

## Zusammenfassung.

Es wird der Aufbau jener Matrix **M** beschrieben, mittels welcher die zu einer bestimmten Punktsymmetriegruppe gehörigen richtigen Linearkombinationen  $\varphi$  von P-AO's direkt erhalten werden können. Dabei wird die gestellte Aufgabe im Prinzip auf die Berechnung jener Matrizen  $U^{(i,j)}$  reduziert, welche das direkte Produkt  $\Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(j)}$  zweier irreduzibler Darstellungen in eine direkte Summe von irreduziblen Darstellungen zerlegt.

Organisch-chemisches Laboratorium der  
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

## 125. Neue modifizierte Ausführungsform der Mikro-Stickstoff-Bestimmung nach *Unterzaucher*<sup>1)</sup>

von **W. Manser** und **A. Egli**.

(31. III. 54.)

Die nachfolgend beschriebene modifizierte Methode zur mikrochemischen Stickstoff-Bestimmung ist in ihren Prinzipien mit derjenigen von *Unterzaucher*<sup>1)</sup> identisch. Dank der Verwendung von Jodpentoxyd zur Oxydation von eventuell entstandenem Kohlenmonoxyd zu Kohlendioxyd erfolgt diese Oxydation trotz relativ kleiner Schichtlänge momentan, so dass die Strömungsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds innerhalb gewisser Grenzen keinen Einfluss auf das Analysenergebnis hat. Dies ermöglicht, sowohl in festen als auch in flüssigen Substanzen (flüchtige kühlen!) den Stickstoff in der kurzen Zeit von 15–20 Min. mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,1\%$  einwandfrei zu bestimmen, wobei auch schwer verbrennbare Substanzen innerhalb dieser engen Fehlergrenzen reproduzierbare Werte liefern. Weiter ist die Lebensdauer der Rohrfüllung um das Mehrfache erhöht; sie reicht für 400–500 Analysen. Auch ist es möglich, die einzelnen Schichten, weil sie in separaten Öfen untergebracht und durch Schiffe voneinander getrennt sind, in kürzester Zeit auszuwechseln, bzw. einzeln zu regenerieren.

Es seien in der Folge die von uns vorgenommenen Abänderungen kurz beschrieben:

Als Kohlendioxyd-Entwickler verwenden wir die Apparatur von *Reihlen*<sup>2)</sup>. Diese hat den grossen Vorteil, dass sie jederzeit ein völlig stickstofffreies Kohlendioxyd liefert. Den Sauerstoff entwickeln wir elektrolytisch aus 5-proz. Schwefelsäure. Dadurch kann in einfacher Weise die zu entwickelnde Gasmenge genau dosiert werden. Um die Reaktionstemperaturen genau reproduzieren zu können, haben wir die verschiedenen Schichten von

<sup>1)</sup> *J. Unterzaucher*, Mikroch. **36**—**37**, 715 (1951).

<sup>2)</sup> *H. Reihlen*, B. **72**, 112 (1939).

Kupferoxyd, Kupfer usw. unterteilt und in separaten Öfen untergebracht (vgl. Fig. 1). Es erwies sich als zweckmässig, zur Oxydation von eventuell entstandenem Kohlenmonoxyd zu Kohlendioxyd, wie am Anfang erwähnt, Jodpentoxyd zu verwenden. Dies ist zu empfehlen, weil bei endständigem Kupfer die Werte etwa 0,05–0,1% über der Theorie liegen. Die sehr kleinen Mengen Jod, die dabei frei werden, kann man leicht mit Silberwolle eliminieren.

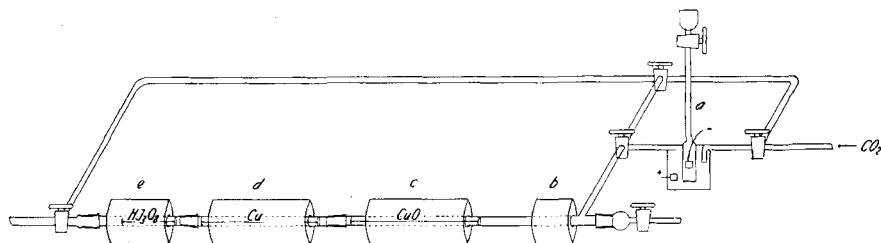


Fig. 1<sup>1)</sup>.

- a) Sauerstoffentwickler.
- b) Beweglicher Brenner.
- c) Langofen zur Heizung des CuO.
- d) Langofen zur Heizung des Cu.
- e) Ofen zur Heizung des Jodpentoxyds.

Zur Testierung unserer Apparatur (vgl. Fig. 1) haben wir die in der Tabelle angeführten Substanzen verwendet.

|   | Substanz   | mg Subst. | cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> | mg N <sub>2</sub> | %N gef. | %N ber. | Diff.  |
|---|--|-----------|--------------------------------|-------------------|---------|---------|--------|
| 1 | Harnstoff . . . . .  | 2,080     | 0,895                          | 1,0852            | 46,69   | 46,67   | + 0,02 |
| 2 | 3,5-Dinitro-benzoesäure . . . .                                  | 3,090     | 0,376                          | 1,0867            | 13,22   | 13,21   | + 0,01 |
| 3 | 3,5-Dinitro-benzoesäure . . . .                                  | 3,289     | 0,398                          | 1,0904            | 13,19   | 13,21   | - 0,02 |
| 4 | 3,5-Dinitro-benzoesäure . . . .                                  | 3,322     | 0,401                          | 1,0934            | 13,20   | 13,21   | - 0,01 |
| 5 | p-Nitranilin . . . . .   | 2,584     | 0,483                          | 1,0852            | 20,28   | 20,28   | 0,00   |
| 6 | Semicarbazon v. Nerylaceton . .                                  | 2,586     | 0,395                          | 1,0904            | 16,66   | 16,72   | - 0,06 |
| 7 | Oxim des Δ <sup>5</sup> -3β-Acetoxy-17-keto-androstens . . . . . | 4,540     | 0,168                          | 1,0904            | 4,03    | 4,05    | - 0,02 |

Zusammenfassung.

Es wird eine modifizierte Ausführungsform der Stickstoffbestimmungsmethode nach *Unterzaucher* beschrieben, welche es erlaubt, mit Hilfe einer leicht zu bedienenden Apparatur Analysen in 15–20 Min. mit einer Genauigkeit von ± 0,1% auszuführen.

Mikroanalytische Abteilung,  
Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

<sup>1)</sup> Die abgebildete Apparatur wird durch Dr. *Höslí*, Bischofszell, serienmässig hergestellt.