

bundene vollständige Verbrennung eine Grenze gesetzt. Bezogen auf das umgesetzte Äthylen wurden etwa 4% Alkohole gebildet. Diese Ausbeuten werden somit erhalten, falls Äthylen mit Luft mehrmals zur Reaktion gebracht wird und die Reaktionsprodukte jedesmal entfernt werden.

Wurden zwischen den aufeinanderfolgenden Reaktionen die gebildeten Produkte nicht entfernt, dann konnten bei einem Anfangsdruck von 25 at Äthylen und dreimaliger Zugabe von 25 at Luft und jedesmaligem Erhitzen auf 240° 9,1%, bei fünfmaligem Erhitzen 7,3% des umgesetzten Äthylens als Alkohole erhalten werden. Bei diesem Versuch wurden 62% des angewandten Äthylens umgesetzt.

### 3. Zusammenfassung.

Es wurden die Bedingungen untersucht, unter welchen bei der partiellen Oxydation von Methan und Äthylen Methylalkohol gebildet wird. Die Ausbeuten an letzterem steigen mit zunehmendem Arbeitsdruck und fallendem Sauerstoffgehalt des Ausgangsgases. Bei dem Verhältnis von Methan bzw. Äthylen zu Sauerstoff gleich 10 zu 1 konnten etwa 7% der Theorie gebildet werden. Am Beispiel des Methans wurde gezeigt, daß bei einer Herabsetzung des Sauerstoffgehaltes des Ausgangsgases auf 1% und darunter die partielle Verbrennung in der Hauptsache Methylalkohol bildet. Bei der Umsetzung eines Methan-Sauerstoff-Gemisches mit 0,6% Sauerstoff wurden etwa 60% des umgesetzten Methans als Methylalkohol erhalten. Die Bildung von Methanol wurde durch Wasserdampf und Kohlensäure begünstigt, durch die Anwesenheit metallischer Katalysatoren herabgesetzt.

Im Falle des Methans beginnen die Umsetzungen bei einer bestimmten Temperatur, die sich auch für die Methylalkoholbildung als optimal erwies. Bei Äthylen trifft dies nicht zu. Hier tritt bereits bei niedriger

Temperatur eine langsame und allmähliche Verbrennung ein.

Es wurden Apparaturen beschrieben, die zur Durchführung von unter hohem Druck verlaufenden Gasreaktionen geeignet sind.

In theoretischer Beziehung ist auf Grund der Tatsache, daß die Umsetzung eines Kohlenwasserstoffes mit Sauerstoff in der Hauptsache in der Richtung der Methylalkoholbildung geleitet werden kann, zu sagen, daß dem Hydroxyl bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen eine bedeutende Rolle zukommen muß.

In praktischer Beziehung ergeben sich zwei Möglichkeiten, um zu guten Ausbeuten an Methylalkohol zu gelangen: Erstens (nach Abb. 4) durch Arbeiten bei sehr hohen Drucken und zweitens (nach Abb. 8) durch oftmaliges Umsetzen mit kleinen Sauerstoffmengen. Eine Kombination der beiden Wege, d. h. ein Arbeiten mit strömendem Gas (kurze Erhitzungsdauer), bei hohen Drucken und nicht allzu großen Sauerstoffkonzentrationen, bringt die besten Ergebnisse.

### Literatur.

1. Bone u. Mitarbeiter, Journ. chem. Soc. London 85, 693, 1637 [1904]; Nature 124, 839 [1929].
2. Tausz u. Schulte, Mitt. des chemisch-technischen Instituts der Techn. Hochschule Karlsruhe 1924, Heft 2.
3. Moureu, Dufraisse u. Chaur, Compt. rend. Acad. Sciences 184, 413 [1927].
4. Callendar, Engineering 123, 147, 182, 201 [1927].
5. Bonhoeffer u. Haber, Ztschr. physikal. Chem. 137, 263 [1928].
6. Franz Fischer u. Pichler, Brennstoff-Chem. 11, 501 [1930].
7. Bone, Nature 127, 481 [1931]; Fuel 10, 194 [1931].
8. Kiyoshi Yoshikawa, Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 15, Nr. 289, 294/96, 304 [1931].
9. Fellenberg, Chem. Ztrbl. 1916, I, 530; 1917, I, 1154.
10. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse 1930, S. 198. [A. 10.]

## Analytische Untersuchungen

### Die quantitative Bestimmung von Nitrat-, Harnstoff- und Ammoniakstickstoff in Mischdüngern.

Von F. ALTEN und H. WEILAND

(Arbeiten aus der landwirtschaftlichen Versuchsstation Berlin-Lichterfelde.)

(Eingeg. 10. Februar 1933.)

Eine Methode zur Bestimmung des Gesamtstickstoffes in Harnstoff-Nitrat-Gemischen veröffentlichten 1929 Lucas und Hirschberger (1). Da diese Methode keine Möglichkeit bietet, die einzelnen Stickstoffformen getrennt zu bestimmen, und auch bei nicht genauem Einhalten der gegebenen Arbeitsvorschrift Stickstoffverluste zu befürchten sind, haben wir eine Methode ausgearbeitet, die es ermöglicht, in Mischdüngern Nitrat-, Ammoniak- und Harnstoffstickstoff auch bei Gegenwart von der Titration des Ammoniaks mit Formaldehyd störender Phosphorsäure gesondert zu bestimmen.

**Vorbereitung der Probe:** 20 g der feingepulverten und gemischten Probe werden in einem 1000-cm<sup>3</sup>-Meßkolben mit etwa 900 cm<sup>3</sup> kaltem Wasser  $\frac{1}{2}$  Stunde geschüttelt, auf 1000 cm<sup>3</sup> aufgefüllt und durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. Das Filtrat, das alle löslichen N-Verbindungen enthält, dient zur Bestimmung des löslichen Stickstoffes.

**Unlöslicher Stickstoff:** Der Filtrerrückstand wird gründlich mit kaltem Wasser gewaschen, nach Kjeldahl (2) aufgeschlossen, und der Stickstoff als Ammoniak durch Destillation bestimmt.

**Löslicher Stickstoff:** Für jede der folgenden Bestimmungen werden 50 cm<sup>3</sup> des Filtrats = 1 g Mischdünger angewandt.

**Gesamter löslicher Stickstoff:** Das Nitrat wird, wie üblich, mit Dewarda-Legierung und Natronlauge versetzt, nach beendeter Gasentwicklung kurze Zeit gekocht, nach Abkühlen unter Luftabschluß mit Schwefelsäure angesäuert, mit der zur Absorption entweichender Ammoniakdämpfe vorgelegten verdünnten Schwefelsäure vereinigt, eingedampft und nach Kjeldahl (2) aufgeschlossen und der gesamte lösliche Stickstoff als Ammoniak durch Destillation bestimmt.

**Nitrat-Stickstoff:** Die Bestimmung als Nitronnitrat nach Busch (4) ist bei Gegenwart von Harnstoff nicht angängig, da beim vorschriftsmäßigen Fällen in heißer, saurer Lösung Stickstoffverluste durch wechselseitige Harnstoff-Nitrat-Zersetzung eintreten. Wir oxydieren in dem Nitrat-Harnstoff-Ammoniak-Gemisch Ammoniak und Harnstoff mit Hypobromitlauge zu elementarem Stickstoff, zersetzen das Bromat durch schwaches Ansäuern und bestimmen nach Verkochen des Broms das unangegriffen verbleibende Nitrat nach Dewarda (3).

Man bereitet sich eine Hypobromitlauge, indem man 10 cm<sup>3</sup> elementares Brom in 200 bis 250 cm<sup>3</sup> 10%iger Natronlauge löst. 50 cm<sup>3</sup> der Düngerlösung = 1 g Substanz werden pro 1% Ammoniak-Harnstoff-Stickstoff mit 10 bis 15 cm<sup>3</sup> Hypobromitlösung versetzt und erwärmt. Nach Nachlassen der Gasentwicklung gibt man nochmals 25 cm<sup>3</sup> Hypobromitlauge hinzu und erhitzt zum Sieden. Zur siedenden Lösung gibt man in kleinen Portionen verdünnte Schwefelsäure, die ammoniakfrei sein muß, solange noch Bromdämpfe entweichen oder eine gelbe Färbung besteht, und läßt das Volumen nicht unter 300 cm<sup>3</sup> sinken. Nach dem Austreiben des Broms versetzt man mit 5 cm<sup>3</sup> Alkohol und einigen Tropfen Methylrot-Indikator. Wird der Indikator entfärbt, ist noch nicht alles Brom vertrieben; man erhitzt nochmals nach Zugabe von etwas Schwefelsäure, bis die Indikatorfarbe bestehen bleibt. Nach dem Neutralisieren mit NaOH bestimmt man dann das Nitrat nach *Dewarda* (3).

**Ammoniak-Stickstoff:** Die Bestimmung des Ammoniaks durch Destillation mit Ätzalkali ergibt wegen teilweiser Zersetzung des Harnstoffes zu hohe Resultate. Auch bei der Destillation mit Magnesiumoxyd (5) konnten wir keine befriedigenden Ergebnisse erzielen. Wir bestimmen das Ammoniak durch direkte Titration mit Lauge nach Zusatz von Formaldehyd (6); bei Anwesenheit von Phosphaten muß die Phosphorsäure

des Bromthymolblaus ist alle Phosphorsäure als Aluminiumphosphat, das überschüssige Aluminiumchlorid als Hydroxyd ausgefüllt. Man füllt nun zur Marke auf, schüttelt gründlich durch und filtriert durch ein trockenes Filter. 100 cm<sup>3</sup> des Filtrats — gleich 0,4 g Substanz — werden mit etwa 15 cm<sup>3</sup> gegen Bromthymolblau neutralisiertem Formaldehyd versetzt und gegen Phenolphthalein mit  $n_{10}$ -NaOH titriert.

**Harnstoff-Stickstoff:** Der Harnstoffgehalt ergibt sich aus der Differenz Gesamt-Stickstoff weniger Ammoniak + Nitratstickstoff.

Zur Nachprüfung unserer Methode lösten wir zu 5000 cm<sup>3</sup> eine Mischung von: 36,0 g KNO<sub>3</sub>, 38,2 g NH<sub>4</sub>Cl, 25,8 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

Die errechnete Zusammensetzung des Gemisches war:

4,99% N(NO<sub>3</sub>) 25,70% K<sub>2</sub>O 1346% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 25,32% Cl  
10,00% N(NH<sub>4</sub>).

In diesem Gemisch bestimmten wir den Ammoniakstickstoff durch Destillation und durch Titration und erhielten mit guter Übereinstimmung 9,75% N(NH<sub>4</sub>).

An Nitratstickstoff fanden wir aus Gesamt-N weniger Ammoniak-N und direkt nach Zerstören des Ammoniaks mit Hypobromit 4,82% N(NO<sub>3</sub>).

Zur Lösung der oben verwandten Mischung setzten wir steigende Mengen einer bekannten Harnstofflösung hinzu. Die Analysenresultate geben, wie in nachstehenden Tabellen gezeigt ist, sehr brauchbare Werte für die verschiedenen Stickstoffformen.

Tabelle 1.

Nitro- phoska	Angewandt		N(NH <sub>4</sub> )				N(NO <sub>3</sub> )				N(NH <sub>4</sub> + NO <sub>3</sub> )			
	Harnstoff g	Sa.	mg		% <sub>0</sub>		mg		% <sub>0</sub>		mg		% <sub>0</sub>	
			soll	gef.	soll	gef.	soll	gef.	soll	gef.	soll	gef.	soll	gef.
1,0	0,000	1,00	97,5	97,9	9,75	9,79	48,2	47,9	4,82	4,79	145,7	145,8	14,57	14,58
1,0	0,043	1,043	97,5	98,0	9,35	9,40	48,2	47,9	4,62	4,59	145,7	145,9	13,97	13,99
1,0	0,1076	1,1076	97,5	98,1	8,80	8,86	48,2	48,0	4,35	4,33	145,7	146,1	13,15	13,19
1,0	0,2152	1,2152	97,5	98,2	8,02	8,08	48,2	48,0	3,97	3,95	145,7	146,2	11,99	12,03
1,0	0,4304	1,4304	97,5	98,1	6,82	6,86	48,2	47,8	3,37	3,34	145,7	145,9	10,19	10,20
1,0	0,6456	1,6456	97,5	98,1	5,93	5,96	48,2	48,0	2,93	2,92	145,7	146,1	8,86	8,88

Tabelle 2.

Nitro- phoska	Angewandt		N (Gesamt)				N (Harnstoff) Diff.			
	Harnstoff g	Sa.	mg		% <sub>0</sub>		mg		% <sub>0</sub>	
			soll	gef.	soll	gef.	soll	gef.	soll	gef.
1,0	0,000	1,00	145,7	145,8	14,57	14,58	0,0	0,1	0,00	0,01
1,0	0,043	1,043	165,8	165,9	15,90	15,91	20,1	20,0	1,93	1,92
1,0	0,1076	1,1076	195,9	196,0	17,69	17,70	50,2	49,9	4,54	4,51
1,0	0,2152	1,2152	246,1	246,6	20,25	20,29	100,4	100,4	8,26	8,26
1,0	0,4304	1,4304	346,5	349,7	24,22	24,45	200,8	203,8	14,03	14,25
1,0	0,6456	1,6456	446,9	443,0	27,16	26,92	301,2	296,9	18,30	18,04

zur Erzielung eines scharfen Umschlags beseitigt werden. Hierzu benutzen wir Aluminiumchlorid.

50 cm<sup>3</sup>-Lösung = 1 g Substanz werden in einen 250-cm<sup>3</sup>-Meßkolben pipettiert, etwas verdünnt, mit einigen Tropfen Bromthymolblau und 10 cm<sup>3</sup> einer 10%igen Aluminiumchloridlösung versetzt und mit etwa 10%iger Natronlauge vorsichtig neutralisiert. Am Umschlagspunkt

## Literatur:

1. Lucas u. Hirschberger, Ztschr. angew. Chem. 42, 99 [1929].
2. Kjeldahl, Ztschr. analyt. Chem. 22, 366 [1883].
3. Dewarda, ebenda 33, 113 [1894].
4. M. Busch, R. B. 38, 861 [1905].
5. König, Die Untersuchung landwirtschaftlich wichtiger Stoffe. 5. Auflage, S. 225.
6. Ebenda S. 226.

[A. 17.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

## 23. Dahlemer Medizinischer Abend.

10. Februar 1933.

Vorsitz: W. Heubner.

Fritz Kögl, Utrecht: „Chemische und physiologische Untersuchungen über Auxin, einen Wuchsstoff der Pflanzen.“

Nach kurzer Rekapitulation der auf der Tagung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte in Mainz-Wiesbaden, September 1932, vorgetragenen Ergebnisse<sup>1)</sup> berichtet Vortr. über seitdem erhaltene Resultate.

<sup>1)</sup> Referat diese Ztschr. 45, 656 [1932]; Original Naturwiss. 21, 1, 17 [1933].

Bei dem geringen Wuchsstoffgehalt der bekannten pflanzlichen Ausgangsmaterialien ist es verständlich, daß zunächst die Reindarstellung des Auxins aus Harn versucht wurde. Über den zum gewünschten Erfolg führenden Reinigungsgang ist bereits früher berichtet worden (l. c.). Im ganzen konnten nach diesem Verfahren bisher 330 mg Auxin bzw. Auxinlacton dargestellt werden; die beiden Kristallisate zeigen nach neueren Befunden gleiche Wirksamkeit, durchschnittlich etwa 50.10<sup>6</sup> Avena-Einheiten (l. c.) pro Gramm. Mikroanalysen, Molekulargewichtsbestimmungen und Titrationsen führten zur Summenformel C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub> für Auxin bzw. C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub> für Auxinlacton. Das Studium der funktionellen Derivate ergab, daß im Auxin eine monocyclische, einfach ungesättigte Trioxy-