

Nicht im Handel 17

Sonderabdruck aus Band XXXIX, Heft 3, 1952, der
MIKROCHEMIE vereinigt mit **MIKROCHIMICA ACTA**

Schriftleitung: *M. K. Zacherl*, Wien
Springer-Verlag in Wien Alle Rechte vorbehalten

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut und Pregl-Laboratorium der
Universität Graz.

**Über eine Modifikation der Mikrostickstoffbestimmung
nach Dumas-Pregl.**

Von

W. Schöniger.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 5. Februar 1952.)

Die mikroanalytische Bestimmung des Stickstoffes nach *Dumas-Pregl* kann im wesentlichen, soweit es das Prinzip der Methodik betrifft, schon seit den grundlegenden Versuchen von *Pregl* in ihrer Entwicklung als abgeschlossen bezeichnet werden. Die Neuerungen, die in der Literatur bekannt wurden, sind hauptsächlich apparative Verbesserungen, die zu einem Teil größere Sicherheit gegenüber Fehlerquellen, zum anderen Teil eine schnellere Ausführung der Bestimmung bezwecken. Erwähnenswerte prinzipielle Änderungen wurden lediglich von *Unterzaucher*¹, *Kirsten*² und *Wurzschmitt*³ mitgeteilt.

Von den Verbesserungen, die eine raschere Ausführung der Analysen zulassen, ist besonders die Anordnung nach *Zimmermann*⁴ hervorzuheben. Das Einhalten einer konstanten Blasenzahl im Mikroazotometer nach *Pregl*, das dem Anfänger Schwierigkeiten bereitet, ist hierbei nicht mehr nötig. Unter Verwendung eines elektrisch geheizten Langbrenners und eines mechanisch betriebenen, beweglichen Brenners können innerhalb 8 Stunden bis zu 18 Analysen ausgeführt werden. Die vor kurzer Zeit von *Shelberg*⁵ beschriebene Ausführungsform der Mikrostickstoffbestimmung ermöglicht nach den Angaben des Verfassers eine noch raschere Durchführung der Analyse. Nach Eliminierung einiger Fehlerquellen und besserer Anordnung des Apparates kann man mit der im folgenden beschriebenen Apparatur bei achtstündiger Arbeitszeit bis zu 32 Bestimmungen ausführen.

Beschreibung der Apparatur.

Die in der Abb. 1 dargestellte Apparatur besteht außer dem Kohlendioxydentwickler im wesentlichen aus zwei Verbrennungsröhren, dem Azotometer und einem verbindenden Hahnsystem. Der Kohlendioxydentwickler — für Serienanalysen wird man am besten ein Dewar-Gefäß mit Trockeneis verwenden — ist mit zwei Dreiweghähnen versehen (DH_1 , DH_2). Das Verbrennungsröhr V_1 ist 265 mm lang und trägt einen Normschliff. Es wird nach Einbringen eines 4 bis 5 mm dicken Asbestpfropfs mit einer 80 mm langen Schicht drahtförmigen Kupferoxyds beschriftet und diese mit Asbest festgehalten. Für eine rasche Analysen-

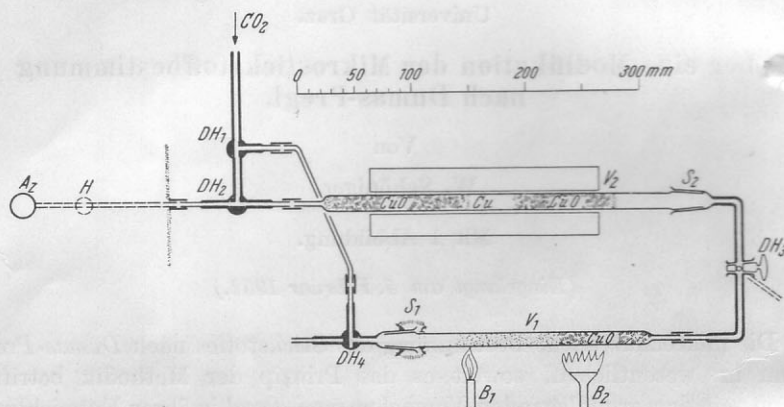


Abb. 1.

folge ist es nötig, mindestens zwei Verbrennungsröhre dieser Länge zu verwenden. Das Verbrennungsröhr V_2 ist 360 mm lang und ebenfalls mit einem Schliff versehen. Die Füllung besteht, vom Schnabel an beschrieben, aus einem Asbestpropf (4 bis 5 mm), einer Kupferoxydschicht (120 mm), einer Kupferschicht (40 mm) und einer zweiten Kupferoxydschicht (80 mm). Die einzelnen Schichten werden in der üblichen Weise mit Asbest festgehalten. Die Dreiweghähne DH_3 und DH_4 ermöglichen in Verbindung mit den beiden Hähnen des Kohlendioxydentwicklers entweder die Ausspülung des Apparates im Gegenstrom oder das Übertreiben des bei der Verbrennung entstandenen Stickstoffes in das Azotometer (Az), das über ein Zwischenstück mit dem Hahn H mit der Apparatur verbunden ist.

Das Verbrennungsröhr V_2 wird mit einem elektrischen Langbrenner geheizt. Es wird in diesen so eingelegt, daß am Schnabelende noch 40 mm Kupferoxyd aus dem Ofen herausragen. Der Schliff S_2 wird mit Krönigschem Glaskitt, der Schliff S_1 mit Silicone oder einem anderen hochschmelzenden Schmiermittel gedichtet und mit Federn zusammen-

gehalten. Das Verbrennungsrohr V_1 , das man nach jeder Bestimmung auswechselt, wird in der weiter unten beschriebenen Weise mit zwei Gasbrennern (in der Abbildung schematisch eingezeichnet) erhitzt.

Ausführung der Bestimmung.

Es ist empfehlenswert, vor Beginn einer Analysenserie die gewünschte Anzahl von Einwaagen in Mischröhrchen — kleine Reagensgläser (Durchmesser 10 mm und Länge 70 mm) werden mit Erfolg verwendet — vorzubereiten, da während der Ausführung der Bestimmung keine Zeit bleibt, Einwaagen zu machen.

Der elektrische Langbrenner wird angeheizt und die Dreiweghähne DH_1 , DH_2 und DH_3 so gestellt, daß das Kohlendioxyd durch das Verbrennungsrohr V_2 strömt und bei DH_3 nach unten entweicht. Zur besseren Kontrolle des Gasstromes leitet man das Kohlendioxyd bei DH_3 in ein Kölbchen mit Wasser. Unterdessen wird das Verbrennungsrohr V_1 in der üblichen Weise mit der Substanz beschickt. Nachdem man zunächst mittels eines Einfülltrichters eine 20 mm lange Schicht gepulvertes Kupferoxyd eingefüllt hat, führt man die Substanz aus dem Mischröhrchen durch viermaliges Spülen mit kleinen Mengen von feinem Kupferoxyd quantitativ in das Verbrennungsrohr über und gibt darauf noch eine 20 mm lange Schicht von Kupferoxyd. Dann wird ein mit zwei Hähnen versehener Blechring vom Schnabel her über das Rohr geschoben, der Schliff S_1 mit Silicone gefettet und das Rohr in die Apparatur eingesetzt. Man stellt die Hähne DH_1 , DH_4 und DH_3 so um, daß Kohlendioxyd durch das Verbrennungsrohr V_1 strömt, während das Rohr V_2 abgeschlossen ist. Nach 4 Minuten ist alle Luft aus V_1 ausgespült. Jetzt wird über die Dreiweghähne DH_3 und DH_2 die Verbindung zum Azotometer hergestellt. Man überzeugt sich an dem Auftreten von „Mikroblasen“, daß in der Apparatur keine Luft vorhanden ist, und schließt dann durch Schrägstellen des Hahnes DH_4 die Apparatur gegen den Kohlendioxydentwickler ab. Die Verbindung zum Azotometer bleibt offen. Nun stellt man einen mit rauschender Flamme brennenden Bunsenbrenner (B_1) unter das eine Ende der Füllung des Rohres V_1 und einen zweiten, mit einem Schmetterlingsaufsatz versehenen Brenner (B_2) so unter das Verbrennungsrohr, daß das drahtförmige Kupferoxyd erhitzt wird. Der Brenner B_2 wird innerhalb 5 Minuten gegen den Brenner B_1 hin bewegt. Infolge der Schliffverbindung S_1 kann man während der Verbrennung das Rohr drehen und somit die ganze Füllung gleichmäßig auf Rotglut erhitzen. Dies ist bei schwer verbrennlichen Substanzen⁶ von Vorteil. Nach 5 Minuten stellt man über DH_4 die Verbindung zum Kohlendioxydentwickler wieder her, löscht die beiden Brenner und treibt den Stickstoff in beliebig rascher Blasenfolge in das Azotometer über. Nach insgesamt 5 Minuten Ausspülzeit sind wieder Mikroblasen im

Azotometer zu beobachten. Man schließt den Hahn *H*, stellt die Dreiweghähne *DH*₁, *DH*₂ und *DH*₃ so, daß das Kohlendioxyd im Gegenstrom das Rohr *V*₂ passiert, entfernt das Rohr *V*₁ und setzt ein zweites, während des Überspülens des Stickstoffes gefülltes Rohr *V*₁ in die Apparatur ein. Da das Azotometer durch den elektrischen Langbrenner nicht miterwärmt wird, kann nach 5 Minuten — Ausspülzeit für das frisch eingesetzte Rohr *V*₁! — das Stickstoffvolumen abgelesen und die nächste Bestimmung, wie oben beschrieben, ausgeführt werden.

Zeittabelle:

Einwaage 1:		Einwaage 2:
4 Minuten	Ausspülen des Rohres <i>V</i> ₁	
1 Minute	Kontrolle auf Mikroblasen	
5 Minuten	Verbrennung	
5 Minuten	Ausspülen des Stickstoffes ins Azotometer	Füllen des zweiten Rohres <i>V</i> ₁
4 Minuten	Ablezen des Azotometers usw.	Ausspülen des Rohres <i>V</i> ₁ usw.

Einige in der Tabelle 1 angeführte Beleganalysen sollen die Zuverlässigkeit der Methodik zeigen.

Tabelle 1.

mg.	° C	mm Hg	ml N ₂	% N ber.	% N gef.
Pikrinsäure					
2,553	23	740	0,420	18,34	18,47
5,193	23	740	0,843		18,23
Acetanilid					
3,723	24	731	0,355	10,36	10,53
3,328	24	732	0,312		10,38
2-(p-Chlorphenyl)-indol*					
4,029	24	732	0,223	6,15	6,13
4,877	24	732	0,272		6,17
Tris-(dinitrophenylhydrazon) des 6-Ketoheptyl-(3'-ketocyclohexyl)-methylketons**					
3,517	24	740	0,662	21,21	21,06
4,788	24	740	0,912		21,30
Azobenzol					
3,147	22	744	0,429	15,38	15,44
2,987	22	744	0,405		15,36
Thioharnstoff					
3,073	22	744	1,000	36,81	36,86
3,205	22	744	1,040		36,76

(Fortsetzung der Tabelle.)

mg	° C	mm Hg	ml N ₂	% N ber.	% N gef.
p-Nitrophenylhydrazin***					
3,328	24	750	0,803	27,44	27,37
4,418	25	749	1,071		27,37
Al-7-TOC I***					
5,305	25	749	0,618	13,38	13,15
3,030	24	749	0,350		13,08
B ₂ -25-TOC I***					
3,979	23	746	0,385	10,96	10,97
4,769	24	746	0,483		11,00

Für die mir überlassenen Substanzen danke ich an dieser Stelle den Herren *E. Blades**, *R. W. Klüber*** und *Dr. T. E. O'Connor****, Department of Chemistry, University of Wisconsin, Madison, Wisc., USA.

Zusammenfassung.

Es wird eine Modifikation der Mikrobestimmung des Stickstoffes nach *Dumas-Pregl* beschrieben, deren Anwendung bei gleicher Genauigkeit in einer Stunde bis zu vier Analysen ermöglicht. Dies wird durch Vorverbrennung der mit gepulvertem Kupferoxyd vermischten Substanz in einem eigenen Verbrennungsrohr erreicht, das mit der Apparatur durch Schliff verbunden und austauschbar ist.

Summary.

A modification of the *Dumas-Pregl* nitrogen micro determination is described. As many as four analyses can be made in an hour and with the same accuracy as before. This is accomplished by a pre-combustion of the sample mixed with powdered copper oxide in a separate exchangeable combustion tube, which is connected with the apparatus by a ground glass joint.

Résumé.

On décrit une modification du microdosage de l'azote d'après *Dumas-Pregl*, dont l'emploi permet de faire avec la même précision jusqu'à 4 analyses par heure. Ceci est réalisable par préchauffage dans un tube de combustion séparé, de la substance mélangée d'oxyde de cuivre pulvérisé; ce tube est relié à l'appareil par un rodage et il est interchangeable.

Literatur.

- ¹ *J. Unterzaucher*, *Chemie-Ing. Techn.* **22**, 128 (1950).
- ² *W. Kirsten*, *Analyt. Chemistry* **22**, 358 (1950).
- ³ *B. Wurzschnitt*, *Mikrochem.* **36/37**, 614 (1951).
- ⁴ *W. Zimmermann*, *Mikrochem.* **31**, 42 (1943).
- ⁵ *E. F. Shelberg*, *Analyt. Chemistry* **23**, 1492 (1951).
- ⁶ *F. Pregl*, *Quantitative organische Mikroanalyse*, 6. Aufl., neubearbeitet von *H. Roth*, Springer-Verlag Wien. 1949. S. 104.