

Gewinnung durch Bakteriengärung von Zuckerlösungen, noch neu sind, ist anzunehmen, daß erst die Entwicklung der nächsten Jahre hier eine Klärung bringen kann.

Die Abb. 7 und 8 deuten diese wirtschaftlichen Aussichten und Entwicklungsmöglichkeiten des billigen Rohstoffes, Holzzuckers bzw. Alkohols, an.

Aber auch das Lignin dürfte berufen sein, für viele Zwecke als Ausgangsmaterial eine bedeutende Rolle zu spielen, und es ist sicher anzunehmen, daß die Chemie und Technologie des Lignins bei dem zu erwartenden massenhaften Anfallen dieses Abfallproduktes neuen Aufschwung bekommen wird. [A. 39.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Stickstoffbestimmung in Steinkohlen und Koksen.

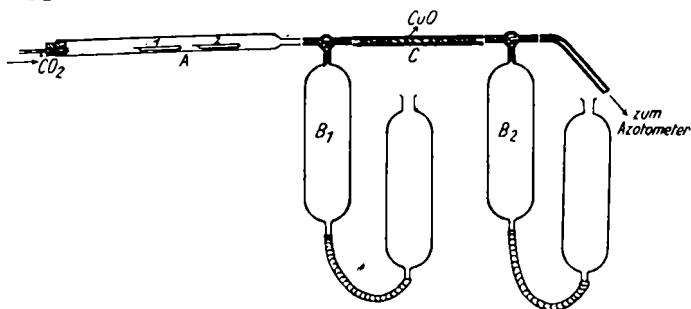
Von Dr. Ing. RUDOLF LANZMANN,  
Koksanstalt Dreifaltigkeitschacht, Schles.-Ostrau (C. S. R.).

(Einges. 13. Februar 1932.)

Die Stickstoffbestimmungen in Steinkohlen und Koksen bereiten dem Analytiker noch Schwierigkeiten. Wie aus verschiedenen Veröffentlichungen bekannt, gibt die Bestimmung nach Kjeldahl zu geringe Werte. Man hat darum zu verschiedenen Modifikationen der Dumas-Methode gegriffen, die, besonders in der Modifikation von Lambiris<sup>1)</sup>, in den Händen eines geübten und mit den Eigenheiten der Methode vertrauten Analytikers genaue Werte gibt. Doch sind bei der Stickstoffbestimmung nach Lambiris der viel Raum einnehmende Apparat und die lange Zeitdauer einer Doppelbestimmung hinderlich.

Es war mein Bestreben, eine Methode zu suchen, die mit geringerem Zeitaufwand und mit den in jedem Laboratorium vorhandenen Hilfsmitteln durchführbar ist. Ich stieß dabei auf die anscheinend wenig bekannten Methoden der Verbrennung mit Tellurdioxyd nach Gläuser<sup>2)</sup>. Einige orientierende Versuche ergaben, daß die ursprüngliche, sehr einfache Apparatur nach Gläuser nicht zum Ziele führt. Einerseits war eine vollständige Oxydation der Kokse und Steinkohlen mit TeO<sub>2</sub> nicht möglich, im aufgefangenen Gase waren immer CO und CH<sub>4</sub> nachzuweisen. Es mußte daher nach der Verbrennung noch eine Gasanalyse nach Jäger<sup>3)</sup> vorgenommen werden. Außerdem zeigte es sich, daß besonders bei Verbrennung von Steinkohlen, die viel mehr Wasserstoff als die Kokse enthalten, sich Verbrennungswasser im oberen Teil der Hartglaseprouvette kondensiert. Dieses Kondensat läuft nach unten, trifft auf die glühende Glaswand und verursacht stets ein Springen der Eprouvette.

Es wurde daher von mir der nachstehend skizzierte Apparat verwendet:



A ist ein 35 cm langes, etwa 18–20 mm weites Rohr aus Supremaxglas. (Ich verwendete die vom Lambirisapparat vorhandenen Rohre E für metallisches Kupfer und Kupferoxyd, siehe Brennstoff-Chem. 1927, 71.) Das Rohr ist zu einem Schnabel ausgezogen. An diesem ist das mit capillarem Dreieckshahn versehene Gasauffanggerät B<sub>1</sub> angeschlossen. Es folgt dann ein etwa 20 cm langes, 8 mm weites Jägerröhrchen aus Quarzglas, das mit Kupferoxyd in drahtförmiger oder klein-

<sup>1)</sup> Brennstoff-Chem. 8, 69 [1927].

<sup>2)</sup> Ztschr. angew. Chem. 34, 154 ff. [1921].

<sup>3)</sup> Verbrennung über glühendem Kupferoxyd.

stückiger Form gefüllt ist, anschließend wieder ein Gassammelgefäß B<sub>2</sub> mit Dreieckshahn. Das Jägerröhrchen C wird in einem Diatomitöpfchen mit Hilfe eines entsprechenden Teklubrenners mit Breitauflatz zur Rotglut erhitzt. Schließlich folgt ein Azotometer, dessen Röhre 25 cm<sup>3</sup>, in  $\frac{1}{20}$  geteilt, faßt. B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> haben je ein Volumen von 100–200 cm<sup>3</sup> und sind mit einem Niveaugefäß von gleicher Größe versehen. B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> sowie das Azotometer sind mit 50%iger Kalilauge gefüllt, wobei es vorteilhaft ist, die Kalilauge nach Pregl<sup>4)</sup> zu bereiten. Vorne sind an das Supremaxrohr A ein Kohlensäure Kipp und eine kleine Waschflasche mit Schwefelsäure angeschlossen.

0,4 bis 0,5 g Kohle oder Koks werden abgewogen, in einem Mischröhrchen mit insgesamt 10 g TeO<sub>2</sub>, dessen Herstellung in der oben zitierten Arbeit von Gläuser beschrieben ist, gemischt, und das Mischröhrchen wird nachgespült. Das Gemisch wird in zwei größere Verbrennungsschiffchen gebracht. Dabei ist darauf zu achten, daß im hinteren Schiffchen 2, das zuerst erhitzt wird, eine Schicht des Tellurdioxyds ohne Substanz vorhanden ist, um verbrennliche Bestandteile so wenig wie möglich in den hinteren Teil der Apparatur zu bekommen. Die Niveaugefäße B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> werden bis zum Hahn mit Kalilauge gefüllt. Nun wird das ganze System mit CO<sub>2</sub> ausgespült, bis Mikroblasen aufsteigen, wobei die Dreieckshähne auf B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> in die Stellung ⊥ gestellt werden und das Azotometer oben offen ist und seine Niveaubirne tief steht. Ist das System luftfrei, so wird das Azotometer gefüllt, die Hahnstellung B<sub>1</sub> unverändert gelassen, dagegen der Hahn auf B<sub>2</sub> bei entsprechender Stellung des zugehörigen Niveaugefäßes in die Stellung ⊥ gebracht. Das Jägerröhrchen wird auf Glut gebracht, das Schiffchen 2 wird, von hinten beginnend, erhitzt und mit einem zweiten Brenner die mit dem Telluroxyd gemischte Substanz langsam erhitzt. Dabei wird der CO<sub>2</sub>-Strom nicht unterbrochen, sondern es wird während der ganzen Verbrennung langsam CO<sub>2</sub> durchgeleitet. Die entstehenden Gase sammeln sich im Behälter B<sub>2</sub> an. Nach durchgeführter Verbrennung, wobei die Temperatur bis Rotglut gesteigert wird, ist alles Gas im Behälter B<sub>2</sub> enthalten. Die Brenner unter Rohr A werden gelöscht. Nun wird der Hahn auf Gefäß B<sub>1</sub> in die Stellung ⊥ gebracht, und mit Hilfe der Niveaugefäße wird das entstandene Verbrennungsgas einige Male über das glühende Kupferoxyd im Jägerröhrchen geleitet. Man sieht dabei, ob noch eine Volumabnahme stattfindet. Ist dies nicht der Fall, so wird der Brenner unter dem Jägerröhrchen ausgelöscht, das Gas noch so lange über das erkaltende Kupferoxyd hin und her geleitet, bis das Röhrchen nicht mehr glüht, dann im Behälter B<sub>2</sub> gesammelt, der Hahn darauf in Stellung ⊥ gebracht und das Gas in das Azotometer hinübergedrückt. Nun werden die Hähne B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> in die Stellung ⊥ gebracht und das ganze System durch einen flotten CO<sub>2</sub>-Strom gespült, bis im Azotometer wieder Mikroblasen aufsteigen. Das Azotometer wird dann mit einem

<sup>4)</sup> Quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 108.

Thermometer versehen und in einen gleichmäßig temperierten Raum gebracht. Während der Eintemperierung des Azotometers kann das Jägerröhrchen reoxydiert werden, die Schiffchen aus dem Rohr A werden entfernt und eine neue Probe wird eingewogen. Dann wird das N-Volumen im Azotometer abgelesen.

Zur Wiedergewinnung des Tellurdioxyds verweise ich ebenfalls auf die Glauseursche Arbeit. Die Schiffchen sind nach dem Herauslösen der Schmelze, Auswaschen, Trocknen und Glühen wieder verwendbar und halten mehrere Bestimmungen aus. Ebenso ist die Lebensdauer des Supremaxrohres A sehr groß, nur ist sehr zu beachten, daß nicht zu kleine Schiffchen zur Verwendung gelangen und die Schmelze nicht in das Glasrohr kommt, da sonst unfehlbar ein Springen des Rohres infolge gleichartiger Zusammenziehung stattfindet.

#### Beleganalysen:

Bezeichnung	% N nach der Tellurmethode	% N nach Lambris-Dumas	% N nach Kjeldahl
Halbkoks 6 . . . {	1,54 1,58	1,60	1,57
Koks II . . . {	1,09 1,12	1,09 1,11	1,02 1,03
Steinkohle St . . . {	1,27 1,31	1,33 1,33	1,34
Steinkohle J . . . {	0,88 0,86	0,95 0,90	0,72 0,70
Steinkohle M . . . {	1,28 1,30	1,32 1,24	1,27 1,30
Steinkohle H . . . {	1,61 1,65	1,65 1,73	1,69 1,70

Wie man aus den Beleganalysen sieht, stimmen die Befunde mit der Lambris-Dumas-Methode vollständig überein, wobei aber eine Bestimmung nach meiner Methode insgesamt nur etwa 1 Stunde mit Einschluß der Einwaage usw. dauert. Selbstverständlich ist es auch noch möglich, bei Verwendung eines längeren Rohres A Doppelbestimmungen zu machen, doch müßten dann 2 Jägerröhrchen, ähnlich wie dies Höfsäß<sup>b)</sup> beschreibt, angewendet werden. Auch müßte man nach Gefäß B, einen Zweiwegehahn und zwei Azotometer ver-

<sup>b)</sup> Gas- u. Wasserfach 1921, 461.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### American Woodpreservers Association.

28. Jahresversammlung in St. Louis, 26. bis 28. Januar 1932.

Va n N e s s, Brückingenieur der Atchison, T. u. SF. Bahn: „Treatment of Bridge timber on the Atchison, Topeka and Santa Fe Railway System.“

In Amerika werden für Eisenbahnen, soweit die Spannungen nicht zu groß werden, auch heute überwiegend Holzkonstruktionen benutzt. Bei den ersten derartigen Bauten im Jahre 1838 wurden (wie bemerkenswerterweise auch bei einer der ersten Bahnen in Deutschland, den badischen Staatsbahnen, im gleichen Jahre) die Hölzer nach dem Verfahren von K y a n mit Quecksilbersublimatlösung imprägniert. Heute erfolgt die Imprägnierung der Bahnbauhölzer fast ausschließlich mit Teeröl, und zwar bei dieser Bahn nach dem Verfahren von R ü p i n g. Die Ergebnisse sind sehr zufriedenstellend. Die Dauerhaftigkeit derartig behandelter Hölzer wird der von Eisen gleichgestellt. —

H a r k o m, Direktor im Forest products Laboratory of Canada: „Experimental treatment of hardwood ties.“

Vortr. bespricht die Imprägnierung von Laubholzschwellen und beleuchtet besonders das verschiedene Verhalten der verschiedenen Holzarten. Der Vortrag behandelt überwiegend physikalische Probleme. —

wenden, was jedenfalls Komplikationen bedeuten würde. Eine Vereinfachung wäre bei meiner Apparatur noch insofern möglich, als eventuell das Gefäß B, gleich als Azotometer ausgebildet sein könnte, doch erfordert dies ein Spezial-Azotometer mit besonders großem Unterteil. Man könnte bei der geschilderten Methode die Kostspieligkeit des Tellurs als Einwand gegen die Durchführung anführen, doch ist der Verbrauch an Tellur minimal, denn das Tellurdioxyd wird immer regeneriert, und die Verluste sind minimal, so daß die Kosten der einzelnen Analyse sehr gering sind und der Apparat außerdem noch den Vorteil hat, aus den in jedem Laboratorium vorhandenen Teilen leicht zusammenstellbar zu sein.

Bei den oben angeführten Beleganalysen fällt es auch auf, daß die Unterschiede zwischen der exakten Stickstoffbestimmung und der Methode nach K j e l d a h l sehr gering sind, eine Beobachtung, die ich bei den meisten Steinkohlen und Koksen des Ostrau-Karwiner Revieres machte und worüber ich noch anderweitig berichten werde.

Es war mir von Interesse, auch definierte organische Körper mit bekanntem N-Gehalt nach meiner Methode zu verbrennen. Es mußten aber selbstverständlich solche Körper sein, die sich so wie die Kohle beim Erhitzen zersetzen und nicht etwa sublimieren. Ich wählte dazu Phenylendiaminchlorhydrat und Benzidinchlorhydrat. Nachstehend die Resultate:

	% N berechnet	% N gefunden
Phenylendiaminchlorhydrat . . . {	15,43	15,23 15,40
Benzidinchlorhydrat . . . . {	10,90	10,88 10,87

An dieser Stelle danke ich auch meinem getreuen Mitarbeiter Herrn Franz W o j k o w s k y.

#### Zusammenfassung.

Es wird eine Bestimmungsmethode für Stickstoff in Steinkohlen und Koksen durch Verbrennung mit Tellurdioxyd beschrieben, die einfach und rasch sowie mit den in jedem Laboratorium vorhandenen Hilfsmitteln durchführbar ist.

[A. 12.]

American Telephone and Telegraph Company: „Preservative treatment of poles“ (Ausschußbericht).“

Bei Leitungsmasten steht im Vordergrund das Problem des primitiven Schutzes durch Anstriche. Große Strecken sind derartig weit von Imprägnierwerken entfernt, daß die Transportkosten zu hoch werden. Man muß infolgedessen versuchen, mit einfachen Verfahren auszukommen. Wirkungsvoll hat sich ein Einstellen des Stammendes in Teeröl oder ein Anstrich mit Carbolineum gezeigt. Besonderer Wert wird darauf gelegt, daß das Carbolineum auch den ursprünglich von A v e n a r i u s angegebenen Bedingungen ziemlich nahe kommt. Leichte, niedrig siedende Öle, wie sie in Deutschland vielfach unter dem Namen Carbolineum, besonders seitens der Dachpappenindustrie, angeboten werden, werden grundsätzlich nicht als geeignet angesehen. Eine Statistik über 127 000 Eisenbahnschwellen zeigt, daß das Gesetz der G a u ß s e n Wahrscheinlichkeitskurve mit sehr großer Annäherung für das Abfallen von Hölzern gilt. —

M a c l e a n, Forest products Lab., Madison, U. S. A.: „Studies of heat conduction in wood. Results of steaming green round southern pine timbers.“

Bei den Versuchen ist frisch geschlageneskiefernes Rundholz strömendem Dampf ausgesetzt. Selbstverständlich wird hierbei nicht die Wärmeleitung der reinen Holzfaser oder auch der reinen Holzmasse gemessen, sondern die einer ziemlich komplizierten Mischung von Holzfaser, gebundenem Wasser,