

# INHALTSÜBERSICHT

Prinzip der Methode	2
Aufschlusskatalysatoren	2
Aufschlussgeräte	2
geeignete Probenarten bzw. Verbindungsklassen	2
Ausführung des Aufschlusses	3
Ausführung der Wasserdampfdestillation	3
Auswahl der Vorlage und quant. Bestimmung des Ammoniaks	4
HCl-Titerlösung als Vorlage	4
Borsäurelösung als Vorlage	4
Verwendete Indikatoren	5
Reinigung der Apparatur	5
Bestimmung des Blindwertes	5
Anmerkungen und Ergänzungen	6
Variation beim Aufschluss	6
weitere Bestimmungsmöglichkeiten	7
Bestimmung von Nitrat	7
Bestimmung von Nitrit	7

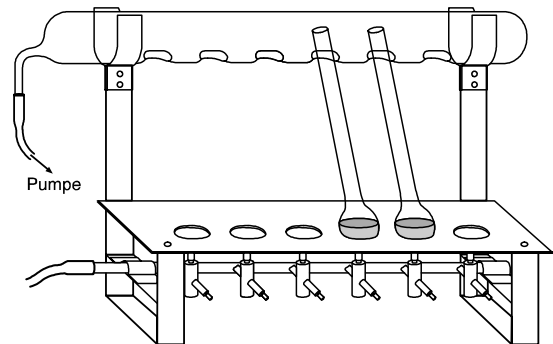
# STICKSTOFFBESTIMMUNG NACH KJELDAHL

## Prinzip der Methode

Durch Erhitzen der organischen Probe mit konzentrierter Schwefelsäure in Gegenwart von Aufschlusskatalysatoren wird die organische Probensubstanz oxidativ zerstört.

Als Aufschlusskatalysatoren verwendet man meist eine Mischung aus Selenoxid, Quecksilberoxid und Kupfersulfat mit einem großen Anteil an Kaliumsulfat ("Selenreaktionsgemisch nach Wieninger"). Das Kaliumsulfat in der Mischung dient vor allem dazu, die Siedetemperatur der Schwefelsäure während des Aufschlusses zu erhöhen. (Es gibt auch schon quecksilberfreie Katalysatoren fertig zu kaufen!)

Der Aufschluss der Probe erfolgt in sogenannten **Kjeldahlkolben**. Das sind birnenförmige Kolben mit sehr langem Hals, welcher als Luftkühler dient, um die verdampfende Schwefelsäure zurückzuhalten. Die Kolbengröße richtet sich nach der Probeneinwaage bzw. dem Maßstab, in welchem die Analyse durchgeführt werden soll. Im Handel befinden sich Kolben mit 25 mL bis zu 1000 mL. Die Beheizung des Kjeldahlkolbens erfolgt entweder mit kleinen Gasflammen oder mit kleinen Heizhauben bzw. Heizstrümpfen. Der Kolben befindet sich dabei in einem speziellen Aufschlussgestell, welches es gestattet, die auftretenden Dämpfe mittels einer Wasserstrahlpumpe abzusaugen.



Bei der oxidativen Zerstörung der organischen Substanz wird der in ihr enthaltene Stickstoff in das Ammoniumion übergeführt und in der Aufschlusslösung als Ammonsulfat zurückgehalten.

Nach dem Aufschluss wird die Aufschlusslösung in einer geeigneten Apparatur stark alkalisch gemacht und das so freigesetzte Ammoniakgas mittels einer **Wasserdampfdestillation** quantitativ in eine vorgelegte Säure überdestilliert. Die endgültige Ammoniakbestimmung erfolgt dann durch eine acidimetrische oder alkalimetrische Titration der vorgelegten Säure.

Die Aufschlussmethode nach Kjeldahl ist **nur für aminisch gebundenen Stickstoff geeignet**.

Darunter versteht man Stickstoff mit der Oxidationsstufe  $-3$  (also vor allem in organischen Aminen oder Amiden). Stickstoff aus Nitro-, Nitroso-, Azo-, Azomethin-, Hydrazo- und Nitrilgruppen, sowie aus ungesättigten Heterocyclen geht ganz oder teilweise als  $N_2$  verloren.

In der Literatur werden allerdings zahlreiche Reduktionsmethoden beschrieben (z.B. mit Iodwasserstoff und rotem Phosphor), welche vor dem eigentlichen Aufschluss die obigen Gruppen in Aminstickstoff überführen.

## Ausführung des Aufschlusses

100 – 200 mg feingepulverte Probe werden analysengenau in einen 25-mL-Kjeldahl-Kolben eingewogen und nach Zusatz von ca. der doppelten Menge an Reaktionsgemisch nach Wieninger durch vorsichtiges Drehen des Kolbens mit diesem vermengt.

Anschließend setzt man einige größere, saubere Glassplitter als "Siedesteine" zu und versetzt mit 5 – 7 mL konz. Schwefelsäure. Nach abermaligem Durchmischen wird der Kolben in das vorgesehene Heizgestell eingesetzt und mit kleiner Gasflamme (oder mit mittlerer elektrischer Heizleistung) vorsichtig zum Sieden erhitzt.

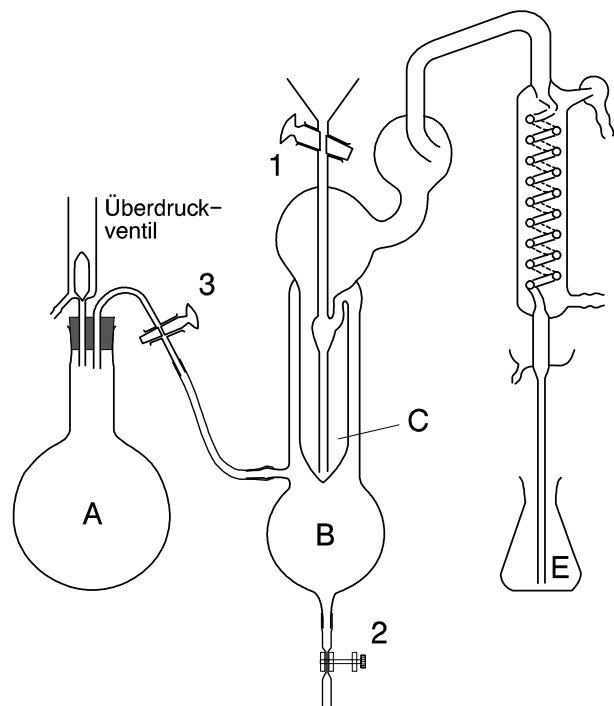
Es wird nun unter öfterem Drehen des Kolbens um seine Längsachse so lange erhitzt, bis die Lösung klar und fast farblos ist. (Ein geringer hellgrüner Farbton bleibt oft bestehen!) Je nach Zusammensetzung der Probe kann dieser Vorgang zwischen 20 Minuten und über 10 Stunden benötigen. Während des Kochens werden die entstehenden Dämpfe mit einer Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Ist der Endpunkt des Aufschlusses erreicht, wird abkühlen gelassen.

## Ausführung der Destillation

Zur folgenden Wasserdampfdestillation verwendet man die **Apparatur nach Schöniger - Haack** (= verkleinerte **Apparatur nach Parnas - Wagner**).

Dabei sollte man sich recht genau an die vorgesehene Arbeitsweise halten, um Unfälle zu vermeiden bzw. um nicht die Probe nach einer eventuell langen Aufschlussprozedur zu verderben.

1. Der **Dampfentwicklungskolben A** wird mit demin. Wasser und einigen Siedesteinchen beschickt und zum Sieden erhitzt. Man achte auf eine entsprechend hohe Heizleistung (evtl. zwei oder drei Gasbrenner oder entsprechend starke elektrische Heizhaube!). Bei zu geringer Heizleistung besteht bei der späteren Destillation die Gefahr, dass die Probe vorzeitig in den Abfluss gesaugt wird. Die **Hähne 2 und 3** sind dabei offen!
2. Man verdünnt den **kalten** Inhalt des Kjeldahlkolbens mit ca. 10 mL Wasser. Dies erfolgt am besten, indem man (ausnahmsweise!) die Öffnung des Kolbens schräg in Richtung Abzug hält, und mit der Spritzflasche in den Kolben spritzt. Dabei wird der Kolben etwas umgeschwenkt und versucht die Kolbenwände innen abzuspülen.
3. Die verdünnte Aufschlussmischung lässt man durch den **Trichter bei Hahn 1** in den **Destillierkolben C** einlaufen. Der Kjeldahlkolben und der Trichter wird dann dreimal mit je ca. 5 mL Wasser nachgespült.



4. Dann wird die vorgesehene **Vorlage E** in einem Erlenmeierkolben so unter den Kühler gestellt, dass dessen Rohr fast bis zum Kolbenboden eintaucht.
5. Anschließend wird durch den **Trichter bei Hahn 1** etwa das 5-fache Volumen an 30%iger Natronlauge zugesetzt, wie vorher beim Aufschluss an Schwefelsäure verwendet wurde. Diese Natronlauge sollte auch noch ca. 20 g/L Thiosulfat enthalten.  
(Anmerkung: Der Thiosulfatzusatz besitzt zwei Funktionen: Er eliminiert das aus dem Katalysator stammende Kupfer, welches unter widrigen Umständen einen Teil des Ammoniaks (als Amminkomplex gebunden) zurückhalten kann, und es zersetzt die evtl. beim Aufschluss gebildeten Aminoquecksilberverbindungen, welche bei Verwendung von quecksilberhaltigen Katalysatoren entstehen können.) (Siehe auch Anmerkungen Seite 6!)
6. Mit ca. 10 mL Wasser (in mehreren kleinen Portionen) wird nun der Trichter nachgespült und dann der **Hahn 1** geschlossen.
7. Nun wird die Heizung auf volle Stärke gebracht, der **Hahn 2** geschlossen und so lange destilliert, bis das Volumen in der Vorlage um ca. 60–70 mL zugenommen hat.
8. Dann senkt man den Vorlagekolben und spült das Kühlerrohr mit etwas Wasser ab. Mit einem Stück pH-Papier überzeugt man sich an der Kühleröffnung, dass kein  $\text{NH}_3$  mehr nachkommt.
9. Stellt man nun die Beheizung des **Kolbens A** ein bzw. schließt man **Hahn 3**, so wird der gesamte Inhalt des **Destillierkolbens C** in den **Ablaufkolben B** gesaugt und kann dann bei **Hahn 2** abgelassen werden. Wurde die Destillation regulär und vollständig ausgeführt, so ist die Apparatur ohne jede weitere Reinigung für die nächste Probe einsatzbereit.

## Auswahl der Vorlage und quantitative Bestimmung des Ammoniaks

Für die Vorlage bestehen zwei Möglichkeiten:

- a) Man verwendet eine genau gemessene Menge gestellter HCl-Titerlösung ( $c = 0,01 \text{ mol/L}$  oder  $0,02 \text{ mol/L}$  oder  $0,05 \text{ mol/L}$ ); Vorlage 10 mL oder 20 mL. Dieser setzt man schon vor der Destillation einige Tropfen Indikatorlösung zu. Tritt im Verlauf der Destillation bereits eine Verfärbung ein, so wurde zu wenig Säure vorgelegt. (Man destilliert dann zwar weiter, um die Apparatur zu reinigen, eine abschließende Titration ist dann aber nicht mehr sinnvoll.) Der vom Ammoniak nicht gebundene HCl-Anteil wird dann nach der Destillation mit gestellter NaOH-Titerlösung zurücktitriert bis zum **Umschlag nach Grau**. Die Differenz Vorlage – Verbrauch entspricht dann dem Stickstoffgehalt.
- b) Man verwendet als Vorlage 10 oder 20 mL einer 2–4%igen Borsäurelösung, welche man aber nur mit der Mensur abzumessen braucht. Dieser setzt man vor der Destillation einige Tropfen Indikatorlösung zu.  
Bereits geringste Alkalispuren verfärben diese Mischung von Rot über Grau nach Grün. Diese Verfärbung sollte daher bald nach Beginn der Destillation eintreten (wenn alles O. K. ist). Nach der Destillation wird mit gestellter HCl-Titerlösung ( $c = 0,01 \text{ mol/L}$  oder  $0,02 \text{ mol/L}$  oder  $0,05 \text{ mol/L}$ ) titriert, bis die **ursprüngliche weinrote Färbung** gerade wieder erreicht wird. (Eventuell versetzt man in einem zweiten Kolben die gleiche Borsäuremenge wie oben mit 70 mL Wasser und Indikator zum Farbvergleich.)

## Verwendete Indikatoren

Für die Titration benötigt man Indikatoren, welche möglichst genau bei pH 5 (= pH einer verd. Ammonchloridlösung) und mit möglichst scharfer Farbtonänderung umschlagen.

Geeignet und üblich dazu sind zwei Indikatoren:

### a) **Taschiro-Indikator:**

Das ist eine Mischung aus dem pH-Indikator Methylrot mit einem Zusatz von etwas Methylenblau um den Kontrast des Umschlags zu erhöhen.

Umschlag: rotviolett pH 4,4 grau pH 6,2 grün

### b) **Mischindikator 5** (Fa. Merck):

Dieser Indikator besteht aus einer Mischung der zwei pH-Indikatoren Bromkresolgrün (Umschlag: gelb pH 3,8–5,4 blau) und Methylrot (Umschlag: rot pH 4,4–6,2 gelb).

Durch die Überlappung der beiden Umschlagsbereiche ergibt sich ein besonders scharfer Farbtonwechsel im für die Ammoniaktitration gewünschten pH-Bereich und eine deutliche Verbesserung gegenüber dem Taschiro-Indikator.

Umschlag: rotviolett pH 4,4 grau pH 5,8 grün

## Reinigung der Apparatur

Grundsätzlich sollte bei einer ordnungsgemäßen Ausführung der Destillationen eine Reinigung der Apparatur zwischen den einzelnen Proben nicht nötig sein. Wird jedoch eine Destillation vorzeitig (meist unfreiwillig) abgebrochen, dann können sich im Destillierkolben C Reste von Ammoniumsalzen und im Kühler Reste von Ammoniak befinden. Diese würden die nächste Bestimmung unbrauchbar machen.

In solchen Fällen (und wenn man die Apparatur von unbekanntem Vorgängern übernimmt,) bringt man wie bei der Destillation der Probe beschrieben ca. 5 mL der 30%igen Natronlauge und ca. 20 mL Wasser in den Destillierkolben und destilliert bis man etwa 70 mL Destillat erhalten hat. Dann entleert man wie oben beschrieben.

## Bestimmung des Blindwertes

Bei Verwendung von sauberen Reagenzien ist der Blindwert so klein, dass man ihn meist vernachlässigen kann. Werden Reagenzien zweifelhafter Qualität eingesetzt, ist es aber ratsam, zumindest einmal den Blindwert zu bestimmen, um den Ammoniumgehalt aller im Verlauf der Analyse (Aufschluss bis Titration) eingesetzten Chemikalien zu prüfen. (Dann sind aber auch wirklich immer die gleichen Chemikalien einzusetzen!)

Zur Bestimmung setzt man alle Reagenzien (Schwefelsäure, Katalysator, Wasser, Natronlauge und Vorlagensäure) in gleicher Weise und Menge wie bei der Bestimmung der Probe ein. (Das Erhitzen im Aufschlusskolben kann dabei auf wenige Minuten beschränkt werden!) Auch die übrige Arbeitsweise entspricht dem Vorgehen bei der Probenbestimmung.

Sollte sich bei der Titration ein nennenswerter Verbrauch ergeben, so wird dieser natürlich von den Verbrauchswerten bei der Bestimmung der Probe abgezogen.

## Anmerkungen und Ergänzungen

Die oben beschriebene Ammoniakdestillation eignet sich auch ausgezeichnet zur quantitativen Bestimmung von Ammoniumsalzen. Man bringt dazu die entsprechende Vorlagenmenge der Salzlösung statt der Aufschlusslösung in den Kolben C. Da diese Proben keine oder nur geringe Mengen an freier Säure enthalten, genügt zur Destillation der Zusatz von 5 mL 2-molarer Natronlauge. Die großen Laugenüberschüsse die sich bei Verwendung von 30%iger NaOH ergeben würden, bewirken nur ein langsames Auflösen des Dampfleitrohres und des Kolbens C.

Die an sich sehr ausgeklügelte Apparatur nach Schöniger - Haack stellt je nach Betriebszustand ein System kommunizierender Gefäße dar, in welchem sich verschiedene Unterdruck- bzw. Überdruckbereiche aufbauen. Eine unangenehme Folge davon ist die Tatsache, dass bei unsachgemäßer Handhabung sich in den Kolben B und C Druckverhältnisse einstellen können, welche dazu führen, dass der Inhalt von Kolben C ungewollt in den Kolben B abgesaugt wird. In Extremfällen wird auch noch der Inhalt des Vorlagenkolbens E in den Kolben C zurückgesaugt.

In all diesen Fällen ist nicht nur die vorher mit eventuell großem Zeitaufwand aufgeschlossene Probe verloren, sondern es ist auch ein Reinigungsvorgang (wie oben beschrieben) nötig.

Um solche unerwünschte Erscheinungen möglichst zu vermeiden, beachte man, dass der Hahn 2 nur während der eigentlichen Destillation und danach (bei abgesenktem Kolben E) zum gewollten Absaugen der ausdestillierten Probenlösung geschlossen sein darf. Während aller anderen Manipulationen, insbesondere beim Einfüllen der möglichst kalten Lösungen muss Hahn 2 offen sein. Während diesen Zeiten sollte ein leichter Dampfstrom durch den Kolben B geleitet werden, welcher bei Hahn 2 austritt.

Ein weiterer Grund für verunglückte Destillationen (besonders zu Beginn) kann eine zu geringe Heizleistung an Kolben A sein. Durch Kondensation an der Wand von Kolben B (kalter Luftzug!) oder an der Außenwand von Kolben C (zuviel kalte Flüssigkeit) kommt es evtl. zu Unterdruckerscheinungen und damit zum Verlust der Probe.

## Variation beim Aufschluss

Um Zeit zu sparen oder um die Auswirkung von verunglückten Destillationen zu minimieren, ist es durchaus üblich, wesentlich größere Einwaagen in größeren Kjeldahlkolben aufzuschließen, wodurch die nötige Zeit nur unwesentlich steigt. Die so erhaltene Aufschlusslösung wird mit entsprechender Vorsicht auf 2–4 Destillationen aufgeteilt.

### Ausführung:

300–600 mg feingepulverte Probe werden in einen 100-mL-Kjeldahl-Kolben eingewogen, mit ca. 500–1000 mg Reaktionsgemisch nach Wieninger versetzt und gut gemischt. (Siedesteine nicht vergessen!) Nach Zusatz von 10–20 mL konz. Schwefelsäure wird nochmals gut gemischt und dann der Aufschluss durchgeführt.

Anschließend wird die Aufschlusslösung gut abgekühlt und sehr vorsichtig mit ca. der gleichen Menge Wasser verdünnt. Nach abermaliger Kühlung wird vorsichtig in einen 50-mL-Messkolben übergeführt. Mit mehreren kleinen Wassermengen wird der Aufschlusskolben nachgespült und alles im Messkolben gesammelt. Nach Temperatureinstellung wird zur Marke aufgefüllt. Aliquote Teile dieser Lösung (je 10–25 mL) werden für 2–4 Destillationen eingesetzt.

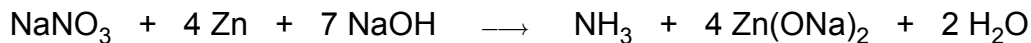
## Weitere Bestimmungsmöglichkeiten

Mit der Wasserdampfdestillationsapparatur nach Schöniger - Haack (bzw. Parnas - Wagner) lassen sich auf relativ bequeme Art auch anorganische Nitrate und Nitrite bestimmen. Diese beiden Verbindungsklassen müssen vor der Destillation nur auf geeignete Weise quantitativ zum Ammoniumion reduziert werden, die mengenmäßige Erfassung erfolgt danach über eine Ammoniakbestimmung.

### Bestimmung von Nitrat

Eine Einwaage von 50–200 mg wird in den Destillierkolben C gebracht. Danach werden ca. 1 g Devardalegierung eingeschlämmt. Nach Zugabe von 20 mL konz. Natronlauge wird gut mit mehreren kleinen Portionen Wasser nachgespült und anschließend wie bei der Stickstoffbestimmung destilliert.

Während der Destillation wird das vorhandene Nitration durch die Devardalegierung zu Ammoniak reduziert, welcher mit dem Wasserdampf in die vorgelegte Säure überdestilliert wird.



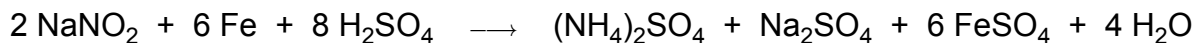
Die Devardalegierung (eine meist feingepulverte Legierung aus 50 % Cu, 45 % Al und 5 % Zn) geht während dieses Vorgangs als Natriumzinkat bzw. als Natriumaluminat in Lösung.

Eventuell in der Probe vorhandenes Nitrit oder Ammoniumion wird natürlich zur Gänze mit-erfasst und muss getrennt bestimmt werden.

### Bestimmung von Nitrit

Eine Einwaage von 50–200 mg wird in einen kleinen Kjeldahlkolben eingewogen und darin mit ca. 2 g feinem Eisenpulver vermischt. Man gibt dann 15 mL Wasser und 5 mL konzentrierte Schwefelsäure zu und erhitzt ca. 30 Minuten zum Sieden (bis alles Eisen gelöst ist). Danach wird wie bei einer normalen Stickstoffbestimmung mit der Wasserdampfdestillation fortgesetzt.

Das metallische Eisen reduziert die Nitritionen in der sauren Lösung bis zum Ammoniumion, welches als Ammonsulfat festgehalten wird. Eventuell vorhandenes Nitration wird durch die geringe Konzentration der sich bildenden Salpetersäure durch das Eisen oder die sich bildenden Eisen(II)-ionen nicht reduziert.



Etwas unangenehm ist die Reinigung der Destillationsapparatur nach der letzten Bestimmung. (Zwischen mehreren gleichartigen Bestimmungen ist eine Reinigung normalerweise nicht nötig.)

Die Reinigung erfolgt am besten, indem man in den Destillationskolben C ca. 20 mL halb-konzentrierte Salzsäure einfüllt und so lange destilliert, bis alle Eisenhydroxidablagerungen aufgelöst sind. Nach dem Ablassen der Säure wird längere Zeit nur mit Wasser destilliert.