

Kettenlänge stetig ab. Das Netzvermögen der Alkylsulfate mit 12–18 Kohlenstoff-Atomen ist dagegen praktisch gleich. Bei alleiniger Verwendung von Alkylsulfaten in der Waschlauge geht das Netzvermögen der geradkettigen Produkte mit steigender Kohlenstoff-Zahl zurück. Bei den kettenverzweigten Alkylsulfaten besitzen die α -verzweigten Produkte mit 14–18 Kohlenstoff-Atomen das beste Netzvermögen.

Das Waschvermögen der erwähnten Kombinationen ist dem Bild 4 zu entnehmen. Bei den Sulfaten der normalen Fettsäure steigt, wie bekannt ist, die Reinigungswirkung mit der Verlängerung der hydrophoben Gruppe sowohl bei den Kombinationspulvern wie auch bei den Pulvern mit ausschließlich Alkylsulfaten mit der Kohlenstoff-

Zahl von 12 auf 18 stetig an. Die Sulfate der über die *Guerbetsche* Reaktion nunmehr leicht zugänglichen α -verzweigten Isoalkohole zeigen das gleiche Verhalten. Wir erinnern daran, daß diese aus kurzkettigen, waschtechnisch nicht verwertbaren Vorlauffetalkoholen dargestellt wurden. Die Synthese bietet also auch hier, wie so oft, eine Möglichkeit, Substanzen mit neuen, im Ausgangsmaterial nicht vorgebildeten Eigenschaften darzustellen. Darüber hinaus setzt sie uns in die Lage, durch die Wahl des Ausgangsmaterials die Kettenlängen der Produkte zu bestimmen und auf diese Weise deren Eigenschaften einem bestimmten Verwendungszweck bestens anzupassen.

Eingeg. am 6. Februar 1952

[A 415]

Analytisch-technische Untersuchungen

Die Ausgestaltung des Kjeldahl-Verfahrens zu einer allgemein anwendbaren Stickstoff-Bestimmungsmethode

Von Dr. F. ZINNEKE, Leverkusen-Bayerwerk

Die Stickstoff-haltige Substanz wird mit konzentrierter Schwefelsäure unter Erwärmen und Katalysatorwirkung in einer Spezialapparatur aufgeschlossen. Dabei entweichender elementarer Stickstoff wird direkt gemessen. Der Aufschluß wird wie üblich weiterbehandelt. Die Summe beider Werte gibt den Gesamtstickstoff-Gehalt. Bei der neu entwickelten gasvolumetrischen Methode wird der gesamte Stickstoff-Gehalt gasförmig erhalten und so bestimmt.

Fast 70 Jahre sind verflossen, seit *C. Kjeldahl*¹⁾ seine nach ihm benannte Stickstoff-Bestimmungsmethode veröffentlichte. Heute steht sie als ausgereifte und äußerst zuverlässige Methode vor uns. Bei aller Zuverlässigkeit hat sie aber einen Nachteil: Sie ist nur bei gewissen Stickstoff-Verbindungen brauchbar und versagt bei einer verhältnismäßig großen Zahl anderer, hauptsächlich Nitro-, Azo-, Hydrazo-Verbindungen und bestimmten heterocyclischen Substanzen. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, durch Abänderungen das Verfahren zu einer allgemein anwendbaren Methode zu gestalten. Es sei nur der Vorschlag von *A. Friedrich*²⁾ erwähnt. Er empfiehlt die Substanz vor dem *Kjeldahl*-Aufschluß mit Jodwasserstoffsäure zu reduzieren, entweder im *Kjeldahl*-Kolben selbst oder im Bombenrohr bei Temperaturen bis zu 300° C. Aber auch diese Methode führt nicht immer zum Ziel.

Zu einer neuen Methode führten folgende Überlegungen:

Schon *J. Messinger*³⁾ hatte bei seinem Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs in organischen Substanzen auf nassem Wege, d. h. durch Verbrennung mit siedender Schwefelsäure, gefunden, daß Stickstoff dabei entweder in Ammoniak übergeführt wird oder entweicht. Bei der sehr ähnlich gelagerten *Kjeldahl*-Bestimmung konnte man dieselben Verhältnisse annehmen.

Wenn diese Annahme zutrifft, war es nur nötig, den gasförmig abgegebenen Stickstoff in einer geschlossenen Apparatur aufzufangen und zu messen. Die Summe von Ammoniakstickstoff und gasförmigem Stickstoff ergibt dann den Gesamtstickstoff.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß *E. Terres*⁴⁾ sowie *P. Fleury* und *H. Levaltier*⁵⁾ versuchten, den gleichen Gedanken in die Tat umzusetzen.

E. Terres benutzte seine Apparatur nur für die Stickstoff-Bestimmung in Kohle und Koks. Die zu untersuchenden Materialien wurden in einer Kohlenstoff-Atmosphäre mit konz. Schwefelsäure und Kaliumsulfat aufgeschlossen. Die entstehenden Gase, die nach seiner Angabe aus Kohlenstoff, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Luft, viel Methan und Stickstoff bestanden, wurden nach den Methoden der Gasanalyse untersucht.

Fleury und *Levaltier* bedienten sich einer nicht näher beschriebenen, geschlossenen Apparatur zum Aufschluß organischer Substanzen und stellten nach Absorption des Kohlendioxydes, Kohlenoxydes und Schwefeldioxydes das Volumen des verbleibenden Stickstoffs fest. Beiden gelang es nicht in allen Fällen, mit ihrem Verfahren den berechneten Stickstoff-Gehalt zu erreichen. Sie kommen zu dem Schluß, daß ein Teil des Stickstoffs sich in unbekannter Form der Bestimmung entzogen haben muß.

Die Apparatur

Es wurde eine entsprechende Apparatur entwickelt, die Bild 1 zeigt.

a ist der Reaktionskolben, in dem der *Kjeldahl*-Aufschluß vor sich geht. Durch den Kugeltrichter c wird die Schwefelsäure hinzugegeben. e ist eine kleine Vorlage, in der sich während des Aufschlusses Kondenswasser sammelt. g ist ein Spiralwäscher, der mit einer Lösung von Chromsäure in verdünnter Schwefelsäure (200 g CrO₃ in 500 cm³ 25% Schwefelsäure) beschickt ist. Diese dient dazu, die sich bildende schweflige Säure zu absorbieren. Durch den Kugeltrichter k wird der Spiralwäscher mit frischer Lösung gefüllt, ohne daß Luft in die Apparatur eindringt. m ist ein mit Kupferoxyd und etwas Kupfer gefülltes und elektrisch auf 400° erhitztes Rohr, das dazu dient, das sich immer in kleinen Mengen bildende CO zu CO₂ zu oxydieren. Der von allen Verunreinigungen befreite Stickstoff wird nunmehr durch die Spülkohlenensäure in das anschließende, nicht gezeichnete Azotometer geleitet und das Volumen abgelesen. Die Handhabung des neuen für Halbmikrobestimmungen entworfenen Apparates ergibt sich aus dem Gesagten.

In das Reaktionskölbchen a wird die Einwaage und der Aufschlußkatalysator⁶⁾ gebracht. Nachdem es an die übrige Apparatur

¹⁾ Z. analyt. Chem. 22, 366 [1883].

²⁾ Hoppe-Seylers physiolog. Chem. 68, 216 [1933].

³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 2910 [1888].

⁴⁾ J. Gasbeleucht. u. Wasserversorz. 62, 173 [1919].

⁵⁾ Bull. Soc. Chim. 1V 37, 330 [1925].

⁶⁾ Der Aufschlußkatalysator besteht aus 40 g Selenstaub, 15 g Kupfersulfat, 70 g Quecksilberoxyd und 900 g wasserfreiem Natriumsulfat. Je Analyse wird 1 g verwendet.

angeschlossen ist, wird die Luft durch Kohlensäure verdrängt. Das Kohlensäure-Luftgemisch wird zweckmäßig nicht durch die Gesamtapparatur geleitet, da diese von der vorhergehenden Analyse her schon luftfrei gespült ist, sondern durch den Hahn d. Ist nach einigen Minuten das Kölbchen luftfrei gespült, wird umgestellt auf Durchgang durch die Gesamtapparatur. Aus dem Auftreten von Mikroblasen im Azotometer erkennt man, ob alle Luft herausgespült ist. Anderenfalls kann man noch etwas weiterspülen, wobei man das Gas zur Schonung der Kalilauge durch Hahn p ins Freie leitet. Hierauf wird durch den Einfülltrichter c die Aufschlußschwefelsäure in den Kolben gegeben. Nach Schließen des Hahnes b wird der Aufschluß vorgenommen. Die Beendigung erkennt man daran, daß durch den Spiralwäscher g keine Blasen mehr hindurchgehen und die Flüssigkeit langsam anfängt in dem Einleitungsrohr zurück zu steigen. Diese Endpunktsindikation ist sehr wichtig, da im Gegensatz zur althergebrachten Kjeldahl-Bestimmung der Aufschluß nicht länger ausgedehnt zu werden braucht.

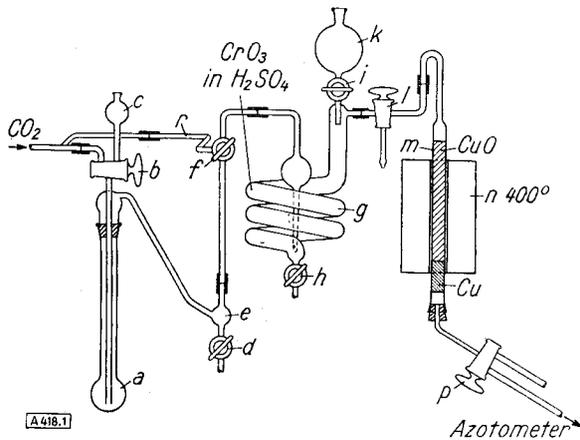


Bild 1

Apparat zur allgemein anwendbaren Kjeldahl-Methode. a Reaktions-Kölbchen; c Einfülltrichter; e Vorlage; g Spiralwäscher; k Einfülltrichter für CrO_3 ; m Kupferoxydrohr; n elektr. Heizung; r Nebenleitung; b, d, f, h, i, l, p Hähne

Nunmehr wird der in der Apparatur noch befindliche Stickstoff durch die Kohlensäure in das Azotometer gespült, bis wieder Mikroblasen auftreten. Das entwickelte Stickstoff-Volumen wird wie üblich gemessen. Nachdem der Hahn b geschlossen ist, wird durch die Nebenleitung r die gesamte Apparatur bis zum Hahn p unter Kohlensäuredruck gesetzt und das Kölbchen a abgenommen. Sein Inhalt, der das gebildete Ammoniak als Ammonsulfat enthält, wird wie üblich alkalisch destilliert. Das übergegangene Ammoniak wird titriert. Die Summe der beiden Stickstoff-Formen ergibt den Gesamtstickstoff.

Mit Ausnahme der Entfernung des Kölbchens a bleibt die gesamte Apparatur stets zusammen, auch bei der Erneuerung der Chromsäurelösung durch den Kugeltrichter k. Die Nebenleitung erlaubt es, die ganze Apparatur bei Nichtgebrauch unter CO_2 -Druck zu halten.

In der Analysenpraxis hat sich herausgestellt, daß die Anwendung des Spiralwäschers g gewisse Nachteile mit sich brachte. Vor allem war der Grad der Erschöpfung der Chromsäure nicht ohne weiteres zu erkennen, so daß eine häufige Neufüllung notwendig war. Ferner erschien es vorteilhafter, ein festes Absorptionsmittel anzuwenden. Aus diesen Gründen wurde der Spiralwäscher durch ein mit gekörntem Bleisuperoxyd gefülltes U-Rohr ersetzt. Das Bleisuperoxyd reagiert mit Schwefeldioxyd unter Bildung von weißlichem Bleisulfat, so daß der Erschöpfungsgrad der Füllung gut erkennbar ist. Die Reaktion geht unter fühlbarer Wärmeentwicklung vor sich, wodurch etwas Sauerstoff aus dem PbO_2 abgespalten wird. Zweckmäßig leitet man deshalb die Reaktionswärme durch Einstellen des U-Rohres in kaltes Wasser ab. Trotzdem ist es angebracht, die Füllung des anschließenden Kupferoxydrohres so zu ändern, daß das obere und untere Drittel aus frisch reduziertem Kupfer und nur das mittlere Drittel aus Kupferoxyd besteht. Bei der Verwendung von Bleisuperoxyd als SO_2 -Absorbens ändert sich die vorher erwähnte Endpunktsfeststellung insofern, als die Beendigung der Bestimmung aus dem Ausbleiben der Blasen im Azotometer und dem Auftreten von Mikroblasen nach beendeter Spülung erkannt wird.

Versuchsergebnisse und ihre Auswertung

Substanz	gefunden % Stickstoff		% N berechnet
	elementar	Ammoniak	
1) Stickstoff-freie Subst.			
Rohrzucker	0,057	—	0,057
p-Chlorbenzoesäure	0,03	—	0,03
2) Amino-Verbindungen			
p-Sulfanilsäure	0,07	8,14	8,21
Phenacetin	0,056	7,87	7,95
Dianthrachinonylamin	0,05	3,33	3,38
3) Nitro-Verbindungen			
m-Nitranilin	0,3	20,0	20,3
2,6-Dichlor-4-nitranilin	1,40	12,0	13,4
p-Nitracetanilid	1,25	14,45	15,7
2,4-Dinitranilin	2,2	20,5	22,7
p-Nitrochlorbenzol	1,40	7,34	8,74
o-Dinitro-diphenylsulfid	0,19	9,12	9,31
Pikrinsäure	3,36	14,75	18,11
Nitro-2-naphtholäthyläther	0,42	5,99	6,41
1-Amido-2,4-dinitroanthrachinon	5,74	7,63	13,38
Dinitro-dianthrachinonylamin	1,72	6,44	8,16
4) Nitroso-Verbindungen			
Nitrosomethyl-o-toluidin	0,28	18,47	18,75
1-Nitroso-2-naphthol	0,26	8,04	8,30
5) Azo-Verbindungen			
Azobenzol	1,1	14,25	15,35
Azobenzol	0,79	14,52	15,31
4-Aminoazobenzol	3,51	17,82	21,33
4-Aminoazobenzol-4'-sulfosaures Na	3,03	11,25	14,28
4-Aminoazobenzol-4'-sulfosäure	2,34	13,02	15,36
Methylorange Na-Salz	2,75	9,96	12,71
Methylorange Na-Salz	3,86	9,05	12,91
Azonaphthalin-3,6,3,6'-tetrasulfosaures Na	1,34	2,58	3,92
Farbstoff aus diazot. p-Nitranilin u. β -Naphthylamin	8,17	11,23	19,40
Kristallponceau 6 R	4,85	0,77	5,62
β -Naphtholorange	7,76	0,37	8,13
6) Nitrile			
m-Nitrobenzonnitril	0,25	18,87	19,70

Tabelle 1

Über die Stickstoff-freien Substanzen ist nichts zu sagen. Die auftretenden kleinen Stickstoff-Werte sind als Blindwerte anzusehen. Bei den Amino-Verbindungen liegen die Verhältnisse auch ziemlich klar. Es versteht sich von selbst, daß der gesamte Stickstoff in der Ammoniak-Form auftritt.

Bei den Nitro-Verbindungen zeigt die erste Spalte, daß elementarer Stickstoff beim m-Nitranilin und Dinitrodiphenylsulfid nur wenig in Erscheinung tritt. Bei der Pikrinsäure und beim Amido-nitroanthrachinon werden aber erhebliche Mengen Stickstoff gasförmig frei. Die Nitroso-Verbindungen spalten wider Erwarten kaum elementaren Stickstoff ab. Bei den Azo-Verbindungen schwankt der Anteil des elementaren Stickstoffs außerordentlich stark. Während beim Azobenzol im Mittel etwa 1% elementarer Stickstoff gefunden wird, wird bei den beiden Farbstoffen Kristallponceau 6 R und β -Naphtholorange fast der gesamte Stickstoff elementar frei.

Bei den Nitrilen tritt im wesentlichen nur Ammoniak-Stickstoff auf. Eine kleine Verschiebung nach der elementaren Stickstoff-Seite ist durch die Nitro-Gruppe bedingt.

Tabelle 2 zeigt eine weitere Reihe Stickstoff-Verbindungen. In der Gruppe Hydrazin-Verbindungen wird der überwiegende Teil des Stickstoffs als Gas abgespalten. Eine scheinbare Ausnahme macht das Hydrazobenzol, das mit Schwefelsäure sofort die Benzidin-Umlagerung erleidet und somit als Amido-Verbindung aufgeschlossen wird. Während bei den heterocyclischen Verbindungen die ersten

Substanz	gefunden % Stickstoff		% N be-rechnet
	elemen-tar	Ammo-niak	
7) Hydrazin-Verb.			
Phenylhydrazin-chlorhydrat	18,1	1,26	19,36
p-Nitro-phenylhydrazin	19,3	8,6	27,9
Hydrazobenzol	0,25	15,03	15,28
Benzalazin	13,1	0,3	13,4
Adipinsäurehydrazid	27,85	4,52	32,37
8) Heterocycl. Verb.			
Pyridin	0,13	17,6	17,73
Carbazol	0,09	8,37	8,46
p-Chlorchinaldin	0,13	7,67	7,80
Isatin	0,05	9,38	9,43
Benzimidazol	0,19	23,6	23,79
Dinaphthazin	0,06	10,12	10,18
6-Methyl-3-oxotetrahydro-1,2-diazin	9,32	15,70	25,02
1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon	5,31	10,72	16,03
3-Amino-1,2,4-triazol	33,1	33,4	66,5
Benzotriazol	23,7	11,8	35,5
Nitron	7,34	10,78	18,12
9) Guanidinsalze			
Guanidincarbonat	0,1	46,7	46,8
Guanidinnitrat	21,5	24,5	46,0
10) Diazo-Verb.			
1-Diazo-2-naphthol-4-sulfosäure (Anhydrid)	10,8	0,27	11,07
11) Oxime			
Benzoinoxim	0,18	6,17	6,35
12) Anorgan. Verb.			
Hydrazinsulfat	21,7	0,0	21,7
Kallumnitrat (unter Zugabe v. Salicylsäure)	0,52	13,38	13,90

Tabelle 2

Substanzen fast nur Ammoniak bilden, spalten die folgenden in erheblichem Umfang gasförmigen Stickstoff ab. Man kann drei Untergruppen unterscheiden. Erstens die Verbindungen von Pyridin bis Isatin. Sie enthalten ein Stickstoff-Atom und ergeben nur Ammoniak-Stickstoff. Es folgen Substanzen mit zwei und mehr Stickstoff-Atomen. Von diesen können wir Benzimidazol und Dinaphthazin in der zweiten Untergruppe zusammenfassen. Sie liefert auch nur Ammoniak-Stickstoff. Die dritte Untergruppe bilden die Verbindungen von 6-Methyl-3-oxotetrahydro-1,2-diazin ab. Sie spalten sehr erhebliche Mengen elementaren Stickstoff ab. Wie kann man sich dieses verschiedenartige Verhalten erklären? Man findet, daß die beiden Stickstoff-Atome von Benzimidazol und Dinaphthazin durch mindestens ein Kohlenstoff-Atom getrennt sind. Bei den letzten fünf Substanzen hingegen sind aber zwei Stickstoff-Atome benachbart.

Die Guanidinsalze ergeben beim Carbonat nur Ammoniak-Stickstoff, das Nitrat auch elementaren Stickstoff. Bei Diazo-Verbindungen wird fast nur elementarer Stickstoff gefunden. Die Oxim-Gruppe bildet fast nur Ammoniak.

Auch anorganische Substanzen lassen sich bestimmen. Hydrazinsulfat gibt nur elementaren Stickstoff. Kallumnitrat liefert, bei Zusatz von Salicylsäure, wodurch intermediär Nitrosalicylsäure gebildet wird, überwiegend Ammoniak-Stickstoff.

Ist es möglich, schon eine Voraussage darüber zu machen: Welche Körper geben bei der *Kjeldahl*-Bestimmung nur Ammoniak und welche außerdem noch elementaren Stickstoff? Man kann die Antwort auf eine ziemlich einfache Formel bringen: Elementaren Stickstoff geben ab die Nitro-Verbindungen und Nitrate sowie alle Substanzen, die eine N-N-Bindung aufweisen. Man kann sich das so vorstellen, daß bei den Nitro-Verbindungen und Nitraten der benachbarte Sauerstoff es verhindert, daß es zu einer voll-

ständigen Ammoniak-Bildung kommt. Hingegen ist bei den Verbindungen mit einer N-N-Bindung gewissermaßen die Stickstoff-Molekel schon vorgebildet. Sollte sich diese Theorie in der Praxis voll bewähren, so ist ein wichtiges Hilfsmittel gegeben, die Stellung der Stickstoff-Atome in heterocyclischen Substanzen zu erforschen.

Nun könnte man gegen das Verfahren einwenden, daß der Stickstoff in zwei Formen bestimmt wird und erst die Summe den Gesamtstickstoff ergibt.

Dieser Einwand ist nicht schwerwiegend. Man wird bei Substanzen, von denen man weiß, daß die normale *Kjeldahl*-Bestimmung richtige Werte liefert, den Aufschluß wie bisher ausführen und nur in zweifelhaften Fällen zur geschlossenen Apparatur greifen.

Die gasvolumetrische Kjeldahl-Bestimmung

In jüngster Zeit ist es nun auch möglich geworden, den gesamten Stickstoff der Substanz in gasförmigen überzuführen und somit die Ammoniak-Destillation und Titration entbehrlich zu machen. Wie von mir gefunden wurde, hat Platin – vor allem als Platinmohr – die Eigenschaft, aus Ammonsulfat in siedender Schwefelsäure den Stickstoff in elementarer Form frei zu machen.

Daher ist es möglich, den gesamten Stickstoff einer organischen Substanz im Zuge eines *Kjeldahl*-Aufschlusses in die gasförmige Form überzuführen. Die Apparatur und das Analysenverfahren bleiben die gleichen mit der einzigen Abänderung, daß in den Aufschlußkolben neben der Analysesubstanz und dem Aufschlußkatalysator etwas Platinmohr gegeben wird. Das Stickstoff-Volumen wird nach dem Aufschluß im Azotometer abgelesen und damit ist die Analyse beendet. Eine alkalische Destillation der Aufschlußflüssigkeit ist unnötig.

Man kann dieses Verfahren als gasvolumetrische *Kjeldahl*-Bestimmung bezeichnen.

Derart erhaltenen Resultate zeigt Tabelle 3.

Substanz	% Stickstoff		Aufschlußdauer min
	gefunden	be-rechnet	
Sulfanilsäure	8,24	8,10	20
Acetanilid	10,43	10,38	11
Phenacetin	7,98	7,83	21
2-Aminophenol-4-sulfamid	14,92	14,90	57
m-Nitranilin	20,40	20,30	27
2-Nitracetanilid	15,65	15,55	42
2,4-Dinitranilin	22,80	22,95	32
m-Nitro-p-phenetidin	15,22	15,39	22
3-Nitro-4-acetaminophenetol-(Nitrophenacetin)	12,50	12,50	17
p-Nitrochlorbenzol	8,78	8,90	20
2,6-Dinitro-4-kresol	14,08	14,13	39
Azobenzol	15,50	15,39	23
Nitrosomethyl-o-toluidin	18,74	18,67	18
Isatin	9,65	9,52	21
p-Chlorchinaldin	8,05	7,89	60
1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon	16,30	16,10	16

Tabelle 3

Die Aufschlußzeiten variieren von 11 min bis zu 1 h. Der Vorteil der schon erwähnten Endpunktbestimmung tritt klar zu Tage.

Die Analysendauer: Die Spülung des Kölbchens kann man mit 3 min, die Aufschlußdauer im Mittel mit 20 min und das Nachspülen und Ablesen des Azotometers mit 4 min ansetzen, so daß man zu einer Analyse rund 27 min benötigt. Die Einwaage verlegt man bei Reihenanalysen zweckmäßig in die Zeit des Aufschlusses. Man kommt so zu einer Analysenzeit, die recht gut mit der der *Dumas*-Methode konkurrieren kann.

Die Grenze des Verfahrens liegt nur da, wo die Analysesubstanz vermöge ihrer Flüchtigkeit unzersetzt aus der Aufschlußflüssigkeit sublimiert oder destilliert.

Eingeg. am 7. Oktober 1951 [A 418]