

solange er in absoluter Zählung nicht mindestens halb so hoch ist als der Anfangsdruck  $p_1$ . Dies läßt sich an der Bendemannschen Anordnung der Fig. 5 zeigen. Es werde durch die Dampf unter dem abs. Drucke  $p_1$  hindurchgeschickt. Der Gegendruck  $p_2$  kann durch das Ventil II reichlich erhöht werden; er vermindert die Dampfmenge aber erst, wenn er den halben Betrag von  $p_1$  übersteigt. Ein solcher Zustand läßt sich durch die Wahl der Meßblenden oft vermeiden; ihr freier Querschnitt braucht nämlich im Verhältnis zum Querschnitt des Dampfrohres nur eng genug zu sein. Die gleiche Dampfmenge findet auch hinter der verengten Blende oder Mündung, wenn sich sonst nichts ändert, den gleichen Gegendruck, hat aber einen höheren Anfangsdruck nötig;  $p_2:p_1$  wird dadurch kleiner. In den Fällen jedoch, in denen eine solche Maßnahme nicht möglich ist und  $p_2:p_1$  sehr hoch bleibt, läßt sich der Einfluß dieser Beziehung auf die strömende Dampfmenge aus der Kurve b der Fig. 2 leicht berechnen. Der Ausflußfaktor  $z$ , den die Kurve wiedergibt, hat den genannten Wert 20,31, solange  $p_2:p_1$  nicht größer ist als 0,57. Andernfalls vermindert sich der Ausflußfaktor auf die aus der Kurve b ersichtlichen Beträge und im gleichen Verhältnis die die Blende durchströmende Dampfmenge.

## 1. Beispiel.

Druck vor der Blende . . . . .	5,00	at	abs.
Druck hinter der Blende bis $5 \times 0,57 =$ . . . . .	2,85	"	"
$p_2:p_1$ bis . . . . .	0,57		
Ausflußfaktor . . . . .	20,31		
Minutliche Dampfmenge auf jeden $\text{cm}^2$ freien Blenden-			
querschnitt, wie oben angegeben . . . . .	4,41	kg	

## 2. Beispiel.

Druck vor der Blende . . . . .	5,00	at	abs.
Druck hinter der Blende beispielsweise . . . . .	4,00	"	"
$p_2:p_1 = 4,0:5,0 =$ . . . . .	0,80		
Ausflußfaktor, aus der Kurve ersichtlich . . . . .	16,70		
Minutliche Dampfmenge auf jeden $\text{cm}^2$ freien Blenden-			
querschnitt $4,41 \cdot \frac{16,7}{20,31} =$ . . . . .	3,63	kg.	

Bendemann (l. c.) erwähnt, daß der Ausflußfaktor mit abnehmendem Anfangsdruck etwas ansteigt und beschränkt seine Werte auf das Gebiet zwischen 3 und 10 at abs. Anfangsdruck. Man begeht in vielen Fällen keinen wesentlichen Fehler, wenn man die Kurve des Ausflußfaktors auch noch für einen Anfangsdruck von 2 at abs. (= 1 at Überdruck) gelten läßt.

Nach den angestellten Beobachtungen darf die Dampfmenge durch enge Blenden offenbar als recht genau bezeichnet werden. Sie ist auch bequem und fast kostenlos anzustellen. Ihre Brauchbarkeit ist nur an Dampfmaschinen fraglich, weil hierbei mit Rücksicht auf den Wirkungsgrad der Maschine der Dampf einen hohen Druck haben und zur Messung möglichst wenig abgedrosselt werden sollte. [A. 104.]

## Über die Anwendung der Kleemannschen Aufschließungsmethode im Brauereilaboratorium.

Von F. Utz, München.

(Eingeg. 25./4. 1923.)

Unter der vorstehenden Überschrift veröffentlicht R. Heuss in dieser Zeitschrift 36, 218 [1923], eine Arbeit, in der er über die Bestimmung des Stickstoffgehaltes in Gerste berichtet. Er bedient sich dazu zum Aufschließen einer konzentrierten Schwefelsäure und starken Wasserstoffsperoxydes, über deren Anwendung für den gleichen Zweck Kleemann anläßlich der Hauptversammlung landwirtschaftlicher Versuchsstationen in Hamburg am 9. September 1921<sup>1)</sup> berichtet hatte. In der erwähnten Arbeit von Heuss wird das angegebene Verfahren als „Kleemannsche Aufschließungsmethode“ bezeichnet. Das ist unrichtig, da das gleiche Verfahren schon im Jahre 1910 von W. Migault<sup>2)</sup> veröffentlicht und beschrieben worden ist. Jedenfalls ist aber ihre Anwendung noch viel älter; denn auf Grund eines Referates über den Vortrag von Kleemann in Hamburg in der Chemiker-Zeitung erschien in letzterer Zeitschrift eine Nachricht von Ed. Justin-Müller<sup>3)</sup>, wonach er bereits im Frühjahr 1915<sup>4)</sup> bei der Bestimmung des Gesamtstickstoffes in diabetischem Harn Wasserstoffsperoxyd zum Verhindern des Schäumens angewendet

habe. Der schaumerzeugende Zucker würde durch diesen Zusatz vor dem eigentlichen Zersetzungsprozesse oxydiert. Allgemein hat jedoch Migault das Verfahren zum Aufschließen bei der Stickstoffbestimmung empfohlen und dessen Ausführung beschrieben. Man kann demnach nicht wohl von einem „Kleemannschen Aufschließungsverfahren“ sprechen; richtiger wäre es als „Migaultsches Verfahren der Stickstoffbestimmung“ zu bezeichnen.

Anfügen möchte ich noch, daß Kleemann am 15. September 1921 beim Reichspatentamt ein Patent nachgesucht hat für ein „Verfahren zur Verbrennung pflanzlicher sowie tierischer Stoffe unter Anwendung eines Gemisches von Schwefelsäure und Wasserstoffsperoxyd“. Die Erteilung des nachgesuchten Patenten ist aber auf meinen Einspruch hin vom Reichspatentamt versagt worden mit der Begründung, daß „das beanspruchte Verfahren gegenüber der im Utz'schen Einspruch angeführten Veröffentlichung in der Chemiker-Zeitung Bd. 34/1910 Seite 337 neue patentfähige Merkmale nicht aufweist.“

Herrn Dr. Heuss habe ich in einem persönlichen Schreiben auf die irrtümliche Bezeichnung aufmerksam gemacht und ihm anheimgegeben, die Bezeichnung entsprechend richtigzustellen; er hat dies aber abgelehnt mit der Begründung, daß er es für richtiger halte, wenn ich die Richtigstellung veranlassen würde, wie das wohl auch sonst üblich sei. Nach meinen nunmehr über 25 Jahre sich erstreckenden Erfahrungen ist allerdings eine etwa als notwendig erkannte Richtigstellung in den meisten Fällen durch den Verfasser der betreffenden Veröffentlichung erfolgt.

Endlich möchte ich noch bemerken, daß das Verfahren von Migault von mir in den letzten Jahren zur Bestimmung von Stickstoff in allen möglichen Substanzen, Blut, Harn, Leder, Leim, Gelatine, Wolle, Roßhaar, Mehl, Kasein, Bier usw., dann überhaupt zur Zerstörung der organischen Stoffe behufs Nachweises von Metallen, wie Arsen in Wein, Salvarsan und dessen Präparaten usw. praktisch verwendet wurde und noch verwendet wird. Hierüber habe ich in verschiedenen Artikeln in der Fachpresse berichtet; zum Teil steht die Veröffentlichung noch aus, ist aber in der nächsten Zeit zu erwarten. [A. 94.]

## Neue Apparate.

### Ein neuer Mikrobombenofen.

Von Dr. O. Wagner.

Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut, Hamburg.

In der heutigen Zeit schwerer wirtschaftlicher Krisis muß das Bestreben eines jeden Analytikers auf die größte Wirtschaftlichkeit seiner Methoden gerichtet sein. Die mikroanalytischen Arbeitsmethoden gestatten nun eine weitgehende Verminderung des Material- und Gasverbrauchs.

Eine Lücke bestand bis jetzt bei Mikrohalogen- und Mikroschwefelbestimmungen. Die elegante Methode von Pregl-Schwinger mit dem Perlenrohr ist leider nicht universell anwendbar, da eine Reihe von Substanzen, besonders bei hohem Halogengehalt, unzersetzt über die Platinsterne hinwegdestilliert. Der Gedanke einer Verkleinerung der Cariusmethode ist an sich nicht neu. Pregl verbrennt Substanzen in 20 cm langen Bomben, benutzt jedoch meines Wissens einen Makroofen. Die Benutzung von Bädern hochsiedender Flüssigkeiten schließt eine Gefahr in sich, die besser vermieden werden sollte.

Basierend auf dem Vorschlage von I. C. Donau<sup>1)</sup> gelang es mir, einen betriebstechnisch und wärmewirtschaftlich einwandfreien Ofen zu konstruieren, s. Fig. 1.

An Stelle des von Donau benutzten Kupferblocks trat ein solcher aus Messing, welches den Vorteil leichter Bearbeitung und daher niedrigerer Fabrikationskosten hat.

Vier zentrale Bohrungen von 18–20 mm Weite und 12–15 cm Tiefe sind für die Aufnahme der unten beschriebenen Mikrobomben bestimmt. Der Boden des Bohrloches wird zweckmäßig mit etwas Asbest bedeckt, um eine direkte Berührung von Glas und Metall zu vermeiden. Eine fünfte Bohrung nimmt das Thermometer auf. Ein durch 3 Messingbänder gehaltener Mantel aus 4 mm starker Asbestpappe setzt den Wärmeverlust durch Strahlung auf ein Minimum herab, so daß die 5 cm hohe Flamme eines gewöhnlichen Bunsenbrenners zur Erzielung der benötigten Temperatur von 300–360° genügt. Die drei an den Messingblock geschraubten Füße sorgen, an den Enden wieder miteinander verbunden, für einen stabilen Stand des Ofens, der auf jedem Arbeitstisch aufgestellt werden kann.

Als Bomben finden 10 cm lange und 10–12 mm weite Glasrohre aus Jenaer Glas, welche an einem Ende geschlossen sind, Verwendung.

<sup>1)</sup> Siehe auch diese Zeitschr. 34, 625 [1921].

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 34, 337 [1910].

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. 46, 8 [1922].

<sup>4)</sup> Journ. Pharm. Chim. 1915, 7. Reihe, Bd. 11 S. 171.

<sup>1)</sup> M. 33, 169 [1921.]

Feste Substanzen werden in kleinen U-Röhren mit ungleichen Schenkeln, die sich leicht aus Schmelzpunktskapillaren von 1 mm Lumen herstellen lassen, abgewogen.

Das Rohr wird mit 2–3 Tropfen rauchender Salpetersäure und 10–20 mg Silbernitrat oder Bariumchlorid je nach Art der Analyse beschickt. Man läßt das Substanzröhrchen eingeleiten und schließt in bekannter Weise vor dem Gebläse.

Für Flüssigkeiten sind die Mikrokugeln nach Pregl sehr gut geeignet; natürlich ist bei Halogenbestimmungen das eingeschmolzene Kaliumchlorat-kriställchen durch ein solches von Ammoniumnitrat zu ersetzen.

Die Erhitzung der Bomben ist analog wie in der Makroanalyse.

Für die Aufarbeitung des Bombeninhalts von Halogenbestimmungen verweise ich auf Pregl: „Die quantitative organische Mikroanalyse“. Hierbei wird natürlich der Halogen-niederschlag direkt aus der Bombe mit dem Heber in das Filtrerröhrchen überführt.

Bei der Schwefelbestimmung hat sich eine von den bisher gebräuchlichen abweichende Methode gut bewährt. Der sonst ausgezeichnete Mikro-Neubauertiegel zeigt im Betriebe verschiedene Mängel, die durch seine sehr geringe Größe bedingt sind.

Ich ließ mir deshalb Filtrerröhrchen aus durchsichtigem Quarz herstellen, s. Fig. 2.

Die Überführung des spezifisch schwereren Bariumsulfatniederschlags mittels Heber gelingt jedoch nur mit einem Kunstgriff. Wie die

schenkel bedingt wird. Der feinkörnige Bariumsulfatniederschlag erlaubt außerdem die Verwendung relativ enger Steigröhren (1–1,5 mm). Durch abwechselndes Nachwaschen mit Alkohol und Wasser unter Ausnutzung der Oberflächenspannung ist der Niederschlag leicht und sicher abzufiltrieren.

Das Filtrerröhrchen wird dann bis zur Gewichtskonstanz in dem abgebildeten Ofen erhitzt, s. Fig. 3. Der Ofen, in der Hauptsache ein horizontal durchbohrter Messingblock, gestattet die Erreichung einer Temperatur von 500–600°, welche vollkommen ausreichend ist.

Die bei beiden Methoden erzielten Resultate sind denen der Makroanalyse mindestens gleichwertig, durchweg genauer. Die Verbrennungsdauer ist bedeutend kürzer, da die Bomben in einer Stunde auf 320° gebracht werden können, ohne daß die Gefahr des Springens besteht.

Die oben abgebildeten Apparate werden von A. Dargatz, Hamburg, in den Handel gebracht.

## Neue Bücher.

**Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit.** Von E. Merck. Dritte Auflage. Darmstadt 1922.

Die dritte Auflage dieses nützlichen Buches folgt der zweiten nach einem Zeitraum von 10 Jahren, nachdem es bereits längere Zeit vergriffen war. Die von den Mitgliedern der früheren internationalen Analysen-Kommission gegebenen Anregungen, denen die Auflage von 1912 als Grundlage bei der Bearbeitung von Reagenzien-Prüfungs-vorschriften gedient hatte, sind hier berücksichtigt worden. Auch wurden mehrere Präparate neu aufgenommen. Leider herrscht, wie in anderen Büchern, auch hier bei den Temperaturangaben bezüglich der physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Stoffe noch die durch Gewohnheit überkommene Willkür. So beziehen sich die spezifischen Gewichte auf 15°, die Löslichkeitsangaben auf 18°. Es wird noch lange Zeit dauern, bis die von dem wissenschaftlichen Ausschuß für Einheiten und Formelgrößen (A. E. F.) am 26. November 1922 endgültig festgesetzte Normaltemperatur von 20° überall durchgedrungen ist. Außerlich zeigt sich als Neuerung, daß die Präparate nach ihren deutschen Namen alphabetisch geordnet sind. Außerdem ist man erfreulicherweise von der übertriebenen „vulgären“ Rechtschreibung, wie „Azeton“, „Kalzium“ usw., zu der wissenschaftlich richtigen (Aceton, Calcium usw.) zurückgekehrt. Lockemann. [BB. 231.]

**Die Essigsäure, ihre Gewinnung und wirtschaftliche Bedeutung.** Von Dr. Viktoria Keßler. Berlin 1922. Verlag von M. Krayn.

Es gab bisher, wie die Verfasserin im Vorwort des neu erschienenen Werkes mit Recht bemerkt, noch keine eigentliche wirtschaftliche Monographie der wichtigsten Vertreterin der organischen Säuren, der Essigsäure und ihrer Entwicklung in den letzten Jahrzehnten. Diesem in interessierten Kreisen besonders empfundenen Mangel hat Dr. Viktoria Keßler mit anerkanntem Geschick und Sammelfleiß Rechnung getragen, eine keineswegs leichte Aufgabe, die aber im großen und ganzen als gelungen bezeichnet werden darf, waren doch bei der Beschaffung der notwendigen Unterlagen gewisse Schwierigkeiten zu überwinden infolge der — übrigens einer gewissen Berechtigung nicht entbehrenden — Zurückhaltung der beteiligten Industrien. An Literatur standen der Verfasserin zur Verfügung für die Bearbeitung des Essigs die verschiedenen Schriften des Instituts für Gärungsgewerbe zu Berlin, vor allem die Jahrgänge der „Deutschen Essig-industrie“, für die chemisch gewonnene Essigsäure die verschiedenen chemischen Zeitschriften und Lehrbücher, außerdem ein vom „Verein zur Wahrung chemischer Interessen“ zusammengestelltes reichhaltiges Material über den Konkurrenzverlauf der Gärungs- und Holzessig-industrie. Ferner wurden benutzt unter anderem Wittes „Essig“ 1913, die „Entwürfe“, Knoevenagels Gutachten über die Festsetzungen des Kaiserlichen Gesundheitsamtes, die Reichstagsverhandlungen über das Branntweinmonopol bis 1918, die „Börsenzeitung“, das „Handbuch der deutschen Aktiengesellschaften“, die „Statistischen Jahrbücher des Deutschen Reichs“, ja selbst die deutsche Tagespresse von links bis rechts aus den Jahren 1912–1918.

Man gewinnt bei der Lektüre der 118 Seiten starken Schrift einen lehrreichen Einblick in die wirtschaftlichen Erfolge, aber auch in die Nöte und Sorgen der deutschen Essigsäureindustrien. Vor allem der für die Gärungessigindustrie sowie für die Holz- und neuerdings für die Karbidessigsäureindustrie ebenso bedeutungsvolle wie nachteilige Konkurrenzkampf erfährt eine, allerdings nur vom Standpunkt der chemischen Großindustrie gut und vollständig beleuchtete historische Darstellung. Leider ist das Werk bereits im Jahre 1919 abgeschlossen worden, aber erst im Jahre 1922 im Buchhandel erschienen und enthält somit nicht mehr die gerade für die künftige Entwicklung der Essigsäureindustrie so wichtigen Verhandlungen über das neue Monopolvertrag.

Die rein technische Seite der verschiedenen Fabrikationsprozesse wird nur ganz kurz, gewissermaßen einleitend erwähnt, und man wird schon zur bereits vorhandenen fachtechnischen Literatur greifen müssen, wenn man sich hierüber einigermaßen unterrichten will. Einen um so breiteren Raum nehmen dafür die übrigen Kapitel: Wissenschaftliche Institute, Die Verwendung der Essigsäure und ihre volkswirtschaftliche Bedeutung, Produktion, Gesteungskosten, Standortsfrage, Der deutsche Handels-

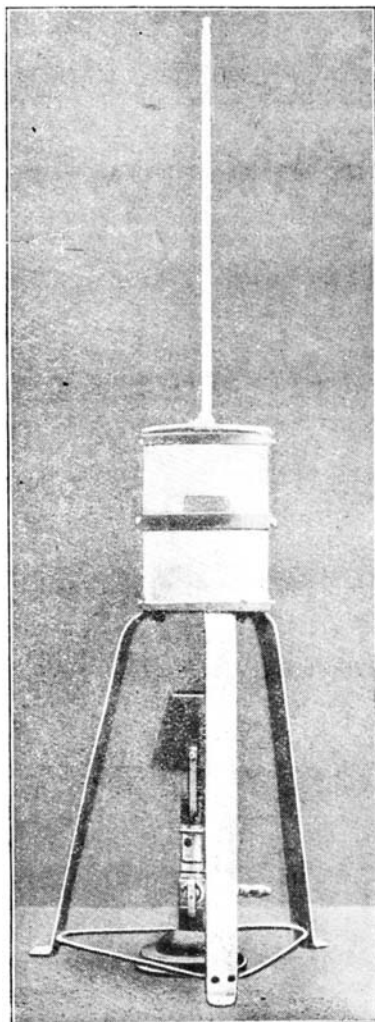


Fig. 1. Mikrobombenofen.

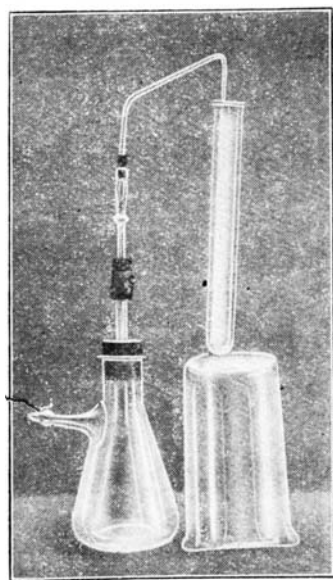


Fig. 2. Quarzfiltrerröhrchen (F) mit Heberrohr für Bariumsulfat.

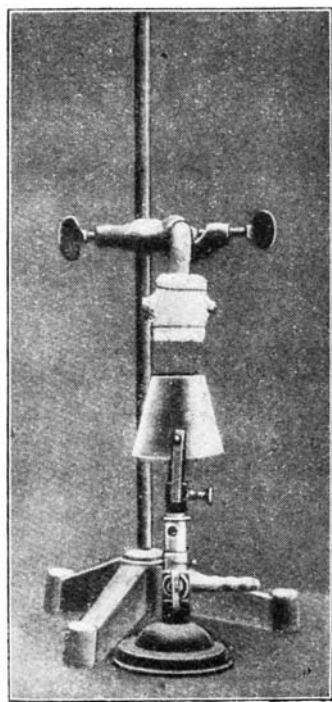


Fig. 3. Öfen für das Quarzfiltrerröhrchen.

Abbildung zeigt, besitzt der rechte Schenkel ein bedeutend geringeres Lumen als der linke (1:4), wodurch natürlich bei mäßiger Filtrationsgeschwindigkeit hohe Ansauggeschwindigkeit im Steig-