

Blindversuche mit dem angewandten Invertin-Präparat und der Taka-Diastase zeigten keinerlei Reduktion der Fehlingschen Lösung.

7. Hydrolyse des *h*-Methyl-fructosids mit Salzsäure.

Um für den Gehalt des Präparates an *h*-Methyl-fructosid unabhängig von den Enzym-Versuchen einen Anhaltspunkt zu gewinnen, haben wir seine Hydrolyse mit Salzsäure verschiedener Konzentration und bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Anfangsdrehung in Wasser betrug: $[\alpha]_D^{20} = + (0.160 \times 100) / (2 \times 0.3126) = + 25.59^\circ$.

a) 0.5408 g *h*-Methyl-fructosid wurden in 100 ccm n_{11} -Salzsäure gelöst und 30 Min. bei $+96^\circ$ gelassen. Die Lösung färbte sich stark gelb und zeigte nach Abkühlen auf Zimmertemperatur: $[\alpha]_D^{20} = - (0.398^\circ \times 100) / (1 \times 0.5408) = - 73.59^\circ$. Die Bestimmung des Reduktionswertes ergab 95.9 %.

b) 0.3745 g *h*-Methyl-fructosid wurden in 100 ccm n_{100} -Salzsäure gelöst und 30 Min. bei 96° stehen gelassen: $[\alpha]_D^{21} = - (0.35^\circ \times 100) / (1 \times 0.3745) = - 93.46^\circ$. Reduktionswert: 97.2 %.

c) Die polarimetrische Verfolgung der Hydrolyse mit n_{110} -Salzsäure bei Zimmertemperatur (Mittel 20°) bestätigte die Angaben von R. Ch. Menzies. Außerdem wurde die Änderung des Reduktionswertes bestimmt:

Zeit in Minuten	0	4	10	17	25	30	85	275
Drehung in $^\circ$. . .	+ 25.32	23.37	22.07	28.89	24.02	22.72	17.53	18.83
Zeit in Tagen	0	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	2	3	6
Drehung in $^\circ$	+ 25.32	18.83	5.52	— 23.04	— 48.69	— 77.19	— 70.43	—
Reduktionswert in % .	0	5	18.8	39.1	54.6	78.5	—	—
Zeit in Tagen	9	10	13	14	15	23.	—	—
Drehung in $^\circ$	— 80.49	— 77.9	— 77.9	— 77.27	— 77.9	— 91.92.	—	—
Reduktionswert in % .	—	88.6	—	—	104.9	—	—	—

341. B. M. Margosches und Erwin Scheinost: Über die quantitative Kjeldahlisation der Nitrate mit Phenol-schwefelsäure und Kaliumsulfat. (Im Versuchsteil mitbearbeitet von Viktor Woynar¹⁾.)

[Aus d. Laborat. f. chem. Technologie I d. Deutsch. Techn. Hochschule Brünn.]

(Eingegangen am 24. Juni 1925.)

Die bereits von Kjeldahl²⁾ festgestellte Fähigkeit organischer Substanz, Nitrat-Stickstoff zu fixieren, führte Asboth, Arnold, Jodlbauer und andere auf den Gedanken, daß es sich bei der Kjeldahlisation von Nitraten primär um eine Nitrierung der zugesetzten organischen Substanz handle, ein Moment, welches den Weg zu einer vollständigen Kjeldahlisation, demgemäß zu einer quantitativen Bestimmung des Nitrat-Stickstoffes weisen konnte.

Jene organischen Verbindungen, die sich leicht nitrieren lassen, wie Benzoessäure, Phenol und Salicylsäure wurden in erster Linie für den genannten Zweck in Anwendung gebracht.

¹⁾ Vorliegende Arbeit bildet eine Fortsetzung der in Gemeinschaft mit Erwin Vogel, B. 52, 1992 [1919], 55, 1380 [1922], und mit Wilhelm Kristen und Erwin Scheinost, B. 56, 1943 [1923], veröffentlichten Kjeldahlisations-Studien.

Margosches.

²⁾ J. Kjeldahl, Fr. 22, 366 [1883]; siehe auch: A. v. Asboth, C. 1866, 16, und R. Warington, Fr. 25, 427 (Ref.) [1886].

Es ist aber nicht allein die Wahl der Zusätze von großer Bedeutung, sondern auch andere, im Folgenden verzeichnete Faktoren kommen in Betracht: 1. die vollständige Auflösung der Substanz vor dem Erhitzungsbeginne, 2. die Notwendigkeit einer Kühlung während des Zusatzes von Säure und anderen Agenzien, 3. die Zeit, welche das Nitrat-Schwefelsäure-Gemisch sich selbst bis zum Erhitzungsbeginne überlassen bleiben soll und 4. der Zeitpunkt des Hinzufügens der Zusätze, seien es siedepunkterhöhende Mittel, wie z. B. Kaliumsulfat³⁾, oder Katalysatoren, wie Metalle oder Metalloxyde. (In den wenigen Arbeiten, wo die zuzusetzenden Körper, insbesondere das uns in vorliegender Arbeit interessierende Kaliumsulfat, erst im Verlaufe des Erhitzens hinzugefügt werden, ist dafür meistens keine Begründung gegeben oder auf die Vermeidung eines „Schäumens“ hingewiesen.)

Nach dem heutigen Stand der Frage der Kjeldahlisation der Nitrate lassen sich bei Berücksichtigung der einschlägigen Literatur die Umstände, die eine quantitative Kjeldahlisation der Nitrate mit Phenol-schwefelsäure und Kaliumsulfat oder Katalysator gestatten, in einwandfrei begründeter Art nicht kennzeichnen.

Unsere Versuche gingen dahin, insbesondere die Frage der Notwendigkeit einer Kühlung und einiges über den Zeitpunkt, in dem der Kaliumsulfat-Zusatz bei der Kjeldahlisation zu erfolgen hat, zu ermitteln.

Beschreibung der Versuche.

Ermittlung der Versuchsbedingungen für eine quantitative Kjeldahlisation der Nitrate.

Es wurden zunächst Versuche folgender Art durchgeführt: Das Alkalinitrat, hier wie bei den folgenden Versuchen stets 0.2000 g, wurde in üblicher Weise im Kjeldahl-Kolben mit 20 ccm konz. Schwefelsäure versetzt, 1 g Phenol und 10 g Kaliumsulfat hinzugegeben, worauf sofort mit dem Erhitzen begonnen wurde⁴⁾. Die Versuche ergaben sowohl bei Kaliumnitrat (ber. N 13.86), als auch bei Natriumnitrat (ber. N 16.48) große Stickstoff-Verluste, im Durchschnitt ungefähr 15% des berechneten Wertes. Bei Anwendung entsprechender Menge Phenol-schwefelsäure waren etwas größere Stickstoff-Verluste (ca. 16% N) zu verzeichnen.

Um den Einfluß der Kühlung zu ermitteln, wurde die Alkalinitrat-Einwage mit 1 g Phenol und 10 g Kaliumsulfat zusammen in den Kjeldahl-Kolben gebracht, dieser in ein Gefäß mit Wasser von 8–9° gehalten und 20 ccm konz. Schwefelsäure hinzugesetzt. Der Kolben wurde $\frac{1}{2}$ Stde. in dem Kühlwasser belassen, hierauf $\frac{1}{2}$ Stde. mit kleiner, leuchtender, 1 Stde. mit kleiner, nicht-leuchtender und schließlich mit voller Flamme erhitzt. Die Versuche führten zu den gleichen Ergebnissen, wie die ohne Kühlung.

Da auch untersucht werden sollte, wie sich eine Änderung des Zeitpunktes des Kaliumsulfat-Zusatzes in bezug auf die Ausbeute an Stickstoff bemerkbar mache, wurde die Arbeitsweise in dem Sinne abgeändert,

³⁾ Die sonstigen Zusätze: Zinkstaub, Natriumthiosulfat usw., kommen für die vorliegende Arbeit nicht in Betracht.

⁴⁾ Über die Art des Erhitzens wäre zu bemerken, daß die Kjeldahl-Kolben immer über freier Flamme erhitzt wurden. Als Endpunkt der Reaktion wurde jene Zeit angesehen, wo das Aufschluß-Gemisch wasserhell und farblos erschien. Es wurden durchschnittlich zwei Parallelversuche durchgeführt.

daß dieser Zusatz nicht bei Beginn des Versuches erfolgte, sondern erst zu einem Zeitpunkte, wo die erste Hauptreaktion im Kolben vorüber war, als keine besonders starke Entwicklung von Schwefeldioxyd mehr beobachtet werden konnte. Es trat dies immer zu jener Zeit ein, wenn die Erhitzungsdauer mit leuchtender Flamme ungefähr $\frac{1}{2}$ Stde. betragen hatte.

Wie aus folgender Tabelle zu entnehmen ist, gestattet diese Arbeitsweise eine quantitative Kjeldahlisation des Kaliumnitrates.

Kaliumnitrat (ber. N 13.86%).

Vers.-Nr.	Zusatz*)	Kochdauer Stdn.	Verbr. $n/10$ - Säure	Gef. N %	Anmerkung
1	20 ccm Phenol- schwefelsäure (1 g Phenol auf 20 ccm konz. H_2SO_4)	$7\frac{1}{2}$	19.83	13.89	} $\frac{1}{2}$ Stde. gekühlt, $\frac{1}{2}$ Stde. mit leuchtender Flamme erhitzt, 10 g K_2SO_4 zugesetzt, 1 Stde. mit kleiner Flamme, dann voll erhitzt.
2		$7\frac{1}{2}$	19.69	13.79	
3		7	19.64	13.75	} Ohne Kühlung, sonst Arbeits- weise wie oben.
4		7	19.60	13.72	

*) Einwage 0.2000 g.

Der Einfluß der Kühlung scheint auch hier an und für sich sehr gering zu sein, er tritt unbedingt gegenüber dem durch den sofortigen oder späteren Zusatz des Kaliumsulfates bedingten sehr zurück.

Bei der Untersuchung des Natriumnitrates wurde die Beobachtung gemacht, daß ein $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen nicht hinreicht, um dem Natriumnitrat Gelegenheit zu geben, sich in der Phenol-schwefelsäure aufzulösen. Der Versuch wurde daher nicht $\frac{1}{2}$ Stde., sondern länger und zwar 24 Stdn. stehengelassen, — obwohl 2—3 Stdn. genügt hätten —, worauf die Weiterbehandlung in der bei den Versuchen mit Kaliumnitrat beschriebenen Weise erfolgte. Die unter diesen Versuchsbedingungen mittels Natriumnitrats angestellten Versuche ergaben 16.43 und 16.37 statt 16.48 % N, somit sehr befriedigende Werte.

Es schien nun notwendig, jene Werte zu ermitteln, die sich ergeben, wenn das Kaliumsulfat in verschiedenen Stadien der Reaktion zugesetzt wird. Es wurde wieder $\frac{1}{2}$ Stde. gekühlt, nachher bis zum jeweiligen Kaliumsulfat-Zusatz mit leuchtender, dann 1 Stde. mit kleiner Flamme und hierauf voll erhitzt. Die betreffenden Versuche ergaben, daß ein Kaliumsulfat-Zusatz in dem Zeitintervall vom Erhitzungsbeginne bis $\frac{1}{2}$ Stde. danach in jedem Zeitpunkte innerhalb dieses Intervalles schädlich wirke. Am schädlichsten wirkt der Kaliumsulfat-Zusatz, wenn er sofort erfolgt, während ein Kaliumsulfat-Zusatz nach dem Zeitpunkte von 30 Min. keine schädigende Wirkung ausübt.

Versuche, die wir mit Benzoesäure an Stelle des Phenols vornahmen, unter Beibehaltung eines späteren Kaliumsulfat-Zusatzes, führten zum gleichen günstigen Ergebnis.

Von Interesse ist es, daß bei gänzlicher Ausschaltung des Kaliumsulfates, also unter Anwendung von Phenol-schwefelsäure allein, unter Berücksichtigung der Kühlung und der schon beschriebenen Erhitzungsart theoretische Stickstoff-Werte erzielt werden konnten. Es ergaben sich für Kaliumnitrat 13.79 und 13.87 % N.

Die Ausführung dieser Versuche beanspruchte eine sehr lange Zeit, und es muß hier betont werden, daß die in gleicher Art durchgeführten

Versuche mit Benzoesäure an Stelle des Phenols infolge der großen Resistenz der Benzoesäure gegenüber Schwefelsäure nach mehr als 10-tägigem Erhitzen nicht zu Ende geführt werden konnten.

Begründung der für die quantitative Kjeldahlisation festgestellten Versuchsbedingungen.

Bei den in vorliegender Arbeit vorgenommenen Kjeldahlisations-Versuchen wurde zum Alkalinitrat Phenol-schwefelsäure⁵⁾ gegeben. Es werden sich zum Teil Nitro-phenol-sulfonsäuren verschiedener Konstitution bilden, je nachdem sofort erhitzt wird oder das Gemisch Nitrat-Phenol-schwefelsäure zunächst unter Wasserkühlung längere Zeit sich selbst überlassen bleibt.

Nach H. Köhler⁶⁾ und anderen entsteht aus Phenol bei Nitrierung mit Nitrat in Gegenwart eines großen Überschusses von konz. Schwefelsäure *o*-Nitro-phenol-*p*-sulfonsäure, *p*-Nitro-phenol-*o*-sulfonsäure, Dinitro-phenol-*o*- und -*p*-sulfonsäure und Nitro-phenol-disulfonsäuren.

Mittels eines Nitrat-Schwefelsäure-Gemisches stellt L. Paul⁷⁾ aus *p*-Phenol-sulfonsäure *o*-Nitro-phenol-*p*-sulfonsäure bei einer Temperatur von 70° her, während M. Lombard⁸⁾ bei der Einwirkung des Nitrierungsgemisches bei gewöhnlicher Temperatur auf 2 Tle. *o*- und 3 Tle. *p*-Phenol-sulfonsäure neben der hauptsächlich entstehenden *o*-Nitro-phenol-*p*-sulfonsäure auch *o*-Nitro-phenol bekommt.

Daß die Nitrierung sehr leicht über Mononitro-phenol-sulfonsäuren zu höher nitrierten Phenol-sulfonsäuren durchführbar ist, und daß stärkere Erwärmung oder stürmische Reaktion zu höher nitrierten Verbindungen führt, ist bekannt.

Wenn ein Gemisch von Nitrat mit Phenol-schwefelsäure und Kaliumsulfat sofort erhitzt wird, ist es nach den oben beschriebenen Versuchen nicht möglich, eine quantitative Kjeldahlisation des Nitrates durchzuführen. Die in diesem Falle auftretenden großen Stickstoff-Verluste wären auf verschiedene Weise zu erklären.

Es wurde die Wahrnehmung gemacht, daß Kaliumnitrat und in noch bedeutend höherem Maße Natriumnitrat in der Phenol-schwefelsäure nicht leicht löslich sind und daher längere Zeit mit der Säure digeriert werden müssen, um eine vollständige Lösung zu ergeben; es könnte daher beim Erhitzen unter sofortigem Zusatz von Kaliumsulfat der Fall eintreten, daß kompaktere Massen von Salpeter mit Schwefelsäure momentan so stark erhitzt werden, daß flüchtige Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen entweichen, ohne auf die vorhandenen Phenol-sulfonsäuren nitrierend gewirkt zu haben⁹⁾.

⁵⁾ Bei Anwendung von 1 g Phenol auf 20 ccm konz. Schwefelsäure, wie dies zwecks Fixierung des Nitrat-Stickstoffs bei Kjeldahlisationen üblich ist, enthält bekanntlich die bei gewöhnlicher Temperatur bereitete Phenol-schwefelsäure die Verbindungen: *o*- und *p*-Phenol-sulfonsäure ungefähr im Verhältnis 2:3 neben geringen Mengen Phenol-1-disulfonsäure-2.4. Beim Erhitzen der Phenol-schwefelsäure verschieben sich die Mengenverhältnisse der isomeren Monosulfonsäuren beträchtlich; denn es wird sich ein großer Teil des *ortho*-Produktes in *para*-Monosulfonsäure umsetzen; vergl. auch A. Campbell, C. 1922, III 1164.

⁶⁾ H. Köhler, Z. Ang. 7, 203 [1893]; vergl. auch J. Post, B. 7, 1322 [1874]; A. 205, 38 [1880].

⁷⁾ L. Paul, Z. Ang. 10, 587 [1896]. ⁸⁾ M. Lombard, C. 1910, I 374.

⁹⁾ Diese Möglichkeit wird gestützt durch eine Angabe von O. Förster, L. V. St. 38, 165 [1891], der gelegentlich einer Besprechung der Jodlbauerschen Modifikation empfiehlt, den Salpeter im Kjeldahl-Kolben in Wasser zu lösen und diese Lösung zur Trockne einzudampfen, um eine gleichmäßige Verteilung des Salpeters in der Phenol-schwefelsäure zu erzielen.

Auf dasselbe käme die Annahme hinaus, daß bei dieser Art von Erhitzen des Aufschluß-Kolbens die Temperatur zu schnell steigt, die Salpetersäure zu rasch in Freiheit gesetzt wird und ein Teil davon eben entweicht¹⁰⁾.

Ein anderer Grund, welcher bei sofortigem Erhitzen des Gemisches Nitrat-Phenol-Schwefelsäure-Kaliumsulfat zu Stickstoff-Verlusten Anlaß geben könnte, wäre darin zu suchen, daß auch nitrierte Phenol-sulfonsäuren entstehen, welche sich nicht quantitativ kjeldahlisieren lassen, worauf wir näher eingehen wollen.

Gemäß den in der Literatur vorhandenen Angaben entstehen bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol-*o*-sulfonsäure *p*-Nitro-phenol-*o*-sulfonsäure und auf Phenol-*p*-sulfonsäure *o*-Nitro-phenol-*p*-sulfonsäure, soweit nur von Mononitroderivaten des Phenols gesprochen werden soll. Diese Körper treten auch als Zwischenprodukte auf, wenn man *o*- und *p*-Nitrophenol der Kjeldahlisation mit konz. Schwefelsäure unterwirft¹¹⁾.

Die Frage des Verhaltens der Mononitro-phenole, wie auch der Mononitro-benzoesäuren bei der Kjeldahlisation wurde im obgenannten Laboratorium bereits studiert¹²⁾ und kann hier herangezogen werden.

Es lassen sich bei der Kjeldahlisation des *o*-Nitro-phenols berechnete Stickstoff-Werte erzielen, sowohl bei Zusatz von Kaliumsulfat, als auch bei der Kjeldahlisation mit konz. Schwefelsäure allein. Das *p*-Nitro-phenol hingegen ergibt Stickstoff-Verluste, die Resultate bei Zusatz von Kaliumsulfat fallen niedriger aus als die mit Schwefelsäure allein erhaltenen.

Aus dem Verhalten des *o*-Nitro-phenols bei der Kjeldahlisation mit oder ohne Kaliumsulfat-Zusatz ist der Schluß gerechtfertigt, daß auch bei Gegenwart von Phenol das *o*-Nitro-phenol berechnete Stickstoff-Werte erzielen ließe, zumal ja auf Grund der bestehenden Erfahrungen Phenol sogar bei solchen Nitroverbindungen, deren Stickstoff sich bei der Kjeldahlisation nicht quantitativ ergibt, als Zusatz angewendet, die Ausbeute an kjeldahlisierbarem Stickstoff stets erhöht. Letzteres ist auch der Fall beim *p*-Nitrophenol, welches bei der Kjeldahlisation mit Schwefelsäure allein 6.64 % N, mit einem Kaliumsulfat-Zusatz (von 10 g) 5.66 % N ergibt, bei einem Zusatze von 1 g Phenol und sofortigem Zusatze von 10 g Kaliumsulfat einen dem berechneten Gehalt von 10.07 wesentlich näher liegenden Stickstoff-Wert von 9.37 % N erreichen läßt.

Da nun die Versuchsumstände bei jenen Versuchen, wo das Gemisch Nitrat-Phenol-Schwefelsäure-Kaliumsulfat sofort erhitzt wird, derartige sind, daß, abgesehen von der Möglichkeit der Bildung von Dinitro-körpern, neben *o*-Nitro-phenol-*p*-sulfonsäure sicherlich auch *p*-Nitro-phenol-*o*-sulfonsäure entsteht, ist wohl nach dem Vorerwähnten zu vermuten, daß ein Teil des bei diesen Versuchen auftretenden Stickstoff-Ausfalles auf die intermediäre Bildung der letztgenannten Phenol-sulfonsäure zurückgeführt werden könnte. Es zeigte sich aber, daß 0.2000 g *p*-Nitro-phenol unter Verwendung von 20 ccm Phenol-schwefelsäure (1 g Phenol auf 20 ccm konz. Schwefel-

¹⁰⁾ Der Nitrierungsprozeß im Sinne der im letzten Jahre erschienenen Arbeiten, wie auch die Überführung von Nitrat-Stickstoff in Ammoniak-Stickstoff werden in dieser Arbeit nicht behandelt.

¹¹⁾ vergl. Post, a. a. O.

¹²⁾ B. M. Margosches und Erwin Vogel, B. 52, 1992 [1919], 55, 1380 [1922].

säure) bei später zugesetztem Kaliumsulfat der Kjeldahlisation unterworfen, nur geringe Minus-Differenzen dem theoretischen Werte gegenüber zu verzeichnen hatten und bei Anwendung von 30 ccm Phenol-schwefelsäure der gleichen Konzentration berechnete Stickstoff-Werte erhalten wurden (10.05 und 9.99 statt 10.07 % N).

Von Interesse ist weiterhin das Verhalten der bei der weiteren Nitrierung des Phenols entstehenden Di- bzw. Tri-nitro-phenole bzw. deren Sulfonsäuren bei der Kjeldahlisation.

Wie Untersuchungen im obgenannten Laboratorium gezeigt haben, gibt sowohl das 2.4-Dinitro- wie auch das 2.4.6-Trinitro-phenol, die Pikrinsäure, bei Zusatz von Kaliumsulfat, ebenso ohne diesen mit Schwefelsäure kjeldahlisiert, große Stickstoff-Verluste¹³⁾. Das 2.6-Dinitro-phenol dagegen läßt mit Schwefelsäure allein den berechneten Stickstoff-Wert erzielen; ein Zusatz von Kaliumsulfat verursacht jedoch einen beträchtlichen Stickstoff-Ausfall¹⁴⁾. Das 2.4-Dinitro-phenol verhält sich anders, indem hier mit Kaliumsulfat höhere Stickstoff-Werte zu erreichen sind als ohne diesen Zusatz.

2.4-Dinitro-phenol und 2.4.6-Trinitro-phenol ergaben bei der Kjeldahlisation unter Zusatz von 1 g Phenol, 10 g Kaliumsulfat und 20 ccm konz. Schwefelsäure bei sofortigem Erhitzen (9.64 und 9.39 statt 15.22 % N bzw. 15.99 und 15.83 statt 18.35 % N) wie auch bei späterem Zusatze von Kaliumsulfat (9.38 und 9.45 statt 15.22 % N bzw. 16.79 und 16.70 statt 18.35 % N) große Stickstoff-Verluste.

Es gelingt somit, *o*-Nitro-phenol unter allen beschriebenen Umständen, und *p*-Nitro-phenol bei späterem Zusatz von Kaliumsulfat völlig zu kjeldahlisieren. Da die Polynitro-phenole: 2.4-Dinitro-phenol und 2.4.6-Trinitro-phenol bei der Kjeldahlisation sogar unter nachherigem Zusatz von Kaliumsulfat große Stickstoff-Verluste aufweisen, so können bei der quantitativen Kjeldahlisation der Nitrate unter den genannten günstigen Umständen höhere als einfach nitrierte Phenol-sulfonsäuren wohl nicht in Betracht kommen.

Unsere weiteren Versuche gingen dahin, die Ursache des ungünstigen Einflusses des sofortigen Kaliumsulfat-Zusatzes bei der Kjeldahlisation von Nitraten mit Phenol-schwefelsäure mit der beim Zusammenbringen der Agenzien entstehenden Wärmetönung in Zusammenhang zu bringen.

Es entsteht beim Zusammenbringen von 0.2 g Alkalinitrat, also der bei sämtlichen Versuchen angewandten Menge, mit 20 ccm Phenol-schwefelsäure (1 g Phenol auf 20 ccm konz. Schwefelsäure), eine Wärmetönung, die eine Temperatursteigerung von ungefähr 4° hervorruft. Daraus ließe sich schließen, daß durch Vernichtung dieser Wärmetönung mit Hilfe von Kühlung der Nitrierungsvorgang beeinflußt werden könnte. Wie sich jedoch zeigte, ist der Einfluß nur von untergeordneter Bedeutung.

Es interessierte die Feststellung, ob die Wärmetönung, die sich beim Zusammenbringen von 10 g Kaliumsulfat mit 20 ccm der verwendeten Phenol-schwefelsäure (1 g Phenol auf 20 ccm konz. Schwefelsäure) entwickelt, vielleicht so bedeutend ist, daß sie die Nitrierung besonders beeinflussen könnte. Diese Frage war im Hinblick auf die schon oft betonte Abhängigkeit der Konstitution der Nitrierungsprodukte von der Art der Versuchsbedingungen, zu denen in erster Linie die Temperatur gehört, besonders wichtig.

¹³⁾ Margosches und Vogel, B. 52, 1992 [1919].

¹⁴⁾ Margosches, Kristen und Scheinost, B. 56, 1943 [1923].

Die Versuche ergaben, daß beim Übergießen von 10 g Kaliumsulfat (Kalium sulfuricum pro analysi, Kahlbaum) mit 20 ccm der oben genannten Phenol-schwefelsäure eine Temperatursteigerung des Gemisches um nahezu 46° eintritt. Die exotherme Reaktion, welche das Kaliumsulfat beim Zusammenbringen mit der Phenol-schwefelsäure liefert, kann eine stürmische Nitrierung und damit Stickstoff-Verluste verursachen, andererseits erscheint die Möglichkeit einer Nitrierung über Mononitro-Substitutionsprodukte zu Di- bzw. Trinitro-Substitutionsprodukten, die unter den obwaltenden Verhältnissen nicht quantitativ kjeldahlisierbar sind, gegeben.

Als nun diese Wärmetönung dadurch ausgeschaltet wurde, daß der Zusatz von Kaliumsulfat erst dann erfolgte, wenn die erste Einwirkung der Schwefelsäure sich bereits bemerkbar gemacht hatte, somit die Nitrierung schon beendet war — ungefähr $\frac{1}{2}$ Stde. nach Erhitzungsbeginn —, so gelang es unter sonst gleichbleibenden Versuchsumständen, zu welchen auch die vorsichtige Erhitzungsweise gehört, Nitrat quantitativ zu kjeldahlisieren.

Es war die Untersuchung erforderlich, ob beim sofortigen Zusatz jener Körper, welche aus dem Kaliumsulfat im weiteren Verlaufe des Prozesses entstehen (als solche kommen Bisulfat, Pyrosulfat bzw. Polysulfate in Betracht) Stickstoff-Verluste auftreten.

Die Temperatursteigerungen beim Vermischen von 20 ccm Phenol-schwefelsäure (1 g Phenol auf 20 ccm konz. Schwefelsäure), unter Zusatz von der 10 g Kaliumsulfat entsprechenden Menge Kaliumbisulfat (15.5 g bzw. Kaliumpyrosulfat 14.5 g) gemessen, betrug in beiden Fällen nur ungefähr 4° .

Falls die Wärmetönung, welche beim Zusammenbringen von Kaliumsulfat mit Schwefelsäure entsteht, die Stickstoff-Verluste hervorruft, müßten beim sofortigen Zusatz der genannten Mengen Kaliumbisulfat bzw. Kaliumpyrosulfat, die mit Phenol-schwefelsäure nur ganz geringe Wärmetönungen liefern, unter sonst gleichbleibenden Bedingungen, bei der Kjeldahlisation von Nitrat mit Phenol-schwefelsäure berechnete Stickstoff-Werte erreichbar sein.

Bei Kaliumnitrat wurden erhalten 13.88 und 13.72% mit dem Bisulfat und 13.62 und 13.85% mit dem Pyrosulfat statt 13.86% N; bei Natriumnitrat 16.55 und 16.40% mit dem Bisulfat und 16.43 und 16.40% mit dem Pyrosulfat statt 16.48% N. Ähnlich verhielt sich auch ein bereits erkaltetes Kaliumsulfat-Phenol-schwefelsäure-Gemisch obengenannter Konzentration.

Die erhaltenen Zahlen stimmen mit den berechneten gut überein und beweisen somit, daß die Wärmetönung ausschlaggebend sein muß.

Daraus, daß ein Kaliumsulfat-Zusatz, wenn er 1 Min. nach dem Erhitzungsbeginn erfolgt, schon dem berechneten Werte von 13.86% N wesentlich näherkommende Zahlen, nämlich 13.59% N ergibt, während beim sofortigen Kaliumsulfat-Zusatz Werte von 11.85% N gefunden wurden¹⁵⁾, kann unbedingt geschlossen werden, daß man den regelrechten Ablauf der Nitrierung, wenn er zu Mononitro-Substitutionsprodukten führen soll (und dies dürfte mit einer Bedingung für das Gelingen der darauf folgenden Kjeldahlisation sein), in einem Momente, in dem diese Nitrierung noch nicht vollständig

¹⁵⁾ Über Versuche mit verschiedenen Mengen Kaliumsulfat unter Beobachtung der sich hierbei ergebenden Wärmetönungen wird in einem anderen Zusammenhange berichtet werden.

ist, durch den Zusatz von Kaliumsulfat nicht stören darf, da eben die Nitrierung hierdurch im ungünstigen Sinne beeinflußt wird.

Eine Bestätigung des günstigen Verhaltens eines späteren Kaliumsulfat-Zusatzes konnte auch bei Anwendung von Benzoesäure als Fixierungsmittel des Nitrat-Stickstoffes erzielt werden. Auch hier ist anzunehmen, daß die Nitrierung bereits abgelaufen war, als der Kaliumsulfat-Zusatz erfolgte, wie dies schon bei den diesbezüglichen Versuchen mit Phenol-Zusatz erwähnt wurde.

Das Kaliumsulfat diene also bei späterem Zusatz wahrscheinlich in erster Linie als siedepunkt-erhöhendes Mittel¹⁶⁾ zur rascheren Beendigung der Kjeldahlisation der gebildeten Nitroverbindungen¹⁷⁾; daher ist es auch möglich, bei Ausschaltung des Kaliumsulfat-Zusatzes brauchbare Stickstoff-Werte zu erhalten.

Es erscheint deshalb besonders wichtig, dieses Ergebnis festzuhalten, weil nach O. Förster¹⁸⁾ wohl die Hauptmenge des Nitrat-Stickstoffes bei Anwendung von Phenol-sulfonsäure in Form von Mono- bzw. Dinitro-phenolen (Pikrinsäure bildet sich nach Förster nicht) von vornherein an Phenol gebunden wird, ein kleiner Teil sich jedoch hartnäckig dieser Fixierung widersetzt. Um diese kleine Menge ungebundener Salpetersäure direkt oder indirekt in Ammoniak überzuführen, bedient sich Förster des Natriumthiosulfates, während Jodlbauer bekanntlich Zinkstaub benützt. Diese Zusätze sind jedoch prinzipiell, wie aus dem obigen zu entnehmen ist, nicht erforderlich.

342. B. M. Margosches und Erwin Scheinost: Ersatz des einwertigen Phenols durch mehrwertige Phenole bei der Kjeldahlisation von Nitraten.

[Aus d. Laborat. f. chem. Technologie I d. Deutsch. Techn. Hochschule Brünn.]
(Eingegangen am 24. Juni 1925.)

Während man in den Vorschriften über die Kjeldahlisation von Nitraten neben Zucker, Benzoesäure, Salicylsäure und wenigen anderen organischen Substanzen der Hauptsache nach im Sinne der Arbeit Jodlbauers das Phenol als Fixierungsmittel für Nitrat-Stickstoff angewendet findet¹⁾, sind nur sehr spärliche Bemerkungen über die Anwendung von zwei- und dreiwertigen Phenolen bei der Kjeldahlisation der Nitrate in der Literatur verzeichnet.

Es unternahmen Arnold und Wedemeyer²⁾ Versuche mit Pyrogallol, Hydrochinon usw., die zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt haben³⁾; eine in neuester Zeit veröffentlichte Arbeit von Jean Bordas⁴⁾ werden wir erst nach Mitteilung unserer Versuchsergebnisse erörtern.

¹⁶⁾ vergl. J. W. Gunning, *Fr.* **28**, 188 [1889], und insbesondere G. Bredig und J. W. Brown, *Ph. Ch.* **46**, 502 [1903].

¹⁷⁾ Ob in vorliegendem Falle dem Kaliumsulfat noch eine andere Wirkung zukommt, bildet den Gegenstand weiterer Untersuchungen. Auch Versuche mit Katalysatoren (HgO, CuO, MoO₃) sind im Gange.

¹⁸⁾ O. Förster, *L. V. St.* **38**, 179 [1891].

¹⁾ vergl. die voranstehende Mitteilung.

²⁾ C. Arnold und K. Wedemeyer, *Fr.* **31**, 525 [1892].

³⁾ Nach Q. Quartaroli (Referat C. **1903**, II 994) hat sich auch β -Naphthol nicht bewährt, da sich flüchtige Nitro-naphthole bilden sollen.

⁴⁾ Jean Bordas, *C. r.* **177**, 696 [1923].