

methylenen ist mit keiner erheblichen Wärmetönung verknüpft.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Bildungswärmen sowie die Gleichgewichtskonstanten für die „normalen“ Kettenverbindungen von C, Si, N, O, S mit Wasserstoff angenähert berechnet.

2. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind folgende:

- a) Lange Kettenverbindungen sind nur bei den Kohlenwasserstoffen und eventuell bei den Schwefelwasserstoffen möglich.

- b) Bei allen Ketten, auch bei den Kohlenwasserstoffen, werden die Verbindungen mit zunehmender Kettenlänge instabiler.
- c) In bezug auf das 1. Glied, z. B. CH_4 , SiH_4 usw., sind alle Glieder einer homologen Reihe von Kettenverbindungen thermodynamisch instabil.

3. Entsprechende Rechnungen für sauerstoffhaltige Kohlenstoffketten, nämlich Kohlehydrate und Poly-Oxy-methylene, ergaben, daß die Kettenbildung bei der erstgenannten dieser beiden Stoffklassen energetisch sehr begünstigt ist.

[A. 149.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Die colorimetrische Ammoniakbestimmung in kleinen Substanzmengen. II.

Von Dr. F. ALLEN und E. HILLE.

Arbeiten aus der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Licherfelde.

(Eingeg. 16. Oktober 1934.)

In einer früheren Veröffentlichung von *Alten, Weiland* und *Hille*¹⁾ wurde eine Methode zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes organischer Substanzen mit einer Toleranz von höchstens $\pm 7\%$ auf colorimetrischem Wege mit dem *Nesslerschen* Reagens angegeben.

Anfärbung. Bei gegebener Ammoniakkonzentration hängt die Farbtiefe in außerordentlich hohem Maße von der in der Lösung herrschenden H-Ionen-Konzentration ab. Daraus ergab sich die Notwendigkeit, in allen Versuchslösungen eine stets gleichbleibende $[\text{H}^+]$ herbeizuführen, was durch Zusatz eines Boratpuffers vom pH 10,5 gelang. Es ließen sich so in einem Endvolumen von 100 cm^3 20 bis 500 γ N anfärben und im Stufenphotometer messen. Die Färbung blieb etwa 2 h konstant, und die Lösungen zeigten im angegebenen Intervall gute Proportionalität zwischen Konzentration und Farbtiefe.

Zum Aufschluß der organischen Substanzen werden in einem 50-cm^3 -Maßkölbchen aus Jenenser Glas 20 bis 50 mg Substanz mit 3 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure und hierauf vorsichtig mit 2 cm^3 Perhydrol übergossen. Nach Ablauf der stark exothermen Reaktion wird der Kolben in schräger Lage auf die Flamme gesetzt und sein Inhalt so lange in leichtem Sieden gehalten, bis er wasserhell geworden ist, was in der Regel nach $1/2$ h eintritt.

Nach dem Abkühlen wird der Kolben bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt, und hiervon wird ein aliquoter Teil von 2 bis 10 cm^3 in einen zweiten Maßkolben abpipettiert und nach der gegebenen Vorschrift mit *Nesslerschem* Reagens angefärbt.

Es wurde nach diesem Verfahren Material von verschiedenen Kulturpflanzen, nämlich Mehl von Bohnen, Heu, Kartoffeln, Lupinen, Weizen, außerdem das Pepton „Witte“ auf den Stickstoffgehalt hin untersucht. Die erhaltenen Werte stimmten gut mit den Werten überein, die nach der *Kjeldahl*-Methode gefunden waren; die Differenz betrug im Höchstfalle $+7,1\%$ (relativ).

Als nach dieser Methode in unserem Institut einmal die Produkte eines Wasserkulturversuches — es handelte sich um Maispflanzen — untersucht wurden, die eine bekannte Stickstoffdüngung erhalten hatten, fiel bei einigen Untersuchungen der Stickstoffgehalt höher aus, als nach der gegebenen Düngung überhaupt möglich war. Die betreffenden Pflanzen wurden daraufhin nach der *Kjeldahl*-Methode untersucht. Die *Kjeldahl*-Werte differierten außerordentlich mit den colorimetrischen Werten und blieben unterhalb des theoretisch möglichen Höchstgehaltes an Stickstoff (s. Tab. 1).

Tabelle Nr. 1.

Bezeichnung der Probe	% N colorimetrisch	% N nach <i>Kjeldahl</i>
703b	1,61	1,09
705b	1,28	0,95
706a	1,26	0,88
712a	1,49	0,95
713a	1,63	1,07

Wie kamen diese Differenzen zustande? Die Farblösungen waren — dem bloßen Augenschein nach zu urteilen — vollkommen klar, sie wiesen keine Trübung auf. Trotzdem mußte infolge des Gehaltes an gewissen anorganischen Substanzen, deren Löslichkeit durch die hohe Alkalität der Farblösung vermindert wird, und die daher beginnen, sich in den Versuchslösungen allmählich auszuscheiden, eine Vergrößerung des kolloidalen Oxyquecksilberammoniumjodid-Korns, $\text{OH}_2\text{NH}_2\text{J}$, stattfinden. Das hatte zur Folge, daß durch die in der Kuvette befindliche Farblösung das durchfallende Licht in höherem Maße absorbiert oder infolge des *Tyndall*-Phänomens seitlich abgelenkt wurde, als es der reinen Farblösung entspricht. Die auf diese Weise verringerte Lichtdurchlässigkeit täuschte dann einen höheren Stickstoffgehalt vor. Für die Richtigkeit dieser Auffassung sprechen die beiden folgenden Versuche.

Zu den NH_4 -Standardlösungen wurden bei Reihe A steigende Mengen FeCl_3 , bei Reihe B steigende Mengen gesättigter CaSO_4 -Lösung zugesetzt. Die Zusätze hatten ein starkes Ansteigen des Extinktionskoeffizienten zur Folge, obwohl die Lösungen mit geringem FeCl_3 - bzw. CaSO_4 -Zusatz noch vollkommen klar blieben. Erst bei stärkerem Zusatz trat eine Trübung ein (s. Tab. Nr. 2).

Tabelle Nr. 2.

Versuchslösung	Aussehen der Versuchslösung	k	% Δ
100 γ N	klar	0,110	—
A. 100 γ N + 10 γ Fe	klar	0,113	+ 2,8
100 γ N + 25 γ Fe	klar	0,140	+ 27,2
100 γ N + 50 γ Fe	Trübung	0,157	+ 42,7
100 γ N + 100 γ Fe	Ausflockung	0,210	+ 91,0
B. 100 γ N + 20 cm^3			
CaSO ₄ -Lsg.	klar	0,145	+ 31,8
100 γ N + 40 cm^3	CaSO ₄ -Lsg.	0,286	+ 160,0
100 γ N + 60 cm^3	geringe Trüb.	0,421	+ 283,0
	CaSO ₄ -Lsg.	starke Trübung	

Die folgenden Versuchsreihen dienten zur Klärung der Frage, ob nach Entfernung der störenden Bestandteile aus

¹⁾ Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde, Abt. A, 33, 129 [1934].

den Versuchslösungen eine einwandfreie, dem Stickstoffgehalt wirklich entsprechende Anfärbung erzielbar war. Es wurden deshalb im 50-cm³-Maßkolben (NH₄)₂SO₄-Standardlösungen, die außerdem bei Reihe C 50 γ Fe enthielten, bei Gegenwart von Thymolphthalein mit NaOH neutralisiert, mit 20 cm³ eines Phosphat-Natron-Puffers (nach *Kolthoff*) vom pH 12,0 versetzt und zur Marke aufgefüllt. Nach 3 h wurde durch ein gehärtetes Faltenfilter („Delta“ Nr. 311^{3/4}) vom entstandenen Niederschlag abfiltriert. Vom Filtrat wurden 25 cm³ in ein zweites 50-cm³-Maßkölbchen abpipettiert, mit 1 cm³ *Nesslerschem* Reagens versetzt und zur Marke aufgefüllt. Ein Vergleich mit reinen (NH₄)₂SO₄-Lösungen, denen aber ebenfalls die entsprechenden Mengen Phosphat-Natron-Puffer zugesetzt waren, zeigte, daß die störende Erscheinung beseitigt war und die gefundenen Werte niemals mehr als um 10 % vom Sollwert differierten (s. Tab. Nr. 3). Sie lagen jetzt sogar etwas unter dem Sollwert, was wohl auf eine geringe Absorption durch den voluminösen Eisenhydroxyd- bzw. Eisenphosphatniederschlag zurückzuführen ist.

Der gleiche Versuch wurde mit (NH₄)₂SO₄-Lösungen durchgeführt, die statt des Eisens 20 cm³ gesättigter CaSO₄-Lösung im 50-cm³-Kölbchen enthielten (Reihe D). Die Resultate fielen ähnlich aus wie bei Reihe C (s. Tab. Nr. 3).

Tabelle Nr. 3.

Sollwert	Gefunden γ N	% Δ gegen Sollwert
C 10 γ N	9,0	—10,0
50 γ N	49,1	— 1,5
150 γ N	139,6	— 6,8
D 10 γ N	9,9	— 1,0
50 γ N	47,8	— 4,1
150 γ N	144,0	— 4,0

Als dieses Verfahren nun auf die Untersuchung der vorliegenden Maispflanzen übertragen wurde, blieb der erwartete Erfolg aus. Die Resultate lagen zwar etwas niedriger als in Tabelle 1, die Differenz gegen die *Kjeldahl*-werte war aber immer noch recht groß (s. Tab. Nr. 4), auch war der theoretisch mögliche Höchstgehalt immer noch übertroffen. Die Resultate sind in Tabelle Nr. 4 zusammengestellt, und zwar bezeichnet hierin „% N color. I“ die ursprünglich erhaltenen, bereits in Tabelle Nr. 1 wiedergegebenen Werte, „% N color. II“ die Werte, die nach der Behandlung mit Phosphatpuffer gefunden wurden.

Tabelle Nr. 4.

Bezeichnung der Probe	% N colorim. I	% N colorim. II	% N nach Kjeldahl
703b	1,61	1,54	1,09
705b	1,28	1,13	0,95
706a	1,26	1,02	0,88
712a	1,49	1,26	0,95
713a	1,63	1,24	1,07

Es bleiben offenbar in der Versuchslösung immer noch gewisse Stoffe gelöst, die eine Koagulation des Oxyquecksilberammoniumjodids hervorrufen und sich durch einfache analytische Manipulationen nicht entfernen lassen.

Wir versuchten daher, die Koagulation durch die Beifügung von Schutzkolloiden zu eliminieren und prüften auf ihre Eignung hin folgende Substanzen: Dextrin, Gallussäure, Gummi-arabicum, Pepton „Witte“, Wasserglas, Zinnsäure. Unter ihnen erwies sich das Gummi arabicum für unseren Zweck als brauchbar, das auch bereits *v. d. Heide*²⁾ bei einer ähnlichen Methode mit Erfolg angewandt hat.

Nach unseren Erfahrungen ist eine einprozentige wässrige Gummi-arabicum-Lösung besonders gut brauchbar, die 5–10 min in leichtem Sieden gehalten und nach dem Erkalten durch ein Faltenfilter filtriert worden ist. Die filtrierte Lösung behält ihre Schutzwirkung jedoch auch nur eine begrenzte Zeit, und es empfiehlt sich, das Filtrieren frühestens 1 h vor der Zugabe zu den Versuchslösungen vorzunehmen. Von dieser Lösung werden zu 100 cm³ Endvolumen 10 cm³ zugefügt, die Versuchslösungen werden gut durchgeschüttelt, und erst jetzt erfolgt die Anfärbung durch das *Nesslersche* Reagens. Die Farblösungen sind jetzt recht beständig, wie aus Tabelle Nr. 5 ersichtlich.

Tabelle Nr. 5.

γ N in 50 cm ³	k bei Filter Nr. 2 (blau) nach		
	0,5 h	1,5 h	4,0 h
10	0,032	0,032	0,031
50	0,124	0,126	0,124
150	0,340	0,338	0,341

Allerdings besteht jetzt keine strenge Proportionalität mehr zwischen Konzentration und Farbtiefe; es müssen deshalb bei jeder Versuchsserie zwei bis drei Standardkonzentrationen mit angefärbt werden, was aber auch schon aus dem im Nachtrage unserer ersten Abhandlung¹⁾ angegebenen Grunde (ungleichmäßige Zusammensetzung des käufl. *Nesslerschen* Reagens) zu empfehlen ist.

Wir unterwarfen nunmehr unsere Maispflanzen erneut einer Untersuchung. Diese wurde genau in der Weise ausgeführt, wie in der 1. Mitt. vorgeschrieben¹⁾, nur mit der Abänderung, daß vor der Zugabe des *Nesslerschen* Reagens zu den 100-cm³-Meßkölbchen noch 10 cm³ 1 %iger Gummi-arabicum-Lösung zugesetzt wurden. Die Resultate stimmten jetzt gut mit den *Kjeldahl*-werten überein (s. Tabelle Nr. 6).

Tabelle Nr. 6.

Bezeichnung der Probe	% N nach Kjeldahl	% N colorimet.	% Δ gegen Kjeldahl
703b	1,09	1,05	—3,7
705b	0,95	0,94	—1,1
706a	0,88	0,90	+2,2
712a	0,95	0,98	+3,2
713a	1,07	1,04	—2,8

Es erhebt sich jetzt noch die Frage: gehört das Ver sagen der von uns ursprünglich angegebenen Methode zu den Ausnahmefällen oder ist es in der Regel zu erwarten? Wir griffen daher willkürlich sechs verschiedene Substanzen heraus und untersuchten sie nach *Kjeldahl* und nach unserer ursprünglichen Methode. Die Resultate gibt Tabelle Nr. 7 wieder.

Tabelle Nr. 7.

Bezeichnung der Probe	% N colorimet.	% N nach Kjeldahl
Kartoffeln	34/C3 43	1,38
Kartoffelkraut	„	2,24
Roggen	31/C4 70	1,58
Roggenstroh	„	0,30
Roggen	31/C4 72	1,28
Roggenstroh	„	0,28

Von diesen sechs vollkommen willkürlich herausgegriffenen Substanzen zeigen fünf zwischen den colorimetrisch und den nach *Kjeldahl* gefundenen Stickstoffwerten eine Übereinstimmung, die sich durchaus innerhalb einer annehmbaren Fehlergrenze hält. Nur das Kartoffelkraut weist eine stärkere Abweichung auf. Die Farblösung war hier schon stark getrübt. Wir untersuchten diese Probe nochmals unter Zusatz von Schutzkolloid und fanden jetzt 1,68 % N.

²⁾ Z. analyt. Chem. 96, 7 [1934].

Unsere alte Methode liefert also in der Regel richtige Resultate, in einigen Ausnahmefällen werden aber zu hohe Stickstoffwerte erhalten. Um jedoch allen Unsicherheiten aus dem Wege zu gehen, empfehlen wir auf Grund der vorliegenden Analysenergebnisse, die Anfärbung mit dem *Nesslerschen Reagens* erst nach Zusatz von *Gummi-arabicum* vorzunehmen.

Zum Schluß geben wir noch einmal die genaue Analysenvorschrift zur colorimetrischen Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen wieder.

A. Reagenzien.

1. Konzentrierte Schwefelsäure,
2. Perhydrol,
3. Thymolphthalein: NaOH wird mit dem Farbstoff gesättigt und vom Ungelösten abfiltriert.
4. Boratpuffer nach *Sörensen* vom pH 10,5:
5,3 Tl. Borat nach *Sörensen* werden mit 4,7 Tl. NaOH gemischt. Zur Herstellung der Boratlösung werden 12,404 g Borsäure in 100 cm^3 carbonatfreier NaOH gelöst und mit destilliertem Wasser zu 1 l aufgefüllt.
5. Na_2NaOH .
6. 1%ige *Gummi-arabicum*-Lösung; die Lösung wird 5 bis 10 min im Sieden gehalten und nach dem Erkalten durch ein Faltenfilter filtriert. Der Zusatz zu den Versuchslösungen muß innerhalb 1 h nach dem Filtrieren erfolgen!
7. *Nesslersches Reagens* (käufl., oder nach Vorschrift bei *Treadwell*, Anal. Chemie, Band 1, selbst zu bereiten).

B. Ausführung der Analyse.

Von der zu untersuchenden Substanz werden je nach Stickstoffgehalt 20–50 mg in ein trockenes 50- cm^3 -Meßkölbchen aus Jenaer Glas gebracht und nach Zugabe einiger Körnchen Kaliumsulfat mit 3 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Man läßt jetzt unter ständigem Umschwenken tropfenweise $1\frac{1}{2}$ –2 cm^3 Perhydrol hinzufüßen, wobei eine heftige Reaktion eintritt. Dann erhitzt man unter dem Abzuge den Kolben in schräger Lage über kleiner, freier Flamme, bis die nach kurzer Zeit eintretende Braunfärbung vollkommen verschwunden ist, was in der Regel 35–45 min erfordert.

Man nimmt jetzt das Kölbchen von der Flamme und füllt es nach dem Erkalten bis zur Marke auf. Von seinem Inhalt pipettiert man 2–5 cm^3 in ein 100- cm^3 -Meßkölbchen, gibt 1 cm^3 Thymolphthaleinlösung hinzu und neutralisiert vorsichtig mit Na_2NaOH . Die Lösung wird jetzt mit 20 cm^3 Boratpuffer und 10 cm^3 *Gummi-arabicum*-Lösung versetzt, gut durchgeschüttelt und fast bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Erst jetzt fügt man 2 cm^3 *Nesslersches Reagens* hinzu, füllt ganz bis zur Marke auf und schüttelt nochmals gut durch. Nach $1\frac{1}{2}$ h kann man mit dem Colorimetrieren beginnen.

Gleichzeitig wird ein Blindversuch angesetzt, der die gleichen Mengen Schwefelsäure, Perhydrol und Kaliumsulfat enthält; hiervon wird dasselbe Volumen wie bei den Versuchslösungen abpipettiert und in gleicher Weise angefärbt. Diese Lösung dient beim Colorimetrieren als Kompensationslösung. Außerdem sind von einer Ammonsulfat-Standardlösung zwei bis drei Konzentrationen zur Festlegung der jeweils gültigen Eichkurve mit anzufärben.

[A. 136.]

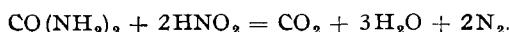
Beitrag zur Bestimmung des Nitrits, vor allem in Konservensalzen.

Von Regierungchemiker Dr. KARL REIN, Würzburg.

(Eingeg. 7. Dezember 1934.)

Während bei colorimetrischen Methoden das subjektive Empfinden eine sehr wesentliche Rolle spielt, so daß diese Bestimmungen von vornherein eine gewisse Unsicherheit in sich tragen, liefert die Bestimmung des Nitrits mittels Permanganat in vielen Fällen genügend genaue Werte; diese Bestimmungsart versagt aber vollkommen bei Gegenwart organischer Substanzen¹⁾.

Im folgenden sei eine Methode zur Ermittlung der salpetrigen Säure, vor allem in Konservensalzen, kurz beschrieben, die neben ihrer Genauigkeit den Vorteil einer nicht allzu zeitraubenden und komplizierten Arbeitsweise besitzt. Es handelt sich um eine Vereinfachung der Methode von *Strecker* und *Schartow*²⁾, d. h. um eine gasvolumetrische Bestimmung unter Verwendung der bekannten Reaktion:



Die Reaktion verläuft unter gewissen Bedingungen bei Zimmertemperatur praktisch quantitativ im Sinne dieser Gleichung. Wesentlich hierfür ist eine bestimmte Konzentration des Reaktionsgemisches und das Vorhandensein von Siedesteinchen im Reaktionsgefäß. Ferner muß das Kohlendioxyd zum Austreiben der in der Apparatur vorhandenen Luft sowie zum Übertreiben des entwickelten Stickstoffs luftfrei sein, d. h. es dürfen bei einem blinden Versuch, der unbedingt immer auszuführen ist, bei längerer Versuchsdauer im Azotometer höchstens Spuren einer Gasansammlung auftreten. Das Kohlendioxyd wurde aus

Marmor entwickelt, welcher mit Salzsäure kurz angeätzt und hierauf mit Wasser längere Zeit ausgekocht war. Der *Kippsche Apparat* wird ein für allemal auf die im *Treadwell*,

Angewandte Substanz	% NaNO_2 berechnet	% NaNO_2 gefunden	Differenz %
Natriumchlorid.....	0,52	0,50	—0,02
Natriumnitrit.....	0,05	0,05	±0,00
Natriumchlorid.....	0,28	0,28	±0,00
Natriumnitrit.....	0,71	0,68	—0,03
Natriumnitrit.....			
Natriumchlorid.....	0,19	0,18	—0,01
Kaliumnitrat.....			
Zucker (wenig).....	0,37	0,36	—0,01
Natriumnitrit.....			
Natriumchlorid.....			
Kaliumnitrat.....	0,10	0,11	+0,01
Zucker.....			
Natriumnitrit.....			
Natriumchlorid.....			
Kaliumnitrat.....	1,04	1,02	—0,02
Zucker.....			
Natriumnitrit.....			
Natriumchlorid.....	0,05	0,05	±0,00
Kaliumnitrat.....			
Zucker.....			
Natriumnitrit.....			

¹⁾ Kürzlich zeigte jedoch *W. Plücker*, daß sich die salpetrige Säure mittels Permanganat auch bei Gegenwart von Zucker bestimmen läßt. (Z. Unters. Lebensmittel 68, 187 [1934].

²⁾ Z. analyt. Chem. 64, 218 [1924].