

Schmelzen die Lauge und die vorhandenen Salze in dem richtigen Verhältnis vorhanden waren. Die rechte Seite der Abbildung zeigt, aus welchen Schichten das ältere Lager von Solvay entstanden ist.

Diese Beispiele zeigen, in welchen vorzüglichen Uebereinstimmungen die Theorie mit den geologischen Befunden ist. Man könnte dies auch an mehr nebensächlichem Vorkommen, z. B. an der sekundären Bildung von Borazit und anderen, nachweisen. Aber auch scheinbare Unstimmigkeiten lassen sich verhältnismäßig leicht erklären. So findet man in den Kalilagern bekanntlich mehr Steinsalz und Anhydrit, als dieses theoretisch der Fall sein müßte. Die Erklärung liegt jedenfalls darin, daß während der Ausscheidung der Salze der verdunstenden Salzpflanze Laugen, die an Steinsalz und schwefelsaurem Kalk reicher waren, zugeführt wurden.

Auch die Kalilager des Werra- und Fuldagebietes sind schon bei ihrer primären Bildung verändert worden. Hier haben offenbar zweimal große Laugeneinbrüche die ausgeschiedenen Kalisalze unter Bildung von Sylvin verändert, so daß man jetzt dort zwei Sylvinlager findet. Bekanntlich stimmen auch die Kalilager im Elsaß durchaus nicht mit der auseinandergesetzten Schichtenfolge überein. Es ist dies nicht weiter verwunderlich. Die Lager sind mit Sicherheit keine direkten Ausscheidungen aus Meerwasser, sie gehören ja auch einem ganz anderen geologischen Zeitraum, dem Tertiär, an, und sind jedenfalls wohl in der Art entstanden, daß jährlich Zuflüsse von stark chlormagnesiumhaltigen Laugen erfolgten, die eine Ausscheidung von Steinsalz und Carnallit bewirkten, und daß der folgende Laugeneinbruch die Carnallitschicht unter Bildung von Sylvin zersetzte, so daß sich periodische Schichten von Steinsalz und Sylvin bildeten. In dem oberen Teile des Lagers findet man alsdann noch ein großes Carnallitlager. Die zufließenden Laugen entstammen höchstwahrscheinlich früher ausgeschiedenen Zechsteinsalzen, worauf besonders auch noch die Bildung der Lager im Tertiär hindeutet.

Meine Herren, ich glaube, daß ich damit gezeigt habe, in welcher vorzüglicher Uebereinstimmung die chemische Theorie der Kalilager mit den geologischen Befunden steht. Die Theorie ist längst aus dem Stadium der Hypothese herausgetreten und kann gewiß noch bei mancher schönen Untersuchung über die Kalilager als Hilfsmittel dienen.

Die Stickstoffbestimmung in Kohle und Koks.

Von Dipl.-Ing. Dr. Hermann C. Fleischer, Göppingen.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie in Halle a. S.¹⁾.]

Einleitung.

Im Mittelpunkt des allgemeinen Interesses steht in diesen Zeiten die chemische Auswertung der Kohle. Namhafte Ingenieure, Chemiker und Volkswirte beschäftigen sich mit dem Problem, sie möglichst rationell und gewinnbringend auszunützen und zu verhindern, daß große Werte nutzlos und unwiederbringlich verloren gehen.

Zu den wichtigsten diesbezüglichen Fragen wirtschaftlicher und technischer Natur gehört das bestmögliche Stickstoffausbringen. Die deutsche Stickstoffbilanz war vor dem Kriege passiv. Im Jahre 1912 betrug der Einfuhrüberschuß an Chilesalpeter 785 000 t im Werte von 173 Millionen Mark. Unter den deutschen Einfuhrartikeln stand die Salpeterimport an 13. Stelle. Sie übertraf die Seiden-,

¹⁾ Die erste Grundlage dieser Dissertation bildet eine auf Anregung des Herrn Geh. Rates Prof. Dr. H. Bunte in dem chemisch-technischen Laboratorium der Technischen Hochschule Karlsruhe unter Mitwirkung von Prof. Dr. E. Terres ausgeführte Diplomarbeit. Diese wurde dann mit Unterstützung des Halleschen Verbandes im Laboratorium für angewandte Chemie zu Halle a. S. namentlich durch praktische Anwendung der Mikroanalyse weiter ausgearbeitet und auf Braunkohle ausgedehnt. E. Erdmann.

Kautschuk- und Erdöleinfuhr. Die letztere sogar um das Zweieinhalbfache¹⁾. Bei der Wichtigkeit des Stickstoffes für Volksernährung und Kriegführung lagen die Bestrebungen, den heimischen Markt hierin unabhängig zu machen, also auf der Hand.

Zwei Wege können zu diesem Ziele führen. Der eine, wichtigere, die Bindung des Luftstickstoffes, ist von Haber, Frank, Caro u. a. beschritten worden. Der zweite Weg besteht in der Vergasung oder Entgasung von Kohle und der Gewinnung der Nebenprodukte.

Es liegt nicht im Rahmen dieser Abhandlung, die Frage zu erwägen, wie dies auf gewinnbringende Weise zu geschehen hat.

Viele Berechnungen — besonders sei die großzügige Arbeit Professor Klingenberg's²⁾ hervorgehoben — beschäftigen die Fachkreise, ob es vom nationalen oder privatwirtschaftlichen Standpunkt aus günstiger ist, die Kohle zu verfeuern oder zu vergasen.

Die diesen Arbeiten zugrundeliegenden Werte für den Stickstoffgehalt der Kohle sind meistens nach dem Verfahren von Kjeldahl gewonnen worden. Es sind aber von verschiedenen Seiten in den letzten Jahren Bedenken gegen die Zuverlässigkeit dieser Methode im vorliegenden Falle laut geworden. Die fundamentale Zahl dieser Berechnungen, der ursprüngliche Gehalt an Stickstoff, steht also bis jetzt durchaus nicht einwandfrei fest.

Dies gab zu nachstehenden Untersuchungen Veranlassung.

Es kann bei den in Frage kommenden Summen nicht als müßiges Unterfangen bezeichnet werden, festzustellen, ob der N-Gehalt einer Kohle beispielsweise $\frac{2}{10}\%$ höher oder niedriger ist. Denn so klein der Unterschied an sich ist, so beträgt er doch 10—40% des Gesamtstickstoffgehaltes. Dies spielt bei einer deutschen Erzeugung von 500000 t Ammonsulfat im Werte von 125 Millionen Mark, wie sie nach Ost³⁾ im Jahre 1912 war, eine sehr erhebliche Rolle. Auch leuchtet ohne weiteres ein, daß es nicht gleichbedeutend ist, ob z. B. bei mitteldeutschen Braunkohlen ein Stickstoffgehalt von 0,25—0,4%, wie Klingenberg nach Wolff⁴⁾ angibt, den Berechnungen zugrunde gelegt wird, oder ein solcher von 0,5—1%, wie er in den vom Verfasser untersuchten Braunkohlen festgestellt wurde.

Stickstoffgehalt ist noch nicht Stickstoffausbringen. Diese Arbeit wird zeigen, daß in Wirklichkeit in der Kohle mehr Stickstoff enthalten ist, als die bisher übliche Bestimmungsmethode finden läßt. Sollte die Betonung dieser Tatsache die Fachkreise veranlassen, dem Ausbringen an gebundenem Stickstoff, das bis jetzt z. B. für Steinkohlenentgasung nur 10—14% beträgt, erhöhte Aufmerksamkeit zu schenken, so wird die durch analytische Feststellung eröffnete theoretische Möglichkeit sich vielleicht auch zu praktischem Nutzen erweitern lassen.

I. Die Entwicklung der Stickstoffbestimmungsmethoden in organischen Körpern.

A) Methode von Dumas, ihre Modifikationen und Fehlerquellen.

In den Uranfängen geht die quantitative Stickstoffbestimmung in organischen Körpern auf Gay-Lussac und Thénard zurück. Sie suchten schon im ersten Dezennium des 19. Jahrhunderts dieses in vielen Kohlenstoffverbindungen vorhandene Element zu bestimmen. Ihre Methode war noch sehr primitiv. Sie verbrannten die Substanz mit Kaliumchlorat in einem senkrecht stehenden, ein-

1) Nach einer Tabelle der volkswirtschaftlichen Abteilung der Reichsbekleidungsstelle (Professor Arndt).

2) Zeitschr. des Vereins deutscher Ingenieure 62, 1 (1918).

3) Chemische Technologie, Leipzig 1914.

4) Stahl und Eisen, Heft 12 (1914).

seitig geschlossenen Rohre, absorbierten in den entstehenden Gasen Kohlensäure und Sauerstoff und sahen den Gasrest als Stickstoff an.

Weiter hat sich dann Gay-Lussac gemeinsam mit Liebig mit der Frage befaßt. Die ersten Versuche sind von ihnen am knallsauren Silber gemacht worden.

Einigermaßen brauchbare Resultate zu erhalten, gelang jedoch erst Liebig, als er die Stickstoffbestimmung getrennt von der Elementaranalyse auf Kohlenstoff und Wasserstoff vornahm. Er verbrannte die Substanz in einem gemessenen Luftvolum im einseitig geschlossenen Rohre und bestimmte nach Absorption der Kohlensäure den Raumzuwachs. Jedoch war er hauptsächlich wegen der Schwierigkeit, die Bildung von Stickstoffoxyden zu verhindern, von seinen Ergebnissen keineswegs befriedigt.

Immerhin war mit den Versuchen Liebig's ein großer Schritt nach vorwärts getan und der weiteren Forschung der Weg geebnet.

Dumas hat dann, den Anregungen Henry und Plissons¹⁾ folgend, die nach ihm benannte Methode der absoluten²⁾ Stickstoffbestimmung in organischen Körpern geschaffen.

Er verbrannte die Substanz im Kohlensäurestrom, den er durch Erhitzen von Bleikarbonat gewann³⁾, legte eine im Wasserstoffstrom reduzierte Kupferspirale zur Zersetzung etwa entstandener Stickoxyde vor und absorbierte die Kohlensäure durch starke Kalilauge⁴⁾. Der entwickelte Stickstoff wurde über Quecksilber gemessen.

Diese im Jahre 1831 zuerst veröffentlichte Methode von Dumas hat sich allgemein eingebürgert und ist, nachdem Schiff⁵⁾ sie durch Einführung des noch jetzt gebräuchlichen Azotometers bequemer gestaltet hatte, in ihren Grundzügen bis auf den heutigen Tag unverändert geblieben. Sie findet sich in zwei Ausführungsformen (Verbrennung im geschlossenen und im offenen Rohr) in allen Lehrbüchern der analytischen Chemie beschrieben⁶⁾.

In Einzelheiten ist die Methode vielfach modifiziert worden. Die Abänderungen beziehen sich einmal auf die Apparatur. So sind andere Auffangvorrichtungen für das Gas angegeben worden von Zulkowsky⁷⁾, Ludwig⁸⁾, Schwarz⁹⁾, Groves¹⁰⁾, Städel¹¹⁾ und Gattermann¹²⁾.

Dies ist aber nicht von wesentlicher Bedeutung. Im allgemeinen genügt das Schiffsche Azotometer allen berechtigten Ansprüchen.

Wichtiger sind die Modifikationen des chemischen Verfahrens, die sich auf das Oxydationsmittel beziehen. Man machte die Beobachtung, daß gewisse Verbindungen ihren Stickstoff im Kohlensäurestrom nur sehr schwer abgeben. Daher empfahl Strecker¹³⁾, bei schwer verbrennlichen Substanzen dem zum Mischen dienenden Kupferoxyd pulverförmige arsenige Säure zuzusetzen. Allgemeinere Anwendung hat dieser Vorschlag nicht gefunden.

1) Journal de Pharm., Jahrg. 1830, 249.

2) Die relative Stickstoffbestimmung, wie sie von Liebig, Bunsen, Marchand u. a. angegeben ist, gestattet nur, das Verhältnis des Stickstoffes zur entstandenen Kohlensäure zu ermitteln.

3) Henry und Plisson gewannen die Kohlensäure viel zweckmäßiger aus Kaliumbikarbonat.

4) Ann. de chim. et de phys. 47, 198 (1831).

5) Zeitschr. f. analyt. Chemie 7, 430 (1868); Ber. 13, 885 (1880).

6) Vgl. z. B. Treadwell, Quantitative Analyse.

7) Zeitschr. f. analyt. Chemie 17, 224 (1878); 20, 257 (1881).

8) Ber. 13, 883 (1880).

9) Ber. 13, 771.

10) Ber. 13, 1341.

11) Zeitschr. f. analyt. Chemie 19, 453 (1880).

12) Zeitschr. f. analyt. Chemie 24, 57 (1885).

13) Fehling, Handwörterbuch der Chemie, 2. Aufl., 1, 878.

Stillingfleet Johnson¹⁾ fand, daß man bei Cyanverbindungen nach der alten Arbeitsweise ständig zu niedrige Stickstoffwerte erhält. Er verbrannte deshalb die Substanz zum Schluß im Sauerstoffstrom. Diesen erzeugte er durch Erhitzen von Kaliumchlorat, das in einem besonderen Schiffchen in das Verbrennungsrohr eingeführt wurde.

J. A. Muller²⁾ verbrennt Cyanverbindungen zur Stickstoffbestimmung nach Dumas im Schiffchen mit einem geschmolzenen Gemisch von 87 Teilen Kaliumbichromat und 13 Teilen Bleichromat. Die Verbrennung dauert nach ihm kaum 2 Stunden.

Schwer zu verbrennende Substanzen, wie z. B. Akridinderivate und Isoakridon mischen Kehrman und Matusinsky³⁾ mit der gleichen Gewichtsmenge Kaliumbichromat und Kupferoxyd. Sie empfehlen dies Verfahren hauptsächlich für Körper, die reich an Kohlenstoff und Stickstoff, arm an Wasserstoff sind.

Die unvollkommene Verbrennung kann nicht nur bewirken, daß zu wenig Stickstoff gefunden wird, sie kann auch die Ursache zu hoher Stickstoffzahlen sein.

In dieser Beziehung machte U. Kreuzler⁴⁾ in einer ausführlichen Kritik der Dumasschen Methode zuerst auf die Gefahr aufmerksam, daß bei der Elementaranalyse schwer verbrennliches Methan entstehen kann. Bei der Zuckerverbrennung erhielt er 0,4—0,6 ccm unabsorbiertes, brennbares Gas. Um das Methan völlig zu Kohlensäure und Wasser zu verbrennen, empfiehlt er die Anwendung von Kupferoxydasbest statt Kupferoxyd. Auch Bader und Stohmann⁵⁾ haben Kupferoxydasbest bei der Dumasschen Bestimmung benutzt.

P. Haas⁶⁾ stellte dann bei der Stickstoffbestimmung komplizierter Basen, in deren Molekül sich zwei CH_3 -Gruppen an demselben C-Atom befinden (es waren dies Kondensationsprodukte des Dimethyldihydroresorcins mit primären Aminen), in dem aufgefangenen Stickstoff einen Gehalt an Methan fest und erhielt infolgedessen zu hohe Werte. Der Fehler ließ sich vermeiden, wenn an Stelle des Kupferoxydes Bleichromat genommen wurde.

Der Reinheit des zur Luftverdrängung und zum Ausspülen des Stickstoffes benutzten Kohlendioxydes haben verschiedene Forscher ihre Aufmerksamkeit zugewandt. Kreuzler fand, daß das im Kippschen Apparat aus Marmor und Salzsäure entwickelte Gas zumeist mindestens $\frac{1}{1000}$ Volum Luft enthält. Aber Hufschmidt⁷⁾ gelang es ebensowenig, aus Natriumbikarbonat ganz reines Kohlendioxyd zu erhalten. In 3 Liter findet er 0,5 ccm unabsorbierbares Gas.

Die Schwierigkeit, ganz reine Kohlensäure zu erhalten, vor allem aber die an dem feinen Kupferoxyd äußerst festhaftenden Luftreste zu entfernen, veranlassen Cazeneuve und Hugounenq⁸⁾, auf die Anwendung der Luftpumpe zurückzugreifen, wie sie Dumas ursprünglich benutzte. Sie entwickeln die Kohlensäure aus Manganokarbonat und leiten sie über das erhitzte Kupferoxyd. Dann evakuieren sie das Verbrennungsrohr und wiederholen dies mehrmals, um auf diese Art auch die letzten Luftreste zu entfernen. Das Manganokarbonat bevorzugen sie, weil es sich leicht trocken erhalten läßt, seine Zersetzung durch Aenderung der Farbe bekanntgibt und nicht wie Natriumkarbonat beim Abkühlen des Verbrennungsrohres die Kohlensäure wieder absorbiert und ein Zurücksteigen der Kalilauge ermöglicht.

1) Chem. News 50, 191 (1883); 53, 76 (1886).

2) Bull. Soc. chim. 33, 951.

3) Ber. 45, 3502.

4) Landw. Vers.-Stat. 24, 35; 31, 207 (1885).

5) Chemiker-Ztg. 27, 663.

6) Proceedings Chem. Soc. 22, 81.

7) Ber. 18, 1441 (1885).

8) Bull. Soc. chim. 49, 900.

Auch F. Blau¹⁾ hat, weil er es für unmöglich hält, die Luft aus pulverförmigem Kupferoxyd völlig zu vertreiben, die Dumassche Methode einer Modifikation unterworfen, indem er die reine Substanz in einem Schiffchen im Kohlen säurestrom zuerst verkohlt, dann im Sauerstoffstrom verbrennt und den überschüssigen Sauerstoff durch Kupfer absorbiert.

Haber und Ginsberg²⁾ haben eine Untersuchung über Elementaranalyse von Kohlen angestellt, in welcher sie als die Quelle der Schwierigkeiten bei der Kohlenanalyse den Umstand bezeichnen, daß Methan über Kupferoxyd nur sehr schwer verbrennlich ist. Sie nehmen daher zum Platinasbest³⁾ ihre Zuflucht. Die beiden Forscher haben sich nur mit der Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in der Kohle, nicht mit der des Stickstoffes beschäftigt. Sie nehmen aber Anlaß, die Menge der Stickstoffsäuren zu bestimmen, die bei der Verbrennung der Kohle entstehen. Sie finden, daß bei der Elementaranalyse der Kohle über Kupferoxyd im Sauerstoffstrom der Kohlenstoff infolge der Bildung von Stickstoffsäuren bis zu 0,15 %₀, bei der Verbrennung über Platinasbest bis zu 0,18 %₀ zu hoch bestimmt wird, weil die Stickstoffsäuren sich in der Kalilauge des Liebig'schen Kaliapparates auflösen.

Das macht für die Kohlenstoffbestimmung nicht viel aus, kann aber für die Stickstoffbestimmung erhebliche Fehler bedingen, wie verschiedene Forscher festgestellt haben. So bestätigt J. O'Sullivan⁴⁾ die schon früher von Frankland und Armstrong⁵⁾ gemachte Beobachtung, daß der nach Dumas' Methode entwickelte Stickstoff immer eine merkliche Menge von Stickoxyd enthält. Felix Klingemann⁶⁾ hat diese Mengen in einer großen Anzahl von Analysen bestimmt und gefunden, daß die Stickoxydbildung nicht von dem Stickstoffgehalt der analysierten Verbindung abhängig ist, sondern von der Art der Bindung des Stickstoffes im Molekül. Die verschiedenen Körperklassen verhalten sich verschieden. Während die Hydrazine z. B. wenig oder gar kein Stickoxyd liefern, geben die Azine und Glyoxaline, obwohl sie selbst gar keinen Sauerstoff enthalten, sondern diesen erst dem beigemischtem Kupferoxyd entziehen müssen, stets sehr bedeutende Mengen von Stickoxyd, gewöhnlich zwischen 5 und 10 %₀.

Schließlich darf eine Veröffentlichung von Victor Meyer und Otto Stadler⁷⁾ hier nicht unerwähnt bleiben. Sie fanden, daß organische Schwefelverbindungen bei schneller Verbrennung nach dem Dumasschen Verfahren viel Kohlenoxyd liefern und erklären dies so, daß das entwickelte Schwefeldioxyd bei Gegenwart glühenden Kupfers das Kohlendioxyd zu Kohlenoxyd reduziert. Hieraus wäre der Schluß zu ziehen, daß schwefelhaltige organische Substanzen zur Stickstoffbestimmung sehr langsam oder aber mit Hilfe von Bleichromat verbrannt werden müssen. In letzterem Falle oxydiert sich das Schwefeldioxyd leicht und bleibt als Bleisulfat im Verbrennungsrohr zurück.

Bei hoher Temperatur wird übrigens durch Kupfer allein schon die Dissoziation des Kohlendioxydes begünstigt.

Zusammengefaßt ergeben sich aus der vorstehenden Literatur folgende Fehlerquellen für die Stickstoffbestimmung nach Dumas:

1. Unvollständige Verbrennung der Substanz unter Zurückbleiben stickstoffhaltiger Kohle.
2. Bildung von Methan und unvollständige Verbrennung dieses Gases.

1) Monatsheft für Chemie 13, 277.

2) Zeitschr. f. analyt. Chemie 36, 557 (1897).

3) Ueber Platinasbest verbrennt Methan schon bei 404—414°.

4) Journ. Soc. Chem. Ind. 11, 327.

5) Journ. of Chem. Soc. 21, 109.

6) Ber. 22, 3064 (1889).

7) Ber. 17, 1576 (1884).

3. Unreinheit des zum Spülen des Rohres benutzten Kohlendioxydes.
4. Verunreinigung des entwickelten Stickstoffes durch Luft, die dem Kupferoxyd anhaftet.
5. Verunreinigung durch Stickoxyde.
6. Verunreinigung durch Kohlenoxyd, das sich namentlich bei der Analyse schwefelhaltiger Substanzen bilden kann, aber bei Anwendung sehr hoher Temperaturen auch ohne Mitwirkung von Schwefeldioxyd durch Dissoziation des Kohlendioxydes entstehen kann.

Auf alle diese Fehlerquellen wird im experimentellen Teil zurückzukommen sein.

B) Methode von Varrentrapp-Will.

Neben der Dumasschen Arbeitsweise hat früher die von Varrentrapp und Will¹⁾ auf Anregung Wöhlers ausgearbeitete Methode für die Stickstoffbestimmung in organischen Körpern Bedeutung besessen. Sie beruht darauf, daß der Stickstoff einer großen Zahl organischer Verbindungen durch Erhitzen mit Natronkalk in Ammoniak übergeht. Das gebildete Ammoniak wird titrimetrisch bestimmt.

Die theoretische Erklärung des Prozesses hat davon auszugehen, daß die meisten stickstoffhaltigen Körper beim Glühen für sich in Ammoniak, anderweitige flüchtige Destillationsprodukte und zurückbleibende stickstoffhaltige Kohle zerfallen. Letztere wird beim Schmelzen mit Alkalihydroxyd zuerst in Cyanalkali und dann bei Gegenwart von Wasser in Ammoniak und kohlen-saures Alkali übergeführt²⁾.

Die Varrentrapp-Willsche Methode leidet an dem Uebelstand, daß sie nicht bei allen Körpern den Uebergang des gesamten Stickstoffes in Ammoniak gewährleistet. Beispielsweise ist sie für Proteinstoffe nicht ohne weiteres geeignet. Amine mit organischen Resten, wie Anilin, erleiden beim Erhitzen mit Natronkalk keine Umwandlung in Ammoniak, ebensowenig werden Nitrate und Nitroverbindungen vollständig reduziert.

Da außerdem diese Methode in der Ausführung nicht ganz einfach ist, so ist sie durch das Kjeldahlsche Verfahren, bei welchem die Ueberführung des Stickstoffes in Ammoniak auf bequemere Weise erfolgt, verdrängt worden.

Hieran haben auch Vorschläge, das Varrentrapp-Willsche Verfahren zu verbessern, indem dem Natronkalk Zusätze von Natriumhyposulfit und Natriumformiat³⁾ oder Natriumazetat⁴⁾ oder Kalziumoxalat⁵⁾ gemacht werden, nichts ändern können.

C) Methode von Kjeldahl und deren Modifikationen.

Die von Kjeldahl⁶⁾ im Jahre 1883 gemachte Entdeckung, daß viele organische Substanzen ihren Stickstoff in Form von Ammoniak abgeben, wenn sie durch heiße konzentrierte Schwefelsäure unter Zusatz von Phosphor-pentoxyd und Kaliumpermanganat oxydiert werden, hat auf die quantitative Stickstoffbestimmung organischer Verbindungen maßgebenden Einfluß gewonnen.

Die Kjeldahlsche Methode ist die vorherrschende geworden. Ihre Veröffentlichung erregte sofort das lebhafteste Interesse der auf dem Gebiete der Agrikulturchemie tätigen Forscher; Kjeldahl selbst wandte sie im Carlsberg-Laboratorium bei Kopenhagen ursprünglich auf landwirtschaftliche Erzeugnisse an.

1) Berzelius' Jahresbericht f. 1842, 159; Liebigs Annalen 39, 257.

2) Vgl. Quantin, Bull. Soc. Chim. 50, 198 (1888).

3) Arnold, Chemiker-Ztg. 9, 715 (1885).

4) Houzeau, Chemiker-Ztg. 9, 998.

5) Boyer, Compt. rend. 113, 503 (1891).

6) Zeitschr. f. analyt. Chemie 22, 366 (1883).

Sie wurde auf Veranlassung von Maercker an der Versuchsstation Halle durch dessen Assistenten Heffter, Hollrung und Morgen¹⁾ eingehend geprüft und mit der Varrentrapp-Willschen Methode verglichen. Dieser Vergleich fiel außerordentlich zugunsten der Kjeldahlschen Methode aus, denn sie erwies sich bei größerer Genauigkeit als einfacher und schneller in der Ausführung, als billiger und viel bequemer namentlich für die Bestimmung des Stickstoffes in Flüssigkeiten. Sie verlangte keine besonders feine Zerteilung der zu analysierenden Substanz und lieferte stets farblose Destillate, in denen das Ammoniak sehr scharf auch bei künstlicher Beleuchtung titriert werden konnte. Selten hat sich eine wichtige analytische Methode so schnell wie diese allgemein in die Praxis eingeführt. Schon ein Jahr nach ihrer Veröffentlichung bestimmten maßgebende Versuchsstationen den Stickstoff in allen Dünge- und Futtermitteln, außer salpeterhaltigen, nur noch auf diese Art, und in schneller Aufeinanderfolge sind Arbeiten über das Kjeldahlsche Verfahren veröffentlicht worden, welche übereinstimmend das Resultat ergaben, daß es eine größere Genauigkeit der Feststellung des Ammoniakstickstoffes verbürgt, als sie nach den bisher üblichen Methoden zu erreichen war²⁾.

Nach der ursprünglichen Vorschrift Kjeldahls wird die stickstoffhaltige Substanz mit einem Gemisch aus Schwefelsäurehydrat mit Phosphorsäureanhydrid einige Stunden erhitzt, bis eine klare hellbraune Lösung entstanden ist. Dann wird die heiße Flüssigkeit durch Einstreuen von gepulvertem Kaliumpermanganat oxydiert. Diese Reaktion ist sehr heftig und vollzieht sich in dem Bruchteil einer Minute unter Entwicklung grünlicher Dämpfe und starkem Verpuffen, oft werden selbst Funken in der stark schäumenden Flüssigkeit sichtbar. Letztere wird farblos und bei weiterer Hinzufügung von Permanganat blaugrün. Damit ist die Oxydation beendet. Nach dem Erkalten wird mit Wasser in einen Destillationskolben gespült, mit Natronlauge übersättigt, das Ammoniak abdestilliert und im Destillat titriert.

Verbesserungsvorschläge, wie sie bald auftauchten, beziehen sich zunächst auf die Abkürzung der Erhitzungsdauer.

H. Wilfarth³⁾ zeigte, daß durch Zusatz geringer Mengen eines Metalloxydes als Sauerstoffüberträger eine Herabminderung der Zersetzungsdauer auf einen Bruchteil der sonst erforderlichen Zeit herbeigeführt werden kann. Sehr wirksam fand er Kupferoxyd und ganz besonders Quecksilberoxyd⁴⁾. Für letzteres kann auch metallisches Quecksilber verwendet werden. Um die entstandenen Quecksilberammoniumverbindungen zu zersetzen, wird der mit Kalilauge übersättigten Lösung vor dem Destillieren Schwefelkalium zugesetzt, wodurch das Quecksilber als Schwefelquecksilber gefällt wird. Der Zusatz von Schwefelkalium ist, wie O. Böttcher⁵⁾ gezeigt hat, nicht notwendig, wenn man für eine starke Wasserstoffentwicklung sorgt und hierzu vor der Destillation etwa 1½ g Zinkstaub zusetzt⁶⁾. Einen Zusatz von Zinkspänen empfahl schon Kjeldahl in seiner

1) Chemiker-Ztg. 8, 432 (1884).

2) Bosshard, Zeitschr. f. analyt. Chemie 24, 199 (1885); Pfeiffer und Lehmann, ebenda 24, 388 (1885); C. Arnold, Arch. Pharm. 23, 177 (1885); Repert. analyt. Chemie 4, 97; Martinotti, Zeitschr. f. analyt. Chemie 28, 415 (1889).

3) Chem. Zentralbl. 1885, 17, 113; vgl. dazu auch Reitmair und Stutzer, Repert. analyt. Chemie 5, 232; J. A. Müller, Ann. chim. phys. 22, 393; Gerlach und Süvern, Chemiker-Ztg. 18, 1902 (1894); Kellner, Böttcher, Diesselhorst, ebenda 19, 35 (1895); A. Bömer, ebenda 19, 166 (1895); Chausse, Zeitschr. f. analyt. Chemie 36, 524 (1897); Procter und Turnbull, Journ. Soc. Chem. Ind. 19, 130 (1900); Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie 57, 515.

4) Bei Zusatz von Quecksilberoxyd wird Phosphorsäureanhydrid entbehrlich; Wilfarth verwendet ein Gemenge von konzentrierter und rauchender Schwefelsäure.

5) Landw. Vers.-Stat. 41, 170 (1892).

6) Maquenne und Roux, Chem. Zentralbl. 1899, I, 1295, verwenden Natriumhypophosphit zum Ausfällen des Quecksilbers.

ursprünglichen Vorschrift, um das Stoßen der ammoniakhaltigen Lösung zu vermeiden; indessen ist zu beachten, daß durch starke Wasserstoffentwicklung ein Versprühen der alkalischen Flüssigkeit stattfindet und Natronlauge in das Destillat übergerissen werden kann (Bosshard, Pfeiffer und Lehmann, Maquenne und Roux, Schilling¹⁾, Harrison und Self²⁾. Ein größerer Ueberschuß an Natronlauge ist daher zu vermeiden und für die Destillation ein Sicherheitsrohr³⁾ einzuschalten. Aber auch der Alkaligehalt des Glases kann für genaue Untersuchungen in Betracht kommen⁴⁾. Um Fehlerquellen der Kjeldahl-Bestimmung auszuschalten, ist es erforderlich, einen blinden Versuch anzustellen⁵⁾.

Ulsch⁶⁾ benutzt als Katalysator zur Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit ein Gemenge von Kupferoxyd und Platinchloridlösung.

Viele andere Untersuchungen beschäftigen sich mit der Prüfung, inwieweit das Kjeldahlsche Verfahren eine allgemein anwendbare Methode sei oder sich zu einer solchen ausgestalten lasse.

So hat Dafert⁷⁾ eine große Anzahl reiner organischer Verbindungen nach Kjeldahl analysiert, auf welche diese Bestimmungsmethode bisher nicht angewendet war. Die Menge des erhaltenen Ammoniaks betrug in manchen Fällen 100 % der theoretischen Menge, in den meisten 90 %, in sehr wenigen 50 %, und in einem Falle (bei den Hydrazinen) nur 20 %. Zu den Körpern, die eine Vorbehandlung brauchen, rechnet er die Nitro-, Nitroso-, Azo-, Diazo-, Hydrazo- und Aminoazokörper, die Nitrate und Nitrite, die Hydrazine und wahrscheinlich die Cyanverbindungen. Er ist der Ansicht, daß die Kjeldahlsche Methode sich nicht dazu eigne, die Dumassche ganz allgemein zu ersetzen.

J. H. Stebbins⁸⁾ erhielt schlechte Resultate mit aromatischen stickstoffhaltigen Substanzen. Sie besserten sich oft bei Zusatz von Zucker.

Vielfach hat man sich bemüht, die Kjeldahlsche Methode so zu modifizieren, daß sie auch bei salpeterhaltigen Stoffen den Gesamtstickstoff finden läßt. R. Warington⁹⁾ hilft sich so, daß er die vorhandene Salpetersäure zuvor durch Erhitzen mit schwefelsaurem Eisenoxydul und Salzsäure entfernt, das entweichende Stickoxyd für sich bestimmt und den Rückstand nach Kjeldahl analysiert. Aber nach von Asbóths¹⁰⁾ zahlreichen Versuchen läßt sich der Stickstoff in allen stickstoffhaltigen Körpern (einschließlich der Nitrate) mittels der Kjeldahl-Wilfarthschen Methode bestimmen, mit alleiniger Ausnahme der Pyridin- und Chinolingruppe. Nur muß man bei Cyanverbindungen, oder wenn der Stickstoff mit Sauerstoff verbunden ist, Rohrzucker hinzufügen und bei Nitraten Benzoesäure. Die aus den Nitraten freiwerdende Salpetersäure wirkt nitrierend auf die Benzoesäure, während der Rohrzucker den nötigen Wasserstoff für die Ammoniakbildung liefert¹¹⁾. Mit geringerer oder größerer Genauigkeit wird dann bei den einzelnen Gliedern der vielen Gruppen stickstoffhaltiger Stoffe der Stickstoff gefunden. Pyridin, Chinolin, Cinchonin und ihre Salze geben aber Resultate, welche weit hinter den berechneten Werten zurückbleiben.

1) Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 1887, 707.

2) Chem. Zentralbl. 1910, II, 836 (aus Pharmac. Journ. 31, 4).

3) Pfeiffer und Lehmann, Zeitschr. f. analyt. Chemie 24, 392 (1885); Stutzer und Reitmair, l. c.; Kjeldahl, Zeitschr. f. analyt. Chemie 29, 461 (1890); Foerster, Chemiker-Ztg. 23, 197 (1899).

4) Jalowitz, Chem. Zentralbl. 1904, II, 1068; Barelt und Schönewald, ebenda.

5) Harrison und Self, l. c.; Maquenne und Roux, Chem. Zentralbl. 1899, I, 1295.

6) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1886, 81.

7) Zeitschr. f. analyt. Chemie 24, 454 (1885), und Landw. Vers.-Stat. 34, 311 (1888).

8) Journ. Am. Chem. Soc. 7, 108.

9) Chem. News 52, 162 (1885).

10) Chem. Zentralbl. 1886, 161; vgl. dazu Arnold, Arch. Pharm. 24, 785 (1886).

11) Ueber die Wirkung des Zuckerzusatzes vgl. Nolte, Zeitschr. f. analyt. Chemie 54, 259 (1915).

Die Benzoessäure, welche von Asbóth zur Bindung freier Salpetersäure benutzte, läßt sich auch durch andere aromatische Substanzen ersetzen. Eingeführt hat sich als Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in nitrathaltigen Substanzen die von M. Jodlbauer¹⁾ angegebene Modifikation des Kjeldahlschen Verfahrens. Jodlbauer verwendet zum Aufschließen phenolhaltige Schwefelsäure, führt dadurch die freiwerdende Salpetersäure in Nitrophenol und dieses durch Reduktion mit Zinkstaub in Aminophenol über. Durch Kochen mit Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Quecksilber erhält man dann Ammoniumsulfat.

Da nach dem Jodlbauerschen Verfahren leicht Verluste an Stickstoff durch Verflüchtigung kleiner Mengen Salpetersäure beim Erhitzen eintreten²⁾, so hat Foerster³⁾ es dadurch verbessert, daß er nach dem Auflösen in sechszehntiger Phenolsulfosäure (oder Sulfosalizylsäure⁴⁾) Natriumthiosulfat hinzufügt; dadurch wird die noch vorhandene freie Salpetersäure in nichtflüchtige Nitrosylschwefelsäure übergeführt, die beim Erhitzen mit Phenol ihre Nitrogruppe an dieses ebenfalls abgibt.

Das Foerstersche Verfahren gilt sowohl als das sicherste als auch empfehlenswerteste zur Bestimmung des Gesamtstickstoffes in salpeterhaltigen Stoffen⁵⁾. Ulsch⁶⁾ reduziert Nitrat vor der Bestimmung nach Kjeldahl mit fein vertheiltem Eisen.

Von den besonderen Methoden, welche ausgebildet worden sind, um den Salpeterstickstoff (z. B. als Stickoxyd) oder den reinen Ammoniakstickstoff (z. B. als Stickstoff) für sich zu bestimmen, soll hier nicht die Rede sein, denn sie stehen zu dem hier vorliegenden Thema nicht mehr in näherer Beziehung.

Ein weiterer Vorschlag zur Verbesserung des Kjeldahl-Verfahrens, der sich schnell in der Laboratoriumspraxis eingebürgert hat, ging von Gunning⁷⁾ aus.

Er besteht in dem Zusatz von Kaliumsulfat und hat den Zweck, dem Sinken der Säurekonzentration beim Kochen entgegenzuwirken. Kaliumsulfat bildet mit der Schwefelsäure ein saures Salz, das beim Erhitzen leichter Wasser als Säure verliert. Anstatt schwächer zu werden, konzentriert sich daher die Säure beim Sieden, ihr Kochpunkt steigt und damit ihre oxydierende und zersetzende Kraft. Freilich werden auch Bedenken geltend gemacht, daß bei der Zersetzung nach Gunning Stickstoffverluste eintreten⁸⁾.

Die verschiedenen Modifikationen des Kjeldahlschen Verfahrens sind nun auch kombiniert worden, um dadurch erhöhte Wirkung bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit und der Vollständigkeit der Umsetzung zu erzielen. Arnold⁹⁾ hatte schon 1886 gezeigt, daß die Oxydation durch die katalytische Wirkung von zwei gleichzeitig vorhandenen Metalloxyden, Quecksilberoxyd und Kupfersulfat, noch rascher zu Ende geführt wird, als durch eines derselben. Nachdem Gunning

1) Chem. Zentralbl. 1886, 433.

2) Martinotti, Zeitschr. f. analyt. Chemie 28, 415 (1889).

3) Zeitschr. f. analyt. Chemie 28, 422 (1889); 30, 353 (1891).

4) Skovell, Zeitschr. f. analyt. Chemie 28, 625 (1889).

5) Vgl. über das Jodlbauersche und Foerstersche Verfahren folgende Literatur: Sherman, Journ. Am. Chem. Soc. 17, 567 (1895); Arnold und Wedemeyer, Zeitschr. f. analyt. Chemie 31, 525 (1892); Haselhoff, Landw. Vers.-Stat. 45, 289; Franke, Chemiker-Ztg. 20, 325 (1896); Heiber, Landw. Vers.-Stat. 46, 407 (1896); Veitch, Journ. Am. Chem. Soc. 21, 1094 (1899); Mitscherlich und Herz, Landw. Jahrb. 38, 278; Neuberg, Zeitschr. f. analyt. Chemie 50, 578 (1911); O. Classen, Chemiker-Ztg. 35, 1130 (1911).

6) Zeitschr. f. analyt. Chemie 45, 671 (1906); Chem. Zentralbl. 1890, II, 926.

7) Zeitschr. f. analyt. Chemie 28, 188 (1889); vgl. dazu A. L. Winton, Chem. News 66, 227; Wedemeyer, Chemiker-Ztg. 22, 21; Hibbard, Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2, 463.

8) R. Koefoed, Zeitschr. f. physiol. Chemie 69, 421 (1910); E. Carpiaux, Chem. Zentralbl. 1913, I, 1064. Denigès verwendet an Stelle von Kaliumsulfat Kaliumoxalat, Zeitschr. f. analyt. Chemie 36, 326 (1897), Rivière und Bailhache Natriumpyrophosphat, Bull. Soc. Chim. 15, 806.

9) Arch. Pharm. 24, 785.

die beschleunigende Wirkung von Kaliumsulfat bekanntgegeben hatte, fügten Arnold und Wedemeyer¹⁾ auch dieses den Metalloxyden noch hinzu und fanden, daß es mit Hilfe der Kombination Schwefelsäure + Kaliumsulfat + Quecksilberoxyd + Cuprisulfat gelingt, den Stickstoff in einer Anzahl von Verbindungen, bei denen alle anderen Modifikationen des Kjeldahl-Verfahrens im Stiche lassen, in Ammoniak überzuführen. Sie empfehlen diese Kombination Gunning-Arnold für Azo-, Chinolin- und Pyridinverbindungen, sofern diese nicht schon unter dem Siedepunkte der Schwefelsäure flüchtig sind. Arnold und Wedemeyer haben eine große Anzahl von Vergleichsversuchen mit den verschiedensten reinen Substanzen angestellt, kommen aber schließlich zu dem Ergebnis, daß die Kjeldahl-Methode bzw. ihre Modifikationen nicht von allgemeiner Anwendbarkeit seien, auch nicht für solche Verbindungen, welche keine Oxyde des Stickstoffes enthalten.

Für einzelne Klassen von Verbindungen sind besondere Vorschriften ausgearbeitet worden. Bei Nitroverbindungen erhält man zuweilen mit Zusatz von Benzoesäure, zuweilen mit Salizylsäure die besseren Resultate²⁾; Azo-, Azoxy- und Hydrazoverbindungen lassen sich, wie Flamaud und Prager³⁾ zeigten, mit Schwefelsäure und Kupfersulfat zu Ammoniak oxydieren, wenn man sie vorher mit Zinkstaub und Salzsäure behandelt, Phenylhydrazin aber und Formazylverbindungen geben hierbei keine befriedigenden Werte.

Zuweilen sind die Meinungen geteilt über die Analysierbarkeit bestimmter Verbindungen nach Kjeldahl, wie z. B. bei der Harnsäure und ihren Derivaten⁴⁾. Es liegt dies dann an der Verschiedenartigkeit der angewandten Bedingungen, namentlich auch der Zersetzungsdauer. Pyridin läßt sich nach Gunning-Arnold analysieren, wie Sörensen und seine Mitarbeiter fanden, während dies Dakin und Dudley⁵⁾ nach dem Kjeldahlschen Verfahren nicht gelang. Der Beobachtung von Delépine⁶⁾, daß die Ammondoppelsalze des Platins immer zu niedrige Werte geben, wird von W. van Dam widersprochen. Bei Antipyrin aber konnte weder Arnold noch Hepburn⁷⁾ theoretische Stickstoffzahlen durch Oxydation erhalten, obwohl die wirksamsten Katalysatoren, nämlich Kupfersulfat, Quecksilberoxyd, Platinchlorid, und die verschiedensten Oxydationsmittel (Bleisuperoxyd, Natrium-superoxyd, Kaliumpersulfat, Kaliumbichromat) versucht wurden. Ebenso wenig konnte Dyer⁸⁾ bei Phenylhydrazin, Glukosazon und Nitroprussidnatrium zum Ziel kommen.

Eine Reihe von weiteren Abänderungsvorschlägen des Kjeldahl-Verfahrens ist noch gemacht worden: Atterberg⁹⁾ verwendet als Katalysator anstatt Quecksilberoxyd Molybdäntrioxyd, Oefele¹⁰⁾ sowie Marino und Gonelli¹¹⁾ Vanadin-pentoxyd. Als Oxydationsmittel wurde ferner Kaliumchlorat¹²⁾, Brom¹³⁾, alkalische

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie **31**, 525 (1892); vgl. dazu Procter und Turnbull, l. c.; Sherman, Laughlin und Osterberg, Journ. Americ. Chem. Soc. **26**, 367 (1904); Sherman und Falk, ebenda 1469; Trescot, Journ. of Ind. and Engin. Chem. **5**, 914.

2) Arnold und Wedemeyer, l. c.

3) Ber. **38**, 559 (1906).

4) Sörensen, Andersen und Pedersen, Zeitschr. f. analyt. Chemie **45**, 354 (1906); Zeitschr. f. physiol. Chemie **39**, 513; entgegen Kutscher und Steudel, Zeitschr. f. physiol. Chemie **39**, 12 (1903).

5) Chem. Zentralbl. 1914, I, 1699.

6) Compt. rend. **120**, 152.

7) Chem. Zentralbl. 1908, II, 905.

8) Chem. News **71**, 277.

9) Chemiker-Ztg. **22**, 505.

10) Pharm. Zentralhalle **52**, 1121.

11) Ebenda 1914, II, 83.

12) Seccerbac, Jahresber. f. 1889, 2428.

13) J. H. Smith, Chemiker-Ztg. **14**, 1223 (1890).

Permanganatlösung ¹⁾, Kaliumbichromat ²⁾, Mangandioxyd ³⁾, Kaliumpersulfat ⁴⁾ benutzt.

Diese Vorschläge sind vereinzelt geblieben und haben sich in die Praxis nicht eingeführt.

II. Kritik des Kjeldahl-Verfahrens.

Wie weitgehend auch die „Sulfatmethode“, wie Stutzer zusammenfassend das Kjeldahlsche Verfahren und seine Modifikationen bezeichnet, ausgebildet wurde, und wie zahlreich auch die Versuche und Abänderungen des ursprünglichen Verfahrens waren, um allen Stickstoff auf solche Weise zu gewinnen, so kehrt doch in vielen Arbeiten der Zweifel immer wieder, ob es wirklich möglich sei, in allen Fällen zu einem quantitativen Resultat zu kommen. Gewisse Klassen von Verbindungen, in denen der Stickstoff nur lose gebunden ist, geben ihn zu leicht als freien Stickstoff ab, andere wieder, welche ihn molekular sehr fest gebunden enthalten, leisten dem vollständigen Aufschließen zu großen Widerstand. Arnold und Wedemeyer haben in ihren eingehenden Untersuchungen nachgewiesen, daß wohl ihre Modifikation die beste aller bisher bekannten ist, sich aber trotzdem nicht allgemein anwenden läßt. Es sei hingewiesen auf das Antipyrin, bei dem mit Zuhilfenahme der besten Metalloxydkatalysatoren und der Gunningschen Verbesserung doch nur zwei Drittel des Stickstoffes erhalten wurden, oder das Diazoaminobenzol, bei dem nur der Stickstoff des Ammoniakrestes, d. h. ein Drittel des Gesamtstickstoffes, bestimmt werden konnte.

Keineswegs bilden diese Verbindungen die einzigen Ausnahmen. Ihnen schließt sich das Piperazin an, bei dem Arnold nur die Hälfte des wahren Stickstoffgehaltes bestimmte, und alle anderen Verbindungen, in denen mehr wie ein Stickstoffatom in einem Ringe gebunden ist, auch die Safranine und das Magdalarot. Ferner gehören Azoxybenzol, Nitroprussidnatrium, anorganische und organische Nitrite zu den „Ausnahmen“. Wenn bei einzelnen Klassen von Substanzen, wie bei den Nitraten, durch besondere Maßnahmen die vollständige Ueberführung in Ammoniak gelungen ist, so ist gerade dieser Umstand, daß für die verschiedene Art der Stickstoffbindung besondere chemische Verfahren nötig sind, der beste Beweis, daß es sich bei dem Kjeldahl-Verfahren im Gegensatz zum Dumas-Verfahren um keine allgemeine Methode der Bestimmung des Gesamtstickstoffes handelt. Um es anwenden zu können, muß man vor allem die Verbindungen, deren Gehalt bestimmt werden soll, oder doch wenigstens die Klasse, der sie angehören, kennen.

Unschätzbar sind zweifellos die Dienste, welche Kjeldahl durch Schaffung seiner eleganten Methode für spezielle Zwecke, namentlich für die der Agrikulturchemie, geleistet hat, aber allgemein anwendbar ist sie nicht. Sie leidet an dem prinzipiellen, durch keine Verbesserung zu beseitigenden Fehler, daß ihre Bestimmungsform nicht elementarer, sondern gebundener Stickstoff ist. Das Mittel, dessen sie sich zur Zerstörung der organischen Materie bedient, ist die Oxydation. Es entspricht aber tausendfältiger Erfahrung, daß die Ueberführung organisch gebundenen Stickstoffes in seine einfachen anorganischen Verbindungen häufig nicht ohne Verlust durch Bildung freien Stickstoffes möglich ist. Wir wissen seit lange aus dem natürlichen Kreislauf des Stickstoffes, daß bei den Prozessen der Fäulnis und der Verwesung organischer Stickstoffverbindungen ein Teil des Stickstoffes als Element in die Atmosphäre entweicht, und daß dasselbe

1) Jones, Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2, 546; R. L. Wagner, Chemiker-Ztg. 14, 269.

2) Martin Krüger, Ber. 27, 609 (1875).

3) Keating-Stock, The Analyst. 17, 109, 152; vgl. dazu Cavazzani und Ceconi, Zeitschr. f. analyt. Chemie 36, 196 (1897).

4) Milbauer, Zeitschr. f. analyt. Chemie 42, 725 (1903).

der Fall ist bei jeder Verbrennung, bei jedem Verpuffen eines Sprengstoffes. Aus dieser großen Neigung des Stickstoffes, aus der gebundenen Form in den freien Zustand überzugehen, kann man schon folgern, daß jede Methode zur Bestimmung des Gesamtstickstoffes, wenn sie allgemein auf alle Stickstoffverbindungen anwendbar sein soll, die Ueberführung in elementares Stickstoffgas als Bestimmungsform zur Grundlage haben muß. Eine solche Methode ist die Dumassche im Gegensatz zu der von Varrentrapp-Will und der von Kjeldahl. Also nur der ersteren kann der Charakter eines allgemein anwendbaren Verfahrens zur Bestimmung des Gesamtstickstoffes zuerkannt werden, und namentlich bei Stickstoffverbindungen unbekannter Natur bietet sie allein die Gewähr einer richtigen Feststellung des Stickstoffgehaltes, vorausgesetzt natürlich, daß alle Fehlerquellen, welche dem Dumas-Verfahren anhaften, ohne aber grundsätzliche Fehler der Methode zu sein, sorgfältig vermieden werden.

III. Vergleichsversuche nach Kjeldahl, Varrentrapp-Will und Dumas aus der Literatur.

Die Methoden von Kjeldahl, sowie von Varrentrapp und Will geben, wie aus den vorstehenden Ausführungen hervorgeht, infolge von Stickstoffverlusten oder unvollständiger Oxydation leicht zu niedrige, die Dumas-Methode infolge verschiedener Fehlerquellen, welche das Volumen des gemessenen Stickstoffes vermehren, eher zu hohe Resultate. Zahlreiche Forscher haben sich der Aufgabe unterzogen, die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Werte miteinander zu vergleichen. Einige dieser Vergleichsversuche sollen hier erwähnt werden.

Martinotti¹⁾ erhielt bei nitrathaltigen Düngern nach Dumas bis zweimal so große Stickstoffmengen als nach Kjeldahl-Jodlbauer. Die niedrigen Werte bei letzterer Methode erklärt Martinotti dadurch, daß nitrose Dämpfe entweichen, ohne auf das Phenol nitrierend eingewirkt zu haben. Popovici²⁾ machte die Beobachtung, daß die Kjeldahlsche Methode höhere Werte liefert, als die von Varrentrapp-Will, jedoch niedrigere, als die von Dumas.

Oddy und Cohen³⁾ stellen bei schwer zersetzlichen organischen Körpern nach der Kjeldahl-Methode niedrigere Werte fest, als nach der Verbrennungsmethode. Die Forscher gingen von der Analyse der Hausenblase aus. Sie erhalten um 1,5 % zu niedrige Stickstoffzahlen.

Auch Sørensen⁴⁾ und seine Mitarbeiter haben Vergleichsversuche gemacht. Sie bestätigen, daß Dumas immer um 0,1 % zu hohe Werte, Gunning-Arnold meist um Zehntelprozente zu niedrige Werte ergibt.

Die Angaben von Droop Richmond⁵⁾ sprechen bei Kasein zugunsten der Kjeldahl-Methode. Diese soll bessere Werte geben, als die Verbrennungsmethode, bei der Reste von gebildetem Kohlenoxyd nicht verbrennen.

Die Versuche von Immanuel Munk⁶⁾ befassen sich ebenfalls mit den Kaseinpräparaten. Er erhielt im Mittel nach den verschiedenen Arbeitsweisen folgende Ergebnisse:

1.	nach Dumas	13,61 % N,
2.	„ Kjeldahl mit Cu-Zusatz	13,15 „ N,
3.	„ „ „ Hg-Zusatz	13,53 „ N,
4.	„ „ „ K ₂ Cr ₂ O ₇ -Zusatz	13,41 „ N.

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie 28, 415.

2) Zeitschr. f. physiol. Chemie 14, 182.

3) Journ. of the Soc. Chem. Industry 9, 17.

4) L. c.

5) The Analyst 33, 179.

6) Du Bois-Reymonds Archiv 1895, 551; Chem. Zentralbl. 1896, I, 573.

IV. Der Stickstoff in der Kohle.

A) Vorkommen und Bindung.

Den Stickstoff der Kohle gibt Grundmann¹⁾ auf Grund umfassender Versuche mit 0,356—2,112 % der asche- und wasserfreien Substanz an. Taylor, Playfair, Noad und andere²⁾ bestimmen ihn für englische Kohlen in den Grenzen 0,21 bis 2,44 %. Bunte³⁾ zieht diese etwas enger. Er berechnet für:

Oberschlesische Kohlen	1,27—1,46 % N,
Niederschlesische Kohlen	1,07—1,20 „ N,
Westfälische Kohlen	1,25—1,65 „ N,
Sächsische Kohlen	1,20—1,30 „ N.

Ueber die Verteilung des Stickstoffes auf die Destillationsprodukte sind von Foster⁴⁾, Knublauch⁵⁾, Mayer und Altmayer⁶⁾ und anderen eingehende Versuche gemacht worden.

Die Stickstoffverteilung beim Schwelprozeß einer Durham-Kohle von 1,70 % Stickstoff gibt Foster in Prozenten des Gesamtstickstoffgehaltes wie folgt an:

als Ammoniak	14,50 %,
als Zyan	1,56 „
im Koks	48,68 „
als freies Element	35,26 „

Knublauch findet:

im Koks	31—36 % N,
im Ammoniak	10—14 „ N,
im Cyan	1,5—2,0 „ N,
im Teer	1,0—1,3 „ N,

46,7 % als Rest, wahrscheinlich in elementarer Form, im Gas enthalten.

Nie übersteigen die im Rückstand und in den Destillationsprodukten gefundenen Summen an Stickstoff die nach Kjeldahl gefundenen Stickstoffwerte in der Kohle. So wechselvoll auch die Verteilung des N auf die einzelnen Produkte ist, immer bleibt ein sehr beträchtlicher Rest für elementaren Stickstoff.

Mayer und Altmayer⁷⁾ haben den Stickstoff, der sich elementar in den Verbrennungsgasen vorfindet, direkt gemessen.

Bevor zur Beschreibung der Stickstoffbestimmungsmethoden in Kohle und Koks geschritten wird, soll untersucht werden, was über die Art der Bindung des Stickstoffes in der Kohle bekannt ist. Denn von der Stickstoffbindung sind, wie wir sahen, die Analysenresultate bei den Bestimmungsmethoden teilweise abhängig.

Jedenfalls liegen bezüglich der stickstoffhaltigen, in der Kohle enthaltenen Verbindungen sehr komplizierte und verschiedenartige Verhältnisse vor. Darauf deutet schon das gänzlich verschiedene Ausbringen an Ammoniak bei Kohlsorten mit dem gleichen Stickstoffgehalt hin.

Die Steinkohle ist, das ist allgemein anerkannt, seit Gümbe⁸⁾ in ihr Pflanzenzellen mikroskopisch nachwies, durch Vermoderung der üppigen Pflanzenwelt der Karbonzeit entstanden. Es liegt also die Annahme nahe, daß der Stickstoff der Steinkohle aus der Flora herstamme. Diese Erklärung kann jedoch nicht befriedigen. Nach Gottlieb⁹⁾ beträgt der Stickstoffgehalt unserer heutigen Holzarten höchstens

1) Geinitz, Fleck und Hartig, Die Steinkohlen Deutschlands 1865, 275 ff.
 2) Kings Treatise on Coal gas, S. 79 ff. (1878).
 3) Muspratt, Handbuch V, 291—292.
 4) Journ. of Gaslighting 1882, 1081.
 5) Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 1883, 440; 1895, 753.
 6) Ebenda 1906, 25.
 7) Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 1906, 25.
 8) Bericht der Bayer. Akad. d. Wissenschaften 1883, III.
 9) Journ. f. prakt. Chemie 28, 385 (1883).

0,1 %^o. Im Torf sind jedoch 0,9—2 %^o Stickstoff gefunden worden, in Ausnahmefällen selbst 4—6 %^o. Braunkohle und Steinkohle enthalten Stickstoffmengen, die etwa zwischen 0,5 und 2 %^o schwanken. Während das Verhältnis des Stickstoffes zum Kohlenstoff im trocknen Holz 0,2:100 beträgt, ist es in der Kohle etwa 1,4:100, also das Siebenfache.

Dieser hohe Betrag kann demnach von der vermodernden Pflanzensubstanz allein keinesfalls herrühren, auch wenn man berücksichtigt, daß ein Teil des Kohlenstoffes bei dem Inkohlungsprozeß vergast ist, während der Stickstoff erhalten blieb. Auch müßte der Stickstoffgehalt, wenn er nur aus Vegetabilien stammte, durch die ganzen Flöze gleichmäßig verteilt sein. Daß dem nicht so ist, zeigte F. Fischer¹⁾, der in demselben Feld Schwankungen bis zu 33 %^o des Eigenwertes an N fand, während die Werte für C, H und O innerhalb der Flöze lange nicht diese Unregelmäßigkeiten aufwiesen. Aus Grundmanns²⁾ umfangreichen Versuchen ergeben sich für die Schwankung folgende Zahlen:

Im Minimum:	für C:	0,5 % ^o ,	für H:	7,0 % ^o ,	für N:	21,0 % ^o ,
im Maximum:	„ C:	6,0 „	„ H:	24,0 „	„ N:	60,0 „
im Mittel:	„ C:	3,7 „	„ H:	13,0 „	„ N:	40,5 „

Außer geringen Einflüssen der Atmosphäre wird man daher diese hohen Werte den mit dem Holz vermoderten animalischen Resten zuzuschreiben haben. Stammt aber der Hauptanteil des Stickstoffes aus tierischen Stoffen, so ist zu erwarten, daß sich in der Kohle aus dem tierischen Eiweiß entstandene Aminoverbindungen nachweisen lassen. Tatsächlich gelang Rau und Christie³⁾, wenigstens im Torf und in präparierter Humussäure, der Nachweis der primären Aminogruppe. Sie verwendeten die charakteristische Carbylaminreaktion und nahmen deutlich den Isonitrilgeruch wahr. Reaktionen auf Eiweiß verliefen freilich negativ, ebenso wie die Versuche, bei anderen fossilen Brennstoffen die Carbylaminreaktion zu erhalten. In der Kohle ist anscheinend die Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanz zu weit vorgeschritten, um diese nur den primären Aminen eigene Reaktion noch erfolgreich ausführen zu können. Immerhin erfuhr der Schluß, daß der Stickstoffgehalt der Kohle teilweise aus tierischen Resten stammt, durch die Versuche von Rau und Christie eine lebhafte Stütze.

Auf ganz anderem Wege kamen Terres⁴⁾ und seine Mitarbeiter zu einem Beweis, daß der Stickstoff in der Kohle in Form substituierter Amidgruppen, im Koks in Form von Kohlenstoffnitriden enthalten ist. Sie gingen von den Versuchen von H. Bunte und K. Bunte über die Verteilung des Stickstoffes bei der trockenen Destillation aus und glauben, daß bei der Vergasung der gesamte Stickstoff primär als Ammoniak entweicht. Das bei der trockenen Destillation entstehende Cyan scheint seine Existenz einer sekundären Reaktion, nämlich der Einwirkung von Ammoniak oder von Stickstoff auf glühende Kohlen oder auf Methan zu verdanken. Auch die eigenen Versuche von Terres und von Rau und Christie⁵⁾ weisen mit großer Wahrscheinlichkeit darauf hin, daß der in der Kohle gebundene Stickstoff als Ammoniak entweicht. Da nun von vielen durch Terres untersuchten Körpern nur die Amidkörper und substituierten Amide befähigt waren, bei der trockenen Destillation Ammoniak abzuspalten, so ist der Analogieschluß gerechtfertigt, daß auch in der Kohle solche Verbindungen vorliegen. Hiermit steht in Uebereinstimmung, daß der mit Lösungsmitteln, wie Benzol, Chloroform, p-Xylol und Pyridin gewonnene Extrakt mehr Stickstoff aufweist,

1) Zeitschr. f. angew. Chemie 1894, 605.

2) Siehe Bertelsmann, Der Stickstoff der Steinkohle, Stuttgart 1904.

3) Dissertation Aachen 1908.

4) Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 1916, Nr. 41.

5) L. c.

als der Rückstand. Chloroform löst z. B. 0,32 % Saarkohle „Heinitz“ mit 1,15 % N-Gehalt. Im Extrakt waren 2,76 % N nachzuweisen, im Rückstand 0,95 %.

Ueber den Stickstoffgehalt des Kokes urteilen Rau und Christie, daß er aus Kohlenstoffnitriden bestehe. Im Koks ist die N-Bindung äußerst fest und schwer zu trennen. Erst bei 1400—1500° beginnt der im Koks vorhandene Stickstoff zu entweichen, vollständig bei 1800°. Die Verfasser stellten unter großen Schwierigkeiten durch Ueberleiten von Cyangas in der Hitze über ein mit Kryolith gefülltes Eisenschiffchen synthetische Kohlenstoffnitride von der Formel $C_{12}N$ und $C_{11}N$ her. Sie unterwarfen diese Stoffe der pyrogenen Zersetzung und fanden ganz ähnliche Verhältnisse wie bei Koks. Damit war das Vorhandensein von Kohlenstoffnitriden im Koks wahrscheinlich geworden. Terres kam auf anderem Wege zu demselben Resultat. Die bekannten Nitride spalten bei hohen Temperaturen mit Wasserdampf Ammoniak ab. Dies wird von Serpek beim Aluminiumnitrid sogar zur synthetischen Herstellung von Ammoniak benutzt. Gelingt es nun, den Stickstoff des Kokes bei hohen Temperaturen mit Wasserdampf in Ammoniak überzuführen, so kann das Vorhandensein von Nitriden als sehr wahrscheinlich gelten. Terres und Sachs leiteten bei hohen Temperaturen Wasserdampf über Koks. Wie bei den bisher bekannten Nitriden erhielten sie bis zu 89 % des Gesamtstickstoffes an Ammoniak. Dieser Versuch bestätigt also die Annahme von Rau und Christie.

In der sonstigen Literatur findet sich über die Bindung des Stickstoffes in der Kohle sehr wenig¹⁾.

Aus der Verteilung des Stickstoffes bei der pyrogenen Zersetzung auf die Destillationsprodukte, der Mayer und Altmayer²⁾ eine eingehende Arbeit widmen, lassen sich sichere Schlüsse auf die Bindung des Stickstoffes in der Kohle selbst nicht ziehen.

Unsere Kenntnisse sind also in dieser Hinsicht noch sehr unvollkommen, und wenn auch die Wahrscheinlichkeit besteht, daß Amidverbindungen in der Kohle vorhanden sind, so läßt sich doch keineswegs behaupten, daß sämtlicher Stickstoff in dieser Form gebunden ist.

Ebensowenig läßt sich von vornherein sagen, ob die Kjeldahl-Methode bei der Kohle richtige und mit der Bestimmung nach Dumas identische Werte für den Gesamtstickstoff geben wird. Hier kann nur der Vergleichsversuch entscheiden.

B) Bestimmung.

Zuerst hat Schmitz³⁾ die Kjeldahlsche Methode auf Kohle und Koks angewandt. Er schließt 1 g Kohle oder 0,5 g Koks mit 20 ccm Schwefelsäure und 1 g Quecksilberoxyd auf und setzt dem Koks noch 2 g Kaliumpermanganat in kleinen Mengen zu. Nach Abkühlen der Lösung wird mit Natronlauge alkalisch gemacht, das Quecksilber mit Schwefelnatrium ausgefällt und das Ammoniak abdestilliert. Mit dieser Arbeitsweise kommt Schmitz zu gut miteinander übereinstimmenden Analysenwerten, während er nach Varrentrapp-Will ganz ungenügende Resultate erhält. Bei dem Versuch der Stickstoffbestimmung nach Dumas gelingt es ihm nicht, im Kohlensäurestrom eine vollständige Verbrennung herbeizuführen.

Zur selben Zeit hat auch Schilling⁴⁾ auf Veranlassung von H. Bunte in München den Stickstoffgehalt der Kohle nach Kjeldahl bestimmt. Er stellt vergleichende Versuche zwischen der Kjeldahlschen und Dumasschen Arbeitsweise

1) Vgl. Bertelsmann: „Der Stickstoff der Steinkohle“, Stuttgart 1904.

2) Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 50, 25 ff. (1906).

3) Zeitschr. f. analyt. Chemie 25, 314 (1886).

4) Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 1887, 661.

nicht an. Die Varrentrapp-Willsche Methode gibt ihm so unzuverlässige Resultate, daß er sie in der Arbeit nicht anführt. Von der Dumasschen Methode sagt er, daß dabei die Schwierigkeiten deshalb so groß seien, weil in der Kohle die Menge des Stickstoffes gegenüber der des Kohlenstoffes oder Wasserstoffes ganz zurücktrete. Der entstehende Koks umgibt sich mit einer Hülle von Asche, die die vollständige Verbrennung verhindert. Die durch meine Versuche bestätigte Ansicht, daß es nicht möglich ist, im Kohlensäurestrom allen Stickstoff aus der Kohle zu gewinnen, hat Schilling wohl von dem Gedanken abgehalten, die Dumassche Methode seinen Arbeiten zugrunde zu legen. Er erwähnt nur die Versuche von Foster, der nach Dumas und nach Varrentrapp-Will gearbeitet hat. Foster erhält nach Dumas mit Kohlensäure, die im Kippschen Apparat aus Marmor und Säure hergestellt wurde, 1,98 % N bei einer bestimmten Kohle. Bei derselben Kohle durch Verbrennen im Vakuum: 1,76 %, und nach Varrentrapp-Will: 1,70 % N. Der hohe Wert nach der ersten Arbeitsweise wird aus der Unmöglichkeit erklärt, stickstofffreie Kohlensäure im Kipp-Apparat zu erhalten. Foster betont die Schwierigkeit, eine vollständige Verbrennung zu erzielen.

Schilling versetzt 1 g Kohle in einem Kolben von 150 ccm Inhalt mit 25 ccm Schwefelsäure und 1 g Quecksilberoxyd. Den geneigten Kolben erhitzt er erst langsam und dann stark zum Sieden. Nach vier- bis sechsständigem, ruhigem Kochen wird die Flüssigkeit wasserhell. Nachdem man sie in einen größeren Kolben gespült hat, wird mit Natronlauge die überschüssige Säure neutralisiert und dann weiter so viel Lauge zugegeben, bis eben ein gelber Niederschlag entsteht. Hierauf wird Natriumsulfid zugegeben, mit Wasser verdünnt, einige Bimssteinstückchen zugesetzt, schnell alkalisch gemacht und überdestilliert. Rosolsäure dient als Indikator. Mit dieser Arbeitsweise erzielt er Resultate, die untereinander höchstens um $\frac{1}{10}$ % abweichen.

Von 1887 bis 1906 fehlen in der Literatur alle Angaben über Stickstoffbestimmungsmethoden in Kohlen, und erst in neuester Zeit wendet sich das Interesse der Forscher dem Gegenstand wieder lebhafter zu:

Sherman und Falk¹⁾ behandeln die Kohlen nach der Methode Gunning-Arnold mit Quecksilber und Kaliumsulfat. Die Kohle muß 2 Stunden nach der Entfärbung, im ganzen mindestens 3 Stunden, erhitzt werden. Zusatz von Kaliumpermanganat, mit dem vorsichtig umzugehen ist, soll die Ergebnisse erhöhen. Da aber zugleich damit die Gefahr von Stickstoffverlusten auftaucht, so müssen immer Parallelanalysen, eine mit, eine ohne Zusatz von übermangansaurem Kali, gemacht werden.

1912 bringt Knublauch²⁾ eine Mitteilung über die Stickstoffbestimmung in Kohle und Koks. Er arbeitet nur mit 10—12 ccm Schwefelsäure und 0,05 g Kupferoxyd in einem besonders geformten Kölbchen, das unten eine Ausbuchtung hat. Am Schlusse der Zersetzung wird 0,2—0,3 g Kaliumchlorat zugegeben. Er erhitzt zunächst 15 Minuten sehr vorsichtig. Dadurch wird das Ansetzen von Kohleteilchen an den Wandungen vermieden. Dann wird 10 Minuten stärker erhitzt. Der durch das nie zu vermeidende Hochsteigen von Kohlepartikelchen gebildete leichte Ansatz wird durch stärkeres Erhitzen und Umkleiden des Kolbens mit einem Draht- oder Asbestnetz von den kondensierten Dämpfen in einigen Minuten vollständig heruntergespült. Gegen Schluß der Zersetzung, wenn nach starkem Erhitzen die Säure gelbbraun wird, wird das Kaliumchlorat zugesetzt. Man verdünnt dann unter Umschwenken mit 100 ccm Wasser und gibt ein Stückchen granuliertes Zink hinzu. Die Neutralisation geschieht durch 17—20 ccm 33 prozentiger Natronlauge. Man legt Zehntelnormalsäure vor und destilliert $\frac{2}{5}$ der Flüssigkeit über.

1) Journ. Americ. Chem. Soc. 26, 1469; Zeitschr. f. analyt. Chemie 45, 353 (1906).

2) Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 55, 713, 864.

Simmersbach greift in zwei Veröffentlichungen¹⁾ auf die Abhandlung Gunnings²⁾ zurück und empfiehlt die Anwendung von Kaliumsulfat als Reaktionsbeschleuniger. Diese Anwendung der Modifikation von Gunning ist auch in bezug auf Kohle und Koks nichts Neues, denn in früheren Jahrgängen des Chemikerkalenders sowohl als auch in den „Chemisch-Technischen Untersuchungsmethoden“ von Lunge und Berl wird der Zusatz von Kaliumsulfat bei der Analyse von Kohle ausdrücklich empfohlen. Das von Simmersbach benutzte Oxydationsmittel Kaliumchlorat ist zuerst von Seccerbak³⁾ und dann speziell für Kohle von Knublauch 1913 vorgeschlagen worden.

Nach Simmersbach dauert die Aufschließung mit 1 g Kaliumchlorat und 20 g Kaliumsulfat $4\frac{1}{2}$ Stunden. Die Analysen stimmen bis auf 0,01 % überein. Simmersbachs Erklärung der Wirkung des Kaliumsulfatzusatzes steht in diametralem Gegensatz zu der Gunnings.

Im Jahre 1915 veröffentlichten Arno C. Fieldner und Carl A. Taylor⁴⁾ Vergleichsversuche zwischen der Dumasschen und Kjeldahlschen Bestimmungsmethode für Stickstoff in der Kohle. Sie beschäftigten sich auch mit den Fehlerquellen, die bei letzterer Arbeitsweise durch die Einwirkung von Kupferoxyd auf die Substanz entstehen. Die besten Werte erhalten die Verfasser mit Schwefelsäure, Kaliumsulfat und Quecksilber. Ein zweistündiges Erhitzen mit dieser Mischung genügt zum Aufschluß. Die ursprüngliche Gunning-Methode (Zusatz von Kaliumsulfat allein, ohne Metallkatalysator) eignet sich nach ihnen nicht zur Kohlenuntersuchung. Selbst bei vierstündiger Erhitzungsdauer sind die Werte um 0,2—0,3 % zu niedrig.

Margosches und Lang⁵⁾ haben sich mit der Kinetik des Aufschlusses der Kohle bei Anwendung verschiedener Metallkatalysatoren beschäftigt. Sie empfehlen Wolframsäuresbest. Damit soll auch bei Koks in 1—2 Stunden die Oxydation vollendet sein. Die Arbeit zeigt, daß Kaliumsulfat allein bei hartem Koks nicht imstande ist, den Aufschluß zu erzielen. Die von Bredig und Brown⁶⁾ angegebene Tatsache, daß die Kombination von Quecksilberoxyd und Kupferoxyd besser wirkt, als jeder Katalysator allein, wird von Margosches und Lang bestätigt. Die Verfasser haben festgestellt, daß die Härte des Kokes außerordentlich verlängierend auf die Zeitdauer der Oxydation wirkt. In der Arbeit sind leider keine Versuche angestellt worden, ob der neu eingeführte Katalysator Stickstoffverluste ergibt.

Die Methode von Simmersbach und Sommer zur Stickstoffbestimmung in Kohle und Koks.

Mit der 1915⁷⁾ veröffentlichten Methode habe ich mich näher beschäftigt. Als Vorgängerin der Arbeit kann die Dissertation von Lierg⁸⁾ angesprochen werden. Dieser erwähnt die Unmöglichkeit, nach Dumas die Kohle und den Koks im Kohlensäurestrom vollständig zu verbrennen. Da ihn die Kjeldahl-Schmitzsche Methode auch nicht befriedigt, so ersinnt Lierg ein neues Verfahren. Er evakuiert und verbrennt dann im reinen Sauerstoffstrom in einem besonderen Apparat. Die Kohlensäure wird durch Kalilauge absorbiert, der überschüssige Sauerstoff mit Phosphor verbrannt und das Restgas (Stickstoff) gemessen. Lierg fand folgende Stickstoffwerte bei drei verschiedenen Koksproben:

1) Stahl und Eisen 34, 1156 (1914); 35, 601 (1915); Kokschemie, 2. Aufl., 259

2) Zeitschr. f. analyt. Chemie 28, 188 (1889).

3) L. c.

4) Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7, 106 (1915).

5) Chemiker-Ztg. 39, 673 (1915).

6) Dissertation Heidelberg 1903.

7) Stahl und Eisen 35, 601 (1915).

8) Dresden 1910.

Probe	Prozente Stickstoff		
	nach Lierg	nach Kjeldahl-Schmitz	Differenz in Prozenten
Ruhrkoks	0,75	0,44	41,3
Amerikanischer Koks	1,31	0,95	28,5
Gaskoks	1,61	0,79	51,6

Gegen diese Arbeitsweise von Lierg erheben sich verschiedene Bedenken, auf die Simmersbach aufmerksam machte. Einmal ist die mögliche Einwage (0,1 g) sehr gering. Es bildet sich höchstens 1,2—2,8 ccm N neben 188—160 ccm CO₂. Bei einem konstanten Versuchsfehler von 1,2 ccm ist die Menge des erhaltenen Stickstoffgases so gering, daß Simmersbach von einer Nachprüfung des Verfahrens absehen konnte.

Simmersbach und Sommer¹⁾ wenden ihrerseits ein neues Verfahren zum Verbrennen der Kohle an, das sich an die Dumassche Stickstoffbestimmungsmethode anlehnt. Der wesentliche Unterschied besteht in der Anwendung eines Porzellanrohres, eines elektrischen Ofens und in dem Analysieren der entstehenden Gase. Auf Einzelheiten der Simmersbachschen Arbeitsweise kann hier nicht eingegangen werden. Nur einige allgemeine Bemerkungen will ich daran knüpfen.

Die Methode ist kompliziert, und ich bezweifle daher, daß sie sich in technische Laboratorien einführen läßt, wo derartige, immer wiederkehrende Analysen durch angelernte Hilfskräfte ausgeführt zu werden pflegen.

Die Verfasser erhalten bei Kohle bis 55 %, bei Koks bis 27 % mehr Stickstoff. Aus der Untersuchung von sieben nicht näher bezeichneten Kohlen und vier Koksproben ziehen sie weitgehende Schlüsse.

Da sie keine Angaben über den Herkunftsort der analysierten Kohlen machen, so sind direkte Nachprüfungen dieser Analysen nicht möglich. Ich habe mich aber der Aufgabe unterzogen, das Verfahren von Simmersbach und Sommer, welches nichts anderes ist als eine Modifikation der Dumasschen Methode, mit dieser selbst zu vergleichen, worüber im experimentellen Teil berichtet wird.

Die Aufgaben dieses experimentellen Teils kennzeichnen sich demnach als folgende: Es sind die Methoden von Dumas, Kjeldahl-Gunning und Simmersbach auf ihre Richtigkeit in bezug auf die Stickstoffbestimmung in Kohle und Koks zu untersuchen und Vergleiche darüber anzustellen, welche Abweichungen sich untereinander ergeben, und worin diese ihren Grund haben.

V. Versuchsteil.

A) Analysen nach Kjeldahl.

Den Untersuchungen wurde Gunnings Modifikation der Kjeldahlschen Methode zugrunde gelegt, wie sie in der Staatlichen Chemisch-Technischen Versuchs- und Prüfungsanstalt in Karlsruhe üblich ist und auch von der American Society of Testing Materials vorgeschrieben wird.

In einem Wägegläschen oder Wägeröhrchen wird ungefähr 1 g lufttrockene Kohle (2 g Koks) abgewogen. Die Substanz wird hierauf vorsichtig, um ein Verstäuben zu vermeiden, mittels eines Trichters mit langem und weitem Rohr in einen vollständig trockenen, etwa 300 ccm fassenden Aufschlußkolben aus schwer schmelzbarem Jenaer Glas umgeschüttet, das Gläschen zurückgewogen. Durch leichtes Klopfen erreicht man, daß die Kohle vollständig auf den Grund des Kolbens gelangt. Die Spülung des Trichters und des Halses erfolgt mit der zum Aufschluß nötigen Schwefelsäure.

¹⁾ L. c.

Ich verwandte auf 1 g Kohle 50 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 10 g Kaliumsulfat, begann das Erhitzen bei geneigtem Kolben mit mäßiger Flamme und erwärmte erst nach einiger Zeit über voller Flamme. Der sich stets in erheblichen Mengen entwickelnden schwefligen Säure wegen arbeitete ich unter dem Abzug. Die Flüssigkeit blieb in leichtem Sieden. Nur wenn verstäubte Kohleteilchen im Halse saßen, wurden sie durch stärkeres Erhitzen mit Hilfe der sich kondensierenden Dämpfe heruntergespült.

Nach einigen Stunden ist das Gemisch in der Hitze grünlichgelb geworden, beim Erkalten wird es farblos. Dies ist als Endpunkt der Oxydation anzusehen. Die erkaltete Flüssigkeit wurde nun mit 200 ccm destilliertem Wasser in einen Jenaer Rundkolben von etwa 1 Liter Inhalt gespült, einige Zinkgranalien und etwas Methylorange zugegeben, und der Kolben mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. In der einen Durchbohrung sitzt das Rohr eines Tropftrichters, in der anderen das Rohr des Stutzer-Reitmeierschen Aufsatzes (siehe Abb. 13). Der Aufsatz wird mit einem Kühler verbunden. Am Kühlrohrende ist ein Vorstoß angebracht, der in eine gemessene Menge (25—50 ccm) Zehntelnormalsalzsäure eintaucht. Die Säure ist mit einigen Tropfen Methylrot versetzt.

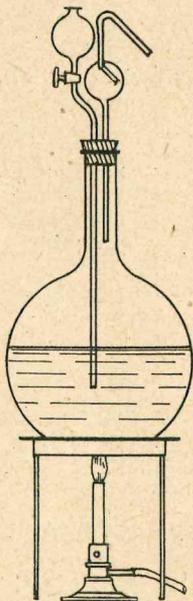


Abb. 13.

Man läßt 200 ccm Natronlauge 1:2 durch den Trichter langsam zutropfen. Diese Menge genügt in jedem Falle, um die Flüssigkeit alkalisch zu machen.

Die Destillation wird durch langsames Erhitzen eingeleitet. Der durch das Zink entstehende Wasserstoff vermindert das lästige Stoßen, ohne es indessen immer ganz zu verhindern. Wenn $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$ der Flüssigkeit überdestilliert sind und sich im Kolben Kristalle in größeren Mengen abzuscheiden beginnen, wird die Destillation abgebrochen. Im Destillat wird die unverbrauchte Säure mit Zehntelnormalnatronlauge zurücktitriert. Als Indikator habe ich Methylrot verwendet, das bei dieser Art Titration seines schärferen Umschlages wegen den Vorzug vor Methylorange verdient.

Drei Kohlensorten (eine Anthrazit-, eine Ruhr- und eine Saarkohle), ein Saarkoks und eine komplizierte organische Stickstoffverbindung — Indanthren — wurden in der beschriebenen Weise aufgeschlossen. Die Dauer betrug für die Kohlen und das

Indanthren $3\frac{1}{2}$ —5 Stunden. Der Koks hat bedeutend länger der Säureeinwirkung getrotzt, er mußte 2—3 Tage erhitzt werden.

Der Zusatz von Phosphorpentoxyd, der einige Male gemacht wurde, bewirkte keine Beschleunigung der Reaktion.

Daß es wichtig ist, zur Kontrolle blinde Versuche anzustellen, fand ich bestätigt. Sie wurden teils mit, teils ohne Zucker ausgeführt. Der Säureverbrauch, hervorgerufen durch nicht ganz reine Substanzen oder durch Alkalität des Glases, schwankte zwischen 0,5 und 1,2 ccm Zehntelnormalsalzsäure. Eine entsprechende Korrektur wurde angebracht.

Wie aus der nebenstehenden Tabelle (S. 85, oben) ersichtlich, bewegen sich die Unterschiede innerhalb sehr kleiner Grenzen, wie überhaupt durchweg bei der Methode gute Uebereinstimmung bei verschiedenen Analysen der nämlichen Substanz sich erzielen läßt.

Ich ließ nun Versuche mit der Jodlbauerschen Arbeitsweise folgen. Sie verliefen jedoch wenig befriedigend. Erst nach etwa 8 Stunden war der Aufschluß so weit, daß die Flüssigkeit klar wurde. Die Methode mußte in den Mengenverhältnissen erst für vorliegende Zwecke modifiziert werden. Arbeitet man nach

Anthrazit der Zeche Langenbrahm.

Laufende Nummer	Substanz in Gramm	Verbrauch an $\frac{n}{10}$ -HCl in ccm	Prozent N
1	1,0074	11,2	1,55
2	0,9989	10,9	1,53
3	1,0052	10,8	1,51
4 ¹⁾	1,0094	10,7	1,49

Im Durchschnitt 1,52

1) Mit Zusatz von P₂O₅.

der Vorschrift Jodlbauers¹⁾ mit 20 ccm Schwefelsäure, 2,5 ccm Phenolschwefelsäure, 2—3 g Zinkstaub und 5 Tropfen Chloroplatinsäure, so ist schon nach 2 Stunden mäßigen Erhitzens der Kolbeninhalt zur Trockene verdampft. Es wurden daher folgende Verhältnisse angewendet: 1 g Kohle, 50 g konzentrierte Schwefelsäure, 10 g Kaliumsulfat, 2¹/₂ ccm Phenolschwefelsäure, 3 g Zinkstaub und 5 Tropfen Platinchlorwasserstoffsäure. Beim Zusammenbringen der Substanzen wurde eine äußerst heftige Einwirkung beobachtet. Vielleicht erklären sich die unzureichenden Ergebnisse durch hierbei aufgetretene Stickstoffverluste.

Anthrazit der Zeche Langenbrahm nach Jodlbauer.

Mit Zinkzusatz: Angewandt 1,0008 g Kohle, Verbrauch 8,3 ccm $\frac{n}{10}$ -HCl, entsprechend 1,15 % N.

Ohne Zinkzusatz: Angewandt 1,0018 g Kohle, Verbrauch 9,7 ccm $\frac{n}{10}$ -HCl, entsprechend 1,33 % N.

Die Methode führt also nicht zu brauchbaren Ergebnissen.

Als zweite Kohle wurde eine Ruhrkohle aus den Zechen Stinnes nach Kjedadl-Gunning untersucht:

Angewandte Substanz: 1,0032 g, Verbrauch 9,5 ccm $\frac{n}{10}$ -HCl, entsprechend 1,33 % N.

Angewandte Substanz: 0,9872 g, Verbrauch 9,7 ccm $\frac{n}{10}$ -HCl, entsprechend 1,38 % N.

Eine Saarkohle der Grube Frankenholz gab folgende Stickstoffwerte:

Laufende Nummer	Substanz in Gramm	Verbrauch an $\frac{n}{10}$ -HCl in ccm	Prozent N
1	1,0066	8,5	1,17
2	1,0060	8,3	1,16
3	1,0074	8,1	1,12
4	0,9980	7,9	1,10

Im Durchschnitt 1,14

Die Proben 1 und 3 wurden 4 Stunden, die Proben 2 und 4 je 8 Stunden erhitzt. Eine Zunahme des gefundenen Stickstoffes tritt also nach dem Klarwerden der Flüssigkeit bei weiterem Erhitzen ebensowenig ein wie eine Abnahme.

1) Chem. Zentralbl. 17, 433.

Der aus dem Gaswerk Heidelberg stammende Koks der untersuchten Saarkohle wurde ebenfalls nach Kjeldahl aufgeschlossen. An Stickstoff wurden folgende Prozentzahlen erhalten:

a) 2,000 g Substanz: Verbrauch 11,2 ccm $\frac{n}{10}$ -HCl, entsprechend 0,78 % N.

b) 2,0088 g Substanz: Verbrauch 10,6 ccm $\frac{n}{10}$ -HCl, entsprechend 0,74 % N.

Bei Analyse 2 wurde ein Zusatz von Kaliumchlorat, wie ihn Seccerbak und später Simmersbach vorgeschlagen hat, ohne jeden Erfolg auf die Aufschließungsdauer angewendet.

Endlich wurde noch im Indanthren der Stickstoff nach der genannten Methode bestimmt. Indanthren läßt sich ebensowenig wie Kohle nach Dumas im Kohlensäurestrom vollständig verbrennen. Das darin enthaltene Stickstoffatom ist äußerst fest gebunden, so daß dieser wohldefinierte Körper bei der Analyse einige Analogie mit der Kohle erwarten ließ. Indanthren, das in reinem Zustande 6,33 % N enthält, ergab nach Kjeldahl:

a) 0,8342 g Substanz: Verbrauch 36,5 ccm $\frac{n}{10}$ -HCl, entsprechend 6,13 % N.

b) 0,6550 g Substanz: Verbrauch 29,0 ccm $\frac{n}{10}$ -HCl, entsprechend 6,20 % N.

Die Oxydation des Indanthrens ging glatt vonstatten und war schon nach 3 Stunden beendet.

B) Analysen nach der Methode Simmersbach-Sommer.

Der Apparat, der von dem in der Originalarbeit¹⁾ dargestellten nur unwesentlich abweicht, ist in Abb. 14 dargestellt.

Das glasierte Porzellanrohr²⁾ hatte eine lichte Weite von ungefähr 17 mm und war etwa 1,20 m lang. Die Länge der vorhandenen Widerstandsöfen hat dieses etwas größere Ausmaß, als es von Simmersbach vorgeschrieben wurde, bedingt. Weiterhin erwies es sich als zweckmäßig, das Bikarbonatrohr in ein Winkeleisen zu legen, um das Springen zu vermeiden und dahinter ein Doppelkugelrohr, wie bei der Dumas-Analyse, oder einen Blasenähler einzubauen. Dadurch wird das beim Erwärmen des Bikarbonats sich bildende Wasser zurückgehalten. Die Anordnung der Regulierwiderstände und der sonstigen elektrischen Einrichtung ist aus der Zeichnung ersichtlich. Vor allem wurde auf einfachste Handhabung und möglichst gute Ausnutzung des Platzes Wert gelegt. Die Temperaturen wurden sowohl im kleinen, beweglichen, wie auch im großen, feststehenden Ofen mit Thermoelementen nach Le Chatelier gemessen. Das Ablesen der Temperaturen geschah bei abgestelltem Strom, da Porzellan bei großer Hitze leitend ist. Die Temperatur von 800° wurde nie wesentlich überschritten. — Auf Abb. 15 ist die Temperaturkurve in dem 60 cm langen Widerstandsofen (Abb. 14, 6) aufgezeichnet. Man ersieht aus ihr, daß die Hitze etwa auf 40 cm Länge konstant ist und dann nach beiden Seiten stark abfällt. Es war also nötig, das Ende der reduzierten Kupferspirale noch 8—10 cm in das Porzellanrohr zu verlegen, um ihr die notwendige Wärme erteilen zu können.

Sonst wurde genau nach der Vorschrift von Simmersbach und Sommer gearbeitet. Hier erübrigt sich also eine Wiederholung der Beschreibung.

1) Stahl und Eisen 35, 601 (1915).

2) Unglasierte Rohre sind, wie ein Versuch mir zeigte, in der Hitze nicht gasdicht und daher unverwendbar.

Das entstehende Gas wurde über 50-prozentiger Kalilauge aufgefangen und dort abgelesen. Zur Analyse wurde es dann häufig in eine Bunte-Bürette übergefüllt.

Die zur Verbrennung und zum Spülen erforderliche Kohlensäure wurde aus Natriumbikarbonat entwickelt. Hierbei war eine empirische Korrektur anzubringen. Mehrere Versuche führten nämlich zu dem Resultat, daß die durch Erhitzen von Natriumbikarbonat entwickelte Kohlensäure einen von Kalilauge unabsorbierbaren Gasrest hinterläßt, der bei einer bestimmt festgelegten Geschwindigkeit des Gasstromes (zwei Blasen in der Sekunde) 0,1 cm pro Viertelstunde beträgt (siehe folgenden Abschnitt, S. 92). In der Arbeit in „Stahl und Eisen“ bleibt diese Tatsache unberücksichtigt. Der dadurch bedingte Mehrwert von etwa 6% hat den 55% gegenüber, die Simmersbach und Sommer mehr Stickstoff als beim Kjeldahl-Verfahren herausbringen, nur eine untergeordnete Bedeutung.

Lothar Wöhler¹⁾ hat die Dissoziation des Kupferoxydes studiert.

Erst bei Temperaturen über 950° beginnt sie in Betracht zu kommen. Meine Beobachtungen bestätigen Wöhlers Versuche. Nachdem beide Oefen genau auf 800° gebracht und das Rohr sorgfältig ausgespült war, wurde versucht, etwa durch Dissoziation des Kupferoxydes über der Kalilauge entstandenes Gas zu messen. Jedoch bildete

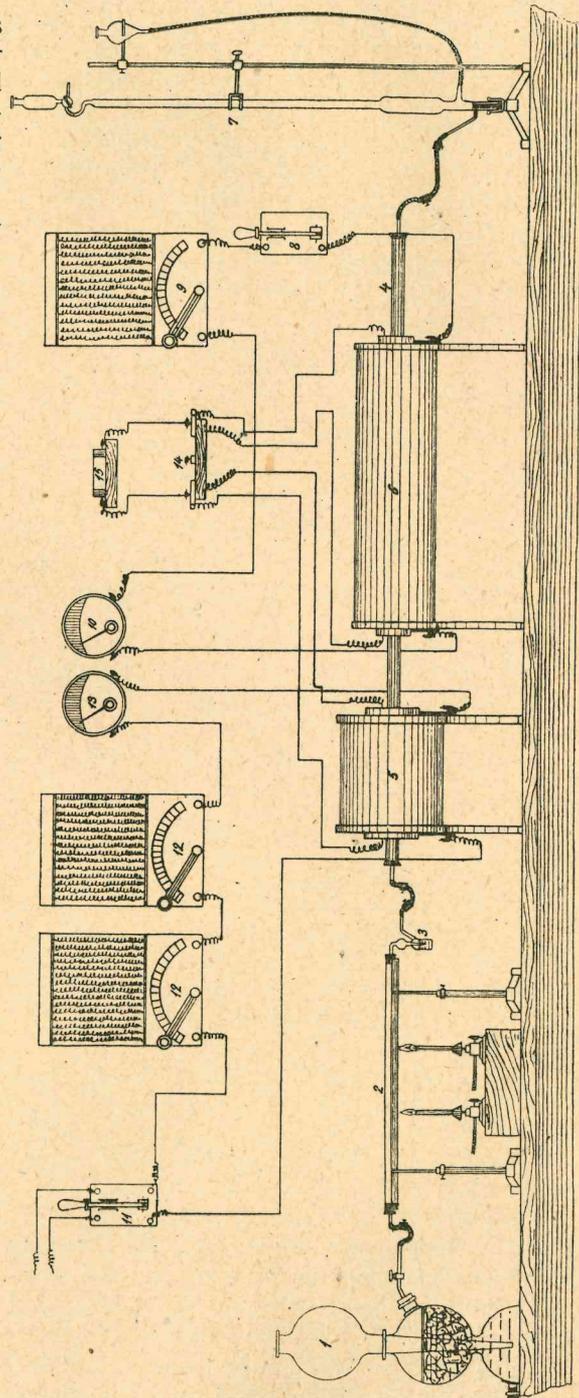


Abb. 14. Versuchsanordnung nach Simmersbach.

- 1. Kippischer Apparat.
- 2. Bikarbonatrohr 80 cm lang.
- 3. Tropfenzähler.
- 4. Porzellanoehr 17 mm Durchm., 120 cm lang.
- 5. Ubbelohdeofen, verschiebbar.
- 6. Widerstandsofen.
- 7. Schiffischer Apparat.
- 8. Schalter für 6.
- 9. Widerstand für 6.
- 10. Ampèremeter zu 6.
- 11. Schalter zu 5.
- 12. Widerstand zu 5.
- 13. Ampèremeter zu 5.
- 14. Wippe.
- 15. Thermoelement (Milli-Voltmeter).

1) Siehe Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen.

sich über ihr nur eine leichte Schaumkrone, deren Volum nicht meßbar war. Voraussetzung dabei ist allerdings, daß das Kupferoxyd gut ausgeglüht war. Ist dies nicht der Fall, so bekommt man gleich beim Erhitzen im Rohr einige Zehntel Kubikzentimeter unabsorbiertes Gas, dessen Entwicklung jedoch nach etwa 20 Minuten aufhört. Dies ist eine Folge der bekannten Tatsache, daß an mangelhaft ausgeglühtem Kupferoxyd Luft adhärirt, die sich beim starken Erhitzen ablöst.

Aus der Unreinheit der Kohlensäure und aus der Dissoziation des Kupferoxydes können also die hohen Werte nicht abgeleitet werden.

Zu blinden Versuchen, die ich mit dieser Methode angestellt habe, diente reiner Zucker, der vor der Analyse aus Alkohol umkristallisiert wurde. Bei einer

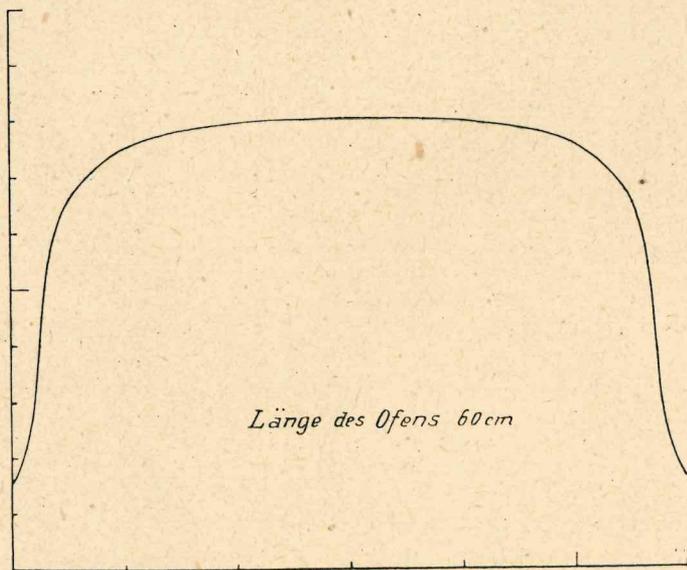


Abb. 15. Großer Ofen. Wärmekurve.

Einwage von 2 g wurden 0,2 ccm = 0,01 % unabsorbiertes Gas gefunden. Die Verbrennung wurde 2 Stunden lang, das Spülen mit Kohlensäure aus dem Kippischen Apparat 45 Minuten, aus dem Bikarbonat 20 Minuten lang durchgeführt.

Der Anthrazit der Zeche Langenbrahm, der im Durchschnitt nach Kjeldahl-Gunning 1,53 % Stickstoff aufwies, ergab bei der Verbrennung nach der Simmersbach-Sommerschen Methode die nachstehenden Werte:

Analyse Nummer	Einwage g	N ccm	t Grad C	b mm Hg	Prozent N	Verbrennungsdauer Stunden	Prozent N. Nach „empirischer Korrektur“ berichtigt
1	0,9960	17,4	17	756	2,04	3 ³ / ₄	1,87
2	1,0122	17,8	17	756	2,06	2	1,97
3	0,8108	15,0	21	757	2,14	3 ¹ / ₄	1,94
4	0,9479	18,0	24	756	2,17	3	2,02

Im Durchschnitt 1,95

Im Mittel erhält man also 1,95 % N. Dies ist dem nach Kjeldahl gewonnenen Wert gegenüber um 28 % mehr. Simmersbach und Sommer erhalten durchschnittlich bei Kohlen 39 % — maximal 55 %, minimal 19 % — bei ihrem Verfahren mehr als beim Kjeldahlschen.

Bei den Analysen Nr. 2 und 4 wurde eine Gasuntersuchung über Wasser in der Bunte-Bürette angeschlossen. Es konnte dabei Methan nicht nachgewiesen werden.

Die Dauer der Untersuchung (Spülung und Verbrennung ohne Vorbereitungen und Gasanalyse) ist mit 3—4 Stunden in Anrechnung zu bringen. In der Originalarbeit wird sie einschließlich Gasanalyse mit 2¹/₂ Stunden angegeben.

Die Entwicklung des N beim Anthrazit ist im Anfang einigermaßen lebhaft. Die letzten Stickstoffreste sind aber sehr schwer auszutreiben. Auch hier darf während der N-Entwicklung die Erwärmung des Bikarbonates nicht aussetzen.

Die Saarkohle (Grube Frankenholz) gibt als Gaskohle ihren Stickstoff wesentlich leichter und lebhafter ab als der Anthrazit. Die Analysen zeigen nicht die gute Uebereinstimmung wie bei Anthrazit.

a) Die erste Analyse gab bei 0,9939 g Einwage und $2\frac{3}{4}$ stündiger Verbrennungsdauer 20,8 ccm N bei 20° und 758 mm Druck, was einem Stickstoffgehalt von 2,43 % entspricht.

b) Die zweite Analyse ergab bei 0,6962 g Einwage nach dreistündigem Erhitzen 12,6 ccm N bei 16° und 756 mm Druck, entsprechend 2,11 % N.

Mit „empirischer Korrektur“ reduzieren sich die Werte auf a) 2,30, b) 1,96 % N. Dies bedeutet, da nach Kjeldahl-Gunning nur 1,14 % N gefunden werden, 102 bzw. 72 % mehr.

Die Verschiedenheit der Analysenzahlen bei ein und derselben Saarkohle hat in der mehr oder weniger unvollständigen Verbrennung ihren Grund.

Gelang es bei Anthrazit, die Kohle im Schiffchen vollständig zu verbrennen, so bildete sich bei der Saarkohle an ihrer Oberfläche eine dicke Kruste. Diese hinderte die tiefer gelegenen Teile an der Verbrennung. Inmitten des vollständig zu Cu reduzierten CuO sah man deutlich noch Teilchen unverbrannter Kohle. Der Sauerstoff des Kupferoxydes reichte nicht zur vollständigen Oxydation der Substanz aus.

Während hierdurch die entwickelte Stickstoffmenge herabgedrückt wird, ist die zu lebhaft Gasentwicklung Ursache des entgegengesetzten Fehlers: der aufgefangene Stickstoff ist nicht rein, und wenn die Kohle einigermaßen vollständig verbrannt war, wird der Stickstoffgehalt zu hoch gefunden. Dies ist speziell für die Saarkohle auch bei der Bestimmung nach Dumas der Fall, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird.

C) Analysen nach Dumas.

Zum Vergleich wurde der Stickstoff in dem nämlichen Kohlenmaterial nach Dumas' Verbrennungsmethode bestimmt. Die Apparatur war die allgemein übliche.

An eine schwer schmelzbare, einseitig zugeschmolzene, mit Drahtnetz umhüllte Glasröhre (Bikarbonatröhre) schließt sich ein Tropfenfänger an. Hierauf kommt der Verbrennungsofen mit etwa 80 cm Länge, in welchem sich die Verbrennungsröhre befindet. Diese ist mittels starkwandigen Gummischlauches mit einem gewöhnlichen Schiffchen Azotometer verbunden. Die Röhre, die ungefähr 90 cm lang ist, ist wie üblich gefüllt. Es folgen aufeinander: Eine kleine Kupferspirale, eine etwa 25 cm lange Schicht feines Kupferoxyd mit der Substanz innig gemischt, eine kleine reduzierte Kupferspirale, eine 50 cm lange Schicht grobes Kupferoxyd und zum Schluß eine 15 cm lange, durch Methylalkohol reduzierte Kupferspirale.

Die Kohlensäure wurde durch Erhitzen von Natriumbikarbonat (purissimum Merck) in dem einseitig zugeschmolzenen besonderen Glasrohr erzeugt.

Die Kalilauge wurde durch Auflösen von 1 Teil Kaliumhydroxyd depurat. in 1 Teil Wasser hergestellt. Ueber 50 procentiger Kalilauge aufgefangen, kann der Stickstoff praktisch als trocken gemessen werden, während die Dampfspannung einer verdünnteren Kalilauge sich mit der Kohlensäureabsorption ändert.

Die Substanz wurde in einem Wägeröhrchen abgewogen, welches nach Umschütten des Inhaltes in ein Thielesches langhalsiges Fläschchen zurückgewogen wurde. Die Kohle wurde dann in dem Fläschchen mit dem feinen Kupferoxyd innig vermischt und in die Verbrennungsröhre eingefüllt. Gespült wurde mit feinem Kupferoxyd.

Bei den anfänglichen Versuchen wich der Arbeitsgang von dem allgemein üblichen nicht ab. Erst wird das Bikarbonat am äußersten Ende erwärmt und die Luft aus der Verbrennungsröhre entfernt. Unter dem groben Kupferoxyd und der reduzierten Kupferspirale werden dann eine Reihe kleiner Gasflammen angezündet. Man steigert das Erwärmen bis zur dunklen Rotglut. Durch Heben des mit Kalilauge gefüllten Glasgefäßes am Azotometer wird nun die kalibrierte Röhre gefüllt.

Wird alles Gas bis auf einen kleinen Schaumrest absorbiert, so entzündet man die Flammen unter dem feinen Kupferoxyd-Substanzgemisch und beginnt mit zunächst vorsichtigem Erhitzen. Zugleich wird die Kohlensäureentwicklung aus dem Bikarbonat etwas eingeschränkt. Die Röhre darf aber nicht kalt werden, weil dann das entstandene neutrale Karbonat Kohlensäure wieder aufnimmt und im Verbrennungsrohr Unterdruck entstehen kann, so daß die Lauge ins Rohr zurücksteigt.

Die Kohle und der Koks geben ihren Stickstoff nur sehr schwer ab. Die Erhitzung muß daher auf starke Rotglut gesteigert werden. Einerseits gelingt es nur bei sehr hohen Temperaturen, das sich bildende Methan zu verbrennen¹⁾, und andererseits ist die Schwierigkeit, die Kohle vollständig zu verbrennen, bei vielen Kohlsorten sehr groß. So werden die Rohre bis auf das äußerste beansprucht, und es gelingt kaum, mehr wie drei, höchstens vier Bestimmungen in einem Rohr zu machen.

Nach jeder Analyse ist das Verbrennungs- und Bikarbonatrohr genau zu untersuchen, ob sich infolge der großen Hitze oder beim Abkühlen nicht Sprünge bildeten. Das Anheizen und Abkühlen der Rohre muß langsam geschehen, da sie sonst dem Temperaturwechsel nicht standhalten. Es hat sich herausgestellt, daß es am zweckmäßigsten ist, das Bikarbonatrohr in einem kleinen Verbrennungsofen zu erwärmen. Dadurch wird das sonst häufige Springen während der Analyse verhindert.

Aber auch bei stärkstem Erhitzen erwies es sich oft unmöglich, den Stickstoff der Kohle auf diese Art quantitativ zu bestimmen. Die Werte wurden durchaus unzuverlässig, stimmten untereinander nicht überein und waren besonders beim Anthrazit, der viel Kohlenstoff und wenig Sauerstoff enthält, niedriger als die nach Kjeldahl-Gunning erhaltenen Zahlen. Die Gasentwicklung war so minimal, daß es ständigen Durchleitens von Kohlensäure bedurfte, um den Stickstoff durch das Rohr zu drücken. Es seien die Resultate von zwei auf diese Art ausgeführten Analysen des Anthrazits, der nach Kjeldahl 1,52 % N aufwies, angegeben.

a) Angewandt 1,0102 g Substanz, Dauer der Verbrennung: $2\frac{1}{4}$ Stunden, erhalten 9,6 ccm N bei 19° und 753 mm Druck, entsprechend 1,10 % N;

b) Angewandt 1,0064 g Substanz, Dauer der Verbrennung: $2\frac{1}{2}$ Stunden bei heller Rotglut, erhalten 12,4 ccm N bei 17° und 753 mm Druck, entsprechend 1,43 % N.

Ein höherer Wert konnte selbst bei stärkstem Erhitzen nicht erzielt werden. Von einer bestimmten Temperatur an bildet das Kupferoxyd mit dem Glas eine Emaille. Im Rohr treten Spannungen auf und die Folge allzuheftiger Erwärmung ist regelmäßig das Springen des Glases.

Daher lag der Gedanke nahe, zu vollständiger Verbrennung Sauerstoff zu benutzen. Dies hat schon im Jahre 1885 Stillingfleet Johnson²⁾ vorgeschlagen.

Das Gas wird durch Erwärmen von Kaliumchlorat erzeugt, das in einem Schiffchen (Meißen Nr. 6) in das Bikarbonatrohr gebracht wird. Der Sauerstoff

1) Haber und Ginsberg, l. c.

2) Chem. News 50, 191; 53, 76.

genügt, um das durch die Kohle zu Kupfer reduzierte feine Kupferoxyd wieder zu oxydieren und eine vollständige Verbrennung zu ermöglichen.

Bei der Erhitzung des Kaliumchlorates ist Vorsicht erforderlich. Bei meinen Versuchen sind zweimal Explosionen, allerdings ganz leichter Art, vorgekommen. Ost¹⁾ erwähnt schon die Tatsache, daß Kaliumchlorat durch Ueberhitzung für sich allein brisant explodieren kann. Auf jeden Fall ist das Glasrohr mit einem starken Drahtnetz zu umwickeln, so daß keine Splitter umherfliegen können. Auch empfiehlt es sich, als Zusatz etwas feingepulverten Braunstein anzuwenden. Das chlorsaure Kali braucht dann nicht so stark erhitzt zu werden und die Explosionsgefahr wird vermindert.

Man leitet so lange Sauerstoff durch das Rohr, bis das durch die Kohle reduzierte Kupferoxyd und die anschließende kleine Spirale wieder oxydiert sind, dann hört man mit der Sauerstoffentwicklung auf und spült mit Kohlensäure nach, bis alles Gas absorbiert wird. Ist die vorgelegte, große, reduzierte Spirale schon ganz oxydiert, so besteht die Gefahr, daß Sauerstoff oder Stickoxyde in die Bürette übergetreten sind. Ist sie jedoch noch ganz blank oder nur am Anfang leicht geschwärzt, so ist das Uebertreten von Sauerstoff oder Stickoxyd, wie Haber, Ginsberg u. a. nachgewiesen haben, nicht möglich.

Das entstandene Gas wurde analysiert, so daß die Möglichkeit wegfiel, Sauerstoff als Stickstoff zu bestimmen.

Bei den großen Mengen Kohlensäure, welche benutzt werden, um kleine Mengen Stickstoff in das Meßrohr überzuführen, ist die vollständige Reinheit der ersteren ein sehr wesentlicher Punkt. Bei Dumas-Analysen leicht verbrennlicher organischer Körper hat die Kalilauge nur verhältnismäßig wenig Kohlendioxyd zu absorbieren, weil während der ganzen Verbrennung keine Kohlensäure zu entwickeln ist. Hier muß aber, wie bei der Simmersbachschen Methode, während der ganzen Analyse Kohlendioxyd entwickelt werden. Prozentisch sehr kleine Verunreinigungen dieses Gases, welche von Kalilauge nicht absorbiert werden, können daher merkbare Fehler verursachen. Diese Ueberlegung veranlaßte mich, die unabsorbierbaren Verunreinigungen der aus Bikarbonat entwickelten Kohlensäure zu bestimmen.

Da der gewöhnliche Schiffsche Apparat nicht gestattet, kleine Mengen Gas genau genug zu messen, so wurde der aus Abb. 16 ersichtliche Apparat zusammengestellt. An eine in Zehntel-Kubikzentimeter geteilte Ausflußpipette wird oben

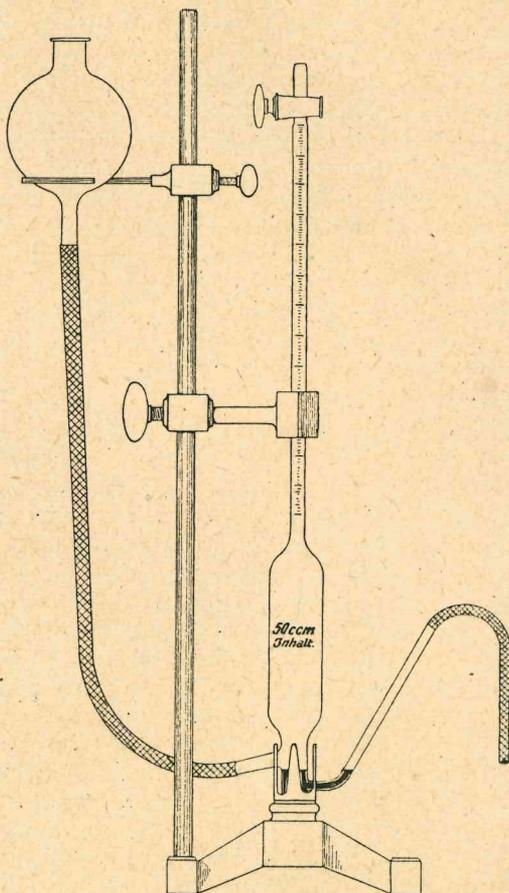


Abb. 16. Bürette für kleine Stickstoffmengen.

1) Lehrbuch der chemischen Technologie, 9. Aufl., Leipzig 1918, S. 225.

ein Hahn und am unteren Ende ein zylindrisches Gefäß mit etwa 50 ccm Inhalt angeschmolzen. Das Gefäß wird unten verjüngt und wie ein gewöhnliches Azotometer mit Stutzen versehen für den Anschluß der Vorratsbirne und die Verbindung nach dem Ofen.

Bei der Analyse ist die Kohlensäure genötigt, den Zylinder mit dem großen Vorrat Kalilauge zu passieren. Dort wird sie absorbiert. Die nicht absorbierbaren Gase steigen in der engen Stabpipette auf. Ihr Volum kann dort mit großer Genauigkeit bestimmt werden.

Die Beobachtung Hufschmidts¹⁾, daß es nicht gelingt, bei der Dumas-Analyse die Kohlensäure aus dem Natriumbikarbonat ohne Rest zu absorbieren, wurde durch nachfolgende Versuche bestätigt.

Nachdem das mit gut ausgeglühtem Kupferoxyd gefüllte, erwärmte Rohr $\frac{1}{2}$ Stunde mit Kohlensäure gespült war, war alle Luft daraus vertrieben. Nach 5 Minuten war auf der Kalilauge nur noch ein leichter Schaum zu bemerken. Dieser nahm jedoch mit dem Erwärmen des Bikarbonatrohres zu, und zwar, wie folgende Tabelle zeigt, ganz gleichmäßig.

Zeit	Unsorbiertes Gas
Nach $\frac{1}{4}$ Stunde	—
" $\frac{1}{2}$ "	0,2 ccm
" $\frac{3}{4}$ "	0,3 "
" 1 "	0,4 "
" $1\frac{1}{4}$ "	0,5 "
" $1\frac{1}{2}$ "	0,6 "

Benutzt man diese Beobachtung zu einer Korrektur der Analysen nach Dumas und nach Simmersbach, wobei der Gasstrom mit Hilfe des Blasenzählers möglichst gleichmäßig eingestellt wird, so daß in der Sekunde zwei Blasen passieren, so erfahren die erhaltenen Stickstoffwerte eine Verminderung um 5—7 %, bei sehr langer Verbrennungsdauer auch 9 %.

Nach Dumas mit nachfolgender Sauerstoffverbrennung habe ich beim Anthrazit von Langenbrahm, in dem nach Kjeldahl 1,52 % Stickstoff gefunden wurde, die nachfolgenden, in eben erwähnter Weise korrigierten Werte erhalten.

Nr.	Einwage g	N ccm	t Grad	b mm	Korrektur ccm	N Prozent	Bemerkungen
1	1,0052	14,6	16	755	0,60	1,63	Zu wenig KClO ₃ .
2	1,0742	16,4	21	758	0,45	1,72	
3	1,2000	18,4	18,5	754	0,45	1,74	Gas analysiert.
4	1,1302	17,54	20	760	0,80	1,72	Gas analysiert (s. u.).
5	1,2656	19,5	24	758	0,75	1,70	Gas analysiert.

Zu den einzelnen Analysen ist folgendes zu bemerken:

Bei Nr. 1 wurde ein kleineres Schiffchen als Meißer Nr. 6 genommen. Es konnte nicht so viel Sauerstoff entwickelt werden, daß sich alles von der Kohle reduzierte Kupfer wieder hätte oxydieren können. Anfänglich (in der ersten Viertelstunde der Verbrennung) entsteht schnell die Hauptmenge des Stickstoffes. Nach $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden nimmt jedoch die Entwicklung ab, und es steigen nur noch ganz kleine Blasen in der Bürette auf. Mit der nunmehr einsetzenden Erhitzung des Kaliumchlorates beginnt wieder die lebhaftere Gasentwicklung. Das zu Kupfer reduzierte Kupferoxyd beginnt sich zu oxydieren. Man kann das am

1) Ber. 18, 1441 (1885).

Aufglühen der einzelnen Zonen deutlich erkennen. In dem Maße der fortschreitenden Oxydation erfolgt die Stickstoffentwicklung — ein Beweis, daß der Sauerstoff des Kupferoxydes zur Verbrennung nicht ausreicht. Die Kohleteilchen umgeben sich, nachdem das umliegende Kupferoxyd reduziert ist, mit einer widerstandsfähigen Schale von Asche. Zur vollständigen Verbrennung ist daher die Sauerstoffzuführung unerlässlich. Die Werte werden sonst erheblich zu niedrig.

Die Dauer der Verbrennung ausschließlich des Vertreibens der Luft am Anfang betrug bei den Analysen 2—2 $\frac{1}{2}$ Stunden.

Bei Analyse 3, 4 und 5 wurde das entstandene Gas analysiert. Ich habe vor allem untersucht, ob nicht etwa unverbranntes Methan mit übergegangen war. Zu diesem Zwecke wurde das Gas in eine Bunte-Explosionsbürette aufgefüllt, Knallgas zugemischt und explodiert, die Kohlensäure absorbiert und die Kontraktion gemessen. In besonderer Probe wurde außerdem auf etwa vorhandenen Sauerstoff mit Pyrogalllösung geprüft. Sauerstoff wurde nicht gefunden, dagegen wurde festgestellt, daß bei Analyse 3 0,3 ccm Methan in dem 18,4 ccm betragenden Gas enthalten war. Das sind 1,6% bei 13,7% Mehrergebnis dieser Dumas-Analyse den Kjeldahl-Bestimmungen gegenüber. Auf Methangehalt ist also das Mehrergebnis auch nur zum kleinsten Teil zurückzuführen.

Die Analyse 4 ergab ursprünglich bei 1,1302 g Einwage nur 15,2 ccm N bei 22° und 754,5 mm Druck: entsprechend 1,5% N. Nun zeigte sich aber nach beendeter Verbrennung, daß der Sauerstoff nicht ausgereicht hatte, alles entstandene Kupfer wieder in Kupferoxyd überzuführen. Am unteren Teile des Rohres wurden noch rote Stellen beobachtet. Am anderen Tage wurde versucht, weiter zu oxydieren. Die Luft wurde wieder mit Kohlensäure ausgetrieben und dann Sauerstoff entwickelt. Etwa 2 ccm Stickstoff konnten so noch gewonnen werden. Nach Absorption des überschüssigen Sauerstoffes stimmte das Resultat mit dem unter Nr. 2 und 3 gefundenen überein.

Bei Analyse 5 wurde wieder in der üblichen Art auf Methan geprüft, in diesem Falle aber kein zu Kohlensäure verbrennbares Gas gefunden.

Der Durchschnitt der zuverlässigen Analysen 2—5 ist 1,72% N. Dies ist gegenüber dem Werte nach Kjeldahls Methode (1,52%) ein Mehr von 12% des Stickstoffgehaltes. Auch Fieldner und Taylor fanden, daß das Kjeldahl-Gunning-Verfahren bei der Kohlenanalyse um 0,2—0,3% zu wenig Stickstoff anzeigt.

Die Ruhrkohle, die ebenfalls nach Dumas verbrannt wurde, zeigte in ihrem Verhalten dem Anthrazit gegenüber den Unterschied, daß sie den Stickstoff wesentlich leichter abgab als dieser. Auch war die Reduktion des Kupferoxydes eine stärkere. Als Resultate wurden nach Abzug der Korrektur folgende Zahlen erhalten:

- a) Einwage 0,7655 g. Erhalten bei 10° C und 750 mm Hg 10,5 ccm N, entsprechend 1,55% N.
- b) Einwage 0,7930 g. Erhalten bei 16,5° C und 710 mm Hg 11,0 ccm N, entsprechend 1,53% N.

Die Kjeldahl-Analyse der Ruhrkohle ergab 1,35% N. Auch hier zeigt sich wieder, daß die Verbrennungsmethode höhere Werte liefert als der nasse Aufschluß. Man erhält bei dieser Kohle ein Mehr von 14%.

Zu derselben Folgerung gelangte man bei der Verbrennung der Koksprobe vom Gaswerk Heidelberg nach Dumas ohne Sauerstoff. Sie ging sehr schwer vonstatten und mißlang der erforderlichen heftigen Erhitzung wegen mehrere Male infolge Bruches der Verbrennungsröhre. Wiederum übertrafen selbst ohne Nachverbrennung im Sauerstoffstrom diese Stickstoffwerte die nach Kjeldahl gefundenen Zahlen.

Gegenüber dem nach letzterer Methode erhaltenen Durchschnittswert von 0,76%, erhielt ich den Wert von 0,85%, also ein Mehr an Stickstoff von $14\frac{1}{2}\%$.

Bei der Verbrennung der Saarkohle aus Grube Frankenholz sammelten sich im Azotometer überraschend große Gasmengen, welche, auf Stickstoff berechnet, einmal 2,89%, bei einer zweiten Analyse 3,35% ergaben. Von diesen untereinander nicht übereinstimmenden hohen Werten stellt natürlich keiner den richtigen Stickstoffgehalt dar: das entwickelte Gas ist kein reiner Stickstoff.

Dies zeigte schon der ganze Gang der Verbrennung. Bei der ersten dieser Analysen wurden aus 1,240 g Kohle bei 20° und 750 mm Druck 31,2 ccm unabsorbierbares Gas entbunden, davon waren 29 ccm in 10 Minuten, der Rest von 2 ccm in 50 Minuten entwickelt. Die gasreiche Kohle entwickelte, wenn erst die Entgasung eingesetzt hatte, plötzlich große Mengen von Kohlensäure, Kohlenoxyd, Methan und Stickstoff. Bei dem raschen Blasen-tempo hatten CO und CH₄ nicht mehr Gelegenheit, vollständig zu verbrennen, und gingen teilweise unverbrannt ins Azotometer über.

Einer solchen, bei allen Gas reichlich entwickelnden Kohlen vorliegenden Gefahr völlig falscher Stickstoffbestimmung ließ sich am einfachsten so begegnen, daß man die Substanzmenge und damit die Gasmenge verringerte und wenig Kohle mit viel Kupferoxyd verbrannte. Dadurch konnte vielleicht auch die Gefahr des Zusammenbackens und der unvollständigen Verbrennung vermieden werden.

In letzterer Erwartung wurde ich bestärkt durch Erfahrungen, die ich bei vergleichenden Stickstoffbestimmungen einer schwer verbrennlichen reinen Substanz von bekanntem Stickstoffgehalt, dem Indanthren, gemacht hatte. Das Ergebnis hierbei war:

- I. Bestimmung nach Kjeldahl: 6,17% N.
- II. Verbrennung nach Dumas im Kohlensäurestrom:
0,5160 g Substanz gaben 25,6 ccm N. t = 15°, Druck = 752 mm.
- III. Verbrennung geringer Substanzmengen nach Dumas im Kohlensäurestrom (Mikroanalyse):
 - a) 38,99 mg Substanz gaben 2,30 ccm N.
t = 29°, Druck = 711 mm.
 - b) 40,12 mg Substanz gaben 2,40 ccm N.
t = 19°, Druck = 711 mm.

	Gefunden			
	nach Kjeldahl	nach Dumas	Mikroanalyse	berechnet für
N	6,17 %.	5,82 %.	a) 6,43 % b) 6,54 "	C ₂₈ H ₁₄ O ₄ N ₂ 6,33 %.

Der Wert nach Dumas ist zu niedrig infolge unvollständiger Verbrennung. Ist aber die zur Verbrennung verwendete Substanzmenge sehr gering, so wird der volle Stickstoffgehalt gefunden. Die Gründe sind leicht verständlich: Einerseits ist das Oxydationsmittel (Kupferoxyd) jetzt in verhältnismäßig großem Ueberschuß vorhanden, andererseits führen die kleinen Substanzmengen, welche in dem Kupferoxyd fein verteilt und durch dieses stark verdünnt werden, nicht zur Bildung einer undurchlässigen Schlacke, die unveränderte Partikelchen umschließen und dadurch an der Verbrennung hindern kann.

Die Bedingungen einer solchen Schlackenbildung sind nun ganz besonders bei der Kohle vorhanden. Sowohl ihr Aschegehalt wie ihre Eigenschaft, beim Erhitzen stark reduzierende Gase auszugeben, begünstigen das. Die Kohleteilchen reduzieren schon bei der Entgasung die umliegenden Kupferoxydpartikelchen und backen dann mit dem entstandenen Kupfer und der Asche fest zusammen. Die im Kern dieser Konglomerate liegende, noch unverbrannte Kohle gibt selbst bei

stärkster Erhitzung, wie die vorstehenden Versuche beweisen, ihren Stickstoff nicht vollständig her. Es ist erforderlich, Sauerstoff durch das Verbrennungsrohr zu leiten, durch den zunächst das reduzierte Kupfer oxydiert wird. Bei dem exothermen Vorgang glüht dann das Rohrinnere hell auf, die zusammengebackene Masse lockert sich und die Kohle verbrennt vollständig.

Dies Verfahren der Zuführung gasförmigen Sauerstoffes ist jedoch mit großen Nachteilen verknüpft. Ganz abgesehen von der möglichen und bei meinen Versuchen auch zuweilen eingetretenen Explosion des Chlorates ist die Sauerstoffentwicklung nicht gleichmäßig genug zu regeln. Der Gasstrom wird leicht zu lebhaft und geht häufig, wenn die endständige Kupferspirale sich zu schwärzen beginnt, trotz sofortigen Abstellens der Erhitzung des Kaliumchlorates weiter, so daß Sauerstoff in das Azotometer tritt und eine Analyse des in ihm befindlichen Gases notwendig macht. Eine besondere Analyse des entwickelten Gases ist bei Kohlensorten von der Beschaffenheit der Saarkohle auch aus anderen oben dargelegten Gründen erforderlich. Das gibt Komplikationen, die diese Methode — für technische Zwecke bestimmt — unbrauchbar erscheinen lassen.

Um diese verschiedenartigen Uebelstände zu vermeiden, habe ich den Gedanken weiter verfolgt, die mikroanalytische Arbeitsweise auf die Stickstoffbestimmung in Kohle und Koks anzuwenden, worüber der folgende Abschnitt handelt.

D) Mikroanalysen.

Quantitative Methoden zur Bestimmung des Kohlenstoffes, des Wasserstoffes und auch des Stickstoffes unter Anwendung von nur wenigen Milligrammen organischer Substanz sind von Fritz Pregl, Professor in Graz, ausgearbeitet und veröffentlicht worden¹⁾. Für die vorliegende Untersuchung kommt hiervon die gasvolumetrische Bestimmung des Stickstoffes in kleinen Mengen organischer Substanz (Mikro-Dumas) in Betracht.

Die von Pregl sinnreich ausgebildete Methode ließ sich auf die Stickstoffbestimmung in Kohle und Koks nicht ohne weiteres anwenden. Einmal handelt es sich hier um Rohstoffe bzw. technische Produkte, auf welche die an einheitlichen chemischen Substanzen gemachten Erfahrungen sich nicht ohne besondere Versuche übertragen ließen; sodann aber erforderten der außerordentlich niedrige Stickstoffgehalt und die schwere Verbrennbarkeit der Kohle, welche erst bei vollständiger Oxydation den fest gebundenen Stickstoff in freiem Zustande entweichen läßt, Änderungen der Methode und der Apparatur.

Es entfiel die Möglichkeit, mit den von Pregl vorgeschlagenen Einwagen von 2—4 mg zu arbeiten. Abgesehen davon, daß mit so geringer Einwage selbst die sorgfältigste Probenahme bei nicht einheitlichen Substanzen keine sichere Gewähr für einen richtigen Durchschnitt der zu analysierenden Substanz zu leisten vermag, erhält man unter solchen Umständen aus Kohle mit 1% Stickstoffgehalt nur 0,016—0,032 ccm Gas. Das sind auch für das Präzisionsmikroazotometer zu kleine Gasmengen zum Ablesen, und jede an sich nur unbedeutende Fehlerquelle des Verfahrens würde zu schwer ins Gewicht fallen. Es war daher nötig, festzustellen, ob die Methode bei einer zehn- bis zwanzigmal so großen Einwage zuverlässige Werte liefert.

Hinsichtlich der Apparatur hat sich gezeigt, daß die von Pregl benutzte Verbrennungseinrichtung, bestehend aus einem offenen Blechgestell mit nur zwei Brennern, die für die Verbrennung von Kohle oder Koks nötige Temperatur nicht

¹⁾ E. Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden 5, 1307 ff.; ferner Dr. Fritz Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, Verlag von Julius Springer, Berlin 1917.

zu liefern imstande ist. Mit der Vergrößerung der angewandten Substanzmenge mußte weiter eine Vergrößerung des Verbrennungsrohres Hand in Hand gehen.

Der von mir verwendete Verbrennungssofen¹⁾ ist genau so gebaut, wie die für die Dumas-Bestimmung üblichen, nur ist er in seinen Ausmaßen kleiner gehalten. Bei einer Gesamtlänge von 610 mm und einer Gesamthöhe von 350 mm besitzt er 19 Gasflammen, die in einem Abstand von 30 mm voneinander entfernt sind. Die achtzehn 65 mm breiten Kacheln sind aus mit Asbestpappe ausgekleidetem Eisenblech hergestellt. Das Gaszuführungsrohr ist $\frac{5}{4}$ ". Das Rohr aus Jenaer Hartglas, das 750 mm lang, im lichten Durchmesser 6—7 mm und außen 9—10 mm stark ist, liegt in einer halbrunden, mit Asbestpapier ausgelegten Eisenrinne, deren tiefster Punkt sich 250 mm über dem Arbeitstisch befindet.

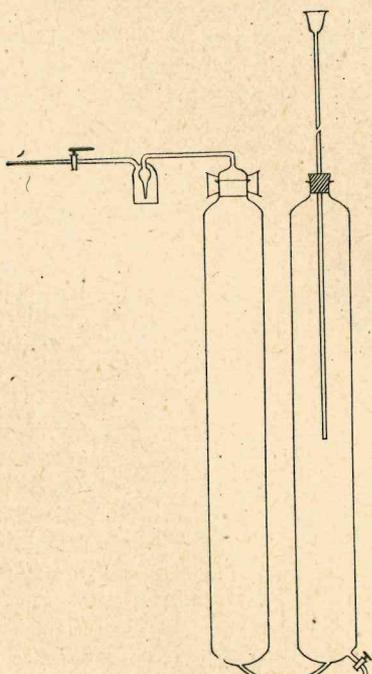


Abb. 17.

Die Kohlensäure wird im Kippschen Apparat entwickelt. Bei zweckentsprechender, von Pregl ausführlich beschriebener Behandlung und Füllung liefert er ein praktisch luftfreies Gas. Es wird bis auf einen nicht meßbaren Schaumrest von der Kalilauge absorbiert.

Vor der aus Bikarbonaten gewonnenen Kohlensäure verdient die aus dem Kippschen Apparat den Vorzug. Die Apparatur ist jederzeit betriebsfertig, stoßweise Gasentwicklung bei zu starker Erwärmung des Salzes, Zurücksteigen der Flüssigkeit im vorgeschalteten Blasenähler ist nicht zu befürchten. Das entwickelte Gas ist kalt, was bei sehr leicht flüchtigen Substanzen ins Gewicht fallen kann. Dem Apparat braucht im Gegensatz zu Bikarbonat keinerlei Aufmerksamkeit während der Verbrennung geschenkt zu werden.

Mit der Verbrennungsröhre steht der Kohlensäureentwickler durch eine Thermometerröhre mit Hahn, der eine verlängerte Spindel hat, in Verbindung. Im Rohr sitzt ein kleiner Gummistopfen, durch den die Kapillare durchgeht.

Mit verschiedenen Kippschen Apparaten wurden nicht immer gleich günstige Erfahrungen gemacht. Während ein im Universitätsinstitut für angewandte Chemie zu Halle a. S. vorhandener, schon vielgebrauchter Apparat mir sofort reinste Kohlensäure lieferte, vermochte ich mit dem im Karlsruher Laboratorium vorhandenen Kipp-Apparat einwandfreies Gas nicht zu erhalten. Simmersbach glaubt in seiner mehrfach erwähnten, in „Stahl und Eisen“ erschienenen Arbeit die Unmöglichkeit betonen zu müssen, mit dem Kippschen Apparat luftfreies Gas zu erzielen. Brunner²⁾ fühlte sich ebenfalls veranlaßt, Bikarbonat vorzuziehen. Schuld an den Fehlversuchen tragen wohl vor allem die mangelhaften Gummistopfen. Die Sorgfalt und der Zeitaufwand, mit dem ein Kippscher Apparat vorbehandelt werden muß, erübrigen sich, wenn Gummiverbindungen gänzlich vermieden werden. In Abb. 17 ist ein solcher Apparat dargestellt, den die Glasbläserei Rud. Götze, Leipzig, nach meiner Angabe angefertigt hat. Die Konstruktion ist äußerst einfach. Der Kohlensäureentwickler besteht aus zwei 23 cm langen und 3,5 cm weiten kommunizierenden Röhren. In

1) Der Ofen wurde in der Schlosserei Moshammer in München, Gabelsbergerstraße 76, hergestellt.

2) Dissertation Freiburg 1914.

eine derselben ragt ein 80 cm langes Steigrohr. Diese besitzt einen Hahn zum Ablassen der Säure. Die andere ist mit grobkörnigem, gut ausgekochtem Marmor beschickt. Sie hat oben einen Schliff, worin ein Glasstopfen mit dem Ableitungsrohr für die Kohlensäure nebst dem Blasenähler und dem Regulierhahn mit langer Spindel sitzt. Das Gasableitungsrohr ragt nicht in den mit Marmor gefüllten Zylinder hinein. Infolge des beträchtlichen Gasdruckes muß der Glasschliff an dem Apparat durch Spiralfedern oder einen anderen Mechanismus festgehalten werden.

Nachdem der eine Zylinder erst zur Hälfte mit Wasser und dann mit einem Salzsäure-Wassergemisch im Verhältnis 1:1 und der Blasenähler mit Wasser gefüllt ist, wird nach einigen Minuten Spülung sofort reinste Kohlensäure entwickelt.

Der Stickstoff wird über 50prozentiger Kalilauge im Mikropräzisionsazotometer nach Pregl aufgefangen. Das Instrument war von Wagner & Munz in München mit einem Eichschein der Herzogl. Thür. Prüfanstalt in Gehlsberg geliefert worden. Nach diesem Eichschein war der Apparat fehlerfrei.

Die Tension der 50prozentigen Kalilauge, die nach Bunsen für die Makroanalyse leicht vernachlässigt werden kann, bestimmt Brunner¹⁾ bei Zimmertemperatur (15—17°) zu $\frac{1}{2}$ % des Gasvolums. Ferner benetzt die Kalilauge als viskose Flüssigkeit die kalibrierte Röhre mit einer Schicht von gewisser Dicke. Nach Feststellung des eben genannten Verfassers ist hierfür 1,5 % des Volumens abzuziehen, so daß im ganzen vom abgelesenen Volumen 2 % abzuziehen sind. Diese Zahl wird auch von Pregl angegeben.

Die Kalilauge wurde durch Auflösen gleicher Teile Aetzkali und Wasser hergestellt. Bei dem von Merck gelieferten Präparat war eine Reinigung nicht erforderlich. Einer aus Scheringschem Kaliumhydroxyd hergestellten Lauge mußten etwa 5 % des Aetzkalis an Bariumhydroxyd zugegeben werden, um sie von Alkalkarbonaten, den Urhebern der sehr lästigen Schaumbildung, zu befreien. Nachdem die Lauge mit dem Aetzbaryt kräftig umgeschüttelt und dann stehengelassen worden war, wurde die klare Flüssigkeit dekantiert und durch angefeuchteten Asbest filtriert.

Das Verbrennungsrohr wird auf der vorderen, dem Azotometer zugekehrten Seite zu einem Schnabel von ungefähr 30—50 mm Länge ausgezogen (Abb. 18). Die lichte Weite am engen Ende soll nicht unter 1,5 mm sein. Es ist wie folgt gefüllt: Hinter dem Schnabel sitzt ein etwa 1 cm langer, mäßig zusammengedrückter Pfropfen aus gut ausgeglühtem Gooch-Tiegelasbest. Ihm folgt eine 3—5 cm lange oxydierte Kupferdrahtrolle, an die sich eine Schicht groben, ausgeglühten Kupferoxyds von 12 cm Länge anschließt. Den Schluß der sogenannten konstanten Füllung des Rohres

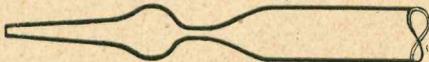


Abb. 18.

bildet eine in Glühhitze durch Methylalkohol reduzierte, 10 cm lange Kupferspirale nebst einem Asbestpfropf. Diese konstante Füllung kann, solange das Rohr benutzbar ist, ohne Veränderung bleiben. Schließt man sofort nach der Verbrennung den Schnabel gegen die Atmosphäre ab, verbindet das Rohr mit dem Kippischen Apparat und läßt es unter Kohlensäuredruck stehen, so oxydiert sich die Spirale nicht.

Hinter der konstanten Füllung sitzt die Rohrfüllung, die bei jeder Bestimmung gewechselt werden muß. Es folgen aufeinander: Eine 12 cm lange, grobe, stark geglähte Kupferoxydschicht, dann etwa 1—2 cm feines Kupferoxyd oder Bleichromat und hierauf die Substanz mit geglähtem Bleichromat in Länge von etwa 15—18 cm gemischt. Den Rest des Rohres füllt eine Schicht groben Kupferoxyds aus. Eine kleine oxydierte Kupferspirale bildet den Schluß.

Zwischen dem am Boden mit einer etwa 2 cm hohen Schicht Quecksilber bedeckten Azotometer und der Verbrennungsröhre befindet sich ein Verbindungsstück aus Thermometerrohr, das mit einem Hahn versehen ist. Das Hahnküken

1) Dissertation Freiberg 1914.

hat eine auf etwa 7 cm verlängerte Spindel, um den Blasendurchgang feiner regulieren zu können. Neue Rohre werden vor der ersten Verbrennung mit der konstanten Füllung im Kohlensäurestrom erst gründlich ausgeglüht.

Die Füllung des Rohres bildet in zweifacher Hinsicht eine Abweichung von der bei der Dumas-Analyse üblichen. Einmal ist die reduzierte Kupferspirale nicht mehr endständig. Sie befindet sich vielmehr ziemlich in der Mitte an der heißesten Stelle des Ofens. Hinter ihr, dem Strom des Kohlendioxyds folgend, liegt noch eine größere Schicht oxydierten Kupfers¹⁾.

Schon bei der Beschreibung der Versuche nach Dumas wurde darauf hingewiesen, daß es trotz Anwendung reinsten Bikarbonats nicht möglich ist, bei den für Verbrennung der Kohle nötigen Temperaturen eine vollständige Absorption der Kohlensäure zu erhalten. Es bleibt, wie sich aus vielen blinden Versuchen ergab, immer ein Gasrest. Woraus ist dieser zu erklären?

Bei den herrschenden Temperaturen findet im Rohr unter Einfluß der glühenden Kupferspirale eine merkliche Dissoziation des Kohlendioxyds statt. Liegt nun die reduzierte Spirale am Ende des Rohres, so werden die Gase, nachdem sie über die Spirale gestrichen sind, schnell abgekühlt, eine Wiedervereinigung von Kohlenoxyd und Sauerstoff zu Kohlendioxyd findet nicht statt. Liegt jedoch die Spirale weiter innen im Ofen und ragt das Rohr mit dem groben Kupferoxyd etwas über ihn heraus bzw. ist die letzte Flamme ausgedreht, so findet die Gasabkühlung langsamer statt, und das Kohlenoxyd hat Gelegenheit, über dem Sauerstoffträger CuO sich wieder zu oxydieren. So wird die Gefahr behoben, daß man infolge unvollständiger Verbrennung des Kohlenoxyds zu hohe Resultate erhält.

Für die Wiedervereinigung von Kohlenoxyd und Sauerstoff zu Kohlensäure und für die vollständige Verbrennung des bei der trockenen Destillation von Kohle ständig sich bildenden, äußerst schwer verbrennlichen Methans ist natürlich auch eine angemessene Gasgeschwindigkeit im Rohre erforderlich. Die Blasenentwicklung muß ganz langsam vor sich gehen. Es wurde darauf gesehen, daß nie mehr, eher weniger als eine Blase sekundlich im Azotometer aufstieg.

Die Substanz wurde auf der Mikrowage²⁾ abgewogen. Der Aufstellung dieses Instruments, welches Wägungen mit einer Genauigkeit von $\pm 0,001$ mg auszuführen gestattet, ist größte Sorgfalt zuzuwenden. Geschützt vor direkter Sonnenbestrahlung, soll es in einem von Temperaturschwankungen freien Raum auf einer festen, in eine vibrationsfreie Wand eingelassenen Konsole stehen. Da die Wage gegen Luftströmungen und Temperaturschwankungen sehr empfindlich ist, so müssen die Gewichte sich immer im Gehäuse befinden. Es empfiehlt sich ferner, bei längerer Nichtbenutzung der Wage alle 1—2 Tage die Arretierung zu lösen und die Wage spielen zu lassen. Dadurch wird das lästige, oft schwer wieder behebbare „Kleben“ in den Achatschneiden vermieden. Im übrigen wird auf die Beschreibung der Wage und ihrer Behandlung in dem mehrerwähnten Buche von Pregl verwiesen.

Die Vorbereitung der Substanz zur Analyse hat natürlich bei der Kohle als nicht einheitlichem Körper besonders sorgfältig zu geschehen. Die Probenahme geschah aus jeweils 3—5 kg Material, das nach der Zerkleinerung erst 48 Stunden in dünner Schicht an die Luft gelegt wurde. Die Analysenwerte beziehen sich auf lufttrockene, aschehaltige Kohle. Nach sachgemäßer Teilung wurden etwa 500 g Kohle fein pulverisiert, sorgfältig gemischt und in einer verkorkten Glasflasche aufgehoben. Von dieser größeren Durchschnittsprobe wurden 10 g Substanz zu den Mikroanalysen entnommen, nochmals in einem Achatmörser zur Staubfeinheit verrieben und gleichmäßig gemischt. Aus der so vorbereiteten kleinen Durchschnittsprobe wurden dann die für die Mikroanalysen erforderlichen Substanzmengen abgewogen.

1) Vgl. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, S. 79, Berlin 1917.

2) Geliefert von der Präzisionswagenfabrik Wilh. H. F. Kuhlmann in Hamburg.

Dazu diente ein kleines Wägegläschen (sogenanntes Wägeschweinchen von Wagner & Munz, München). Zur Verbrennung kamen im allgemeinen 50 — 100 mg. Ueber weißem Glanzpapier erfolgte das Umschütten der Substanz vom Wägegläschen in ein Mischröhrchen (kleines Reagenzglas von 80 mm Länge und 10 — 12 mm Durchmesser). Das Gewicht der Kohle wurde durch Zurückwägen festgestellt. In dem Mischrohr wurde die Substanz mit dem Sauerstoffträger durch Schütteln innig vermischt.

Analysiert wurden 5 reine Substanzen, 2 Steinkohlen, 1 Gaskoks, 3 Braunkohlen, 1 Grudekoks.

Die reinen Substanzen wurden nur im Gemisch mit feinem Kupferoxyd verbrannt. Es gelang hiermit, den Stickstoff restlos zu bestimmen.

Bei den Kohlen führte jedoch die Verbrennung mit Kupferoxyd allein meist nicht zu einem befriedigenden Ergebnis. Daher wurden anfänglich zu etwa 10 g Kupferoxyd noch drei bis vier kleine Messerspitzen voll gepulverten Kaliumchlorats gegeben. Damit konnte in einigen Fällen eine vollständige Verbrennung erzielt werden. Trotzdem kam ich von dieser Zugabe ab. Gibt man sehr wenig Chlorat zu, so ist seine Wirkung zu gering, gibt man aber mehr zu, etwa ein Viertel der theoretischen, zur Oxydation der Kohle nötigen Menge, so läßt sich die Verbrennung sehr schwer leiten. Wie bei der Dumas-Analyse beginnen von einem gewissen Zeitpunkt an die Blasen in schneller Reihenfolge durch das Quecksilber zu perlen. Die Gasstromgeschwindigkeit läßt sich nicht mehr regulieren, und die Gefahr besteht, daß sich Sauerstoff oder Kohlenoxyd dem Stickstoff zumischt.

Als vorzügliches und eine schnelle Verbrennung gewährleistendes Oxydationsmittel für die Kohle hat sich Bleichromat erwiesen. Von diesem wurden in gut geglühtem, aufs feinste gepulverten Zustand etwa 20 g mit der Kohle vermischt. Alle nachfolgenden Analysenzahlen für die Kohlen sind, soweit nichts besonderes angegeben ist, mit Bleichromat gewonnen.

Das Abwägen von unzerstört flüchtigen Flüssigkeiten geschah in kleinen Fläschchen mit eingeschliffenem Stopfen von 10 — 12 mm Länge und 2 mm Durchmesser, wie sie zur Dampfdichtebestimmung von Flüssigkeiten Verwendung finden. In die gut gereinigten und getrockneten Fläschchen ließ ich die Flüssigkeit aus einem fein ausgezogenen Glasrohr einlaufen. Das Abwägen geschah bei geschlossenem Stopfen. Benzonitril z. B. konnte im offenen Silberschiffchen wegen seiner merklichen Flüchtigkeit nicht zur Wägung gebracht werden. Ist die Substanz eingewogen, so wird das Fläschchen in eine kleine Kammer eingespannt und die über der Flüssigkeit stehende Luft durch kurzes (etwa 3 Sekunden langes) Einleiten von Kohlensäure verdrängt. Nach Aufsetzen des Glasstopfens wird das Fläschchen in ein Silberschiffchen eingelegt und mit diesem in das Verbrennungsrohr eingeschoben. Beim Erhitzen wird dann der Glasstopfen durch die Tension der Dämpfe im Fläschchen herausgedrückt. Zwischen Schiffchen und reduzierter Spirale befindet sich eine etwa 10 cm lange Kupferoxydschicht, hinter dem Schiffchen muß, speziell bei sehr flüchtigen Substanzen, noch eine längere Schicht (wenigstens 25 cm) Kupferoxyd liegen. Liegt das Schiffchen zu weit am hinteren Ende des Rohres, so erhält man zu niedrige Stickstoffzahlen, denn wenn sich die dem Kippapparat zugewandte kleine Kupferspirale vollständig reduziert, können leichtflüchtige Dämpfe in den kalten Teil des Glasrohres treten, ohne dort zu verbrennen. So wurde z. B. bei Benzonitril infolge Außerachtlassung dieses Umstandes einmal ein Fehlbetrag von fast 0,3 % Stickstoff gefunden.

Bei der Kohle ist die Gefahr des Verstaubens beim Umfüllen aus dem Mischrohr zu beachten. Man gießt aus letzterem unter stetem Drehen und leichtem Klopfen die Substanz mit dem Bleichromat durch einen Einfülltrichter in das schräggehaltene Verbrennungsrohr. Die Mischröhre wird noch zweimal mit Bleichromat gespült. So gelangt die Kohle ohne Verlust zur Verbrennung.

Die eigentliche Analyse beginnt damit, daß man sich nach Herstellen der Verbindungen von der Dichtheit der Apparatur überzeugt. Dazu ist vor allem erforderlich, daß die Gummiverbindungen festsitzen. Vor dem Ueberziehen der Schläuche und des Stopfens über die Glasröhren kann man diese nach Vorschlag Pregls mit einer Spur Glyzerin befeuchten, um ein leichteres Aufziehen und Abnehmen zu ermöglichen. Nach Abschluß des Hahns zwischen Azotometer und Röhre darf eine Oberflächenbewegung der Flüssigkeit im Blasenähler nicht beobachtet werden.

Ist diese Prüfung erledigt, so beginnt man mit der Spülung mit Kohlensäure. Man zündet gleichzeitig die Flammen unter dem konstanten Teil der Rohrfüllung an und steigert die Wärme langsam. Der Rohrteil mit der Substanz muß kalt bleiben. Die Klappen sind hier zurückgelegt. Nach etwa 5 Minuten hebt man die Kalilauge und wird zumeist feststellen können, daß im Azotometer nur noch sogenannte Mikroblasen aufsteigen. Der Durchmesser dieser ist höchstens ein Fünftel des Raumes zwischen zwei Teilstrichen. Außerdem unterscheiden sie sich von eigentlichen Gasblasen dadurch, daß sie viel langsamer und scharenweise, sich gegenseitig einholend, in der kalibrierten Röhre aufsteigen.

Ist keine Luft mehr im Rohre, so zündet man hinten einige (eine bis zwei) Flammen an, stellt den Kohlensäurestrom an und wartet, bis die Blasenentwicklung nachgelassen hat. Dann entfernt man durch Heben der Birne den kleinen Schaumrest im Azotometer.

Nun beginnt die eigentliche Verbrennung. Man zündet langsam und vorsichtig nacheinander zu beiden Seiten der Substanz die Flammen an und legt die Klappen vor. Streng ist darauf zu achten, daß nie mehr wie eine Blase in der Sekunde durch das Quecksilber streicht. Man warte mit der Entzündung der nächsten Flamme immer so lange, bis das Blasen tempo sich so stark verlangsamt hat, daß nur alle 4—5 Sekunden eine Blase kommt.

Ist das ganze Rohr einige Zeit in heller Rotglut gewesen und kommen auch in längeren Abständen keine Blasen mehr, so schließt man den Hahn zwischen Azotometer und Rohr und öffnet jenen zwischen Rohr und Kohlensäureentwickler. Dann öffnet man auch ersteren wieder ganz vorsichtig so weit, daß die Blasen sich nicht in kürzeren Abständen als $1\frac{1}{2}$ —2 Sekunden folgen. Das hiermit einsetzende Spülen dauert gewöhnlich nicht länger als $\frac{1}{4}$ Stunde. Nach dieser Zeit verschwinden die Blasen wieder bis auf einen Mikrorest.

Jetzt ist die Analyse beendet. Die Birne am Azotometer wird in eine Drahtschleife gehängt, die oben über dem Hahn befestigt ist, und das Instrument selbst in einen Raum mit konstanter Temperatur (Wägezimmer, Bibliothek) gestellt. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde wird das Volum mittels einer Lupe auf drei Dezimalen abgelesen, die Temperatur auf $\frac{1}{2}^{\circ}$ und der Barometerstand auf 1 mm genau bestimmt. Die ganze Verbrennung einschließlich Spülen hat bei reinen organischen Substanzen 1— $1\frac{1}{2}$ Stunden, bei Kohlen $2\frac{1}{2}$ —3 Stunden gedauert.

Für vollständiges Stickstoffausbringen ist helles Rotglühen der Verbrennungsröhre unbedingtes Erfordernis. Mit einem in jetziger Zeit zuweilen nur sehr mangelhaften Gasdruck ist oft die nötige Temperatur nicht zu erreichen.

Pregl schlägt bei schwer verbrennlichen Substanzen vor, dem Kupferoxyd-Substanzgemisch etwas Kaliumchlorat zuzufügen. Bei der Kohlenanalyse habe ich das Kaliumchlorat nicht geeignet gefunden, weil es den Sauerstoff bei niedrigeren Temperaturen abgibt, als die Kohle den letzten Rest ihres Stickstoffes. Den ersten Teil seines Sauerstoffes gibt das Salz bekanntlich unter Bildung von Perchlorat schon bei 350° ab. Letzteres zerfällt bei über 400° in Chlorid und Sauerstoff¹⁾. Bei Gegenwart von Kupfersalzen gehen diese beiden Reaktionen schon bei niedrigeren

1) Pohl, Ber. d. Wien. Akad. 6, 587.

Temperaturen und heftiger vor sich¹⁾. Bei starker Rotglut, wenn die Kohle ihre letzten Stickstoffreste hergibt, wird also aus dem Chlorat längst kein Sauerstoff mehr zu erwarten sein.

Deshalb wurde zum Bleichromat gegriffen. Dieses soll nach Marchand²⁾ beim Glühen 4 % seines Sauerstoffes abgeben. Es war anzunehmen, daß dieses Quantum zur Oxydation der Kohle verbraucht und ein etwaiger Ueberschuß bei entsprechender Blasenfolge von der reduzierten Spirale zurückgehalten werden würde. Trotzdem wurde zur Sicherheit ein blinder Versuch angestellt. Das Rohr war wie üblich gefüllt, aber in das Bleichromat keine Substanz eingebettet. Auch nach dreistündigem heftigen Erhitzen war eine meßbare Menge Gas im Azotometer nicht feststellbar. Die Spirale war blank geblieben.

An reinen Substanzen wurden verbrannt, außer dem bereits erwähnten Indanthren: Naphthylamin, Chinolin, Chinolinsulfat und Benzotrinitril.

Als Resultate erhielt ich nach Abzug von 2 % vom Stickstoffvolum für die raumbeschränkende Wirkung und die Tension der Kalilauge für:

1. Naphthylamin (theoretisch 9,79 % N):

a) 16,450 mg Substanz: 1,39 ccm N (14,5°, 733 mm) = 9,68 % N;

b) 13,780 mg Substanz: 1,65 ccm N (14°, 733 mm) = 9,70 % N.

Bei der dritten Analyse wurde, um festzustellen, mit welcher kleinen Mengen noch gearbeitet werden konnte, eine Einwage von nur 1,662 mg angewandt. Es ergaben sich: 0,14 ccm N (17°, 736 mm) = 9,93 % N.

2. Chinolinsulfat (theoretisch 6,17 % N):

a) 21,832 mg Substanz: 1,17 ccm N (12,5°, 744 mm) = 6,27 % N;

b) 10,807 mg Substanz: 0,565 ccm N (14°, 746 mm) = 6,11 % N.

3. Chinolin (theoretisch 10,85 % N):

15,545 mg Substanz: 1,385 ccm N (19°, 756 mm) = 10,73 % N.

4. Benzotrinitril (theoretisch 13,6 % N).

Die Flüchtigkeit dieser Substanz erfordert Vorsicht beim Abwägen und Verbrennen.

a) 11,64 mg Substanz: 1,350 ccm N (19°, 755 mm) = 13,47 % N;

b) 8,02 mg Substanz: 0,982 ccm N (16°, 752 mm) = 13,52 % N.

Die bei der Verbrennung von Kohlen zu beachtenden Besonderheiten werden bei den Braunkohlen besprochen werden. Die Steinkohlenanalysen wurden im chemischen Laboratorium von Dr. Hugo Weil in München ausgeführt. Damals stand noch kein so kräftig heizender Verbrennungsofen wie nachher bei den im Universitätslaboratorium für angewandte Chemie in Halle a. S. gemachten Braunkohlenanalysen zur Verfügung. Hier waren auf derselben Länge nur 11 Flammen, gegenüber 19 beim neuen Spezialofen. Infolgedessen dauerte die Verbrennung oft bis 5 Stunden. Das Rohr war sehr schwer rotglühend zu bekommen. Ueber schwache Rotglut kam man kaum hinaus. Als Oxydationsmittel wurde durchweg Kupferoxyd angewandt.

Im Gegensatz zur Dumas-Analyse war es bei dem engen Rohrquerschnitt nicht notwendig, während der ganzen Verbrennung Kohlensäure zu entwickeln, um den Stickstoff aus der Röhre zu treiben. Nur zur anfänglichen Luftvertreibung und zum schließlichen Spülen wurde Kohlensäure benötigt, im ganzen höchstens 20 Minuten. Rechnet man pro Minute 40 Blasen von dem üblichen Durchschnitt einer Mikroblass von 0,1 mm, so würden die 800 Bläschen noch nicht einmal einen Raum von 0,0004 ccm einnehmen. Selbst bei einem Blasendurchmesser von 0,2 mm kommen erst 0,003 ccm als durch die Kohlensäure entstandener Fehler heraus. Auch diese Zahl würde das Resultat nicht merklich verändern können.

1) Gmelin-Kraut-Friedheim II, 1, 104.

2) Journ. f. prakt. Chemie 19, 65 (1840).

Dadurch, daß die reduzierte Kupferspirale nicht mehr endständig ist, verschwinden die Blasen am Schluß der Analyse zur selben Winzigkeit, wie sie am Anfang der Analyse bei kaltem Rohr waren. Man kann den Endpunkt des Spülens sehr sicher erkennen.

Dieser Umstand, das Fortfallen des ständigen Kohlensäuredurchleitens und der „empirischen Korrektur“ für nicht absorbierbares Gas, stellt immerhin bei der Mikroanalyse, den Dumas-Bestimmungen gegenüber, einen beachtenswerten Vorteil dar.

Bei den Steinkohlen ergaben sich nachfolgende Zahlen:

Nr.	Kohlensorte	Einwage mg	N ccm	t Grad	b mm	Prozent Stickstoff		
						mikro-analytisch	nach Kjeldahl	nach Dumas
1	Anthrazit	34,640	0,50	16	710	1,62	} 1,52	1,72
		36,270	0,49	15	722	1,56		
2	Saar	34,725	0,61	12	707	1,96	} 1,14	—
		35,070	0,64	17,5	710	2,01		
3	Koks	40,425	0,43	14	704	1,17	} 0,76	—
		35,835	0,35	10	720	1,12		

Von Braunkohlen wurden Durchschnittsproben von folgender Herkunft untersucht:

1. Grube Köpsen bei Webau (Bez. Halle a. S.), Werschen-Weißenfelder Braunkohlen-A.-G. (Durchschnittsprobe aus 5,2 kg);

2. Grube „Cecilie“, Lützkendorf (Bez. Halle a. S.) (Durchschnittsprobe aus 3,67 kg von unterer Straße der Handgewinnung westlicher Richtung);

3. desgleichen (Durchschnittsprobe aus 3,01 kg von der Schrämbaggerstraße nordöstlicher Richtung);

4. ein Grudekoks aus Köpsen bei Webau (Werschen-Weißenfelder Paraffin- und Mineralölfabrik) (Durchschnittsprobe aus 4,5 kg).

Die Braunkohle von Köpsen wurde vergleichshalber auch nach Kjeldahl- und Original-Dumas analysiert. Hier wiederholten sich die schon verschiedentlich gemachten Erfahrungen. Nach den von diesen Forschern angegebenen Grundsätzen gelingt es nicht, den Stickstoff der Kohle restlos zu bestimmen.

Das Verfahren von Kjeldahl ergab 0,493 % Stickstoff.

Nach Dumas erhielt ich bei einer Einwage von 0,5934 g 2,8 ccm (14°, 756 mm) = 0,549 % N. Die Verbrennung dauerte 5 Stunden. Wieder wurde die Beobachtung gemacht, daß bei der Füllung des Rohres genau nach den Angaben von Dumas eine vollständige Absorption der Kohlensäureblasen beim Spülen am Schluß der Analyse nicht zu erreichen ist.

Ganz anders stellte sich das Ergebnis dar, sobald die Mikroanalyse mit Bleichromat als Oxydationsmittel zur Anwendung kam.

1. Braunkohle aus Köpsen.

a) Die erste Analyse, die bei schlechtem Gasdruck mit Kupferoxyd und wenig Kaliumchlorat ausgeführt wurde, ergab einen offenbar zu niedrigen Wert. Ich erhielt bei einer Einwage von 93,92 mg nur 0,429 ccm (16°, 761 mm) = 0,540 % Stickstoff. Es war deutlich zu sehen, daß diese Kohlenprobe nicht vollständig verbrannt war. Als nach Beendigung der Analyse das feine Kupferoxyd, mit dem die Substanz vermischt war, im offenen Tiegel ausgeglüht wurde, traten Funken in der Masse auf. Diese konnten nur von unverbrannter Kohle herrühren.

Zwei weitere Analysen wurden mit Kupferoxyd und mehr Kaliumchlorat (etwa 6 Messerspitzen, ein Viertel der zur Verbrennung der Kohle nötigen Menge) ausgeführt.

Als Ergebnisse wurden erhalten:

b) 173,578 mg Einwage: 1,398 ccm N (11,5°, 766 mm) = 0,974 % N;

c) 129,215 mg Einwage: 1,182 ccm N (19°, 755 mm) = 1,062 % N.

Die mit 20 g Bleichromat ausgeführten Analysen zeigten die nachstehend unter d) und e) aufgeführten Stickstoffgehalte:

d) 104,63 mg Einwage: 1,005 ccm N (18,5°, 740 mm) = 1,095 % N.

Das Gas wurde im Azotometer über Nacht über alkalischer Pyrogallollösung stehengelassen. Es war keine Volumverminderung feststellbar, was die Abwesenheit von Sauerstoff beweist.

e) 71,41 mg Einwage: 0,640 ccm N (17°, 744 mm) = 1,033 % N.

Obwohl die hier mit Kaliumchlorat und Kupferoxyd erhaltenen Zahlen übereinstimmen mit den mit Bleichromat erzielten Werten, ist letztere Methode doch unbedingt vorzuziehen. Vor allem deswegen, weil sich die Blasenfolge ohne Mühe viel schöner regeln läßt und weil die richtige Bemessung des Kaliumchloratzusatzes schwierig ist. Wendet man viel Chlorat an, so ist ein schnelles Aufeinanderfolgen der Blasen mit seinen erwähnten Gefahren nicht zu vermeiden.

2. Grube „Cecilie“, Lützkendorf (Bez. Halle a. S.).

Probe von der Handgewinnung (mit PbCrO_4 verbrannt):

a) 102,82 mg Einwage: 0,70 ccm N (18,5°, 749 mm) = 0,785 % N;

b) 45,35 mg Einwage: 0,288 ccm N (14°, 740 mm) = 0,736 % N.

Eine Analyse dieser Kohle wurde mit viel Kaliumchlorat gemacht. Ein brauchbares Resultat war hierbei nicht zu erzielen, da die Gasblasen in äußerst rascher Folge im Azotometer aufstiegen und infolge Sauerstoff- und Kohlenoxydgehaltes ein außerhalb der Teilung gelegenes, ganz unmögliches Gasvolum sich ergab. Der Zusatz von wenig Chlorat (drei Messerspitzen) war bei zwei weiteren Bestimmungen ungenügend. Nur 0,55 bzw. 0,58 % N konnten so erhalten werden.

3. Grube „Cecilie“, Lützkendorf (Bez. Halle a. S.).

Probe von der Schrämbaggerstraße (mit PbCrO_4 verbrannt):

a) 61,39 mg Einwage: 0,280 ccm N (15°, 758 mm) = 0,540 % N;

b) 78,89 mg Einwage: 0,392 ccm N (13,5°, 758 mm) = 0,590 % N.

4. Grudekoks aus Köpsen bei Webau (Werschen-Weißenfelser Paraffin- und Mineralölfabrik).

a) mit CuO und KClO_3 :

171,55 mg Einwage: 1,043 ccm N (17°, 745 mm) = 0,695 % N; stoßweise Blasenentwicklung;

b) mit PbCrO_4 :

118,55 mg Einwage: 0,703 ccm N (16,5°, 740 mm) = 0,680 % N.

Die Dauer einer Stickstoffbestimmung in der Kohle dauert mit Bleichromat $2\frac{1}{2}$ —3 Stunden.

Für die Einführung der beschriebenen Methode zur Stickstoffbestimmung für Kohle und Koks in Fabrik- und Bergwerkslaboratorien ist es von Wichtigkeit, daß sie sich ohne besondere Kosten ausführen läßt. Mit Bezug hierauf seien hier noch einige Bemerkungen angeschlossen.

Ein Kippapparat ist überall vorhanden, ein entsprechender Ofen und das Mikropräzisionsazotometer sind nicht allzu teuer. Die meisten Kosten beansprucht die Beschaffung der Kuhlmannschen Mikrowage. Eine solche ist aber für den in Rede stehenden Zweck nicht unbedingt nötig. Aus vielen Belegen geht hervor, daß man mit der angegebenen Arbeitsweise noch sicher 100—170 mg Kohle ver-

brennen kann. Eine gute, gewöhnliche Analysenwage ist imstande, diese Mengen mit der für technische Zwecke nötigen Genauigkeit zu bestimmen. Nimmt man ihre Fehlergrenzen mit $\pm 0,1$ mg an, so kommt dies im prozentualen Stickstoffwert nur in der zweiten Stelle mit wenigen Hundertsteln zum Ausdruck. Selbst ein Wägefehler von $\pm 0,2$ mg vermag das Resultat nur in der zweiten Dezimale zu beeinträchtigen.

Man braucht also zu den Wägungen, falls nur Kohle und Koks und ähnliche Körper in Betracht kommen, kein Spezialinstrument. Es kann mit einer guten, gewöhnlichen Analysenwage bei Einwagen von über 100 mg ohne Anstand gearbeitet werden.

Zusammenfassung.

1. Die umfangreiche, auf die Stickstoffbestimmung organischer Körper bezügliche Literatur wurde gesichtet und kritisch bearbeitet. Die vergleichende Kritik der verschiedenen Bestimmungsmethoden erstreckte sich namentlich auf ihre Fehlerquellen und die Frage ihrer allgemeinen Anwendbarkeit. In letzterer Beziehung ergab sich, daß das Kjeldahl-Verfahren, soviel man auch versucht hat, es zu verbessern, weder in seiner ursprünglichen Form, noch in einer seiner Modifikationen allgemein anwendbar auf alle Stickstoffverbindungen ist. Ebenso wenig gilt dies von der Varrentrapp-Willschen Methode. Nur der Dumas'schen Methode kann der Charakter allgemeiner Anwendbarkeit zuerkannt werden. Sie ist daher in allen Fällen ein Verfahren zur Bestimmung des Gesamtstickstoffes.

2. Da die in der Kohle und im Koks enthaltenen Stickstoffverbindungen, soweit sich aus der vorhandenen Literatur schließen läßt, als verschiedenartige und zum Teil sehr komplizierte Gemenge anzunehmen sind, so war von vornherein wahrscheinlich, daß die Bestimmung des Gesamtstickstoffes in Kohle und Koks nach Dumas höhere Werte ergeben würde, als die Kjeldahlsche Bestimmung des in Ammoniak überführbaren Stickstoffanteiles. In der Literatur finden sich hierfür schon Andeutungen. Durch meine an verschiedenen Steinkohlensorten, Braunkohlen- und Koksproben ausgeführten analytischen Bestimmungen wird sichergestellt, daß die Kjeldahl-Gunningsche und die Jödlbauersche Methode nicht imstande sind, allen Stickstoff der Kohle in Ammoniak überzuführen. Da die nach ersterer für ein und dieselbe Kohle erhaltenen Zahlen unter sich sehr gut übereinstimmen, so ist anzunehmen, daß sich ein ganz bestimmter Teil des Stickstoffes der Einwirkung entzieht, man also für jede Kohle mit einem konstanten Versuchsfehler rechnen kann.

3. Der Gesamtstickstoff der Kohle wird nur nach Dumas gefunden. Die Dumas-Bestimmung hat aber gerade in ihrer Anwendung auf Kohle und Koks eine Reihe von Fehlerquellen, deren Feststellung und Beseitigung das Hauptbestreben vorliegender Arbeit ausmacht.

Als hauptsächlichste Fehlerquellen haben sich die folgenden drei herausgestellt:

a) Unvollständige Verbrennung der Substanz, unter Zurückbleiben stickstoffhaltiger Kohle, die umhüllt wird von einer zusammengefritteten Schlacke aus Asche, reduziertem Kupfer und unverbranntem Koks. Vor allem bei alten Kohlen (Anthracit) ist im reinen Kohlensäurestrom keine vollständige Verbrennung möglich. Nachverbrennen im Sauerstoffstrom ist erforderlich. Das Gas im Azotometer muß dann aber einer exakten Analyse über Quecksilber unterzogen werden, da es Beimengungen anderer Gase als Stickstoff enthalten kann.

b) Verunreinigung des entwickelten Stickstoffes durch unverbrannte Gase, nämlich Methan oder Kohlenoxyd, wie sie namentlich bei der Analyse von Gaskohlen so plötzlich und in so reichlicher Menge entstehen, daß die Gase teilweise unverbrannt in das Azotometer gelangen,

c) Dissoziation des Kohlendioxydes bei Gegenwart von glühendem Kupfer. Es wurde festgestellt, daß die aus Natriumbikarbonat entwickelte Kohlensäure, wenn das Verbrennungsrohr genau nach Dumas mit einer endständigen reduzierten Kupferspirale beschickt ist, im Azotometer nicht vollständig absorbiert wird. Der Fehler wurde mit einem besonders konstruierten, kleinen Azotometer gemessen. Er läßt sich dadurch vermeiden, daß man die Kupferspirale nicht am Ende, sondern in der Mitte des Rohres und hinter ihr noch eine längere Schicht von Kupferoxyd anordnet.

• 4. Das Verfahren von Simmersbach und Sommer wurde nachgeprüft. Es ergab den Dumas-Bestimmungen gegenüber keine Vorzüge. Im Gegenteil: Der elektrische Ofen ist dem gasbeheizten, das Porzellanrohr dem Glasrohr unterlegen, und die Ausführung der Analyse wird für allgemeinere Anwendung zu kompliziert. Vor allen Dingen aber sind die unter 3, a bis c, genannten Fehlerquellen des Dumasschen Verfahrens nicht vermieden, man erhält daher bei der Kohlenanalyse nach Simmersbach und Sommer keine zuverlässigen und gleichmäßigen Zahlen.

5. Es wurde gefunden, daß sich die unter 3a und 3b aufgeführten beiden Fehlerquellen durch Anwendung der mikroanalytischen Methoden auf die Stickstoffbestimmung der Kohle beseitigen lassen. Die von mir benutzte Apparatur und Arbeitsweise findet sich in vorstehender Abhandlung genau beschrieben. Die Brauchbarkeit des Verfahrens wurde durch Kontrollanalysen an fünf verschiedenen, chemisch reinen Substanzen erprobt. Für die Kohle ist feingepulvertes Bleichromat das geeignetste Oxydationsmittel. Man kann von der Kohlensubstanz bis zu 170 mg zur Analyse verwenden, eine besondere Mikrowage ist dann nicht erforderlich, zur Abwägung genügt vielmehr eine gute chemische Analysenwage.

Mikroanalytisch wurde eine Reihe von Bestimmungen des Stickstoffes in zwei verschiedenen Steinkohlen, einem Gaskoks, drei Braunkohlen und einem Grudekoks ausgeführt. Die Gleichmäßigkeit der erhaltenen Resultate zeigt, daß diese Methode eine zuverlässige Bestimmung des Gesamtstickstoffes der Kohle verhältnismäßig schnell und ohne besonders hohen Kostenaufwand gewährleistet.

Neuerungen im Mansfeldschen Hüttenwesen.

Von Abteilungsdirektor Dr.-Ing. h. c. Rud. Franke, Eisleben¹⁾.

Einleitende Bemerkungen.

Der Mansfeldsche Kupferschieferbergbau bewegt sich infolge seines schnellen Vorwärtsschreitens in östlicher Richtung gegenwärtig etwa der westlichen Peripherie eines Kreises entlang, als dessen Mittelpunkt man sich die Gegend um das Dorf Burgsdorf herum denken kann. Von Süden ausgehend, liegen an dieser Peripherie 8 Schachtanlagen, nämlich der Dittrich-, Hermann-, Klotilde-, Hohenthal-, Wolf-, Zirkel-, Vitzthum- und Paulschacht. Die 5 Hüttenanlagen liegen außerhalb und etwa parallel zu dieser westlichen Peripherie. Es sind dies, von Süden her anfangend, die Krughütte bei Eisleben, die Kochhütte bei Helbra, die Eckardthütte bei Leimbach, die Gottesbelohnungshütte bei Großbörner und die Kupferkammerhütte bei Hettstedt.

Der Mansfeldsche Verhüttungsgang beruht auf der Verhüttung von schmelzwürdigen Partien des dem unteren Zechstein angehörigen Kupferschieferflözes, die in erster Linie silberhaltige Kupferkiese, Buntkupfererz und Kupferglanze, dann in

1) Vortrag, gehalten am 29. Juni 1918 auf der 3. Mitgliederversammlung in Eisleben.