

Die Bestimmung des Nitrat- und Nitrit-Stickstoffs mit Kupfer-Zink-Staub.

Von Dr. TH. ARND und Dr. H. SEGEBERG

(Eingeg. 4. Februar 1935.)

Laboratorium II der Preuß. Moor-Versuchsstation zu Bremen.

Vor einigen Jahren hat der eine von uns¹⁾ eine Methode zur Stickstoffbestimmung in Düngemitteln ausgearbeitet, die darin besteht, daß Nitrate und Nitrite in schwach alkalischer Lösung mit einer Kupfer-Magnesium-Legierung zu Ammoniak reduziert werden. An Stelle der Kupfer-Magnesium-Legierung kann auch Kupfer-Zink-Staub angewandt werden²⁾. Da der Kupfer-Zink-Staub in jedem Laboratorium leicht herstellbar ist, besitzt seine Verwendung gewisse Vorteile. Gelegentlich ist geäußert worden, daß die mit der Kupfer-Zink-Methode erhaltenen Werte etwas zu niedrig ausfallen; da nun die in unserem Laboratorium von verschiedenen Analytikern erhaltenen Werte nichts zu wünschen übrigließen³⁾, haben wir versucht, den Grund ausfindig zu machen, der zu ungenügenden Ergebnissen führen könnte.

Bei der Ausführung der Analysen sind einige Punkte zu beachten, auf die schon in der ersten Arbeit nachdrücklich hingewiesen wurde:

1. Bei der Darstellung des Kupfer-Zink-Staubes sind alle Handgriffe schnell auszuführen, da sonst Erwärmung eintritt, und das Präparat unbrauchbar wird;
2. es muß bis fast zur Trockne destilliert werden;
3. das Destillat muß — falls nicht CO₂-freies MgO benutzt wird — vor der Titration zur Austreibung der Kohlensäure aufgekocht und dann wieder abgekühlt werden.

Den Punkten 2 und 3 ist nichts hinzuzufügen; die Darstellung des Kupfer-Zink-Staubes haben wir aber noch einmal eingehend geprüft und dabei gefunden, daß immer, wenn nicht scharf abgesaugt und das Präparat nicht schnell in dünner Schicht ausgebreitet wird, eine mehr oder weniger starke Erwärmung eintritt, weil die geringen zurückbleibenden Wassermengen sehr schnell mit dem Kupfer-Zink-Staub reagieren. Wir haben uns einige in verschiedenem Grade warm gewordene Präparate hergestellt und mit ihnen einige Analysen durchgeführt. In einem Falle wurde nur mit Wasser nachgewaschen und das Präparat dann ausgebreitet. Zunächst war hier keine Reaktion zu beobachten, sobald aber die Hauptmenge Wasser verdunstet war, trat eine beträchtliche Temperaturerhöhung ein. Die Ergebnisse der Bestimmungen sind in Tabelle I denen gegenübergestellt, die mit guten Präparaten erhalten wurden. (Die mit je einer Probe erhaltenen Werte sind in einer Zeile angegeben, den letzten Wert lieferte der nur mit Wasser nachgewaschene Kupfer-Zink-Staub.) Zur Kontrolle wurden Analysen mit Kupfer-Magnesium ausgeführt, deren Ergebnisse ebenfalls in der Tabelle angegeben sind.

Tabelle 1.
N-Bestimmung im NaNO₃.

Kupfer-Magnesium	Kupfer-Zink, nicht warm geworden	Kupfer-Zink, warm geworden
16,42 %	16,42 %	15,85 %
16,42 %	16,39 %	16,06 %; 16,08 %; 16,06 %
16,39 %	16,36 %	15,99 %; 16,02 %; 16,04 %
16,41 %	16,33 %	16,12 %; 16,26 %
16,36 %	16,40 %	15,94 %
16,40 %	16,40 %	—
16,40 %	16,40 %	—
16,42 %	16,40 %	—

¹⁾ Th. Arnd, diese Ztschr. **30**, 169 [1917], **33**, 296 [1920].

²⁾ Ebenda **45**, 22 [1932].

³⁾ Ebenda **45**, 745 [1932].

Wie man sieht, fallen die mit dem warm gewordenen Kupfer-Zink-Staub erhaltenen Werte zu niedrig aus. Sie wechseln entsprechend der Verringerung des Reduktionsvermögens der betreffenden Probe, die durch den Grad der Erwärmung angezeigt wird, stimmen aber naturgemäß bei den mit demselben Kupfer-Zink-Staub vorgenommenen Analysen untereinander gut überein. Dies kann, wenn nur ein derartiges Präparat vorliegt, zu der Ansicht führen, daß die Ungenauigkeit durch die Methode selbst bedingt ist.

Wir haben dann versucht, die gelegentlich mißlingende Darstellungsweise des Kupfer-Zink-Staubes zu verbessern. Das gelingt in sehr einfacher Weise, wenn nicht mit Alkohol, sondern mit Aceton nachgewaschen wird. Schon während des Nachwaschens tritt Abkühlung ein, das Wasser wird vollständig verdrängt, und nach dem Ausbreiten ist der Kupfer-Zink-Staub in kurzer Zeit trocken und verwendbar. Durch diese Abänderung wird eine Erwärmung unmöglich. Die vier letzten Werte der 2. Spalte in Tabelle 1 sind mit einem auf diese Weise hergestellten Präparat erhalten.

Um zu prüfen, ob die Anwendung größerer Substanzmengen die Genauigkeit der Resultate erhöht, haben wir mit einem zweiten Präparat einige Versuche mit der vorgeschriebenen Menge von 0,5 g NaNO₃ sowie mit 0,75 g und 1,00 g NaNO₃ gemacht. Zur Kontrolle wurden 2 Bestimmungen nach der Methode *Ulsch* ausgeführt. Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, daß man, um mit den größeren Substanzmengen richtige Resultate zu erhalten, auch größere Mengen Kupfer-Zink-Staub anwenden muß, und zwar für 0,75 g NaNO₃ 15 g und für 1,00 g NaNO₃ 20 g. Die erhaltenen Werte sind die gleichen, die man mit 0,5 g NaNO₃ und 10 g Kupfer-Zink-Staub sowie nach der Methode *Ulsch* erhält. Die Verwendung größerer Substanzmengen als in den früheren Arbeiten angegeben, ist also unnötig.

Tabelle 2.

Kupfer-Zink-Staub	0,5 g NaNO ₃	0,75 g NaNO ₃	1,00 g NaNO ₃	Methode <i>Ulsch</i>
10 g	16,25 % 16,19 % 16,25 % — — — — — — —	16,12 % 16,16 % 16,19 % 16,14 % 16,21 % 16,18 % 16,19 % 16,12 % — —	16,14 %	16,24 % 16,24 %
15 g	— — — —	16,25 % 16,25 % 16,23 % 16,25 %	16,15 % 16,18 % 16,19 % —	— — — —
20 g	— — — —	— — — —	16,21 % 16,23 % 16,18 % 16,23 %	— — — —

Damit das Ammoniak abdestilliert, muß etwa 1 g MgO in das Reaktionsgemisch gegeben werden. Dies macht das Auskochen des Destillats vor dem Titrieren nötig, falls nicht, wie schon gesagt, CO₂-freies MgO benutzt wird. Bei der Kupfer-Magnesium-Methode erübrigt sich die Zugabe von MgO, weil durch die Reduktion Mg(OH)₂ gebildet wird. Es lag nahe, bei der Kupfer-Zink-Methode durch Umsetzung von MgCl₂ und NaOH in der Reaktionsflüssigkeit selbst das erforderliche Mg(OH)₂ zu bilden und auf diese Weise die Zugabe von MgO und das Auskochen des Destillates zu umgehen. Wie anzunehmen war, erhält man hierbei

richtige Resultate, es sind aber statt 10 g Kupfer-Zink-Staub 15 g erforderlich und statt 25–30 cm³ der MgCl₂-Lösung etwa 50 cm³, so daß eine Verbesserung nicht erzielt wird. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3.
Angewandte Substanz 0,5 g NaNO₃.

Methode	Ulsch	16,24 %; 16,24 %
10 g Cu/Zn	40 cm ³ MgCl ₂ 75 cm ³ $\frac{1}{5}$ -NaOH	16,16 %; 16,13 %; 16,13 %; 16,18 %; 16,19 %; 16,16 %
10 g Cu/Zn	50 cm ³ MgCl ₂ 75 cm ³ $\frac{1}{5}$ -NaOH	16,16 %; 16,19 %
10 g Cu/Zn	50 cm ³ MgCl ₂ 100 cm ³ $\frac{1}{5}$ -NaOH	16,14 %
15 g Cu/Zn	40 cm ³ MgCl ₂ 75 cm ³ $\frac{1}{5}$ -NaOH	16,19 %; 16,25 %
15 g Cu/Zn	50 cm ³ MgCl ₂ 100 cm ³ $\frac{1}{5}$ -NaOH	16,25 %; 16,27 %; 16,25 %; 16,25 %; 16,22 %; 16,19 %; 16,25 %

Aus den mitgeteilten Versuchen ergibt sich also, daß sich an der früher gegebenen Arbeitsvorschrift³⁾ nichts ändert; nur die Darstellung des Kupfer-Zink-Staubes ist folgendermaßen auszuführen:

2,5 g CuCl₂ + 2H₂O werden in 200 cm³ H₂O gelöst und unter starkem Umschütteln mit 100 g Zinkstaub versetzt. Dann wird sofort durch eine Porzellannutsche abfiltriert, zunächst mit wenig Wasser und daraufhin zwei- bis dreimal mit Aceton ausgewaschen. Nach dem Absaugen wird der Kupfer-Zink-Staub zum Trocknen flach ausgebreitet. Es ist sehr wichtig, daß der Zinkstaub unter kräftigem Umschütteln in die CuSO₄-Lösung gegeben wird, damit eine gleichmäßige Verkupferung erfolgen kann. Geschieht das nicht, dann ist das Präparat unbrauchbar.

Unbeantwortet bleibt noch die theoretisch interessierende Frage, welche Metallkombinationen grundsätzlich Nitrate und Nitrite unter den gegebenen Bedingungen zu Ammoniak zu reduzieren vermögen. Durch eine Reihe von Versuchen haben wir sie bereits im wesentlichen geklärt, worüber wir in einer demnächst erscheinenden Arbeit berichten werden. Es hat sich dabei gezeigt, daß für praktische Zwecke die Reduktion am besten mit Kupfer-Zink-Staub ausgeführt wird. [A. 15.]

Berichtigung.

In dieser Ztschr. 40, 559 [1927] habe ich über „Beiträge zur Giftwirkung der Quecksilberalkyle“ berichtet. Bei der Nachprüfung hat sich ergeben, daß die dort angeführten Zahlen der molaren Konzentration um eine Dezimale zu hoch sind. Es muß demnach Seite 559 heißen: 0,2 g Hg im Liter entsprechen einer $\frac{1}{1000}$ -molaren Lösung, nicht $\frac{1}{10000}$ usw. Auf Seite 560 ist die gleiche Korrektur anzubringen.

A. Klages.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Berlin-Dahlem.

Colloquium vom 11. Februar 1936.

D. Beischer: „Eine neue Art der elektrischen Aufladung von Schwebstoffen in Gasen.“ (Nach Versuchen gemeinsam mit A. Winkel.)

Einleitend wird auf die beiden bekannten Arten der Aufladung von Aerosolteilchen hingewiesen: Die Aufladung kann erfolgen durch Adsorption von Gasionen oder Elektronen aus der umgebenden Atmosphäre oder durch Reibung der Schwebstoffteilchen an einer anderen Oberfläche. Bei der Untersuchung eines Kondensationsaerosols aus Aminoazobenzol wurde eine neue Art der Aufladung gefunden. Aminoazobenzol ist pyroelektrisch, d. h. bei Temperaturänderungen zeigt der Farbstoffkristall an einen Ende eine positive, am anderen Ende eine negative Ladung. Durch ein neuartiges Verfahren wurde das pyroelektrische Moment des kristallisierten Aminoazobenzols unmittelbar gemessen.

Bei der Herstellung des Aerosols findet nach der Kondensation des Farbstoffdampfes sofort Kristallisation statt. Durch die Abkühlung der ultramikroskopischen Kriställchen von der Bildungstemperatur bis auf Zimmertemperatur werden sie pyroelektrisch aufgeladen. Es bilden sich ungefähr je 300 elektrische Elementarquanten entgegengesetzten Vorzeichens auf den beiden Enden des stäbchenförmigen Kristalls. Diese bedingen eine rasche Ausrichtung und gegenseitige Anziehung der Aerosolteilchen. Man beobachtet im Ultramikroskop bald nach der Herstellung des Aerosols perlschnurartige Gebilde, in denen Teilchen an Teilchen gekettet ist. Im Sediment des Aerosols sieht man, daß Einzelstäbchen von etwa 3 μ Länge unter dem Einfluß der elektrischen Ladung Ende an Ende zusammengetreten sind. Die so entstandenen Ketten enthalten ungefähr 50 Glieder. Soweit bei höheren Temperaturen Aerosole mit kristallinen Teilchen entstehen, ist mit der für Aminoazobenzol beschriebenen Art der Aufladung und der nachfolgenden, gerichteten und geordneten Koagulation stets zu rechnen, wenn das Material der Teilchen pyroelektrisch ist.

J. Stauff: „Strukturen und Umwandlungen kristallisierter Alkalisalze höherer Fettsäuren.“ (Nach Untersuchungen gemeinsam mit P. A. Thiessen.)

Die nach vielen vergeblichen Versuchen gelungene Darstellung von einheitlichen Kristallen von Natriumstearat durch Eindunsten des Alkogens ermöglichte eine eingehende Untersuchung ihrer Struktur und ihrer Änderungen.

Derartige Kristalle wandelten sich bei einer bestimmten Temperatur in eine andere Modifikation um. Beweis: 1. wies die Temperaturvolumenkurve bei einer bestimmten Temperatur eine diskontinuierliche Änderung auf, 2. zeigte die Erhitzungskurve eine Haltestrecke, 3. die optische Doppelbrechung der Kristalle und 4. das Röntgendiagramm änderte sich sprunghaft. Sämtliche Änderungen traten nur beim Erwärmen ein, nicht aber beim Abkühlen. Diese monotrope Umwandlung tritt bei einem scharf definierten Punkte ein. Natriumpalmitat und Natriummyristat zeigen analoge Umwandlungen; die Umwandelungspunkte liegen bei entsprechend niedrigeren Temperaturen. An der aus Alkohol kristallisierten wie an der durch Erhitzen umgewandelten Form wurden Strukturuntersuchungen mittels Röntgenstrahlen durchgeführt. Der Unterschied zwischen den Raumgruppen, zu denen die beiden Modifikationen gehören, besteht darin, daß die unterhalb des monotropen Umwandelungspunktes vorliegende Modifikation dem rhombischen (α -Form), die andere — durch Erhitzen erhaltene — Form, dem monoklinen System (β -Form) angehört. In der Elementarzelle stehen zwei Kettenmoleküle hintereinander angeordnet senkrecht (rhombische Form) bzw. geneigt (monokline Form) auf der Basisfläche der Elementarzelle, und zwar stoßen jeweils zwei COONa- und zwei CH₃-Gruppen aneinander. Aus den Symmetrieverhältnissen der Raumgruppen und der zickzackförmigen Kohlenstoffkette folgt, daß in der rhombischen Form diese beiden Moleküle in cis-Stellung in der monoklinen Form in trans-Stellung gegenüber treten müssen.

Aus der Dipolstruktur der COONa-Gruppe sowie ihrer Lage im Kristall ergibt sich die Erklärung der Stabilitätsunterschiede der beiden Formen. In der cis-Stellung stehen sich die Dipole spiegelbildlich diametral gegenüber, in der trans-Stellung können sie sich absättigen. In der rhombischen Form ist für die Beständigkeit des Gitters die Anziehung der langen CH-Ketten nahezu allein maßgebend; daher ist die rhombische Modifikation instabil gegenüber der monoklinen Form, in welcher zu der Molekülbindung polare Bin-