

Analytisch-technische Untersuchungen

Der „Aufschluß“ der Stickstoff-Begleiter des Kalkstickstoffs.

Von Dr. RUDOLF POHLAND.

Hauptlaboratorium der Aktiengesellschaft für Stickstoffdünger, Köln, Werk Knapsack.

(Eingeg. 16. April 1931.)

Inhalt: Alle wichtigeren Stickstoffverbindungen im Kalkstickstoff werden in einer Stunde Kochzeit vollständig aufgeschlossen.

Die Frage nach der besten Methode zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs im Kalkstickstoff ist beinahe so alt wie dieser selbst. So viele Verschiedenheiten die Methoden¹⁾ im einzelnen auch zeigen, wird doch bei allen bezeichnet, den maximalen Stickstoffwert in möglichst kurzer Zeit zu erhalten²⁾. Zur Festlegung einer allgemein anerkannten Analysen-Methode ist es bis jetzt noch nicht gekommen. Offenbar sind noch nicht alle Umstände geklärt, die für die Kalkstickstoff-Analyse wichtig sind. Wird nun aber die Arbeitsweise im einzelnen genau festgelegt, so müßten sich gleiche Resultate erzielen lassen, sofern die Zusammensetzung des Kalkstickstoffs keine allzu großen Schwankungen aufweist. Gewisse Unterschiede sind durchaus möglich; einmal können sie sich zeigen in der Zusammensetzung der verschiedenen Kalkstickstoffarten, die nach dem Verfahren von Frank-Caro oder Polzenius-Krauss hergestellt sind; zum anderen könnte unzweckmäßige Lagerung eine Veränderung der Bestandteile, insbesondere des Calciumcyanamids, mit sich bringen.

Trotzdem wird sich der Hauptbestandteil, das Calciumcyanamid, unter den gemachten Voraussetzungen in allen Fällen übereinstimmend analysieren lassen. Dagegen könnten die Stickstoff-Nebenverbindungen zu Differenzen in den Ergebnissen führen, da sie ja der Menge und Art nach verschieden sein können. Diese sollen deshalb im folgenden auf ihre Eigenschaften, besonders auf ihr Vermögen, in welcher Zeit sie den Stickstoff in Form von Ammoniak an die Schwefelsäure abgeben können, also auf die „Aufschlußgeschwindigkeit“ untersucht werden.

Es sei zunächst die angewandte Methode beschrieben:

Die Proben werden jeweils in der Achatschale fein gepulvert und in einen trockenen Kjeldahl-Kolben³⁾ von

200 cm³ Fassungsvermögen eingewogen. In einem Guß werden 25 cm³ konzentrierte Schwefelsäure (96%; chemisch rein) hinzugegeben und sogleich in der nebenstehend gezeichneten Apparatur (offenes Babo-Blech mit Ansatzstück) erhitzt, dergestalt, daß nach 4 bis 5 Min. lebhaftes Sieden erreicht wird. Das Kochen der Proben geschieht, ohne die Flammengröße zu verändern. Eventuelles Stoßen der Flüssigkeit wird durch Zusatz eines

Körnchens Bimsstein vermieden. Nach beendetem Aufschluß und Abkühlen wird der Kolbeninhalt quantitativ in einen 1-Liter-Kolben gebracht (unter Nachspülen mit Wasser), so

¹⁾ Siehe die Zusammenstellung von K. Scharrer, Chem.-Ztg. 1925, 237, 243.

²⁾ Vgl. z. B. in neuerer Zeit W. Lepper, Ztschr. analyt. Chem. 80, 331 [1930] u. Chem.-Ztg. 1930, 916. Die im Chem. Ztrbl. 1929, I, 1730, referierte Arbeit, wonach zur Bestimmung des Stickstoffs bereits „eine sechsständige Kochzeit genügt“, darf wohl als seltene Ausnahme von der Regel gelten. — Die daselbst aufgeführte Schreibart „Cyanamid“ für Kalkstickstoff, die allerdings im Ausland üblich ist, halte ich für nicht empfehlenswert, da sie zu Verwechslungen Anlaß gibt.

³⁾ Es ist natürlich auch möglich, den Aufschluß in demselben Kolben vorzunehmen, aus dem man nachher das Ammoniak abdestilliert.

dass dieser etwa zur Hälfte gefüllt ist. Nunmehr gibt man in einem Zuge 110–120 cm³ 35%ige Natronlauge hinzu und verbindet sofort mit der Destillationsvorrichtung, die zweckmäßig mit einem senkrecht stehenden Kübler versehen ist. Als Vorlage nimmt man 20 cm³ n/1-Schwefelsäure oder Salzsäure, die mit etwa 150 cm³ Wasser verdünnt wird. Das Erhitzen geschieht ebenfalls mit Hilfe der oben beschriebenen Vorrichtung und ist zumeist in 30 min beendet; die Menge des Destillats beträgt im allgemeinen etwas über 300 cm³. Die nicht verbrauchte Säure wird mit n/1-Lauge zurücktitriert (Methylorange als Indikator). — Bei geringen Stickstoffgehalten werden n/10-Lösungen verwendet (Indikator: Methylrot).

In frisch hergestelltem Kalkstickstoff kommen an Stickstoffnebenverbindungen in Betracht: Cyanide, Nitride und sogenannter „unlöslicher Stickstoff“. Der prozentuale Anteil der ersten beiden Stoffe im Kalkstickstoff ist jedoch so gering, daß auf ihre nähere Untersuchung verzichtet werden kann. Im übrigen sind bekanntlich Aluminium-, Calcium- und Magnesiumnitride schon durch Wasser hydrolysierbar, also wohl mit Schwefelsäure ohne weiteres aufschließbar.

Einen weit größeren Anteil macht der sogenannte „unlösliche Stickstoff“ aus. Behandelt man nämlich Kalkstickstoff mit einem Überschuß von verdünnter Säure, so ist in dem Rückstand, der zumeist aus graphitischem Kohlenstoff besteht, Stickstoff in Nichtcyanamidform enthalten; die Menge dieses unbekannten Stickstoffs beträgt nach E. Truninger⁴⁾ im Mittel etwa 1%. Eine einwandfreie Erklärung, welcher Art dieser unbekannte Stickstoff ist, wurde bisher noch nicht gegeben. Da der Kohlenstoff des Kalkstickstoffs keine aktiven Eigenschaften zeigt, ist an Adsorption irgendeiner Stickstoff-Form nicht zu denken. Vielleicht handelt es sich bei diesen Verbindungen um Silicium-Nitride oder um Silicium-Stickstoff-Kohlenstoff-Verbindungen, von denen bekannt ist, daß sie chemisch indifferent sind. Möglich wären auch Calcium-Silicium-Stickstoff-Verbindungen, wie sie von L. Wöhler⁵⁾ beschrieben worden sind.

Die Gewinnung des stickstoffhaltigen Rückstandes geschah dadurch, daß der fein gepulverte Kalkstickstoff in kleinen Anteilen in 10%ige Essigsäure (in geringem Überschuß) unter beständigem Rühren eingetragen wurde, und zwar in solchem Tempo, daß die Temperatur der Lösung nicht über 50°C stieg. Nach dem Absitzen wurde abgenutscht und mit destilliertem Wasser ausgewaschen. Der Rückstand wurde bei 105–110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und in der oben beschriebenen Weise aufgeschlossen (Einwaage 1 g).

Untersucht wurden drei verschiedene Kalkstickstoffproben (ungeölt) mit einem Gehalt von 0,08, 0,67 und 0,82 % unlöslichem Stickstoff.

Kochdauer min	I		II		III		% N ₂ (bezo gen auf den Rück stand)
	ohne CuSO ₄ -Zusatz	mit CuSO ₄ -Zusatz	ohne CuSO ₄ -Zusatz	mit CuSO ₄ -Zusatz	ohne CuSO ₄ -Zusatz	mit CuSO ₄ -Zusatz	
30	0,46	0,46	3,36	3,39	4,40	4,45	
60	0,46	0,47	3,39	3,39	4,46	4,48	
120	0,47	0,47	3,39	3,40	4,46	4,46	

⁴⁾ Chem.-Ztg. 1916, 812.

⁵⁾ Chem.-Ztg. 1926, 446.

Einen geringfügigen Einfluß scheint das Kupfersulfat (wasserfrei; etwa 1 g) auszuüben, da es schon nach 30 min den Höchstwert liefert, während ohne Zusatz erst nach 60 min der Endwert erreicht wird. Allerdings sind die Unterschiede nur sehr klein und liegen innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler.

Der unlösliche Stickstoff zeigt sich demnach als relativ leicht aufschließbare Verbindung; er kann keinen großen Einfluß auf die Stickstoff-Bestimmungsmethode im Kalkstickstoff ausüben.

In frischem Kalkstickstoff werden außer den eben aufgeführten Stickstoffverbindungen kaum andere zu finden sein. Wird der Kalkstickstoff jedoch gelagert und tritt — besonders bei unsachgemäßer Aufbewahrung — Feuchtigkeit zu dem Material, so wird das Calciumcyanamid zum Teil zersetzt. Hierbei bildet sich zunächst freies Cyanamid, das aber als leicht umsetzbare Verbindung vorzugsweise in Dicyandiamid übergeht. Nebenher können noch andere Stickstoffverbindungen, höhere Polymerisationsprodukte u. a. m. entstehen, die jedoch mengenmäßig so zurückstehen, daß sie hier zu vernachlässigen sind. Allein der Harnstoff möge einer kurzen Untersuchung unterworfen werden.

Das Cyanamid reagiert mit der hinzugesetzten Schwefelsäure mit großer Heftigkeit; vielleicht wird es zunächst in Dicyandiamid verwandelt. Bei der Untersuchung dieses Materials (Einwaagen: 0,03 bzw. 0,3 g) wurden folgende Werte erhalten:

Kochdauer min	0,03 g		0,3 g		
5	64,0	63,4	63,1	61,7	% N ₂ (Theorie 66,65%)
10	66,4	66,3	65,4	65,2	
15	66,4	66,5	65,8	66,3	
30	66,5	66,6	66,5	66,5	
60	66,6	66,6	66,5	66,6	
120	66,6	66,6	66,6	66,6	

Aus den Ergebnissen könnte man folgern, daß die Größe der Einwaage einen Einfluß auf die Aufschlußgeschwindigkeit ausübe; doch ist der Überschuß an Schwefelsäure derartig groß, daß sich dieser Einfluß praktisch nicht bemerkbar machen sollte. Bei einer weiteren Versuchsreihe (0,3 g Einwaage) wurde gefunden:

Kochdauer min	% N ₂	% N ₂
5	63,5	64,0
10	65,8	64,4
15	66,1	66,3
30	66,5	66,6
60	66,5	66,5
120	66,6	66,6

Aus diesen Zahlen ist aber nur ersichtlich, daß insbesondere die Anfangswerte starken Schwankungen unterliegen. Der Grund für diese Erscheinung wurde einmal darin gefunden, daß bei der alkalischen Destillation von Dicyandiamid^{a)} geringe Mengen Ammoniak frei werden, wobei höhere Konzentration der Lauge höhere Stickstoffwerte liefert. Zum anderen werden Abweichungen von der normalen Art des Erhitzen das Endergebnis beeinflussen. Bei einer neuen Versuchsserie wurde daher absichtlich mit kleiner Flamme erwärmt, so daß bis zum Eintritt des Siedens („Anheizperiode“) 9–10 min verstrichen. Hierbei wurden folgende Werte erhalten:

^{a)} Es soll damit nicht gesagt werden, daß die durch das Erhitzen mit Schwefelsäure nicht in Ammonsulfat übergeführten Anteile als Dicyandiamid vorhanden sind. Es ist bekannt, daß letzteres in Melamin u. a. m. verwandelbar ist.

Kochdauer min	% N ₂	% N ₂
5	63,0	62,2
10	65,8	65,4
15	66,0	65,9
30	66,5	66,4
60	66,6	66,5
120	66,5	66,6

Trotz der doppelten Anheizdauer liegen die Werte, insbesondere die mit kurzer Kochdauer, im allgemeinen nicht über den entsprechenden mit kurzer Anheizperiode. Der Einfluß des kürzeren oder längeren Erhitzens bis zur Siedetemperatur wurde daher nochmals untersucht:

Kochdauer min	Anheizdauer min	% N ₂
0	14	57,5
0	7	55,3
5	12	63,7
5	6	62,2
10	14	65,7
10	8	64,8

Hiernach wird offenbar der Hauptanteil des Dicyandiamids schon während der Heizperiode „aufgeschlossen“, wobei längere Erhitzungsdauer höhere Stickstoffwerte liefert. Ob allerdings der Aufschluß eine reine Zeitreaktion darstellt, ist damit noch nicht eindeutig bewiesen; hierfür wären noch umfassendere Versuche nötig.

Um den Einfluß des wasserfreien Kupfersulfats, der als Katalysator die Aufschlußgeschwindigkeit erhöhen sollte, zu prüfen, wurden wieder 0,3 g Dicyandiamid mit rund 1 g CuSO₄ verschiedene Zeiten mit Schwefelsäure erhitzt (Dauer des Anheizens 4–5 min):

Kochdauer min	% N ₂
5	59,5
5	61,3
10	63,9
10	64,9
15	66,1
15	65,1

Überraschenderweise liegen die Resultate — vorzugsweise die mit 5 und 10 min Kochdauer — noch unter denen ohne Kupfersulfatzusatz. Eine Erklärung für diese Anomalie dürfte nicht leicht zu geben sein; die Ursache kann jedenfalls nicht ausschließlich in den kaum vermeidbaren Schwankungen der Versuchsergebnisse liegen.

Der weiterhin untersuchte Harnstoff lieferte bereits nach einer Kochdauer von 5 min den erreichbaren Höchstwert⁷⁾: 46,6; 46,65; 46,6% N₂ (Einwaage 0,5 g); diese Verbindung ist also im Vergleich zum Dicyandiamid viel leichter befähigt, ihren Stickstoff in Ammoniak zu verwandeln (auflockernde Wirkung der Carbonylbindung). Eine Parallele findet sich ja auch in der Assimilation bzw. Nicht-Assimilation dieser Verbindungen durch die Pflanzen.

Zum Schlusse wurde noch Steinkohlenöl, das bekanntlich zum Entstauben des Kalkstickstoffs verwendet wird, auf seinen Stickstoffgehalt geprüft. Da dieser nur höchstens 0,6% betrug und der Zusatz an Öl

⁷⁾ Alkalische Verseifung allein ist nicht ausreichend: erhitzt man eine Lösung von 0,5 g Harnstoff und 400 cm³ Wasser unter Zusatz von 20 cm³ 35%iger Natronlauge in der früher beschriebenen Destillationsapparatur, so findet man nur 9,28 bzw. 9,80% N₂.

zum Kalkstickstoff im allgemeinen nicht größer als 2% gewählt wird, kann der richtige Stickstoffwert des Kalkstickstoffs bei ungenügender Aufschlußdauer nur ganz unbedeutend erniedrigt werden. Es sei daher auf die Wiedergabe der Versuchsdaten verzichtet und nur kurz angeführt, daß mit längerer Kochdauer ansteigende Stickstoffzahlen erhalten wurden, und daß der Zusatz von wasserfreiem Kupfersulfat eine deutliche, wenn auch ge-

ringe Beschleunigung der Aufschlußgeschwindigkeit bewirkte.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß von den wichtigeren Stickstoffverbindungen im Kalkstickstoff — außer dem Calciumcyanamid — keine so schwer aufschließbar ist, daß sie nicht — unter den gewählten Versuchsbedingungen — innerhalb von 1 Stunde Kochzeit den maximalen Stickstoffwert lieferte. [A. 53.]

Über den Nachweis sehr geringer Mengen von Acetylen.

Zu der Arbeit von E. Pietsch und A. Kotowski.

Dr. E. Pietsch und Dr. A. Kotowski sagen in ihrer obigen Arbeit¹⁾, daß über die Empfindlichkeit des Nachweises von Acetylen als Acetylenid ihres Wissens im Schrifttum keine Angaben vorliegen. Ich darf daran erinnern, daß Feststellungen über die Empfindlichkeitsgrenze des Acetylen-Nachweises mit dem Reagens von L. von Ilosvay von mir gelegentlich der gasanalytischen Untersuchung von europäischen Erdgasen schon vor langen Jahren gemacht wurden²⁾. Als Verdünnungsgas diente reines Methan (99,12 Vol.-%, mit 0,88 Vol.-% Luftgehalt); verwendet wurde das mit Kupfernitrat bereitete Reagens, stets nur 2—3 cm³ in einem engen Waschfläschchen (Blasenzähler) mit capillarem Einleitungsröhrchen. Die Durchleitung der zu untersuchenden Gasmischungen, jeweils 500—1000 cm³, bei zählbarer Blasengeschwindigkeit nahm mehrere Stunden in Anspruch. Über die Empfindlichkeitsgrenze konnte gesagt werden, daß sie unterhalb 0,000025 Vol.-% liegen dürfte, gegenüber dem von Pietsch und Kotowski gefundenen Wert von 0,00037 Vol.-%. Ob die zahlenmäßige Abweichung durch die obenangeführten abweichenden, für einen empfindlicheren Nachweis vielleicht günstigeren Einzelheiten meiner Versuchsausführung bedingt ist, mag dahingestellt bleiben. In bezug auf die Größenordnung der Empfindlichkeitsgrenze, welche in beiden Fällen bei 2—3 · 10⁻⁴ Vol.% liegt, kann hingegen die gute Übereinstimmung, trotz meiner damaligen wesentlich einfacheren Versuchsanordnung, hervorgehoben werden.

Dr.-Ing. E. Czakó, Frankfurt a. M.

Die Dissertation des Herrn Dr.-Ing. E. Czakó²⁾ mußte uns¹⁾ trotz eingehenden Literaturstudiums leider unbekannt bleiben, da ja Dissertationen, soweit ihre Ergebnisse nicht in einer Fachzeitschrift niedergelegt sind, im allgemeinen schwer, eigentlich nur zufällig zugänglich sind, da sie nicht durch die üblichen chemischen Referatenorgane und in diesem speziellen Falle auch nicht durch Beilsteins Handbuch der organischen Chemie erfaßt werden. Die in der Arbeit von Czakó angegebene Grenzkonzentration für die Nachweisbarkeit des Acetylenes mit dem Reagens von von Ilosvay stimmt in erfreulicher Weise sehr gut mit der von uns gefundenen überein. Der Nachweis konnte von Czakó bei dieser Grenzkonzentration bereits mit einigen hundert Kubikzentimetern Gas geführt werden, was wohl auf die erheblich geringere Strömungsgeschwindigkeit, also die längere Dauer des Versuchs sowie auf die kleine, von ihm benutzte Menge des Reagens zurückzuführen ist.

Zusammenfassend läßt sich also jetzt sagen, daß sich Acetylen in einer Verdünnung von 2—4 · 10⁻⁴ Vol.% nachweisen läßt, wobei die Strömungsgeschwindigkeit, d. h. die Dauer des Versuchs, und die Menge des verwendeten Reagens entsprechend der zur Verfügung stehenden Menge des zu untersuchenden Gases zu bemessen ist. Es bleibt noch darauf hinzuweisen, daß die von uns verwendete Apparatur, soweit sie zum eigentlichen Nachweis des Acetylenes dient, nicht weniger einfach als die von Czakó angegebene ist. Der kompliziertere, im wesentlichen zur Herstellung der äußerst geringen Acetylenkonzentrationen dienende Teil der Vakuumapparatur ist ja

lediglich zur Feststellung der Empfindlichkeitsgrenze, nicht aber für die praktische Ausführung des Nachweises erforderlich.

Dr. E. Pietsch u. Dr. A. Kotowski.

Warnung beim Arbeiten mit Äthylperoxydhaltigem Äther.

Von Dr. K. W. Hetzel, Gelsenkirchen.

Vor etwa drei Jahren hat H. Demus¹⁾ auf die Gefahren hingewiesen, denen man beim Arbeiten mit durch Äthylperoxyd verunreinigtem Äther ausgesetzt ist. Ullmann berichtet in seiner Enzyklopädie der technischen Chemie in Band XI (1922) auf Seite 662 über schreckliche Explosionen, die häufig bei der Extraktion hochprozentigen Wasserstoffsuperoxyds mit Äther wahrscheinlich infolge Bildung des Äthylperoxyds aufgetreten sind.

Mit dem folgenden Bericht soll erneut die Aufmerksamkeit aller Fachkollegen, insbesondere der Analytiker, auf die Gefährlichkeit des Äthylperoxyds gerichtet werden.

Der zu einer Fettextraktion nach Soxhlet benutzte, von einer hiesigen chemischen Fabrik gelieferte und als chemisch rein bezeichnete Äther zeichnete sich durch einen eigenartigen, stechenden, die Schleimhäute etwas reizenden Geruch aus, der besonders intensiv hervortrat, wenn man eine kleinere Menge dieses Äthers nach den allgemeinen Prüfungsvorschriften auf Filtrerpapier verdunsten ließ. Nach dem völligen Verdunsten des Äthers hinterblieb ein längere Zeit sichtbarer, fettfleckähnlicher, sich etwas feucht anführender, farbloser Rückstand, der die vorher erwähnten Eigenschaften in besonders deutlichem Maße zu erkennen gab.

Eine nach vollendeter Extraktion gewonnene ätherische Milchfettlösung wurde durch Destillation von der Hauptmenge des Äthers befreit, der Destillationsrückstand in einer kleineren Porzellanschale mehrere Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Hierbei fiel die merkwürdig schmierige Beschaffenheit des Fettrückstandes sowie sein pfefferartig stechender Geruch auf, der bisher bei voraufgegangenen ähnlichen Bestimmungen nie beobachtet worden war. Die quantitative Vorschrift für eine Fettbestimmung verlangt ein einständiges Trocknen im Trockenschrank bei 105°. Bei dieser Gelegenheit erfolgte eine ziemlich heftige Explosion, die eine vollständige Zertrümmerung des Trockenschrankes sowie der darin befindlichen Gegenstände zur Folge hatte.

Aus der Beschaffenheit des zerstörten Trockenschrankes war deutlich zu erkennen, daß die Explosion im wesentlichen auf die unteren Metallteile gerichtet war. Die aus Glas oder Porzellan gefertigten Gegenstände waren in feinsten Splitterchen im Laboratorium verstreut. Eine Laborantin, die sich in der Nähe der Explosionsstelle befand, trug glücklicherweise nur leichtere Verletzungen davon.

Eine nachträgliche Prüfung des als chemisch rein bezeichneten Äthers durch die bekannten Jodkalium-, Stärke- und Titanysulfatreaktionen ergab, daß deutlich nachweisbare Mengen von Äthylperoxyd a priori vorhanden gewesen sein müssen, oder sich bei längerem Stehen des Äthers gebildet hatten. Die einwandfreie und sachgemäße Behandlung des Trockenrückstandes schließt eine durch Äther-Luft-Gemisch möglicherweise erfolgende Explosion vollends aus.

Vor einer Reinigung solchen Äthers durch bloße Destillation ohne entsprechende Vorbehandlung (Zerstörung des Äthylperoxyds durch angesäuerte Ferrosulfatlösung) muß auf Grund weiterer Erfahrungen dringend gewarnt werden; insbesondere wäre in großtechnischen Betrieben auf die Bildungsmöglichkeit des stark explosiven Äthylperoxyds Rücksicht zu nehmen.

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 41, 426 [1928].

²⁾ Ztschr. angew. Chem. 44, 309 [1931].

²⁾ E. Czakó: Beiträge zur Kenntnis natürlicher Gasausströmungen. Über gasanalytische Untersuchung, Heliumgehalt und Radioaktivität kohlenwasserstoffhaltiger Gase. Dr.-Ing. Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe, Verlag G. Braun, 1913.