

# Az ammónia közvetlen alkalimetriás mérése a Kjeldahl-féle eljárásban

SCHULEK ELEMÉR, BURGER KÁLMÁN és FEHÉR MAGDA

Egy előző munkánk során<sup>1</sup> behatóan foglalkoztunk a Kjeldahl-féle nitrogén meghatározási eljárás hibaforrásaival. Megállapítottuk, hogy a — különösen mikro méretben végzett analíziseknél fellépő — hibát nem az üvegekészülékek alkálileadása, hanem a desztilláció során mechanikusan a szedőbe átjutó lúgseppeszkék okozzák. Ennek elkerülése céljából a roncsolás befejezése után a tömény kénsav nagy részét levegő (vagy más inert gáz, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) átfúvatásával elűztük (lefüstöltük). A visszamaradó savrészletet pedig alkalmas indikátor mellett csak gyengén lúgosítottuk át.\* A későbbiekben<sup>2</sup> egy új ultramikro eljárást dolgoztunk ki szerves vegyületek nitrogéntartalmának meghatározására. A visszamérésen alapuló analitikai eljárások kétszeres hibájának kiküszöbölése céljából az átdestilláló ammóniát (kb. 30–100 γ) sav helyett desztillált vízben fogtuk fel, és savval közvetlenül titráltuk meg.

Újabban ismételten megvizsgáltuk, hogy a Kjeldahl-roncsolás után a savfelesleg lefüstölése nem okozhat-e ammónia veszteséget. Számos kísérlet alapján ismételten megállapítottuk, hogy ha a roncsolósav elűzése után a lombikban legalább 1 csepp tömény kénsav visszamaradt, ammónia veszteségtől már nem kell tartanunk. Az eljárás leírását illetően eredeti dolgozatunkra<sup>1</sup> utalunk.

Egy konkrét feladat során ammónia oldatok parciális ammónia-tenzióját határoztuk meg különböző hőmérsékleten. A vizsgálatok részletes ismertetésével más helyen<sup>3</sup> foglalkozunk. A vizsgálati eredmények egy részét az 1. táblázatban foglaltuk össze. Hangsúlyoznunk kell, hogy az ammónia-tenzió értékeket olyan adatokból számítottuk ki, melyeket oldatával egyensúlyban levő gőztér ammóniatartalmának kémiai módszerrel történő meghatározásával nyertünk. (Az 0,001 m és 0,01 m oldatok gőztérének ammóniatartalmát töményebb oldatok [0,1 m, 1,0 m stb.] analízise során kapott értékekből extrapoláció segítségével nyertük.)

A 2. táblázat adataiból kiszámítható az a maximális hiba, melyet az ammónia meghatározás során elkövetünk, ha az átdestilláló ammóniát sav helyett vízben fogjuk fel. (100 ml-es lombikban 50 ml 0,001 m, 0,01 m és 0,1 m ammónia oldata 50 ml gőztérrel tart egyensúlyt 15, 20, 30 °C hőmérsékleten.) Az ammónia oldatot metilvörös indikátor mellett 0,01, 0,1 ill. 1 n sósavval (perklór-

1. táblázat

Az NH<sub>3</sub> vizes oldatának parciális NH<sub>3</sub> tenziója

Hőmérséklet, C°	Az oldat NH <sub>3</sub> koncentrációja, m	NH <sub>3</sub> tenzió, torr*	A gőztér NH <sub>3</sub> tartalma, γ/ml
15	0,001	0,009	0,009
	0,010	0,09	0,085
	0,100	0,90	0,85
20	0,001	0,01	0,01
	0,010	0,11	0,10
	0,100	1,07	1,0
30	0,001	0,015	0,014
	0,010	0,15	0,14
	0,100	1,5	1,4

\* Az értékek az irodalmi adatokból számítottakkal<sup>4</sup> megegyeznek.

savval) titráltuk meg. Mint a 2. táblázatból kitűnik, az ammónia-tenzió által okozott hiba maximumán 0,05–0,08%. A desztillációnál 100 ml-es szűkített nyakú, 20–30 ml frissen kiforralt és lehűtött desztillált vizet tartalmazó lombikot használtunk szedőnek. A desztilláló készülék hűtőjé-

2. táblázat

Az ammónia titrálás NH<sub>3</sub> tenzióból számított maximális hibája (100 ml-es lombikban 50 ml-es végtérfogat esetén)

Hőmérséklet, C°	Az 50 ml-es oldatrészlet NH <sub>3</sub> tartalma, mg	50 ml-es gőztér maximális NH <sub>3</sub> tartalma (számított), γ	A gőztér NH <sub>3</sub> tartalma az oldat NH <sub>3</sub> tartalma %-ában (maximális hiba)
15	a) 0,85	0,45	0,05
	b) 8,52	4,25	0,05
	c) 85,16	42,5	0,05
20	a) 0,85	0,50	0,06
	b) 8,52	5,05	0,06
	c) 85,16	50,5	0,06
30	a) 0,85	0,70	0,08
	b) 8,52	7,0	0,08
	c) 85,16	70,0	0,08

a) kb. 0,001 n oldat, b) kb. 0,01 n oldat, c) kb. 0,1 n oldat.

nek csöve a szedő lombik aljához ért. Ha különösen óvatosan kívánunk eljárni, a szedő lombik száját száraz vagy vízzel megnedvesített vattapamattal elzárhatjuk,\* hogy a szedő lombik gőztéré-

<sup>4</sup> E. Ph. Perman: J. Chem. Soc. (London), 83. 1168. 1903.

\*A desztilláció befejezése után a vattapamatra néhány ml desztillált vizet öntünk, majd a lombikot csap alatt lehűtjük. A vizet a lombikba szívja és ezzel a vattát átmossa. A továbbiakban az eredeti dolgozatban leírt módon járunk el.

<sup>1</sup> E. Schulek und G. Vastagh: Z. anal. Chem., 92. 352 1933.

<sup>2</sup> E. Schulek, Gy. Fóti: Anal. Chim. Acta (Amsterdam), 3. 665. 1949.

<sup>3</sup> E. Schulek, E. Pungor, J. Trompler, I. Lányi—Konkoly Thege: megjelenés alatt.

\* Vizsgálataink szerint az ammónia már pH = 7,5 kémhatású oldatból ledesztillálható!



ből a külső légtérbe ne juthasson ammónia. A 3. táblázatban közölt mérési adatok szerint ez az óvatossági rendszabály felesleges is.

A 3. táblázatban összefoglalt mérési adatok azt bizonyítják, hogy a Kjeldahl-desztillációnál az átdesztilláló ammónia sav helyett frissen kiforralt és lehűtött desztillált vízben felfogható. Ezzel a lúg mérőoldat alkalmazása feleslegessé vált, a

3. táblázat

Az ammónia meghatározás eredményei

Sor- szám	Lemért NH <sub>3</sub> (NH <sub>4</sub> Cl alakban), mg	Fogyott 0,1 n sav, ml		Fogyott 0,02 n sav, ml		Talált NH <sub>3</sub> , mg	Δ %
		egyen- ként	közép- érték- ben	egyen- ként	közép- érték- ben		
1.	5,076	2,97 2,98	2,98	—	—	5,075	—
2.	5,076	2,97 2,97 2,99	2,98	—	—	5,075	—
3.	8,464	4,97 4,99 4,99	4,98	—	—	8,482	+0,21
4.	16,980	9,94 9,94 9,92	9,93	—	—	16,913	-0,39
5.	16,980	9,95 9,95 9,95	9,95	—	—	16,947	-0,20
6.	33,72	19,80 19,81 19,86	19,82	—	—	33,76	+0,12
7.	1,678	—	—	4,94 4,92 4,94	4,93	1,679	+0,06
8.	3,365	—	—	9,90 9,88 9,90 9,90	9,90	3,372	+0,21
9.	3,365	—	—	9,89 9,90 9,89	9,89	3,369	+0,12

Kjeldahl-féle nitrogén meghatározási eljárás pedig közvetett visszamérési módszerből pontosabb közvetlen titráláson alapuló módszer lett.

*Megjegyzés:* A meghatározandó oldatot analitikai tisztaságú NH<sub>4</sub>Cl lemérése útján állítottuk elő és gondosan ellenőriztük (lúgos desztilláció, savtartalmú szedő).

A desztilláció fenolftalein indikátor mellett nátronlúggal, p<sub>H</sub> = 8-ra beállított kémhatású oldatból történt. 100 ml-es desztilláló lombikokat alkalmaztunk, 50 ml oldattérfogatból indultunk ki. Az 1. és az 5.—8. kísérletnél szedőnek a szokásos 100 ml-es titráló lombikot, a 2.—4. kísérletnél viszont szűkített nyakú lombikot alkalmaztunk. A szedő lombik minden esetben 20 ml frissen kiforralt és lehűtött desztillált vizet tartalmazott.

Az 1., 2. és az 5.—9. kísérleteknél a hűtő csöve a szedő lombik aljához ért. A 3. kísérletnél a hűtő csövének vége éppen csak beleért a szedőben levő vízbe. A 4. kísérletnél a hűtő csöve belenyúlt a szedő lombikba, de nem ért bele a vízbe. Minden esetben kb. 30 ml vizet desztilláltunk le, úgyhogy a titráló lombiknak is szolgáló szedőben 50 ml-es volt a légtér.

A 9. kísérletnél a meghatározandó oldathoz 5 ml tömény kénsavat elegyítettünk, majd azt a desztilláció előtt 1 ml térfogatra lefűtöttük.

### Összefoglalás

Ammónia oldatok parciális tenziója meghatározása alapján megállapítottuk és analitikai kísérletekkel is igazoltuk, hogy a Kjeldahl-desztillációnál az átdesztilláló ammónia sav helyett frissen kiforralt és lehűtött desztillált vízben is kvantitatíve felfogható és metilvörös indikátor mellett sav mérőoldattal közvetlenül megtitrálható.

### Direkte Titration des Ammoniaks in der Kjeldahl-Methode. E. Schulek, K. Burger und M. Fehér

Es wurde festgestellt, daß die säurehaltigen Vorlagen bei der Kjeldahl-Destillation ohne Bedenken durch Vorlagen ersetzt werden können, die mit ausgekochtem und abgekühltem Wasser beschickt sind. Das Ammoniak kann man somit mit Säure direkt titrieren. Die Anwendung und somit das lästige Einstellen der alkalischen Maßlösung wird erspart.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szerveten- és Analitikai-Kémiai Intézete.

Érkezett: 1959. X. 1.

## Telítetlen szerves vegyületek brómklór-addíciójának vizsgálata

SCHULEK ELEMÉR és BURGER KÁLMÁN

Előző kísérleteink során<sup>1</sup> egyszerű gyors eljárást dolgoztunk ki viszonylag állandó titerű brómklór oldat előállítására. Ennek birtokában a brómklór kémiai viselkedését, elsősorban néhány oxidációs<sup>2</sup> reakcióban, majd néhány aromás vegyületen szubsztitúciós<sup>3</sup> reakciójával kapcsolatban vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy vizes oldatban az általunk vizsgált szubsztitúciós reakciókban a brómklór kizárólag brómozó hatású. Nagy dielektromos állandójú oldószerben (vízben,  $\epsilon = 81$ )

ugyanis a brómklór heterolitikusan disszociál (Br<sup>+</sup> és Cl<sup>-</sup>-ra), és a keletkező bróm kation (elektrofil reagens) lép reakcióba az aromás reakció-társsal. Meg kell említenünk azonban, hogy a domináló heterolitikus disszociáció mellett kis mérvű homolitikus disszociáció<sup>4</sup> még vizes oldatban is kimutatható. Tekintettel arra, hogy a brómklórral történő brómozás reakciósebessége<sup>5,6</sup> jelentősen nagyobb, mint az elemi brómmal történő

<sup>1</sup> E. Schulek, K. Burger: Talanta, 1. 219. 1958.

<sup>2</sup> E. Schulek, K. Burger: Talanta, 1. 344. 1958.

<sup>3</sup> E. Schulek, K. Burger: Talanta, 1. 147. 1958.

<sup>4</sup> E. Schulek, K. Burger: Talanta, 2. 280. 1959.

<sup>5</sup> E. A. Silov, Kaniaev: Dokladi Akad. Nauk, 24. 890. 1939.

<sup>6</sup> E. Schulek, K. Burger: Talanta, 1. 224. 1958.