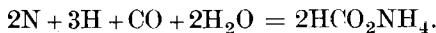


stoffen in Ammoniak eine tätige Rolle zu spielen. Hierauf hat schon, wie oben erwähnt, de L a m b i l l y ein Verfahren aufgebaut, und auch bei dem W o l t e r e c k-schen Verfahren dürfte eine derartige Rolle nicht zu erkennen sein.

Auch technische Gase lassen sich zur Gewinnung von Ammoniak aus Luftstickstoff verwenden, vorausgesetzt, daß sie eine hierfür geeignete bestimmte Zusammensetzung besitzen. Ein derartiges Gas ist z. B. das Dowsongas, das leicht von folgender Zusammensetzung erhalten werden kann: Wasserstoff 14 Vol.-%, Stickstoff 43 Vol.-%, Kohlenoxyd 39 Vol.-%, Kohlendioxyd 4 Vol.-%. S c h l u t i u s<sup>19)</sup> benutzt dieses Gas, um daraus Ammoniumformiat herzustellen, indem er es gemischt mit Dampf und bei Gegenwart von feuchtem Platin der dunklen Entladung aussetzt. Anstatt des Dowsongases kann auch ein anderes industrielles Gas, z. B. eine Mischung von Wassergas und Stickstoff genommen werden. Im Entladungsraum bildet sich hierbei gewöhnlich Ammoniumformiat nach der Gleichung:



Wird der Entladungsraum unter 80° abgekühlt, so treten die Kohlenstoffverbindungen nicht in Reaktion, und es entsteht nur reines Ammoniak.

An die vorstehend beschriebenen Verfahren, die eine direkte Umwandlung des Stickstoffs der Luft in Ammoniak bezeichnen, schließen sich solche an, die hierbei als Zwischenstufe eine Stickoxydverbindung vorsehen. Auch hier ist fast stets die Gegenwart einer Kontaktsubstanz, am besten Platinschwamm, und je nach der Natur der in Ammoniak überzuführenden Verbindung ein mehr oder minder starkes Erwärmen nötig. Stickoxyd und Untersalpetersäure verwandeln sich mit Wasserstoff bereits bei Gegenwart von kaltem Platinschwamm unter Auftreten explosionsartiger Erscheinungen in Ammoniak. Statt Platinschwamm können mit nahezu gleichem Erfolge Eisenoxyd oder gepulverter Bimstein Verwendung finden; schwächer wirken Zinkoxyd, Zinnoxyd und Kupferoxyd. Die wissenschaftlichen Untersuchungen, durch die diese Verhältnisse klar gelegt werden, röhren in der Hauptsache von H a r e<sup>20)</sup>, K u h l m a n n<sup>21)</sup>, R e i s e t<sup>22)</sup> und B e r z e l i u s<sup>23)</sup> her. Es sind auf Grund

dieser wissenschaftlichen Arbeiten einige technische Verfahren angegeben oder vielmehr vorgeschlagen worden, die wir aber um so mehr übergehen können, als unseres Wissens bis jetzt kein einziges derselben Eingang in die Praxis gefunden hat, was ja auch leicht erklärliech ist. Rationell kann ein derartiges Verfahren schon aus dem Grunde nicht sein, weil es ja stets nötig sein würde, zunächst die Oxydverbindungen des Stickstoffs zu gewinnen. Da diese aber eine direkte Verwendung teils für technische, teils für landwirtschaftliche Zwecke finden könnten, so ist ein zwingender Grund, sie in Ammoniak umzuwandeln, eigentlich nicht vorhanden; Wert könnten diese Verfahren erst dann gewinnen, wenn der Bedarf an Ammoniak ein so großer werden sollte, daß er durch die heutigen Hilfsquellen nicht mehr gedeckt werden kann, und wenn es bis dahin nicht gelungen sein sollte, Ammoniak direkt und ohne den eben erwähnten Umweg aus Luftstickstoff darzustellen.

(Forts. folgt.)

### Bemerkung zur Schwefelbestimmung in flüssigen Brennstoffen (Petroleum, Öl usw.)

Von J. MATWIN-Riga.

(Eingeg. d. 10./10. 1905.)

In seiner Mitteilung über die Schwefelbestimmung in flüssigen Brennstoffen (vgl. diese Z. Nr. 38 vom 22./9. 1905), führt G o e t z l zur Ausführung dieser Bestimmung eine ganze Reihe von Methoden an, die aber alle wenig dafür geeignet sind, und gelangt schließlich zu einer von ihm selbst ausgearbeiteten Methode (Oxydation mit rauchender Salpetersäure), die, wie er nachweist, brauchbare und mit der E s c h k a s c h e n Methode übereinstimmende Zahlen ergibt, obgleich sie ziemlich unständlich ist, und das Arbeiten mit rauchender Salpetersäure nicht zu den angenehmsten gerechnet werden kann; außerdem erlaubt sie nur eine Einwage von 10 g, was bei schwefelarmen Brennmaterialien zu Ungenauigkeiten führen muß. Es fällt mir auf, daß G o e t z l mit keinem Wort des D r e h s c h m i d t s c h e n Apparates zur Schwefelbestimmung in gasförmigen Brennstoffen (Leuchtgas) Erwähnung tut, welcher sich vorzüglich auch für flüssige Brennstoffe eignet und ein angenehmes und sicheres Arbeiten gestattet, da man hier größere Quantitäten zur Analyse verwenden kann, was für schwefelarme Brennstoffe von Wichtigkeit ist. Da der D r e h s c h m i d t s c h e Apparat, dessen Konstruktion ich als bekannt voraussetzen will, eigentlich zur Schwefelbestimmung in gasförmigen Brennstoffen dient, so bedarf er für den vorliegenden Zweck einer kleinen Abänderung. Der zu untersuchende Brennstoff (Petroleum oder Öl) wird in einer kleinen Spiritus- oder Öllampe mit Docht gewogen und darin verbrannt. Sogleich nach dem

<sup>19)</sup> Engl. Pat. 2200/1903.

<sup>20)</sup> Journ. de Pharm. **24**, 146.

<sup>21)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 1838, 1107.

<sup>22)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **15**, 134, 162.

<sup>23)</sup> Poggendorffs Ann. **20**, 223; Liebig's Ann. **64**, 233.

Anzünden stülpt man das Absaugrohr für die Verbrennungsgase über die Lampe und saugt mit der WasserstrahlLuftpumpe oder -gebläse einen kräftigen, durch KOH gewaschenen Luftstrom hindurch. Nach beendetem Versuch wägt man die Lampe mit dem Ölrest zurück und erfährt so die tatsächlich verbrannte Ölmenge. Daß hierbei infolge unvollkommener Verbrennung ein Teil des Schwefels zu SO<sub>2</sub> verbrennt, tut nichts, da die Absorptionsflüssigkeit (5%ige Sodalösung — frei von Sulfat! — in 3 Waschflaschen) zur Oxydation etwa entstandener schwefliger Säure nachher mit Bromwasser versetzt wird. Bei dieser Bestimmungsmethode hat man den großen Vorteil, anstatt mit 10 g bequem mit 50—100 g eines schwefelarmen flüssigen Brennstoffs arbeiten zu können, wodurch die Resultate auch viel genauer ausfallen müssen.

### Modifikation der Sauerstoffbestimmung im Wasser nach W. Winkler<sup>1)</sup>.

Mitteilung aus dem staatlichen hygien. Institut zu Hamburg. Dir. Prof. Dr. Dunbar.

Von Dr. HERM. NOLL, Ass. am hygien. Inst.  
(Eingeg. den 9./10. 1905.)

Die Methode der Sauerstoffbestimmung nach Winkler beruht darauf, daß dem zu untersuchenden Wasser Manganchlorür und jodkaliumhaltige Natronlauge zugesetzt wird, wodurch Manganoxyd gebildet wird, welches sich durch den im Wasser vorhandenen Sauerstoff zu Manganoxyd oxydiert. Durch späteren Zusatz von Salzsäure wird das Manganoxyd in Manganchlorid umgesetzt, welches aus dem vorhandenen Jodkalium unter Zurückbildung von Manganchlorür Jod in Freiheit setzt, dessen Gehalt dann mit Thiosulfat ermittelt wird.

Um den störenden Einfluß der organischen Substanz im Wasser zu beseitigen, verfährt Winkler folgendermaßen: 100 ccm destilliertes Wasser und 100 ccm des zu untersuchenden Wassers werden mit gleichen Mengen Manganchloridlösung versetzt und dann zwei bis drei Minuten stehen gelassen, dann wird Jodkalium hinzugefügt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat bestimmt. Falls der Judgehalt in dem zu untersuchenden Wasser geringer ausfällt, als im destillierten Wasser, wird die

Differenz in Sauerstoff umgerechnet und dem im Wasser ermittelten Sauerstoffbefunde addiert. Nach von mir angestellten Versuchen ergibt diese Korrektur unrichtige Werte, da bei derselben auf das zu untersuchende Wasser freies Chlor neben Salzsäure einwirkt, wogegen bei der Sauerstoffbestimmung durch den Zusatz von Salzsäure das gebildete Manganchlorid aus dem vorhandenen Jodkalium Jod freimacht, und dieses neben gleichzeitig gebildeter Jodwasserstoffsäure auf die organische Substanz zur Wirkung gelangt. Es ist also dieser Vorgang ein ganz anderer wie bei der Korrektur.

Um nun die Korrektur der ursprünglichen Sauerstoffbestimmung mehr anzupassen, stellte ich folgende Versuche an:

Ich verwandte eine Manganchloridlösung, die in folgender Weise hergestellt wurde: 2 ccm 50%ige Manganchloridlösung, 2 ccm 40%ige Natronlauge und 20 ccm destilliertes Wasser wurden in einem geräumigen Kolben bis zum Braunwerden geschüttelt, dann 50 ccm konz. Salzsäure hinzugefügt und mit destilliertem Wasser auf 300 ccm aufgefüllt. Die zum Titrieren des Jods verwendete Thiosulfatlösung war so eingestellt, daß 1 ccm derselben 0,1 ccm Sauerstoff bei 0° und 760 mm Druck entsprach.

Zunächst setzte ich nun zu 100 ccm destilliertem Wasser und zu 100, 200 und 300 ccm Elbwasser je 25 ccm der oben beschriebenen Manganchloridlösung, ließ dieselbe ca. 5 Minuten einwirken, fügte dann 10 ccm einer 5%igen Jodkaliumlösung hinzu und titrierte das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung zurück. Gleichzeitig führte ich denselben Versuch aus, nur mit dem Unterschiede, daß ich zuerst dem Wasser die Jodkaliumlösung und dann Manganchloridlösung hinzufügte. Wie auf Tafel I zu ersehen ist, hatte bei dem ersten Versuche proportional der angewandten Wassermenge ein Chlorverbrauch stattgefunden, wogegen bei dem zweiten Versuche ein Verlust an Jod nicht eingetreten war.

Bei der Korrektur, statt der Jodkaliumlösung Jodkaliumnatronlauge zu verwenden und dann Manganchloridlösung zuzusetzen, erwies sich als unbrauchbar, da die Manganchloridlösung stets noch unzersetztes Manganchlorür enthielt, und beim Zusetzen der Lösung sich kleine Mengen Manganoxyd bilden müssen, die sich sofort oxydieren und dann in Manganchlorid übergeführt werden.

Tafel I.

	Verbrauch an Thiosulfatlösung nach Zusatz von Manganchloridlösung und dann Jodkalium		Verbrauch an Thiosulfatlösung nach Zusatz von Jodkalium und dann Manganchloridlösung	
	Verbrauch an Thiosulfatlösung	Differenz zwischen destilliertem Wasser und Elbwasser	Verbrauch an Thiosulfatlösung	Differenz zwischen destilliertem Wasser und Elbwasser
100 ccm destilliertes Wasser	1,9	—	1,9	—
100 ccm Elbwasser	1,6	—0,3	2,0	+0,1
200 ccm Elbwasser	1,3	—0,6	1,9	+0
300 ccm Elbwasser	1,0	—0,9	1,9	+0

1) Berl. Berichte 1888, 2843.