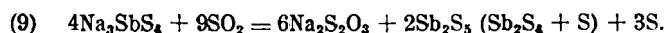


Schwefelwasserstoff. Das Sulfantimoniat kann auch in kleinkristalliner Form in die Flüssigkeit eingetragen werden. Hierdurch ist es möglich, die Konzentration der anfallenden Thiosulfatlösung sehr hoch bis zur Erreichung der Löslichkeitsgrenze zu treiben. Die Umsetzung verläuft mengenmäßig nach der Gleichung 9:



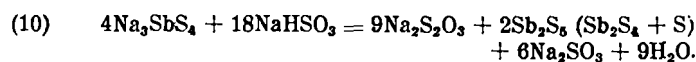
Es entsteht hierbei ein Produkt mit 17,7% freien Schwefels gegenüber 8% bei der reinen Säurefällung. Herabgesetzt werden kann dessen Menge durch die Mitverarbeitung von Sulfid. Zweckmäßig wird es der Fällungsflüssigkeit dauernd zugesetzt, und zwar im Falle der vollständigen Beseitigung des Schwefels in einer Menge von 0,75 Mol. je 1 Mol. zu verarbeitenden Sulfantimoniaten. Das Sulfid geht dabei in Bisulfid über und reagiert dann so, wie im nächsten Abschnitt c beschrieben werden wird. Der Sulfantimoniatlösung darf das Sulfid nicht zugesetzt werden, da es darin sofort braune Sulfidfällungen erzeugt.

Legt man das ganze Sulfid in dem Fällungsgefäß vor, so muß es zunächst vollständig in Bisulfid übergeführt und während der Zugabe des Sulfantimoniaten dauernd schweflige Säure zugeführt werden, da sonst, wie wir im nächsten Abschnitt sehen werden, braune Fällungen entstehen.

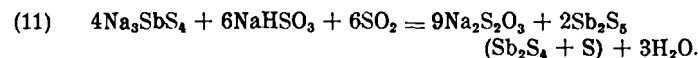
c) Fällung mit Bisulfid.

Es war oben bereits gezeigt worden, daß bei der Umsetzung von Schwefelnatrium mit Bisulfid nach Gleichung 6 ein Gemisch von Thiosulfat und Sulfid entsteht. Auch bei der Umsetzung von Sulfantimoniaten mit Bisulfid muß der gleiche Vorgang eintreten. Da aber in Bisulfidlösungen bei der Anwesenheit größerer Sulfidmengen der Neutralpunkt nach der alkalischen Seite überschritten wird, so ist es durchaus verständlich, daß beim Zugeben von Sulfantimoniatlösungen zum Bisulfid anfangs Fällungen von einwandfreier Färbung entstehen, die aber mit zunehmendem Verbrauch des Bisulfites und zunehmender Anreicherung des Sulfids immer bräunlicher werden, schon deshalb, weil Sulfite mit Sulfantimoniaten braune Fällungen ergeben. Mit Bisulfid allein kann also aus Sulfantimoniaten kein Goldschwefel erzeugt werden, wie von anderer Seite behauptet worden ist⁹⁾.

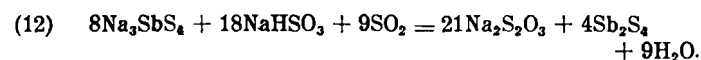
Mengenmäßig müßte also ohne Rücksicht auf die Färbung des entstehenden Sulfides die Umsetzung nach Gleichung 10 verlaufen:



Praktisch ist das aber wegen der Entstehung brauner Produkte nicht möglich. Man muß daher so viel schweflige Säure zuführen, daß dauernd eine saure Reaktion bestehen bleibt und insbesondere sich kein Sulfid in der Lösung anreichern kann. Daß dieser Weg zum Erfolg führen muß, zeigt die Gleichung 9. Hier entsteht freier Schwefel, und man kann daher erwarten, daß dieser das bei der Bisulfidumsetzung entstehende Sulfid durch Überführung in Thiosulfat unschädlich machen wird. Rechnungsmäßig müßte man also die verdoppelte Gleichung 9 zu der Gleichung 10 addieren, um die Bildung des schädlichen Sulfides zu vermeiden. Man würde dann also auf 18 Mol. Bisulfid die gleiche Anzahl Mol. SO_2 zuzuführen haben und somit nur ein Drittel des Sulfantimoniaten mit Bisulfid, die Hauptmenge von zwei Dritteln jedoch mit schwefliger Säure entsprechend dem unter b oben beschriebenen Verfahren fällen. Umgekehrt war oben schon gesagt, daß man bei der letzteren Methode durch Sulfidzugabe den freien Schwefel vermeiden kann. Man kommt dann natürlich genau zu demselben Ansatz und damit zu genau dem gleichen Verfahren. Die Fällungen mit schwefliger Säure und Bisulfid sind also praktisch identisch. Mengenmäßig stellt sich die Umsetzung dann zunächst wie folgt:



Praktisch wird sich der Ansatz noch dadurch ändern, daß das auf der rechten Seite der Gleichung 10 stehende Tetrasulfid-Schwefel-Gemisch weitere 2 Mol. Thiosulfat mit 2 Mol. Sulfid ergeben wird, also letztere verschwinden werden. Das gleiche gilt auch für die Gleichung 9, so daß, wenn nur mit der Bildung von Tetrasulfid gerechnet wird, Gleichung 12 entsteht:



In diesem Falle würden gleiche Mengen Sulfantimoniat durch schweflige Säure und Bisulfid zersetzt werden.

Im übrigen hätte es zu weit geführt, alle diese einzelnen Möglichkeiten mehr als grundsätzlich zu klären. Es war vor allem wesentlich, die Richtlinien aufzufinden und so weit die experimentellen Grundlagen zu schaffen, daß insbesondere die Fällung mit schwefliger Säure und die Beeinflussung des Schwefelgehaltes des erhaltenen Antimonsulfides durch Sulfid- oder Bisulfidzusatz gesichert werden kann.

(Fortsetzung folgt.)

⁹⁾ Ullmann, II. Aufl., 1, 546 [1928].

Analytisch-technische Untersuchungen

Die gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure im Chrombad.

Von K. W. FRÖHLICH,

Edelmetallforschungsinstitut, Schwäbisch Gmünd.

Eingegangen am 14. März 1932.

Soweit in der Literatur Angaben über Chrombaduntersuchung gemacht werden, heißt es darin meistens, daß der Sulfatgehalt am einfachsten durch Wägen des Niederschlages zu ermitteln sei, den man durch Versetzen einer abgemessenen Menge verdünnten Chrombades mit siedendheißer Bariumchloridlösung erhält, nach vorhergehender Reduktion des Chromats mittels Alkohol und Salzsäure zu Chromisalz.

Manchmal findet sich außerdem noch ein anderes Verfahren angegeben, um aus der Menge des gebildeten Bariumsulfatniederschlages auf den Schwefelsäuregehalt zu schließen; darnach braucht man den Niederschlag nicht zu wägen, sondern schätzt seinen Rauminhalt, den er in einem Maßglas nach dem Schleudern in einer

Zentrifuge einnimmt (hierfür hat man den unschönen Ausdruck „turbidimetrische Methode“ erfunden, was hier nur des abschreckenden Beispiels halber erwähnt sein möge). Dieses „Schleuderverfahren“ kann natürlich niemals so gute Werte liefern wie die genaue Auswägung des Niederschlages; aber ebenso wie beim gewichtsanalytischen Verfahren ist auch hierbei Grundbedingung, daß wirklich alles in Lösung vorhandene Sulfat als schwefelsaures Barium zur Ausfällung gelangt.

Nun hat Dr. A. Wogrinz, Wien¹⁾, mitgeteilt, daß bei der oben geschilderten Arbeitsweise — Ausfällen mit Bariumchlorid nach vorhergehender Reduktion mit Alko-

¹⁾ Metallwarenindustrie und Galvanotechnik 1931, S. 312.

hol — immer viel zu niedrige Werte erhalten würden. Er gibt dann eine andere Vorschrift, nach der man gute, höchstens ein wenig zu hohe Werte erhalte; sie sei im folgenden kurz wiedergegeben:

Badprobe im Becherglas genügend verdünnen, mit Salzsäure stark ansäuern, zum Sieden erhitzen, tropfenweise heiße Bariumchloridlösung zugeben, nach dem Erkalten und Absetzen soviel als möglich von der klaren Flüssigkeit abgießen, Rest samt dem Bodensatz auf ein Weißbandfilter bringen, mit heißem Wasser waschen, und nasses Filter samt Inhalt im Platintiegel veraschen. Er braucht nicht gewogen zu sein, da man das stark mit Bariumchromat verunreinigte Bariumsulfat gleich mit der zehnfachen Menge reiner, wasserfreier Soda schmilzt. Erkalten Tiegel mit Schmelzkuchen im Becherglas mit etwa 200 cm³ Wasser, 200 cm³ konzentrierter Salzsäure, 20 cm³ Alkohol versetzen und nach dem vollständigen Lösen bis nahezu zum Sieden erhitzen. Der nunmehr gefallene Niederschlag ist nahezu reines Bariumsulfat.

Diese Arbeitsweise zeigt schon auf den ersten Blick den Fehler, sehr umständlich zu sein; sie ist dazu aber noch, wie wir feststellen mußten, unzuverlässig. Tab. 1

Tabelle 1.

Analysen Nr.	Angewandte Mengen			Gewicht des Niederschlags nach der		Schwefelsäure gefunden	
	CrO ₃ g	H ₂ SO ₄ g	Flüssigkeitsmenge in cm ³	1. Ausfällung	2. Ausfällung	g	Fehler in %
1	2,5000	0,0488	170	nicht	0,1069	0,0450	-7,7
2	2,5000	0,0488	170	gewogen	0,1070	0,0450	-7,7
3	2,5000	0,0488	300		0,1315	0,0451	-7,6
4	2,5000	0,0488	300		0,1462	0,0452	-7,4

gibt die Ergebnisse einiger hiernach angefertigter Analysen wieder. Wir verwendeten angemessene, d. h. den tatsächlichen Verhältnissen eines Chrombades entsprechende Mengen einer genau eingestellten reinen Chromsäurelösung und einer ebenfalls genau analysierten Schwefelsäure. Vor dem Abfiltrieren blieben die Analysen stets ½ bis 1 h in der Wärme und darauf 12 bis 20 h in der Kälte stehen.

Wir glauben die für Chrombaduntersuchungen zulässige Fehlergrenze bei Schwefelsäurebestimmungen auf allerhöchstens ± 2 bis 3% beschränken zu müssen, weil bekanntlich die Güte der Verchromung in hohem Grade von Schwankungen des Sulfatgehaltes abhängig ist. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß nicht nur nicht zuviel Schwefelsäure, sondern sogar beträchtlich zu wenig gefunden wird; die Übereinstimmung der Fehler untereinander dürfte wohl weniger auf Zufall als auf die durchaus gleichmäßige Behandlung der Analysen zurückzuführen sein.

Um die andere Angabe von Wogrinz nachzuprüfen, wonach man bei dem einfachen Ausfällverfahren stets zu niedrige Werte erhalten soll, wurden mehrere Analysenreihen unter wechselnden Versuchsbedingungen angesetzt, auf die im folgenden etwas näher eingegangen werden soll. Es sei gleich vorweggenommen, daß wir die Angabe vielfach bestätigt fanden, bzw. daß unsere Analysenreihen uns zur engen Umgrenzung der Versuchsbedingungen führten, bei denen einzig und allein ein richtiges Ergebnis gewährleistet ist. In den beigegebenen Tabellen können wir nur einen Bruchteil der erhaltenen Ergebnisse wiedergeben.

Die Analysen wurden, wenn nicht anders bemerkt, in folgender Weise ausgeführt: Ein abgemessener Anteil der Chromsäurelösung wurde mit einer bestimmten Menge Schwefelsäure, darauf mit 5 cm³ Alkohol und 20 cm³ konzentrierter Salzsäure versetzt und so lange siedendheiß gehalten, bis die Lösung tiefdunkelgrün geworden und der Aldehydgeruch verschwunden bzw. durch einen schwachen Essigsäuregeruch abgelöst worden war.

Hierauf wurden — evtl. nach Verdünnen — unter Umrühren 100 cm³ einer heißen, etwa 1%igen Bariumchloridlösung zugegeben und nach verschieden langem Stehen — teils in der Wärme, teils in der Kälte — durch einen Porzellanfiltertiegel filtriert; der Niederschlag wurde dann kurz mit verdünnter Salzsäure, darauf mit kaltem Wasser ausgewaschen und schließlich im Schutztiegel über dem Teklu-Brenner eine Viertelstunde geglüht.

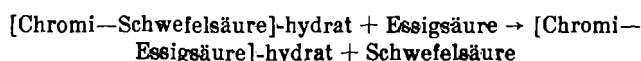
Tabelle 2.

Analysen Nr.	Angewandte Mengen					Absitzdauer	H ₂ SO ₄ gefunden g	Fehler in	
	CrO ₃ g	H ₂ SO ₄ g	HCl cm ³	Alkohol cm ³	Flüssigkeit cm ³			g	%
5	2,5	0,0500	10	5	500	12 h	0,0419	-0,0080	-16,0
6	2,5	0,0250	10	5	500	12 h	0,0159	-0,0091	-36,4
7	2,5	0,0125	10	5	500	12 h	0,0069	-0,0056	-44,8
8	2,5	0,0050	10	5	500	36 h	0,0024	-0,0026	-52,0
9	2,5	0,0244	10	5	115	12 h	0,0221	-0,0023	-9,8
10	2,5	0,0488	20	5	175	12 h	0,0464	-0,0024	-4,9
11	2,5	0,0244	10	5	1000	14 Tg.	0,0130	-0,0114	-46,7
12	2,5	0,0244	10	5	80	24 h	0,0235	-0,0009	-3,6
13	5	0,0488	20	10	115	24 h	0,0457	-0,0031	-6,3

Tab. 2 zeigt, daß in der Tat bei dieser Arbeitsweise gänzlich unsichere und meist unbrauchbare Werte erhalten werden. An den sechs ersten Analysen ist zu entnehmen, daß die prozentualen Fehler um so größer werden, je größer das Verhältnis der Gesamtflüssigkeitsmenge zur vorhandenen Schwefelsäuremenge ist; aber auch dann, wenn auf Verdünnung verzichtet oder sogar eingengt wurde, liegen die erhaltenen Befunde außerhalb der zulässigen Fehlergrenze. Während man bei anderen Fällungsanalysen den Nachteil zu großer Verdünnung durch längere Absitzdauer ausgleichen kann, ist es hier nicht möglich, durch längeres Stehenlassen die quantitative Ausfällung zu erzwingen, wie namentlich Analyse 11 lehrt. Um sicher zu gehen, daß sich mit den bei der Reduktion mittels Alkohol entstehenden flüchtigen organischen Verbindungen keine Schwefelsäure verflüchtigt, wurden auch reine Chromchloridlösungen mit Schwefelsäure versetzt und entsprechend analysiert. Auch hier waren die Ergebnisse durchaus mangelhaft.

Die Ursache dieser Erscheinung liegt im komplexchemischen Verhalten der Chromverbindungen. Z. B. vermag in einer wäßrigen grünen Lösung von Chrom(III)-chlorid Silbernitrat nur ein Drittel des vorhandenen Chlors als Chlorsilber auszufallen; die beiden anderen Chloratome gelangen unter Umständen, d. h. bei gewissen Verdünnungs- und Wärmegraden, nur nach längerer Zeit, aber auch dann noch unvollständig zur Ausfällung. In gleicher Weise wird auch ein Teil des Sulfats vom Chromion in so fester komplexchemischer Bindung gehalten, daß er sich der Fällung als Bariumsulfat entzieht.

R. Weinland (Komplexverbindungen, Ferd. Enke, Stuttgart, S. 391) hat einen Weg gezeigt, um diesen Komplex in wäßriger Lösung zu sprengen und das Sulfation in fällbarer Form in Freiheit zu setzen, so daß es quantitativ in den Bariumsulfatniederschlag überführt wird. Er zeigte, daß die komplexen Bindungen zwischen Chromion und Essigsäure bei weitem beständiger sind als alle anderen, dergestalt, daß Essigsäure bzw. der Acetatrest irgendeinen anderen Säurerest aus dem Komplex zu verdrängen vermag, namentlich in der Hitze. Diese Verdrängung möge durch folgende Beziehung veranschaulicht werden:



Willard und Schneidewind²⁾ haben zum ersten Male darauf aufmerksam gemacht, daß diese Weinlandschen Angaben uns instand setzen, Versuchsbedingungen für eine quantitative Bestimmung der Schwefelsäure im Chrombad festzulegen. Sie geben in ihrer Abhandlung eine Vorschrift, die in einigen Punkten der aus unseren Versuchsreihen hergeleiteten Vorschrift

Tabelle 3.

Nr.	Angewandte Mengen						Absitz- dauer	Gefunden		
	CrO ₃ g	H ₂ SO ₄ g	HCl cm ³	Eisig- säure cm ³	Natrium- acetat g	Gesamt- Flüssigkeit		H ₂ SO ₄ g	Fehler in g	Fehler in %
14*	4	0,0122	7	25	—	150	1 h	0,0147	+0,0025	+20,4
15*	4	0,0122	7	25	—	150	1 h	0,0152	+0,0030	+24,5
16	2,5	0,0244	10	10	3	250	24 h	0,0262	+0,0018	+7,3
17	2,5	0,0244	10	10	6	250	24 h	0,0265	+0,0021	+8,6
18*	1,25	0,0244	10	10	3	500	24 h	0,0230	-0,0014	-5,9
19*	1,25	0,0244	10	10	3	500	24 h	0,0233	-0,0011	-4,5
20*	1,25	0,0245	10	10	3	600	24 h	0,0245	—	—
21*	1,25	0,0245	10	10	3	175	24 h	0,0254	+0,0009	+4,9
22*	1,25	0,0245	15	10	3	175	4 h	0,0246	+0,0001	+0,4
23*	0,75	0,0245	10	10	3	250	6 h	0,0243	-0,0002	-0,8
24*	1,25	0,0245	17,5	10	3	150	4 h	0,0240	-0,0005	-2,0
25*	1,25	0,0245	10	10	3	300	2 h	0,0243	-0,0002	-0,8

¹⁾ Bei den mit * bezeichneten An.-Nrnn. wurde der Niederschlag mit verdünnter Salzsäure, bei den übrigen mit destilliertem Wasser ausgewaschen.

gleicht, aber in einem wesentlichen Punkte davon abweicht. Während Weinland bei der Schwefelsäurebestimmung im Chromalaun ausdrücklich vorschreibt, daß man die „Maskierung“ des Chroms (d. h. also den Ersatz des komplex gebundenen SO₄ durch CH₃COO) unter Zuhilfenahme von Eisessig und Natriumacetat vornehmen solle, verzichten die amerikanischen Autoren auf letzteres überhaupt. Bei dieser Versuchsanordnung erhält man aber, wie wir feststellen mußten, meist zu hohe Werte; die Analysen Nr. 14 und 15 der Zahlen-tafel 3 bringen augenfällige Beispiele hierfür. Die Anwesenheit von Acetat in der auszufällenden Lösung bringt es mit sich, daß das Bariumsulfat leicht Bariumacetat mitreißt (16 und 17). Diesem Übelstand läßt sich durch kurzes Behandeln des abfiltrierten Niederschlages mit

²⁾ Trans. Amer. Electrochem. Soc. 56, 333.

verdünnter Salzsäure begegnen. Auch bei dieser „Acetatmethode“ ist es nicht empfehlenswert, die Verdünnung zu groß zu wählen, da sonst der Ersatz der komplex gebundenen Schwefelsäure durch Essigsäure unvollständig bleibt (Anal. Nr. 18 und 19). Ein Einengen der reduzierten Lösung schadet dagegen nicht, wenn nur genügend Salzsäure vorhanden ist, um Bariumacetat in Lösung zu halten (21 und 29).

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß außer Alkohol auch andere Mittel zur Reduktion des Chromates versucht wurden, nämlich Weinsäure, Oxalsäure, Eisenchlorür, Zink, Perhydrol und alkalische Formalinlösung. Abgesehen von den beiden letztgenannten Reagenzien ging die Reduktion ziemlich schnell vor sich, doch war keinerlei Vorteil gegenüber dem Alkoholverfahren bemerkbar, namentlich nicht im Hinblick auf die Sulfatbestimmung. Ferner wurde versucht, das Bariumsulfat erst auszufällen, nachdem das Chrom durch Ammoniakzugabe als Chromhydroxyd entfernt worden war; es wurden aber bei weitem zu niedrige Ergebnisse erhalten, offensichtlich weil das Chromhydroxyd zum Teil komplex gebundene Schwefelsäure enthält.

Als Zusammenfassung sei nunmehr auf Grund vorliegender Untersuchung eine Vorschrift gegeben, nach der im Laboratorium des Edelmetallforschungsinstituts inzwischen eine große Anzahl Sulfatbestimmungen durchgeführt wurde, und bei deren Befolgung man stets zuverlässige Ergebnisse erhalten wird:

Zu einer Analyse mißt man — am besten aus einer Burette — 5 bis 10 cm³ Chrombad genau ab und setzt der Reihe nach zu: 1. 10 cm³ konz. Salzsäure, 2. 5 cm³ Alkohol, 3. 10 cm³ Eisessig, 4. 3 g sulfatfreies Natriumacetat. Dann erhitzt man das anfangs zugedeckte, später offene Becherglas mindestens $\frac{1}{2}$ h lang bis fast auf Siedetemperatur. Hierauf wird mit destilliertem Wasser auf ungefähr 250 cm³ aufgefüllt, erneut erhitzt und unter Umrühren mit einem Glasstab mit etwa 20 cm³ heißer, ungefähr 5%iger Bariumchloridlösung versetzt. Vor dem Filtrieren läßt man zweckmäßig noch einige Zeit in der Wärme, mindestens aber noch 2 h in der Kälte stehen. Der abfiltrierte Niederschlag wird in üblicher Weise getrocknet, gegläht und gewogen. [A. 22.]

Die Verzuckerung der Cellulose nach dem Scholler-Tornesch-Verfahren.

Von Dr. H. Claassen.

In dem Aufsatz auf Seite 369 dieser Zeitschrift hat H. Luers seine früheren Angaben über das Verfahren Scholler-Tornesch ergänzt und erweitert. Auf den theoretischen und technischen Teil dieses Aufsatzes will ich nicht näher eingehen. Obwohl verschiedene Angaben, insbesondere über die Ausbeuten und Herstellungskosten, anfechtbar erscheinen, soll unterstellt werden, daß sie richtig sind. Meine Bemerkungen beziehen sich nur auf den wirtschaftlichen Teil, der um so mehr einer Kritik bedarf, als ein Vertreter des Scholler-Tornesch-Verfahrens im Bezirksverein deutscher Chemiker Hamburg erklärt hat¹⁾, daß mit diesem Verfahren die Bahn für eine große nationale Industrie frei sei. Auf Grund solcher Behauptungen ist der ausführenden Firma von dem Reichsrat für zwei Jahre die Ablieferung von je 5000 hl Holzspiritus an die Reichsmonopolverwaltung genehmigt worden. Durch diese Genehmigung wird der Firma ein Spirituspreis zugewilligt, der ihr die gleichen großen Vorteile gewährt, welche landwirtschaftliche und gewerbliche Brennereien durch ihre Brennrechte erhalten.

Eine „nationale Industrie“ unter solchen Umständen zu schaffen, ist natürlich eine Kleinigkeit. Eine wirklich nationale Industrie darf aber nicht die Schwierigkeiten, unter denen die

bestehenden, auch „nationalen“ Brennereien zu leiden haben (Übererzeugung und ungeheure Vorräte, die alle Spiritustanks bis zum Überlaufen füllen), vergrößern, sondern müßte in der Lage sein, ihr Erzeugnis auszuführen. Zu diesem Zweck und unter dieser Voraussetzung war der ausführenden Firma auch vor mehreren Jahren ein Ausfuhrkontingent von 30 000 hl zugewilligt worden. Davon hat sie aber keinen Gebrauch machen können und wird sie auch in absehbarer Zeit keinen Gebrauch machen, weil der Spiritus von der Qualität des Holzspiritus im Auslande jetzt nur mit 10 bis höchstens 12 RM. je Hektoliter bezahlt wird, die Selbstkosten einschließlich aller Handlungs- und Vertriebskosten aber mindestens 20 RM. betragen. Nebenbei sei bemerkt, daß Industrien, wie die Hefeindustrie, die Spiritus als Abfallerzeugnis gewinnen, bei richtiger Einrichtung und sparsamem Betrieb in der Lage sind, Spiritus zu 12 bis 15 RM. je Hektoliter auf den Markt zu bringen. Im Interesse der Allgemeinheit liegt es nicht, die unhaltbaren Zustände, unter denen die Bewirtschaftung des Branntweins seit Jahren leidet, noch durch weitere Ausdehnung der Liebesgaben für die Hersteller zu vergrößern. In der ganzen Welt werden ungeheure Überschüsse an kohlehydrathaltigen Nahrungs- und Futtermitteln erzeugt, so daß diese Überschüsse als Dünger auf die Felder gefahren werden müssen, um dort wenigstens dadurch nützlich zu wirken, daß sie deren Humusgehalt erhöhen. Selbstverständlich könnte man aus vielen dieser Stoffe (z. B. den Melassen der Rübenzucker- und Rohrzuckerindustrie) Spiritus billiger als zu 20 RM. je Hektoliter herstellen, aber es fehlt

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 45, 288 [1932].