

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 wegfliessen. 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 Rüß 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 Leitfähigkeitstitration.

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 Ziele¹⁾, 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 1½ mm Durchmesser an.

Bei Titrationen nach der Telephonmethode stellt man nach jedem Reagenszusatz durch Verschieben des Brückekontaktes 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

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

zu schaffen, ohne daß sich eine der bisherigen in nennenswertem Umfange eingeführt hätte. Die Schwierigkeit besteht darin, daß es keine genügend empfindlichen Wechselstrominstrumente gibt, die geeignet wären, das Telefon zu ersetzen. Darum erstreben die meisten Versuche eine Anordnung, die auf irgendeine Weise den Gebrauch von Gleichstrominstrumenten gestattet. Wir haben zu diesem Zwecke an die Stelle des Telefons ein Ther-

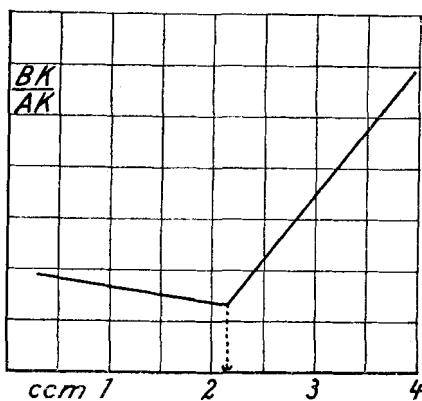


Fig. 1.

mokreuz gesetzt; in diesem wird durch die Stromwärme des Wechselstromes eine Thermospannung erzeugt. Als Meßinstrument dient ein Millivoltmeter. Um Störungen bei Polarisation des Leitfähigkeitsgefäßes zu vermeiden, ist es oft erforderlich, mittels eines kleinen Transformators (Mt, Fig. 2) zum Thermokreuz überzugehen. Dieser Meßtransformator ist leicht herzustellen, indem man um ein etwa 2 cm dickes und 20 cm langes Blumendrahtbündel

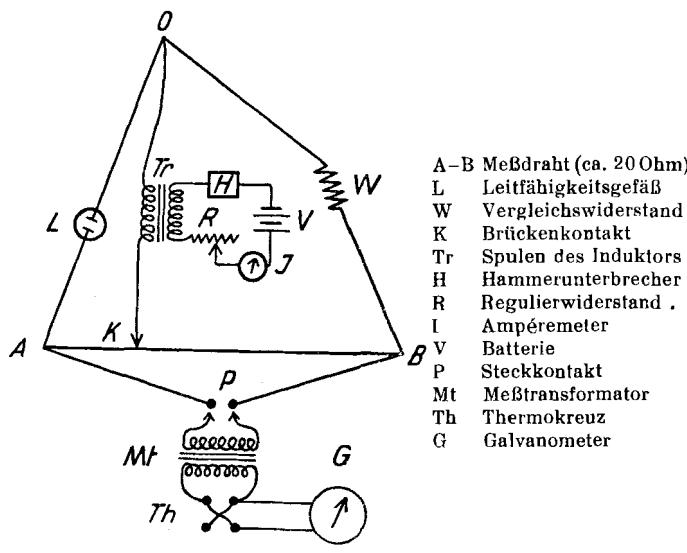


Fig. 2.

gleichzeitig zwei Stücke isolierten Kupferdraht von 1 mm Durchmesser und 60 m Länge wickelt. Das wichtigste Erfordernis für die Apparatur ist eine gleichmäßig arbeitende Wechselstromquelle. Wir verwenden einen Induktionsapparat mit gesondert montiertem, stabilem Hammerunterbrecher mit Wolframkontakte. Primär- und Sekundärspule werden in ähnlicher Weise gewickelt, wie für den Meßtransformator angegeben, doch erhalten die beiden Spulen hier verschiedene Windungszahlen: für die Primärspule wickelt man 6—8 Lagen, während die Sekundärspule bei der vierten Lage abgebrochen wird. Bei beiden Transformatoren, besonders beim Meßtransformator, ist eine Unterteilung der Spulen zur Regulierung der Empfindlichkeit sehr empfehlenswert. Der Primärstrom — etwa 0,2—0,4 Amp. — wird aus einer kleinen Akkumulatorenbatterie von 4—8 Volt entnommen. Der Unter-

brecher muß auf möglichst gleichmäßiges Arbeiten eingestellt werden, was bei guter Konstruktion keine Schwierigkeiten macht. Als Thermokreuze haben sich die der „Physikalischen Werkstätten“ („Phywe“) zu Göttingen gut bewährt; es sind Vakuumelemente mit der Kombination Eisen/Konstantan. Der Widerstand des Konstantanzweiges (Wechselstromkreis) beträgt etwa 20 Ohm; die Thermospannung wird zwischen dem einen Ende des Konstantandrahtes und dem Eisendraht abgegriffen. Bei einer Belastung von 5 Milliampère beträgt sie etwa 1 Millivolt. Bei linear gesteigerter Wechselstromstärke wächst die Thermospannung auf einer Parabel, also zuerst nur langsam; am Minimum ist die Meßanordnung dadurch nicht empfindlich genug. Man kann jedoch nach jedem Reagenszusatz auf einen stets gleichen, aber nicht zu großen Ausschlag einstellen. Indes hat man eine viel einfachere Methode, die erheblich schneller zum Ziele führt: man stellt zu Beginn der Titration auf einen geeigneten Ausschlag ein (s. u.) oder auch auf das Minimum, und läßt dann während der ganzen Titration den Brückekontakt auf derselben Stelle stehen. Nach jedem Reagenszusatz wird der Galvanometerausschlag abgelesen und zum Zeichnen des Analysendiagrammes verwandt, und zwar hat man die Wurzel aus der abgelesenen

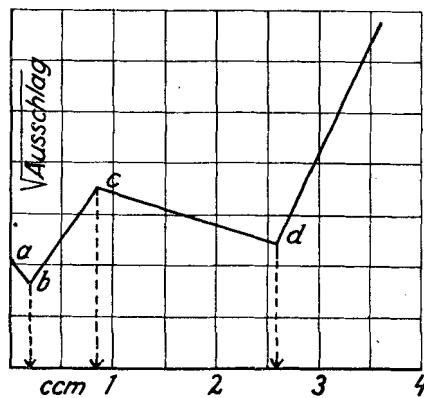


Fig. 3.

Thermospannung einzutragen. (Es sei erwähnt, daß dieses Verfahren nur eine Annäherung bedeutet, die aber unter den im allgemeinen vorliegenden Bedingungen nicht zu Fehlern führt.) Teilt man die Skala des Meßinstruments gleich in Wurzelwerte ein, so fallen bei der Zeichnung des Diagrammes alle Berechnungen fort, und dadurch wird nach der zuletzt beschriebenen Methode das Ergebnis schneller erreicht als mit irgendeiner andern²⁾). Die Methode wird als Ausschlagmethode bezeichnet³⁾.

Bei einer Reihe von Titrationen ist die Änderung der Leitfähigkeit zu Anfang nur klein, z. B. bei Füllungsvorgängen. Hat man in solchen Fällen zu Beginn der Titration auf das Minimum eingestellt, so ist die Meßgenauigkeit wegen der Unempfindlichkeit des Thermokreuzes am Minimum für die genaue Festlegung der Reaktionsgeraden nicht ausreichend. Man stellt dann den Brückekontakt so ein, daß ein Anfangsausschlag geeigneter Größe (10 bis 20 cm) entsteht. Die Ausschläge muß man aber von der wahren Ruhelage des Galvanometerzeigers ab zählen. Auf diese Weise erhält man auch hier den Titrationssendpunkt präzise als Schnittpunkt zweier gerader Linien. Ein Anfangsausschlag kann auch dann erforderlich werden, wenn die Leitfähigkeit zu Anfang der Titration sinkt. In vielen Fällen kann man aber trotzdem vom Minimum ausgehen;

²⁾ Geeignete Millivoltmeter liefert die Firma Gebr. Ruhstrat, Göttingen.

³⁾ Jander u. Manegold, Z. anorg. u. allg. Ch. 134, 283 [1924]; Jander u. Pfundt, Z. anorg. u. allg. Ch. 153, 219 [1926].

man erhält dann nur die Spiegelbilder der sonst entstehenden Analysendiagramme.

Nach der konduktometrischen Methode gelingt in vielen Fällen die Bestimmung mehrerer Stoffe gleichzeitig durch eine einzige Titration. Das in Fig. 3 gezeichnete Diagramm ist bei der Titration des wässerigen Auszuges eines Ammonsulfatphosphatdüngers erhalten. Die Projektion des Stückes a—b auf die ccm-Achse gibt die zur Neutralisation von freier Säure verbrauchte Laugenmenge an; während des zweiten Abschnittes erfolgt die Überführung von primärem Phosphat in sekundäres. Danach setzt die Verdrängung von Ammoniak ein, und zuletzt steigt die Kurve infolge des wachsenden Laugenüberschusses steil an. Aus der dem Stück b—c entsprechenden Laugenmenge ergibt sich der Gehalt an Phosphorsäure, aus dem Stück c—d der Stickstoffgehalt. Als Normalfaktor der Lauge ist derjenige anzunehmen, der sich bei der Einstellung mit Phenolphthalein als Indicator ohne Kochen ergibt. In einer kaum zehn Minuten dauernden Titration sind in dem angeführten Beispiel drei Stoffe gleichzeitig bestimmt; lediglich bei dem Stickstoffgehalt ist eine kleine Korrektur für das in Lösung gegangene Calcium anzubringen, das während des dritten Titrationsabschnittes als tertiäres Phosphat ausgefällt wird. Diese Korrektur betrug bei unseren Versuchen 0,3% und dürfte bei Serienanalysen ohne weiteres als konstant anzusehen sein. Bestimmt haben wir sie manganiometrisch durch Titrieren des aus essigsaurer Lösung in der Kälte ausgefällten Cal-

ciumoxalatniederschlages. (Diese Bestimmung ist bei Verwendung von Membranfiltern in kurzer Zeit mit hinreichender Genauigkeit durchführbar.) Der untersuchte Kunstdünger enthielt nach Kjeldahl bestimmungen 5,03% Stickstoff, während die Leitfähigkeitstitration 5,09% ergeben hatte.

Die physikalisch-chemischen Meßmethoden (elektrometrische und konduktometrische Maßanalyse) wird man immer dann heranziehen, wenn die gewöhnlichen Titrationsverfahren nicht zum Ziele führen, wenn also z. B. kein Indicator für die betreffende Reaktion existiert, wenn getrübte oder gefärbte Lösungen vorliegen, oder wenn man aus irgendwelchen Gründen umständlicher verfahren muß. Was nun die Vorteile angeht, die man bei Anwendung des Titrationsverfahrens mit visueller Beobachtung gegenüber der Telephonmethode hat, so ist darüber noch zu sagen, daß bei Dauerbestimmungen visuelle Methoden akustischen sicherlich vorzuziehen sind. Ferner ist man unabhängig von allen Faktoren, die ein schlechtes Minimum bedingen, und schließlich kann man noch mit Frequenzen arbeiten, für die das Telefon nicht mehr anzuwenden ist.

[A. 100.]

Berichtigung.

In der Notiz: „Die Temperatur des aus einer Lösung entwickelten Dampfes“ Z. ang. Ch. 39, 770 [1926], ist ein sinnentstellender Druckfehler unterlaufen. Die letzte Zeile des Artikels muß heißen: „126,36°, sondern — — — 100° hat!“

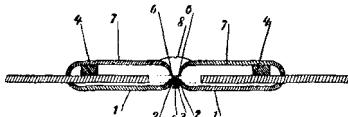
Patentberichte über chemisch-technische Apparate.

II. Apparate.

1. Apparate und Verfahren der allgemeinen chemischen Technologie.

Leopold J. Godniewski, Warschau. Vorrichtung zum Bewegen von gegebenenfalls feste Bestandteile enthaltenden flüssigen Massen, insbesondere zum Kristallisieren in Bewegung mit im oberen Behälterteile bzw. an der Behälterwand angeordneten Widerstandskörpern, welche die auf sie treffenden Teile der zu bewegenden Masse nach der Behältermitte führen, 1. dad. gek., daß die Widerstandskörper derart angeordnet sind, daß sie sich im Ruhezustande der Masse außerhalb dieser befinden und nur beim Aufsteigen der Masse an der Behälterwand infolge der Umlaufbewegung im Bereich der oberen Masseschicht liegen, wobei die Widerstandskörper in an sich bekannter Weise in der Höhe verstellbar sind und in gleicher oder entgegengesetzter Richtung zur Umlaufbewegung der Masse oder in beiden Richtungen umlaufen können. — 2. dad. gek., daß die Widerstandskörper zwecks Ermöglichung einer Veränderung ihrer Stellung, z. B. mittels Kugelgelenke, beliebig drehbar und feststellbar angeordnet sind. — 3. dad. gek., daß die Widerstandskörper Durchlässe haben. — Die Widerstandskörper dienen dazu, die Masse nach der Behältermitte zu führen und die Kristallisation anzuregen und zu beschleunigen. Zeichn. (D. R. P. 406 023, Kl. 12 c, Gr. 2, vom 20. 11. 1921, ausg. 15. 1. 1926, vgl. Chem. Zentr. 1926 I 2030.) dn.

Wilhelm Bösel, Berlin-Schöneberg. Vorrichtung zum Dichten durchlöcherter Gefäße, bestehend aus zwei Verschlußplatten, 1. dad. gek., daß die äußere Platte (1) mit einem der Gefäßwand zugekehrten Gewindehals (2) zur Aufnahme der Halteschraube (3) versehen ist, die die innere Platte (7) gegen die äußere, gegebenenfalls unter Einfügung eines an sich bekannten Dichtungsringes (4), abdichtend andrückt. — 2. dad. gek., daß die innere Platte (7) mit einem der Gefäßwand zugekehrten Hals (6) zur Aufnahme des Schraubenkopfes (8) versehen



ist. — Durch die Vorrichtung wird in leichter Weise eine haltbare Dichtung durchlöcherter Töpfe erreicht und so die Töpfe wieder brauchbar gemacht. (D. R. P. 418 966, Kl. 341, Gr. 1, vom 4. 4. 1923, ausg. 2. 2. 1926.) dn.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. Erfinder: Dr. Eugen Bernhardt, Griesheim a. M., und Dr. Hans Prillwitz, Frankfurt a. M. **Turbinenmischer**, bei welchem ein unter äußerem Antrieb umlaufendes Schaufelrad aus Düsen mit den zu mischenden Flüssigkeiten beaufschlagt wird, 1. dad. gek., daß die Düsen in verschiedenen Gruppen angeordnet sind, die bezüglich der sie durchströmenden Flüssigkeiten parallel oder hintereinander oder teilweise parallel und hintereinander geschaltet sind. — 2. Ausführungsform, dad. gek., daß die Düsen eines aus zwei Düsengruppen bestehenden Düsensatzes abwechselnd mit den Zuführungen der verschiedenen zu mischenden Flüssigkeiten verbunden sind. — 3. dad. gek., daß der Träger der Düsen auf dem abnehmbaren Gehäusedeckel in der Weise festigt ist, daß letzterer an der Bildung der Zuführwege für die Flüssigkeit mitwirkt. — 4. dad. gek., daß der Gehäusedeckel sämtliche Flüssigkeitszuführungen für die Düsengruppen enthält. — 5. Vorrichtung, dad. gek., daß die Breite der Schaufeln des Schaufelrades die Breite der Düsenöffnungen übertrifft. — 6. dad. gek., daß die Schaufeln auf mindestens zwei Kränze verteilt und gegeneinander versetzt angeordnet sind. — Der durch diese neue Form des Turbinenmischers erzielte gewerbliche Fortschritt beruht darin, daß bei der Möglichkeit der Zuführung mehrerer Flüssigkeiten gleichzeitig oder der gleichen Flüssigkeit an mehreren Stellen eine Beschleunigung des Mischeffektes bei gleichem Kraftaufwand erreicht werden kann. Zeichn. (D. R. P. 420 636, Kl. 12 e, Gr. 4, vom 10. 4. 1924, ausg. 29. 10. 1925, vgl. Chem. Zentr. 1926 I 996.) dn.

Bamag-Meguin A.-G., Berlin. Verfahren und Vorrichtung zum Mischen von Gasen mit in Rohrleitungen fließendem Wasser, 1. dad. gek., daß das im Wasser zu lösende Gas durch ein eine Wirbelung erzeugendes Druckmittel fein zerstäubt unmittelbar in die Flüssigkeit eingeführt wird. — 2. Vorrichtung zur Ausübung des Verfahrens, gek. durch eine im