

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. *Elementaranalyse.*

Ueber Stickstoffbestimmung. Die Bestimmung des Stickstoffs in Düngemitteln behandelt ein Referat von A. Devarda¹⁾. Der Verfasser bespricht in demselben die jetzt in der Praxis eingebürgerten gebräuchlichsten Methoden für die Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen, insbesondere bei Anwesenheit von Nitraten. Da über dieselben seiner Zeit eingehend in dieser Zeitschrift berichtet worden ist, so kann ich mich auf den nochmaligen Hinweis²⁾ beschränken und werde hier nur auf die Angaben Devarda's Bezug nehmen, welche sonstiges Interesse beanspruchen.

Die Ammoniak-Destillation bei Gegenwart von leicht zersetzbaren stickstoffhaltigen organischen Substanzen geschieht am besten mit den sehr verdünnten (circa 300 cc), wässerigen, respective salzsauren Auszügen (nach deren Neutralisation) unter Zusatz eines Ueberschusses von 2 g Magnesia.

Um das häufig auftretende lästige Schäumen bei den Aufschlüssen nach Kjeldahl zu vermeiden, erhitzt man die organische Substanz nach Zusatz der Schwefelsäure direct über der freien Gasflamme, bis eine lebhaft entwickelte Schwefelwasserstoff-Säure auftritt, womit dann auch das Schäumen der Masse aufhört.

Für die darauf folgende Ammoniakdestillation kann Devarda die Anwendung von gusseisernen Kolben³⁾ empfehlen. Bei Benutzung derselben ist auch ein Zusatz von Schwefelkalium zur Zersetzung der Quecksilberamidverbindungen unnöthig, da diese durch die geringe, aber genügende Wasserstoffentwicklung bewirkt wird. Man verdünnt nach vollendetem Aufschluss mit circa 40 cc Wasser, spült die abgekühlte Lösung in den Eisenkolben, gibt 100—120 cc Natronlauge von 1,3 specifischem Gewicht (genügend für 20 cc concentrirte Schwefelsäure) hinzu und destillirt durch directes Erhitzen des Kolbens mit einer kleinen Bunsen-Flamme. Da so der Kolben nicht mehr als 200—220 cc Flüssigkeit enthält, wird auch das Ueberschäumen verhindert.

1) Oesterr.-Ungar. Zeitschr. f. Zuckerindustrie u. Landwirthschaft d. Centralvereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie 1897; vom Verfasser eingesandt.

2) Diese Zeitschrift **27**, 515 (1888), **32**, 235 (1893), **33**, 113 u. 610 (1894), **35**, 215 (1896), **36**, 46 (1897).

3) Gusseiserne Kolben von circa 500 cc Inhalt sind bei Rohrbeck's Nachfolger in Wien für 70 Kreuzer erhältlich.

Bei der vom Verfasser angegebenen Methode ¹⁾ zur Bestimmung des Salpeterstickstoffs, wendet derselbe jetzt eine Legirung von 59 % Aluminium, 39 % Kupfer und 2 % Zink an. Diese Legirung ²⁾ wirkt bei Weitem energischer und wird von der Lauge stärker angegriffen als dies bei der früher empfohlenen der Fall war. Man arbeitet wie folgt:

10 g Salpeter werden zum Liter gelöst. 50 cc dieser Lösung = 0,5 g Salpeter bringt man in einen 1000 cc fassenden Erlensmeyer'schen Kolben, fügt 150 cc Wasser, 5 cc Alkohol und 20 cc Kalilauge von 1,3 specifischem Gewicht hinzu. Man setzt nun 2 g der Legirung in Pulverform zu, verbindet mit der Destillationsvorrichtung und verfährt im Uebrigen wie in dem citirten Referate angegeben.

Für die Bestimmung des Salpeters bei Gegenwart von stickstoffhaltigen organischen Substanzen werden 50 cc der wässerigen oder der salzsauren, dann neutralisirten Lösung mit 230—250 cc Wasser, 5 cc Alkohol, 2—2,5 g Legirung und 15 cc Kalilauge versetzt, dann wird wie oben verfahren. Die Destillation soll nicht länger als 25 Minuten dauern und der Salpetergehalt der angewandten Lösung nicht mehr als 0,5 g betragen.

Die Reduction vollzieht sich hier langsamer, etwa in einer Stunde; dieselbe ist aber trotzdem vollständig. Durch die verdünnte (etwa 0,2 procentige Kalilauge kann auch aus den organischen, stickstoffhaltigen Substanzen kein Ammoniak entwickelt werden.

Einen etwaigen Gehalt der Substanz an Ammoniak bestimmt man durch einfache Destillation ohne Zusatz der Legirung.

Zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs bei Gegenwart von Nitraten hat Devarda die Scovell'sche Methode ³⁾ folgendermaassen modificirt.

0,5 bis 2,0 g der zu untersuchenden Substanz (je nach dem Stickstoffgehalt) werden in das Aufschlusskölbchen gebracht und mit 15 cc einer 6 procentigen Lösung von Salicylsäure in concentrirter Schwefelsäure übergossen. Nachdem die Mischung während einer halben Stunde von Zeit zu Zeit in der Kälte gut geschüttelt worden ist, fügt man nach und nach unter Umschütteln circa 2 g Zinkstaub hinzu und dann 0,7 g metallisches Quecksilber. Man erhitzt nun den Kolben auf dem Drahtnetze zuerst vorsichtig, dann so lange zum Kochen, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist.

¹⁾ Diese Zeitschrift **33**, 113 (1894).

²⁾ Bei der Firma Lenoir & Forster in Wien erhältlich.

³⁾ Diese Zeitschrift **28**, 625 (1889).

Eben so gut eignet sich die von Schenke¹⁾ angegebene Combination der Methoden Ulsch-Kjeldahl, sowie die der Methoden Devarda-Kjeldahl.

Nach dem Verfasser bietet die von ihm angegebene Combination insbesondere Vortheile bei der Bestimmung des Gesamtstickstoffs in Wassern, Jauchen oder anderen schwer zu trocknenden Substanzen.

Die angewandte Substanz, welche nicht mehr als 0,4 g Salpeter enthalten darf, wird in einem 500 cc fassenden Erlenmeyer'schen Kolben auf 150 cc verdünnt, man fügt 1,5 g Legirung und 7—8 cc Kalilauge hinzu und bestimmt den Ammoniak- und Salpeterstickstoff. Nach beendeter Destillation werden nach dem Abkühlen 20—25 cc concentrirte Schwefelsäure und 0,5 g Quecksilber zugesetzt und alsdann wird der Anschluss nach Kjeldahl vollzogen.

Zu der Bestimmung des Salpeterstickstoffs nach der vereinbarten Vorschrift der »Association of Official Agricultural Chemists«²⁾ bemerkt John Fields³⁾, dass es bei manchen Materialien fortgesetzter Aufmerksamkeit bedarf, um ein Ueberschäumen des Kolbeninhalts zu vermeiden. In einigen Fällen trat erst nach 6stündigem Erwärmen das Ende des Schäumens ein. Verdünnt man die durch fortgesetztes stärkeres Erhitzen fast farblos gewordene Flüssigkeit nicht noch warm mit Wasser, so wird häufig das Kaliumsulfat fest und ist dann schwer in Lösung zu bringen.

Diese genannten Uebelstände will der Verfasser durch Anwendung von Schwefelkalium vermeiden.

Das zu untersuchende, Nitrate enthaltende Material wird in einem Aufschlusskölbchen mit 30 cc concentrirter Schwefelsäure, welche 1 g Salicylsäure enthält, übergossen. Man erwärmt vorsichtig, um die Nitrate zu lösen und das spätere Schäumen zu verhindern. Zu der warmen Lösung fügt man portionenweise nach Umschütteln 6—7 g Schwefelkalium hinzu und erhitzt ziemlich rasch zum Kochen. Die Operation ist nach circa einer Stunde beendet ohne dass irgend welche Beobachtung des Verlaufs des Processes erforderlich wäre.

1) Diese Zeitschrift **33**, 611 (1894).

2) Vergl. diese Zeitschrift **35**, 215 (1896).

3) Journal of the Americ. Chem. Soc. **18**, 1102.