocknet und reduziert wie vorher.

(I) 0,1 N. Sodalösung.

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Kubikzentimeter:

| 0,1 N. Sodalösung in ccm auf 0,05 g Nickel | Dauer in Minuten: | | | | | | | | | | |
|--|-------------------|-----|----|----|----|-----|----|----|----|----|----|
| | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 | 60 | 75 | 90 |
| 0 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 13 | 16 | 19 | 22 | 27 | 32 |
| 0,05 | 3 | 6 | 8 | 10 | 11 | 13 | 15 | 17 | 19 | 22 | 25 |
| 0,1 | 3 | 4,5 | 6 | 7 | 8 | 8,5 | 9 | 10 | 11 | 14 | 16 |

(II) 0,01 N. Sodalösung.

| 0,01 N. Sodalösung in ccm auf 0,05 g Nickel | Dauer in Minuten: | | | | | | | | | | |
|---|-------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 | 60 | 75 | 90 |
| 0 | 5 | 5 | 7 | 9 | 11 | 13 | 16 | 18 | 21 | 25 | 30 |
| 0,05 | 3 | 5 | 7 | 9 | 11 | 13 | 15 | 17 | 17 | 14 | 19 |
| 0,15 | 3 | 5 | 7 | 9 | 11 | 12 | 10 | 11 | 13 | 17 | — |
| 0,25 | 4 | 4 | 8 | 3 | 4 | 5 | 8 | 11 | 13 | 15 | — |

Alle diese Beispiele zeigen, daß Soda ungünstig wirkt. Aber es bleibt dahingestellt, ob eine viel kleinere Menge fördernd wirkt oder nicht. Bei Beispiel (II) sehen wir eine abnorme Erscheinung der negativen Wirkung nach gewisser Dauer, was durch einen weiteren Versuch aufzuklären bleibt.

8. Feuchtigkeit.

Kohlensaures Nickel wurde aus salpetersaurem Nickel mit Soda und Kaolin zusammen gefällt. Die weitere Behandlung geschah wie oben gegeben. Der Nickelgehalt im gerösteten Produkte betrug 19,4%.

Chrysidenöl wurde hydrogenisiert unter den gleichen Bedingungen wie in obigen Beispielen.

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Kubikzentimeter:

| Proz. als Nickel des Öles | Dauer in Minuten: | | | | | | | | | | |
|---------------------------|-------------------|------|------|----|----|------|------|-----|-----|-----|-----|
| | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 | 60 | 75 | 90 |
| 1,0 | 14 | 80 | 43 | 54 | 68 | 79 | 95 | 111 | 123 | 138 | 153 |
| 0,75 | 11,5 | 23,5 | 35,5 | 45 | 53 | 60 | 75 | 87 | 97 | 111 | 125 |
| 0,5 | 6 | 15 | 18 | 21 | 23 | 28 | 30,5 | 35 | 38 | 42 | 47 |
| 0,25 | 7 | 9 | 11 | 13 | 15 | 16,5 | 19 | 22 | 26 | 31 | 36 |
| 0,125 | 6 | 14 | 18 | 24 | 28 | 34 | 38 | 44 | 51 | 60 | 68 |

In diesem Falle wurde die Kondensation der Feuchtigkeit im oberen Teil des Hydrogenisationsrohrs beim Erwärmen unter evakuiertem Zustand bemerkt. Im folgenden wurde daher die Dauer des Wärmens anderthalbmal verlängert, so daß statt 1 Stunde 1,5 Stunden lang unter fortwährendem Evakuieren erhitzt wurde.

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Kubikzentimeter:

| Proz. als Nickel des Öles | Dauer in Minuten: | | | | | | | | | | |
|---------------------------|-------------------|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|
| | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 | 60 | 75 | 90 |
| 0,75 | 18 | 25 | 41 | 58 | 64 | 73 | 89 | 101 | 112 | 125 | 136 |
| 0,5 | 11 | 21 | 32 | 41 | 48 | 56 | 68 | 81 | 98 | 107 | 117 |
| 0,25 | 10 | 24 | 33 | 42 | 50 | 57 | 69 | 78 | 85 | 98 | 108 |
| 0,125 | 8 | 14 | 22 | 28 | 33 | 38 | 48 | 54 | 64 | 75 | 83 |

Die beiden Beispiele zeigen, daß der Einfluß der Feuchtigkeit auf den starken Katalysator nicht besonders ist, während er auf den schwachen stark störend wirkt.

Zusammenfassung.

1. Die Einwirkung der Reizsubstanz auf den Nickelkatalysator hängt von der Art des Zusammenmischens ab.

2. Es gibt ein bestimmtes Mengenverhältnis, das am stärksten wirkt. Natürlich hängt diese optimale Menge von der Stärke der Katalysatoren u. a. ab.

3. Die Feuchtigkeitsmenge, die auf einen schwachen Katalysator stark störend wirkt, wirkt auf den stärkeren nicht besonders.

Die beiden letzteren Erscheinungen stimmen mit denen bei der Einwirkung der Enzyme ganz überein. [A. 52.]

Die Mikro-Kjeldahl-Methode bei gerbereitechnischen und ähnlichen Untersuchungen eiweißverarbeitender Industrien.

Von O. GERNBROSS und W. E. SCHAEFER.

Aus dem Technisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Berlin. Nach einem Vortrag, gehalten von Prof. Dr. O. Gerngross, in der Hauptversammlung des Internationalen Vereins der Lederindustrie-Chemiker am 6. Oktober 1922 in Frankfurt a. Main.

(Eingeg. 1./5. 1923.)

Was Schiller in seinem bekannten Distichon vom besten Staat und der besten Frau sagt, daß es diejenigen sind, von denen am wenigsten gesprochen wird, läßt sich mit einer kleinen Abänderung von analytischen Methoden behaupten, daß es nämlich die zu sein pflegen, über die nicht viel publiziert wird. Betrachten wir von diesem Gesichtspunkte aus das Verfahren zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl, so muß man zu dem Schluß kommen, daß diese bekannte, viel benutzte Methode nicht voll zu befriedigen scheint. Es ist interessant, daß in den nächsten 10 Jahren nach der Kjeldahl-Veröffentlichung¹⁾ rund 60 Publikationen in der chemischen Literatur erschienen sind, die sich mit Verbesserungen und Modifikationen der Methode beschäftigten²⁾, und bis in die allerneueste Zeit hinein finden wir immer wieder Abänderungs- und Verbesserungs-

¹⁾ J. Kjeldahl, Ztschr. f. anal. Chem. 22, 366 - 382 [1883].

²⁾ J. Ephraim, Originalarbeiten über Analyse der Nahrungsmittel, Bibliothek für Nahrungsmittelchemiker 4, 21, Leipzig [1895].

vorschläge³). Auch die Ansicht Kjeldahls¹), daß seine Methode nur geringe Anforderungen an die Geschicklichkeit des Analytikers stelle, ist nicht unwidersprochen geblieben⁴.

Ein von Betriebslaboratorien, in denen in großen Serien kjeldahliert wird, peinlich empfundener Mangel haftet der Methode jedoch bestimmt an, nämlich: die verhältnismäßig lange Dauer, welche sie für die Durchführung beansprucht, und ihre durch großen Verbrauch an Chemikalien bewirkte Kostspieligkeit. Aus diesem Grunde haben wir in unserem Laboratorium seit zwei Jahren die ursprünglich für Blutuntersuchungen gedachte Mikro-Kjeldahl-Methode von J. Bang⁵) für gerbereitechnische und Gelatine-Untersuchungen⁶) herangezogen, und zwar mit solchem entschiedenen Erfolge, daß wir hier im Zusammenhang die Vorteile der Mikro- vor der Makromethode und einige Beispiele für ihre Anwendung bei technischen Untersuchungen geben wollen, um so mehr als das Verfahren in technologischen Kreisen, in denen es am willkommensten sein wird, in den leder- und leimherstellenden Industrien, so gut wie unbekannt ist. Von den Physiologen wird es ja in ausgedehntestem Maße angewendet, und H. Lührig⁷) hat es für pharmazeutische Untersuchungen erprobt und mit Nachdruck empfohlen.

Ursprünglich wandten wir die in Fig. 1 dargestellte Originalapparatur nach J. Bang an, die wir seit etwa einem Jahre durch die in Abb. 2 wiedergegebene, bisher noch nicht veröffentlichte, nach Angabe von L. Michaelis durch die Vereinigten Fabriken für

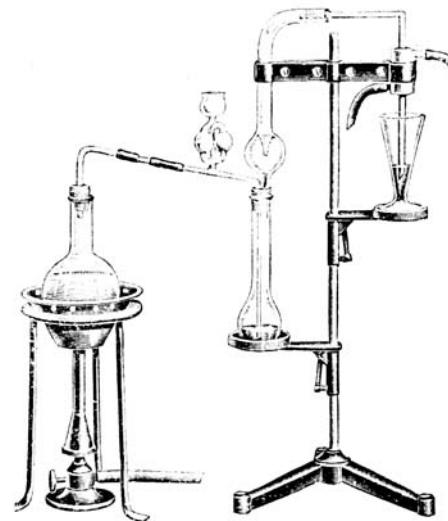


Fig. 1.

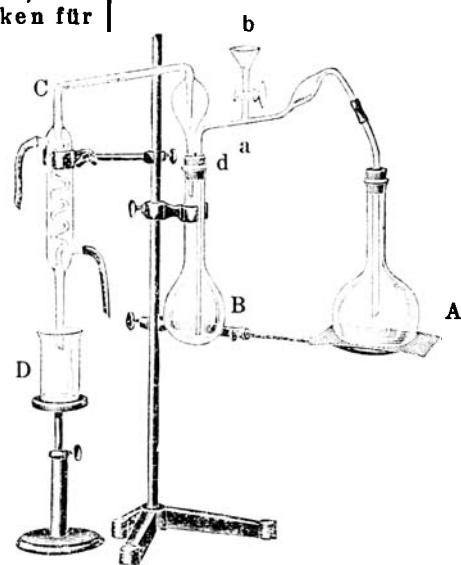


Fig. 2.

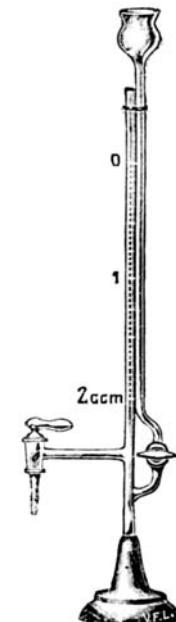


Fig. 3.

Laboratoriumsbedarf Berlin N 39, Scharnhorststr. 22, hergestellt⁸) ersetzen. Diese zeichnet sich durch ihre, aus den Abbildungen ersichtliche intensivere Wasserkühlung, ferner dadurch, daß sie ohne jede Gummiverbindung vom Kjeldahlkolben bis zum Ende des Destillierrohrs ganz aus einem Stück geblasen ist, und durch einige kleinere konstruktive Vorteile vor dem älteren Modell aus. Wir begnügen uns daher mit der Beschreibung der neuen Anordnung (Fig. 2).

Sie besteht aus dem etwa 250 ccm fassenden Dampfentwicklungs- kolben A, einem einfachen Stehkolben, der mit dem 100 ccm Mikro- Kjeldahlkolben B durch das Dampfzuleitungsrohr a, das durch den

³) z. B.: J. Kahn, „Fehlerquellen bei der Kjeldahlschen Stickstoffbestimmungsmethode und ein abgeändertes Verfahren zum Austreiben des Ammoniaks“. Collegium 1920, 367. A. Grigaut, J. Tierry, „Über die Verwendung von Trichloressigsäure und von Kupfersulfat als Helfer bei der Kjeldahlmethode“. Berichte über die ges. Physiologie 8, 210 [1921]; R. Wodon, „Vergleichende Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl und Folin“, daselbst 8, 211 [1921]; Kleemann, „Die Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds bei der Aufschließung pflanzlicher und tierischer Stoffe nach Kjeldahl“. Ztschr. f. angew. Chem. 1921, 67; F. M. Scales, A. P. Harrison, „Vereinfachung der Titration bei dem Kjeldahl-Verfahren“. Chem. Ztg. 1921, Ch. techn. Übers. S. 5; Utz, „Über die Bestimmung des Stickstoffs im Leder“, Ledertechn. Rundschau 1922, 177; E. Justin-Mueller, „Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd bei der Kjeldahlschen Stickstoffbestimmung“. Chem. Ztg. 1922, 8; usw.

⁴) E. Pflüger, K. Bohlend, Archiv f. d. ges. Physiologie 36, 102 [1885]; O. Förster, Landw. Vers.-Anst. 38, 165 [1891].

⁵) J. Bang, „Mikromethoden zur Blutuntersuchung“, München 1920.

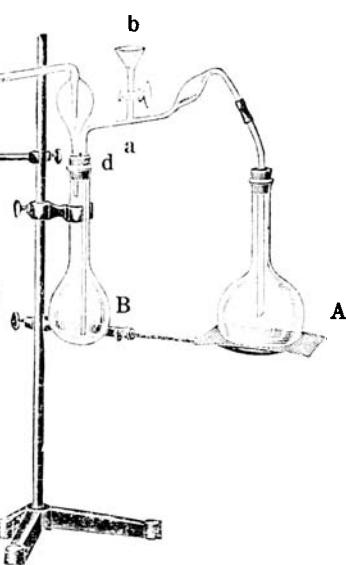
⁶) Unter andrem: O. Gerngross, H. A. Brecht, Colleg. 1922, 262; die- selben, Mitteilungen aus dem Staatl. Materialprüfungsamt 1922, Heft 6, S. 253; O. Gerngross, St. Bach, Colleg. 1922, 350.

⁷) H. Lührig, Pharmaz. Zentralhalle 62, 437 [1921].

⁸) Die Fabrik liefert komplett Mikro-Kjeldahl-Einrichtungen samt Mikrobürette, Spitzglas usw.

doppelt durchbohrten Stopfen d bis auf den Boden des Kjeldahl- kolbens B reicht, verbunden ist. Dieses Dampfzuleitungsrohr trägt in fester Verbindung einen Hahntrichter b, der etwa 3 ccm fassend, für die Aufnahme der Natronlauge dient. Aus der zweiten Bohrung des den Kjeldahlkolben schließenden Stopfens d ragt der aus einem Stück Jenaerglas geblasene Destillationsaufsatz C, der in die Vorlage D taucht.

Der Aufschluß gestaltet sich je nach der zu untersuchenden Substanz verschieden. Hat man es z. B. mit einer Leder- oder Knochenmechanalyse zu tun, so muß man im Interesse einer zuverlässigen Probeentnahme wie bei der Makrobestimmung 0.5 bis 1 g verkochen. Der Aufschluß wird als dann mit destilliertem Wasser auf 250 ccm in einen Meßkolben aufgefüllt, und 1 ccm dieser 2—4 mg Substanz enthaltenden Lösung für die später zu beschreibende Ammoniakdestillation mit einer Vollpipette in den Kjeldahl- kolben B pipettiert. Günstiger liegt der Fall, wenn man es nicht mit inhomogenen, festen Stoffen, sondern mit stark verdünnten Eiweißlösungen zu tun hat, wie sie in den Äscherbrühen der Leder- und Gelatine-Industrie oder bei der Diffusion aus Gelatinegallerien⁹) vorliegen, oder aus irgendwelchen technischen, Eiweiß- und Eiweißabbauprodukte enthaltenden Lösungen jederzeit durch Verdünnen hergestellt werden können. So pipettiert man z. B. 1 ccm einer filtrierten und alsdann sorgfältig umgeschütteten Haut-Äscher- brühe¹⁰) direkt in einen der 100 ccm-Mikro-Kjeldahl-Kolben und schließt



mit 2 ccm reiner (salpetersäurefreier) konzentrierter Schwefelsäure und 3 Tropfen einer 10%igen Kupfersulfatlösung als Katalysator, die man bei häufigem Gebrauch einer Tropfenzählflasche entnimmt, über freier Flamme auf. Bei unseren Versuchen, von denen einige in der Tabelle wiedergegeben sind, war der Aufschluß stets nach längstens 30—40 Minuten beendet, und eine klare, durch Kupfersulfat schwach grünlich gefärbte Lösung, die keinen gelben Stich mehr zeigen darf, entstanden.

Die Ammoniakdestillation. Während des Aufschließens hat man den Kochkolben A mit etwa 100 ccm ganz schwach mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser gefüllt und mit einigen Siedesteinchen aus porösem Ton beschickt. Diese sind zur Vermeidung des Stoßens nach jeder Bestimmung unbedingt zu trocknen oder durch neue zu ersetzen. Nun erhitzt man das Wasser zum starken Sieden und leitet den Dampf einige Minuten zwecks Spülung durch die zusammengestellte Apparatur. Diese Spülung ist unmittelbar vor jeder Analyse zu wiederholen. Jetzt öffnet man die Gummischlauchverbindung zwischen Dampfentwicklungs-kolben A und Zuleitungsrohr a, beschickt die Vorlage D mit einer bestimmten Menge titrierter Säure und sorgt dafür, daß das Ende des Destillationsrohrs C in die Flüssigkeit eintaucht. Zweckmäßig ist dabei die Verwendung des in Fig. 1 dargestellten Spitzglases, da hierbei das Eintauchen selbst bei Anwendung sehr kleiner Volumina gewährleistet ist. Nun wechselt man den leeren Kjeldahlkolben gegen den den Aufschluß enthaltenden Kolben aus, der vorher mit destilliertem Wasser auf etwa 10 ccm aufgefüllt ist, so daß das Dampfzuleitungsrohr eintaucht, füllt den Hahntrichter b mit 50%iger Natronlauge, läßt die Lauge durch Öffnen des Hahnes in den Kolben fließen und verbindet sogleich mit der in Betrieb gebliebenen Dampfentwicklung, um mittels eines kräftigen Dampfstromes das Ammoniak in die Vorlage zu treiben. Selbstverständlich ist die ganze Zeit für tägliche Wasserkühlung zu sorgen. Von besonderem Vorteil ist die Anordnung, daß das Rohr, durch welches der Wasserdampf in den Kjeldahlkolben geleitet wird und durch

⁹) O. Gerngross, H. A. Brecht, Colleg. 1922, 262.

¹⁰) Unter Äscher versteht man die alkalisch reagierenden, meist Calciumhydroxyd und Schwefelnatrium enthaltenden Brühen, welche in der Gerberei zum Enthaaren der Häute verwendet werden. Der nach Möglichkeit zu kontrollierende Stickstoffgehalt dieser technischen Lösungen zeigt unter Umständen drohenden Hautsubstanzverlust an. Vgl. Tabelle S. 393.

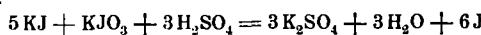
welches auch die Lauge zufließt, bis auf den Boden reicht; denn das Rohr ist somit durch die Flüssigkeit im Kolben verschlossen, und es wird bewirkt, daß beim Zugeben der Lauge ein Entweichen des Ammoniaks nur nach der Richtung der vorgelegten Säure möglich, und damit ein wesentliches Gefahrenmoment bei der Makrobestimmung, das beim Zugeben des Alkalins besteht, vermieden ist. So kann man denn auch den Alkalitrichter, wenn es nötig ist, rasch mehrmals hintereinander füllen. Je nach dem Ammoniakgehalt der Lösung im Kjeldahlkolben schwankt die nötige Destillationsdauer; sie beträgt selbst bei Anwendung mehrerer mg Stickstoff nie mehr als 10 Minuten und ist nicht erheblich über das ausreichende Maß auszudehnen. Glaubt man erfahrungsgemäß, daß die Destillation beendet ist, so kann man sich davon überzeugen, indem man die Vorlage tief stellt, so daß das Kondenswasser vom Rohr abtropft. Man spült es sorgfältig ab und prüft nun mit der Ecke eines Streifens roten Lackmuspapiers die Reaktion der übergehenen Flüssigkeit. Blauung zeigt die Notwendigkeit weiterer Destillation an. Man muß bei Anwendung kleinerer Substanzmengen in diesem Falle das Lackmuspapier sorgfältig in die Vorlage abspritzen, um noch einigermaßen brauchbare Resultate zu erzielen.

Die Titration. Wir verwendeten stets die von Bang angegebene Mikrobürette, eine 2 ccm fassende, in $\frac{1}{100}$ ccm eingeteilte Kapillare, die von unten durch ein mit ihr kommunizierend verbundenes Trichterrohr mit Hahn gefüllt wird (Fig. 3).

Die Wahl der Konzentration der Titerflüssigkeit hängt von dem Stickstoffgehalt des zur Destillation gelangten Aufschlusses ab. Maßgebend ist dabei, daß man, um genaue Resultate zu erhalten, tunlichst mit einer Füllung der Mikrobürette auskommen trachte, denn ein Nachfüllen würde den Ablesungsfehler beträchtlich vermehren. Wir legen deshalb stets die gleiche Anzahl Kubikzentimeter Säure, das ist 2 ccm¹¹⁾, und zwar in der gleichen Konzentration wie sie in der Titerflüssigkeit der Bürette herrscht, vor. Hat man es mit ganz verdünnten Stickstofflösungen zu tun, wie z. B. bei der Bestimmung der Stickstoffzahlen bei der Diffusion aus Gelatinegallerten, so wählt man $\frac{1}{50}$ -n-Lösungen, von denen 2 ccm in die Bürette und 2 ccm in die Vorlage kommen. Diese 2 ccm $\frac{1}{50}$ -n-Lösung entsprechen $50 \cdot 1000 = 0,5604$ mg Stickstoff.

Wird also 1 ccm beim Zurücktitrieren verbraucht, so entspricht dies einem Werte von 0,2802 mg Stickstoff, das ist bei einem Stickstoffgehalt von 18,1% in der Gelatine¹²⁾ 1,54 mg Gelatinetrockensubstanz. Um bei diesen kleinen Mengen größte Genauigkeit zu erreichen, ist es notwendig, die Titer-

flüssigkeiten der Mikrobürette und der Vorlage jeden Morgen gegeneinander mit dem zur Verwendung gelangenden Indicator einzustellen und womöglich die Dosierung der Vorlage aus einer Mikrobürette vorzunehmen. Hier seien auch gleich noch einige Vorsichtsmaßregeln angegeben. Man überzeuge sich des öfteren von der Stickstofffreiheit oder von dem nur in geringem Maße zulässigen Stickstoffgehalt der verwandten Reagenzien besonders der Schwefelsäure in Blindversuchen. Derartige Versuche bedeuten bei der ungemein raschen Durchführung der Destillation keinen besonderen Aufenthalt. Der Hahn der Mikrobürette, von dessen genauer und glatter Bewegung man sich bei der Abnahme der Apparatur vergewissern muß, darf nicht gefettet werden, da das Hineingelangen von Fett in die Kapillare ein verderbliches Hängenbleiben der Tropfen verursachen kann. Peinlichste Sorgfalt ist auf die Reinigung der Vollpipette zur Entnahme der stickstoffhaltigen Lösung zu legen, und ein Umstand ist zu beachten, der leider die Methode für manche Betriebe unbrauchbar machen dürfte, Reinheit der Luft von Ammoniak, Pyridin und derartigen stickstoffhaltigen Dämpfen, besonders während des Aufschließens der Mikromengen. Glücklicherweise kann man aber bei normalen technischen Untersuchungen mit einer Halbmikro-Methode auskommen, bei der man mit 2 ccm $\frac{1}{10}$ - oder $\frac{1}{50}$ -n-Lösungen in der Mikrobürette und entsprechend größeren Mengen Analysensubstanz arbeitet, ohne daß die peinlichste Vorsicht nötig ist. Zur Titration verwendeten wir anfänglich, wie J. Bang, die jodometrische Methode, die, was übrigens wenig bekannt sein dürfte, ursprünglich auch von Kjeldahl¹³⁾ selber gebraucht wurde. In die im Spitzglas (Fig. 1) vorgelegte 2 ccm $\frac{1}{50}$ -n-Schwefelsäure lassen wir bei der Destillation bis zu einer bestimmten Marke das Ammoniakwasser destillieren oder füllen entsprechend auf, um einigermaßen gleichmäßige Konzentrationen bei der Titration zu haben, setzen dann 2 ccm einer 5%igen Jodkaliolösung und aus einer Tropfflasche 3 Tropfen einer 4%igen Kaliumiodatlösung zu, bedecken sofort mit einem Uhrglas und lassen genau 5 Minuten zur Vollendung der Reaktion stehen, bei welcher der nach der Destillation verbleibende Überschuß der Säure eine äquivalente Menge Jod freimacht:



Das abgeschiedene Jod wird dann sofort mit $\frac{1}{50}$ -n-Thiosulfat wie üblich gegen Stärkelösung unter gutem Rühren mit einem kleinen Glasstab zurücktitriert. Bei einiger Übung kann man mit dem Glasstab Bruchteile von Tropfen der Mikrobürette entnehmen und eine ganz erstaunliche Feinheit in der Übereinstimmung der Analysenresultate erzielen.

Bei der weitere Ausdehnung der Versuche haben wir die jodometrische Titration verlassen, da der wenn auch geringe Jodverbrauch einige Kosten

¹¹⁾ Neuerdings werden auch Mikrobüretten mit 3 ccm Inhalt geliefert.

¹²⁾ v. Schroeder, J. Paessler, Dingl. Polytechn. Journ. 287, 258, 283, 300 [1893].

¹³⁾ J. Kjeldahl, Ztschr. f. analyt. Chem. 23, 366 [1883].

| Bezeichnung der Substanz | Art der Kjeldahl- bestimmung | Aufge- schlossene Substan- zmengen | Verbrauch an | | Von Ammoniak gebundene ccm Säure | Mittelwerte gefunder Hautsubstanz | Anmerkung |
|----------------------------------|------------------------------------|---|---|----------------------|--|---|---|
| | | | Chemikalien | Zeit | | | |
| Kalkäscher | Makro | 25 ccm | 15 ccm H_2SO_4 5 g K_2SO_4 80 ccm NaOH | 6 Std. | 11,81 11,25 | 7,14 g/Liter | Der gesamte Aufschluß wurde zur Ammoniakdestillation verwendet; bei den Makrobestimmungen wurde mit $n/5$, bei den Mikrobestimmungen mit $n/10$ NaOH titriert. Vorlage bei Makro: 20 ccm $n/10$ H_2SO_4 " " Mikro: 2 ccm $n/5$ H_2SO_4 |
| | Mikro | 1 ccm | 2 ccm H_2SO_4 6 ccm NaOH | 1 Std. | 0,915 0,917 0,914 | 7,17 g/Liter | |
| Sulfidässcher | Makro | 25 ccm | 15 ccm H_2SO_4 5 g K_2SO_4 80 ccm NaOH | 6 Std. | 17,25 17,15 | 10,88 g/Liter | Makrobestimmungen wie oben. Bei den Mikrobestimmungen wurde der Makroaufschluß auf 250 ccm aufgefüllt. Bei a: 1 ccm zur Ammoniakdestillation verwendet, mit $n/50$ Thiosulfat titriert; bei b: 10 ccm zur Destillation verwendet, mit $n/10$ NaOH titriert. Vorlage bei a: 2 ccm $n/50$ H_2SO_4 " " b: 2 " $n/10$ H_2SO_4 |
| | Mikro | 1 ccm | 2 ccm H_2SO_4 6 ccm NaOH | 1 Std. | 1,376 1,375 1,377 | 10,88 g/Liter | |
| Leder I (unaus- gewaschen) | Makro | 0,5 g | 20 ccm H_2SO_4 10 g K_2SO_4 80 ccm NaOH | 7 Std. | 18,97 18,69 | 48,54% | Makrobestimmungen wie oben. Bei den Mikrobestimmungen wurde der Makroaufschluß auf 250 ccm aufgefüllt. Bei a: 1 ccm zur Ammoniakdestillation verwendet, mit $n/50$ Thiosulfat titriert; bei b: 10 ccm zur Destillation verwendet, mit $n/10$ NaOH titriert. Vorlage bei a: 2 ccm $n/50$ H_2SO_4 " " b: 2 " $n/10$ H_2SO_4 |
| | Mikro | | 20 ccm H_2SO_4 10 g K_2SO_4 8 ccm NaOH | 5 $\frac{1}{2}$ Std. | a 0,550 0,551 0,548 b 1,103 1,106 1,108 | 48,82% 48,51% | |
| Leder II (aus- gewaschen) | Makro | 0,5 g | 20 ccm H_2SO_4 10 g K_2SO_4 80 ccm NaOH | 7 Std. | 14,14 14,34 | 44,88 % | Makrobestimmungen wie oben. Bei den Mikrobestimmungen wurde der Makroaufschluß auf 250 ccm aufgefüllt. Bei a: 1 ccm zur Ammoniakdestillation verwendet, mit $n/50$ Thiosulfat titriert; bei b: 10 ccm zur Destillation verwendet, mit $n/10$ NaOH titriert. Vorlage bei a: 2 ccm $n/50$ H_2SO_4 " " b: 2 " $n/10$ H_2SO_4 |
| | Mikro | | 20 ccm H_2SO_4 10 g K_2SO_4 8 ccm NaOH | 5 $\frac{1}{2}$ Std. | a 0,572 0,570 0,568 b 1,142 1,142 1,139 | 45,15 % 44,89 % | |
| Haut- pulver IV | Makro | 0,5 g | 20 ccm H_2SO_4 10 g K_2SO_4 80 ccm NaOH 20 ccm H_2SO_4 10 g K_2SO_4 3 ccm NaOH | 6 Std. | 27,45 27,85 | 86,26 % | Makrobestimmung wie oben. Bei Mikro wurde Aufschluß auf 250 ccm aufgefüllt, 1 ccm zur Destillation verwendet, mit $n/50$ Thiosulfat titriert. Vorlage bei Makro: 35 ccm $n/5$ H_2SO_4 " " Mikro: 2 " $n/50$ H_2SO_4 |
| | Mikro | | 1,097 1,095 | 86,87 % | | | |
| Haut- pulver II | Makro | 0,5 g | 20 ccm H_2SO_4 10 g K_2SO_4 80 ccm NaOH 20 ccm H_2SO_4 10 g K_2SO_4 3 ccm NaOH | 6 Std. | 28,07 28,02 | 88,30 % | Makrobestimmung wie oben. Bei Mikro wurde Aufschluß auf 250 ccm aufgefüllt, 1 ccm zur Destillation verwendet, mit $n/50$ Thiosulfat titriert. Vorlage bei Makro: 35 ccm $n/5$ H_2SO_4 " " Mikro: 2 " $n/50$ H_2SO_4 |
| | Mikro | | 1,123 1,119 | 88,22 % | | | |

verursacht, und bei großen Serienversuchen die Notwendigkeit der genauen Beachtung der Oxydationsdauer und das Bedeckthalten des Vorlagegläschens unabquem ist. Es zeigte sich, daß man bei Verwendung von p-Nitrophenol¹⁴⁾, von dem man 3 Tropfen einer 1%igen alkoholischen Lösung zur vorgelegten Säure gebe, mit außerordentlicher Schärfe alkalimetrisch titrieren kann. Auch hier ist es zweckmäßig, die Titrierlösung mit diesem Indicator gegeneinander öfters genau einzustellen. Bei Anwendung sehr verdünnter Natronlauge titriert man bis zum Auftreten des ersten gelben Schimmers. Wir haben uns überzeugt, daß der Umschlag selbst noch bei Zugabe von $\frac{1}{100}$ ccm $\frac{1}{50}$ -n-Natronlauge scharf wahrnehmbar ist. Leider versagt der Indicator bei künstlicher Beleuchtung; doch sei darauf hingewiesen, daß H. Lührig bei seinen Halb-Mikro-Kjeldahl-Bestimmungen gegen Kongorot titriert.

In den vorstehenden Tabellen sind einige Beispiele angeführt, in denen Mikro- und Makrobestimmungen in verschiedenen Ausführungsformen bei gleicher Art der Analysensubstanzen zum Vergleich ange-setzt sind. Die Tabellen enthalten alles Wissenswerte über die bei den verschiedenen Materialien zur Anwendung gelangten Substanzmengen und Titerkonzentrationen. Bei den Makrobestimmungen wurden beim Aufschluß Quecksilberoxydul als Katalysator und Zinkspäne zum Vermeiden zu starken Stoßens bei der Destillation verwendet.

Die unwahrscheinlich gute Übereinstimmung der Mittelwerte verschiedener Aufschlüsse, wie sie in der vorletzten Kolumne der Tabelle auftritt, ist bei der Routine, die man bei längerer Beschäftigung mit der Methode erlangt, unschwer zu erreichen.

Wie eingangs erwähnt, besteht der Hauptvorteil der Mikro- vor der Makromethode in der Zeitersparnis und in der Ersparnis an Heizung, da bei der Ammoniakdestillation nur kleine Volumina übergetrieben werden, vor allem aber in der Ersparnis an Ätzalkali. Dieses macht rund $\frac{2}{3}$ der Gesamtkosten einer Makrountersuchung aus, so daß selbst bei Anwendung eines Makroaufschlusses, wie er bei Ledern unerlässlich ist, die bei der Mikromethode auf jeden Fall sehr verkleinerte Alkalimenge, die zum Übertreiben des Ammoniaks nötig ist, als Ersparnis stark ins Gewicht fällt.

So stellen sich die Materialkosten¹⁵⁾ für eine Makrobestimmung bei Ledern auf rund 725 M., für eine Mikrobestimmung auf 258 M. bei iodometrischer, auf 215 M. bei alkalimetrischer Titration. Bei Äscheranalysen und Analysen eiweißhaltiger Flüssigkeiten muß man 690 M. bei der Makrobestimmung als Unkosten an Chemikalien rechnen, bei der gleichen Bestimmung nach der Mikromethode rund 90 M., das ist eine Ersparnis bis zu 87 %. Als Vorteile empfinden wir endlich noch den geringen Platzverbrauch und die Handlichkeit des ganz in sich geschlossenen Mikrogerätes, das dem Analytiker einen hohen Grad von Sicherheit verleiht. Bei Anwendung von $\frac{1}{10}$ -n-Lösungen und p-Nitrophenol als Indicator ist zu bemerken, daß auch ungeübte Arbeitskräfte die Mikromethode viel rascher und besser meistern lernen als das Makroverfahren. Daß man ohne Gebrauch einer Mikrowage, auch bei Anwendung außerordentlich kleiner Substanzmengen, wirklich überraschend genaue Ergebnisse erzielen kann, gründet sich wohl auf folgende Tatsachen:

1. Die Vervollkommenung der Mikroapparatur.
2. Die Mikrotitration mit Hilfe der Mikrotürette, die eine genaue Ablesung der $\frac{1}{100}$ ccm und Abschätzung der $\frac{1}{1000}$ ccm gestattet.
3. Die geringe Konzentration der Titrationslösungen.
4. Die Schärfe des Titrationsumschlages durch die Wahl eines geeigneten Indicators.
5. Die große Verdünnung der zu untersuchenden Lösungen, auf die, wenn nötig, aufgefüllt wird und durch welche ein etwaiger Fehler beim Herauspipettieren verringert ist.

[A. 97.]

Justus Liebig und die chemische Industrie.

Von Dr. KURT BRAUER, Kassel.

(Eingeg. am 22.4. 1923.)

Im Anschluß an die wertvollen Ausführungen von Rassow in dieser Zeitschrift¹⁴⁾ dürfte es interessieren, daß gerade in den letzten Jahren das Liebig-Horsfordsche Backpulver sich am meisten eingeführt hat. Bekanntlich hat man sich während der Kriegszeit, als ein Verbot mit Hefe zu backen ergangen war, — indem man die auch von Liebig bereits erkannten Mehlerluste bei der Gärung durch Hefe vermeiden wollte, — mehr mit der Backpulverfrage beschäftigt. Während man vor dem Kriege meist Weinstein oder Weinsäure mit Natriumbicarbonat verwandte, hat man zunächst infolge der Knappheit und Teuerung dieser Materialien nach einem Ersatz

¹⁴⁾ Den Rat, p-Nitrophenol zu verwenden, verdanken wir Herrn Prof. L. Michaelis.

¹⁵⁾ Nach Preisen vom März 1923.

¹⁶⁾ Ztschr. f. angew. Chemie, 36, 213 [1923].

gesucht, und diesen in den sauren Calciumphosphaten, wie sie bereits Liebig vorschlug, gefunden. Die weitere Beschäftigung mit der Backpulverfrage zeigte nun, worauf ich bereits in früheren Arbeiten über dieses Gebiet hinwies, daß die „Friedensbackpulver“ mit Weinstein oder Weinsäure und Natriumbicarbonat gar nicht so gut waren; denn sie wiesen nicht nur einen zu hohen Vortrieb auf, indem also schon ein großer Teil der Kohlensäure beim bloßen Anröhren des Teiges mit dem Backpulver verloren ging, sondern sie zersetzen sich auch sehr leicht bei der Lagerung. Die Backpulver aber aus sauren Calciumphosphaten und Natriumbicarbonat hatten in der Regel keinen so hohen Vortrieb und hielten sich entsprechend länger. Aus diesem Grunde hauptsächlich hat man, ganz abgesehen von der Preisfrage, auch nach dem Kriege die Backpulver aus sauren Calciumphosphaten und Natriumbicarbonat beibehalten, und wenn man die Backpulver unserer bekanntesten Firmen untersucht, stellt man im wesentlichen diese Zusammensetzung fest. — Die große Mühe, die sich Liebig gegeben hat, ein Backpulver so herzustellen, daß es als fertiges Gemisch in den Handel kommen könnte, hat sich also doch gelohnt, indem man eben heute noch keine bessere Zusammensetzung, als die ursprünglich von Liebig angegebene, gefunden hat. Zwar wird jetzt wieder viel mit Hefe gebacken; jedoch hat daneben das Backpulver seine Existenzberechtigung bewiesen, so daß also auch im großen Umfange neben Hefe das Backpulver von Liebig-Horsford, besonders im Haushalt, verwandt wird.

[A. 88.]

Berichtigung

zu Artikel 95 in Heft 54, S. 368: Über colorimetrische Methoden mit Hilfe der Wilhelm Ostwaldschen Farbnormen von F. V. v. Hahn. Im Kopf der Tabelle 1 muß die erste Zeile lauten: 3. Ublau 58, in Tabelle 2: 3. Rot 33, in Tabelle 3: 1. Kreß 13.

Rundschau.

Deutsches Museum, München. Die zurzeit im Neubau befindlichen Ausstellungsräume des Deutschen Museums werden in jeder Weise dem Ansehen und den Wünschen der deutschen Technik gerecht. Für Mitglieder des Vereins deutscher Chemiker finden Besichtigungen statt. Eintrittskarten hierzu sind durch die Geschäftsstelle, Leipzig, Nürnberger Str. 48, zu erhalten.

Allgemeiner Fonds zur Förderung chemischer Forschung. (Leo-Gans-Stiftung.)

Der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften ist ein Fonds zur Verfügung gestellt, der zur Förderung chemischer Forschung in der Weise verwendet werden soll, daß einzelnen Forschern zeitlich beschränkte Subventionen zur Durchführung bestimmter Untersuchungen bewilligt werden. Infolge der Goldentwertung ist im vergangenen Jahre davon abgesehen worden, die Stiftung auszuschreiben. Herr Geheimrat Leo Gans hat sich jetzt in liebenswürdiger Weise bereit erklärt, einen Betrag von 200 000 M. für die Zwecke der Stiftung zur Verfügung zu stellen. Der wissenschaftliche Beirat des Kaiser-Wilhelm-Instituts ist bereit, Bewerbungen entgegenzunehmen. Diese sind in drei Exemplaren mittels eingeschriebenen Briefes bis 27. Juli 1923 an Herrn Geheimrat Prof. Dr. O. Wallach, Göttingen, Herzberger Landstraße 28, einzusenden. In den Bewerbungen ist anzugeben: 1. Zweck der zu unterstützenden Untersuchung; 2. die beanspruchte Summe.

Die Deutsche Gesellschaft für Kaufmanns-Erholungsheime e. V. (Ferienheime für Handel und Industrie) gibt in ihrem Bericht über das Geschäftsjahr 1922 einen Überblick über die ständig wachsende Anzahl der Heime und ihrer Besucher. Es wurden neu erworben: ein Erzgebirgsheim in Bärenburg-Kipsdorf; ein Heim in Georgenthal (Thüringen); Kurhaus Müritzhöhe am Müritzsee; Kuranstalt Bad Kleinen am Schweriner See. Während des letzten Winters wurden einige Gebirgsheime in Betrieb gehalten. — Der Name der Gesellschaft wurde geändert, und zwar so, daß der bisherige Untertitel „Ferienheime für Handel u. Industrie“ vorangestellt worden ist; darin fand die Tatsache ihre äußerliche Kennzeichnung, daß die Heime auch in großem Umfange von Chemikern, Ingenieuren und anderen technischen Beamten besucht werden.

Die Gesellschaft wendet sich an Handel u. Industrie mit der Bitte, sie in der wichtigen Arbeit für die Gesunderhaltung des Mittelstandes mit Stiftungen zu unterstützen.

Laut Bestimmung des Deutschen Reichsanzeigers und Preußischen Staatsanzeigers Nr. 121 vom 26. 5. 1922 und Nr. 126 vom 1. 7. 1922 werden die Bestimmungen der Kakao-Wirtschaftsstelle, betreffend Regelung der Herstellung von Erzeugnissen der Kakao- und Schokoladenindustrie, vom 1. 7. 1923 an aufgehoben.