

Die Bestimmung des Gesamtstickstoffs nach E. A. Mitscherlich.

Von Dr. E. MERRES-Königsberg.

Mitteilung aus dem landwirtschaftlichen Institut der
Universität Königsberg.

(Eingeg. 10./3. 1909.)

In den Landwirtschaftlichen Jahrbüchern veröffentlicht E. A. Mitscherlich und P. Herz eine Methode, welche die Bestimmung sehr geringer Mengen Stickstoff in Bodenextrakten ermöglicht. Durch einen Nachtrag in denselben Jahrbüchern zeigt Mitscherlich in Gemeinschaft mit E. Merres die Anwendung dieser Methode bei der Gesamtstickstoffbestimmung in allen anderen Stoffen.

Eine bestimmte Menge einer 3–10 mg Stickstoff enthaltenden Lösung oder einer mit 200 ccm Wasser angerührten festen Substanz werden in einen Kjeldahlkolben von 1000 ccm Inhalt gebracht und mit 3 g Devard's Legierung versetzt. Der Kolben wird dann mit einem Hugershoffschen Destillationsaufsatz, dessen Ende in ein nach unten gebogenes Rohr ausläuft, versehen. Dieses Rohr geht durch einen Kugelaufsatz in einen zweiten als Vorlage dienenden 0,5 l-Kjeldahlkolben bis an dessen Boden. In die Vorlage kommen 100 ccm Schwefelsäure von ungefähr 1,6 spez. Gew. Hierauf werden durch die Öffnung des Aufsatzes 50 ccm konz. Natronlauge gegeben. Nachdem die Öffnung durch einen Stopfen verschlossen ist, wird der erste Kolben vorsichtig mit kleiner Flamme erwärmt, bis die anfänglich sehr starke Reaktion anfängt, schwächer zu werden. Als dann wird unter stärkerem Erhitzen die Flüssigkeit bis auf ca. 50 ccm abdestilliert, worauf man die vorgelegte Schwefelsäure in den ersten Kolben zurücksteigen läßt. Man erreicht dies durch Wegnahme des Brenners. Ist die Schwefelsäure vollständig zurückgestiegen, so erhitzt man den ersten Kolben von neuem, um durch die entstehenden Dämpfe die Vorlage auszuspülen. Das Kondensationswasser läßt man wieder zurücksteigen. Diesen Vorgang wiederholt man dreimal. Danach erhitzt man den ersten Kolben, bis die eingetretene blaugrüne Färbung des Inhalts anzeigt, daß die Substanz aufgeschlossen ist. Die so entstandene Schmelze löst man nach dem Erkalten vorsichtig mit einer bestimmten Menge Wassers und bringt entweder in der ganzen Menge oder in einem aliquoten Teile das Ammoniak zur Abdestillation. Diese Destillation führen die Verf. in folgender Weise aus.

Der Destillationskolben wird mit einem H u g e r s h o f f s c h e n Aufsatz versehen, dessen Ende in ein nach unten gebogenes Rohr ausläuft. Das Rohr wird bis auf den Boden eines 250 ccm fassenden Kjeldahlkolbens, der durch einen doppelt tubulierten Stopfen verschlossen ist, geleitet. In die zweite Durchbohrung des Stopfens wird ein zweimal gebogenes Rohr aus geschmolzenem Quarzglas eingesetzt, welches mit seinem freien Ende durch einen Kugelaufsatz in einen ca. 200 ccm fassenden Erlensmeyerkolben bis auf dessen Boden hineingeführt ist. Dieser als Vorlage dienende Kolben wird mit der entsprechenden Menge $\frac{1}{50}$ -n. Säure

beschießt. Durch die Öffnung des H u g e r s h o f f s c h e n Aufsatzes wird jetzt die erforderliche Menge Natronlauge gegeben, worauf man zur Destillation schreitet. Diese nimmt ungefähr 30 Minuten in Anspruch, und zwar sollen die Dämpfe durch das Quarzrohr genau 20 Minuten gehen. Nach dem Erkalten wird das Destillat unter Zusatz von Kongorot als Indicator gegen $\frac{1}{50}$ -n. kohlen säurefreie Natronlauge zurücktitriert.

Für jede Bestimmung ist eine blinde Bestimmung mit der gleichen Menge Wasser und den gleichen Mengen von Reagenzien auszuführen, welche von den gefundenen Werten in Abrechnung zu bringen sind.

Durch diese Methode ist man wieder einen Schritt vorwärts gekommen auf dem Wege, die Stickstoffumsetzungen, welche in der Natur vor sich gehen, zu erforschen. Denn Mitscherlich und seinen Mitarbeitern ist es gelungen, den Stickstoff bis auf $\pm 0,000\,012$ g genau zu bestimmen. Diese Vollkommenheit der Methode ist dadurch erzielt, daß die Verf. allen Fehlerquellen nachgegangen sind und sie nach Möglichkeit ausgeschaltet haben, daß sie alle noch vorhandenen Fehler auf ein Minimum reduzieren und in Abrechnung bringen, vor allem aber dadurch, daß der Stickstoff vollständig quantitativ bestimmt werden kann. Bislang war dies bei geringen Mengen Gesamtstickstoff nicht der Fall, sobald verhältnismäßig größere Mengen Stickstoff neben Ammoniak und organischem Stickstoff vorhanden waren. Wir besitzen zwar in der J o d e l b a u r s c h e n und F ö r s t e r s c h e n Methode Verfahren, welche bei der Gesamtstickstoffbestimmung auch den Nitrastickstoff berücksichtigten, aber wie Mitscherlich zeigt, treten bei Anwendung dieser beiden Methoden Verluste ein. Außerdem können sie auch nur bei absolut trockenen Substanzen verwendet werden. Für die Bestimmung des Stickstoffs in Lösungen waren sie vollständig unbrauchbar. Diese mußten zwecks Vornahme der Analyse eingedampft werden, wodurch stets die Gefahr eintrat, Stickstoffverluste zu erleiden, sei es nun, daß Ammoniak verloren ging oder Salpetersäure. Bei den hier vorliegenden Verfahren sind Verluste ausgeschlossen. Der Nitrastickstoff wird vollständig zu Ammoniak reduziert, wie das von den Verf. durch Versuche mit reinen Lösungen nachgewiesen ist. Der durch Natronlauge vom organischen Stickstoff abgespaltene Stickstoff wird während der Reduktion zugleich mit dem sonst vorhandenen und entstehenden Ammoniakstickstoff von der vorgelegten Schwefelsäure gebunden. Nach Beendigung der Reduktion aber befindet sich sämtlicher Stickstoff in der Form von Schwefelsaurem Ammonium oder von organischem Stickstoff in ziemlich konz. Schwefelsäure. Dadurch, daß eine Reduktion und Bindung von Ammoniak während des Abdampfens vor sich geht, ist diese Methode besonders wertvoll beim Arbeiten mit stark verd. Lösungen, wofür sie auch ursprünglich bestimmt war. Aber nicht nur für die Untersuchungen von Bodenextrakten war eine solche Methode nötig, auch die Methodik der Wasseruntersuchung ermangelte einer solchen, worauf ich hier besonders hinweisen will.

Hatte ich im obigen die Fixierung des Nitrastickstoffs als Vorzug hervorgehoben, so hatte ich

andererseits auf die Vermeidung von Fehlerquellen hingedeutet. Der Aufgabe, etwaige Fehler zu meiden, werden Mitscherlich und seine Mitarbeiter ganz besonders bei Ausführung der zweiten Destillation gerecht. Wir sehen da, daß zwischen dem Destillationskolben und der Vorlage noch ein Kolben eingeschaltet ist. In dieser Zwischenlage kondensieren sich die durchgehenden Dämpfe. Während nun das Ammoniak weiter getrieben wird, bleiben in dem Kondensationswasser geringe Mengen Alkali, die aus dem Destillationskolben mit herübergerissen werden, zurück. Die Zwischenlage dient also gewissermaßen als Waschflasche. Ihre Verwendung ist als großer Fortschritt zu bezeichnen, wenn man bedenkt, daß nur äußerst geringe Mengen Alkali in die Vorlage getrieben zu werden brauchen, um den Gehalt der vorgelegten Normallösung zu ändern, und dabei berücksichtigt, daß diese Mengen ganz unbekannten groben Schwankungen unterliegen. Dieselbe Überlegung, daß durch Alkali die Resultate getrübt werden könnten, hat auch die Verwendung von Quarzglas gezeitigt. Mitscherlich hatte gefunden, daß aus dem gewöhnlich verwendeten Destillationsrohr verschiedenartigster Glassorten stets Alkali in schwankenden Mengen frei gemacht wird, und daß dieses die vorgelegte Schwefelsäure unregelmäßig ändert. Deshalb muß die Verwendung von Quarzglasrohr als eine nicht zu unterschätzende Verbesserung in der Apparatur bezeichnet werden. [A. 54.]

Gerichtliche Entscheidungen, Verträge, Gesetze, Verordnungen, Statistiken usw. auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes im Jahre 1908.

Zusammengestellt von HANS TH. BUCHERER.

A. Reichsgericht.

1. Entscheidung des 1. Zivilsenats vom 9./11. 1907: „Welchen Einfluß hat die Zurückziehung des Nichtigkeitsantrages auf die Entscheidung der Nichtigkeitsabteilung, wenn diese verkündet ist?“ Sachverhalt: Es war Nichtigkeitsklage erhoben worden, und die Nichtigkeitsabteilung hatte dem Antrage stattgegeben. Die Patentinhaberin legte Berufung ein, inzwischen aber zog der Nichtigkeitskläger seinen Antrag zurück, ehe die Entscheidung rechtskräftig geworden war. Das R. G. erklärte die Nichtigkeitsklage zugunsten der Patentinhaberin für erledigt (9)¹⁾.

2. Die Entscheidung des 1. Zivilsenats vom 25./9. 1907 betraf die Frage der Patentfähigkeit, die vom Kaiserlichen Patentamt bejaht, dagegen vom Reichsgericht verneint wurde, was eine Vernichtung des angegriffenen Patents zur Folge hatte (10).

3. Die Entscheidung des 2. Zivilsenats vom 4./11. 1907 sucht die Frage zu beantworten: „Welche Grundsätze gelten für die Festsetzung des Wertes

des Streit- oder Beschwerdegegenstandes von Feststellungsklagen?“ Es handelte sich um die Feststellung, ob eine Verpflichtung zu Lieferungen vorliege oder nicht. Das Gericht führt aus, daß bei derartigen Feststellungsklagen der Wert des Streitgegenstandes sich nicht immer mit dem Wert, der für die Leistungsklage in Betracht komme, decke (27).

4. Die Entscheidung des 1. Zivilsenats vom 12./2. 1908 behandelt die Frage, ob der Beschluß des Patentamts, welcher gemäß § 30 Absatz 3 P. G. die Androhung der Zurücknahme ausspricht, mit der Berufung anfechtbar oder nur eine die Entscheidung vorbereitende Verfügung ist. Die Meinungen der Kommentatoren waren bisher sehr geteilt. Das R. G. sieht die Androhung nur als eine die Entscheidung vorbereitende Verfügung an, gegen welche die Berufung beim R. G. unzulässig ist (134).

5. Die Entscheidung des 5. Strafsenats vom 21./1. 1908 beschäftigt sich mit der Frage: „Unter welcher Voraussetzung ist die Bezeichnung eines nicht patentierten Gegenstandes als „patentamtlich eingetragen“ nach § 40 P. G. strafbar?“ Im vorliegenden Falle handelte es sich um einen Gebrauchsmusterschutz. Der Inhaber desselben hatte seinen Kunden gegenüber die geschützten Waren als patentamtlich eingetragen bezeichnet. Das R. G. war der Meinung, daß der angewandte Ausdruck nicht geeignet war, bei den Empfängern des Rundschreibens den Irrtum zu erregen, es seien die angepriesenen Gegenstände durch ein Patent geschützt (155).

6. In der Entscheidung des 1. Zivilsenats vom 15./2. 1908 wird ausgesprochen: „Die Tatsache, daß eine durch Patent geschützte Angabe eine nachweislich irrtümliche Erkenntnis zur Grundlage hat, macht das Patent noch nicht nichtig, sofern nur der vom Erfinder behauptete Erfolg tatsächlich beobachtet worden ist.“ Es handelte sich um das D. R. P. 134 384 betreffend Verfahren zur Erhaltung der Heilwirkungen von Pflanzensäften. Das Kaiserliche Patentamt hatte das Patent vernichtet, das R. G. jedoch mit der obigen Begründung den Antrag auf Nichtigkeit abgewiesen (155—160).

7. In der Entscheidung des 1. Zivilsenats vom 25./1. 1908 wird ausgeführt: „§ 5 Absatz 1 P. G. betreffend das Recht des Vorbenutzers findet zum mindesten auf alle solche Fälle Anwendung, in denen neben der Gebrauchsmustereintragung auch der Patentschutz erwirkt ist. Die Entscheidung darüber, ob nicht auch ein Vorbenutzungsrecht gegenüber einem Gebrauchsmuster anzuerkennen sei, bleibt vorbehalten. Es kommt nicht darauf an, ob der Vorbenutzer im einzelnen Falle der Vorbenutzung mehr oder minder erhebliche Aufwendungen dafür gemacht hat. Unerheblich ist für das Bestehen des Vorbenutzungsrechts auch, ob der Vorbenutzer die Erfindung selbst gemacht hat, ob sein Erfindungsbesitz gutgläubig ist²⁾, und ob er den Erfindungscharakter des von ihm tatsächlich Ausgeführten erkannt hat. Unter fremden Werkstätten im Sinne des § 5 Absatz 1 sind nicht nur solche Werkstätten zu verstehen, die dem Betriebe des Vorbenutzers angegliedert sind“ (188—191).

8. Entscheidung des 2. Zivilsenats vom 7./7

¹⁾ Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Seitenzahlen im Jahrgang 14 (1908) des „Blattes für Patent-, Muster- und Zeichenwesen“.

²⁾ Diese Meinung erscheint anfechtbar. D. Ref.