Über die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.

(I. Mitteilung).

Von

Otto Nolte, Göttingen.

Bei dem Kjeldahlverfahren zur Stickstoffbestimmung werden für die Umwandlung der stickstoffhaltigen Substanz in Ammoniak folgende Reagenzien gebraucht:

1. Schwefelsäure (mit Phenol etc.)
2. Kaliumsulfat.
3. Quecksilber etc.
4. Kaliumpermanganat.

Welche Rolle spielen diese Stoffe bei dem Prozess?

Mit dieser Frage hat sich F. W. Dafert¹⁾ sehr eingehend beschäftigt und sagt darüber: «Die Schwefelsäure entzieht den stickstoffhaltigen organischen Stoffen die Elemente des Ammoniaks unter Bildung des letzteren». Das Kaliumsulfat setzt den Siedepunkt der Schwefelsäure herauf, es wird somit die Umwandlungszeit abgekürzt. Das Quecksilber wirkt katalytisch beschleunigend, und das Kaliumpermanganat zerstört die letzten Reste der organischen Verbindungen, welche der zersetzenden Wirkung der Schwefelsäure starken Widerstand leisten.²⁾ Dafert hat ferner Versuche gemacht, um den Einfluss der organischen Substanz bei der Ammoniakbildung kennen zu lernen, und hat zu diesem Zwecke die Menge der organischen Substanz durch Zuckerzusatz etc. verändert; der Zuckerzusatz ist bei verschiedenen Substanzen von wechselndem Einfluss, er findet «das Verhalten der organischen Zusätze merkwürdig». — Ich habe mich bemüht, ein wenig zur Lösung dieses Rätsels beizutragen, und möchte heute eine Anzahl von Beobachtungen zur allgemeinen Kenntnis bringen.

Das dabei angewandte Verfahren war folgendes: Abgewogene Mengen organischer Substanz werden versetzt mit a) 50 *ccm* «Phenol-schwefelsäure», 5 *g* Kaliumsulfat und einem Tropfen Quecksilber, b) mit den gleichen Mengen der genannten Reagenzien und 5 *g* Rohrzucker, 1 Raffinade. Diese Gemische wurden möglichst gleichmäßig gleich lange Zeiten bis nahe an den Siedepunkt erwärmt, bis alle Kolben farblosen Inhalt zeigten. Das Ergebnis der schliesslichen Ammoniaktitration (Methylrot als Indikator) zeigt folgende Tabelle:

¹⁾ Landw. Versuchsstationen 34, 311.

²⁾ Wallach u. Claisen, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 8, 311. — Vorländer, Liebig's Annalen 345, 251. — Blau u. Wallis, Liebig's Annalen 345, 261.

Substanz	a) ohne Zucker	b) mit Zucker				theor.
A. 1. Anilinsulfat	9,81 o/o	9,77 o/o	9,75 o/o	9,81 o/o	9,83 o/o	9,86 o/o
2. Betainhydrochlorid	9,13 o/o	9,09 o/o	9,03 o/o	9,05 o/o	9,11 o/o	9,12 o/o
3. Ferrocyankalium	22,81 o/o	22,78 o/o	22,72 o/o	22,74 o/o	22,80 o/o	22,82 o/o
4. Hippursäure	7,81 o/o	7,80 o/o	7,75 o/o	7,79 o/o	7,79 o/o	7,82 o/o
5. Pyrol ²⁾	32,50 ccm	32,30 ccm	32,30 ccm	32,30 o/o	32,40 ccm	—
6. Senfol ²⁾	110,00 ccm	109,80 ccm	109,80 ccm	110,30 ccm	—	32,50 ccm
7. Silberrhodanid	8,48 o/o	—	8,39 o/o	8,43 o/o	8,44 o/o	8,44 o/o
8. Trimethylaminhydrochlorid ²⁾	84,40 ccm	—	84,10 ccm	84,20 ccm	84,20 ccm	—
B. 9. Azetanilid	10,33 o/o	10,03 o/o	9,95 o/o	10,16 o/o	10,22 o/o	10,36 o/o
10. Antipyrin	11,35 o/o	11,10 o/o	10,13 o/o	10,25 o/o	10,59 o/o	14,90 o/o
11. Harnsäure ¹⁾	33,16 o/o	33,11 o/o	32,83 o/o	32,97 o/o	32,98 o/o	33,34 o/o
12. Koffein	28,86 o/o	28,76 o/o	28,55 o/o	28,66 o/o	28,69 o/o	28,87 o/o
13. Silbercyanid ¹⁾	9,83 o/o	—	9,29 o/o	9,43 o/o	9,53 o/o	10,46 o/o
C. 14. Diphenylamin ¹⁾	7,95 o/o	7,61 o/o	8,03 o/o	8,11 o/o	8,12 o/o	8,29 o/o
15. Methylindol	10,09 o/o	9,93 o/o	10,44 o/o	10,47 o/o	10,64 o/o	10,69 o/o
16. Pyridinhydrochlorid ²⁾	kein scharfer Endpunkt	—	81,40 ccm	81,40 ccm	81,50 ccm	—
17. Tetramethylammoniumbromid	0,97 o/o	0,92 o/o	5,11 o/o	6,04 o/o	9,07 o/o	9,03 o/o

¹⁾ Die Substanzen waren reine Reagenzien von Kahlbaum, sie wurden benutzt, wie sie waren, Nr. 11, 13 enthalten scheinbar Spuren von Wasser, weshalb der berechnete Wert wohl nicht erreicht wurde.

²⁾ Da bei diesen Substanzen ein Abwägen schwierig war, wurden sie in einem Lösungsmittel gelöst und gleiche Mengen zur Analyse abpipettiert; die Zahlen geben die verbrauchten Kubikzentimeter Säure an.

Man kann also die Gruppen unterscheiden:

A. Nr. 1—8. Stoffe, welche leicht und gleichmäßig zersetzt werden, und bei denen eine grosse Menge organischer Substanzen keinen sichtbaren Einfluss ausübt.

B. Nr. 9—13. Stoffe, welche schwieriger zersetzt werden als die der ersten Gruppe, teilweise (Nr. 10—13) wirkt der Zusatz von Zucker schädigend auf die Stickstoffumwandlung und bewirkt einen Stickstoffverlust.

C. Nr. 14—17. Stoffe, welche schwierig zerseztt werden, und bei denen Zuckerzusatz fördernd auf die Ammoniakbildung wirkt.

Bei der Bestimmung des Trimethylamins, des Pyridins und des Tetramethylammoniumhydrobromids ergab sich, dass ein Zuckerzusatz die Ammoniakbildung deutlich erleichterte, und dass diese Stoffe ohne Zuckerzusatz nur unvollständig in Ammoniak übergeführt wurden; wie leicht am Geruch zu erkennen war¹⁾. Beim Trimethylamin ist dieser Widerstand ohne Einfluss auf das Resultat, da sich das Amin eben so gut wie Ammoniak titrieren lässt; beim Pyridin ist aber diese Eigenschaft sehr störend, weil sich Pyridin nicht auf die übliche Weise titrieren lässt.

Bei der Gruppe B. sind die beiden Purinderivate bemerkenswert, sie geben bei Anwesenheit von viel Zucker geringe, aber deutliche Stickstoffverluste. Der Verlust ist aber so gering, dass er praktisch wohl kaum in Betracht kommen würde, zum Beispiel bei der Stickstoffbestimmung im Guano, denn der Analysenspielraum liegt bei 0,20% und der Lieferungsspielraum bei 0,25%²⁾. Antipyrin wird ja, wie wohl alle Verbindungen mit Stickstoff-Stickstoffbindungen, sehr unregelmäßig zersetzt, doch scheint auch hier ein Zuckerzusatz den Stickstoffverlust zu vergrössern. Das Silbercyanid verhält sich merkwürdigerweise anders als Ferrocyankalium, vielleicht findet eine schnelle Entstehung von Blausäure statt, oder aber das Silber ist von schädigendem Einfluss, doch müsste dann ebenso das Silberrhodanid Stickstoffverluste zeigen, was aber nicht zu bemerken war.

Bei Gruppe C fällt besonders das quaternäre Ammoniumsalz auf, welches ganz unregelmäßige Zahlen gibt, doch bedarf es hier noch einer Nachprüfung.

¹⁾ Die quantitative Bestimmung folgt später.

²⁾ 26. Hauptvers. d. Verb. d. landw. Versuchsstationen 1908, Seite 9.

Eine theoretische Erörterung über das Verhalten der organischen Substanz bei der Ammoniakbildung möchte ich zurückstellen, bis weitere Versuche den Vorgang genügend erklärt haben.

Vorliegende Untersuchungen sind im agrikulturchemischen Institute der Universität Göttingen ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Ehrenberg meinen verbindlichsten Dank für die jederzeit liebenswürdige Unterstützung auszusprechen.

Göttingen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius.

Ein thermoelektrisches Verfahren zur Bestimmung der Reinheit von Platingeräten haben George K. Burgess und P. D. Sall¹⁾ angegeben.

Dasselbe beruht darauf, dass man das zu untersuchende Platingerät, zum Beispiel einen Tiegel, mit zwei Drähten aus reinem Platin verbindet (sei es, dass man diese im Flambogen anschweisst, sei es, dass man sie mit Platinklammern andrückt) und die eine Berührungsstelle erwärmt, die andere abkühlt. Man misst einerseits die Temperaturdifferenz, andererseits bei Erreichung eines bestimmten Temperaturunterschieds die Stärke des auftretenden thermoelektrischen Stromes

¹⁾ Zeitschrift f. anorganische Chemie 88, 349 (1914).