

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Die Bestimmung des Gesamtstickstoffs in kleinen Mengen landwirtschaftlicher Produkte

Von Dr. HUBERT ROTH

Aus der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Limburgerhof der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft

Eingeg. 19. Januar 1938

Die heute von Chemiker und Biochemiker angewandten Mikro-<sup>1)</sup> und Halbmikromethoden<sup>2)</sup> sind nur gelegentlich zu Stickstoffanalysen von Pflanzen<sup>3)</sup> und Körnerfrüchten<sup>4)</sup> herangezogen worden. Zur Bestimmung des Gesamt- und auch des Eiweißstickstoffs bevorzugt man für Reihenanalysen vorwiegend das Verfahren nach Kjeldahl, wobei für eine einwandfreie Durchschnittsprobe 1,5–2 g gemahlene Trockensubstanz je Bestimmung erforderlich schien<sup>5)</sup>. Die Frage, ob auch mit kleineren Mengen gearbeitet werden kann, ist von chemischer Seite grundsätzlich gelöst, und die Praxis hat ergeben, daß die verfeinerten Verfahren auch von chemisch nicht vorgeschulten Kräften erlernt werden können. Wie H. Engelke<sup>6)</sup> gezeigt hat, bereitet der Aufschluß von Körnern, sowohl von gemahlenen wie unzerkleinerten Proben, keine Schwierigkeiten. Da jedes einzelne Korn einer Sorte beträchtliche Unterschiede in der Zusammensetzung aufweist, läßt sich mit 10–15 Körnern, die bei Weizen etwa 0,5 g entsprechen, noch keine Durchschnittsprobe erreichen. Sonach bleibt als gangbarer Weg die Herstellung eines möglichst einheitlichen Mahlgutes. Während man zum Zerkleinern von festem, sprödem Material über Mühlen verfügt, die ein so feines Mehl liefern, daß Probeentnahmen von etwa 50 mg analytisch als einheitlich angesehen werden können, dürfen wir bei spelzigen und kleberreichen Produkten unsere Ansprüche vorläufig nicht so hoch stellen.

Zur Beantwortung der Frage, ob eine Verringerung der Einwaage überhaupt statthaft ist, haben wir Mahlversuche in unseren zurzeit im Betrieb benutzten Körnermühlen<sup>6)</sup> und einer Seck-Mühle<sup>7)</sup> durchgeführt.

Da die Feinheit des Mahlgutes wesentlich erhöht wird, wenn getrocknetes Material vermahlen wird, wurden die Proben stets zuvor getrocknet. Nach 2- und 3mal wiederholtem Mahlen wurden die Proben kaum merklich feiner; ein noch öfteres Mahlen erwies sich als zwecklos, zumal man dabei mit einer Entmischung der Probe rechnen muß. Die Feinheit der Mahlproben wurde nach vorherigem Sieben mengenmäßig bestimmt. Beispiel einer Durchschnittsmahlprobe von Körnern:

64%	der Teilchengröße unter 0,2 mm,
22%	der Teilchengröße von 0,2–0,5 mm und
14%	der Teilchengröße von 0,5–1,0 mm.

Von jeder Probe wurden 5 g gemahlen, eine Menge, die einen guten Durchschnitt gewährleistet.

Von diesen Mahlproben wurden immer kleiner gewählte Einwaagen entnommen, bis wir aus den Analysen ersahen, daß die Mengen als nicht mehr einheitlich anzusprechen waren. Wie zu erwarten war, sind die Mahlproben verschiedener Pflanzen sehr unterschiedlich. Während z. B. von Sudangras

und Spinat schon 0,2 g analytisch als einheitliche Gemische gelten können, sind hierzu bei Roggen und besonders bei Hafer 0,3 g nötig. Versuche mit 0,2 g und 0,3 g Einwaage zeigten mitunter Schwankungen der Stickstoffwerte, die zwar noch innerhalb der statthaften Fehlergrenze lagen, aber nicht die Sicherheit erkennen ließen, die bei 0,4 g erzielt wurde.

Nach diesen Ergebnissen schienen die Vorbedingungen zur Entwicklung eines Kjeldahl-Verfahrens mit kleineren Materialmengen gegeben, ohne dabei die bewährte Sicherheit aufgeben zu müssen. Um ganz sicher zu gehen, arbeiten wir mit 0,4 g Trockensubstanz.

Der Aufschluß wird mit Schwefelsäure und einem Gemisch aus Selen und Kaliumsulfat vorgenommen. An dem bisher untersuchten Material führte das Aufschließen mit einem Kalium-Kupfersulfat-Gemisch und Perhydrol zu gleichen Analysenergebnissen; es hat jedoch den Nachteil, daß beim Zugeben von neuem Perhydrol der Aufschluß unterbrochen werden muß.

Proben, die beim Trocknen Stickstoffverluste erleiden können, wie z. B. Rettich, Senf u. a., werden frisch verarbeitet, wozu die Proben durch den Fleischwolf getrieben werden. Von dem feinen Brei machen wir dem Wassergehalt entsprechend Einwaagen von 5–12 g. Die Stickstoffwerte sind zwar nicht so genau wie bei der Verarbeitung von Trockensubstanzen, was wohl auf die Ungleichheit des Breies zurückzuführen sein dürfte, aber sie liegen noch innerhalb der statthaften Fehlergrenze. Zu beachten ist, daß Senföl beim Beginn des Erhitzens, teilweise schon vor der Einwirkung der Schwefelsäure, mit den Wasserdämpfen wegdestilliert; dies läßt sich in einfacher Weise beheben, wenn man die in den Aufschlußkolben eingebrachte Frischsubstanz vorsichtig unter Kühlung mit den Reagenzien zusammenbringt und den verschlossenen Kolben 6 h unter fließendem Wasser kühlt, i. allg. ist nach dieser Zeit der Senföl- bzw. Rettichgeruch verschwunden.

Das vielbenutzte Verfahren, kleine Ammoniakmengen mit Hilfe eines Wasserdampfstromes auszutreiben, wurde nicht angewandt; wenn nämlich mehrere Apparaturen gleichzeitig

$\text{cm}^3 \text{n}/35\text{-NH}_3$

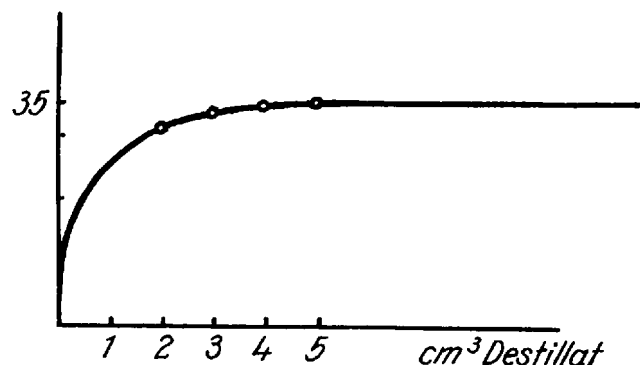


Abb. 1.

in Betrieb stehen, ist eine Wasserdampfentwicklungsanlage erforderlich, die die Handhabung erschwert und unserem Verfahren gegenüber kaum eine Zeitersparnis bringen dürfte. Wir leiten das Ammoniak mit Wasserdampf und einem zusätz-

<sup>1)</sup> F. Pregl u. H. Roth, Die quantitative organische Mikroanalyse. 4. Auflage, Springer, Berlin 1935.

<sup>2)</sup> L. Gattermann u. H. Wieland: Die Praxis des organischen Chemikers. 24. Auflage, Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1936.

<sup>3)</sup> K. Mothes, Planta 1, 472 [1926].

<sup>4)</sup> H. Engelke, Das Mühlenlaboratorium 74, Bd. 7, 138 [1937].

<sup>5)</sup> J. König: Untersuchung landwirtschaftlich u. landwirtschaftlich-gewerblich wichtiger Stoffe. 1. Bd., S. 218. 5. Auflage, Verlagsbuchhandlung Paul Parey, Berlin 1923.

<sup>6)</sup> Körnermühle von J. Engelsmann A.-G., Ludwigshafen a. Rh.

<sup>7)</sup> Gebr. Seck, Dresden.

lichen Luftstrom über. Die Luft, die über dem Boden des Kolbens eintritt, verhindert Siedeverzüge und beschleunigt das Überdestillieren des Ammoniaks. Die Abhängigkeit des Ammoniaküberganges von der Destillatmenge zeigt Abb. 1.

Aus der Abbildung geht hervor, daß bei einer Stickstoffmenge, der  $35 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{35} \text{ Ammoniak}$  entsprechen, mit  $5 \text{ cm}^3$  Destillat alles Ammoniak in die Vorlage übergegangen ist. Wie weitere Versuche zeigten, benötigt man vom Anheizen bis zum Beginn des Siedens des Kolbeninhaltes 3 min und von da ab für je  $15 \text{ cm}^3$  Destillat 4 min. Nach der Abbildung wäre demnach eine Destillationsdauer von  $1\frac{1}{2}$  min hinreichend. In der Praxis, wenn wir mit 2 oder 3 Apparaturen arbeiten, wird 10 min destilliert; diese Zeit genügt auch für die dreifache Ammoniakmenge. Das Destillat wird in verd. Schwefelsäure aufgefangen und nach kurzem Aufkochen mit Methylrot als Indicator titriert.

Als Vorlageschwefelsäure, wie auch als Titrierlauge, benutzen wir  $\frac{n}{35}$  Lösungen. Diese Lösungen gestatten die Prozente Stickstoff einfach durch Division der verbrauchten  $\text{cm}^3$  Schwefelsäure durch 10 an der Bürette abzulesen.

### Apparatur.

Die Apparatur (Abb. 2) aus Jenaer Geräteglas besteht aus dem Destillieraufsatz mit Normalschliff Nr. 25/10 und dem Auf-

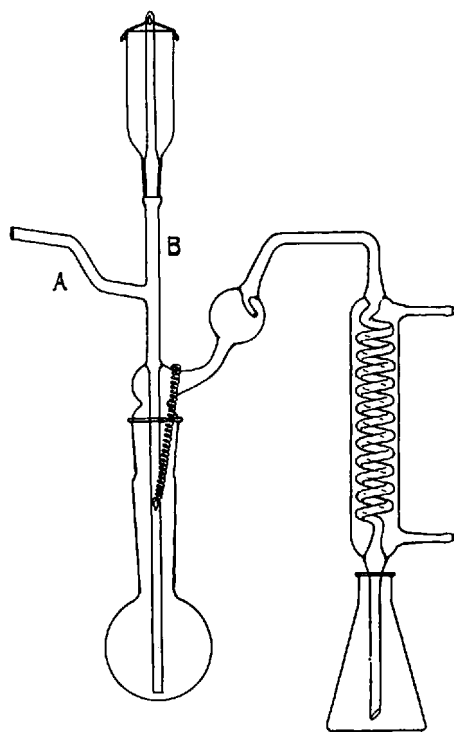


Abb. 2.

schluß- bzw. Destillierkolben von  $250 \text{ cm}^3$  Inhalt. Durch den Schliff führt ein Rohr, das etwa 1 cm über dem Kolbenboden endet; Schenkel A dient zum Einleiten der Luft, Schenkel B trägt den Innenschlifftrichter mit Marke, bis zu der die Lauge eingebracht wird. Durch Heben des Glasstabes läßt man die Lauge in den Kolben fließen und setzt nachher den Glasstab wieder ein. Als Vorlage und gleichzeitig als Titriergefäß dient ein  $200\text{-cm}^3$ -Erlenmeyerkolben aus Jenaer Glas. Um Arbeitsfläche zu sparen, wäre die Anfertigung eines terrassenförmig gebauten Aufschlußgestells zu empfehlen.

### Ausführung der Bestimmung.

Von der gemahlten Probe, die man sich aus etwa 5 g Trockensubstanz herstellt, werden  $0,400 \text{ g}$  ( $\pm 0,002$ ) abgewogen und in den Aufschlußkolben gebracht, dann werden  $5 \text{ cm}^3$  konz. Schwefelsäure und  $0,5 \text{ g}$  eines Gemisches von 1 Teil Selen und 7 Teilen Kaliumsulfat zugegeben; zum Zerstören der Substanz benötigt man i. allg. 20 min. Für das Austreiben des Ammoniaks bringt man in den abgekühlten Kolben  $0,2\text{--}0,3 \text{ g}$  Zinkstaub und spült in dem

Kolbenhals haftengebliebene Teilchen mit etwa  $30 \text{ cm}^3$  dest. Wasser nach. Die Zugabe von Zinkstaub, der ja nur Siedeverzüge verhindern soll, kann man unterlassen, wenn aus einem Babo-Trichter destilliert wird. Der Schliff muß sorgfältig abgespritzt werden; haften nämlich noch geringe Mengen Schwefelsäure auf dem Schliff, so kann es leicht zu Ammoniakverlusten kommen. Nun stellt man den Luftstrom aus einer Druckluftleitung oder Stahlflasche an einer zwischengeschalteten Waschflasche mit verd. Schwefelsäure so ein, daß in der Waschflasche in 1 s etwa 2 Blasen hochsteigen. Nachdem man den Schliff mit etwas Wasser befeuchtet hat, wird der Kolben an den Destillieraufsatz angeschlossen, mit Stahlfedern gesichert und die Vorlageschwefelsäure ( $50 \text{ cm}^3$ ) unter das Kühlerende gebracht, das in die Schwefelsäure eintauchen muß. Nun bringt man  $35 \text{ cm}^3$  35%ige Lauge in den Innenschlifftrichter und läßt sie durch Heben des Glasstabes in den Kolben fließen. Etwa 3 min nachdem man die Flamme unter den Kolben gebracht hat, beginnt die Destillation. Nach weiteren 7—8 min senkt man die Vorlage, spritzt das Kühlerende mit Wasser ab, kocht das Destillat kurz auf (2—3 s), um die Kohlensäure auszutreiben, und titriert nach Zusatz von Methylrot, von dem man eine ganz geringe Menge mit einem Glasfaden einbringt, auf kanariengelben Farbumschlag. Der Farbton muß wenigstens 30 s bestehen bleiben.

$$\begin{aligned} &\text{Berechnung: } \text{cm}^3 \text{ Vorlageschwefelsäure} \\ &\quad - \text{cm}^3 \text{ Titrierlauge} \\ &\quad \hline &\quad \text{cm}^3 \text{ Ammoniak} \end{aligned}$$

$$\text{cm}^3 \text{ Ammoniak} : 10 = \% \text{ N}$$

Der zu berücksichtigende Blindwert beträgt  $0,0\text{--}0,2 \text{ cm}^3 \frac{n}{35} \text{ H}_2\text{SO}_4$ .

Die folgende Tabelle bringt die nach dem hier beschriebenen Verfahren erhaltenen Prozente Stickstoff, verglichen mit jenen, die mit Einwaagen von 2 g gefunden wurden.

### N-Bestimmungen mit Trockensubstanzen.

Einwaage:  $0,4 \text{ g}$ .

Probe	$\text{cm}^3 \frac{n}{35} \text{ H}_2\text{SO}_4$	% N	% N Mittel	% N in Kontrollen mit $2,00 \text{ g}$
Weizen .....	30,7 30,8	3,07 3,08	3,08	3,08
Roggen .....	13,2 13,4	1,32 1,34	1,33	1,35
Gerste .....	19,7 20,0	1,97 2,00	1,99	1,96
Mais .....	17,8 17,5	1,78 1,75	1,77	1,79
Hafer .....	18,8 19,4	1,88 1,94	1,91	1,88
Spint .....	46,9 47,1	4,69 4,71	4,70	4,69
Karotten .....	11,1 10,7	1,11 1,07	1,09	1,09
Sudangras .....	18,7 18,0	1,87 1,80	1,86	1,85
Haferstroh .....	3,3 3,5	0,33 0,35	0,34	0,34
Kiefernadeln .....	10,5 10,7	1,05 1,07	1,06	1,08

### Zusammenfassung.

Versuche, ob die zurzeit in unserem Betrieb zur Verfügung stehenden Mühlen es gestatten, mit kleineren Einwaagen als  $1,5\text{--}2 \text{ g}$  noch einwandfreie Durchschnittsproben zu erhalten, zeigten, daß an dem bisher untersuchten Material Streuungen, die auf eine Ungleichheit der Probe hinweisen, erst unter  $0,3 \text{ g}$  auftreten.

Es wurde ein Verfahren ausgearbeitet, bei dem  $0,4 \text{ g}$  Trockensubstanz verwendet werden. Das Verfahren, das für Reihenanalysen entwickelt wurde, spart etwa  $\frac{4}{5}$  an Reagenzien gegenüber der Arbeitsweise mit  $2 \text{ g}$ . Ferner treten durch den raschen Aufschluß der geringen Substanzmenge und besonders durch die verkürzte Destillationsdauer Ersparnisse an Zeit und Gas ein. Schließlich wird durch die Verwendung von  $\frac{n}{35}$  Titrierlösungen Rechenarbeit gespart. [A. 7.]