

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,

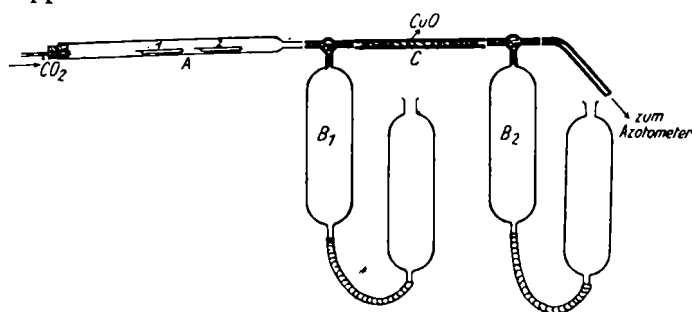
Koksanstalt Dreifaltigkeitsschacht, Schles.-Ostrau (C. S. R.).

(Eingeg. 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 Lambris¹⁾, in den Händen eines geübten und mit den Eigenheiten der Methode vertrauten Analytikers genaue Werte gibt. Doch sind bei der Stickstoffbestimmung nach Lambris 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 Glauser²⁾. Einige orientierende Versuche ergaben, daß die ursprüngliche, sehr einfache Apparatur nach Glauser nicht zum Ziele führt. Einerseits war eine vollständige Oxydation der Kokse und Steinkohlen mit TeO_2 nicht möglich, im aufgefangenen Gase waren immer CO und CH_4 nachzuweisen. Es mußte daher nach der Verbrennung noch eine Gasanalyse nach Jäger³⁾ 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 Lambrisapparat 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 Dreiweghahn versehene Gasauffanggerät B_1 angeschlossen. Es folgt dann ein etwa 20 cm langes, 8 mm weites Jägerrohrchen aus Quarzglas, das mit Kupferoxyd in drahtförmiger oder klein-

stückiger Form gefüllt ist, anschließend wieder ein Gassammelgefäß B_2 mit Dreiweghahn. Das Jägerrohrchen C wird in einem Diatomitföfchen mit Hilfe eines entsprechenden Teklubrenners mit Breitaufsatz zur Rotglut erhitzt. Schließlich folgt ein Azotometer, dessen Röhre 25 cm³, in $\frac{1}{20}$ geteilt, faßt. B_1 und B_2 haben je ein Volumen von 100–200 cm³ und sind mit einem Niveaugefäß von gleicher Größe versehen. B_1 und B_2 sowie das Azotometer sind mit 50%iger Kalilauge gefüllt, wobei es vorteilhaft ist, die Kalilauge nach Pregl⁴⁾ 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_2 , dessen Herstellung in der oben zitierten Arbeit von Glauser 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_1 und B_2 werden bis zum Hahn mit Kalilauge gefüllt. Nun wird das ganze System mit CO_2 ausgespült, bis Mikroblasen aufsteigen, wobei die Dreiweghähne auf B_1 und B_2 in die Stellung \perp gestellt werden und das Azometer oben offen ist und seine Niveaubirne tief steht. Ist das System luftfrei, so wird das Azotometer gefüllt, die Hahnstellung B_1 unverändert gelassen, dagegen der Hahn auf B_2 bei entsprechender Stellung des zugehörigen Niveaugefäßes in die Stellung \dashv gebracht. Das Jägerrohrchen 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_2 -Strom nicht unterbrochen, sondern es wird während der ganzen Verbrennung langsam CO_2 durchgeleitet. Die entstehenden Gase sammeln sich im Behälter B_2 an. Nach durchgeführter Verbrennung, wobei die Temperatur bis Rotglut gesteigert wird, ist alles Gas im Behälter B_2 enthalten. Die Brenner unter Rohr A werden gelöscht. Nun wird der Hahn auf Gefäß B_1 in die Stellung \dashv gebracht, und mit Hilfe der Niveaugefäße wird das entstandene Verbrennungsgas einige Male über das glühende Kupferoxyd im Jägerrohrchen geleitet. Man sieht dabei, ob noch eine Volumabnahme stattfindet. Ist dies nicht der Fall, so wird der Brenner unter dem Jägerrohrchen ausgelöscht, das Gas noch so lange über das erkaltende Kupferoxyd hin und her geleitet, bis das Röhrchen nicht mehr glüht, dann im Behälter B_2 gesammelt, der Hahn darauf in Stellung \perp gebracht und das Gas in das Azometer hinübergedrückt. Nun werden die Hähne B_1 und B_2 in die Stellung \perp gebracht und das ganze System durch einen flotten CO_2 -Strom gespült, bis im Azotometer wieder Mikroblasen aufsteigen. Das Azotometer wird dann mit einem

¹⁾ Brennstoff-Chem. 8, 69 [1927].

²⁾ Ztschr. angew. Chem. 34, 154 ff. [1921].

³⁾ Verbrennung über glühendem Kupferoxyd.

⁴⁾ 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 Glausersche 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 Hofsäß⁵⁾ beschreibt, angewendet werden. Auch müßte man nach Gefäß B, einen Zweigeheahn und zwei Azotometer ver-

⁵⁾ Gas- u. Wasserfach 1921, 461.

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 Unter- teil. 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 Kjeldahl 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 Benzidin-chlorhydrat. 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 Wojkowsky.

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.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

American Woodpreservers Association.

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

Van Ness, Brückeningenieur 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 Kyan mit Quecksilbersublimatlösung imprägniert. Heute erfolgt die Imprägnierung der Bahnbauhölzer fast ausschließlich mit Teeröl, und zwar bei dieser Bahn nach dem Verfahren von Rüping. Die Ergebnisse sind sehr zufriedenstellend. Die Dauerhaftigkeit derartiger behandelter Hölzer wird der von Eisen gleichgestellt. —

Harkom, 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. —

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 derart 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 Avenarius 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 Gaußschen Wahrscheinlichkeitskurve mit sehr großer Annäherung für das Abfalligwerden großer Zahlen von Hölzern gilt. —

Maclea, 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 geschlagenes kiefern Rundholz strömendem Dampf ausgesetzt. Selbstverständlich wird hierbei nicht die Wärmeleitung der reinen Holzfasern oder auch der reinen Holzmasse gemessen, sondern die einer ziemlich komplizierten Mischung von Holzfasern, gebundenem Wasser,