

**151. E. Berl und H. Burkhardt: Über eine rasch auszuführende halbmikrochemische Stickstoff-Bestimmungsmethode.**

[Aus d. Chem.-techn. u. elektrochem. Institut d. Techn. Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 1. März 1926.)

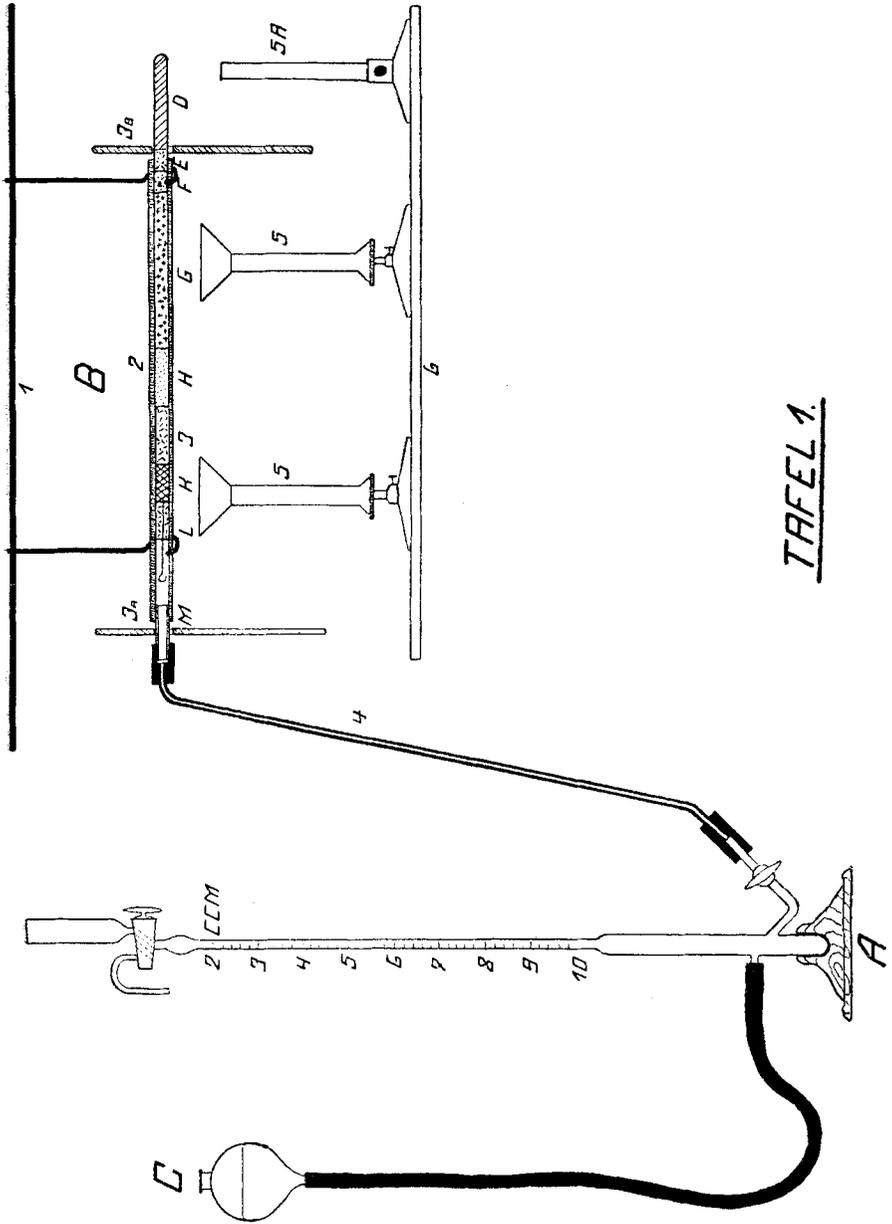
Die im Nachfolgenden beschriebene Modifikation der Dumasschen Stickstoff-Bestimmungsmethode schließt sich einigermaßen an die Arbeitsart der voranstehenden Mitteilung an. Stickstoff-haltige Substanzen mit einer Einwage von 3—6 mg Stickstoff-Gehalt, entsprechend 3—6 ccm unreduziertem Stickstoff, werden durch eine Verbrennung im Vakuum rasch und mit geringem Gasaufwand auf ihren Stickstoff-Gehalt untersucht. Leichtflüchtige Substanzen müssen bei Normaldruck verbrannt werden, wodurch eine Verlängerung der Analysendauer eintritt.

Apparatur: In einer Röhre aus schwer schmelzbarem Glas, 30 cm lang, 9 mm lichte Weite, wird folgende Füllung eingebracht (vergl. Tafel 1<sup>1)</sup>): bei D 5 cm Rohrlänge Magnesit, auf 2 mm maximale Korngröße zerstoßen, ohne daß das Feingepulverte abgeseigt wird. Hierauf schichtet man 1 cm grobes (E) und 1 cm fein gepulvertes Kupferoxyd (pro analysi von E. Merck, Darmstadt) auf (F)<sup>2)</sup>. Die auf  $\frac{1}{100}$  mg abgewogene Substanz wird in einem Mischgefäß (s. voranstehende Mitteilung) mit ca. 3—4 g feinem Kupferoxyd innigst gemischt, eingefüllt und das Mischrohr mehrfach mit neuen Mengen von feinem Kupferoxyd ausgespült und diese Mengen in das Verbrennungsrohr auf insgesamt 8 cm aufgefüllt (G). Hierauf folgen 3 cm feines (H) und 3 cm grobes Kupferoxyd (J), ferner das reduzierte, 2 cm lange Kupferdrahtnetz-Röllchen mit einer Kupferdrahtöse (K) und nochmals 2 cm grobes Kupferoxyd und ein 3 cm langer Glasstab (M), der den Zweck hat, das tote Volumen zu verringern. Das beschickte Verbrennungsrohrchen wird in wagerechter Lage ein wenig geklopft, um eine Rinne zu bilden und in die mit Asbest ausgekleidete Hülse (2) (s. voranstehende Mitteilung) eingeschoben, mit Asbestblenden (3a und 3b) versehen und durch die 85 cm lange, 1 mm lichte Weite besitzende, fast senkrecht stehende Capillare (4) mit dem mit Quecksilber gefüllten Azotometer (A) verbunden. Die Meßröhre des Azotometers ist in  $\frac{1}{50}$  ccm geteilt und gestattet die genaue Ablesung von  $\frac{1}{100}$  ccm.

Durch entsprechendes Heben und Senken der Niveaueugel (C) und Öffnen und Schließen der am Azotometer befindlichen Glashähne wird die in der Apparatur befindliche Luft ausgepumpt. Wenn Luftleere erzielt ist, wird die Niveaueugel (C) einige Zentimeter tiefer als der Seitenhahn des Azotometers (A) gestellt. Das Quecksilber steigt bei geöffnetem Seitenhahn in der Capillare (4) hoch, ohne indes infolge deren Höhe in das Verbrennungsrohrchen eintreten zu können. Nun wird mit dem entzündeten Brenner (5a) durch Erhitzen des Magnesites bei D Kohlendioxyd entwickelt und das Azotometer-Rohr zweimal mit Kohlendioxyd gefüllt. Vor dem Herausdrücken des Gases wird der Brenner (5a) jeweils auf kurze Zeit bei Seite gestellt, der Seitenhahn des Azotometers geschlossen und nunmehr das Kohlendioxyd durch Heben der Quecksilberkugel (C) aus dem Azotometer bei geöffnetem Greiner-Friedrichs-Hahn ausgetrieben. Hierauf werden in das Azotometer 12 ccm Kalilauge (1:2) eingesaugt, die Niveaueugel (C) bei geschlossenem oberem Greiner-Friedrichs-Hahn tiefgestellt und geprüft, ob bei neuerlichem Kohlensäure-Entwickeln alle Luft, wie das fast immer der Fall ist, bis auf verschwindend kleine Bläschen aus dem Apparat verdrängt ist. Sollten sich doch noch einige Glasbläschen sammeln, dann treibt man sie durch Heben von C und vorheriges Schließen des Seitenhahnes des Azotometers aus, wobei jedesmal der Brenner (5a) vorübergehend bei Seite gestellt wird, um ein Aufblasen der Verbrennungsröhre zu vermeiden.

<sup>1)</sup> Das Verbrennungsrohr samt Zubehör ist im ungefähren Maßstab 1:4, das Azotometer im Maßstabe 1:8 wiedergegeben.

<sup>2)</sup> Das gebrauchte Kupferoxyd ist durch Behandeln mit verd. Salzsäure, Waschen mit Wasser, Glühen im Kupfer- oder Nickel-Tiegel und Absieben neuerlich verwendbar.



TAFEL 1.

Substanz	Einwage mg	a	gef. ccm N <sub>2</sub> red.	b	ber. ccm N <sub>2</sub> red.	c	Differenz b—c	d	% N theoret.	e	% N gef. ohne Korrektur	f	% N gef. mit Korrektur	g	% des vorh. N gefunden	h	Elemente der Substanz	i	Re- mer- kung
Phthalimid .....	33.19		2.60		2.53		0.07		9.53		9.79		9.56		100.3		C H O N		
"	52.59		4.06		4.01		0.05		9.53		9.66		9.52		99.9		"		
"	31.89		2.49		2.43		0.06		9.53		9.76		9.52		99.9		"		
"	62.07		4.78		4.73		0.05		9.53		9.64		9.52		99.9		"		
Harnstoff .....	11.82		4.47		4.41		0.06		46.66		47.34		46.70		100.1		"		
"	12.21		4.62		4.56		0.06		46.66		47.26		46.65		100.0		"		
"	17.27		6.51		6.44		0.07		46.66		47.11		46.68		100.1		"		
<i>p</i> -Nitro-acetanilid .....	23.82		3.02		2.96		0.06		15.56		15.85		15.52		99.7		"		
"	36.58		4.61		4.55		0.06		15.56		15.77		15.56		100.0		"		
Cyanidin-Nitrat .....	17.97		6.66		6.60		0.06		45.91		46.38		45.94		100.1		"		
"	19.82		7.34		7.28		0.06		45.91		46.31		45.93		100.1		"		
Trinitro-toluol .....	28.14		4.23		4.17		0.06		18.51		18.78		18.51		100.0		"		
"	35.42		5.31		5.24		0.07		18.51		18.73		18.52		100.0		"		
"	76.07		6.95		6.93		0.02		11.38		11.43		11.33		99.6		"		nicht evakuiert
Nitro-benzol .....	60.26		5.53		5.49		0.04		11.38		11.48		11.35		99.8		"		
"	31.26		3.13		3.07		0.06		12.28		12.51		12.27		99.9		C H N S		
Thio-carbanilid .....	26.61		2.67		2.61		0.06		12.28		12.57		12.28		100.0		"		
"	25.72		2.99		2.94		0.05		14.27		14.53		14.24		99.8		C H O N Cl		
<i>p</i> -Chlor-dinitro-diphenyl- amin .....	29.35		3.41		3.35		0.06		14.27		14.52		14.26		99.9		"		
"	24.61		2.87		2.81		0.06		14.27		14.58		14.27		100.0		"		

Ist alle Luft ausgetrieben, dann erhitzt man die reduzierte Kupferdrahtnetz-Rolle und das Kupferoxyd bei L, K und J rasch, jedoch so, daß L nur zu  $\frac{2}{3}$  in Rotglut gerät (dies, um etwa gebildetes CO in CO<sub>2</sub> überzuführen), mindert die Kohlendioxyd-Entwicklung aus dem Magnesit auf ein Minimum, entfernt den Asbestschild (3 b) und beginnt nun vom Magnesit aus das Verbrennungsrohr zu erhitzen. Durch allmähliches Vergrößern der Flamme und langsames Vorrücken des rechten Brenners (5) wird die ganze Rohrfüllung auf Rotglut gebracht, wobei man darauf achtet, daß in das Azotometer Gasblasen mit mäßiger Schnelligkeit, einzeln leicht zählbar, eintreten. Ist die Kupferoxyd-Schicht bis auf den Rest bei L auf Rotglut gebracht, dann wird die Kohlendioxyd-Entwicklung aus dem Magnesit verstärkt, so daß alle Stickstoff-Anteile in das Azotometer gespült werden. Nach kurzer Zeit werden die Flammen gelöscht, der untere Hahn von (A) geschlossen und die Capillare (4) vom Azotometer abgenommen. Durch entsprechendes Schräghalten des Azotometers werden die in dem Knie des Einleitungsrohres befindlichen Gasblasen in den Meßraum gebracht. Zum Temperatenausgleich wird einige Zeit stehen gelassen und die Temperatur durch ein genaues Thermometer bestimmt, dessen Quecksilberkugel in der Mitte des freien Gasraumes unmittelbar am Azotometer befestigt ist. Das Niveaugefäß (C) wird nun so eingestellt, daß im Gasraum weder Überdruck noch Unterdruck herrscht. Zu diesem Zweck bringt man etwas Kalilauge (1:2)<sup>3)</sup> in den Trichter und stellt (C) so ein, daß bei geöffnetem Greiner-Friedrichs-Hahn weder Gas ein- noch austritt. Ist dies geschehen, dann schließt man den oberen Hahn, wartet noch einige Zeit, um alle viscosa Lauge nach unten zusammenlaufen zu lassen, unterstützt dieses Zusammenlaufen durch Klopfen der Azotometer-Kugel und liest dann das Volumen des Gases auf  $\frac{1}{100}$  ccm genau ab.

Zur Berechnung wird bei abgelesenem Barometerstand und Temperatur die beigezeichnete Fluchtlinientafel b benützt.

Die Zusammenstellung der Analysen-Resultate zeigt, daß alle abgelesenen Stickstoff-Volumina um einen konstanten Betrag, und zwar bei der angewandten Apparatur und Arbeitsweise um im Mittel 0.07 ccm (reduziert 0.06 ccm) zu hoch sind. Die Ursache hierfür wird man in dem Verbleiben von Luftresten im Magnesit und im Kupferoxyd und im Adhären der viscosen Lauge an der Glas-Capillare des Azotometers zu suchen haben. Dieses konstant bleibende Mehrvolumen, das sich aber bei verschiedenen großen Einwägen prozentual verschiedenartig auswirkt, wird berücksichtigt, in der Art, daß man das abgelesene Stickstoff-Volumen vor der Reduktion auf Normalbedingungen um 0.07 ccm verringert und den Logarithmus der nunmehr erhaltenen Zahl notiert. Durch die Benützung der Fluchtlinientafel erhält man den Logarithmus des Reduktionsfaktors entweder für ccm oder mg Stickstoff, indem man eine Gerade durch die Zahl, welche den Barometerstand und die Temperatur wiedergibt, legt und den Schnittpunkt mit der rechts befindlichen Einteilung abliest. Die so erhaltenen Logarithmen werden addiert und von der erhaltenen Summe der Logarithmus der Einwage abgezogen. Die ermittelte Korrektur, von 0.07 ccm bzw. 0.06 ccm reduziert, ist eine Apparaten-Konstante. Bei anders dimensionierten Apparaten und anderen Füllstoffen des Verbrennungsrohres ist durch wiederholte Analyse einer chemisch reinen, stickstoff-haltigen Substanz der Betrag der Korrektur zu bestimmen und bei den Untersuchungen zu verwenden.

Im Durchschnitt bedarf man für eine Stickstoff-Bestimmung einschließlich Einwägen, Herrichtung des Rohres, Ablesen und Rechnen 35–45 Min. bei einem Gasverbrauch von ungefähr 100–150 Litern je Analyse.

Darmstadt, den 26. Februar 1926.

<sup>3)</sup> Auf die genaue Konzentrations-Herstellung ist zu achten, da die Tensionsangaben der Fluchtlinientafel b auf dieser Konzentration beruhen.