

Sonderabdruck aus Heft 1, 1955, der

MIKROCHIMICA ACTA

Schriftleitung: *M. K. Zacherl*, Wien

Springer-Verlag in Wien

Alle Rechte vorbehalten

W. Schöniger:

Die mikroanalytische Bestimmung von Stickstoff mittels
Magnesiumaufschlusses. II.

Aus dem Mikro-analytischen Laboratorium der Pharmazeutischen Abteilung
der Sandoz A. G., Basel, Schweiz.

Die mikroanalytische Bestimmung von Stickstoff mittels Magnesiumaufschlusses. II*.

Von

W. Schöniger.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 2. November 1954.)

Durch die Verwendung von **Magnesium zum reduktiven Aufschluß** gelang es, mit *einer Einwaage sowohl den Schwefel- als auch den Chlor- bzw. Bromgehalt einer organischen Verbindung auf mikroanalytischem Wege zu bestimmen*¹. Bei der Entwicklung dieser Methode wurde bereits die Feststellung gemacht, daß es möglich ist, auch den Gehalt an Stickstoff auf diese Weise zu ermitteln. Diese Beobachtung wurde inzwischen von anderer Seite bestätigt². Magnesium bildet zum Unterschied von den Alkalimetallen mit Stickstoff bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kohlenstoff nur Magnesiumnitrid. Nach dem Aufschluß der stickstoffhaltigen organischen Substanz unter Luftausschluß wird das entstandene Magnesiumnitrid zersetzt und der entwickelte Ammoniak **maßanalytisch** bestimmt.

Im folgenden soll nun zunächst die Vorschrift für die **mikroanalytische** Bestimmung des Stickstoffes nach diesem Prinzip **gegeben werden**.

Reagenzien.

Magnesium, gepulvert, Merck (Artikel Nr. 5815 gemäß Katalog 1953).

Kohlenstoffdioxid aus einem *Kippchen Apparat* bzw. einem *Dewar-*
sehen Gefäß.

Schwefelsäure, p. a., konz., 1 : 3 verd.

* Vortrag, gehalten im Rahmen des Symposium on Analytical Chemistry 1954, Birmingham, England.

Natronlauge, 30%ig.

Natriumhydroxydlösung, 0,01-n.

Salzsäure oder Schwefelsäure, 0,01-n.

Methylrot, 0,1%ig, methylalkoholisch.

Methylenblau, 0,1%ig, methylalkoholisch.

Apparatives.

Man verwendet die üblichen *Aufschlußröhrchen* aus Jenaer Geräteglas 20 mit einem Innendurchmesser von 6 mm, einer Länge von 80 bis 100 mm und 1 mm Wandstärke.

Röhrchen aus Pyrexglas können für die Stickstoffbestimmung allein verwendet werden. Davon ist jedoch abzuraten, wenn gleichzeitig auch Schwefel bestimmt werden soll, da wir bei Verwendung von Pyrexröhrchen bei der Schwefelbestimmung stets einen Blindwert beobachteten.

*Destillationsapparat*³. Dieser besteht aus einem 1 bis 2 l fassenden Dampfentwickler, der mit einem kurzen Gummischlauch über einen Dreiweghahn mit dem Destillationsgefäß verbunden ist. Dieses Gefäß ist von einem Mantel umgeben, in den der Dampf durch einen seitlichen Ansatz einströmt und das Destillationsgefäß vorwärmt. Dadurch wird eine allzu große Volumenvermehrung des Destillationsgutes vermieden. Der Mantel ist unten mit einem zweiten Ansatzrohr versehen, auf den ein Gummischlauch mit Quetschhahn aufgeschoben ist. Eine elektrische Heizung sowie halbautomatische Wasserzufuhr für den Dampfentwickler können empfohlen werden.

100-ml-Erlenmeyerkölbchen.

2 Mikrobüretten.

Methodik.

Aufschluß: 3 bis 5 mg der zu analysierenden Substanz werden mittels eines langstieligen Wägeröhrchens in das Aufschlußröhrchen eingewogen. Man überschichtet die Einwaage mit einer 3 bis 4 mm hohen Magnesiumschicht und mischt gut durch¹. Für heftig reagierende Substanzen kann zur Reaktionsverzögerung etwas Magnesiumoxyd zugegeben werden. Dann wird so viel Magnesiumpulver aufgeschichtet, bis eine Gesamthöhe von zirka 40 mm erreicht ist. Zur Verdrängung des Luftstickstoffes wird zweimal mit gepulvertem Trockeneis aufgefüllt. Solange noch festes Kohlendioxyd im Röhrchen ist, wird dieses an seinem oberen Ende zu einer 80 bis 100 mm langen, nicht zu dünnen Kapillare ausgezogen. Sobald alles Kohlendioxyd verdampft ist, wird die Kapillare abgeschmolzen.

Der Aufschluß wird mit einem eigenen Gerät durchgeführt, womit das Röhrchen bei offener Kapillare unter ständigem Drehen unter Luft-

ausschluß erhitzt wird. Zu diesem Zweck wird die Spitze der Kapillare unmittelbar vor dem Aufschluß abgeschnitten und das Röhrchen in die in Abb. 1 gezeigte Anordnung eingesetzt. Unter stetem Drehen erhitzt man zunächst das obere Ende der Magnesiumschicht mit einem Bunsenbrenner zur Rotglut und nähert sich mit dem Brenner innerhalb 5 Minuten

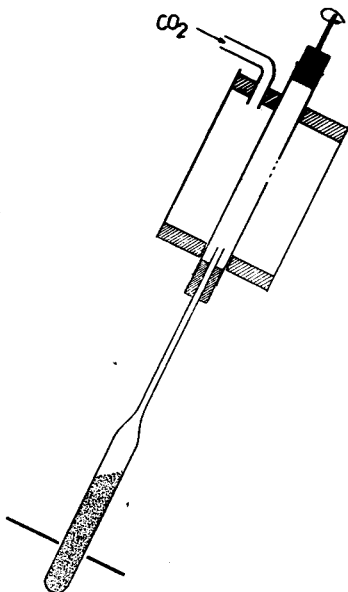


Abb. 1.

dem Boden des Röhrchens. Nach beendetem Aufschluß wird die Kapillare wieder abgeschmolzen. Sind alle Aufschlüsse beendet, so wird mit der Zersetzung und der anschließenden Destillation begonnen.

Zersetzung und Destillation: Das Röhrchen wird nach dem Anritzen mit einem Glasmesser an zwei Stellen mit einem glühenden Glastropfen gesprengt, ohne daß die Teile auseinander fallen. Man gibt es in einen 100-ml-Erlenmeyerkolben und setzt so viel dest. Wasser zu, daß der Boden des Kölbchens etwa 10 mm hoch bedeckt ist. Nach Zugabe von 2 ml verd. Schwefelsäure wird leicht geschüttelt, wodurch das Röhrchen in drei Teile zerfällt. Ist alles Magnesium aufgelöst, so wird aufgeköcht, um allenfalls vorhandenen Schwefelwasserstoff zu entfernen.

Bei heftiger Reaktion ist es empfehlenswert, einige Stückchen Trockeneis in das Kölbchen zu geben. Eine Selbstentzündung des entstehenden Wasserstoffes kann dann nicht stattfinden.

Nach dem Erkalten überführt man den Kölbcheninhalt quantitativ in den Destillationsapparat und spült auch die einzelnen Bruchstücke des Aufschlußröhrchens gut ab.

Nun gibt man in das Vorlagegefäß des Destillationsapparates 9 bis 10 ml 0,01-n Säure, die mit dem Indikatorgemisch versetzt wird, und taucht das Kühlerende in die Säure. In das Destillationsgefäß werden 15 ml 30%iger Natronlauge gegeben und die Wasserdampfdestillation des Ammoniaks durchgeführt. Nach 5 Minuten ist die Destillation beendet. Die nicht verbrauchte 0,01-n Säure wird wie üblich mit 0,01-n Lauge heiß zurücktitriert*.

* Herrn E. Flury und Herrn P. Graf sei an dieser Stelle für wertvolle experimentelle Mitarbeit bestens gedankt.

Berechnung:

$$\log \% N = (\log \text{ ml } 0,01\text{-n Säure} + 14638) - \log \text{ mg Einwaage.}$$

Tabelle 1.

Verbindung	Einwaage (mg)	% Stickstoff	
		theoretisch	gefunden
Chlordinitrobenzol	3,213	13,83	13,91
	4,841		13,34
Azobenzol	4,070	15,38	13,90
	4,347		15,60
Aminoacetophenon	4,644	10,36	15,56
	5,825		10,20
	6,460		10,30
	4,825		10,63
	5,020		10,41
Picrolonsäure	5,485	21,21	10,67
	3,603		21,38
	3,689		21,19
Mercaptobenzthiazol	5,719	8,38	20,75
	6,691		8,65
6-Methoxytropinbenzilsäureester- brommethylat	5,719	2,94	8,52
	6,090		3,01
	7,640		3,04

Es soll darauf **hingewiesen werden**, daß die Bedeutung der hier beschriebenen Methode **vor allem darin liegt**, daß es nunmehr möglich ist, mit *einer* Einwaage **von 3 bis 6 mg organischer Substanz** bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefel, Chlor oder Brom und Stickstoff alle drei Elemente **quantitativ zu bestimmen**. Dazu wird wie folgt vorgegangen (die Seitenhinweise beziehen sich auf die 1. Mitteilung¹):

Der Aufschluß der organischen Substanz wird wie oben beschrieben durchgeführt. Danach wird zunächst der Schwefelgehalt nach *Zimmermann* bestimmt (S. 77). Anschließend wird der Halogengehalt ermittelt. Dazu kann nach *Kainz* und *Resch* vorgegangen werden (S. 78), sofern man es nicht vorzieht, die Menge an Chlor bzw. Brom durch coulometrische Titration zu ermitteln. Nach beendeter Titration wird die Lösung quantitativ in den Destillationsapparat übergeführt und der Stickstoffgehalt wie eben angegeben bestimmt.

Herrn Prof. Dr. *A. Stoll* sei auch an dieser Stelle herzlichst dafür gedankt, daß er die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte.

Zusammenfassung.

Es wird ein Mikroverfahren zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes organischer Substanzen mittels Magnesiumaufschlusses beschrieben. Hierzu wird die organische Substanz unter Luftausschluß mit Magnesiumpulver erhitzt. Dabei wird sämtlicher Stickstoff in Magnesiumnitrid übergeführt. Im Anschluß daran wird sauer zersetzt und eine *Kjeldahl*-Destillation durchgeführt.

Dieses Verfahren ist vor allem im Hinblick auf die Möglichkeit, mit einer Einwaage sowohl den Schwefel- als auch den Chlor- oder Brom- und den Stickstoffgehalt organischer Substanzen zu ermitteln, bedeutungsvoll. Eine genaue Arbeitsvorschrift wird gegeben.

Summary.

A micro procedure is described for the determination of the nitrogen content of organic materials by means of decomposition with magnesium. The organic material is heated with magnesium powder in the absence of air. All the nitrogen is converted to magnesium nitride. The reaction mass is decomposed with acid and then subjected to the *Kjeldahl* procedure.

This procedure is important with reference to the possibility of determining the sulfur as well as the chlorine or bromine and also the nitrogen content of organic substances using a single sample. Exact directions for conducting the procedure are given.

Résumé.

On décrit un microprocédé pour le dosage de l'azote dans les matières organiques en prenant le magnésium comme moyen d'attaque. Pour cela, on chauffe la substance avec de la poudre de magnésium en l'absence d'air. L'azote est transformé en nitrure de magnésium. Enfin, on décompose aux acides et effectue une distillation *Kjeldahl*.

L'intérêt de cette méthode est avant tout sa vaste portée et la possibilité sur une seule prise de doser le soufre, le chlore ou le brome à côté de l'azote dans les matières organiques. On donne un mode opératoire précis.

Literatur.

- ¹ W. Schöniger, *Mikrochim. Acta* [Wien] 1954, 74.
- ² P. N. Fedoseev und N. P. Ivasova, *Z. anal. Chim.* 7, 112 (1952) (russ.); referiert in *Z. analyt. Chem.* 188, 284 (1953).
- ³ W. Schöniger, H. Lieb und M. G. El Din Ibrahim, *Mikrochim. Acta* [Wien] 1954, 96.