

Einige Bemerkungen über die jodometrische Säuretitrierung und über Kjeldahls Stickstoffbestimmungsmethode.

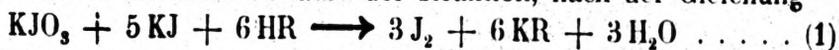
Von
R. Koefoed.

(Mitteilung aus dem Carlsberg-Laboratorium.)
(Der Redaktion zugegangen am 5. Oktober 1910.)

In seiner wertvollen Abhandlung: Die Alkalinität des Meerwassers⁽¹⁾ empfiehlt Ernst Ruppin zu den Alkalinitätsbestimmungen die von J. Kjeldahl⁽²⁾ im Jahre 1883 aufs neue an den Tag gebrachte jodometrische Säuretitrierung und beschreibt, nachdem er die Vorteile der Methode angegeben hat, das Prinzip und die Anwendung derselben. Seine Auseinandersetzungen scheinen aber nicht in allen Punkten ganz klar zu sein, und da dieselbe Unklarheit auch bei anderen Forschern — L. Fridericia⁽³⁾ — angetroffen wird, scheint es von Interesse zu sein, verschiedenen Seiten dieser Frage näher zu treten.

Ruppin stellt die Thiosulfatlösung auf $n/20$ -Kaliumjodatlösung ein, nach Zugabe von Kaliumjodid und überschüssiger Salzsäure.

$n/20$ -Kaliumjodatlösung ist nach Ruppin eine Lösung, welche, übereinstimmend mit dem Verlaufe der Reaktion, nach der Gleichung



(R bedeutet ein monovalentes Säureradikal) in $1 \text{ l } \frac{1}{20} \times \frac{1}{6}$ Gramm-molekül = 1,7835 g KJO_3 enthält, über Phosphorpentoxyd im Exsikkator oder durch mehrstündiges Trocknen bei 250° entwässert.

Ist in dieser Weise die Einstellung vorgenommen worden, kontrolliert Ruppin indirekt die Reinheit des Jodats: «man versetzt 50 ccm Wasser mit 2 g KJ, 20 ccm $n/20$ - KJO_3 und 15 ccm $n/20$ -Salzsäure, deren Gehalt mit Soda oder Natriumoxalat festgestellt ist, und titriert wieder mit Thiosulfat. Beide Werte müssen miteinander übereinstimmen.» Diese Folgerung

ist aber nicht richtig; die Reaktion nach Gleichung (1) läuft zwar vollständig und sozusagen augenblicklich zu Ende, wenn überschüssige Säure zugegen ist (das heißt, bei der von Ruppın zur Einstellung der Thiosulfatlösung benutzten Methode); ist aber die Säuremenge geringer als die aus der Gleichung berechnete, wie es bei Anwendung der Reaktion in der jodometrischen Säuretitrierung immer der Fall ist, verläuft die Reaktion mit immer abnehmender Geschwindigkeit und erreicht überhaupt nicht die von der Gleichung angegebene Stufe, wo die ausgeschiedene Jodmenge mit der angewandten Säuremenge äquivalent ist. Die eigentlichen Alkalinitätsbestimmungen führt Ruppın folgendermaßen aus: In einen Erlenmeyer-Kolben aus Jenenserglas, auf den ein eingeschliffener Glasstopfen paßt, gibt man 200 ccm Meerwasser, dazu 15 ccm $n_{/20}$ -Salzsäure, erhitzt zum Sieden und läßt einige Minuten kochen zum Vertreiben der Kohlensäure. Dann kühlt man auf Zimmertemperatur ab und gibt 15 ccm $n_{/20}$ - KJO_3 -Lösung und 10 ccm 10%iger KJ-Lösung dazu, setzt den Glasstopfen auf und läßt $1\frac{1}{4}$ Stunde im dunkeln Schrank stehen, dann titriert man mit $n_{/50}$ -Thiosulfat zurück. Den Verbrauch der Salzsäure an Thiosulfat hat man ein für allemal festgestellt. Die Differenz multipliziert mit den Titer der Thiosulfatlösung gibt die Alkalinität des Meerwassers in Kubikzentimetern $n_{/20}$ -Säure an, man kann sie durch Multiplikation mit den entsprechenden Faktoren auf Kubikzentimeter CO_2 oder sonstwie umrechnen.

Zwei Alkalinitätsbestimmungen derselben Probe stimmen stets überein, die Differenz beträgt höchstens 0,15 ccm CO_2 . Ruppın schreibt aber: «Die Methode ist leider mit einer kleinen Unsicherheit behaftet, die zu vermeiden ich keinen Weg gefunden habe. Wenn man den Verbrauch der $n_{/20}$ -HCl an Thiosulfat bestimmt, so kommt man häufig zu anderen Werten, wenn man 50 ccm destilliertes Wasser zusetzt, als wenn man mit 200 ccm Wasser arbeitet. Die größte Abweichung, die ich gefunden habe, betrug 0,2 ccm $n_{/50}$ -Thiosulfat, im Durchschnitt 0,1 ccm, und zwar findet man in der konzentrierten Lösung den höheren Wert. Diese Differenz halte ich für zu unbedeutend, um deshalb die sonst so bequeme und praktische

Methode zu verwerfen. Vielleicht lassen sich die Gründe dafür doch noch finden und sich die Unsicherheit damit vermeiden.

Kjeldahl hat schon 1888 nicht allein die Ursache dieses Fehlers, sondern auch den Weg, ihn zu vermeiden, angegeben. Als er 1883 die jodometrische Säuretitrierung bei seiner Stickstoffbestimmungsmethode anwendete, war er sich noch nicht des ganzen Umfanges der erwähnten Verhältnisse bewußt; diese ist später, im Jahre 1897, von Gunnar Jörgensen⁽¹⁾ untersucht worden.

Da die Methode aber an den meisten Stellen, wo sie eingeführt war, wegen einiger Unregelmäßigkeiten wieder aufgegeben wurde, nahm Kjeldahl die Frage von neuem auf, und das Resultat seiner Arbeit faßte er in folgenden Worten zusammen, welche bisher nur in den Comptes rendus du Laboratoire de Carlsberg⁽²⁾ publiziert sind und deshalb hier zitiert werden:

«Die Reaktion nach (1) verläuft in zwei Phasen, die eine momentan, bis die reagierenden Molekeln die Entfernung erreicht haben, welche ihrer gegenseitigen Anziehung eine Grenze setzt, die andere eine sehr langsam verlaufende, in welcher die noch nicht reagierenden Molekeln während ihrer permanenten Wanderungen in der Lösung sich nach und nach gegenseitig nähern und beeinflussen.

Diese Auffassung des Phänomens wird dadurch bestätigt, daß es möglich ist, die Dauer der zweiten Phase durch heftiges Schütteln oder vielmehr durch Erwärmung bis 100° in verschlossener Flasche — das heißt das kräftigste molekulare Schütteln — abzukürzen. Bei Anwendung der Reaktion zur Titrierung kann man ruhig bei Beendigung der ersten Phase stehen bleiben; dieselbe ist ganz genau erkennbar, und daß kein Fehler durch die Unvollkommenheit der Reaktion eintritt, läßt sich in folgender Weise konstatieren: Die Säuremenge, welche nicht sofort in die Reaktion eintritt, ist von der gegenwärtigen Wassermenge abhängig und vergrößert sich mit derselben, ist aber, den theoretischen Betrachtungen gemäß, von der ursprünglichen Säuremenge ganz unabhängig, was auch durch viele Versuche bestätigt ist. Wir setzen so den Fall,

daß bei einem Gesamtvolumen von 100 ccm 2 mg Säure, bei 200 ccm vielleicht 3 mg Säure übrig bleiben — ob 2 oder 3 mg, ist aber von der ursprünglichen Säuremenge ganz unabhängig, seien es 100 oder nur 5 mg freie Säure. Bezeichnet a die angewandten Kubikzentimeter Säure, a_1 die nach unvollständiger Sättigung zurückbleibenden Kubikzentimeter freie Säure, α und α_1 die in a resp. a_1 enthaltenen Kubikzentimeter Normal-säure, β und β_1 die von diesen Säuremengen bei dem benutzten Verdünnungsgrad ausgeschiedenen Jodmengen, ausgedrückt in Kubikzentimetern normaler Jodlösung, und endlich b und b_1 die zum Titrieren derselben verbrauchten Kubikzentimeter Thio-sulfatlösung, so muß der Minderverbrauch des Thiosulfats gleich der Anzahl Kubikzentimeter gesättigter Normal-säure sein, also:

$$b - b_1 = \alpha - \alpha_1 \dots (2).$$

Da die Reaktion nicht vollständig ist und die ausgeschie-dene Jodmenge der Säuremenge nicht äquivalent ist, hat man $\alpha = \beta + k \dots (3)$, wo k konstant ist bei derselben Ver-dünnung.

Während die Titrierung der teilweise gesättigten Säure nimmt dieselbe Säuremenge an der Reaktion nicht teil, das heißt: $\alpha_1 = \beta_1 + k$ (dieselbe Konstante) $\dots (4)$.

Weiter hat man $\frac{\alpha_1}{\alpha} = \frac{a_1}{a} \dots (5)$ und $\frac{\beta_1}{\beta} = \frac{b_1}{b} \dots (6)$,

d. h.: Die in verschiedenen Raumteilen Säure und Thiosulfat-lösung gegenwärtigen Raumteile Normal-säure und Normalthio-sulfatlösung (= Vol. Normaljodlösung) sind mit jenen Volumina proportional. Diese Gleichungen geben:

$$b - b_1 = \alpha - \alpha_1 = \beta - \beta_1 = \beta \div \frac{\beta_1 b_1}{b} = \frac{\beta}{b} (b - b_1) \text{ oder } \beta = b,$$

d. h.: Die Thiosulfatlösung muß mit einer normalen Jodlösung übereinstimmen.

Hat man die Thiosulfatlösung auf eine Normal-säure ein-gestellt — ein Verfahren, welches bei der Verwendung der Methode zum Säuretitrieren natürlich erscheint und wohl auch gewöhnlich angewendet wird¹⁾ (also $b = \alpha$) — dann bekommt

¹⁾ Noch im Jahre 1910, siehe z. B. L. S. Fridericia (R. K.).

man $b = \beta + k$; die Gleichung $b - b_1 = \alpha - \alpha_1$ wird dann nur für $k = 0$, folglich nur bei starken Normallösungen, richtig sein.

Aus den Gleichungen (6), (4), (5) und (3) geht hervor:

$$b_1 = b \cdot \frac{a_1}{a} + b \cdot \frac{k}{\beta} \cdot \frac{a_1}{a} - b \cdot \frac{k}{\beta}, \text{ welche, wenn } b = a,$$

wieder folgende Gleichung gibt: $b_1 = a_1 - \frac{k}{\beta}(a - a_1)$, also:

wenn eine bestimmte Anzahl Kubikzentimeter Säure und Thiosulfat miteinander übereinstimmen, wird dieses bei anderen Volumina nicht der Fall sein; die Abweichung wird den Größen $a - a_1$ und k proportional sein, oder mit anderen Worten, sie wächst mit der Größe des Unterschieds zwischen den verwendeten Volumina und mit steigender Verdünnung der Lösungen. Verwendet man eine Säure zum Einstellen des Thiosulfats,¹⁾ so muß man immer mit demselben Volumen Säure arbeiten.

Die Gleichung $\alpha - \alpha_1 = \beta - \beta_1$ gibt mit den Gleichungen (5) und (6)

$\frac{\alpha}{a}(a - a_1) = \frac{\beta}{b}(b - b_1)$, welche für $\beta = b$ (d. h. wenn die Thiosulfatlösung normal ist) und $\alpha = a$ (d. h. wenn zugleich die Säure normal ist): $a - a_1 = b - b_1$, oder in Worten: Der Unterschied zwischen der Anzahl der in zwei Versuchen verwendeten Kubikzentimeter Säure wird gleich dem Unterschied zwischen den verwendeten Kubikzentimetern Thiosulfat sein.

Man findet dann: $a - b = a_1 - b_1 = k$. Für eine Säure, welche stärker als normal ist, wird die Differenz der verwendeten Kubikzentimeter Thiosulfat größer als die Differenz der verwendeten Kubikzentimeter Säure sein; für Säure, die schwächer als normal ist, ist das Gegenteil der Fall. Diese Maßregel bietet ein vorzügliches Mittel, um zu definieren, ob eine Säure normal ist oder nicht.

Auf Grund dieser Betrachtungen wurde von Kjeldahl die Methodik der jodometrischen Säuretitrierung ausgearbeitet, welche noch immer im Carlsberg-Laboratorium bei den zahlreichen Stickstoffbestimmungen verwendet wird, und deren Prinzip gewiß überall angewendet werden sollte, wo die jodometrische Säuretitrierung benutzt wird.

Das Titrieren wird immer in demselben Flüssigkeitsvolumen (hier 100 ccm) vorgenommen, und zwar so, daß man bei Ammoniakdestillation so viel in die in einem Erlenmeyer-

¹⁾ Was bei ganz vorläufigen Einstellungen bequem sein kann (R. K.).

Kolben vorgelegte Säure (hier 15 ccm ca. $n/7$ -H₂SO₄) überdestilliert, daß die totale Flüssigkeitsmenge 100 ccm beträgt; wird Destillation nicht vorgenommen, so wird mit ausgekochtem, destilliertem Wasser bis 100 ccm aufgefüllt. Man gibt dann 10 ccm 5%iger Kaliumjodidlösung, 2 ccm 2%iger Stärkelösung (mit NaCl gesättigt) und endlich 2 ccm 4%iger Kaliumjodatlösung, und beendet das Titrieren immer binnen derselben Zeit. Zweckmäßig verwendet man, um die genaue Zeit zu bestimmen, ein Minutenglas für zwei Minuten, welches gleichzeitig mit dem Kaliumjodatzusatz in Betrieb gesetzt wird; im Anfang kann die Thiosulfatlösung ziemlich schnell in den Kolben laufen, wenn man durch Schütteln für gute Mischung sorgt; wenn die Farbe der Lösung aber rein dunkelblau geworden ist, läßt man die Zusetzung nur tropfenweise geschehen: man kann dann leicht dafür sorgen, daß der letzte Tropfen oder Halbtropfen gerade in dem Augenblick, wo das Minutenglas ausrinnt, zugesetzt wird.

Während es unnötig ist, die genaue Stärke der verwendeten ca. $n/7$ Säure zu kennen, muß die Stärke der Thiosulfatlösung mit möglichst großer Genauigkeit bestimmt werden. Das Einstellen des Thiosulfats kann in verschiedener Weise geschehen, aber entscheidend für die Wahl des Stoffes, gegen welchen die Einstellung geschieht, muß die Rücksicht sein, daß der Stoff leicht in reinem Zustande, von konstanter Zusammensetzung darzustellen ist.

Die Einstellung gegen freies Jod ist zwar vorzüglich und scharf, die Darstellung des Jods in reinem Zustande aber schwer und die Kontrollierung des Reinheitsgrades sowie die Abwägung des Jods keineswegs leicht auszuführen. Die Abwägung des Jods als Kaliumjodat oder Kaliumbijodat und Einstellung des Thiosulfats gegen die mit Kaliumjodid und überschüssiger Säure quantitativ ausgeschiedene Jodmenge bietet zwar mehrere Vorteile, diese Verbindungen sind aber in verschiedenen bei weitem nicht reinen Marken im Handel,⁽⁶⁾ und die Reindarstellung, besonders die Konstatierung des Reinheitsgrades ist schwierig auszuführen. — Als eine rationelle Methode zur Einstellung empfiehlt Kjeldahl die Verwendung des

im Jahre 1882 von O. Knublauch⁽⁷⁾ zur Einstellung der Normalsäuren in Vorschlag gebrachten Ammoniumsulfats. Verwendet man, wie im hiesigen Laboratorium, bei Stickstoffbestimmungen die Thiosulfatlösung einer solchen Stärke $\left(\frac{\text{normal}}{14,01}\right)$, daß 1 ccm 1 mg N entspricht, so muß die bei Destillation von 50 ccm einer Ammoniumsulfatlösung, welche 1 g $(\text{H}_4\text{N})_2\text{SO}_4$ in $\frac{1}{2}$ l enthält, gewonnene Ammoniakmenge in einer gegebenen Säuremenge einen Minderverbrauch von 21,20 ccm Thiosulfat ergeben. Enthält die Ammoniumsulfatlösung *a* Gramm $(\text{H}_4\text{N})_2\text{SO}_4$ in $\frac{1}{2}$ l und ist der Minderverbrauch bei Destillation von 50 ccm dieser Lösung *b* Kubikzentimeter Thiosulfatlösung, ist folglich diese $\frac{21,20 \times a}{b} \cdot \frac{\text{normal}}{14,01}$. — Es macht manchmal Schwierigkeiten, das Salz wasserfrei herzustellen; durch Trocknen, in fein zerriebenem Zustande, bei 100° nach Knublauch oder bei $60-100^\circ$ im Vakuum gibt aber das Salz alles Wasser ab; bisweilen färbt sich das Salz gelblich beim Trocknen, was aber keine Bedeutung zu haben scheint. Verwendet man für die Destillation die von Kjeldahl angegebenen Apparate,⁽⁸⁾ ist die Methode sehr verwendbar.

Mit großem Vorteil benutzt man die von S. P. L. Sörensen⁽⁹⁾ angewendete Urtitersubstanz Natriumoxalat. Eine abgewogene Menge dieses im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes wird nach Sörensen über einer Spritflamme dekomponiert, in eine bestimmte Säuremenge aufgelöst und die Kohlensäure durch Kochen verjagt. Der Minderverbrauch an Thiosulfat, welchen das in dieser Weise teilweise gesättigte Volumen Säure gegen den Thiosulfatverbrauch derselben Säuremenge zeigt, gibt die Titer der Thiosulfatlösung. Verwendet man *a* Gramm $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ und findet man den Minderverbrauch *b* Kubikzentimeter Thiosulfatlösung, so ist diese

$$\frac{100 \times 28,02 \times a}{134,00 \times b} \cdot \frac{\text{normal}}{14,01}$$

Endlich kann man nach Lunge⁽¹⁰⁾ wasserfreies Natriumcarbonat verwenden; eine abgewogene Menge nach Lunge abgewässertes Salz wird zur teilweisen Sättigung einer bestimmten Säuremenge benutzt: wenn man *a* Gramm Na_2CO_3

verwendet und der Minderverbrauch an Thiosulfat b Kubikzentimeter beträgt, so wird die Thiosulfatlösung

$$\frac{100 \times 28,02 \times a}{106,00 \times b} \cdot \frac{\text{normal}}{14,01}$$

sein. — Aus einer Reihe von Versuchen über die Einstellung einer Thiosulfatlösung mögen folgende Versuche angeführt werden:

a) Einstellung gegen freies Jod. Reines, resublimiertes Jod (Handelsware), getrocknet über CaCl_2 , wurde bei gelinder Wärme mit $\frac{1}{3}$ fein gepulvertem, getrocknetem Kaliumjodid sublimiert. Nach Aufbewahrung über CaCl_2 wurde 0,5099 g J mit 3,5 g KJ in Wasser zu 250 ccm aufgelöst; von dieser Lösung verbrauchten

25 ccm	5,70 ccm	Thiosulfat		
50	{	11,45	>	>
		11,45	>	>
100	>	22,85	>	>

d. h. 0,5099 g Jod, äquivalent mit 56,286 ccm $n_{14,01}$ -Thiosulfat verbrauchten 57,15 ccm der vorliegenden Lösung, und diese ist also $0,9849 \times n_{14,01}$.

Nach weiterer 24stündiger Aufbewahrung über CaCl_2 verbrauchten 0,1009 g des Jods, mit 1 g KJ bis 90 ccm im Titrierkolben aufgelöst, 11,30 ccm Thiosulfat, d. h. die Lösung ist $0,9856 \times n_{14,01}$.

b) Einstellung gegen Kaliumjodat (Kahlbaum). 1,7926 g KJO_3 , getrocknet im Vakuum über Schwefelsäure, wurde in ausgekochtem Wasser bis 2 l aufgelöst. 100 ccm dieser Lösung entsprechen 35,20 ccm $n_{14,01}$ Thiosulfat; 25 ccm und 50 ccm, mit 65 resp. 40 ccm ausgekochtem destilliertem Wasser verdünnt, verbrauchten nach Zusatz von 10 ccm 5%iger Kaliumjodidlösung und 2 ccm 33%iger Salzsäure bei Titrierung bis zu schwach gelber Farbe und dann nach Zusatz von 2 ccm 2%iger Stärkelösung bis zur Farblosigkeit bzw. 8,93 — 8,92 — 17,85 — 17,85 ccm Thiosulfatlösung, und diese ist folglich $0,9861 \times n_{14,01}$.

c) Einstellung gegen Kaliumbijdodat (Kahlbaum). 0,8617 g im Vakuum über Schwefelsäure getrocknetes Salz wurde in ausgekochtem Wasser bis 1 l aufgelöst. 100 ccm dieser Lösung entsprechen 37,15 ccm $n_{14,01}$ Thiosulfat. Bei Titrierung, wie bei b angegeben, verbrauchten 25 und 50 ccm resp. 9,45 — 9,42 — 18,87 — 18,85 ccm Thiosulfatlösung, und diese ist $0,9847 \times n_{14,01}$.

d) Einstellung gegen Ammoniumsulfat. 2,5227 g des wasserfreien Salzes, gereinigt durch mehrfache Umkrystallisierungen der reinen Handelsware, verloren beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure 0,0002 g. — 1,0250 g so getrocknetes Salz, 0,21733 g N enthaltend, wurden in ausgekochtem Wasser bis $\frac{1}{3}$ l aufgelöst, und 50 ccm dieser Lösung wurden in Kjeldahls Apparat mit 160 ccm ausgekochtem Wasser und 45 ccm 33%igem Natron destilliert. In der Vorlage befanden sich 15 ccm

[Schwefelsäure],¹⁾ und so viel wurde abdestilliert, daß das Gesamtvolumen 100 ccm betrug; der Thiosulfatverbrauch der Säure wurde in Parallelversuchen bei Destillation von 210 ccm ausgekochtem Wasser mit 45 ccm Natron festgesetzt. 15 ccm [Säure] verbrauchten 30,25 — 30,28 ccm und nach Ammoniakdestillation 8,35 — 8,35 ccm Thiosulfat. Der Minderverbrauch ist folglich 21,915 ccm Thiosulfatlösung und diese ist $0,9917 \times n/14,01$. — Der Rest des getrockneten Salzes wurde im Vakuum bei 60° getrocknet; 1,4880 g verloren 0,00045 g Wasser; 1,0264 g wurden wie oben behandelt. 15 ccm [Schwefelsäure] verbrauchten 30,25 — 30,28 und nach Ammoniakdestillation 8,23 — 8,25 ccm Thiosulfat. Der Minderverbrauch ist demnach 22,025 ccm Thiosulfatlösung, und diese ist $0,9881 \times n/14,01$. 2,1285 g «wasserfreies» Salz verloren beim Trocknen im Vakuum bei 100° 0,0008 g. 1,0074 g wurden wie früher behandelt. 15 ccm [Schwefelsäure] verbrauchten 30,25 — 30,30 und nach Ammoniakdestillation 8,65 — 8,65 ccm Thiosulfat. Der Minderverbrauch ist 21,625 ccm Thiosulfatlösung, und diese ist folglich $0,9877 \times n/14,01$.

e) Einstellung gegen Natriumoxalat. Das Salz verlor nichts beim 72stündigen Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure. 0,8058 g wurden nach S. P. L. Sörensen dekomponiert, in 100 ccm [Schwefelsäure] gelöst und die Lösung nach Wegkochen der Kohlensäure bis 250 ccm mit ausgekochtem Wasser aufgefüllt. Weiter wurden 100 ccm [Schwefelsäure] mit ausgekochtem Wasser bis 250 ccm aufgefüllt und von beiden Lösungen wurden abgemessene Raumteile nach Verdünnung bis 100 ccm wie gewöhnlich mit Thiosulfat titriert. 25 ccm und 50 ccm Säurelösung verbrauchten resp. 20,18 — 20,18 und 40,35 ccm, 25 ccm und 50 ccm «Oxalatlösung» dagegen resp. 3,10 — 3,08 und 6,18 ccm Thiosulfatlösung, und diese ist folglich $0,9861 \times n/14,01$.

f) Einstellung gegen Natriumcarbonat. Das Salz wurde nach Lunge (l. c.) getrocknet und 0,7016 g, wie oben angegeben, in 100 ccm [Schwefelsäure] gelöst. 25 ccm und 50 ccm Säurelösung verbrauchten resp. 20,16 — 20,20 und 40,38 ccm Thiosulfatlösung, 25 und 50 ccm «Carbonatlösung» dagegen resp. 1,35 — 1,38 und 2,75 — 2,75 ccm Thiosulfatlösung. Der Titer der Thiosulfatlösung ist folglich $0,9857 \times n/14,01$.

Bei Verwendung der jodometrischen Säuretitrierung bei Kjeldahls Stickstoffbestimmungsmethode hat man in Vorschlag gebracht, die Thiosulfatlösung gegen eine leicht darstellbare,

¹⁾ Diese Schreibweise bezeichnet eine ca. $n/7$ -Schwefelsäure; bei Einstellung gegen $n/5$ -NaOH wurde die Normalität der Säure gleich $1,0038 \times n/7$ gefunden. Alle Abmessungen der Säure wurden mit derselben 15 ccm-Pipette vorgenommen; diese war aber mit einem Fehler von solcher Größe behaftet, daß 15 ccm [Schwefelsäure] gleich 15,067 ccm $n/7$ -H₂SO₄ ist. Bei allen anderen Abmessungen wurden Normalkolben und Normalpipetten benutzt.

organische Verbindung mit definiertem N-Gehalt einzustellen, mit der Begründung, daß die Wirkungen der eventuellen methodischen Fehler eliminiert werden, wenn die Einstellung unter denselben Bedingungen wie die Stickstoffbestimmungen ausgeführt werden. Diese Voraussetzung ist natürlich nur dann richtig, wenn der zur Analyse vorliegende Stoff bei N-Bestimmung nach Kjeldahl sich ganz genau wie der bei der Einstellung verwendete Stoff verhält; jedoch habe ich mehrere Versuche über die Einstellung derselben Thiosulfatlösung, welche oben besprochen ist, gegen Glycin ($C_2H_5NO_2 = 75,05$ mit 18,67% N ber.) und Hippursäure ($C_9H_9NO_3 = 179,082$ mit 7,823% N ber.) vorgenommen.

Das Glycin (von Kahlbaum) war teils — in Versuch Nr. 1—6 — ein älteres Präparat (I), einmal aus Wasser umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, teils ein neues (II). Beim Umkrystallisieren von II aus Wasser wurde beobachtet, daß die Mutterlauge der erst ausgeschiedenen Krystallen durch Eindampfen bei gelinder Wärme Krystalle, nach Ammoniak stark riechend, ausschied. Das verwendete Glycin war für die Versuche 7—9 einmal, für 10—11 und 18 bis 19 zweimal, für 14—15 und 20—21 dreimal umkrystallisiert, während das für die Versuche 12—13 verwendete durch Fällung der Mutterlauge der zweiten Krystallisation mit Alkohol dargestellt wurde und für die Versuche 16—17 in derselben Weise durch Fällung der Mutterlauge der dritten Krystallisation. Alle Präparate wurden im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Die Hippursäure (von Kahlbaum) wurde 3mal aus Wasser umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure entwässert (Vers. 22—24) und weiter (Vers. 25—33) im Vakuum bei 72 bis 74° auf konstantes Gewicht getrocknet.

Die Versuche wurden wie gewöhnliche Stickstoffbestimmungen teils nach Kjeldahl⁽⁸⁾ teils nach Kjeldahl-Gunning,⁽¹¹⁾ durchgeführt. Bei den Bestimmungen nach Kjeldahl wurde der Stoff mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 0,25 g CuO 3—5 Stunden erwärmt, die Flüssigkeit mit fein gepulvertem $KMnO_4$ oxydiert, mit Wasser verdünnt und in den

von Kjeldahl angegebenen Kupferkolben mit ca. 200 ccm Wasser gebracht. Mit 50 ccm ca. 33 %igem Natron wurde soviel abdestilliert, daß sich in der Vorlage 100 ccm sammelten. Bei Bestimmungen nach Kjeldahl-Gunning wurde der Stoff $\frac{1}{2}$ Stunde mit 20 ccm Schwefelsäure, 5 g K_2SO_4 und 0,5 g CuO erwärmt; dann wurde noch 15 g K_2SO_4 zugesetzt, und die Dekomposition ohne Oxydation mit Kaliumpermanganat vollzogen; die Destillation wurde wie oben durchgeführt, nur mit Verwendung von 70 ccm Natron. In allen Versuchen wurden 15 ccm [Schwefelsäure] vorgelegt und der entsprechende Verbrauch der Thiosulfatlösung in jeder Versuchsreihe durch blinde Versuche festgestellt, indem 0,3 g N-freies Filtrierpapier wie oben angegeben und in derselben Zeit nach Kjeldahl oder Kjeldahl-Gunning behandelt wurde.

Auf Grund der unten zitierten Versuche wurde die Normalität der Thiosulfatlösung berechnet und gleich $T \times n_{14,01}$ gesetzt; T, d. h. das Verhältnis zwischen der Stickstoffmenge in Milligramm und dem Minderverbrauch der Thiosulfatlösung in Kubikzentimetern wurde für die Versuche mit Glycin aus

$$T = \frac{14,01}{75,05} \times \frac{a}{b} \text{ und für die Versuche mit Hippursäure aus}$$

$$T = \frac{14,01}{179,082} \times \frac{a}{b}, \text{ wo a die abgewogene Glycin- resp. Hippursäuremengen und b den Minderverbrauch der Thiosulfatlösung bezeichnet, berechnet.}$$

Tabelle I. — Glycin.

Nr. des Ver- suches	Glycin	Behandelt nach	Dauer der Erwär- mung Stund.	Kontroll- bestim- mungen		Ange- wandtes Glycin in g a =	Min- der- ver- brauch an Thio- sulfat b =	T =	Mittel- wert von T
				An- zahl	Mittel- ver- brauch an Thio- sulfat				
1	I.	Kjeldahl	3	3	30,22	0,1017	18,98	1,0050	1,00353
2	Einmal um- krystalli- siert	»	.	3	30,22	0,1281	23,92	0,9997	
3						0,1400	26,02	1,0044	
4						0,1017	18,92	1,0034	
5						0,1208	22,50	1,0023	
6	0,1357	25,17	1,0064						
7	II.	»	.	3	30,23	0,1417	26,40	1,0020	0,99893
8	Einmal um- krystalli- siert					0,1011	18,90	0,9986	
9						0,1142	21,40	0,9962	
10	Zweimal umkryst.					0,1240	23,24	0,9960	
11		0,1072	20,09	0,9961					
12	Mutter- lauge mit Alkohol gefällt	»	.	.	.	0,1445	27,07	0,9965	0,99545
13						0,1093	20,47	0,9968	
14	Dreimal umkryst.	»	.	.	.	0,1062	19,92	0,9952	
15						0,1264	23,72	0,9948	
16	Mutter- lauge mit Alkohol gefällt	»	.	.	.	0,1157	21,72	0,9944	
17						0,1159	21,77	0,9938	
18	Zweimal umkryst.	Kjeldahl- Gunning	6 1/2	2	30,225	0,1385	25,625	1,0089	1,00405
19						0,1000	18,525	1,0077	
20	Dreimal umkryst.	»	.	.	.	0,1500	28,025	0,9992	
21						0,1033	19,275	1,0004	

Tabelle II. — Hippursäure.

Nr. des Versuches	Behandelt nach	Dauer der Erwärmung Stund.	Kontrollbestimmungen		Angewandte Hippursäure in g a =	Minderverbrauch an Thio-sulfat b =	T =	Mittelwert von T
			Anzahl	Mittelverbrauch an Thio-sulfat				
22	Kjeldahl	5	2	30,225	0,2547	20,025	0,99506	0,99630
23	„	•			0,3023	23,725	0,99685	
24	„	•			0,2300	18,075	0,99550	
25	„	5½	2	30,225	0,3381	26,525	0,99722	
26	„	•			0,2209	17,325	0,99750	
27	„	•			0,2695	21,165	0,99616	
28	Kjeldahl-Gunning	5¼	2	30,225	0,3375	26,325	1,00298	
29	„	•			0,2984	23,225	1,00515	
30	„	•			0,2107	16,445	1,00233	
31	„	6½	2	30,22	0,3276	25,60	1,00113	
32	„	•			0,2888	22,52	1,00328	
33	„	•			0,1932	15,08	1,00230	

Die oben angegebenen Bestimmungen der Normalität der Thiosulfatlösung haben für T im Ausdrucke $T \times n_{14,01}^n$ folgende Werte gegeben bei Einstellung gegen:

a) Freies Jod	0,9853	} 0,98593 im Mittel
b) Kaliumjodat	0,9861	
c) Kaliumbiodat	0,9847	
d) Ammoniumsulfat	0,9877	
e) Natriumoxalat	0,9861	
f) Natriumcarbonat	0,9857	
g) Glycin — nach Kjeldahl	$\left\{ \begin{array}{l} 1,00353 \\ 0,99893 \\ 0,99545 \end{array} \right\}$	0,9993
	nach Kjeldahl-Gunning	1,00405
h) Hippursäure — nach Kjeldahl . . .	0,9963	
	nach Kjeldahl-Gunning	1,00286

Aus dieser Übersicht geht hervor: 1. Daß die Einstellung gegen Glycin und Hippursäure durchschnittlich einen wesentlich (1,5%) höheren Wert von T als die Einstellung gegen die sub a—f genannten Stoffe, darunter die Urtitersubstanzen sub e und f, gibt; 2. daß die Variation von T bei Einstellung gegen verschiedene Präparate von Glycin nicht unwesentlich (0,82%) ist und endlich, daß der Wert von T höher ausfällt, wenn man nach Gunnings Modifikation von Kjeldahls Methode arbeitet, als wenn die Bestimmung, wie von Kjeldahl ursprünglich angegeben, ausgeführt wird. Die Variation von T bei Einstellung gegen verschiedene Glycinpräparate zeigt die Schwierigkeiten der Darstellung der reinen Verbindung von konstanter Zusammensetzung und macht das Fehlen der Mittel zur Konstatierung der Reinheit empfindlich. Die Versuche zeigen, daß die Einstellung der Thiosulfatlösung gegen eine der Urtitersubstanzen auch bei der Anwendung der jodometrischen Säuretitrierung bei Kjeldahls Stickstoffbestimmungsmethode durchaus vorzuziehen ist vor der Einstellung gegen eine der hier erwähnten organischen Verbindungen, aber auch, daß die Abstimmung gegen Ammoniumsulfat gut verwendbar ist. Die Versuche zeigen aber auch, daß die Kjeldahl-Methode sowohl in seiner ursprünglichen Form als auch speziell in Gunnings Modifikation mit einem Fehler behaftet ist, sodaß die Stickstoffwerte — was übrigens wohl bekannt ist — ein wenig zu niedrig ausfallen. Eine Vergleichung der nach Kjeldahl und nach Kjeldahl-Gunning bei den hier besprochenen Verbindungen gewonnenen Resultate läßt vermuten, daß bei der Dekomposition mit Säure ein Verlust von Stickstoff bei Verdampfung oder bei Zersetzung des Ammoniumsulfats entsteht, und die unten zitierten Versuche (Tabellen III—IV) bestätigen diese Annahme. In diesen Versuchen wurde eine abgewogene Menge bei 100° im Vakuum getrocknetes Ammoniumsulfat in ausgekochtem Wasser bis 1 l gelöst, die Lösung wurde mit 50 ccm in jeden Kjeldahl-Kolben einer ganzen Reihe verteilt und im Trockenschrank bei gelinder Wärme eingetrocknet. Die nach Kjeldahl behandelten Kolben wurden mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 0,25 g CuO, die nach Kjeldahl-Gunning

mit 20 ccm konzentrierter H_2SO_4 + 20 g K_2SO_4 + 0,5 g CuO versetzt und wie gewöhnlich erwärmt; die Erwärmungsdauer variierte von 0—24 Stunden, und nach beendeter Erhitzung wurde mit 45 resp. 70 ccm Natron destilliert; 15 ccm [Schwefelsäure] wurden vorgelegt. Eine Thiosulfatlösung neuer Darstellung wurde benutzt; die Einstellung dieser Lösung wurde gegen Natriumoxalat ausgeführt; 0,7127 g Oxalat wurde auf die Seite 429 beschriebene Weise behandelt; 50 ccm «Oxalatlösung» zeigten einen Minderverbrauch von 30,20 ccm Thiosulfatlösung, und diese ist also $0,98696 \times n/14,01$.

Tabelle III.

2,2135 g Am_2SO_4 bis 1 l gelöst; 50 ccm pro Versuch.

15 ccm [Schwefelsäure] verbrauchten:

in 6 Versuchen nach Kjeldahl 30,415 ccm Thiosulfat
 » 4 » » Kjeldahl-Gunning 30,40 » »

Nr. des Versuches	Behandelt nach	Dauer der Erwärmung in Stunden	Minderverbrauch an Thiosulfat	T =
34	Kjeldahl	0	23,755	0,98773
35	»	.	23,735	0,98855
36	»	.	23,755	0,98773
37	»	.	23,735	0,98855
38	Kjeldahl-Gunning	.	23,70	0,9900
39	»	.	23,75	0,98795
40	»	.	23,75	0,98795
41	»	3	23,40	1,00270
42	»	.	23,60	0,99422
43	»	.	23,55	0,99633
44	»	6	23,60	0,99422
45	»	.	23,35	1,00485
46	»	.	23,45	1,00058
47	»	24	22,70	1,03363
48	»	.	22,20	1,05693
49	»	.	22,25	1,05453
50	Kjeldahl	.	23,615	0,99358
51	»	.	23,615	0,99358

Tabelle IV.

2,1196 g Am_2SO_4 bis 1 l gelöst; 50 ccm pro Versuch.

15 ccm [Schwefelsäure] verbrauchten:

in 3 Versuchen nach Kjeldahl 30,42 ccm Thiosulfat
 » 3 » » Kjeldahl-Gunning 30,40 » »

Nr. des Versuches	Behandelt nach	Dauer der Erwärmung in Stunden	Minderverbrauch an Thiosulfat	T =
52	Kjeldahl	0	22,72	0,98903
53	»	.	22,73	0,98860
54	»	3	22,72	0,98903
55	»	.	22,72	0,98903
56	»	.	22,67	0,99122
57	»	6	22,72	0,98903
58	»	.	22,67	0,99122
59	»	.	22,64	0,99253
60 ¹⁾	»	.	22,72	0,98903
61 ¹⁾	»	.	22,74	0,98818
62 ¹⁾	»	.	22,67	0,99122
63	»	24	22,62	0,99342
64	»	.	22,67	0,99122
65 ²⁾	»	.	22,62	0,99342
66 ²⁾	»	.	22,60	0,99428
67	Kjeldahl-Gunning	.	21,57	1,04178
68	»	.	22,20	1,01220
69 ²⁾	»	.	22,30	1,00768
70 ²⁾	»	.	22,10	1,01678

Diese Versuche zeigen, daß der numerische Wert von T sich vergrößert, d. h. daß die wiedergefundene Stickstoffmenge abnimmt mit der Dauer der Erwärmung und — wie es aus einer Vergleichung der Versuche nach Kjeldahl und nach Kjeldahl-Gunning hervorgeht — mit der Dekompositions-

¹⁾ Dekomponiert nach Zugabe von 0,3 g N-freiem Filtrierpapier; oxydiert mit KMnO_4 .

²⁾ Kolben von 200 ccm Rauminhalt.

temperatur (die große Menge KHSO_4 in den Versuchen nach Kjeldahl-Gunning bedingt nämlich eine Steigerung der Temperatur), daß die Oxydation mit Kaliumpermanganat dagegen nicht — wie von anderen Seiten behauptet — die Versuchsergebnisse beeinflusst. Dasselbe geht aus den folgenden Versuchen (Tabelle V—VI) mit Hippursäure, im Vakuum bei $62\text{--}65^\circ$ getrocknet, hervor; bei den Versuchen wurde dieselbe Thiosulfatlösung wie in Versuchen Nr. 34—70 verwendet, die ca. $\frac{n}{7}$ -Schwefelsäure wurde aber aufs neue dargestellt; die näheren Versuchsbedingungen sind bei jedem Versuche angegeben.

Tabelle V.

Versuche mit Hippursäure. — Dauer der Erwärmung 6 Stunden.
15 ccm [Schwefelsäure] verbrauchen:

nach Kjeldahl { ohne Oxydation 29,90 ccm Thiosulfat
 { mit » 29,90 » »
» Kjeldahl-Gunning 29,82 » »

Nr. des Versuches	Behandelt nach	An-gewandte Hippur-säure	Minder-verbrauch an Thiosulfat	T =	Erwärmungs-grad	Weite des Kolben-halses
71 ¹⁾	Kjeldahl	0,2231	17,50	0,99735		eng
72 ¹⁾	»	0,2557	20,10	0,99523	schwach	weit
73 ¹⁾	»	0,2045	16,05	0,99678		»
74	»	0,2321	18,20	0,99770		eng
75	»	0,2225	17,45	0,99752		weit
76	»	0,1801	14,10	0,99646		»
77	Kjeldahl-Gunning	0,2936	23,17	0,99133	schwach	»
78	»	0,2004	15,57	1,00693	stark	eng
79	»	0,2031	15,92	0,99808		»
80 ²⁾	»	0,2133	16,72	0,99803		—
81 ²⁾	»	0,1993	15,62	0,99820		—
82 ²⁾	»	0,2395	18,32	1,02275	stark	—

¹⁾ Ohne Oxydation mit KMnO_4 .

²⁾ Kolben von 200 ccm Rauminhalt.

Tabelle VI.

Versuche mit Hippursäure. — Dauer der Erwärmung 24 Stunden.

15 ccm [Schwefelsäure] verbrauchten:

nach Kjeldahl	ohne Oxydation	29,90 ccm Thiosulfat
	mit	29,90
Kjeldahl-Gunning		29,85

Nr. des Versuches	Behandelt nach	Angewandte Hippursäure	Minderverbrauch an Thiosulfat	T =	Erwärmungsgrad
83 ¹⁾	Kjeldahl	0,2015	15,80	0,99773	
84 ¹⁾	»	0,1620	12,55	1,00988	stark
85 ¹⁾	»	0,1996	15,67	0,99650	
86	»	0,2156	16,97	0,99394	schwach
87	»	0,1857	14,53	0,99984	
88	»	0,1360	10,60	1,00374	stark
89	Kjeldahl-Gunning	0,2039	15,35	1,03920	
90	»	0,1369	10,10	1,06040	stark
91	»	0,1787	13,60	1,02795	
92 ²⁾	»	0,2365	18,50	1,00012	schwach
93 ²⁾	»	0,1405	10,80	1,01778	
94 ²⁾	»	0,1503	11,65	1,02743	

Bei 3stündiger Erwärmungsdauer ergab sich aus einer Versuchsreihe, welche wegen Mangels an Thiosulfatlösung nicht ganz zu Ende gebracht wurde, folgendes Resultat:

Nr. des Versuches	Behandelt nach	Angewandte Hippursäure in g	Minderverbrauch an Thiosulfat	T =
95	Kjeldahl	0,1873	14,75	0,99344
96	»	0,2189	17,23	0,99392

Berechnet man die Stickstoffmenge bei den Versuchen Nr. 41—96 für $T = 0,98696$ (siehe S. 435), bekommt man:

¹⁾ Ohne Oxydation mit $KMnO_4$.

²⁾ Kolben von 200 ccm Rauminhalt.

Tabelle VII.

Nr. des Versuches	Behandelt nach	Dauer der Erwärmung in Stunden	Abgewogene N-Menge in mg	Wiedergefundene N-Menge		Gefund. N-Inhalt des Stoffes in %
				in mg	in % von der abgewogenen	
Ammoniumsulfat				Berechnet: 21,20		
54—56	Kjeldahl	3	67,413	67,221	99,72	21,14
57—62	»	6	134,826	134,385	99,67	21,13
63—66	}	24	136,816	135,945	99,36	21,07
50—51						
41—43	Kjeldahl-Gunning	3	70,398	69,669	98,97	20,98
44—46		6	70,398	69,482	98,70	20,92
47—49	}	24	160,282	153,393	95,36	20,29
67—70						
Hippursäure				Berechnet: 7,82		
95—96	Kjeldahl	3	31,778	31,56	99,32	7,77
71—76	»	6	103,112	102,05	99,0	7,74
83—88	»	24	86,088	83,99	97,6	7,63
77—82	Kjeldahl-Gunning	6	105,552	103,95	98,5	7,72
89—94		24	82,106	78,96	96,2	7,55

Aus den vorliegenden Versuchen läßt sich wohl nicht entscheiden, ob der Stickstoffverlust durch Verdampfung oder Zersetzung des Ammoniumsulfats verursacht ist — doch dürfte die letztere Vermutung die wahrscheinlichere sein, weil die Form und Größe der Kolben sehr wenig Einfluß ausüben — sie zeigen aber jedenfalls, daß man bei Stickstoffbestimmungen womöglich die ursprünglich von Kjeldahl angegebene Form der Methode — d. h. Zersetzung der Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure (eventuell durch Zusatz von Phosphorpentaoxyd) mit darauffolgender Oxydation mit Kaliumpermanganat — anwenden muß und die Dauer der Erwärmung (3—5 Stunden) nicht unnötig verlängern darf. Wo die von Kjeldahl angegebene Behandlung nicht genügt (z. B. bei Verbindungen, in welchen die Stellung der N-Atome im Molekül eine solche ist, daß sich

bei Ammoniakabspaltung eine Bildung von Piperidinringen denken läßt), wo die Zersetzung aber nach Gunning vorgenommen werden kann, zeigen die Versuche, daß man auch hier die Dauer der Erwärmung möglichst abkürzen soll.

Literaturangaben.

1. Ernst Ruppin, Zeitschrift f. anorgan. Chem., Bd. LXVI, 122.
 2. J. Kjeldahl, Compt. rend. du Laboratoire de Carlsberg, Bd. II. S. 1. — Zeitschrift f. anal. Chem., Bd. XXII, S. 366.
 3. L. S. Fridericia, Undersøgelse over Fosterstofs-kifte, Copenhagen 1910.
 4. Gunnar Jørgensen, Zeitschrift f. anorgan. Chem., Bd. XIX, S. 18.
 5. J. Kjeldahl, Compt. rend. du Laboratoire de Carlsberg, Bd. II. S. 193.
 6. N. Bierrum, Meddel. fra Kommissionen for Havundersøgelse, Hydrografi, 1, Nr. 5.
 7. O. Knublauch, Zeitschrift f. analyt. Chem., Bd. XXI, S. 161.
 8. J. Kjeldahl, Compt. rend. du Laboratoire de Carlsberg, Bd. II. S. 197. — Zeitschrift f. anal. Chem., P¹ XXIX, S. 461.
 9. S. P. L. Sørensen und C. Pedersen, Compt. rend. du Laboratoire de Carlsberg, Bd. VI, S. 126. — Diese Zeitschrift, Bd. XXXIX, S. 513.
 10. S. P. L. Sørensen und A. C. Andersen, Compt. rend. du Laboratoire de Carlsberg, Bd. VI, S. 193. — Diese Zeitschrift, Bd. XLIV, S. 429.
 11. S. P. L. Sørensen, Zeitschrift f. analyt. Chem., Bd. XLII, S. 512.
 12. G. Lunge, Zeitschrift f. angewandte Chem., Bd. XVII, S. 195.
 13. J. W. Gunning, Zeitschrift f. analyt. Chem., Bd. XXVIII, S. 188.
-