

Die allgemeine Anwendbarkeit der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmungs- methode in der praktischen Chemie.

Von
Dr. Carl Arnold.

Die Kjeldahl'sche Methode der Stickstoffbestimmung, deren Grundsätze jetzt wohl allgemein bekannt sind¹⁾, hat seit ihrem Bekanntwerden bis heute sich fast in allen chemischen Laboratorien eingebürgert und in den meisten Fällen die bisher allgemein gebrauchte Will-Varrentrapp'sche Methode verdrängt, nicht nur wegen ihrer grösseren Billigkeit und ihrer grösseren Bequemlichkeit, sondern auch wegen ihrer allgemeineren Anwendbarkeit. So hat Asboth (Chem. Centr. 1886, 161) gezeigt, dass bei Gegenwart von Benzoesäure bez. Zucker auch bei solchen Verbindungen, welche den Stickstoff in einer durch Schwefelsäure verdrängbaren Form enthalten, die Kjeldahl'sche Methode vollständig befriedigende Resultate gibt. Ich habe die Angaben Asboth's geprüft und kann dieselben für Nitrate, Nitro- und Cyanverbindungen nur bestätigen, während ich bei Nitroso-, Azo-, Diazo-, Pyridin-, Chinolin- und salpetrigen Verbindungen von Asboth's Befund abweichende, schlecht- oder nur bei manchen Stoffen stimmende Resultate erhielt. Zugleich habe ich gefunden, dass die Methode für Nitrate, Nitro- und Cyanverbindungen vollständig befriedigende Resultate liefert, wenn man etwa 0,5 g der Substanz mit 1 g Benzoesäure, 1 g Zucker und 20 cc Schwefelsäure zuerst vorsichtig anwärmt und dann bis zur vollen Oxydation in mässig-starkem Sieden erhält; ferner dass wenn man diese Behandlung statt nach Wilfarth unter Zusatz eines Metalls bei Gegenwart von zwei Metallen vornimmt, die Oxydation und also das Hellerwerden der Flüssigkeit bedeutend beschleunigt wird. Ich habe bei meinen Versuchen der oben erwähnten Mischung stets 1 g metallisches Quecksilber und 0,5 g wasserfreies Cuprisulfat zugesetzt. Wird hierauf solange gekocht, bis die Flüssigkeit in der Wärme blaugrün, beim Erkalten farblos geworden ist, so ist eine weitere Oxydation mit Kaliumpermanganat nicht mehr nöthig. Man kann sich aber immerhin von der genügenden Oxydation noch derart überzeugen, dass man der heissen Mischung einige Stäubchen Kaliumpermanganat zusetzt; dieselben müssen ge-

nügen, die Flüssigkeit dauernd violett oder grün zu färben.

Was die Ausführung meiner Methode anbelangt, so habe ich seit meiner ersten Veröffentlichung (Arch. d. Pharm. 1885, 177) folgende Abänderungen getroffen:

1. Das Kölbchen *C* (Fig. 1), in welchem die Substanz mit Schwefelsäure gekocht wird, verschliesst man mit einem in der Mitte bauchig aufgeblasenen Reagircylinder *c*, um einen Verlust durch Spritzen zu vermeiden. Dieser Verschluss verdient dem durch eine Glasbirne vorgezogen zu werden, da er nicht bei einem heftigen Stoss herausgeworfen werden kann und an ihm nicht die condensirte, verdünnte Schwefelsäure so leicht abtropft und

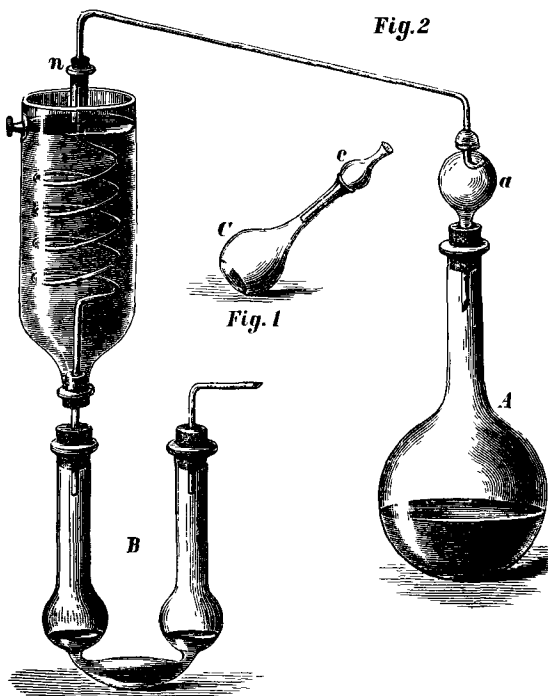


Fig. 1 u. 2.

Spritzen verursacht, wie bei der spitz zulaufenden Birne.

2. Die Beobachtung, dass beim Abdestilliren des Ammoniaks leicht etwas Natriumhydrat in die Vorlage gelangt, hat zur Construction einer ganzen Reihe von Apparaten Veranlassung gegeben.

Nachstehend abgebildetes Rohr (Fig. 2) aus Kaliglas, welches nach meiner Angabe bei Dr. Robert Müncke in Berlin angefertigt wurde, erfüllt seinen Zweck ganz vortrefflich. Man kann reine Natronlauge stundenlang mit Zink erhitzen, ohne dass sich der Titre der vorgelegten Säure ändert, selbst wenn der Kolbeninhalt wiederholt schäumt, stösst und spritzt. Da gegenwärtig fast alles Natronhydrat, welches nicht durch Al-

¹⁾ Vgl. Jahresb. 1883, 1008; 1885, 920.

kohol gereinigt ist, Nitrite enthält, welche beim Erhitzen mit Zink Ammoniak liefern, so ist hierauf bei Prüfung der Materialien Rücksicht zu nehmen. Bei Anwendung von Quecksilber muss der Kalilauge Schwefelkalium zugesetzt werden, um entstandene Mercurammoniumverbindungen zu zersetzen. Man nimmt auf 1 g Quecksilber 10 cc einer 20 proc. Lösung von Kalium sulfuratum. Auch diese Verbindung muss auf Nitrite und Nitrate geprüft werden.

3. Zum Auffangen des gebildeten Ammoniaks benutzt man eine Peligot'sche Röhre B, da man dann den guten Schluss des Destillationsapparates durch Ansaugen der mit der Normalsäure gefüllten Röhre gut prüfen und die Titirung gleich in der Röhre vornehmen kann.

4. Zum Titiren des gebildeten Ammoniaks gebraucht man $\frac{1}{3}$ Normalsalzsäure oder Schwefelsäure, $\frac{1}{3}$ Normalammoniak, sowie Fluoresceïn als Indicator. Titirt man mit diesen Substanzen bei untergelegter schwarzer Glasplatte, so ist ein äusserst scharfes Einstellen des Titors möglich; es darf jedoch keine organische Normalsäure Anwendung finden und auch das Normalammoniak nicht durch Normalalkali ersetzt werden. Selbst bei Anwendung von $\frac{1}{5}$ Normallösungen ist bei Zusatz eines einzigen überschüssigen Tropfens der Ammoniakflüssigkeit die auftretende Fluorescenz eine deutlich erkennbare. Ausserdem besitzt Normalammoniaklösung, namentlich $\frac{1}{3}$ und $\frac{1}{5}$, die Eigenschaft, keine oder kaum nachweisbare Mengen Kohlendioxyd aus der Luft anzuziehen, so dass alle Apparate zur Aufbewahrung der Flüssigkeit unnöthig sind. Ich habe eine Flasche $\frac{1}{3}$ Normalammoniak ein volles Jahr in Gebrauch gehabt, ohne dass sich der Titre veränderte. Näheres über die Methode in Anwendung auf Nitrate, Nitro- und Cyanverbindungen ist in meiner Abhandlung, Arch. d. Pharm. 1886, 792 zu ersehen.

Im nachstehenden suche ich den Beweis zu liefern, dass meine Abänderung der Kjeldahl'schen Methode bei allen technischen Stickstoffbestimmungen anwendbar ist.

1. Bestimmung des Stickstoffs in Brunnen- und Abwasser.

a) 100 cc frisch destillirtes Wasser wurden mit 0,051 g Kaliumnitrat, 0,032 g Ammoniumnitrat und 0,025 Harnstoff versetzt, hierauf in einer Schale auf 10 cc abgedampft, in einen kleinen Kolben gespült und hier vollständig zur Trockne verdampft. Dann wurde mit den oben angegebenen Mengen Benzoësäure, Zucker, Schwefelsäure, Quecksilber und Cuprisulfat versetzt u. s. f. Gefunden wurden 0,0285 g Stickstoff statt 0,0297, also 96 Proc., wobei aber zu beachten ist, dass die zu wenig

gefundene Menge nur 0,0012 g beträgt, also innerhalb der Fehlergrenzen liegt.

b) Derselbe Versuch wurde mit 200 cc Wasser derselben Zusammensetzung wiederholt. Gefunden wurden 0,0584 g Stickstoff statt 0,0594, also 98,3 Proc.

Sobald das Wasser nicht vollständig verdampft ist, so dass die zugefügte Benzoësäure und der Zucker feucht werden, findet bei dem Zusatze der Schwefelsäure sofort zu starke Erwärmung und ein Entweichen von Oxyden des Stickstoffs statt, wie man sich durch in das Kölbchen eingehängtes Jodkaliumstärkekleisterpapier oder durch vorgelegte Ferrosulfatlösung leicht überzeugen kann. Ich erhielt in diesen Fällen 8 bis 10 Proc. Stickstoff zu wenig. — Die Stickstoffbestimmung des Trinkwassers dürfte neben der bis jetzt üblichen Bestimmung der einzelnen stickstoffhaltigen Verbindungen alle Beachtung verdienen.

2. Bestimmung des Stickstoffs in Düngemitteln. Dass die Kjeldahl'sche Methode ohne Zusatz von Benzoësäure und Zucker mit der Dumas'schen Methode gut stimmende Resultate bei Harn, Koth, Träbern, Hefe u. dgl. liefert, habe ich schon im Arch. d. Pharm. 1886, 177 nachgewiesen; die neuerdings vorgenommenen Untersuchungen zeigen, dass dies Verfahren bei Anwendung meiner Verbesserung auch bei solchen Düngemitteln, deren Stickstoffgehalt früher nur nach Dumas genau festgestellt werden konnte, ganz brauchbare Resultate gibt.

a) Rohguanoproben von Pabellon de Pica, welche aus knolligen Massen bestanden, die von zahlreichen Krystallen durchsetzt waren und an Wasser grössere Mengen von Nitraten abgaben, gaben bei Verwendung von je 0,5 bis 0,6 g folgende Stickstoffmenge nach:

	Dumas	Kjeldahl-Arnold	Will-Varrentrapp
I.	9,70 Proc.	9,61 Proc.	8,76 Proc.
II.	3,74 -	3,62 -	3,14 -
III.	4,18 -	4,10 -	3,90 -

b) 0,6 bis 0,85 g einer Superphosphatprobe, welche nach Mittheilung des Fabrikanten Blutmehl und Salpeter beigemischt enthielt, ergaben folgende Stickstoffmengen nach

Dumas	Kjeldahl-Arnold	Will-Varrentrapp
9,48	9,34	8,31 Proc.

c) Fleischmehldünger unbekannter Ursprungs wurde mit 5 Proc. Kaliumnitrat versetzt, worauf folgende Stickstoffmengen gefunden wurden, nach

Dumas	Kjeldahl-Arnold	Will-Varrentrapp
10,14	10,05	9,41 Proc.

Während reine Nitrite nach meiner Methode sich nicht bestimmen lassen, wenn man 0,4 bis 0,5 g derselben auf je 1 g Benzoësäure und Zucker nimmt, so erhält man andererseits doch befriedigende Resultate, wenn

der Gehalt der zu prüfenden Substanz an Nitriten ein verhältnissmässig geringer ist, wie dies ja auch bei den Düngemitteln thatsächlich der Fall ist. Die oben erwähnte Superphosphatprobe wurde mit 10 Proc. Kaliumnitrit gemischt und nach Kjeldahl-Arnold behandelt. Eine vorgelegte Ferrosulfatlösung wurde deutlich braun gefärbt. Sodann wurden nur 6 Proc. Kaliumnitrit zugesetzt, worauf eine vorgelegte Ferrosulfatlösung nicht verändert wurde. Es wurde Stickstoff gefunden nach

Kjeldahl-Arnold	Berechnet
9,810 Proc.	9,899 Proc.

Diese Resultate zeigen die allgemeine Anwendbarkeit der Methode nach meiner Verbesserung. Es ist zu wünschen, dass die Untersuchungen noch auf eine grössere Anzahl von ähnlichen Stoffen ausgedehnt würden, wozu sich namentlich in agriculturchemischen Laboratorien die beste Gelegenheit bieten dürfte.

Hannover, chemisches Laboratorium der Kgl. Thierarzneischule.

Zur technischen Gasanalyse.

Von
Ferd. Fischer.

Eine sichere Betriebsaufsicht ist bei Feuerungen jeder Art, bei Hohöfen, in Schwefelsäurefabriken u. s. w. nur mit Hülfe von Gasanalysen möglich. Auf Grund der Erfahrungen, welche ich bei mehr als 3000 Gasanalysen gesammelt habe, halte ich zur Beurtheilung von Dampfkesselfeuerungen¹⁾, Stubenöfen²⁾, Centralheizungen³⁾, Ziegel- und Porzellanöfen⁴⁾, Ultramarinöfen⁵⁾, Sodaschmelzöfen⁶⁾, Potascheöfen⁷⁾ u. dgl. den früher⁸⁾ beschriebenen Apparat für den handlichsten und besten. Um die geringen Mengen von brennbaren Gasen zu bestimmen, welche in normalen Verbrennungsgasen vorkommen, sind meist selbst genaue maassanalytische Verfahren unzureichend. Solche mit Platinspiralen (Orsat), Palladiumasbest u. dgl.

¹⁾ Dingl. (1878) 229, 130; (1879) 232, 346; 233, 183; Jahresb. 1881, 146, 1045 u. 1050; 1882, 131; 1883, 1289; 1885, 1295.

²⁾ Jahresb. 1879, 1259.

³⁾ Jahresb. 1885, *1321.

⁴⁾ Jahresb. 1883, 619. Dingl. (1878) 228, 248 u. *400.

⁵⁾ Dingl. (1876) 221, 471; (1879) 232, 430.

⁶⁾ Jahresb. 1877, 298; 1880, 274.

⁷⁾ Dingl. (1878) 229, 446.

⁸⁾ Jahresb. 1880, *231.

schaden mehr als sie nützen, da sie zu unrichtigen Schlüssen führen. Hier muss die Gewichtsanalyse mit einer, während eines längeren Zeitraumes unmittelbar durch die Apparate angesaugten Probe (nicht mit eingeschaltetem Gasometer u. dgl.) ausgeführt werden, gleichzeitig aber auch je alle 5 oder 10 Minuten eine Augenblicksprobe mit dem erwähnten Apparate, um den Gang der Verbrennung verfolgen zu können⁹⁾.

Derselbe Apparat ist vortheilhaft zu verwenden zur Untersuchung der Hochofen- und Cupolofengase¹⁰⁾, der Beurtheilung von Puddelöfen¹¹⁾, ja selbst zur Untersuchung der Röstgase in Schwefelsäurefabriken¹²⁾, der Saturationsgase in Zuckerfabriken, zur Beurtheilung von Erdöllampen und Gaskraftmaschinen¹³⁾ u. dgl.

Bei Gasfeuerungen¹⁴⁾ genügt für die gewöhnliche Betriebsaufsicht derselbe Apparat vollkommen. Hier ist ja nur wesentlich dafür zu sorgen, dass die Generatorgase möglichst wenig Kohlensäure (nebst viel Kohlenoxyd) enthalten, die entweichenden

⁹⁾ Z. deutsch. Ing. 1886, 46; Jahresb. 1885, *1295.

Weitaus die meisten Dampfkessel haben einen zu grossen Rost, arbeiten in Folge dessen mit grossem Luftüberschuss und lassen daher viel Wärme in den Schornstein. Die Gase eines Dampfkessels enthielten z. B. 1,8 Proc. Kohlensäure und 19 Proc. Sauerstoff bei 169°, entsprechend einem Wärmeverlust von 3921 W. E. für je 1 k Kohle oder 60 Proc. des Gesamtbrennwerthes. Nachdem Mauerwerk, Rost u. dgl. gründlich ausgebessert, die Zugstärke an der Hand von Gasuntersuchungen geregelt war, enthielten die Gase 18,7 Proc. Kohlensäure und 1,7 Proc. Sauerstoff, entsprechend einem Wärmeverlust von nur 508 W. E. oder 7 Proc.!

Zur gewöhnlichen Betriebsaufsicht genügt es völlig, zeitweilig etwa 3 rasch (je etwa 5 Minuten) hintereinander genommene Gasproben auf Kohlensäure und Sauerstoff zu untersuchen. Je mehr Kohlensäure, ohne Kohlenoxyd, vorhanden ist, um so besser ist die Feuerung (1,1 CO₂ + O müssen bei Steinkohle etwa = 20,5 sein, wenn die Verbrennung vollständig ist).

Namentlich für grössere Anlagen empfiehlt es sich, ein enges Bleirohr mit dem im Rauchcanal befestigten Rohr zu verbinden (hier aber einen losen Asbestpfropf einzuschalten, um Russ u. dgl. zurückzuhalten) und bis in das Laboratorium, den Geschäftsraum u. dgl. zu leiten. Um dann jederzeit Gasproben nehmen zu können, lässt man zunächst so viel Gas absaugen, um die Leitung damit zu füllen, und nimmt dann eine Probe.

¹⁰⁾ Jahresb. 1879, 71; 1884, 37; 1885, 37.

¹¹⁾ Jahresb. 1881, 35; vgl. Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig, Vieweg u. Sohn) S. *222.

¹²⁾ Jahresb. 1885, 209.

¹³⁾ Jahresb. 1883, 1229; Dingl. (1883), 249, 181; Z. deutsch. Ing. 1886, 877.

¹⁴⁾ Vgl. Jahresb. 1880, *931; 1883, 1263; 1885, 1266.