

Zeitschrift für angewandte Chemie

35. Jahrgang S. 473—480

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil Seite V.

29. August 1922, Nr. 69

Zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs in nitrithaltigen Düngemitteln und des Nitritstickstoffs neben Nitraten.

Von F. MACH und F. SINDLINGER.

Mitteilung der staatlichen Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt Augustenberg i. B.

(Eingeg. 1./7. 1922.)

Die Bestimmung des Gesamtstickstoffs in nitrithaltigen Stoffen läßt sich, wie von verschiedenen Seiten hervorgehoben worden ist, nach der Methode von Ulsch¹⁾ nicht durchführen. So fand Arnd²⁾, daß die Reduktion mit Eisen bei reinem Silbernitrit nicht quantitativ verläuft, während die Reaktion mit der Arnd'schen Kupfer-Magnesiumlegierung befriedigende Werte ergab.

Das Vorkommen nitrithaltiger Düngemittel im Handel und auch die Anregung von Neubauer³⁾, die Methoden zur Stickstoffbestimmung zu vervollkommen, hat uns veranlaßt, uns auch mit der Analyse von Stoffen zu beschäftigen, die salpetrigsaure Salze enthalten. Wenn auch der Gehalt der in Deutschland hergestellten Düngemittel an Nitrit gewöhnlich nur sehr niedrig⁴⁾ ist, muß doch damit gerechnet werden, daß die salpeterhaltigen Düngemittel auch ansehnlichere Mengen enthalten können.

In Rücksicht auf die praktischen Vorteile, die der Methode Ulsch gegenüber dem Verfahren von Arnd zuerkannt werden müssen, und auf die von ihr verursachten geringeren Kosten, haben wir versucht, sie auch für die Bestimmung des Gesamtstickstoffs in nitrithaltigen Düngemitteln verwendbar zu machen. Es ist dabei auch hervorzuheben, daß die Methode Ulsch in der gewöhnlichen Ausführungsweise dazu benutzt werden kann, das Vorhandensein von Nitriten zu erkennen. Bei der Reduktion von nitrithaltigen Nitraten nimmt nämlich das Reaktionsgemisch eine eigenartige dunkelkupferbraune Färbung an, die bei reinen Nitraten ausbleibt. Man braucht daher, wenn man nach Ulsch arbeitet, keine besondere qualitative Prüfung auf Nitrite anzustellen. Die oben erwähnten Befunde von Arnd, nach denen nach Ulsch weniger Nitrit gefunden wird als vorhanden ist, konnten wir bestätigen. Wir fanden dabei auch, daß Parallelbestimmungen bei den nach Ulsch behandelten Nitritlösungen ziemlich stark voneinander abweichen. Allem Anschein nach sind hieran mehrere Faktoren beteiligt. Die Verflüchtigung von salpetriger Säure, die beim Erwärmen von 1%igen sauren Nitritlösungen, ja sogar bei Gegenwart von überschüssigem Kaliumpermanganat auftritt oder auftritt kann, hängt nämlich sowohl von der Konzentration der Schwefelsäure als auch von der Temperatur und von der Dauer des Erhitzen ab. Kleine Abweichungen in der Arbeitsweise, die bei der Nitratreduktion selbst keinen Einfluß ausüben, verursachen bei Gegenwart von Nitrit mitunter recht erhebliche Differenzen der Resultate. Die Anwendung von stärker verdünnten Lösungen oder ein Zutropfen der Säure können die entstehenden Verluste nicht völlig verhindern.

Da hier nach eine direkte quantitative Reduktion der Nitrite nach Ulsch nicht zu erreichen ist, mußte versucht werden, das Nitrit zunächst in Nitrat überzuführen. Dies gelingt ohne Verluste, wenn man die nitrithaltige Lösung in eine zum Sieden erhitzte, mit Schwefelsäure angesäuerte Kaliumpermanganatlösung einfließen läßt und die Flüssigkeit während des Einfließens umschwenkt.

Wie die weiter unten angegebenen Analysenzahlen erkennen lassen, erhält man hierbei durchaus befriedigende Werte. Wir halten uns daher für berechtigt, die nachstehend beschriebene Vorschrift als völlig zuverlässig anzusehen, wenn wir auch betonen müssen, daß Abweichungen von dieser Arbeitsweise, wie z. B. andere Konzentrationsverhältnisse und das Zusetzen der gesamten Schwefelsäuremenge zur Permanganatlösung von vornherein unzulässig sind.

Zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs in Nitriten oder in nitrithaltigen Nitraten empfehlen wir daher in folgender Weise zu verfahren: Man erhitzt 30 ccm einer kaltgesättigten Lösung von übermangansaurer Kali in einem Kjeldahlkolben der üblichen Größe mit 5 ccm Schwefelsäure nach Ulsch (1:2) zum Kochen und läßt unter Umschwenken in die heiße Flüssigkeit aus einer Pipette 25 ccm der zu untersuchenden nitrithaltigen Lösung einfließen. In den 25 ccm dürfen bis zu 50 mg Nitritstickstoff enthalten sein. Man setzt nun weitere 10 ccm der Ulsch'schen Schwefelsäure zu, kühlt ab und gibt erst jetzt 10 g auf seine Brauchbarkeit geprüftes⁵⁾ Eisen zu. Man reduziert hierauf mit kleiner Flamme, so daß die Flüssigkeit nach fünf Minuten zum Kochen kommt und erhält weitere fünf Minuten in schwachem Sieden.

¹⁾ Ztschr. f. anal. Chem. 32, 241.²⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 1917, 169.³⁾ Landw. Versuchsstat. 97, 1.⁴⁾ Ein Gehalt von mehr als 1% Nitrit dürfte kaum vorkommen.⁵⁾ Vgl. Ztschr. f. anal. Chem. 60, 235 [1920].

Beleganalysen:

An Gesamtstickstoff wurde gefunden:

A. Bei der Analyse von chem. reinem Natriumnitrit mit 20,29% Stickstoff (berechnet):

- a) nach Arnd: 1. 20,23%, 2. 20,28%, 3. 20,28%, 4. 20,28% N.
 b) " Ulsch: 1. 16,30%, 2. 17,53%, 3. 18,90% N.
 c) " " in verdünnter Lösung 1.19,20%, 2.19,82%, 3.18,80% N.
 d) " bei tropfenweisem Säurezusatz 1. 20,10%, 2. 20,24%, 3. 19,90% N.
 e) nach der oben beschriebenen Arbeitsweise: 1. 20,23%, 2. 20,21%, 3. 20,28%, 4. 20,23%, 5. 20,25%, 6. 20,28%, 7. 20,28% N.

B. Bei der Analyse von nitrit- und nitrathaltigen Lösungen:

| | Nr. 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----------------------------------------------------------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|
| Die Lösungen enthielten: | mg | mg | mg | mg | mg |
| an Nitritstickstoff (berechnet) | 27,11 | 32,07 | 39,28 | 48,52 | 51,79 |
| " Nitratstickstoff | 68,29 | 69,29 | 69,29 | 69,29 | 69,29 |
| " Gesamtstickstoff | 96,40 | 101,36 | 108,57 | 117,81 | 121,08 |
| a) nach Arnd | 96,67 | 101,46 | 108,61 | — | 121,20 |
| b) " " mit Zusatz von 3 g KCl | 96,67 | 101,20 | 108,61 | — | — |
| c) nach Arnd mit Zusatz von 3 g K ₂ HPO ₄ | 96,43 | 101,46 | 108,61 | — | 121,20 |
| d) Nach Oxydation mit KMnO ₄ und Reduktion nach Ulsch | 96,43 | 101,46 | 108,35 | 117,70 | 121,30 |
| e) Desgl. mit Zusatz von KCl | 96,43 | 101,20 | 108,35 | — | 121,20 |
| f) " " " " K ₂ HPO ₄ | 96,67 | 101,46 | 108,61 | — | 121,20 |

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß bei Gegenwart von Salpetersäure die Oxydation mit Permanganat nicht gestört wird, daß aber auch Chloride und Phosphate, die bei manchen Mischdüngern vorhanden sein können, keinen erkennbaren Einfluß auf das Analysenergebnis ausüben. Auch bei der Methode Arnd beeinträchtigen Chloride und Phosphate das Ergebnis nicht.

Mit der Bestimmung des Gesamtstickstoffs ist naturgemäß für die Beurteilung nitrithaltiger Düngemittel nicht viel erreicht, denn ohne Kenntnis des wirklichen Gehalts an Nitritstickstoff kann man nicht sagen, ob die Nitritmenge die zulässige Grenze übersteigt oder nicht. Wir haben daher versucht, die Bestimmung des Nitritstickstoffs selbst durchzuführen. Durch einfaches Kochen der angesäuerten Lösung läßt sich die salpetrige Säure nicht quantitativ entfernen, da hierzu ein sehr langes Kochen erforderlich ist. Dagegen läßt sich die salpetrige Säure leicht und vollständig durch einfaches Kochen mit Säure und Methylalkohol beseitigen. Die bekannte Leichtflüchtigkeit der salpetrigsauren Ester wurde von Fischer und Steinbach⁶⁾ zur Ausarbeitung einer titrimetrischen Bestimmung der salpetrigen Säure benutzt, doch ist diese Methode nicht ohne weiteres für die praktische Düngemitteluntersuchung zu gebrauchen, weil in den Düngemittel störende Stoffe vorhanden sein können, für deren Abwesenheit man ohne besondere Prüfung keine Sicherheit erlangen kann. Außerdem verjagen Fischer und Steinbach den gebildeten Methylester bei Zimmertemperatur mit Hilfe eines durchgeleiteten Luftstroms. Man kann aber, wie wir uns überzeugt haben, den Methylester viel einfacher und rascher durch Kochen beseitigen, ohne daß Verluste an Salpetersäure eintreten.

Mit dieser Abänderung läßt sich die Titration nach Fischer und Steinbach recht einfach nebenbei ausführen, so daß man damit eine Kontrollzahl für den Nitritgehalt gewinnt.

Gestützt auf die am Schluß dieser Arbeit angegebenen Befunde schlagen wir für die Analyse von nitrithaltigen Nitraten folgende Arbeitsweise vor:

Man ermittelt zunächst den Gesamtstickstoff nach dem oben beschriebenen Verfahren (Oxydation mit Permanganat und Reduktion nach Ulsch).

Zu 25 ccm derselben Lösung, in denen bis zu 150 mg Gesamtstickstoff enthalten sein dürfen, gibt man in einem Kjeldahlkolben einige Siedesteinchen, neutralisiert wenn nötig gegen Phenolphthalein und setzt 30 ccm einer ein Drittel normalen Schwefelsäure und 10 ccm neutralen Methylalkohol zu. Man kocht hierauf zehn Minuten lang stark und titriert nach dem Abkühlen mit einem Drittel normaler Natronlauge zurück. Aus der verbrauchten Schwefelsäuremenge (1 ccm = 4,67 mg N) berechnet sich annähernd der Gehalt an Nitritstickstoff.

Zur verbleibenden Flüssigkeit gibt man 5 g Eisen, 10 ccm Schwefelsäure nach Ulsch (1:2), reduziert zehn Minuten lang und destilliert nach dem Erkalten und Verdünnen wie üblich mit Natronlauge.

Ist außer Nitratstickstoff noch Ammoniak vorhanden, so muß man natürlich noch in einem besonderen Teil der Lösung den Ammoniakstickstoff durch Destillation mit Natronlauge bestimmen.

Der Gehalt an Nitritstickstoff ergibt sich aus der Differenz zwischen Gesamtstickstoff und der nach der Veresterung mit anschließender Reduktion nach Ulsch erhaltenen Stickstoffmenge.

⁶⁾ Ztschr. f. anal. Chem. 52, 393 [1913].

Bei der Analyse von Nitritlösungen wurden folgende Werte erhalten:

| Lösung Nr. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Gehalt der Lösung (25 ccm) an Nitrit-N (berechnet) in mg | 27,11 | 32,07 | 39,28 | 48,52 | 51,79 |
| Gefunden an Nitrit-N: | | | | | |
| a) nach Arnd | 27,40 | 32,30 | 39,34 | 48,80 | 51,84 |
| b) nach Oxydation mit KMnO_4 und Reduktion nach Ulsch | | | | | |
| 1. ohne Zusatz | 27,09 | 31,97 | 39,22 | 48,57 | 51,73 |
| 2. mit Zusatz von KCl | — | 31,97 | 39,30 | 48,86 | 51,84 |
| 3. mit Zusatz von K_2HPO_4 | — | 32,09 | 39,30 | 48,57 | — |
| c) nach Fischer u. Steinbach (Methylester fortgekocht) | | | | | |
| 1. ohne Zusatz | 27,09 | 31,76 | 39,22 | 48,69 | 51,73 |
| 2. mit Zusatz von KCl | 27,09 | 31,76 | 39,10 | 48,57 | 51,73 |
| 3. mit Zusatz von K_2HPO_4 (neutral) | 27,41 | — | 39,60 | 49,11 | — |
| | 27,62 | — | 39,60 | 49,11 | — |

Die Analyse von Gemischen von Natriumnitrit und Kaliumnitrat ergab:

| Lösung Nr. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|
| Gehalt der Lösung (25 ccm) | | | | | |
| an Nitritstickstoff (berechnet) | 27,11 | 32,07 | 39,28 | 48,52 | 51,79 |
| an Nitratstickstoff (berechnet) | 69,29 | 69,29 | 69,29 | 69,29 | 69,29 |
| an Gesamtstickstoff (berechnet) | 96,40 | 101,36 | 108,57 | 117,81 | 121,98 |

Gefunden wurde:

| | | | | | |
|-----------------------------------------------------------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|
| a) an Gesamtstickstoff nach Oxydation u. Reduktion nach Ulsch: | | | | | |
| 1. ohne Zusatz | 96,43 | 101,46 | 108,35 | 117,70 | 121,30 |
| 2. mit Zusatz von KCl | 96,43 | 101,20 | 108,35 | — | 121,20 |
| 3. mit Zusatz von K_2HPO_4 | 96,67 | 101,46 | 108,61 | — | 121,20 |
| b) an Nitratstickstoff nach Veresterung und Reduktion nach Ulsch: | | | | | |
| 1. ohne Zusatz | 69,35 | 69,12 | 69,12 | 69,12 | 69,35 |
| 2. mit Zusatz von KCl | — | 69,12 | 69,12 | — | 69,12 |
| 3. mit Zusatz von K_2HPO_4 | 69,35 | 69,35 | 69,12 | — | 69,35 |
| c) an Nitritstickstoff | | | | | |
| 1. $a_1 - b_1$ | 27,08 | 32,34 | 39,23 | 48,58 | 51,95 |
| 2. $a_2 - b_2$ | — | 32,08 | 39,23 | — | 52,08 |
| 3. $a_3 - b_3$ | 27,32 | 32,11 | 39,49 | — | 51,85 |
| d) an Nitritstickstoff nach Fischer und Steinbach (Methylester fortgekocht) | 27,09 | 31,93 | 39,22 | 48,69 | 51,73 |

Die gefundenen Zahlen lassen unseres Erachtens erkennen, daß man sowohl durch die indirekte Bestimmung als auch durch die Titration nach der modifizierten Methode von Fischer und Steinbach bei reinen Lösungen sehr befriedigende Ergebnisse erhält, und daß bei der indirekten Bestimmung die Gegenwart von Chloriden und Phosphaten belanglos ist, während die Titration nach Fischer und Steinbach bei Gegenwart von Phosphaten wegen des schlecht zu erkennenden Endpunktes der Titration etwas zu hohe Werte liefert; doch bewegen sich auch hierbei die Abweichungen in sehr niedrigen Grenzen. Es ist daher sehr wohl möglich, daß man sich in vielen Fällen, bei denen man weiß, daß keine störenden Beimengungen vorhanden sind, mit der etwas einfacheren Titration der Nitrite begnügen kann. Wir beabsichtigen, diese Frage weiter zu verfolgen. [A. 169.]

Die Beweisvermutung des neuen Stoffs nach deutschem Patentrechte.

Von Patentanwalt Dr. JULIUS EPHRAIM, Berlin.

Vorgetragen auf der Hauptversammlung in Hamburg in der Fachgruppe für gewerblichen Rechtsschutz.

(Eingeg. 1/8. 1822.)

1. Zur Erleichterung des dem Kläger obliegenden Nachweises der Anwendung eines patentierten Verfahrens bestimmt § 35 Absatz 2 des Patentgesetzes vom 7. 4. 1891, daß bei Erfindungen, die ein Verfahren zur Herstellung eines neuen Stoffs zum Gegenstande haben, bis zum Beweise des Gegenteils jeder Stoff von gleicher Beschaffenheit als nach dem patentierten Verfahren hergestellt gilt.

Der Sachverständigenenquete zur Revision des Patentgesetzes von 1877 war die Frage 9 vorgelegt worden: "Würde sich eine Bestimmung des Inhaltes rechtfertigen, daß bei der Einfuhr neuer Stoffe vom Auslande, deren Herstellungsverfahren im Inlande patentiert ist, bis zum Gegenbeweise die Vermutung gelten soll, daß die Herstellung derselben nach dem patentierten Verfahren erfolgt sei? Soll diese Präsumtion selbst dann gelten, wenn ein anderes Herstellungsverfahren in der Tat bekannt sei?"

Caro vertrat (Enquetebericht, S. 91) die Zulassung einer derartigen von Professor Gareis empfohlenen Beweisvermutung gegen vom Auslande eingeführte chemische Produkte, während von juristischer Seite (Hagens, S. 93) Bedenken des Rechtsgefühls geltend gemacht wurden. Der Regierungsentwurf eines neuen Patentgesetzes enthielt die fragliche Bestimmung nicht, sie wurde erst von der

11. Kommission des Reichstages (Kommissionsbericht Nr. 152, Drucksachen, Patentblatt 1891, Beilage, 20. 5. 1891, Seite 5) zugefügt und vom Reichstage beschlossen.

Während die Bestimmung über die Beweisvermutung im Interesse der Patentinhaber, namentlich der chemischen Industrie, geschaffen wurde, um die Verfolgung von Patentverletzungen zu erleichtern, scheint in der Praxis von der Erleichterung des Beweises verhältnismäßig selten Gebrauch gemacht zu werden. Eine rechtsgerichtliche Entscheidung über die Anwendung der Gesetzesbestimmung ist bisher nicht bekannt geworden. (Es liegt nur eine gelegentliche Äußerung des Oberlandesgerichtes Hamburg vor.)

Ursprünglich war die Bestimmung für die chemische Industrie gedacht, namentlich im Kampfe gegen im Auslande nach patentverletzenden Verfahren hergestellte Produkte, die nach Deutschland eingeführt wurden. Die schließlich gewählte Fassung des Gesetzes ist weder auf chemische Produkte, noch auf die Einfuhr eingeschränkt. Man kann daher von der Vergünstigung auch gegen Stoffe Gebrauch machen, die in Deutschland hergestellt sind, und die nicht zu den chemischen Stoffen rechnen.

Die Absicht der Beweisvermutung geht auf folgendes hinaus: Wenn ein Stoff, z. B. ein Farbstoff, vorliegt, so kann man nicht ohne weiteres nachweisen, wie es der Kläger, der eine Patentverletzung verfolgt, nach deutschem Zivilrechte tun muß (analog im Strafrechte der Ankläger), daß wirklich das patentierte Verfahren angewendet worden ist, und nicht etwa ein anderes, vom Patente unabhängiges Verfahren zur Herstellung diente. Der Behauptung des Beklagten, daß er ein anderes Verfahren besitze, dieses benutze, aber keine Veranlassung habe, sein Geheimverfahren, auf dessen Kenntnis es dem Kläger in erster Linie ankomme (ein üblicher prozessualer Einwand), mitzuteilen, kann der Kläger gewöhnlich keinen Beweis entgegenstellen. Den vorgeschlagenen Zeugen, den Angestellten des Beklagten, wird das Recht der Zeugnisverweigerung zugestanden, weil sie mit ihrer Aussage ein Gewerbegeheimnis preisgeben müßten und eine ihrerseits selbst begangene Patentverletzung oder eine Beihilfe zu derselben zugeben würden. Der Kläger ist also außerstande, die patentverletzenden Handlungen zu beweisen. Hier soll nun die Bestimmung des § 35 Abs. 2 einsetzen, indem die Beweislast umgekehrt wird. Der Kläger hat zu beweisen, daß sein Patent ein Verfahren schützt, daß das Verfahren die Herstellung eines neuen Stoffes bedeutet, daß die Eigenschaften des vom Beklagten hergestellten oder vertriebenen, feilgehaltenen, verkauften, angewendeten Stoffes gleichartig sind mit den Eigenschaften des nach dem patentierten Verfahren hergestellten neuen Stoffes. Kann der Beklagte diese Beweise des Klägers nicht entkräften, so wird die Patentverletzung angenommen, obgleich der Kläger nicht bewiesen hat, daß der Beklagte tatsächlich das patentierte Verfahren ausgeübt hat oder das in Frage stehende Produkt unter Benutzung des patentierten Verfahrens hergestellt ist. Will sich der Beklagte diesem Schluß aus den Beweisen des Klägers nicht unterwerfen, so muß er nun seinerseits Beweise erbringen, nämlich das von ihm benutzte Verfahren mitteilen, beweisen, daß der Stoff auch tatsächlich nach diesem Verfahren hergestellt ist, und es fragt sich nun, ob das Verfahren von dem Patente unabhängig ist oder in dasselbe eingreift.

Die Bestimmung ist, wie sich aus ihrer Anfügung im Gesetzes- texten an die zivilrechtlichen Folgen der Patentverletzung ergibt, nur für das Zivilverfahren und nicht für die strafrechtliche Verfolgung anwendbar (s. Kommissionsbericht, S. 5, r. Spalte, Abs. 2). Diese Beschränkung erfolgte aus theoretischen Bedenken der Regierungsvertreter, hat aber im Grunde genommen keine Berechtigung. Es wäre wünschenswert, wenn die Erleichterung des Beweises auch für das Strafverfahren Geltung hätte. Eine Erschwerung der Stellung des Angeklagten würde hierdurch nicht eintreten. Der Einwand, daß der Angeklagte seine Unschuld beweisen müsse, trifft jedenfalls nicht zu. Auch im Strafverfahren über eine Patentverletzung muß der Angeklagte nach geltendem Rechte Beweise erbringen.

2. Die Voraussetzung der Beweisvermutung ist, daß das Patent ein Verfahren betrifft und dieses Verfahren einen Stoff, nämlich einen neuen, ergibt. Ob das Verfahren ein chemisches oder mechanisches ist, hat keine Bedeutung, da das Gesetz keine sich hierauf beziehende Beschränkung enthält. Die Bestimmung kann auch für mechanische Verfahren Wichtigkeit haben, da auch neue mechanische Verfahren Stoffe ergeben können, die trotz ihrer neuen Eigenschaften nicht als Stoff geschützt werden können, z. B. der gezogene Wolframdraht.

Ein Patent hat dann ein Verfahren zum Gegenstand, wenn die Kennzeichnung in der Benutzung einer Handlung besteht. In den meisten Fällen enthält das Patent die Bezeichnung als „Verfahren“. Bei chemischen Erfindungen kann ja ein Zweifel, daß es sich um ein Verfahren handelt, nicht bestehen. Bei Stoffen, die auf mechanischem Wege hergestellt sind, wird bisweilen eine Kennzeichnung durch Bezugnahme auf eine Herstellung gegeben, so daß es dann fraglich sein kann, ob das Patent ein Verfahren betrifft oder nicht. Über dieses Dilemma wird man praktisch aber leicht hinwegkommen. Zeigt sich die Wirkung des kennzeichnenden Verfahrens in einer besonderen Eigenschaft des Erzeugnisses, so ist eben diese als Folge der Maßnahme hervorgerufene Eigenschaft das Merkmal der Erfindung. Die Frage nach der Gleichartigkeit der angeblichen Verletzung läuft dann darauf hinaus, ob sie das charakteristische Merkmal enthält. Die notwendige Feststellung ist also die gleiche, als wenn es sich um ein