

während 6 Stunden in 200 ccm einer Lösung belassen, bestehend aus 100 ccm Kaliumbichromatlösung von 0,04912 g im L., plus 100 ccm Schwefelsäure von  $\frac{1}{2}$ , darauf zweimal mit destilliertem Wasser gespült, dann achtmal hintereinander mit je 200 ccm destilliertem Wasser, während je 15 Minuten durchgeschüttelt. Analoge Vergleichsversuche wurden mit dem Sulfat wie auch mit dem Chlorid der Wolle durchgeführt. Aus dem beigefügten Diagramm 4 ist zu ersehen, daß sowohl das Bichromat wie auch das Sulfat bzw. das Chlorid der Wolle gegen Wasser hervorragend beständig sind.

Analog der Wolle verhält sich Chromsäure gegenüber auch die Seidenfaser, nur befragen, wie vorläufige Versuche gezeigt haben, die Mengen Chromsäure, welche Seide maximal salzartig zu binden vermag, etwa  $2\frac{1}{4}\%$ . Die Untersuchungen über die hier obwaltenden qualitativen und quantitativen Verhältnisse werden fortgesetzt.

Über die vielfachen färbereitechnischen Anwendungsgebiete der Chromsäure-Tierfaser-Komplexe denken wir in Mellands Textilberichten demnächst zu berichten.

[A. 23.]

## Analytisch-technische Untersuchungen.

### Über die Bestimmung von Ammoniak.

Von KURT TÄUDEL und CARL WAGNER.

Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München.

(Eingeg. 14. Februar 1928.)

Bei der quantitativen Ermittlung von Ammoniak in ammoniumsalz- bzw. ammoniakhaltigen Stoffen (Reaktionsflüssigkeiten, Präparate, physiologische Flüssigkeiten, Lebensmittel usw.) ist auf die Gegenwart anderer stickstoffhaltiger Verbindungen, die möglicherweise Ammoniak abspalten könnten, entsprechend Rücksicht zu nehmen. In diesen Fällen macht sich eine Differenzierung des Stickstoffes notwendig. Zu den Methoden, die dies infolge der verhältnismäßig milden Arbeitsbedingungen möglich machen, gehören einmal diejenige des Ausblasens des Ammoniaks nach O. Folin<sup>1)</sup> sowie diejenige des Überdestillierens des Ammoniaks mittels überschüssigen Magnesiumoxyds als Alkalisierungsmittel. Gelegentlich reaktionskinetischer Untersuchungen, über die an anderer Stelle berichtet wird, wurden diese beiden Verfahren zur Analyse der Reaktionsflüssigkeiten herangezogen. Die dabei gemachten Erfahrungen sind nachstehend zusammengefaßt.

#### 1. Das Ausblaseverfahren nach O. Folin.

Nach Versuchen von H. Dünwald<sup>2)</sup>.

Diese von O. Folin<sup>3)</sup> angegebene Methode (insbesondere zur Harnanalyse) besteht bekanntlich darin, daß das Ammoniak bei Zimmertemperatur aus der schwach alkalischen Lösung durch einen sehr schnellen Luftstrom ausgetrieben wird, wobei andere stickstoffhaltige Verbindungen (Harnstoff, Harnsäure, Kreatinin) nicht angegriffen werden. Das mitgeführte Ammoniak wird dann in einer mit titrierter Salzsäure beschickten Waschflasche absorbiert. Dieses Verfahren hat sich auch in der Lebensmittelchemie bewährt. L. Grünhut<sup>4)</sup> bestimmt auf diese Weise z. B. den Ammoniak-Stickstoff neben dem Aminosäuren-Stickstoff in Suppenwürfeln und Suppenwürzen.

Die Zeit, in der praktisch die Überführung beendet ist, hängt von dem Volumen der Flüssigkeit, von der Stärke des Luftstromes, vom Elektrolytgehalt (Aussalzeffekt) sowie von der Temperatur ab. Durch umfangreiche Versuche hat O. Folin festgestellt, daß etwa 1000 l Luft durchgeleitet werden müssen, um das Am-

moniak aus 50 ccm alkalischer Flüssigkeit bei 20–25° vollständig auszublasen. Eine überschlagsmäßige Berechnung<sup>5)</sup> der Mindestmenge Luft, die notwendig ist, um aus 150 ccm Flüssigkeitsvolumen bei 35° das Ammoniak auszublasen, ergibt rund 900 l.

Die vollständige Absorption des Ammoniaks bereitet nach O. Folin keine Schwierigkeiten, solange die auszutreibende Menge etwa 0,001 Mol nicht übersteigt. Als Apparatur können in diesem Falle zwei hintereinandergeschaltete Waschflaschen benutzt werden, von denen die eine die ammoniakhaltige Flüssigkeit enthält, die andere mit Salzsäure beschickt ist. Enthält jedoch die zu untersuchende Lösung größere Mengen Ammoniak, so muß für deren vollständige Absorption durch besondere Einrichtungen gesorgt werden. Als einfaches Hilfsmittel empfiehlt O. Folin in diesem Falle zur Vermeidung von Verlusten die Benutzung von zwei mit Säure beschickten Absorptionsgefäß. An deren Stelle kann aber auch eine einzige Vorlage treten, wenn man das von ihm zur vollständigen Absorption angegebene, besonders ausgestaltete Einleitungsrohr benutzt. Das Rohr endigt in einer kleinen Kugel, die mehrfach durchlöchert ist und außerdem konzentrisch von einem weiteren, unten offenen Rohr umgeben ist. Letzteres weist oberhalb der Kugel wiederum eine Reihe von Löchern auf. Diese Einrichtung verfolgt den Zweck, die austretende Luft in möglichst kleine Bläschen zu zerteilen.

Ein nach diesem Muster angefertigtes Einleitungsrohr entsprach jedoch den Anforderungen nur unbefriedigend. Seine exakte Anfertigung bereitet dem Glasbläser Schwierigkeiten, wodurch sich der Preis verhältnismäßig hoch stellt. Es gelingt außerdem kaum, allen Löchern den gleichen Durchmesser zu geben. Da die Luft den Weg mit dem geringsten Widerstand wählt, werden einzelne Löcher mit größerem Durchmesser bevorzugt, während durch die anderen keine Luft streicht. Infolge des großen Überdrucks im Innern des Rohres wird die Flüssigkeit weiterhin bis fast zum Ende des äußeren Rohres heruntergedrückt, so daß die an der Kugel befindlichen Löcher ihren Zweck verfehlten.

Auf Grund dieser Erwägungen erschien es zweckmäßig, als Einleitungsrohr in die Vorlage einen sogen. Jenaer Gasverteiler<sup>6)</sup> zu benutzen. Den Abschluß des Rohres bildet eine poröse Glasplatte, die eine äußerst feine Zerteilung der Luft bewirkt. Mit Hilfe dieses Ver-

<sup>1)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 37, 161 [1903].

<sup>2)</sup> Vgl. H. Dünwald, Die Zersetzung von p-Phenetylcarbamid (Dulcin) beim Erhitzen in wässriger Lösung. Ein Beitrag zur Chemie der Harnstoffderivate. Dissertation, München 1927.

<sup>3)</sup> I. c.

<sup>4)</sup> Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 87, 304 [1919].

<sup>5)</sup> Vgl. hierzu H. Dünwald, I. c.

<sup>6)</sup> Vgl. P. H. Prausnitz, Chem.-Ztg. 50, 809 [1926].

teilers gelingt die vollständige Absorption des Ammoniaks in einer Vorlage.

Für den Aufbau der Apparatur haben sich außerdem folgende Einzelheiten als zweckmäßig erwiesen. Zur Verkürzung der Versuchsdauer muß ein sehr starker Luftstrom durchgesogen werden. Hierdurch wird die Flüssigkeit sowohl im Reaktionsgefäß als auch im Absorptionsgefäß ziemlich stark aufgewirbelt, so daß unter Umständen Schäumen eintreten kann. Um dies zu vermeiden, setzt man der ammoniakhaltigen Flüssigkeit, wie es sich auch in andern Fällen bewährt hat, z. B. etwa 10 ccm Xylol auf 100 ccm Volumen zu und ergänzt das mitausgetriebene Xylol von Zeit zu Zeit. Bei Verwendung von Waschflaschen kann es allerdings trotzdem vorkommen, daß Teilchen aus der alkalischen Flüssigkeit mit in die Salzsäurevorlage gerissen werden. Es ist ferner darauf zu achten, daß das in den Verbindungsteilen der Gefäße kondensierte Wasser ablaufen kann, damit das von diesem absorbierte

bunden ist. Auf diese Weise lassen sich drei bis vier Bestimmungen gleichzeitig ausführen.

Um die Zuverlässigkeit der Apparatur zu prüfen, wurden entsprechende Kontrollversuche ausgeführt. Von 3 Millimol Ammoniak, die in 150 ccm Flüssigkeit enthalten waren, wurden nach vierstündigem Durchleiten eines kräftigen Luftstromes (bei 35°) 2,98 Millimol in der Vorlage gefunden. Dieser Wert liegt innerhalb der Fehlergrenze. Neßlers Reagens zeigte in der Reaktionsflüssigkeit kein Ammoniak mehr an. Mit einer Gasuhr gemessen, betrug der Luftstrom etwa 5 l in der Minute, so daß im ganzen etwa 1200 l Luft durchgesaugt worden waren.

## 2. Die Ammoniakdestillation mittels überschüssigen Magnesiumoxyds.

Nach Versuchen von W. Preiß<sup>7)</sup>.

Bei der gewöhnlichen Destillation von Ammoniak, bei welcher die zu destillierende Lösung durch überschüssiges Magnesiumoxyd alkalisch gemacht worden war<sup>8)</sup>, ergaben sich Unterwerte mit nicht unerheblichen Schwankungen. Insbesondere für stark saure Reaktionsflüssigkeiten, bei deren Alkalisierung viel Magnesiumoxyd in Lösung geht und deren Konzentration an Magnesiumion deshalb groß ist, wurden derartige Fehlbeträge an Ammoniak (3–4%) beobachtet. Diese Unregelmäßigkeiten verschwanden, als mit überschüssiger Natronlauge destilliert wurde, was im vorliegenden Falle ohne Störung möglich war.

Um die Ursache dieses für die analytische Chemie wichtigen Versagens der Magnesiumoxydestillation aufzuklären, worüber unseres Wissens in der Literatur noch nicht berichtet worden ist, wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der die Menge des Magnesiumoxydzusatzes sowie die Magnesiumion-Konzentration teils durch Umsetzung von Magnesiumoxyd mit Säure, teils durch Zusatz von Magnesiumsalz variiert wurde. Aus den Ergebnissen dieser Versuche, von denen in der Tabelle 1 einige zum Beleg angeführt sind, ist zu schließen, daß bei der Destillation des Ammoniaks mittels Magnesiumoxyds nur bei einer etwa neutralen Ausgangslösung richtige Werte zu erwarten sind. Ist dagegen eine größere Magnesiumion-Konzentration vorhanden, so ist mit einem nicht unerheblichen Fehler zu rechnen, auch wenn die Destillation fast bis zur Trockene fortgesetzt wird.

Tabelle 1.

Ammoniakbestimmung mittels überschüssigen Magnesiumoxyds.  
Anfangskonzentration an Ammoniumion = 0,04895 Mol/Liter.  
(Ermittelt durch Destillation mit Natronlauge.)

Nr.	Zugabe von Magnesiumoxyd auf 200 ccm Volumen		Konzentration an Magnesiumion		Gefundene Menge an Ammoniak Mol/Liter	%
	g	Mol/Liter	durch Zugabe von Magnesiumsulfat Mol/Liter	durch Neutralisation von zugesetzter Überchlorösäure mit Magnesiumoxyd Mol/Liter		
1	2	3	4	5	6	
1	3	—	—	—	0,04873	99,55
2	8	—	—	—	0,04881	99,72
3	3	0,42	—	—	0,04773	97,51
4	8	—	0,13	0,13	0,04787	97,79

Eine Erklärung hierfür ergibt sich aus folgenden Betrachtungen. Den Vorgang der Ammoniakdestillation

<sup>7)</sup> Vgl. W. Preiß, Beiträge zur chemischen Kinetik. Dissertation, München 1927.

<sup>8)</sup> Vgl. R. Hefelmann, Pharmaz. Zentralhalle 35, 105 [1894]; W. J. Baragiola u. Ch. Godet, Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 30, 169 [1915].

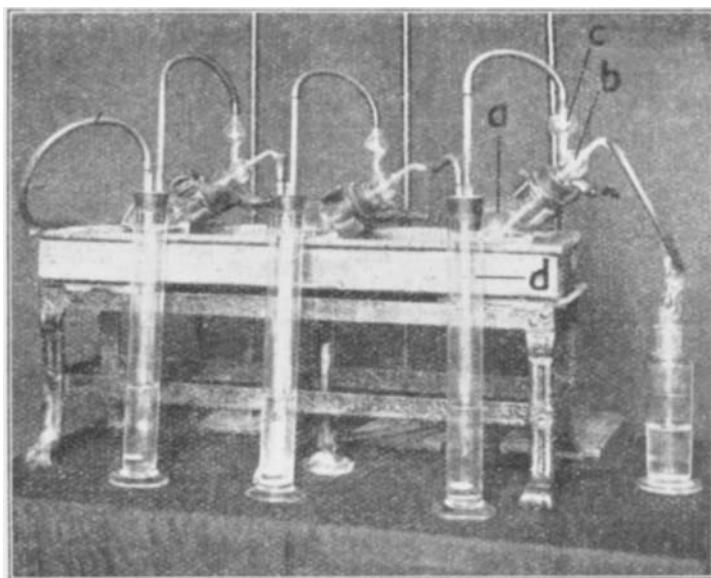


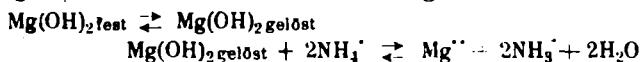
Abb. 1.  
Apparatur zur Bestimmung von Ammoniak.

Ammoniak nicht der Bestimmung entgeht. Infolgedessen wurde der Apparatur die in Abb. 1 wiedergegebene Ausführung gegeben.

Als Aufnahmegeräß a für die ammoniakhaltige Flüssigkeit dient ein Rundkolben von etwa 250 ccm Inhalt. Der Aufsatz b besteht aus einem Waschflaschenaufsatze, an den zur Sicherheit noch ein kleiner Reitmayeraufsatz c angeschmolzen ist. Die Verbindung mit dem Reaktionskolben wird mittels eines Gummistopfens mit weiter Bohrung hergestellt. Die Schräglage des Kolbens verhindert das Spritzen in den Aufsatz hinein. Alle Teile sind so angeordnet, daß das kondensierte Wasser ungehindert zurückfließen kann; aus diesem Grunde sind alle Verbindungsteile des Aufsatzes ziemlich weit gehalten. Die Verbindung mit dem Absorptionsgefäß d bildet ein kurzer, halbkreisförmig gebogener, dickwandiger Gummischlauch. Das Absorptionsgefäß d besteht aus einem etwa 30 cm langen Zylinder, der zu etwa einem Drittel seines Inhaltes mit  $\eta_{10}$  Salzsäure angefüllt ist. Das oben beschriebene Einleitungsrohr reicht bis auf den Boden des Zylinders, der durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen ist. Durch die zweite Bohrung führt ein kurzes Rohr, das an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen wird. Zur Regelung der Temperatur steht der Reaktionskolben a in einem Wasserbad, dessen Temperatur entsprechend auszuwählen ist.

Ein Vorteil der Ausblasemethode besteht darin, daß mit ein und demselben Luftstrom mehrere Ammoniakbestimmungen gleichzeitig ausgeführt werden können. Man leitet zu dem Zweck die aus dem Absorptionszylinder austretende, durch Salzsäure von Ammoniak befreite Luft von neuem in einen dahintergeschalteten, mit ammoniakhaltiger Flüssigkeit gefüllten Reaktionskolben, der dann wiederum mit einem Absorptionszylinder ver-

mittels Magnesiumoxyds bzw. -hydroxyds kann man durch folgende stöchiometrische Gleichung veranschaulichen:



Nach dem Massenwirkungsgesetz muß also eine Zugabe von Magnesiumion die Konzentration an Ammoniak zugunsten derjenigen an Ammonium verringern. Dadurch wird aber auch der Partialdruck an Ammoniak herabgesetzt, der für den Fortgang der Destillation in erster Linie maßgebend ist.

Mit dieser qualitativen Deutung lassen sich die experimentellen Beobachtungen in Einklang bringen. Es wurde auch versucht, eine quantitative Theorie zu geben. Das Ergebnis deckte sich jedoch nicht mit der

Erfahrung. Anscheinend enthält der entweichende Dampf gegen das Ende der Destillation weniger Ammoniak, als rein gleichgewichtsmäßig zu erwarten ist. Die Geschwindigkeit der Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes zwischen flüssiger und gasförmiger Phase entzieht sich aber einer Berechnung auf einfacherem Wege.

Als Nutzanwendung ergibt sich aus den vorstehenden Betrachtungen, daß die Destillation des Ammoniaks mit Magnesiumoxyd als Alkalisierungsmittel nur dann zu exakten Ergebnissen führt, wenn die zu untersuchende Flüssigkeit annähernd neutral reagiert oder vor Zugabe des Magnesiumoxyds annähernd neutralisiert worden ist.

[A. 28.]

## Beitrag zur Frage der Gesundheitsschädigung durch antimonhaltiges Email.

Von Dr. Bruno Rewald, Hamburg.

Vor kurzen ist in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> eine Arbeit von Flury erschienen, die sich eingehend mit der Frage der Schädlichkeit des Antimons als Trübungsmittel für Email beschäftigt. Herr Flury kommt dabei zu der Überzeugung, daß alle Antimonverbindungen für diese Zwecke zu verbieten sind, weil Gesundheitsschädigungen durch Verwendung dergestalter Geschirre eintreten könnten.

Die Untersuchungen von Flury erstrecken sich insbesondere auf folgende Atomverbindungen: Brechweinstein, Tioxyd, Pentoxyd, Natrium-metantimoniat.

Über letztere Verbindung habe ich nun schon vor 14 Jahren eingehende Untersuchungen angestellt, die in der Zeitschrift "Therapie der Gegenwart" August 1914 veröffentlicht wurden. Scheinbar sind diese Ausführungen Flury entgangen, sie seien deshalb hier in aller Kürze noch einmal angeführt, weil sie auf einem reichen experimentellen Material beruhen und ergeben haben, daß die Verabreichung größerer Mengen des Natrium-metantimonats (Leukonin) vollkommen unschädlich ist.

Auch ich habe schon damals, wie Flury jetzt, sowohl an Kaninchen wie an Hunden, und endlich auch an Menschen Versuche angestellt, in denen während längerer Zeit, und zwar vom 5. November 1913 bis zum 6. Januar 1914 steigende Mengen von diesem Antimonsalz per os gegeben wurden, wobei sehr erhebliche Gewichtszunahmen stattfanden, ohne daß sich auch nur die geringsten Vergiftungsscheinungen zeigten.

Kaninchen I erhielt anfangs von 0,01 g steigend bis 0,02 g, im ganzen 0,86 g im Verlauf von zwei Monaten; das Anfangsgewicht war 2980 g, das Endgewicht 3300 g.

Kaninchen II erhielt während der gleichen Zeit anfangs 0,01 g, steigend bis 0,08 g, im ganzen 20,79 g. Das Anfangsgewicht war 3260 g, das Endgewicht 3510 g. Am 26.11. warf das Tier sechs gesunde Jungen. Es hat bis zu diesem Zeitraum 0,51 g Leukonin erhalten. Die Jungen waren vollkommen normal.

Kaninchen III bekam von 0,01—0,8 g, im ganzen 14,04 g, das Gewicht stieg von 2920 g bis 3100 g.

Kaninchen IV erhielt 0,01—1 g pro Tag, im ganzen 24,92 g Antimonsalz, das Gewicht stieg von 3020 g bis 3250.

Hierbei ist noch zu bemerken, daß während sieben Tagen das Tier täglich außer 1 g Leukonin 50 ccm 1%iger Essigsäure per Schlundsonde direkt in den Magen bekam, ohne daß sich auch nur die geringste Krankheitserscheinung zeigte.

Ein fünftes Tier endlich erhielt vom 1. Dezember bis 1. Januar größere Gaben von 0,02—2 g pro Tag und während weiterer 6 Tage wiederum 1 g + 50 ccm 1%iger Essigsäure. Das Tier bekam also im Verlauf von fünf Wochen 35,70 g, veränderte sein Gewicht von 3250 g auf 3280 g ohne jede Vergiftungsscheinung.

Ein Hund bekam innerhalb von 8% Wochen steigende Dosen, beginnend mit 0,01 g bis zu 2 g und zeigte gleichfalls einen Gewichtsanstieg. Ferner wurde dem Tier während etwa vier Monaten sein Essen in Leukoningeschirr gekocht, ohne daß

irgendwelche Krankheitssymptome nachweisbar waren. Es wurde aus anderen Gründen bei diesem Tier später eine Nierenoperation vorgenommen, wobei sich zeigte, daß die Niere vollkommen normal war. Das Tier hat im ganzen während der Fütterungsperiode 550 g zugenommen.

Endlich wurden während der Zeit vom 1. bis 24. Februar 1924 an zwei Erwachsene täglich 0,01 g Leukonin direkt in Form von Oblaten gegeben, und auch hier zeigten sich keinerlei subjektive oder objektive Schädigungen. Es wurden dann auch noch Kochversuche angestellt mit Wasser, das Säure enthielt, und dabei festgestellt, daß nur minimale Spuren Antimon in Lösung gehen.

Zum Schluß wurde dann noch während einer längeren Periode das Essen von einer achtköpfigen Familie in Leukonintöpfen angesetzt, und auch hier konnte niemals irgendein Krankheitssymptom festgestellt werden. Als Schlußresultat wurde damals folgendes festgestellt:

„Aus vorliegendem Ergebnis läßt sich zusammenfassend der Schluß ziehen, daß das Leukonin (Natrium-metantimoniat) in den Mengen, wie sie physiologisch in Betracht kommen dürften, einen schädlichen Einfluß auf den Organismus nicht auszuüben imstande sind. Es wurde an Tiersversuchen gezeigt, daß dauernde Zufuhr, sowohl geringer Mengen wie auch in abnorm großen Dosen von über 30 g bei Kaninchen und Hunden, nicht die geringsten Beschwerden bei den Tieren hervorrief. Es wurde ferner gezeigt, daß auch beim Menschen während eines Zeitraums von drei Wochen bei einer täglichen Dosis von 0,01 g keinerlei Folgeerscheinungen eintraten, endlich konnte nachgewiesen werden, daß nur alle denkbaren Speisen, die in Leukonintöpfen zubereitet waren, einen schädlichen Einfluß selbst bei Kindern nicht hatten. Auch irgendeine nachteilige Wirkung an Geschmack oder sonstwie wurde niemals beobachtet.

Man kann deshalb wohl mit Recht das Leukonin als eine für den Organismus unschädliche Substanz bezeichnen.“

Es sei im Anschluß hieran darauf hingewiesen, daß auch Haupt und Popp neuerdings<sup>2)</sup> wieder zu dem Ergebnis gekommen sind, daß Natrium-metantimoniat (Leukonin) unschädlich ist. Sie schreiben wörtlich: „Es ist deshalb vom hygienischen Standpunkt aus dahin zu schließen, daß die mit reinem Leukonin und ähnlichen nur aus fünfwertigem Antimon bestehenden Präparaten hergestellten Emailgeschirre unschädlich sind.“

Man kann deshalb den Schlußfolgerungen von Flury nicht beipflichten, daß auch die fünfwertigen Antimonverbindungen nicht mehr für Emailgeschirre verwendet werden sollen, nachdem er selbst bei seinen Versuchen keinerlei direkte Schädigungen nachweisen konnte, selbst wenn 3 g pro die sowohl an Kaninchen wie an Hunde verfüttert wurden, Mengen, die praktisch ja nie in Frage kommen.

Man darf unter diesen Umständen, besonders unter Berücksichtigung, daß nunmehr schon seit mehr als 25 Jahren derartige Geschirre im Handel sind, ohne daß sich bisher nur auch das geringste Nachteilige gezeigt hat, mit Verordnungen, die in das Wirtschaftsleben eingreifen, nicht vorgehen, ohne den strengsten Beweis geführt zu haben, daß tatsächliche Schädigungen vorgekommen sind; da dies bisher von keiner

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 40, 1134 [1927].

<sup>2)</sup> Ztschr. angew. Chem. 40, 218 [1927].