

lagerungen erhalten wird. Das gegenwärtige Verfahren, Porzellanerde aus den Ablagerungen in der Natur zu gewinnen, macht es unmöglich, eine gleichmäßig gute Ware aus Gruben von differierendem Verwitterungsgrad zu erhalten. Überdies ist es jetzt nicht ausführbar, ein Produkt von weniger verwitterten Ablagerungen zu verbessern.

Der Vorteil des „Gee-Systems“ für die Aufbereitung der Porzellanerde besteht demzufolge in fünf wesentlichen Punkten, und zwar:

1. Es werden die Kosten um mehr als die Hälfte reduziert,
2. es wird ein ungleich feinkörniges Material als bisher erhalten,
3. es wird unabhängig von den physikalischen Bedingungen, unter denen die Ablagerungen sich befanden, Porzellanerde von höchster Qualität erhalten,
4. es resultiert ein völlig klares Filtrat,
5. die abgeschiedene Porzellanerde hat einen niedrigeren Feuchtigkeitsgehalt als bisher.

Alle anderen Tonsorten, wie sie in den keramischen Industrien verwendet werden, lassen sich durch Anwendung des „Gee“-Verfahrens in ökonomischer Weise aufbereiten. Insbesondere lassen sich feuerfeste Tone augenblicklich von der sie verunreinigenden Kieselsäure befreien, worauf ein vollkommen reiner Ton mit befriedigenden Eigenschaften resultiert. Auch Fullererde und ähnliche Materialien können nach dem „Gee“-Verfahren mit den sämtlichen bereits aufgezählten Vorteilen behandelt werden.

Farben verschiedenster Art wie Ultramarin, Bleiweiß, Ocker, Umbra, Baryt, Erdfarben usw. können mittels der beschriebenen Filterzentrifuge aufbereitet werden. Jetzt sind zum Teil umständliche Prozesse erforderlich, um aus den Rohmaterialien oder Halbfertigfabrikaten jene Feinheit des Korns für Farben zu erzielen, die den hohen Preis bedingt. An Stelle der Methoden in Klärbassins, die Farben mit Aufwand von viel Zeit absetzen zu lassen, ermöglicht die Anwendung des „Gee“-Prozesses die augenblickliche Trennung der feinst verteilten Farbkörper von der Flüssigkeit unter gleichzeitiger Scheidung nach Korngrößen. Das zeitraubende Verfahren des Siebens wird so völlig überflüssig. Eisenoxydrot, das durch  $SiO_2$  verunreinigt ist, erfährt durch die Behandlung in der „Gee“-Presse eine erhebliche Verbesserung.

Es ist festgestellt, daß Abwässer aus Fabriken und Werken in nicht zu übertreffender Weise durch das „Gee“-Verfahren bei hoher Leistung und rationellem Arbeiten geklärt werden. Papiermühlen und Kohlenzechen werden insbesondere für ihre Abwässer diese Angelegenheit verfolgen. In vielen Fällen wird so auch ein Material wieder-gewonnen, das heute vernachlässigt wird, während es tatsächlich ein wertvolles Nebenprodukt darstellt. Auf diesen Punkt werden Brauereien, Destillerien und Mälzereien ihr Augenmerk richten.

Größere Anlagen nach dem „Gee-System“ sind bisher vornehmlich in England, so z. B. zehn Apparate in einer Kaolinschlammerei in Cornwallis, in Betrieb gesetzt worden. [A. 249.]

## Beitrag zur Erzielung konstanter höherer Temperaturen.

Von Dr. EDUARD MOSER, Berlin.

(Eingeg. 30.11. 1921.)

In dem Aufsatz von Dr. H. Wolff und Dr. Ch. Dorn über „Beiträge zur Chemie der Firnisse und Lacke“ (Chem. Ztg. 45, 135, S. 1087 [1921]) wird ein doppelwandiges Glasgefäß angegeben zur Erzielung genau kontrollierbarer konstanter höherer Temperaturen. Zu dem gleichen Zweck benutzte ich bei meiner Arbeit „Über die Wärmeleitfähigkeit von Gasen und Dämpfen bei höheren Temperaturen“<sup>1)</sup> ein dem angeführten fast gleiches Gefäß. Es war dies ebenfalls ein doppelwandiges Glasgefäß, nur daß bei mir der äußere Mantel unten zu einer Kugel ausgeblasen war, die zur Aufnahme von Siedeflüssigkeit diente. Infolge dieser Anordnung wurde der Innenmantel des Gefäßes lediglich von den Dämpfen der betreffenden Siedeflüssigkeit umspült und kam nicht direkt mit derselben in Berührung. Als Siedeflüssigkeiten benutzte ich damals Schwefelkohlenstoff (46%), Wasser (100%), Anilin (184%) und benzoësaures Äthyl (212,5%). Das Gefäß hatte oben an einer Stelle, an der innerer und äußerer Mantel zusammengeblasen waren, ein Ansatzrohr, auf dem ein Rückflußkühler aufgesetzt wurde (Fig. 1). Der äußere Mantel wurde zum Schutz gegen Springen mit Asbestpappe umgeben. Bei den höher siedenden Flüssigkeiten (Anilin und benzoësaures Äthyl) wurde statt des Rückflußkühlers einfach ein Glasrohr aufgesetzt. Ich möchte dabei auf eine Erfahrung hinweisen, die ich mit dieser Anordnung machte, wie sie auch von Dr. Wolff und Dr. Dorn angegeben ist. Die zurückfließende Flüssigkeit tropft, wenn man nicht besondere Vorsichtsmaßregeln anwendet, leicht gegen die Glaswand des äußeren Mantels und bringt diesen, namentlich bei den höher siedenden Flüssigkeiten, häufig zum Springen. Um das zu vermeiden, gab ich dem Rohre die in Fig. 2 ersichtliche Gestalt. Dicht unter dem Korken wurde ein Loch in das Rohr geblasen, so daß die Dämpfe bis zum Korken das Rohr umspülen und die zurückfließende Flüssigkeit wieder vorwärmen konnten. Das untere Ende des Rohres wurde zu einer nicht zu feinen Spitze ausgezogen und leicht abgebogen. Es wurde so erreicht, daß die zurückfließende Flüssigkeit, ohne die Glaswand zu berühren, direkt in die Kugelflüssigkeit zurücktropfte. Auf diese Weise wurde die Lebens-

dauer der Gefäße wesentlich erhöht. Das innere Gefäß füllte ich mit flüssigem Paraffin und tauchte in dieses erst den zu erhitzen Apparat oder Gegenstand. Um schneller die gewünschte Badtemperatur zu erreichen, heizte ich seinerzeit das flüssige Paraffin elektrisch vor. Die Heizvorrichtung war denkbar einfach. Sie bestand aus einem aus dünnen Glasstäben zusammengeschmolzenen länglichen Prisma, das sich möglichst genau an die Wandung des inneren Glasgefäßes

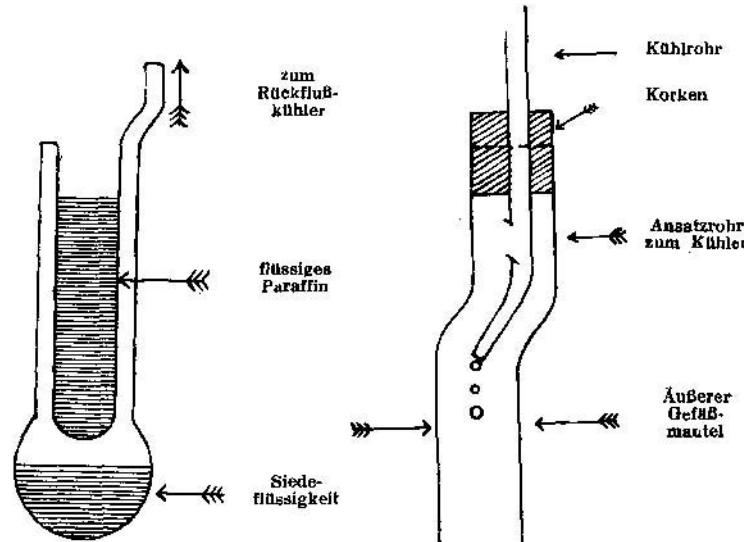


Fig. 1.

Fig. 2.

anschmiege. Die die Kanten des Prismas bildenden Glasstäbe umwickelte ich mit dünnem Asbestpapier, das ich mit Wasserglas auf den Glasstäben befestigte. Der Heizdraht, dessen Länge und Durchmesser sich nach dem zur Verfügung stehenden Strom berechnet lässt, konnte dann leicht spiralförmig um den Glaskörper gewickelt werden. Um die Drähte auf dem Prisma in ihrer Lage festzuhalten, überstrich ich das Ganze noch einmal mit Wasserglas, das man zweckmäßig mit etwas gemahlenem Feldspat verreibt. Zur genaueren Einstellung des Stromes wurde noch ein Regulierwiderstand vorgeschaltet.

Die Apparatur bewährte sich seinerzeit recht gut. Zur besseren Konstanthaltung der Temperatur empfiehlt es sich, die Öffnung des inneren Mantels mit etwas Watte zuzudecken, sowie, wenn sich die Temperatur eingestellt hat, an der Größe der Gasflammen sowie an dem Wasserstrom des Rückflußkühlers nichts mehr zu ändern.

[A. 259.]

## Über die Wirkung des Wasserstoffsuperoxydes bei der Aufschließung pflanzlicher und tierischer Stoffe.

(Bericht, erstattet in der Hauptversammlung landwirtschaftlicher Versuchsstationen zu Hamburg am 9. September 1921.)

Von Dr. KLEEMANN, Triesdorf.

(Eingeg. 25.11. 1921.)

Im Jahre 1883 hat Kjeldahl<sup>1)</sup> seine Methode der Stickstoffbestimmung veröffentlicht, welche bald darauf wegen ihrer bekannten Vorteile gegenüber den älteren Stickstoffbestimmungsverfahren nach Dumas usw. in allen agrikulturchemischen Laboratorien und Forschungsinstituten Eingang gefunden hat.

Die Kjeldahlsche Stickstoffbestimmungsmethode ist so zum Gemeingut der Agrikulturchemie geworden und war nicht nur fruchtbringend für die agrikulturchemische Forschung, sondern war auch für die Bedürfnisse der landwirtschaftlichen Praxis von hervorragender Bedeutung, weil sie einen wesentlichen Teil der Dünger- und Futtermittelkontrolle auf eine neue und sichere Basis gestellt hat.

Das Prinzip der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl besteht darin, daß man die stickstoffhaltige organische Substanz einige Zeit hindurch mit konzentrierter Schwefelsäure bis auf eine dem Siedepunkte der Säure naheliegende Temperatur erhitzt und die so erhaltene Lösung mit überschüssigem pulverförmigen Kaliumpermanganat oxydiert.

Die von Kjeldahl angegebene Ausführungsform wurde im Laufe der Jahre mehr oder weniger abgeändert, um einerseits die oft vielen Stunden währende Aufschließungs-dauer abzukürzen und andererseits beim Aufschließungsprozeß eine größere Sicherheit in der Maximalstickstoffausbeute zu erhalten. So hat Ulsch<sup>2)</sup> schon drei Jahre nach Bekanntgabe der Kjeldahlschen Methode empfohlen, die Einwirkung der Schwefelsäure durch Kupferoxyd und etwas Platinchlorid zu unterstützen, da diese Zusätze den Aufschließungsprozeß beschleunigen, aber vor einem Platinüberschuss gewarnt, weil dieser eine ganz er-

<sup>1)</sup> Analyt. Chemie 22, S. 366.

<sup>2)</sup> Analyt. Chemie 27, S. 73.

hebliche Verzögerung der Schwefelsäurewirkung hervorruft und das Platin, wenn nach Beendigung der Zersetzung noch längere Zeit erhitzt wird, durch katalytische Einwirkung auf das gebildete Ammoniumsulfat Stickstoffverluste herbeiführen kann.

Wilfahrt<sup>3)</sup> fand, daß durch Zusatz von Metalloxyden die Aufschließungsdauer bedeutend abgekürzt wird. Als die geeignetesten Metalle bezeichnet er Kupfer und Quecksilber, und zwar werden mit Vorteil auf 1 g Substanz 0,5 g Kupferoxyd oder 0,7 g Quecksilberoxyd oder etwa 1 g metallisches Quecksilber verwendet.

Salkowski<sup>4)</sup> verwendet anstatt Quecksilber einige Kubikzentimeter einer 10%igen Lösung von Merkuriacetat und setzt bei der Analysetrockener Substanzen stets etwas Wasser zu, da hierdurch der Prozeß schneller verlaufen soll; er hält es für überflüssig, die schon von Kjeldahl angegebene und von Weiske besonders empfohlene Schwefelsäure-Phosphorsäuremischung zu verwenden. Weiske gibt auch an, daß bei Anwendung des Schwefelsäure-Phosphorperoxydgemisches die Oxydation mit Kaliumpermanganat ohne Einfluß auf das Resultat ist.

Leuz hingegen fand, daß die Anwendung des oxydierend wirkenden Kaliumpermanganates bei sehr genauen Stickstoffbestimmungen unerlässlich sei, eine Abkürzung der Aufschließungsdauer hat er jedoch nicht beobachtet.

In einer längeren Arbeit äußert sich Dafert<sup>5)</sup> über die Wirkung der Schwefelsäure und des Kaliumpermanganates sowie über den Einfluß von Metalloxyden, den Wilfahrt und Ulsch bereits in Vorschlag gebracht haben und warnt vor der Anwendung zu großer Mengen der erwähnten Zusätze und vor allem eines zu heftig wirkenden Oxydationsmittels, da hierdurch Stickstoffverluste selbst bei beständigen Verbindungen unvermeidlich wären.

Gunning<sup>6)</sup>, der sich besonders mit der Chemie des Aufschließungsprozesses beschäftigte, weist darauf hin, daß der Kohlenstoff nur bei vollkommener Oxydation, d. h. beim völligen Lösen aus der organischen Verbindung die letzten Anteile Stickstoff als Ammoniak abgibt. Aus diesem Gesichtspunkte betrachtet, erscheint ihm die Kjeldahlmethode in der ursprünglichen Form deshalb als fehlerhaft, weil die Säure nicht während des ganzen Verlaufes der Operation die zu einer schnellen und vollkommenen Oxydation des Kohlenstoffes nötige Stärke besitzt. Gunning sagt: Die Säure verliert beim Kochen wegen Dissoziation ihre Konzentration. Infolgedessen kann sie die völlige Oxydation des Kohlenstoffes entweder gar nicht oder nur in einer unverhältnismäßig langen Zeit bewirken. Deshalb setzt Gunning Kaliumsulfat zu und erklärt sich die Wirkung desselben folgendermaßen: Das Kaliumsulfat bildet mit der Schwefelsäure saure Salze, die beim Erhitzen leichter Wasser als Säure verlieren und nicht nur zersetzend und oxydierend wirken, sondern auch den Siedepunkt der Flüssigkeit erhöhen. Beim Erhitzen des Gemenges von Schwefelsäure und Kaliumsulfat mit organischen Substanzen wird das vorhandene und sich bildende Wasser ohne bedeutenden Verlust an Säure ausgetrieben. Anstatt schwächer zu werden, konzentriert sich die Säure, der Siedepunkt steigt, und diese Momente unterstützen die Zersetzung und die Oxydation in fortwährend steigendem Maße.

Der Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche wandte der Ausbildung der Kjeldahlschen Stickstoffbestimmungsmethode, namentlich dem aufschließenden Teil von jeher sein besonderes Interesse zu. Anfänglich blieb im erwähnten Verbande die Aufschließung nach Kjeldahl in der ursprünglichen Form allein in Geltung. Nach veranstalteten Enqueten zwecks Prüfung der von verschiedenen Seiten vorgeschlagenen Modifikationen der Kjeldahlschen Aufschließung organischer Stoffe einigte man sich schließlich im Verbande landwirtschaftlicher Versuchsstationen auf die zwei folgenden hinsichtlich der Brauchbarkeit und Sicherheit als gleich zu erachtenden Ausführungsformen.

1. Phosphorsäure-Schwefelsäure-Quecksilber-Verfahren. Zur Aufschließung wird eine stickstoffreie konzentrierte Schwefelsäure benutzt, in welcher im Liter 200 g Phosphorsäureanhydrid aufgelöst sind. Dem Aufschließungsgemisch wird bei jeder Bestimmung 1 Tropfen (etwa 1 g) Quecksilber zugesetzt; die Aufschließungsdauer bis zur eingetretenen Farblosigkeit beträgt durchweg drei Stunden.

2. Gunning'sche Modifikation. 1—2 g Substanz werden mit 20 ccm stickstoffreier, konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz von 1 Tropfen (ca. 1 g) Quecksilber bis zur Auflösung erhitzt, was in ungefähr 15 Minuten erreicht ist; darauf werden 15—18 g chemisch reines, stickstoffreies Kaliumsulfat zugegeben.

Die beiden Verfahren führen zu sicheren Ergebnissen; sie kranken aber

1. an dem Übelstände, daß zu Beginn des Aufschließungsprozesses je nach der Natur der aufzuschließenden Substanz häufig ein derart starkes Schäumen auftritt, daß zur Verhütung von Verlusten trotz sofortiger Flammenregulierung der Aufschließungskolben beiseite gestellt und oft Stunden-jatagelang gewartet werden muß, bis der Aufschließungsprozeß fortgesetzt werden kann; vielfach geht aber die angesetzte Bestimmung wegen Überschäumens verloren;

2. daran, daß der Aufschließungsprozeß 2—3 Stunden Kochzeit in Anspruch nimmt.

<sup>3)</sup> Chemiker-Zeitung 9, S. 286 u. 502.

<sup>4)</sup> Z. f. physiolog. Chemie 57, S. 515.

<sup>5)</sup> Landw. Versuchsstationen 34, S. 311.

<sup>6)</sup> Analyt. Chemie 28, S. 188.

Das Schäumen hat zur Folge, daß die Aufschließung zu Beginn des Erhitzen beständig überwacht werden muß, was sehr hinderlich ist und in sehr unliebsamer Weise in die Erscheinung tritt, wenn es gilt, in der Zeit der Frühjahrs- und Herbstkampagne die sich häufenden Probeneinläufe in kürzester Frist aufzuarbeiten. Da hilft oft weder die beste technische Einrichtung noch eine ausreichende Zahl an geschultem Personal.

Mit der langen Kochzeit von 2—3 Stunden ist ein großer, die Methode verteuernder Gasverbrauch verbunden.

Wenn man die beiden Mängel bei dem Kjeldahlschen Aufschließungsprozeß beheben will, dann ist es vor allem notwendig, daß man auf die chemische Natur des Aufschließungsprozesses mehr Rücksicht nimmt als sich dies in den schon erwähnten Verbesserungsvorschlägen zu erkennen gibt.

Schon Kjeldahl äußert sich über den Chemismus des Aufschließungsprozesses. Nach ihm werden alle organischen Stoffe der verschiedensten Herkunft durch die Erhitzung mit der Säure nicht nur gelöst, sondern auch langsam oxydiert, was aus den Farbenänderungen, die allmählich eintreten, zu ersehen ist. Bei beginnender Erhitzung ist die Flüssigkeit dunkelbraun, wird dann hellbraun, hellgelb und schließlich bei genügend langer Kochdauer ganz farblos und wasserhell. Kjeldahl suchte nun die langsam oxydierende Wirkung der Schwefelsäure, nachdem sie etwa 1—2 Stunden in der Siedehitze eingewirkt hat, durch Zusatz eines Oxydationsmittels zu unterstützen; er wählte zur Verstärkung der Oxydationswirkung der Schwefelsäure Kaliumpermanganat und sagt von diesem, daß es durch kein anderes Oxydationsmittel ersetzt werden kann.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß der Kjeldahlsche Aufschließungsprozeß im wesentlichen ein Oxydationsprozeß ist, soweit es sich um die Lösung der Kohlenstoff- und der an ihn gebundenen Wasserstoffatome in den organischen Verbindungen handelt. Daneben verläuft die Reduktion des Gesamtstickstoffes zu Ammoniak.

Ein intensiver Verlauf des Oxydationsprozesses bei der Kjeldahlschen Aufschließung pflanzlicher oder tierischer Substanzen ist nur bei Gegenwart kräftig oxydierend wirkender und solcher Verbindungen möglich, welche auch vermöge ihrer Löslichkeit in Schwefelsäure den Siedepunkt derselben erhöhen und andererseits durch ihre Zerfallsprodukte nicht zu einer Erhöhung der Viskosität der Flüssigkeit beitragen.

Die oxydierend wirkenden Mittel können in zwei Gruppen eingeteilt werden, in solche, welche in schwefelsaurer Lösung direkt durch Abgabe naszierenden Sauerstoffes wirksam sind, und in solche, die katalytisch, d. h. Sauerstoff übertragend, zur Wirkung gelangen.

Bevor wir auf die lästige Schaumbildung, von der der Kjeldahlsche Aufschließungsprozeß begleitet ist, eingehen, erscheint es nötig, daß wir von dem Begriff „Schaum“ eine richtige Vorstellung haben.

Ein Schaum ist eine grobe Zerteilung oder Dispersion eines Gases in einer Flüssigkeit (Gasemulsion). Ebenso kann man den Schaum als kleinste mit Gas erfüllte Bläschen ansehen, deren Wände durch beständige Flüssigkeitslamellen gebildet werden.

Man kann einen Schaum schon durch Zerteilung von Gas in einer reinen Flüssigkeit wie Wasser erzeugen, doch ein solcher Schaum ist unbeständig. Um haltbaren Schaum zu erhalten, muß man dem Wasserstoff, wie Gummi, Dextrin usw. zusetzen, welche die Viskosität erhöhen.

Durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf pflanzliche Substanzen, wie sie beim Kjeldahlschen Aufschließungsprozeß vor sich geht, findet alsbald eine gewisse Auflösung der Substanz in Schwefelsäure unter Erhöhung des Viskositätsgrades der Flüssigkeit und unter Bildung von Schwefeldioxyd sowie anderer Gase statt, die schon bei geringerer Wärmezufuhr zu entweichen streben und unter Auflockerung der Flüssigkeitsmasse das Schäumen hervorrufen.

Ausgehend von der Entstehungsursache des Schäumens, liegt der Gedanke nahe, daß nur ein solches Mittel das Schäumen verhüten, d. h. die Bildung von Schwefeldioxyd usw. verhindern kann, das einerseits kräftig oxydierend zum Schutze der Schwefelsäure gegen Reduktion wirkt und andererseits nicht in solche Verbindungen zerfällt, die zur Erhöhung des Viskositätsgrades der Flüssigkeit beitragen.

Was den vielen angestellten vergleichenden Aufschließungen mit diversen Oxydationsmitteln, wie Persulfaten und Peroxyden, voraussehen war, konnte nur vom Wasserstoffsperoxyd erwartet werden, daß es das zu Beginn des Aufschließungsprozesses auftretende, überaus lästige Schäumen verhüten und auch beschleunigend auf den Aufschließungsprozeß wirkt.

Durch Einwirkung des Wasserstoffsperoxyds auf konzentrierte Schwefelsäure entsteht sogenannte Oxy Schwefelsäure,  $H_2SO_5$ , welche unter dem Namen Carosche Säure bekannt ist und durch Abspaltung von Sauerstoff in atomistischem Zustand kräftig oxydierend wirkt.

30%iges Wasserstoffsperoxyd wurde zunächst zwecks Prüfung seiner Wirkung auf die Unterdrückung der Schaumbildung bei stark schäumenden Futtermitteln, wie Reisfuttermehl, Leinkuchen, Kastanienmehl wie folgt verwendet: 5 g Substanz wurden mit 5 ccm Wasserstoffsperoxyd angefeuchtet und 50 ccm konzentrierte Schwefelsäure in dünnem Strahle zugegeben. Bei dem sich nun sofort anschließenden Kochen trat ein Schäumen der Flüssigkeit nicht auf.

Trat trotz der Durchfeuchtung der Substanz mit Wasserstoffsperoxyd beim Erhitzen Schäumen ein, so konnte man es durch weiteren Zusatz von einigen Kubikzentimetern Wasserstoffsperoxyd unterdrücken.

Da die mit Wasserstoffsperoxyd behandelte Substanz gegenüber der nicht behandelten um etwa 1/2 Stunde früher aufgeschlossen war

wurden weitere Versuche mit steigenden Mengen an Wasserstoffsuperoxyd und veränderten Schwefelsäuremengen angestellt, um den Aufschließungsprozeß noch mehr zu beschleunigen. Diese Versuche hatten das günstige Ergebnis, daß bei Anwendung eines zweckentsprechenden Mengenverhältnisses zwischen aufzuschließender Substanz, Wasserstoffsuperoxyd und konzentrierter Schwefelsäure die Zeit, die der Kjeldahlsche Aufschließungsprozeß nach den beiden bereits weiter oben angegebenen Verfahren (Phosphorsäure-, Schwefelsäure-, Quecksilber-, und das Gunningsche Verfahren) beansprucht, um etwa 75% abgekürzt werden konnte, und zwar verfährt man dabei folgendermaßen:

1 g lufttrockene == etwa 5 g frische pflanzliche oder tierische Substanz übergießt man im Aufschließungskolben mit 25 ccm 30%igem Wasserstoffsuperoxyd, schüttelt zwecks gleichmäßiger Durchmischung und läßt dann 40 ccm konzentrierte Schwefelsäure in dünnem Strahle mit zeitweiser kurzer Unterbrechung — wegen der hierdurch heftig verlaufenden Oxydationswirkung — zulaufen.

Die Anwendung dieses Mengenverhältnisses zwischen aufzuschließender Substanz, Wasserstoffsuperoxyd und konzentrierter Schwefelsäure führt, ohne daß man das Flüssigkeitsgemisch erhitzt, in etwa 1—2 Minuten zu einer völlig wasserklaren Lösung, welche aber noch nicht das sichere Kriterium für das Ende des Aufschließungsprozesses ist, das heißt, daß aller Kohlenstoff oxydiert und sich aller Stickstoff an die Schwefelsäure gebunden hat. Von der in der aufzuschließenden Substanz anwesenden Stickstoffmenge bindet sich an die Schwefelsäure unter den angegebenen Bedingungen (1 g Substanz, 25 ccm  $H_2O_2$  und 40 ccm  $H_2SO_4$ ) nur etwa 80%. Die letzten Reste des Kohlenstoffs unterliegen der vollständigen Oxydation, und die letzten Anteile des Stickstoffs binden sich an die Säure erst dann, wenn die erhaltene wasserklare Flüssigkeit zwecks Temperatursteigerung mit 15 g Kaliumsulfat versetzt und noch etwa 10—15 Minuten zum Kochen erhitzt wird. Durch die Erhitzung tritt dann sehr bald eine Braun-, Braungeiß- oder gar nur eine Gelbfärbung ein, die aber schon nach etwa 10 Minuten langem Kochen mit dem Ergebnis verschwindet, daß der Aufschließungsprozeß bis zur Maximalstickstoffausbeute zu Ende geführt ist.

Bei der Ausführung der Stickstoffbestimmungen und vornehmlich für die Praxis der Düng- und Futtermittelkontrolle ist es zur Vermeidung von zwei Aufschließungen aus jeder Probe und des damit verbundenen hohen Materialaufwandes zweckmäßiger, nicht eine kleine Substanzeinwage von 1—2 g zu verwenden, sondern eine solche von 5 g, dafür in aliquoten Teilen der erhaltenen Lösungen zwei Destillationen auszuführen. Bei der Aufschließung von 5 g Substanz verfährt man, ganz ähnlich wie oben angegeben, unter Anlehnung an das Gunningsche Verfahren wie folgt:

5 g Substanz und 1 Tropfen Quecksilber werden in einem 500 ccm fassenden, mit Marke versehenen Rundkolben aus Jenenser Glas mit 25 ccm 30%igem Wasserstoffsuperoxyd übergossen, gut durchgeschüttelt und dann 40 ccm konzentrierte Schwefelsäure (1,84) in dünnem Strahle — mit kurzer zeitweiser Unterbrechung, je nach der Heftigkeit des Oxydationsprozesses — zugesetzt.

Nachdem die mitunter oft stürmisch verlaufende Oxydation unter Bildung namentlich reichlicher Mengen an Kohlendioxyd und anderen gasförmigen Oxydationsprodukten zu Ende ist, erhitzt man die erhaltene dunkelbraune Flüssigkeit zunächst 15 Minuten bei voller Flammenhöhe, gibt 15—20 g Kaliumsulfat zu und kocht so lange, bis die Flüssigkeit völlig klar geworden ist. In der Regel ist dies nach 25—30 Minuten langer Gesamtkochdauer erreicht, um aber ganz sicher zu sein, daß man die Maximalstickstoffausbeute erbält, dehnt man die Gesamtkochdauer auf etwa 45 Minuten aus. Nach hinreichender Abkühlung verdünnt man die aufgeschlossene Flüssigkeit mit Wasser, füllt bis zur Marke auf und nimmt 100 oder 200 ccm entsprechend 1 oder 2 g der Substanz zur Ammoniakdestillation.

Die braune Auflösung der aufzuschließenden Substanz in dem Schwefelsäure-Wasserstoffsuperoxydgemisch siedet bei 220°C; der Zusatz von 15 g Kaliumsulfat bewirkt eine Temperatursteigerung auf 230—235°C. Eine gleiche Menge wasserfreies Natriumsulfat, das man aus dem kristallwasserhaltigen durch Trocknen herstellt, vermag dieselbe Siedepunkterhöhung der Flüssigkeit zu bewirken, jedoch ist die Wirkung des Natriumsulfates bezüglich der Beschleunigung des Aufschließungsprozesses eine schwächere als die des Kaliumsulfates, was wohl in der unterschiedlichen Reaktionsfähigkeit der Kalium- und Natriumionen begründet liegen dürfte.

Wie das Gunningsche Aufschließungsverfahren, läßt sich auch das Phosphorsäure-Schwefelsäure-Quecksilber-Verfahren mit Wasserstoffsuperoxyd kombinieren, indem man statt der Schwefelsäure eine solche, welche im Liter 200 g Phosphorperoxyd enthält, verwendet.

Unter den in der pflanzlichen Substanz vorkommenden organischen Verbindungen fallen nach den gemachten Wahrnehmungen die Kohlehydrate der Oxydation am raschesten anheim. Mehr oder weniger schon von Natur aus oxydierte pflanzliche Substanzen, wie wir sie im Torfe vor uns haben, lassen sich unter Zuhilfenahme von Wasserstoffsuperoxyd schon in 15—20 Minuten vollständig, d. h. bis zur Maximalstickstoffausbeute, aufschließen. Weit schwieriger scheinen die Fette dem Oxydationszerfall zu unterliegen, was daraus gefolgt werden konnte, daß sich die entfettete pflanzliche oder tierische Substanz unter den gleichen Bedingungen um 15 Minuten früher als die gleiche nicht entfettete Substanz aufschließt.

Ein bemerkenswerter Unterschied in der Zeit, den der Aufschließungsprozeß beansprucht, zeigt sich zwischen der gleichen Menge Trockensubstanz von grüner und trockener Pflanzensubstanz, indem die Trockensubstanz der grünen Pflanzenmasse um 30% weniger Zeit zur Aufschließung gebraucht als die Trockensubstanz der im Trockenschränke bei 90°C getrockneten Pflanzenmasse. Dieser Unterschied dürfte zu der Vermutung berechtigen, daß die Trocknung des Grases außer Substanzverlusten, wie Fleischmann<sup>7)</sup> in einer gründlichen Arbeit gezeigt hat, auch chemische Umsetzung oder Neubildung von Stoffen, die der Wirkung naszierenden Sauerstoffes einen gewissen Widerstand entgegensetzen, zur Folge hat.

Für die Aufschließung der Milch unter Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd empfiehlt sich folgendes Verfahren; 50 g Milch werden mit 1 g Quecksilber im Aufschließungskolben versetzt und mit 25 ccm 30%igem Wasserstoffsuperoxyd durchmischt. Während des Zusatzes der 40 ccm konzentrierter Schwefelsäure in dünnem Strahle bei zeitweiser kurzer Unterbrechung empfiehlt es sich wegen der heftigen Oxydationswirkung den Kolben in kaltes Wasser zu stellen. Nachdem der Kolben etwa 5 Minuten im Wasser gestanden und während dieser Zeit die Schwefelsäure zugesetzt ist, wird 15 Minuten zum Kochen erhitzt, der Kolben wenige Minuten von der Kochstelle weggenommen, nochmals Wasserstoffsuperoxyd in der Menge von 5 ccm zugegeben, 15—20 g Kaliumsulfat zugesetzt und dann das Kochen bis zum vollen Farbloswerden der Flüssigkeit fortgesetzt; unter Einrechnung der vorausgegangenen 15 Minuten langen Kochdauer pflegt das meistens nach 45, sicher aber nach 60 Minuten einzutreten.

Diese Aufschließung der Milch bietet gegenüber der Anwendung der bisherigen Verfahren den Vorteil, daß es infolge der intensiven Oxydationswirkung nicht zur Bildung schwer flüchtiger Fettsäuren kommt, die sich bei der nachfolgenden Ammoniakdestillation durch Seifen- und damit Schaumbildung sehr unbequem zeigen würden.

Nachdem auch bei der Milch durch ein 45 Minuten langes Kochen — sehr fettreiche Milch beansprucht höchstens 60 Minuten Kochzeit — der Maximalstickstoffwert sicher erreicht wird, so ist die Aufschließung unter Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd vor allem dort geeignet, wo täglich ganze Reihen von Milchproben, wie sie z. B. bei ernährungsphysiologischen Arbeiten oder Fütterungsversuchen anfallen, aufgearbeitet werden sollen.

Durch die stark oxydierende Wirkung des Schwefelsäure-Wasserstoffsuperoxyd-Gemisches auf das gebildete schwefelsaure Ammoniak entstehen keine Stickstoffverluste, denn eine bestimmte Einwage von chemisch reinem schwefelsauren Ammoniak zeigte trotz dreistufiger Behandlung mit Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd in dem für das Verfahren empfohlenen Mengenverhältnis in der Siedehitze nicht die geringste Abnahme im Stickstoffgehalte.

Die Aufschließung der Futter- und organischen Düngemittel nach dem geschilderten Verfahren mit Wasserstoffsuperoxyd führt, wie eine große Zahl vergleichender Bestimmungen ergeben hat, nicht nur ebenso sicher wie nach einer der beiden Verbandsmethoden, sondern vor allem schneller zum Ziele. Dieser Vorteil der beschleunigten Aufschließung wie auch der andere wesentlich ins Gewicht fallende Vorteil, daß das lästige, den Analysengang sehr hemmende Schäumen verhindert wird, machen das Wasserstoffsuperoxydverfahren für Serienuntersuchungen an den Kontrollstationen wie an Instituten mit wissenschaftlicher oder pflanzenzüchterischer Tätigkeit geeignet.

Wenngleich der Wert der Verbesserung an einer Analysenmethode nicht nach deren Wirtschaftlichkeit bemessen werden soll, so darf als weiterer Vorteil der neuen Aufschließungsmethode registriert werden, daß das Aufschließungsverfahren mit Wasserstoffsuperoxyd bei einem Preis von M 21,— pro kg 30% Wasserstoffsuperoxyd und einem solchen von M 1,45 pro cbm Steinkohlengas (der stündliche Verbrauch eines Laboratoriumsgasbrenners der gangbaren Größe bei voller Hahnöffnung und mittlerem Gasdruck 55 mm beträgt 180 l) billiger zu stehen kommt. Berücksichtigt man auch noch den geringeren Schwefelsäure- und damit geringeren Laugenverbrauch, den das Wasserstoffsuperoxydverfahren zu seinen Gunsten aufzuweisen hat, dann ergibt sich, daß die mit Wasserstoffsuperoxyd beschleunigte Aufschließung der pflanzlichen und tierischen Stoffe nur etwa halb so teuer zu stehen kommt, als wenn die Aufschließung nach einem der bisher üblichen Verfahren getätigter wird.

[A. 257.]

## Rundschau.

Auf dem diesjährigen Kongreß des Internationalen Arbeitsamtes des Völkerbundes, der vom 25. Oktober bis 19. November in Genf tagte und dem, abgesehen von vielen kleineren Ländern, alle größeren Staaten, mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika, angehören, wurde das auf der Tagesordnung stehende Bleiweißanstrichverbot zunächst einer Kommission überwiesen, die aus je 8 Regierungsvertretern, Arbeitgebern und Arbeitnehmern bestand, von denen die meisten Sachverständige waren. Zur Erledigung der medizinisch-hygienischen Fragen wurde aus Ärzten und Hygienikern der Bleiweißkommission eine aus 8 Mitgliedern bestehende Unterkommission gebildet, der aus Deutschland die Herren Geh.-Rat Prof. Dr. Lehmann,

<sup>7)</sup> Landw. Versuchsstationen 25, S. 237.