

kammer, Glover, 3 Kammern, 2 Gay-Lussac's, einschliesslich Gebäude, Armaturen etc., jedoch ohne Dampfkessel und Luftcompressor, kostete 108—110 000 M. Ein anderes Tangentialsystem, bestehend aus Stückkiesöfen, 2 Glover, 6 Tangentialkammern = 2850 cbm, 2 Gay-Lussac's, mit Zubehör, in grossem soliden Fachwerkgebäude, stellte sich auf

rund 170 000 M. Natürlich kommt die erstmalige Ausführung allemal etwas theurer als die nachfolgenden zu stehen.

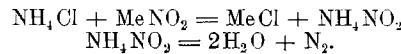
Eine einfache Rechnung ergibt schon, dass z. B. bei einer angenommenen Mehrleistung von nur 50 Proc. die Ersparnisse der einzelnen Posten beim Tangential-System gegenüber dem alten ungefähr folgende sind:

	Altes System	Tang.-System	Ersparniss
Kamerraum	2 800 cbm	1 875 cbm	925 cbm
Baufläche für das System excl. Öfen	640 qm	440 qm	200 qm
Verbrauch an Blei für die Kammern	90 200 kg	56 200 kg	34 000 kg
Kosten der gesammten Apparatur	92 500 M.	78 200 M.	14 300 M.
- des Grundstücks (qm 5 M.)	3 200 -	2 200 -	1 000 -
- der Gebäude (qm im Durchschn. 55 bez. 60 M.)	35 200 -	26 400 -	8 800 -
Gesamt-Anlagecapital	131 000 -	107 000 -	24 000 -
Zinsen und Amortisation pro 100 kg Säure 50° Bé	40 Pf.	33 Pf.	7 Pf.

Diese Ersparniss, zu der sich übrigens noch die durch hohe Ausbeute gesellt (94,1 Proc. vom chargirten Schwefel im Mittel von 11 Betriebsmonaten zweier verschiedener Fabriken) wird sich bei Einführung des Kühlintensivbetriebs bedeutend vergrössern, weil derselbe eben eine durchgreifende Ver-einfachung der Anlage bedeutet.

Ich hoffe im Vorangegangenen gezeigt zu haben, welch bedeutende Hülfsmittel auch der Bleikammerprocess den Lehren der physikalischen Chemie zu entnehmen vermag. Schon im vorigen Jahre hat Eduard Loew (Ztschr. anorg. Chem. 1900, S. 338) eine schätzenswerthe Anregung in dieser Richtung gegeben, doch ohne wesentliche Schlussfolgerungen für die Praxis zu ziehen. Möchten Andere folgen! — Ich bin fest überzeugt, dass der Kampf zwischen Contactverfahren und Kammerprocess nicht mit der Vernichtung des einen enden, sondern dass sich auch hier mit der Zeit ein Gleichgewichtszustand herausbilden wird! Bevor dies aber geschehen kann, muss die Erkenntniß allgemein geworden sein, dass das Bleikammersystem von der Art, wie es, — von der Einführung der Thürme abgesehen —, seit etwa hundert Jahren fast unverändert bis heute besteht, werth ist, dass es zu Grunde geht!

J. Gailhat angegeben worden¹⁾. Dieselbe beruht darauf, dass, wenn man zu einer überschüssigen neutralen Ammonsalzlösung eine ebenfalls neutrale Metallnitritlösung hinzusetzt und das Gemisch zum Sieden erhitzt, eine regelmässige Stickstoffentwicklung stattfindet, entsprechend den Gleichungen:



Indem das chemische Gleichgewicht, welches in Folge der Zersetzung des gebildeten Ammonnitrites fortwährend gestört wird, sich immer wieder herstellt, gelingt es, sämmtliches Nitrit zu zerlegen. Aus dem Volum des entwickelten Stickstoffes lässt sich daher die Menge des angewandten Nitrites berechnen.

Diese Methode habe ich geprüft und im Besonderen auf ihre Anwendbarkeit zur quantitativen Bestimmung des Nitritgehaltes von Harn untersucht.

Da es sich um Ermittelung von sehr wenig Nitrit in verhältnismässig grossen Flüssigkeitsmengen²⁾ handelt, so wäre das Arbeiten mit dem von Gailhat benutzten Apparate, aus welchem die Luft durch Wasserdampf verdrängt wird, sehr umständlich gewesen. Um die Entstehung beträchtlicher Druckschwankungen zu vermeiden, welche theils eine Zertrümmerung des Kolbens, theils einen Verlust an Stickstoff verursachen könnten, hätte man den Harn nach und nach zusetzen und jedesmal warten müssen, bis das entwickelte Gas wieder ausgetrieben war. Beistehend abgebildeter Apparat (Fig. 1) erwies sich als zweckmässig, auch insofern, als er bei Untersuchung von weniger ver-

Gasometrische Bestimmung von Nitriten im Harn.

Von Paul Gerlinger.

(Mittheilung aus dem pharmakologischen Institut der Universität Bonn.)

Eine gasometrische Methode zur Bestimmung von Nitriten in Gegenwart von Nitraten und andern löslichen Salzen ist von

¹⁾ Journ. de Pharm. et de Chimie, 1. Juli 1900.
6. Ser. Bd. XII, S. 9.

²⁾ Bis 300 ccm Harn.

dünntesten Nitritlösungen die rasche Ausführung mehrerer Analysen hinter einander gestattete.

In dem Erlenmeyer-Kolben *A* befindet sich eine gesättigte, neutrale, vor dem Versuche ausgekochte Lösung von Ammonchlorid. Mittels des kleinen Rückflusskühlers *B* (ca. 15 cm lang, mit glattem Kühlrohr) und des Glasrohres *C* ist derselbe mit dem Azotometer *E* gasdicht verbunden. Bei *D* ist ein Schwanzhahn in die Verbindung eingeschaltet, welcher erlaubt, das aus *A* entweichende Gas entweder in die Luft ausströmen zu lassen oder nach *E* zu leiten. Es wird nun

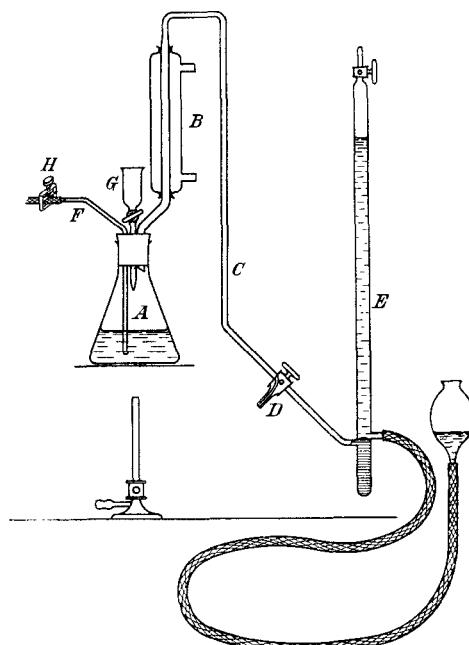


Fig. 1.

zunächst die Luft aus dem Apparate vollständig durch Kohlendioxyd verdrängt, wobei man die Glasröhre *F*, durch welche dasselbe eintritt, über der Oberfläche der Ammonlösung münden lässt und gleichzeitig diese erhitzt. Die Lösung nimmt dann nur sehr wenig Kohlensäure auf. Hierauf wird die Gasflamme entfernt, die Hähne bei *D* und *H* werden geschlossen und, unter Benutzung des Minderdruckes und gelegentlichem Zulassen von etwas Kohlendioxyd, durch den Tropftrichter *G*, dessen enges, in eine Spitze auslaufendes Rohr von Anbeginn mit Wasser gefüllt war, die (für die untenstehenden Versuche genau abpipettirte) Nitritlösung und eventuell der Harn einfliessen gelassen und der Trichter mit etwas destillirtem Wasser nachgespült. Die Flüssigkeit wird nun zum gelinden Sieden erhitzt und das aus dem Kolben austretende Gemisch von Kohlendioxyd und Stickstoff in das mit Kalilauge gefüllte Azotometer geleitet. Der kleine Rückflusskühler genügt, um die Wasserdämpfe

zurückzuhalten. Schliesslich, nach Beendigung der Gasentwickelung, wird der letzte Rest von Stickstoff durch erneutes Einleiten von Kohlendioxyd nach *E* getrieben. Wird jetzt die Gasflamme abgedreht, so hat sich bereits nach wenigen Minuten der Apparat soweit abgekühlt, dass er eventuell zu einer neuen Analyse dienen kann.

Hat man während des Versuches das Azotometer vor der directen Wärme der Gasflamme geschützt, so kann, ohne dass ein Fehler merkbar wird, das Volum des aufgefangenen Stickstoffs sofort abgelesen werden. Dasselbe wird auf die Temperatur von 0°C. und den Druck von 760 mm Quecksilber reducirt (zweckmässig mittels der Tabellen von Lunge) und aus der so erhaltenen Zahl das zersetzte Nitrit berechnet.

Die ganze Operation lässt sich in 15 bis 20 Minuten bequem zu Ende führen.

Die verwendeten Lösungen von Natrium- und Kaliumnitrit waren mit Chamäleon titriert, und zwar nach der Vorschrift von Lunge, indem ein abpipettirtes Volum einer Kaliumpermanganatlösung von 3,1710 g pro 1 l nach starkem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure auf 40–50°C. erwärmt und mit der Nitritlösung aus einer Bürette tropfenweise versetzt wurde, bis die rothe Farbe eben verschwand.

Der Titer dieser Lösungen ergab sich wie folgt:

Angewandt KMnO ₄ ccm	g	Verbraucht NaNO ₂ ccm		1 ccm Lösung enthält Nitrit g
		KNO ₂ ccm		
I. (Versuche 1–9):				
20	0,06342	11,15	—	
20	-	11,15	—	
20	-	11,15	—	0,0062
II. (Versuche 10–15):				
20	0,06342	12,26	—	
20	-	12,15	—	
20	-	12,15	—	
20	-	12,15	—	0,0057
III. (Versuche 16–20):				
20	0,06342	—	10,13	
20	-	—	10,14	
20	-	—	10,13	0,0082

Die Versuche sind theils mit reinen Ammonchlorid- und Alkalinitritlösungen ausgeführt worden (1–9), theils unter Zusatz von frischem Harn und Natriumnitrat (10 bis 20). Eine etwaige Beteiligung des Harnstoffes an der Reaction in letzterem Falle wäre ohne Einfluss auf das Ergebniss, da 1 Molekel Nitrit mit Harnstoff genau eben so viel Stickstoff entwickelt wie mit Ammonsalz. Eine störende Einwirkung der Kohlensäure auf die Nitrite ist unter den obwaltenden Umständen nicht wahrzunehmen. Die erhaltenen Resultate sind in der beifolgenden Tabelle zusammengestellt:

No.	Angewandt NaNO ₂		Angewandt KNO ₂		Zusatz von		Ablesungen			Ge- funden N (reduc.)	Entspricht einer Nitrit- menge von	Abweichung vom Mittel
	cem	g	cem	g	Harn cem	NaNO ₃ g	b mm	t °C.	N cem			
1.	3,0	0,0186	—	—	—	—	764	20	6,80	6,20	0,0192	+ 0,0003
2.	3,0	—	—	—	—	—	764	21	6,50	5,89	0,0182	- 0,0007
3.	3,0	—	—	—	—	—	764	21	6,70	6,07	0,0188	- 0,0001
4.	3,0	—	—	—	—	—	762	23	6,90	6,18	0,0191	+ 0,0002
5.	3,0	—	—	—	—	—	762	18	6,60	6,07	0,0188	- 0,0001
6.	3,0	—	—	—	—	—	762	21	6,68	6,04	0,0187	- 0,0002
7.	3,0	—	—	—	—	—	762	21	6,75	6,10	0,0189	0
8.	3,0	—	—	—	—	—	760	21	7,00	6,33	0,0195	+ 0,0006
9.	3,0	—	—	—	—	—	760	27	7,05	6,15	0,0190	+ 0,0001
										Mittel	0,0189	
10.	5,0	0,0285	—	—	100	2	752,5	15	10,20	9,39	0,0290	+ 0,0002
11.	5,0	—	—	—	—	—	751	15,5	10,15	9,30	0,0287	- 0,0001
										Mittel	0,0288	
12.	6,0	0,0342	—	—	100	2,5	751	15	12,30	11,27	0,0348	+ 0,0002
13.	6,0	—	—	—	—	—	751	15	12,16	11,14	0,0344	- 0,0002
14.	6,0	—	—	—	—	—	751	15	12,14	11,12	0,0344	- 0,0002
15.	6,0	—	—	—	—	—	751	15	12,22	11,20	0,0346	0
										Mittel	0,0346	
16.	—	5,0	0,0410	100	3	752	20	12,05	10,81	0,0412	0	
17.	—	5,0	—	—	—	752	17	11,80	10,76	0,0410	- 0,0002	
18.	—	5,0	—	—	—	752	17	11,92	10,87	0,0414	+ 0,0002	
19.	—	5,0	—	—	—	750	19	12,05	10,88	0,0415	+ 0,0003	
20.	—	5,0	—	—	—	750	19	11,95	10,79	0,0411	- 0,0001	
										Mittel	0,0412	

Es hat sich also in allen Fällen eine volle Übereinstimmung der gasometrischen mit den titrimetrischen Bestimmungen ergeben. Bei diesen letzteren tritt bekanntlich stets ein schwacher Geruch nach Stickoxyden auf, was auf einen Verlust an salpetriger Säure hinweist. Doch ist dieser Verlust bei Ausführung der Titration nach der Lungeischen Vorschrift so gering, dass diese Methode zu den exactesten der analytischen Chemie gerechnet wird. Die Abweichungen der auf beiden Wegen gewonnenen Resultate von einander sind in den Gailhat'schen wie in den vorstehenden Versuchen so klein, dass wohl auch die gasometrische Methode auf bedeutende Genauigkeit Anspruch erheben darf.

Zur Kenntniss des Colophoniums.

Nachtrag.

Von Dr. W. Fahrion.

In einer vom 16. November datirten Zuschrift an die Chemiker-Zeitung¹⁾ macht Weigel darauf aufmerksam, dass die krystallisierte Säure C₁₃H₂₀O₂, welche er in Gemeinschaft mit Tschirch²⁾ aus dem Strassburger Terpentin isolirte, von ihnen nicht Abietin-, sondern Abieninsäure genannt wurde. Die betreffende Arbeit war mir nur aus

Referaten bekannt, in erster Linie aus demjenigen von Dieterich³⁾), dem ich daher die Verantwortung für den Irrthum überlassen muss. Dieser Irrthum fiel mir insofern nicht auf, als ja Cailliot⁴⁾ schon vor langer Zeit aus dem Strassburger Terpentin eine krystallisirbare Säure erhalten und Abietinsäure genannt hatte.

Nachdem also nicht, wie ich angegeben⁵⁾, Tschirch und Weigel anderweitig über den Namen Abietinsäure verfügt haben, so hätte für mich kein Hinderniss vorgelegen, diese älteste Bezeichnung für die Harzsäure des Colophoniums beizubehalten. Andererseits hat aber auch der Name Sylvinsäure seine Berechtigung: ich habe nachgewiesen, dass die vermeintliche Abietinsäure Mach's, mit der Formel C₁₉H₂₈O₂, mit der Sylvinsäure identisch ist, welch letzterer von jeher die Formel C₂₀H₃₀O₂ zugeschrieben wurde.

Bei dieser Gelegenheit mag nachträglich eine Litteraturangabe über das Colophonium erwähnt sein, welche ich übersehen habe. Aus Mittheilungen von Benedikt⁶⁾ geht hervor, dass das Colophonium nach dem Abtreiben des Terpentinöls noch längere Zeit erhitzt wird, bis die Schmelze vollkommen amorph geworden ist. Je vollständiger die krystallisierte Substanz zerstört wird, desto durchsichtiger und geschätzter wird das Colophonium. Die besten Sorten sind ganz krystallfrei,

¹⁾ Chem. Rev. 1901, 118.

²⁾ Journ. de Pharm. 16, (1830), 436.

³⁾ D. Z. 1901, 1199, 1206.

⁴⁾ Realencykl. der Ges. Pharm. 1887, 225; vgl. auch d. Z. 1896, 429.

¹⁾ Chem.-Zeitg. 1901, 1065.

²⁾ Arch. Pharm. 1900, 238, 387, 411.