

10–27% betragen können^{4, 11}). Andere Aminosäuren lassen dagegen eine glatte, verlustfreie N-Analyse zu.

Man hat versucht, den Aufschluß durch Zugabe von katalytisch wirksamen Metallen oder Metallsalzen oder durch Zusatz von oxydierenden Verbindungen zu beschleunigen. Bei Gebrauch des früher ausschließlich benutzten Katalysators Quecksilber soll der Verlust an N vermeidbar sein⁵). Osborne⁶) gebrauchte noch das Makroverfahren mit 0,1 g Protein, 20 cm³ konz. Schwefelsäure, 1 Tropfen Quecksilber, und erhitzte noch 4–5 h nach Farbloswerden der Reaktionsmischung weiter. Zur Beendigung des Aufschlusses wurden dann einige Krystalle Kaliumpermanganat zugefügt und nochmals erhitzt. Sørensen⁷) benutzte 20 mg Protein, 20 cm³ konz. Schwefelsäure, 5 g Kaliumsulfat und 50 mg Kupferdraht als Katalysator. Er benötigte 2–4 h Erhitzen bis zur Klärung des Gemisches, dann weitere 5 h zur Weiterführung des Aufschlusses, und gab schließlich in die noch kochende Flüssigkeit 1,5 g trocknes gepulvertes Kaliumpermanganat in drei Anteilen. Nach diesen beiden Vorschriften werden erhebliche Zeitspannen bis zum vollständigen Aufschluß benötigt. Sie lassen sich wesentlich verkürzen, wenn Selen, Selendioxyd oder Selenate als Katalysatoren angewandt werden^{8, 9}). Noch besser wirkt ein Gemisch von Se und HgCl₂⁹). Die Veraschung ist dann nach 1 h Weitererhitzen nach Klarwerden beendet. Nach Robinson und Mitarb.¹⁰) genügen sogar 20 min, wenn SeOCl₂ als Katalysator gebraucht wird. Längeres Erhitzen des Veraschungsgemisches mit Se-Katalysatoren führt nach einigen Autoren wieder zu Stickstoff-Verlusten, während andere erst korrekte Werte bei länger dauerndem Aufschluß erhalten⁹). Wahrscheinlich muß für jedes Protein bzw. jedes N-haltige Produkt die günstigste Katalysatormischung und die optimalste Veraschungsdauer ausprobiert werden⁹).

Trotz dieser Verbesserungen ist noch keine befriedigende Übereinstimmung zwischen den N-Werten für Eiweißkörper festzustellen. Wie neuerdings Chibnall und Mitarb.¹¹) mitteilen, beruht dies darauf, daß die meisten Untersucher modifizierte Bestimmungsverfahren anwenden ohne die Abweichungen genau zu beschreiben, ferner, daß gereinigte Eiweißkörper eine gewisse Hygroskopizität besitzen und die Analysen auf den lufttrocknen und nicht den völlig trocknen Zustand berechnet werden. Schließlich werden auch bei den mit Katalysatoren durchgeführten Aufschlüssen Lysin, Tyrosin und Tryptophan nicht völlig verascht, wodurch bei Anwendung kürzerer Veraschungszeiten Fehler auftreten. Die genannten Autoren geben an, daß ein vollständiger Aufschluß nur dann angenommen werden kann, wenn 5 g eines Katalysatorgemisches, bestehend aus 80 g Kaliumsulfat, 20 g Kupfersulfat und 34 mg Na-selenat pro Ansatz angewandt werden. Der Ansatz enthält Protein mit 10–15 mg N, 20 cm³ konz. Schwefelsäure und zunächst 5 cm³ Wasser. Es soll mindestens 8 h nach Klärung am leichten Sieden erhalten werden. Den

schweren Aufschluß von Lysin beschrieben auch Van Slyke und Mitarb.¹²). Mit einem Präparat von d,l-Lysin-HCl erhielten Chibnall und Mitarb. theoretische Gesamt-N-Werte unter den genannten Aufschlußbedingungen, jedoch bei 12stündigem Erhitzen auf einem elektrischen Heizkörper. Mit Gasbrennern wurden nur 95–100% wiedergefunden. Mit einem Zusatz von HgCl₂ zur angegebenen Katalysatormischung (32 mg/g) wird der theoretische Wert schon in 4–5 h erreicht, in 2 h dagegen nur 98,5%¹²). Danach wird empfohlen, bei Anwesenheit von Lysin (und auch Histidin) in Proteinen den Aufschluß zur N-Bestimmung mindestens 8 h nach Klarwerden fortzuführen.

Diese Veraschungszeit, trotz des Zusatzes von katalysierenden Agenzien, erschien uns nach unseren seitherigen Erfahrungen zu lang und wir haben diese Angaben überprüft.

Wir legten jeweils die gleichen Mengen von Lysin, Eiweißhydrolysaten oder Proteinen vor, fügten je 2 cm³ konz. Schwefelsäure hinzu, die pro 100 cm³ 0,7 g SeO₂ enthält, und zur Verhinderung des völligen Verdampfens der Schwefelsäure noch 0,5 g KHSO₄ und erhitzen jeweils 2 Ansätze für bestimmte Zeiten, d. h. 1 h, 2, 4, 6 und 8 h nach Klarwerden der Aufschlußmischungen über Gasbrennern. Die Werte der Tabelle sind jeweils Mittelwerte aus zwei innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmenden Doppelbestimmungen. Die Angaben erfolgen in cm³ n/100 Schwefelsäure, die bei der Bestimmung des NH₃ in einem modifizierten Apparat nach Parnas-Wagner verbraucht wurden und also der NH₃-Menge äquivalent sind.

Versuchslösung	Veraschungsdauer				
	1 h	2 h	4 h	6 h	8 h
Lysin-HCl	8,42	8,46	8,49	8,42	8,36
Lysin-HCl	6,46	6,45	6,45	—	6,46
Lysin-HCl	6,06	6,06	6,08	6,08	6,07
Lysin-HCl	9,66	9,67	9,64	—	9,61
Lysin-HCl	6,12	6,12	6,09	6,05	—
Lysin-HCl	4,31	4,32	4,30	4,28	4,28
Lysin-HCl	7,92	7,93	7,90	7,90	7,84
Histidin-HCl	3,71	3,70	3,68	3,68	3,71
Arginin-HCl	4,73	4,74	4,72	4,74	4,74
Gelatinehydrolysat	5,12	5,11	5,12	5,07	5,02
Gelatinehydrolysat	9,60	9,58	9,60	9,58	9,56
Caseinhydrolysat	13,08	13,07	13,08	13,07	13,06
Caseinhydrolysat	7,80	7,80	7,80	7,79	7,80
Edestin	3,12	3,10	3,12	3,08	3,06
Edestin	9,32	9,30	9,30	9,30	9,28
Clupein C	4,25	4,25	4,25	4,26	4,25
Clupein C	7,58	7,60	7,60	7,58	7,58

Tabelle 1
Versuche über die notwendige Veraschungsdauer beim Ges.-N nach Kjeldahl (Mikroverfahren). Angaben in n/100 Schwefelsäure

Man sieht aus allen Versuchsreihen der Tabelle 1, daß eine Aufschlußzeit von 1 h nach Klarwerden des Reaktionsgemisches ausreichend ist, daran feststellbar, daß durch Verlängerung der Veraschungszeit keine Zunahme des NH₃ eintritt. Vielmehr lassen einige Versuchsreihen erkennen, daß bei fortgesetztem Erhitzen eine geringe Abnahme des NH₃ eintritt¹⁴). Wir schließen aus diesen Versuchen, daß beim Mikro-Kjeldahl, entgegen den Befunden von Chibnall und Mitarb., eine Aufschlußdauer von 1 h nach Klarwerden der Ansätze bei Verwendung von „Selen-Schwefelsäure“ (0,7% SeO₂) ausreichend ist, auch wenn Lysin oder lysinhaltige Proteine vorliegen.

Eingeg. am 10. März 1948. [A 95]

¹¹) Vgl. hierzu N. Weißmann u. R. Schönheimer, J. biol. Chemistry 140, 779 [1941].

¹²) Vgl. die entsprechenden Ergebnisse von S. M. Patel u. H. Sreenivasan⁹).

Zuschriften

Bestimmung von SO₂ und H₂S mittels Kaliumpermanganat

Von Dr. ERICH BOYE und EUGEN GRANER, Darmstadt.

Unter obigem Titel veröffentlichte F. Petio in dieser Zeitschrift¹) eine Arbeit, in der die bis dahin übliche Methode der Bestimmung mit Jod-Lösungen als überflüssig ersachtet wurde. An Stelle des Jods tritt KMnO₄. Es wäre dies ein höchst erwünschter Austauschstoff, da es an Jod in Deutschland überall fehlt. Uns interessierte nur die Bestimmung des H₂S und zwar in Kokereigasen, und wir haben daher die neue Methode anzuwenden versucht. Nach der bisher üblichen Analysenmethode wurde der H₂S als CdS gebunden und der aus diesem in angesäuerter Jod-Lösung wieder freigemachte H₂S durch den Jod-Verbrauch bestimmt.

Nach Petio wird das CdS nach Filtration durch ein Schwarzbandfilter und Auswaschen zusammen mit dem Filter in einem Erlenmeyer-Kolben mit

¹) Diese Ztschr. 64, 59 [1941].

n/2 oder n/10 KMnO₄-Lösung erhitzt, worauf dann die gleiche Menge n/2 oder n/10 Schwefelsäure zugefügt und geschüttelt wird. Dann wird in der Siedehitze mit Na-Oxalatlösung zurücktitriert.

Die eingehende Nachprüfung dieses Verfahrens führte zu folgenden Erkenntnissen: Grundsätzlich falsche Ergebnisse ergibt schon allein die Tatsache, den CdS-Niederschlag mit dem Filter der Oxydation zu unterwerfen. Cellulose reduziert schon in der Kälte eine KMnO₄-Lösung und in noch viel höherem Maße in der Wärme und in schwefelsaurer Lösung. So ergab denn auch die Behandlung einer gleichen Menge CdS-Niederschlag mit KMnO₄-Lösung mit Filter einen 4-mal so großen Verbrauch an Oxydationsmittel als ohne Filter. Es wurden auch verschiedene Filtersorten allein mit KMnO₄-Lösung behandelt und ergaben in schwefelsaurer Lösung stark unterschiedliche

und sehr große Verbrauchswerte an Oxydationsmittel. $n/2$ KMnO_4 -Lösung zeigte natürlich in gleichen Einwirkungszeiten höhere Verbrauchszahlen als $n/10$ Lösung, während andererseits mit $n/10$ Lösung an KMnO_4 und Schwefelsäure eine vollständige Zersetzung des CdS nicht erreicht werden konnte. Weiter waren die Verbrauchswerte für gleiche Filtersorten bei gleichen Einwirkungszeiten keineswegs reproduzierbar.

Da eine Zersetzung des CdS -Niederschlags mit $n/10$ KMnO_4 -Lösung nicht vollständig ist, wurde mit $n/2$ Lösung gearbeitet. Dabei wurde festgestellt, daß die Oxydation des freigewordenen H_2S teilweise bis zur Schwefelsäure verläuft. Der Nachweis wurde erbracht durch Ausschalten der Schwefelsäure als saures Medium und Anwendung von Phosphorsäure, worauf sich Schwefelsäure deutlich nachweisen ließ. Auch in dieser Tatsache liegt ein weiterer Fehler begründet. Bei den Versuchsdaten der erwähnten Arbeit ist nicht zu erkennen, wie die Berechnung durchgeführt wurde und ob die Oxydation des intermediär zurückgebildeten H_2S nur bis zu S oder zur H_2SO_4 geleitet wird,

was sich wiederum rechnerisch verschieden auswirken muß. Denn für 1 Mol H_2S ergibt sich bei der Oxydation zu S ein Verbrauchswert an $n/2$ KMnO_4 von 4000 cm^3 , während bei der Überführung in H_2SO_4 16000 cm^3 erforderlich sind. Da die Oxydation des CdS -Niederschlags in der bis zur vollständigen Zersetzung erforderlichen kurzen Behandlungszeit nicht eindeutig verlaufen kann, so ergeben sich dadurch weitere Unsicherheiten in der Berechnung der Analysenwerte.

Unsere orientierenden Versuche scheinen die Möglichkeit zu geben, die CdS -Niederschläge unter gewissen und gleichbleibenden Bedingungen mit dem Filter direkt zu wägen, dadurch reproduzierbare Werte zu erhalten und somit die Verwendung von Jod-Lösungen wirklich auszuschalten. Das Analysenverfahren in der von *Petio* dargelegten Form ist jedoch unbrauchbar. Wir werden zu gegebener Zeit an gleicher Stelle unsere endgültige Stellungnahme zu unseren eignen Versuchen darlegen.

Eingeg. am 12. November 1947. [A 96]

Versamlungsberichte

Aussprache über Probleme der aliphatischen Chemie, insbesondere der synthetischen Kohlenwasserstoffe

GdCh-Ortsverband Braunschweig

Am 6. April 1948 fand im Hörsaal des Institutes für chemische Technologie der T. H. Braunschweig eine Vortragsfolge unter dem oben genannten Titel statt. Die Leitung der Tagung hatte Prof. Kroepekin. Etwa 60 Teilnehmer aus den Kreisen der Industrie und von der T. H. waren anwesend.

GEHRKE, Oberhausen-Holten: *Fragen der großtechnischen Herstellung von Kobalt-Kontakten zur Fischer-Tropsch-Synthese.*

Der Bedarf an Co-Kontaktmasse beträgt bei einer Lebensdauer von 4—6 Monaten etwa 4300 t. Im Bereich der Ruhrchemie wurden 1050 Ofenfüllungen jährlich verbraucht. Es ist also zu erwägen, ob und wie man die Kontaktmasse regenerieren soll. Die Kosten einer derartigen Aufarbeitung betragen etwa 50% der Neuherstellung. Besonders wichtig ist die Abscheidung von Verunreinigungen, die z. T. bei der Entleerung der Reaktionstürme oder aus dem Kieselgur-Träger (Rohgur) in den Katalysator gelangen. Durch vorabschiedene Fällungen gelingt es jedoch, die Aufgabe zu lösen. Besonders schwierig ist Abtrennung von C-haltigen Verunreinigungen. Die Abriebfestigkeit sowie Korngröße und -Form stellen oft schwierige Aufgaben. Um den Kontakt in brauchbare Form zu bringen, wurden verschiedene Sonderapparaturen entwickelt: a) Strangpressen mit anschließender Siebung, b) Apparate zur Herstellung von Fadenkorn von 2 mm Durchmesser. Besonders bewährt hat sich c) das sog. „Schiffchenkorn“, das auf Walzen hergestellt wird und sich beim Trocknen wegen der Schrumpfung gut ablöst. Bei der Reduktion des Katalysators arbeitet man bisher im Kleintagenbetrieb, doch wird die Ausarbeitung eines kontinuierlichen Prozesses angestrebt.

Aussprache: *G. Wietzel*, Maaßenheim (Odenwald): Ist der Zusatz von Thorium noch notwendig? Wir haben s. Zt. in Ludwigshafen-Opau Kobalt-Katalysatorenkontakte entwickelt, die frei von Th waren und doch über 50% Paraffin gaben. *H. Köbel*, Homberg (Niederrhein): Hinweis auf eine Arbeit von *Waxford*¹⁾ in der die Rolle der Aktivatome ThO_2 und MgO darin gesehen wird, daß diese Verbindungen die Sinterung der als bimolekular angenommenen Kobalt-Schicht verhindern. Die Gefahr der Sinterung besteht bei der Reduktion und bei der Synthese. *B. Löpmann*, Rünthe üb. Kamen: Man kann heute noch nicht mit Sicherheit sagen, welcher Kontakt die besseren Ergebnisse haben wird, da aus einer Labor-Überprüfung nicht unbedingt auf die Leistung der Kontakte im Großbetrieb geschlossen werden kann. Im Großbetrieb haben wir meines Erachtens bei den bisherigen Kontakten noch keine maximalen Leistungen erzielt. Man muß mit Überraschungen rechnen. Ein großer Unterschied zwischen der Laborprüfung und den Verhältnissen im Betrieb liegt besonders darin, daß man bei Laborversuchen keine Vorsorge zu treffen braucht, um die Reaktionswärme abzuführen. Beim Großbetrieb muß man dieser Tatsache dagegen nicht nur apparativ, sondern auch hinsichtlich der eigentlichen Führung der Synthese größte Aufmerksamkeit schenken. *H. Köbel*, Homberg (Niederrhein): Eine Übereinstimmung zwischen den Laborergebnissen und großtechnischen Ergebnissen von Fischer-Kontakten kann solange nicht erwartet werden, wie die Schichtlänge in beiden Fällen nicht gleich gehalten wird, da der Einfluß der gebildeten Reaktionsprodukte auf den Kontakt von ausschlaggebender Bedeutung ist. *W. Foerst*, Fronhausen-L.: Spielen Änderungen der Oberflächenstruktur der Kontakte eine Rolle? *Roelen*, Oberhausen-Holten: Gefügeänderungen sind ohne Einfluß. *Koch*, Mühlheim: Liegen Erfahrungen über andere Fällungsformen des Kobalts als in Form des Carbonats vor? Versuche im KWI zur Fällung mit Ammoniakgas ergaben unwirksame Kontakte, während bei gleichzeitigem Einleiten von Kohlendioxyd sehr gute Katalysatoren erzielt wurden. *Roelen*, Oberhausen-Holten: Es kommt stets wesentlich auf den Verteilungszustand an.

H. SCHÜTZ, Seelze: *Verhalten des Co-Fischer-Kontaktes gegenüber Wasser und Wasserdampf bei der Synthese.*

Bei der Kohlenwasserstoffsynthese nach Fischer-Tropsch wurde die Beobachtung gemacht, daß bei Beaufschlagung mit feuchtem Gas der Kontakt in der obersten Schicht völlig durchoxydiert wurde, sofern die Gastemperatur in der Nähe des Taupunktes lag. Da Sauerstoff als Oxydant auszuschließen

war, konnten nur CO_2 oder H_2O die Reduktionswertverminderung bewirken. Aus bekannten Gleichgewichtsmessungen über Co-CoO ergaben sich bei den im Synthesegas vorhandenen Gehalten an CO_2 und H_2O Kohlenoxyd-Drucke von ca. 10^{-2} und H_2 Drucke von ca. 10^{-3} at, d. h. Drucke, die weit unterhalb der im Synthesegas vorhandenen liegen, so daß eine Oxydation danach ausgeschlossen erscheint. Berücksichtigt man aber, daß das Co in feinverteilter Form vorliegt, so erhöhen sich im Gleichgewicht mit H_2O die H_2 -Drucke bei einer zu 3200 erg/cm^2 angenommenen Oberflächenenergie und einer Teilchengröße des Co von 100 bzw. 50 \AA auf ca. 10^{-1} bzw. 10^1 bis 10^2 at, d. h. nach dieser energetischen Abschätzung²⁾ wäre die Oxydation möglich, sofern das entstehende Oxydationsprodukt im weitgehend inaktiven Zustand entsteht. Diese Möglichkeit besteht nun in Gegenwart flüssigen Wassers, wobei durch Rekristallisation Bildung inaktiven Kobaltoxyd(hydrats) möglich ist. Diese Vorstellungen konnten durch eine Reihe von Versuchen erhärtet werden. So z. B. entwickelt ein eine Stunde im Vakuum auf 400° erhitzter und entgaster Katalysator mit Wasser Wasserstoff, was aber beim Erhitzen auf 800° ausbleibt, d. h. das Co ist im letzteren Falle rekristallisiert und inaktiv geworden. Leitet man ein halbtages H_2 - H_2O -Gemisch über Kontakt bei der Taupunkttemperatur (ca. 80°), so erfolgt Oxydation, die aber mit wachsender Überschreitung des Taupunktes sich rasch vermindert. So wird auch verständlich, warum der Kontakt sich in den bereits zur Umsetzung gelangten stark wasserdampfhaltigen Synthesegasen bei den dort herrschenden Temperaturen um 190° nicht oxydiert.

Aussprache: *H. Köbel*, Homberg: Spielen nicht vielleicht auch andere Verbindungen als Kobalt (z. B. C-Verbindungen) eine entscheidende Rolle? Nach unseren Untersuchungen tritt eine meßbare Reaktion des Wasserdampfes erst bei etwa 220° ein, also wesentlich über Synthesetemperatur. Bei 240° werden etwa 8—10% des Wasserdampfes umgesetzt. **Vortr.:** Es mögen Verunreinigungen vorhanden sein. Ausschlaggebend ist aber der feine Verteilungszustand mit der höheren Energie. *Löpmann*, Rünthe üb. Kamen: Kenntnisse über die vom Vortr. berichteten Schädigungen der Kontakte der 2. Stufe sind für den Betrieb außerordentlich wertvoll. Wenn so starke Schädigungen durch Wasserdampf erfolgen können, so ist ernsthaft zu prüfen, ob die bei uns grundsätzlich durchgeführte Arbeitsweise, jeden frischen Kontakt in der 2. Stufe anzufahren, richtig ist. Bei uns konnte durch diese Arbeitsweise ein Kontaktlebensalter von 8 Monaten und mehr erreicht werden, obwohl infolge Sättigung des Gases der 2. Stufe mit Wasserdampf und der Eintrittstemperatur von etwa 50° Schädigungen dieser Art hätten eintreten müssen. Es erhebt sich daher die Frage, ob die beobachteten Kontaktschädigungen nicht noch auf andere Gründe zurückzuführen sind. **Vortr.:** Bei 50° ist der Wasserdampfgehalt des Gases wesentlich geringer als bei 80° , so daß die Menge des die Kontaktoxydation bewirkenden flüssigen Wassers erheblich geringer sein muß. Außerdem hängt sie von den vorliegenden Betriebsbedingungen, d. h. dem Übersättigungsgrad, ab. Die Reduktionswertverminderung beschränkt sich auf eine dünne Schicht an der Gaseintrittsseite.

A. SCHEUERMANN, Ludwigshafen: *Beobachtungen an Eisenschmelzkontakten für die Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff.*

Während des Krieges waren in den verschiedensten Werken Untersuchungen mit dem Ziel angestellt worden, den Kobalt-Katalysator der Benzin-Anlagen nach Fischer-Tropsch durch solche auf der Basis Eisen zu ersetzen. Im Ammoniak-Laboratorium der damaligen I. G. Farbenindustrie hatte man neben Fällungs- und Sinterkontakten auch solche untersucht, die durch Schmelzen von Eisen im Sauerstoff-Strom unter Zusatz von Aktivatoren gewonnen wurden. Nachteile eines solchen Schmelzkontaktes sind: hohes Schüttgewicht (unr. 2,7) und erforderliche hohe Reduktionstemperatur; Vorteile: gute Reproduzierbarkeit, unvergleichliche mechanische Festigkeit und Unempfindlichkeit gegen kurzdauernde Störungen während der Synthese.

Der Nachteil der bei hohen Temperaturen durchzuführenden Reduktion läßt sich durch hohe Volumengeschwindigkeit des Reduktionsgases beheben.

¹⁾ Vgl. z. B. *R. Fricke*: Handbuch der Katalyse (J. Springer 1943), IV. Band, Seite 146 ff.