

Über eine Methode zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs in Harnstoff-Nitrat-Gemischen.

Von Dr. R. LUCAS und Dr. W. HIRSCHBERGER.

Analytisches Laboratorium des Oppauer Werkes der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rh.

(Eingeg. 26. November 1928.)

In Substanzen, die neben Harnstoff Nitrat enthalten (Harnstoff-Kalksalpeter, Harnstoff-Kali-Phosphor usw.), kann der Stickstoff nicht nach Kjeldahl durch Aufschließen mit Schwefelsäure bestimmt werden. Der Harnstoff wirkt in diesem Falle so lebhaft reduzierend auf das Nitrat ein, daß Stickstoffverluste unvermeidbar sind. Andererseits wird durch eine Nitrat-Reduktionsmethode — etwa nach Devarda — der Harnstoff zwar angegriffen, aber nicht quantitativ gespalten. Die Bestimmung nach Dumas arbeitet zwar wissenschaftlich einwandfrei, hat aber verschiedene Nachteile. Einmal eignet sie sich nicht zu Serienanalysen, das andere Mal gestattet sie nur mit sehr kleinen Einwaagen zu arbeiten. Bei Produkten, wie etwa Harnstoff-Kalksalpeter, die etwas zu Feuchtigkeitsaufnahme neigen, ist es meistens nicht möglich, so fein zu pulverisieren, daß bei einer Einwaage, wie sie die Dumas-Methode fordert (0,3 g), ein einwandfreier Durchschnitt erzielt wird. Wir suchten deshalb die Kjeldahl-Methode so zu modifizieren, daß zunächst der Nitratstickstoff reduziert und dann nach Kjeldahl aufgeschlossen wird. Zur Reduktion eignet sich am besten die Reduktion in saurer Lösung, weil hierbei Ammoniakverluste beim teilweisen Aufspalten des Harnstoffs nicht möglich sind. Man wendet zweckmäßig die Reduktion mit Eisenpulver nach Ulsch an. Nachstehende Arbeitsweise hat sich als die beste erwiesen.

10,00 g Substanz werden in einem 1-Liter-Meßkolben mit destilliertem Wasser gelöst und der Kolben alsdann zur Marke aufgefüllt. Nach gründlichem Durchschütteln werden 50 ccm der Lösung (= 0,5000 g) in einen Kjeldahl-Kolben gebracht und mit 5 g Eisenpulver (Ferrum-hydrogenio reductum pro analysi) versetzt. Alsdann werden 50 ccm einer kalten, verdünnten Schwefelsäure (1 Volumen konzentrierte Schwefelsäure und 3 Volumen Wasser) zugelassen. Um Verluste durch Gasentwicklung der Reaktion zu vermeiden, wird sofort nach Zugabe der Schwefelsäure in den Kolbenhals ein lang ausgezogener Trichter eingehängt. Das Reaktionsgemisch wird alsdann, ohne zu erwärmen, sich selbst so lange überlassen, bis die Wasserstoffentwicklung völlig aufgehört hat. Tritt durch die Reaktion zu starke Erwärmung auf, muß mit Wasser gekühlt werden. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung wird die klare Lösung auf freier Flamme eingedampft, bis sich die Schwefelsäure so weit konzentriert hat, daß die Lösung durch Ausscheiden von Eisensulfat sich zu trüben beginnt. Nach dem Abkühlen werden 15 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugegeben, der Kolben wieder auf die Flamme gesetzt und weiter bis zur Zähflüssigkeit der Lösung (Entweichen von weißen Schwefelsäurenebeln) eingedampft. Beim Aufsetzen auf die Flamme tritt zunächst durch das ausgeschiedene Eisensulfat starkes Stoßen ein, und der Kolben ist so lange zu bewegen, bis die Flüssigkeit wieder ruhig siedet¹⁾.

¹⁾ Man kann auch direkt nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung die konzentrierte Säure zugeben und den Aufschluß durch Eindampfen auf diese Weise in einem Gange erreichen.

Nach völligem Erkalten wird der Inhalt des Kolbens mit Wasser verdünnt und alsdann quantitativ in einen 1000-ccm-Destillationskolben übergespült. Nach Vorlegen von 40 ccm $\frac{1}{2}$ -Schwefelsäure und nach Zugabe von 120 ccm starker Natronlauge in den Destillationskolben durch einen Tropftrichter wird auf die gewöhnliche Art und Weise das Ammoniak abdestilliert. Nach etwa einer Stunde ist alles Ammoniak übergetrieben, und die vorgelegte Schwefelsäure wird alsdann mit $\frac{1}{2}$ -Natronlauge (Indikator Nitrophenol) zurücktitriert.

Wie die angestellten Versuche gezeigt haben, ist für das Gelingen der Bestimmung wesentlich, daß die angewandte Substanzmenge im Verhältnis zum angewandten Reduktionsmittel und der angewandten Säure klein ist. Die angegebene Einwaage von 0,5 g darf bei Produkten wie Harnstoff-Kalksalpeter und Harnstoff-Kali-Phosphor keinesfalls überschritten werden, wie die nachstehenden Versuche mit Standardlösungen zeigen.

Da Kalksalpeter wegen seiner Hygroskopizität sich als Standardsalz nicht eignet, es bei der Stickstoffbestimmung aber nur auf das Verhältnis von Nitratstickstoff zu Amidstickstoff ankommt, wurden zunächst Lösungen von chemisch reinem Harnstoff und chemisch reinem Kalisalpeter hergestellt, bei denen die Stickstoffverhältnisse die gleichen sind wie bei den in Frage kommenden Mischungen Harnstoff-Kalksalpeter. Es wurden 10 Lösungen hergestellt, von denen jeweils 50 ccm einer Einwaage von 1,0 g, 0,8 g, 0,6 g, 0,5 g und 0,4 g Harnstoff-Kalksalpeter mit 34,7% bzw. 34,3% Gesamtstickstoff entsprechen. Diese wurden analysiert und aus dem bekannten Stickstoffgehalt und dem Säureverbrauch der Faktor berechnet.

Die dabei erhaltenen Daten sind aus der nachstehenden Tabelle I ersichtlich:

Tabelle I.
Lösungen von reinem Harnstoff und reinem Kalisalpeter.

Amid-N %	Nitrat-N %	Gesamt-N %	Ein- waage g	vorhan- den N g	Verbr. $\frac{1}{2}$ -H ₂ SO ₄ ccm	Faktor
28,2	6,5	34,7	1,0	0,3470	49,09	0,707
28,2	6,5	34,7	0,8	0,2776	39,36	0,705
28,2	6,5	34,7	0,6	0,2082	29,87	0,701
28,2	6,5	34,7	0,5	0,1735	24,75	0,701
28,2	6,5	34,7	0,4	0,1388	19,83	0,701
27,7	6,6	34,3	1,0	0,3430	48,31	0,710
27,7	6,6	34,3	0,8	0,2744	38,75	0,708
27,7	6,6	34,3	0,6	0,2058	29,29	0,708
27,7	6,6	34,3	0,5	0,1715	24,46	0,701
27,7	6,6	34,3	0,4	0,1372	19,58	0,701

Wie man sieht, nähert sich der Wert des einzusetzenden Faktors mit abnehmender Einwaage dem theoretischen und bleibt bei Einwaagen von etwa 0,6 bis 0,4 g konstant, und zwar mit so geringer Abweichung vom theoretischen Wert, daß die Differenzen in die Fehlergrenzen hineinfallen.

In analoger Weise wurden nun Harnstoff-Kalksalpeter-Mischungen hergestellt und untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchung zeigt Tabelle II:

Tabelle II.

Lösungen von reinem Harnstoff und Kalksalpeter mit bekanntem Stickstoffgehalt.

Zusammensetzung Amid-N	Nitrat-N	Gesamt-N	Ein- waage	vorhan- den-N	Verbrauch' H_2SO_4	Faktor
%	%	%	g	g	ccm	
28,685	6,015	34,700	1,0	0,3470	49,200 ± 0,025	0,7053
28,671	6,019	34,690	0,8	0,2775	39,525 ± 0,025	0,7021
28,700	6,000	34,700	0,6	0,2082	29,725 ± 0,025	0,7004
28,700	6,010	34,710	0,5	0,1735	24,812 ± 0,025	0,6994

Wie ersichtlich, verläuft auch hier die Reaktion bei größeren Einwaagen nicht quantitativ. Von etwa 0,6 g Einwaage an gibt aber der theoretische Faktor 0,7 richtige Werte. Noch niedrigere Einwaagen als 0,5 g anzuwenden, ist nicht empfehlenswert, da bei zu kleinen Mengen die unvermeidlichen Analysenfehler sich prozentual zu stark bemerkbar machen.

Es wurden nun eine Anzahl Mischungen aus Kalksalpeter mit Harnstoff und Natronalsalpeter mit Harnstoff, deren Stickstoffgehalte bekannt waren, bei einer Einwaage von 0,5 g nach der beschriebenen Methode untersucht. Die Mischungen wurden zum Liter gelöst und jeweils 50 ccm angewandt. Die Versuche sind nachstehend angegeben:

Mischung 1:

4,36 g Kalksalpeter, 15,61%ig	= 0,681 g N
5,64 g Harnstoff, 46,67%ig	= 2,632 g N

10,00 g Mischung mit	33,13% N
----------------------	----------

Gefunden % N: 33,18, 33,25, 33,25, 33,32, 33,32.
Durchschnitt: 33,26% Gesamt-N ± 0,07%.

Mischung 2:

5,64 g Kalksalpeter, 15,61%ig	= 0,880 g N
4,36 g Harnstoff, 46,67%ig	= 2,035 g N

10,00 g Mischung mit	29,15% Ges.-N
----------------------	---------------

Gefunden % N: 29,05, 29,12, 29,12, 29,19, 29,19.
Durchschnitt: 29,13% Gesamt-N ± 0,07%.

Mischung 3:

5,00 g Kalksalpeter, 15,61%ig	= 0,780 g N
5,00 g Harnstoff, 46,67%ig	= 2,333 g N

10,00 g Mischung mit	31,13% Ges.-N
----------------------	---------------

Gefunden % N: 31,08, 31,15, 31,15, 31,22.

Durchschnitt: 31,15% Gesamt-N ± 0,07%.

Mischung 4:

2,46 g Natronalsalpeter, 16,29%ig	= 0,401 g N
7,54 g Harnstoff, 46,67%ig	= 3,519 g N

10,00 g Mischung mit	39,20% Ges.-N
----------------------	---------------

Gefunden % N: 39,13, 39,13, 39,13, 39,20.

Durchschnitt: 39,15% Gesamt-N ± 0,03%.

Mischung 5:

3,94 g Natronalsalpeter, 16,29%ig	= 0,642 g N
6,06 g Harnstoff, 46,67%ig	= 2,828 g N

10,00 g Mischung mit	34,70% Ges.-N
----------------------	---------------

Gefunden % N: 34,58, 34,58, 34,65, 34,72.

Durchschnitt: 34,63% Gesamt-N ± 0,07%.

Mischung 6:

3,98 g Natronalsalpeter, 16,29%ig	= 0,648 g N
6,02 g Harnstoff, 46,67%ig	= 2,810 g N

10,00 g Mischung mit	34,58% Ges.-N
----------------------	---------------

Gefunden % N: 34,47, 34,51, 34,55, 34,55.

Durchschnitt: 34,52% Gesamt-N ± 0,04%.

Eine Mischung, die dem im Handel befindlichen Harnstoff-Kali-Phosphor entspricht, wurde ebenfalls aus reinen Salzen hergestellt und in der gleichen Weise untersucht.

Mischung 7:

0,50 g Natronalsalpeter, 16,29%ig	= 0,081 g N
3,05 g Kalisalpeter, 13,86%ig	= 0,423 g N
3,80 g Harnstoff, 46,67%ig	= 1,773 g N
2,65 g Diammonphos, 21,00%ig	= 0,556 g N

10,00 g Mischung mit	28,33% Ges.-N
----------------------	---------------

Gefunden % N: 28,35, 28,35, 28,35, 28,35, 28,42.

Durchschnitt: 28,36% Gesamt-N ± 0,03%.

Wie die Analyse zeigt, gibt auch für dieses Produkt die Methode richtige Werte. [A. 216.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE**Brennstofftagung der Weltkraftkonferenz.**

London, 24. September bis 6. Oktober 1928.

Die 1924 zum erstenmal zusammengetretene Weltkraftkonferenz hat bisher noch wieder keine Vollkonferenz abgehalten, sondern sich nur in Teilkonferenzen mit besonderen Gebieten der Weltkraftprobleme beschäftigt. Während die vorjährige Tagung in Basel der Erörterung der Wasserkraftfragen gewidmet war, beschäftigte sich die diesjährige Teilkonferenz mit den Brennstofffragen.

Das rege Interesse an der Tagung, die im Imperial Institut in London unter dem Vorsitz von Marquess of Reading stattfand, zeigte sich in der großen Beteiligung aus allen Teilen der Welt. Es waren 48 Länder offiziell vertreten. Deutschland trat nicht nur durch die große Zahl der Teilnehmer hervor, sondern war auch im großen Ausmaß an den Arbeiten beteiligt; von den rund 160 Vorträgen entfiel etwa der achte Teil auf deutsche Arbeiten.

Den Eröffnungsvortrag hielt Sir Robert Horne: „Über die Bedeutung der Brennstoffe für die Industrie.“

Vortr. wies darauf hin, daß aus 20 Ländern Arbeiten vorgelegt wurden und daß Industrien, die sonst verschiedene Interessen vertreten, sich zusammengefunden haben, um ihre Erfahrungen auszutauschen, so die chemische Industrie, die Elektrizitäts-, Gas- und Ölindustrie. Für die meisten Länder, so auch für England, ist Kohle die Hauptquelle der Kraft, und so beschäftigen sich auch zwei Drittel der rund 160 Vorträgen mit der Kohle. Vielfach hört man die Ansicht, daß die englische Kohlenwirtschaft ihren Höhepunkt überschritten hat und nicht wieder erreichen wird. Vortr. ist anderer Ansicht.

Allerdings ist es notwendig, wirtschaftlichere und bessere Methoden der Kohleverwertung anzunehmen. Die Verbrennung der Rohkohle für Industrie und Hausbrand muß verlassen werden. Große Hoffnungen setzt Vortr. auf die Entwicklung der Tieftemperaturverkokung, für die allein in England rund 400 Verfahren ausgearbeitet wurden. Vortr. verweist auf die Erfolge, die in Deutschland mit der Tieftemperaturverkokung von Braunkohle und der Verwendung des erzielten festen Brennstoffs in den großen Kraftstationen erzielt wurden, auf die dadurch erreichte Versorgung Mitteldeutschlands und des Ruhrgebietes mit Elektrizität und die Verwendung der Überschüßgase in der chemischen Industrie. Sicherlich kann Braunkohle leichter der Tieftemperaturbehandlung unterworfen werden als die englische Steinkohle, aber daß auch da diese Verfahren gut anwendbar sind, zeigen die Erfolge eines Elektrizitätswerks, welches durch Tieftemperaturverkokung einer verhältnismäßig minderwertigen Kohle und Verwertung des erzielten festen Brennstoffs unter den Dampfkesseln wirtschaftlicher arbeitet und Elektrizität zu einem sehr niedrigen Preis abgeben kann. Zur besseren Wirtschaftlichkeit trägt auch die Ausnutzung der Abwärme aus Koksofen, Hochöfen und Stahlwerken bei. In dieser Richtung sind insbesondere in Deutschland und Frankreich große Fortschritte erzielt worden.

Im Namen der Länder des kontinentalen Europas sprach Direktor Dr. E. C. Köttgen den Dank für die freundliche Aufnahme in England und für die Initiative zu den Weltkraftkonferenzen aus. Es sprachen dann noch die Vertreter der Vereinigten Staaten von Nordamerika und Südamerika sowie der Dominions und der asiatischen Länder.

Die Arbeiten des Kongresses wurden in 22 Abteilungssitzungen erledigt.