

oder weniger durch die Mischkristalle aus  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  verunreinigt sind (vgl. Abkühlungskurven b—d) oder aus diesen selbst bestehen (Abkühlungskurven e—m).

Durch isotherme Verdampfung der Lösungen der Kupfervitriolseite bei 50—56° kann rund die Hälfte des vorhandenen Kupfervitriols als feinkristallisiertes Salz erhalten werden; sobald aber die Zusammensetzung der verdampfenden Lösung das Gebiet der Mischkristalle erreicht hat, scheiden sich diese aus. Die Lösungen der Eisenvitriolseite ergeben bei isothermer Verdampfung stets Mischkristalle.

Das Gebiet der Lösungen, aus denen sich reines Kupfervitriol gewinnen läßt, ist also so eng begrenzt, daß es für alle derartigen Lösungen zweckmäßig erscheint, möglichst alles schwefelsaure Eisen vor der Kristallisation als basisches Ferrisulfat zu entfernen.

[A. 88.]

## Normen für den Bezug von Flaschenscheiben und Bierschlüächen.

Von G. BODE, Berlin.

(Eingeg. 10. Mai 1926.)

In Nr. 17 dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> beschäftigt sich R. Dittmar mit den von mir vorgeschlagenen Normen. Er will untersuchen: „inwieweit diese alten (um nicht zu sagen längst veralteten) Normen mit der modernen Gummifabrikation in Einklang zu bringen und inwieweit in denselben Härten für den Gummifabrikanten enthalten sind“.

Ich habe als Gärungstechnologe zuerst die Forderungen festgelegt, die der Brauer an die Beschaffenheit von Flaschenscheiben und Bierschlüächen stellen muß. Bier ist ein Genussmittel, an dessen Beschaffenheit Verbraucher und Brauer mit Recht höchste Anforderungen stellen. Der Brauer hat alle Einflüsse auszuschalten, die den Geschmack, die Schaumhaltung und die Haltbarkeit ungünstig beeinflussen. Als ich mich auf Anregung M. Delbrück vor mehr als 20 Jahren mit dem Einfluß von Gummi auf Bier befaßte, geschah es, weil damals sehr häufige Klagen über „Gummigeschmack“ im Flaschenbier laut wurden. Ich erkannte zuerst, daß dieser Gummigeschmack durch Faktis verursacht wurde. Faktis in Flaschenscheiben hat aber noch eine andere, den Wert eines Bieres schmälernde Eigenschaft, es wirkt schaumerstörend.

Somit werden Geschmack und Schaumhaltigkeit durch den Faktisgehalt einer Scheibe beeinflußt, ohne Einfluß bleibt er auf die Haltbarkeit. Diese leidet nur dann, wenn die Scheibe nach kurzem Gebrauch rissig wird. Feine Risse können trotz sorgfältiger Reinigung der Flasche praktisch nicht keimfrei gemacht werden. Durch den Druck des Bügelverschlusses gelangen die Keime aus den Rissen in das Bier und rufen sehr bald Trübungen hervor. Das Bier wird ungenießbar und wird der Brauerei zurückgesandt.

In gleichem Maße wie durch den Faktisgehalt der Scheibe kann auch ein Faktisgehalt in der Innenplatte eines Schlauches Geschmack und Schaumhaltigkeit eines Bieres ungünstig beeinflussen. Viel stärker aber kann die Haltbarkeit durch Rissigwerden eines Schlauches beeinträchtigt werden. Hier liegt ein starker Gefahrenpunkt für eine Brauerei, von hier aus kann sich eine Infektion des Bieres durch den ganzen Betrieb ausbreiten und der Brauerei eine Fülle von Ärger und erhebliche Verluste bringen.

Im Laufe der Jahre hatte ich Gelegenheit, eine sehr große Anzahl innen rissig gewordener Schläuche zu unter-

suchen. Bei allen lag der Reinkautschukgehalt unter 60 %, oder aber es war Kreide als Füllstoff verwandt worden. Es mag zugegeben sein, daß fehlerhafte Vulkanisation ebenfalls zum Rissigwerden führen kann. Mit Sicherheit habe ich festgestellt, daß sehr bald feine Risse im Schlauchinnern entstehen, wenn die Menge der mineralischen Füllstoffe zu groß war. Besonders gefährlich war ein Zusatz von Kreide als Füllstoff. Durch die im Bier enthaltenen organischen Säuren und Kohlensäure wird Kreide überraschend schnell gelöst. Die entstehenden Poren und Risse geben dann Anlaß zu gefährlichen Infektionsherden.

Diese Erfahrungen und Erwägungen führten mich zur Aufstellung von Normen, deren hier interessierender Teil lautet:

### Zusammensetzung der Kautschukmischung.

Die Gesamtmenge der durch Aceton löslichen und der durch  $\frac{n}{2}$  alkoholische Kalilauge aus dem feingeraspelten Material ausziehbaren Menge soll bei je achtständiger Behandlung nicht mehr als 15 % betragen.

Die Aschenmenge (direkt bestimmt) darf 30 % nicht übersteigen. Kreide soll als Füllmaterial nicht verwendet werden.

Der Reinkautschuk, also die aus der Differenz bestimmte Menge nach Abzug des acetonlöslichen und verseifbaren Anteils und der Aschenmenge muß mindestens 60 % der Kautschukmischung ausmachen.

In den Erläuterungen zu diesen Normen ist weiterhin gesagt, daß die hier geforderte Zusammensetzung der Kautschukmischung nur für die Innenplatte eines Kautschukschlauches gilt. Für die Einlagen und Außenplatte habe ich keine Vorschriften gemacht. Damit ist aber dem Fabrikanten ein sehr weitgehender Spielraum gelassen.

Im übrigen sind diese Normen unter Zustimmung der Leiter unserer meisten Gummifabriken aufgestellt. Gerade in letzter Zeit sind viele von ihnen an mich herangetreten, und haben um Zusendung einer Abschrift dieser Normen gebeten. Von keiner Seite jedoch wurde mir eine Mitteilung, daß diese Normen „gänzlich veraltet seien oder gar eine Härte für die Gummifabriken bedeuteten“.

Nach Dittmar sollen Flaschenscheiben, rigoros nach meinen Vorschriften hergestellt, bei den heutigen Gummipreisen einfach unbezahlt sein. Es kostet heute 1kg Flaschenscheiben nach den Normen rund 8 RM. Ich will hier nicht erörtern, wieviel an den heute sehr hohen Fabrikations- und Handlungskosten in dieser Summe steckt, wie hoch die Verdienstspanne für den Fabrikanten und Händler ist. Eine kurze Überlegung sagt, daß der Ersatz eines Teiles Kautschuk durch Füllstoffe, die doch auch Geld kosten, keine sehr wesentliche Verbilligung bringen kann. Für den Brauer kommt es nicht so sehr auf eine kleine Verbilligung an, als darauf, daß er haltbare Schläuche und Scheiben kauft, die die Güte des Bieres nach keiner Richtung beeinflussen. Aus dieser Forderung heraus sind meine Normen aufgestellt worden.

Es bleibt mir nun zu prüfen, inwieweit die von R. Dittmar gemachten Vorschläge einen Fortschritt bedeuten. Dittmar sagt: „Faktis muß also aus den Mischungen für Flaschenscheiben und für Bierschlüäche gestrichen werden. Das bedeutet einen schweren Schlag für den Gummitechniker.“ Dittmar erkennt an, daß Faktis den Geschmack und die Schaumhaltigkeit des Bieres ungünstig beeinflußt und daher nicht in die Flaschenscheibe gehört. Ebensowenig hält er die sonstigen zahlreichen Plastikatoren für unsere Zwecke für brauchbar. Ferner kommt er nach Betrachtung der Beschleuniger zu dem Schlusse, „daß Beschleuniger in Mischungen für Bierschlüäche und Flaschenscheiben kaum anzuwenden sind“.

<sup>1)</sup> Vgl. Z. ang. Ch. 39, 534 [1926].

Dittmar bespricht dann die Vulkanfarben und kommt zu dem Ergebnis, daß die von mir aufgestellten Normen hinsichtlich der Farben sogar erweitert werden müßten und fordert, daß diese Farben nicht bierlöslich sein dürfen.

Von all diesen Dingen steht in meinen Normen nichts. Wenn der Gummitechniker Plastikatoren, Beschleuniger oder Farben anwendet, die weder Geschmack, Haltbarkeit und Schaumhaltigkeit des Bieres beeinflussen, so wird er daran durch meine Normen nicht behindert, nur insoweit, als dann der Prozentsatz für Acetonlösliches und Verseifbares um die Menge des verwandten Plastikators erhöht werden müßte. Dittmar begrenzt sie unter 1. in seinen neuen Normen gleich mir auf höchstens 15 %.

Dittmar stellt die Forderung, daß die Flaschenscheibe schwimmen muß. Diese Forderung habe ich in meinen Normen bewußt nicht gestellt, und zwar aus folgenden Erfahrungen heraus: Als ich mich zuerst mit diesen Dingen beschäftigte, verlangte der Brauer eine schwimmende Scheibe, weil ihm der Gummitechniker gesagt hatte, eine schwimmende Scheibe sei die beste. Da aber der Brauer naturgemäß gern billig kaufte und der Gummitechniker gern ins Geschäft kommen wollte, so wurde die Scheibe durch Faktizusatz verbilligt. Den Schaden hatte dabei der Brauer, der den Gummigeschmack in sein Bier bekam. Schon damals war ich zur Überzeugung gekommen, daß es eine unnötige Härte für den Gummitechniker bedeutet, Faktisfreiheit und zugleich eine schwimmende Scheibe zu fordern. Ich habe daher in meinen Normen die Forderung, daß die Scheibe schwimmen müsse, nicht aufgestellt und mußte natürlich den Zusatz mineralischer Füllstoffe, wie geschehen, begrenzen, wenn der Brauer nicht durch Scheiben, die allzubald rissig wurden, sein Bier gefährden wollte. Nach meinen Normen kann der Fabrikant seiner Mischung unbedenklich 30 % der von Dittmar empfohlenen kolloiden Kieselsäure zusetzen. Ob dieser Prozentsatz noch erhöht werden darf, kann nur ein praktischer Versuch entscheiden. Die Gründe, die Dittmar anführt, um die Forderungen einer schwimmenden Scheibe zu erhärten, sind nicht stichhaltig. Der Brauer ist genügend geschult, um schwimmende oder nichtschwimmende Scheiben reinigen und sterilisieren zu können, ohne daß sie ihm wegfliesten. Im einigermaßen neuzeitlich eingerichteten Brauereibetrieb kommen die von Dittmar geäußerten Bedenken überhaupt nicht zur Geltung. Es ist daher auch nicht nötig, daß Dittmar in seinen neuen Normen unter 2. die Forderung aufstellt „die Scheibe muß schwimmen“. Damit wäre aber auch sein Satz 5 zu streichen. Die weiteren Sätze 3, 4 und 7 brauche ich nach dem Vorhergesagten nicht zu erörtern. Punkt 6 bietet ebenfalls, weil selbstverständlich, kein neues Moment.

Es liegt kein Grund vor, die neuen Normen Dittmars zu empfehlen. In ihrem wichtigsten Satz 1 bringen sie nur die alte Forderung meiner Normen. Die Forderung der schwimmenden Scheibe sehe ich als eine Härte für den Fabrikanten an, und die übrigen Sätze bringen keinen Fortschritt. Ich würde sehr begrüßt haben, wenn der auf dem Gebiete der Kautschukindustrie so erfahrene Verfasser Vorschläge gemacht hätte, die dem Gummitechniker sowohl wie dem Brauer Vorteile gebracht hätten. Leider ist dies nicht der Fall und wir müssen auch heute noch an diese Dinge mit der Grundforderung herantreten, daß durch Flaschenscheibe oder Bierschlauch weder Geschmack, Schaumhaltigkeit noch Haltbarkeit des Bieres ungünstig beeinflußt werden. Tritt an Stelle von Faktis ein Plastikator, wird ein Beschleuniger oder ein Farbstoff gefunden, der jene Forderungen er-

füllt, so wird es Zeit, meine Normen abzuändern. Zur Zeit habe ich einige Flaschenscheiben zu prüfen, die mit Vulkanfarben gefärbt sind. Verhalten diese sich Bier gegenüber indifferent, so besteht immer noch kein Grund, meine Normen zu ändern, weil ich ja über Farbstoffe keine Vorschriften gemacht habe. Es stünde dem auch nichts entgegen, mit Riß gefärbte schwarze Scheiben in den Handel zu bringen, da zweifellos dieser Farbstoff Bier gegenüber indifferent ist. Ich glaube nicht einmal, daß der Einführung schwarzer Scheiben ein besonderer Widerstand entgegengebracht würde, wenn sie sonst nur brauchbar sind. Mir dünkt, die Ausführungen Dittmars haben dem Gummitechniker wenig genützt, und ich hoffe, sie schaden der Sache und dem Brauer nicht allzusehr.

[A. 102.]

### Analytisch-technische Untersuchungen.

#### Über die Bestimmung von Ammoniakstickstoff in Düngemitteln durch visuelle Leitfähigkeitstiration.

Von G. JANDER und O. PFUNDT.

Allgemeines chemisches Laboratorium der Universität  
Göttingen,

(Eingeg. 10. Mai 1926.)

Zur Bestimmung von Stickstoff in Ammonsalzen ist in der Hauptsache die Methode nach Kjeldahl üblich, die in dem Überdestillieren von Ammoniak und nachfolgender Titration besteht. Weit schneller führt die Leitfähigkeitstitration zum Ziele<sup>1)</sup>, die aber wegen der dabei üblichen Messungen mit dem Telephon wenig Eingang in die Praxis gefunden hat. Eine gebräuchliche Meßanordnung ist aus Fig. 2 zu ersehen, wenn man sich in den Steckkontakt P statt der dort gezeichneten visuellen Apparatur ein Telephon eingestöpselt denkt. Die zu titrierende Flüssigkeit befindet sich in einem Leitfähigkeitsgefäß L. Wir benutzen meist Gefäße von 14 cm Höhe und 4 cm Durchmesser; die Platinelektroden sind senkrecht angeordnet. Je nach der Leitfähigkeit der Lösung hat man Elektroden verschiedener Größe nötig, etwa solche von 1, 5 und 10 qcm. Die Verbindung mit der Apparatur erfolgt durch seitlich angesetzte, senkrecht hochgeführte Glasröhren, in die der an die Elektroden angeschweißte Platindraht hineinragt, und die mit Quecksilber gefüllt werden. Damit dieses nicht so leicht ausfliesst, bringt man nahe dem oberen Ende der Ansatzröhren eine Verengung von etwa  $1\frac{1}{2}$  mm Durchmesser an.

Bei Titrationen nach der Telephonmethode stellt man nach jedem Reagenszusatz durch Verschieben des Brückkontakte K (Fig. 2) das Tonminimum ein; dann ist der Quotient  $\frac{BK}{AK}$  der Leitfähigkeit der Lösung proportional. In Millimeterpapier trägt man nun den Zusammenhang zwischen diesem Quotienten und der zugesetzten Reagensmenge ein. Bei der Titration von Ammonsulfat mit Natronlauge erhält man ein Diagramm der in Fig. 1 gezeichneten Art. Die Projektion des Schnittpunktes der beiden Geraden auf die ccm-Achse gibt die zur Verdrängung des Ammoniaks verbrauchten Kubikzentimeter Lauge an. Die erste Gerade entsteht während der Reaktion, die zweite durch den Überschuß an Lauge. Der Schnittpunkt wird lediglich durch Zeichnen gefunden.

Die Messungen mit dem Telephon erfordern einen absolut ruhigen Raum, der in der Mehrzahl der Fälle schwerlich vorhanden sein dürfte. Es ist darum schon von verschiedenen Seiten versucht worden, eine visuelle Methode

<sup>1)</sup> Vgl. „Konduktometrische Titrationen“, von Dr. I. M. Kolthoff; S. 36. Dresden 1923.