

Analytisch-technische Untersuchungen

Über den Einfluß der Elektrolyte auf die Reduktion von Nitraten mit Kupfer-Magnesium und Kupfer-Zink-Staub

Von Dr. TH. ARND und

Dr. H. SEGEBERG

Laboratorium II

der Preuß. Moor-Versuchsstation
zu Bremen

Inhalt: Vergleich des Reduktionsvermögens von Cu-Zn-Staub und Cu-Mg-Legierung in Alkali- oder Erdalkalichlorid-Lösungen, mit und ohne MgO-Zusatz. — Analyse von Düngesalzen. — Stickstoffbestimmung als Ammoniak mit naszierendem Wasserstoff.

Eingeg. 19. August 1936

Vor kurzem haben wir in dieser Zeitschrift¹⁾ über die Reduktion von Nitraten mit Cu-Zn-Staub berichtet. Eine Abänderung der Arbeitsvorschrift sicherte eine leichte und einwandfreie Durchführung der Analyse. Jetzt wurde der Einfluß aller anwendbaren Elektrolyte auf den Reaktionsverlauf untersucht, um zu prüfen, ob die gewählten Bedingungen auch tatsächlich die günstigsten sind. Als Elektrolyte kommen nur die Chloride der Alkali- und Erdalkalimetalle in Betracht. Die Reduktion mit Cu-Mg-Legierung wurde gleichfalls in die Untersuchung einbezogen.

Aus einem Vergleich der für die Reduktion von 0,5 g NaNO_3 anzuwendenden Cu-Mg-Legierung (5 g) mit der Cu-Zn-Staubmenge (10 g) sowie der bei jedem Verfahren erforderlichen Menge der MgCl_2 -Lösung (10 cm³ bzw. 25 cm³) folgt, daß die Reduktion mit Cu-Mg bedeutend leichter verläuft, als mit Cu-Zn-Staub. Demnach waren bei der Reduktion mit Cu-Mg übersichtlichere Verhältnisse zu erwarten, weshalb wir die Versuche zunächst hiermit durchgeführt haben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1.
Reduktion von 0,5 g NaNO_3 mit 5 g Cu-Mg-Legierung.

Vergleichsbestimmung mit Cu-Mg nach dem üblichen Verfahren: 16,43% N			
Elektrolyt	Elektrolytmenge g	gef. N %	
$\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	5	16,46	16,46
	10	16,37	16,37
BaCl_2	5	16,46	16,46
	10	16,46	16,49
NaCl	5	16,46	16,46
	10	16,46	16,49
KCl	5	16,49	16,43
	10	16,46	16,40

Die Verwendung von MgCl_2 wurde schon früher eingehend untersucht²⁾.

Der Vergleich der anzuwendenden Menge der Legierung mit der des Cu-Zn-Staubes und der erforderlichen Elektrolytmenge (Tabelle 3 u. 4) zeigt deutlich das gegenüber Cu-Zn-Staub beträchtlich größere Reduktionsvermögen der Cu-Mg-Legierung. Bemerkenswert ist, daß die Reduktion in jeder Alkali- oder Erdalkalichlorid-Lösung — von den nicht untersuchten darf dasselbe Verhalten angenommen werden wie von den untersuchten — mit Cu-Mg-Legierung quantitativ durchgeführt werden kann, wenn nur der betreffende Elektrolyt in hinreichender Menge zugegeben wird. Nachteilig war bei der bisher üblichen Reduktion in der mit MgO gesättigten MgCl_2 -Lösung das bei der Destillation auftretende Schäumen. (Clasen³⁾ hat kürzlich festgestellt, daß es durch Zugabe von etwas MgSO_4 vermieden werden kann.) Dieses Schäumen tritt aber nur in MgCl_2 - und CaCl_2 -haltigen Lösungen auf, nicht, wenn Alkalichloride zugegen sind. An Stelle der MgCl_2 -Lösung wird

man deshalb mit Vorteil NaCl verwenden können. Um die Brauchbarkeit des NaCl etwas eingehender zu untersuchen, wurden einige Düngesalze einerseits in der üblichen Weise, zum anderen in NaCl -Lösung reduziert und die erhaltenen Werte in Tabelle 2 angeführt. Spalte I gibt den in der üblichen Weise mit Cu-Mg, Spalte II den bei Anwendung von 10 g NaCl gefundenen Stickstoffgehalt an. Beide Verfahren führen zu den gleichen Ergebnissen.

Vorgelegt wurden, wie auch bei allen folgenden Analysen, 50 cm³ $\frac{n}{s}$ H_2SO_4 , titriert wurde mit $\frac{n}{s}$ NaOH .

Zu je zwei zusammengehörenden Werten wurde ein „blinder Wert“ ermittelt. Destilliert wurde bis zur beginnenden Trockne.

Tabelle 2.
N-Bestimmung in Düngesalzen mit 5 g Cu-Mg.

	angew. Substanz g	I gef. N %	II gef. N %
Kalksalpeter	0,5	15,61	15,61; 15,64
Leunasalpeter	0,25	25,61; 25,67	25,61; 25,67
Kalkammonsalpeter Probe I ...	0,5	20,57; 20,60	20,60; 20,63
Kalkammonsalpeter Probe II ...	0,25	20,66; 20,72	20,66; 20,72

Das gegenüber der Cu-Mg-Legierung geringere Reduktionsvermögen des Cu-Zn-Staubes forderte von vornherein umfangreichere Versuche. Die Analysen wurden dementsprechend mit 0,25 g, 0,4 g und 0,5 g NaNO_3 und jeweils wechselnden Cu-Zn-Staub- und Elektrolytmengen ausgeführt, worüber die Tabellen 3—5 und 7 unterrichten. Da die Lösung im Verlaufe der Destillation alkalisch wird, konnte damit gerechnet werden, daß das gebildete Ammoniak auch ohne Zugabe von MgO quantitativ in die Vorlage getrieben wird. Aus diesem Grunde wurde — von wenigen Versuchen abgesehen — mit und ohne MgO gearbeitet.

Tabelle 3.
Reduktion von 0,5 g NaNO_3 mit Cu-Zn-Staub (mit MgO destilliert).

Vergleichsbestimmung mit Cu-Mg: 16,40%; 16,43% N.			
Elektrolyt	Cu-Zn-Menge g	Elektrolytmenge g	gef. N %
MgCl_2	12	10	16,22; 16,31
	12	15	16,28; 16,34
	12	20	16,28
	15	10	16,37; 16,40
$\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	12	10	16,19; 16,10
	12	15	16,25; 16,28
	15	15	16,25; 16,25
	15	20	16,37; 16,40
BaCl_2	15	20	16,22; 16,22
NaCl	15	20	16,31
KCl	15	20	15,67; 15,98

Die Tabellen 3 und 4 lassen erkennen, daß bei Gegenwart aller angewandten Elektrolyte ohne MgO bessere Ergebnisse erzielt werden als mit MgO; angenommen sind einige Analysen, die mit gewissen MgCl_2 - und CaCl_2 -Mengen durchgeführt wurden. Die Elektrolytmenge und ebenso die Cu-Zn-Staubmenge muß einen für jedes Salz verschiedenen Mindestwert überschreiten, damit sich

¹⁾ Diese Ztschr. 49, 166 [1936].

²⁾ Th. Arnd, ebenda 30, 169 [1917].

³⁾ Chemiker-Ztg. 59, 857 [1935].

richtige Resultate ergeben. (In den Tabellen angekreuzt.) Man sieht, daß die Reduktion am leichtesten in MgCl_2 -Lösung vor sich geht, es folgt CaCl_2 , dann ohne erhebliche Abstufungen NaCl , KCl - und BaCl_2 -Lösung. Diese Reihe entspricht derjenigen, die die Stärke der Wasserstoffentwicklung einiger Metalle, wie z. B. Zink, in Elektrolyt-

0,5 g NaNO_3 gewonnenen Ergebnissen gibt es auch hier eine CaCl_2 -Menge, bei der die Destillation mit MgO quantitativ verläuft, die ohne MgO dagegen nicht mehr. Wegen der geringeren Substanzmenge kommt der zurückgehaltene Ammoniakanteil schon bei einer kleineren CaCl_2 -Menge im Ergebnis zum Ausdruck.

Tabelle 4.
Reduktion von 0,5 g NaNO_3 mit Cu-Zn-Staub (ohne MgO destilliert).

Vergleichsbestimmung mit Cu-Mg: 16,40%; 16,43% N.			
Elektrolyt	Cu-Zn-Menge g	Elektrolyt-menge g	gef. N %
MgCl_2	10	10	16,37; 16,37
.....	10	15	16,16; 16,22
.....	12	10	16,37; 16,43
.....	12	15	16,31; 16,19
.....	15	10	16,34; 16,34
.....	15	15	16,16; 16,04
$\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	10	10	16,28; 16,31
.....	10	15	16,25; 16,31
.....	12	10	16,25; 16,28
.....	12	15	16,34; 16,37; 16,37; 16,43
.....	12	20	16,31; 16,34; 16,28; 16,34
.....	15	10	16,25; 16,31
.....	15	15	16,31; 16,37; 16,37; 16,37
.....	15	20	16,28
BaCl_2	15	20	16,34; 16,37
NaCl	12	15	15,58; 15,16
.....	15	15	16,31; 16,34
.....	15	20	16,34; 16,37
KCl	12	15	15,76; 15,07
.....	15	20	16,34; 16,31; 16,37

lösungen angibt. Im Gegensatz zu den anderen Salzen wurde bei der Destillation ohne MgO für MgCl_2 und CaCl_2 ein Höchstwert gefunden, nach dessen Überschreitung die Werte wieder absinken. Für jedes Alkali- und Erdalkalichlorid läßt sich also eine Menge feststellen, bei der mit einer ausreichenden Cu-Zn-Staubmenge durch Destillation ohne MgO die quantitative N-Bestimmung in 0,5 g NaNO_3 möglich ist. Die schwache Alkalität der Lösungen bedingt aber Werte nahe der unteren Fehlergrenze, die nicht ganz befriedigen können.

Da bei der Destillation mit MgO alles gebildete Ammoniak auch abdestilliert, die Ergebnisse aber schlechter sind als die bei den entsprechenden Versuchen ohne MgO , kann eine kleine Menge des Nitrates unter diesen Verhältnissen nicht bis zum Ammoniak reduziert sein. Deshalb erhält man bei der Destillation mit MgO nur bei Gegenwart von MgCl_2 oder CaCl_2 richtige Werte. Eine obere Grenze für die Elektrolytmenge besteht in diesem Falle nicht, wie z. B. ein Vergleich der mit 20 g CaCl_2 ausgeführten Analysen zeigt. Hier liefert die Destillation mit MgO die besseren Ergebnisse. Das Auftreten einer oberen Grenze für die CaCl_2 - und MgCl_2 -Mengen bei der Destillation ohne MgO ist danach auf die Fähigkeit dieser Chloride, mit Ammoniak Doppelsalze zu bilden, zurückzuführen. Verliefe die Reduktion nicht mehr ausschließlich im Sinne der Ammoniakbildung, dann wäre die Erscheinung wahrscheinlich auch von der Cu-Zn-Staubmenge abhängig; würden die letzten Anteile nur mechanisch zurückgehalten, dann müßte sich dasselbe bei den anderen Salzen bemerkbar machen.

Die beschriebenen Versuche zeigen die Abhängigkeit der Ergebnisse von dem Reaktionszustand der Lösung und dem Mengenverhältnis aller an der Umsetzung beteiligten Stoffe. Weil die Destillation des Ammoniaks aber weder durch Veränderung der Elektrolyt- noch der Cu-Zn-Staubmenge ganz einwandfrei gelingt, wurden die Untersuchungen mit 0,25 g NaNO_3 fortgesetzt.

Die Reduktion dieser Nitratmenge führt, wie Tabelle 5 zeigt, sowohl bei der Destillation mit wie ohne MgO zu ausgezeichneten Ergebnissen. Bei Verwendung von CaCl_2 treten wieder die schon besprochenen Erscheinungen auf, und in Übereinstimmung mit den bei der Reduktion von

Tabelle 5.
Reduktion von 0,25 g NaNO_3 mit Cu-Zn-Staub.

Vergleichsbestimmung mit Cu-Mg: 16,40%; 16,43% N.				
Elektrolyt	Cu-Zn-Menge g	Elektrolyt-menge g	mit MgO dest.	gef. N % ohne MgO dest.
MgCl_2	12	10	16,43; 16,43	16,43; 16,43
$\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	12	10	16,37	16,37
.....	12	15	16,43; 16,37	16,25; 16,31
.....	15	10	16,37	16,37
BaCl_2	12	15	16,31; 16,37	16,37; 16,43
NaCl	12	15	16,43; 16,37	16,43; 16,43
.....	12	15	16,43; 16,43	16,43
KCl	12	15	16,43; 16,37	16,43; 16,43

Um die Brauchbarkeit auch dieser Arbeitsweise etwas näher zu untersuchen, haben wir wieder einige Düngesalze analysiert (Tabelle 6). Als Elektrolyt diente NaCl , von dem 15 g angewandt wurden, vom Cu-Zn-Staub wurden ebenfalls 15 g genommen. Spalte I gibt die Vergleichsbestimmung mit Cu-Mg an.

Ausführung der Analyse: 50 cm³ der Lösung (die darin enthaltene Menge des Düngesalzes ist in der Tabelle angegeben) wurden abpipettiert und mit 150 cm³ Wasser verdünnt. Zu dieser Lösung wurden 15 g NaCl gegeben, dann 15 g Cu-Zn-Staub. Die Destillation wurde bis zur beginnenden Trockne fortgesetzt. Das Destillat wurde, ohne auszukochen, titriert.

Tabelle 6.
N-Bestimmung in Düngesalzen mit Cu-Zn-Staub.

	angew. Substanz g	I gef. N % (Cu-Mg)		angew. Substanz g	II gef. N % (Cu-Zn)	
Kalksalpeter	0,5	15,55; 15,64		0,25	15,58; 15,64	
Leunasalpeter	0,25	25,43; 25,43		0,25	25,40; 25,40	
Kalkammonsalpeter	0,5	20,20		0,25	20,17; 20,23	
Probe I	0,25	20,66; 20,72		0,25	20,72; 20,78	
Probe II	0,25	10,39; 10,39		0,25	10,39; 10,39	
		(als NH ₃)			(als NH ₃)	
		10,39; 10,45			10,33; 10,33	
		(als NO ₃)			(als NO ₃)	

Die Übereinstimmung der Ergebnisse ist wieder gut. Für die getrennte Bestimmung des Ammoniak- und Nitratstickstoffs wurde der Ammoniakstickstoff durch Destillation mit MgO ermittelt, dann in derselben Lösung nach Zugabe von 150 cm³ Wasser, 15 g NaCl und 15 g Cu-Zn-Staub der Nitratstickstoff. Die Differenz zwischen dem Mittelwert der Cu-Mg- und der Cu-Zn-Analyse beträgt 0,09%. Die Übereinstimmung ist besser, wenn kein MgO zugegen ist (Tabelle); deshalb wird man zweckmäßiger bei der getrennten Analyse zunächst den Gesamtstickstoff und dann in einem neuen Ansatz den Ammoniakstickstoff destillieren. Zu erörtern bleibt noch, ob gegen die Anwendung von 0,25 g Substanz grundsätzliche Bedenken vorzubringen sind. 1 cm³ der $\frac{1}{6}$ NaOH entspricht 0,0028 g Stickstoff. Die Titrationen weichen im allgemeinen nicht mehr als 0,05 cm³ (1 Tropfen) voneinander ab, die größte Differenz beträgt 0,1 cm³ (2 Tropfen). Bei 0,25 g Substanz ergibt sich für 0,05 cm³ ein Unterschied von 0,056% N, für 0,1 cm³ von 0,11% N. Die Anwendung von 0,25 g Substanz ist also möglich, wenn mit $\frac{1}{6}$ NaOH titriert wird. Eine kleinere Menge darf nicht genommen, und andererseits darf auch nicht mit stärkerer Lauge titriert werden. Bei der N-Bestimmung nach der früher⁴⁾ gegebenen Vorschrift in der mit MgO gesättigten MgCl_2 -Lösung hat man den Vorteil, daß wegen der größeren Substanzmenge (0,5 g

⁴⁾ Diese Ztschr. 45, 22 [1932].

NaNO₃) der gleiche Fehler das Ergebnis weniger beeinflusst als bei der Analyse von 0,25 g NaNO₃. Bei dieser hat man den Vorteil der einfacheren Herstellung der Elektrolytlösung. Außerdem erübrigt sich das Auskochen der Vorlage, und schließlich verläuft die Destillation ohne Schäumen.

Versuche mit 0,4 g NaNO₃ (Tabelle 7) ergaben, daß man mit 0,25 g NaNO₃ bei sorgfältigem Arbeiten und richtiger Stärke der Titrierflüssigkeit die besten Ergebnisse erhält. Die gleiche Substanzmenge ist auch

Tabelle 7.
Reduktion von 0,4 g NaNO₃ mit Cu-Zn-Staub (ohne MgO destilliert).

Vergleichsbestimmung mit Cu-Mg: 16,40%; 16,43% N.			
Elektrolyt	Cu-Zn-Menge g	Elektrolytmenge g	gef. N %
MgCl ₂	10	10	16,35; 16,38
CaCl ₂ , 6H ₂ O	12	10	16,27; 16,31
	12	10 (mit MgO dest.)	16,19; 16,23
	12	15	16,35; 16,35
	15	15	16,35
	15	15 (mit MgO dest.)	16,27; 16,31
BaCl ₂	15	20	16,38; 16,42
NaCl	15	20	16,38; 16,42
KCl	15	20	16,35; 16,38

für Mischdünger mit höherem N-Gehalt geeignet, weil nur der Nitratstickstoff für die Wahl der Menge von Bedeutung ist.

Da einige Metalle in Elektrolytlösungen Wasserstoff entwickeln, interessierte es uns, ob diese Reaktion zu einer quantitativen Bestimmung des Nitratstickstoffs als Ammoniak ausgearbeitet werden kann. Ein Erfolg war nur bei Anwendung von Magnesium und Zink zu erwarten. Da aber die lebhaftete Wasserstoffentwicklung des Magnesiums in Salzlösungen nur in sehr geringem Maße zur Ammoniak-

Tabelle 8.
Reduktion von 0,25 g NaNO₃ mit Zn-Staub.

Vergleichsbestimmung mit Cu-Mg: 16,40%; 16,43% N.			
Elektrolyt	Zinkstaubmenge g	Elektrolytmenge g	gef. N %
NaCl	10	20	12,14 mit MgO dest.
	15	30	14,96 mit MgO dest.
	20	30	15,50 mit MgO dest.
CaCl ₂ , 6H ₂ O	15	15	14,86 mit MgO dest.
	15	15	15,70 ohne MgO dest.
	20	20	15,04 ohne MgO dest.

bildung führt; genügte es, dem Verhalten des Zinks nachzugehen. Tabelle 8 gibt die Ergebnisse an, die durch Einwirkung dieses Metalls auf NaCl- und CaCl₂-Lösung erzielt wurden. Im günstigsten Falle wurden etwa 94% des Gesamtstickstoffs wiedergefunden.

Aussichtsreicher erschien es, die Reduktion in schwach saurer Lösung vorzunehmen und die Säuremenge so zu bemessen, daß der aus ihr entwickelte Wasserstoff gerade zur Reduktion der Nitrate ausreicht. Da die weitere Umsetzung des Zinks mit der Elektrolytlösung die Reaktion

Tabelle 9.
Reduktion von 0,25 g NaNO₃ mit Zn-Staub in saurer Lösung.

Vergleichsbestimmung mit Cu-Mg: 16,40%; 16,43% N.			
Zinkstaubmenge g	Elektrolytmenge g	cm ³ HCl (10%)	gef. N %
15	15	1,6	16,10
		1,8	16,15
		2,0	16,15
		2,2	16,10
		2,3	16,15
		2,4	16,04
		2,5	16,10
20	20	2,4	16,21; 16,26; 16,31
		2,5	16,26; 16,31; 16,31
		2,6	16,31; 16,37
		2,7	16,26; 16,37

nach dem Verbrauch der Säure alkalisch macht, kann das Ammoniak abdestilliert werden. Als Säure wurde 10%ige HCl hinzugefügt, als Elektrolyt NaCl; die weiteren Daten sind in Tabelle 9 zusammengefaßt.

Die mit 20 g Zn-Staub erhaltenen Werte zeigen, daß das Nitrat auf diese Weise quantitativ reduzierbar ist. Die letzten Anteile sind aber nur sehr schwierig in die Vorlage zu treiben, und selbst wenn ganz bis zur Trockne destilliert wird, bleiben die Ergebnisse hinter den mit Cu-Mg und Cu-Zn-Staub erhaltenen zurück, weshalb wir von weiteren Versuchen in dieser Richtung abgesehen haben.

Die kürzlich angekündigte Mitteilung über die Reduzierbarkeit von Nitraten mit anderen Metallkombinationen mußte wegen der vorliegenden und wegen laufender Arbeiten zurückgestellt werden. Erst diese Untersuchung wird eine endgültige Entscheidung darüber bringen, ob noch eine Verbesserung der s. Z. bekanntgegebenen Methode⁵⁾ möglich ist. [A. 122.]

⁵⁾ Diese Ztschr. 45, 22 u. 745 [1932] u. 49, 166 [1936].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Internationaler Kongreß der Brotindustrie.

Gemeinsame Tagung der Fachgruppe Brotindustrie (Leiter: Beckmann, Gelsenkirchen) und des Internationalen Brotfabrikenverbandes.

Leipzig, vom 2. bis 4. November 1936.

Zum Vorsitzenden des letzteren Verbandes wurde an Stelle von C. Ulrich, Wassenaar (Holland), A. Henning, Stockholm, gewählt. Der langjährige stellvertretende Vorsitzende und Mitbegründer des Verbandes, Junge, Lübeck, wurde zum Ehrenvorsitzenden, Prof. Dr. M. P. Neumann, Berlin, zum Ehrenmitglied und Dr. Beccard, Berlin, zum stellvertretenden Vorsitzenden ernannt¹⁾.

Vorträge:

Prof. Dr. Wirz, München, Stellvertreter des Reichsärztführers und Mitglied des Sachverständigenausschusses für Volksernährung in der Reichsleitung der NSDAP.: „Brotindustrie und Gesundheitsführung“²⁾.

¹⁾ Mehl und Brot 1936, Nr. 48, S. 1.

²⁾ Ebenda 1936, Nr. 48, S. 4.

Vortrag, nachdem er zunächst die besonderen deutschen Ernährungsbelange in Verbindung mit dem Streben des nationalsozialistischen Staates nach Gesundheit und Ertüchtigung des gesamten deutschen Volkes ins Licht gerückt hatte, auf die überragende Stellung des Brotes in der Volksernährung ein. Er wandte sich den engeren Fragen der Getreidebeschaffung, der Mehlbearbeitung und der Brotbereitung sowie des Brotverzehr im Hinblick auf eine vernünftige Gesundheitsführung zu. Hierbei nahm er Stellung gegen jede chemische Behandlung der Mehle und sprach sich für weitgehenden Genuß von Schwarzbrot und Vollkornbrot aus, ohne aber dies durch Zwang, wie fälschlich behauptet werde, erreichen zu wollen. Hinsichtlich des Vollkornbrotes wies er darauf hin, daß diesem vom Sachverständigenausschuß für Volksgesundheit ein besonderes Interesse entgegengebracht werde.

Universitätsprofessor Dr. C. H. Bailey, St. Paul (USA): „Das Problem der Backfähigkeit“³⁾.

In der Einleitung wurde ein geschichtlicher Rückblick über die Forschungen gegeben, die sich mit dem Wesen des Weizenklebers befassen. Proteine, Kohlenhydrate, Enzyme und Fettarten stellen die Hauptbestandteile des komplizierten Mehlistoffes dar. Daneben sind noch weitere Stoffe vorhanden,

³⁾ Mehl und Brot 1936, Nr. 48, S. 1.