

- 1938 H. Wildbolz, V. Kohlschütter und K. Huber, Über Selbstertrümmerung der Blasensteine. Schweiz. med. Wochschr. **68**, 872.
- 1939 V. Kohlschütter †, Die chemische Bedeutung somatoider Körper. Helv. **22**, 277.
— und Eggenberger, Bildung somatoider Strukturelemente bei der elektrolytischen Metallabscheidung. Helv. **22**, 283.
— und Dürrenmatt, Prinzipien der genetischen Stoffbildung IX. Stoff-Formung im Gasmedium. Helv. **22**, 457.
— und Stocker, Kathodische Metallabscheidung in festen Elektrolyten. Helv. **22**, 869.

In Buchform.

- 1897 V. Kohlschütter, Ernst Florens Friedrich Chladni (Hamburg).
- 1911 — Forschung und Erfindung in der Chemie (Bern).
- 1917 — Die Erscheinungsformen der Materie (Leipzig).
- 1918 — Nebel, Rauch und Staub (Bern).
- 1922 — Vom Beruf des Chemikers (Bern).
- 1928 — Universitätsgeist und Fachleben (Bern).
- 1928 — *Smith-Haber's* praktische Übungen zur Einführung in die Chemie. Unter Mitarbeit von W. Feitknecht und H. W. Kohlschütter neu herausgegeben von V. Kohlschütter (3. Auflage).
- 1930 — Dasselbe (4. Auflage).

127. Beitrag zur mikro-gasanalytischen Bestimmung des Stickstoffgehaltes organischer Verbindungen

von H. Gysel.

(18. VIII. 39.)

Die quantitativen Stickstoffbestimmungen gehören in den analytischen Laboratorien zu den meistverlangten Elementaranalysen. Aus diesem Grunde ist das Bedürfnis, die gebräuchlichen Methoden zu verbessern und leistungsfähiger zu gestalten, besonders gross.

Die vorliegende Arbeit beschreibt nun eine Modifikation der mikro-gasanalytischen Methode von *Pregl*¹⁾, den Stickstoffgehalt organischer Verbindungen zu ermitteln. Die modifizierte Apparatur zur Verbrennung der Substanzen und die verbesserte Arbeitsweise ermöglichen es, die Stickstoffbestimmungen in einer zwei- bis dreimal kürzeren Zeit, das heisst in 35—45 Minuten effektiver Arbeitszeit und zudem genauer, leichter und zuverlässiger auszuführen. Dies wird hauptsächlich durch Abänderung der *Pregl's*chen Rohrfüllung und durch die Vermeidung der Zeitverluste für das Abkühlen und erneute Aufheizen der Glühkörper zwischen zwei Stickstoffbestimmungen erreicht. Die Glühöfen werden nicht mehr mit Gas, sondern erstmals elektrisch geheizt.

¹⁾ *Fritz Pregl*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., Seite 84.

Der elektrische Verbrennungsapparat.

Der von uns hergestellte Verbrennungsöfen¹⁾ besteht aus einem festmontierten, elektrisch geheizten Verbrennungskörper, mit einer Temperatur von 720—730°C, und einem verschiebbaren Verbrennungskörper (Schiebeofen) mit einer Temperatur von 800—810°. Diese Temperaturen stellen die untere Grenze dar, bei denen wir noch gute und zuverlässige Resultate erhielten. Höhere Temperaturen werden wohl kaum gewählt werden können, weil dann die Supremaxverbrennungsröhren zu stark beansprucht werden. Dass die Verbrennungstemperaturen aber ausreichen und die vorliegende Methode allen Anforderungen genügt, beweisen mehrere Hundert auf diese Art und Weise ausgeführte Stickstoffbestimmungen organischer Substanzen der verschiedensten Konstitutionen.

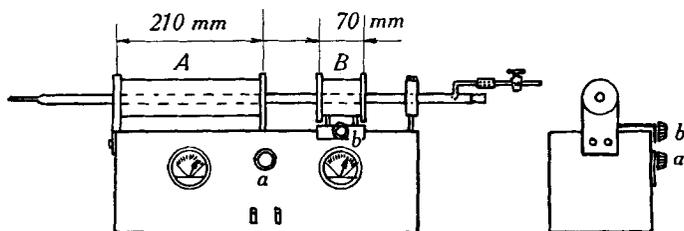


Fig. 1.

Der elektrische Verbrennungsapparat.

A Langer Ofen.

B Schiebeofen.

b Drehknopf für kleine Verschiebungen des Schiebeofens *B*.

a Knopf für grössere Verschiebungen.

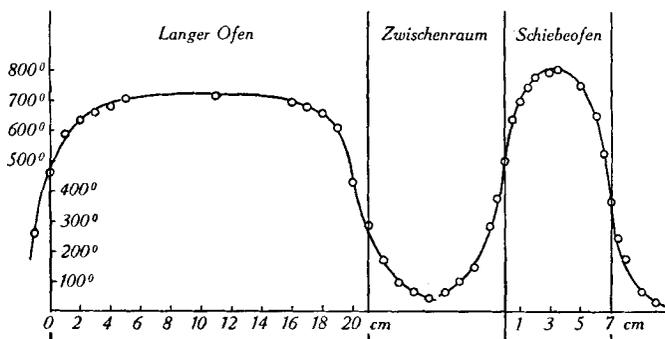


Fig. 2.

Temperaturkurve im Inneren des Verbrennungsrohres bei einem Abstand des langen Ofens vom Schiebeofen von 90 mm.

¹⁾ Es handelt sich um einen Verbrennungsöfen von ähnlicher Konstruktion wie ihn Herr Dr. *M. Furter*, Privatdozent an der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich, für die Kohlenwasserstoffbestimmungen gebaut hat.

Die Figur 1 zeigt den Verbrennungsapparat in Vorder- und Seitenansicht. Die Kurven der Figur 2 zeigen die an den verschiedenen Stellen unserer Verbrennungskörper gemessenen Temperaturen. Die schwache Unsymmetrie der Temperaturkurven rührt daher, dass die beiden einander zugekehrten Flächen der Glühöfen nicht gleich gut gegen Temperaturverlust abgedichtet wurden.

Der Schiebefofen B (Figur 1) kann mit Hilfe der Schraube a sehr leicht millimeterweise verschoben werden und macht es uns, im Vergleich zu den Gasöfen, sehr leicht, die gewünschte Verbrennungsgeschwindigkeit (die wir an den aufsteigenden Blasen im Azotometer erkennen) einzustellen.

Die relativ grosse Temperaturkonstanz der elektrischen Öfen bietet uns einen grossen Vorteil, denn sie erlaubt uns, die Temperaturverhältnisse in der eigentlichen Verbrennungszone, nämlich im Zwischenraum zwischen den beiden Glühöfen, festzustellen und für die Verbrennung empfindlicher Verbindungen auszuwerten.

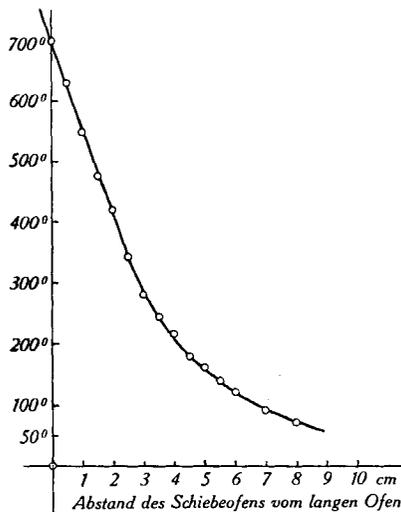


Fig. 3.

Temperaturen im Verbrennungsrohr, gemessen in der Mitte des Zwischenraumes beider Glühöfen, bei verschiedenen Abständen derselben voneinander.

Die Kurven der Figur 3 zeigen die vermitteltst eines Thermoelementes ermittelten Temperaturen in der Mitte der beiden Glühkörper, gemessen im Innern des Supremaxrohres, bei verschiedenen Abständen des Schiebefofens vom langen Ofen. Die Kenntnis der Kurven der Figuren 2 und 3 ermöglicht es uns, jede Substanz „individuell“ zu verbrennen und ist daher besonders wertvoll, wenn wir leicht zersetzliche Substanzen oder bei niederen Temperaturen

siedende Verbindungen analysieren müssen. Zersetzen sich die Verbindungen zu schnell, oder verflüchtigen sie sich zu rasch, so verbrennen sie unvollkommen und ergeben falsche Resultate. Haben wir beispielsweise eine Verbindung, die bei 160° siedet, so sagt uns die Kurve Figur 3, dass wir die Substanz in die Mitte der 5 cm auseinanderstehenden Verbrennungsöfen bringen müssen. Schalten wir nun den elektrischen Strom des Schiebeofens ein, so wird die Substanz im Porzellanschiffchen langsam auf 160° erhitzt, und sie wird, da die Temperatur sich asymptotisch dem Grenzwert nähert, ebenso langsam verdunsten und verbrennen. Es ist auf diese Weise sehr leicht, stark flüchtige und leicht zersetzliche Verbindungen wünschgemäss zu verbrennen.

Ein Vorteil der elektrischen Verbrennungsöfen liegt auch im Wegfall der grossen Abgasmengen, wie sie bei gasgeheizten Öfen entstehen. Die Gasöfen belästigen übrigens die Analytiker durch grosse Wärmestrahlung und grosse Wärmeverluste. Die Letzteren sind oft so gross, dass die Laboratoriumstemperaturen übermässig steigen und die Genauigkeit anderer Bestimmungen beeinträchtigen.

Das Verbrennungsrohr.

Für die Verbrennungen verwenden wir Supremaxröhren mit seitlichem Ansatz, wie sie auch für die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmungen benützt werden. Siehe Figur 4, die auch über die Rohrfüllung Aufschluss gibt.

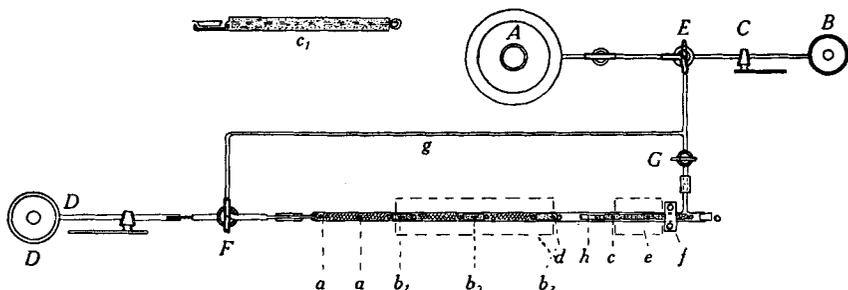


Fig. 4.

Die zusammengestellte Stickstoffbestimmungsapparatur.

Die drei reduzierten Spiralen aus Kupferdrahtnetz, b_1 , b_2 und b_3 liegen an den beiden Enden und in der Mitte des langen Verbrennungsöfens. Die Spirale der Mitte entspricht derjenigen in der *Pregl'schen* Rohrfüllung, sie wird von der Spirale b_3 entlastet. Spirale b_1 dient dagegen als Sicherungsspirale.

Um die Stickstoffbestimmungen rascher ausführen zu können, umgehen wir die relativ grossen Zeitverluste für das jeweilige Anheizen des Verbrennungsrohres vor der Bestimmung und das Ab-

kühlen desselben nach jeder Verbrennung. Wir lassen den Rohrteil mit der „permanenten Füllung“ während des ganzen Arbeitstages ununterbrochen auf voller Verbrennungstemperatur. Die zur Verbrennung bestimmte, hier im Gegensatz zur *Pregl'schen* Methode in einem Porzellanschiffchen vorbereitete Substanz muss daher so in den kalten vorderen Teil des Verbrennungsrohres eingeführt werden, dass auf keinen Fall Luft in dasselbe gelangen kann. Dies erreichen wir vermitteltst eines Kohlendioxydstromes, den wir während des Einführens der neuen Substanz in das Verbrennungsrohr im Gegenstrom aus demselben herausströmen lassen. Dieses Kohlendioxyd wird auch dem Kipp *A* entnommen und durch ein spezielles Zuleitungsrohr *g*, das mit einem Dreiweghahn versehen ist, in den Schnabel des Verbrennungsrohres eingeleitet (siehe Figur 4). Auf diese Weise ist es ausgeschlossen, dass während des Wechsels der Porzellanschiffchen Luft in das Verbrennungsrohr gelangt und dass deren Sauerstoff die reduzierten und glühenden Kupferspiralen oxydieren kann.

Die Zeit, die nötig ist, um nach einer Verbrennung den freige gewordenen Stickstoff aus dem Supremaxrohr in das Azotometer hinüberzuspülen, ist abhängig vom Gasvolumen des Rohres. Um nun dieses zu verkleinern, wird die Füllspirale *c* in das Rohr eingeführt. Dieselbe verhütet zugleich ein Zurückschlagen der Substanzdämpfe während der Verbrennung. Eine Verlängerung der Füllspirale aus Kupferdrahtnetz dient zur Aufnahme des Porzellanschiffchens, das auf diese Weise sehr schnell und bequem in das Rohr eingeführt und herausgenommen werden kann.

Beim schnellen Einführen der Füllspirale aus Kupferdraht könnten gelegentlich Spuren von Luft in das Verbrennungsrohr gelangen. Diese kleine Luftmenge kann nicht schaden, weil der Sauerstoff derselben durch die Entlastungsspirale *b₃* aufgefangen wird. Der restliche Stickstoff aber wird automatisch herausgespült, weil vor jeder Bestimmung des Stickstoffes die Zuleitungen des frisch angeschlossenen Azotometers mit Kohlendioxyd luftfrei gemacht werden müssen. Die Verbrennung wird erst begonnen, nachdem im Azotometer Mikroblasen aufsteigen.

Da im Gegensatz zur Methode von *Pregl* nie mehr als Spuren von Luft in das Verbrennungsrohr kommen und sich kein Stickstoff durch die Abkühlung des Rohres in die Kapillaren der Kupferoxydrahtstücke einschleichen kann, erübrigt sich ein zeitraubendes Spülen des Rohres mit Kohlendioxyd, man erhält sofort tadellose Mikroblasen.

Der Kohlendioxydverbrauch für die Stickstoffbestimmungen ist überraschend klein, so dass die Kipp'schen Kohlendioxydentwickler sehr lange halten.

Ein kleiner Nachteil dieser Methode scheint die Tatsache zu sein, dass man nicht nach jeder Bestimmung die reduzierte Kupferspirale b_2 kontrollieren kann. Da im Tag auf ein und derselben Apparatur oft 8—10 Stickstoffbestimmungen ausgeführt werden, so empfiehlt es sich, die bereits erwähnte Sicherungsspirale b_1 einzufügen. Die drei reduzierten Kupferspiralen erlauben uns, 20—30 Bestimmungen ohne Kontrolle der reduzierten Rohrfüllung auszuführen.

Bei Benützung neuer Kupferdrahtnetzspiralen müssen dieselben sehr gründlich ausgeglüht werden. Die meisten käuflichen Kupferdrähte und Kupferdrahtnetze sind, um ihre Oxydation zu verhindern, mit einem stickstoffhaltigen Lack überzogen.

Da die Verbrennungsröhren durch die elektrische Heizung viel mehr geschont werden als durch die Gasheizung, und sie nicht nach jeder Bestimmung abgekühlt werden müssen, um nachher gleich wieder erhitzt zu werden, haben sie eine viel grössere Lebensdauer. Einzelne unserer Supremaxröhren haben über 200 Verbrennungen überstanden. In dieser Zeit mussten die reduzierten Spiralen aus Kupferdrahtnetz nur 3- bis 4mal frisch reduziert werden.

Die zusammengestellte Apparatur. (Figur 4.)

- A Kohlendioxydentwickler.
- B Kontrollazotometer, dasselbe dient nur zur gelegentlichen qualitativen Kontrolle des Kohlendioxyds. Es besitzt keine Volumenskala.
- C Glashahn zur Feinregulierung des Kohlendioxydstromes.
- D Azotometer mit Hahn, der beim Spülen des Rohres mit Kohlendioxyd die gewünschte Blasenanzahl einstellen lässt.
- a Drahtförmiges Kupferoxyd.
- b Spiralen aus reduziertem Kupferdrahtnetz mit Oesen aus Kupferdraht.
- c Füllkörper aus Kupferdrahtnetz mit Verlängerung für die Aufnahme des Porzellanschiffchens.
- c_1 Füllkörper vergrößert gezeichnet. Derselbe kann, muss aber nicht reduziert werden.
- d Angedeutete Lage des langen Glühofens.
- e Lage des Schiebefens beim Beginn der Verbrennung.
- f Klemme zur Befestigung des Verbrennungsrohres.
- h Porzellanschiffchen.

Trotz der vielen Schlauchverbindungen und Glashähne stellen wir keine Zunahme der Fehler fest. Es ist jedoch notwendig, dass man, sofern die Apparatur mehr als zwei Tage nicht mehr benützt worden ist, eine sogenannte Blindverbrennung durchführt. Das heisst, wir machen eine „Stickstoffbestimmung“, ohne Substanz in das Verbrennungsrohr zu bringen.

Die Vorbereitung der Substanz.

In einem Porzellanschiffchen (Dimensionen: $l = 25$ mm, $b = 5$ mm, $h = 2—3$ mm) werden je nach dem Stickstoffgehalt 0,8—3,5 mg Substanz eingewogen. Dann überdeckt man die Einwage mit je 20—30 mg Kupferoxydpulver und Bleichromat. Vermittelt eines Eisendrätchens wird die Substanz sehr gut mit den

beiden Zusätzen vermischet. Das Drächtchen selber, das eine Länge von ca. 30 mm hat, wird, um Substanzverlust zu vermeiden, in das Porzellanschiffchen gelegt.

Erst nach diesen Vorbereitungen und den beiden genannten Zusätzen, gelang es uns, bei allen Verbindungen gute Resultate zu erhalten. Dies war vorher bei gewissen, den Stickstoff als Heteroatom enthaltenden heterocyclischen Verbindungen nicht der Fall¹⁾.

Flüssigkeiten werden wie üblich in Glasphiolen eingewogen die möglichst klein sind. Vor dem Einschieben der Substanz in das Verbrennungsrohr wird die Kapillare der Phiole geöffnet und in die Oxidationsmischung des Porzellanschiffchens gesteckt.

Ausführung der Stickstoffbestimmung.

Haben wir bei verbrennungsbereitem Ofen die Schaltung, wie sie die Figur 4 zeigt (Hahn *F* verbindet Zuleitungsrohr *g* mit dem Verbrennungsrohr, Hahn *G* geschlossen), so nehmen wir den Gummistopfen *o* weg und ziehen die Füllspirale mit dem alten Porzellanschiffchen heraus. Ist das alte Schiffchen mit dem neuen vertauscht, so bringen wir den Füllkörper wieder in das Rohrrinnere und verschliessen das Rohr mit dem Gummistopfen. (Es ist darauf zu achten, dass der letztere nicht mit der die Wärme sehr gut leitenden Kupferspirale *c* in Berührung kommt). Da bei dieser Schaltung während der Zeit, da das Rohr geöffnet ist, Kohlendioxyd aus demselben herausströmt, so kann keine Luft ins Rohrrinnere gelangen.

Mit dem Hahn *F* verbinden wir nun das Verbrennungsrohr mit dem frisch angeschlossenen Azotometer und öffnen zu gleicher Zeit den Hahn *G*. Nach wenigen Sekunden sind die Zuführungen des Azotometers luftfrei gespült. Durch Heben der Azotometerbirne füllen wir das Azotometer mit Kalilauge und stellen fest, ob Mikroblasen aufsteigen. Ist das der Fall, so schliessen wir Hahn *G* und schalten den elektrischen Strom des Schiebeofens ein. Die Verbrennung der Substanz, welche ungefähr 15—20 Minuten dauert, kann begonnen werden.

Sind wir mit dem Schiebeofen beim langen Verbrennungskörper angelangt, so beginnen wir mit dem Ausspülen des freigewordenen Stickstoffes aus dem Verbrennungsrohr. Wir schliessen zuerst den Feinregulierhahn des Azotometers, um sofort Hahn *G* zu öffnen. Dann drehen wir den Feinregulierhahn des Azotometers ganz langsam auf, so dass 1—2 Blasen im Verlauf von 3 Sekunden im Azotometer aufsteigen. Nach 5 Minuten erhöhen wir die Blasenanzahl auf 2—3 Blasen in der Sekunde. Nach wenigen Minuten ist die Spülung beendet. Steigen wieder Mikroblasen auf, so schliessen wir den Azotometerhahn und verbinden mit Hilfe des Hahns *G* das Zuleitungsrohr *g* mit dem Verbrennungsrohr.

¹⁾ Die von uns generell verwendeten Zusätze benützte *J. v. Braun* zur speziellen Verbrennung von Nor-nicotinderivaten (B. 63, 2025 (1930)).

Hat man während der ca. 10 Minuten Spülzeit die neue Substanz eingewogen und vorbereitet, so kann dieselbe gleich verbrannt werden. Bei dieser Einteilung wird es leicht sein, bei Serienanalysen die einzelne Stickstoffbestimmung in 35—45 Minuten auszuführen. (20 Minuten Verbrennen der Substanz, 10 Minuten Spülen des Rohres, 5 Minuten für Anschluss des Azotometers und Einführen der neuen Substanz in das Rohr.)

Nach einer Stunde kann am Azotometer, das zum Zwecke des Temperatenausgleiches beiseite gestellt wird, das Stickstoffvolumen abgelesen werden. (Korrektur, um den Benetzungsfehler der Kalilauge auszumergen, wie bei *Pregl* — 2%).

Auf Grund mehrerer hundert Analysen, die auf diese hier beschriebene Art und Weise ausgeführt wurden, dürfen wir sagen, dass die Fehlergrenze bei den Stickstoffbestimmungen höchstens $\pm 0,2\%$ beträgt. Ja, es ist sogar leicht, bei Analysen von Testsubstanzen oder bei Doppelbestimmungen Resultate zu erhalten, die auf ca. $0,1\%$ unter sich oder mit dem theoretischen Werte übereinstimmen.

Die Fehlergrenze zeigt sich auf der positiven wie negativen Seite des Resultates gleich gross.

Analysen-Beispiele.

Substanz	Ein- wage mg	Vol. cm ³	Ba- rom. mm	t ^o	Ber. %	Gef. %
Dial	3,353	0,399	736	22	13,44	13,33
	3,471	0,415	737	24	13,44	13,33
	2,729	0,325	750	24	13,44	13,51
	2,310	0,276	753	25	13,44	13,56
	3,113	0,372	752	25	13,44	13,54
Strychnin-nitrat	2,830	0,270	736	22	10,57	10,50
Coffein	1,549	0,397	741	24	28,86	28,72
Veronal	2,797	0,381	741	24	15,22	15,26
p-Nitranilin	1,505	0,272	736	22	20,28	20,25
Chlor-oxy-chinolin	2,048	0,145	748	24	7,81	8,01
	2,610	0,186	747	24	7,81	8,05
Triazin C ₃ H ₆ N ₆	1,800	1,054	748	23	66,67	66,46
	1,222	0,714	748	22	66,67	66,54
Aminohydroxylaminkörper C ₃ H ₁₁ O ₃ N ₂ Cl	2,347	0,241	747	21	12,14	11,99
	1,860	0,197	747	21	12,14	12,10
Harnstoffderivat C ₁₇ H ₂₈ ON ₂	2,529	0,223	745	23	10,13	10,00
Semicarbazon C ₂₄ H ₃₅ O ₃ N ₃	4,533	0,419	725	26	10,16	10,06
	1,362	0,123	728	26	10,16	10,10
Harnstoffderivat C ₉ H ₈ O ₂ N ₂	2,246	0,320	736	22	15,90	15,97
	2,242	0,320	736	22	15,90	16,10