

410. **B. M. Margosches und Erwin Scheinost:**  
**Über ein bemerkenswertes Verhalten der Alkalisulfate bei der**  
**Kjeldahlisation der Nitraniline.**

(Im Versuchsteil mitbearbeitet von **Maurycy Frischer.**)

[Aus d. Laborat. f. chem. Technologie I d. Deutsch. Techn. Hochschule Brünn.]  
(Eingegangen am 27. Juli 1925.)

Das Verhalten der Nitraniline bei der Kjeldahlisation mit Schwefelsäure und der üblichen Menge von Kaliumsulfat (10 g) wurde in dieser Zeitschrift bereits geschildert<sup>1)</sup>. Von den drei Mononitranilinen hat nur das *meta*-Derivat den der Theorie entsprechenden Stickstoff-Wert ergeben. In vorliegender Mitteilung berichten wir in Kürze über Kjeldahlisations-Versuche von *ortho*- bzw. *para*-Nitranilin mit konz. Schwefelsäure und verschiedenen Mengen Kalium-, Natrium- oder Lithiumsulfat, da die Versuchsergebnisse ein besonderes Interesse beanspruchen.

**Beschreibung der Versuche.**

Zur Durchführung der Kjeldahlisations-Versuche haben wir meistens eine Einwaage von 0.2000 g mit 20 ccm konz. Schwefelsäure und entsprechenden Mengen von Alkalisulfat bzw. sonstigen Zusätzen versetzt, 10 Min. mit kleiner Flamme vorsichtig angewärmt und hierauf in üblicher Art mit voller Flamme bis zum Farbloswerden erhitzt. Bei solchen Versuchen, wo große Mengen Kalium- bzw. Natriumsulfat in Anwendung kamen (über 25 g), war ein äußerst lästiges Schäumen zu bemerken, und es konnten diese Versuche nur unter größter Vorsicht zu Ende geführt werden.

Die große Zahl der Einzelversuche zwingt uns, die Resultate graphisch in Kurven wiederzugeben.

Auf der Abszissen-Achse des gewählten Koordinatensystems haben wir die Mengen des Alkalisulfat-Zusatzes in Grammen aufgetragen, wobei bemerkt sei, daß der für die Aufzeichnung der Versuche mit Kaliumsulfat gewählte Maßstab auch bei der Wiedergabe jener mit Natriumsulfat bzw. Lithiumsulfat beibehalten wurde, indem die mit äquimolaren Mengen der einzelnen Alkalisulfate erhaltenen Werte dieselbe Abszisse tragen und auf diese Weise eine leichtere Vergleichsmöglichkeit der Wirkungsweise von Kalium-, Natrium- und Lithiumsulfat erzielt werden konnte. Als Ordinaten finden sich in den gegebenen Systemen die erhaltenen Stickstoff-Werte in Prozenten. Da sich die erhaltenen Stickstoff-Werte im Bereich von 10—18 % N bewegen und der den Mononitranilinen zukommende theoretische Wert von 20.30 % N nie erreicht werden konnte, wurde wegen Raumersparnis nur der vorerwähnte Bereich aufgezeichnet.

Fig. 1 gibt einen Überblick über das Verhalten des Kaliumsulfats bei der Kjeldahlisation von *o*- und *p*-Nitranilin, Fig. 2 in analoger Art, im oben angegebenen Sinne, einen solchen über das des Natriumsulfates.

In den Figg. 3 und 4 sind die bereits angeführten Kurven vom Standpunkte der isomeren Nitraniline gegeben, um ein klares Vergleichsbild zu erhalten. Fig. 3 betrifft das Verhalten von Kaliumsulfat und Natriumsulfat bei der Kjeldahlisation von *o*-Nitranilin, Fig. 4 jenes dieser beiden Alkalisulfate bei der Kjeldahlisation von *p*-Nitranilin.

Fig. 5 zeigt, auf Kaliumsulfat bezogen, das Verhalten des Lithiumsulfates bei der Kjeldahlisation der beiden untersuchten Mononitraniline.

<sup>1)</sup> B. M. Margosches, W. Kristen und E. Scheinost, B. 56, 1947 [1923].

In den Figg. 1–5 sind hauptsächlich die Punkte in den Abständen von 2.5 g berücksichtigt worden.

Fig. 1.

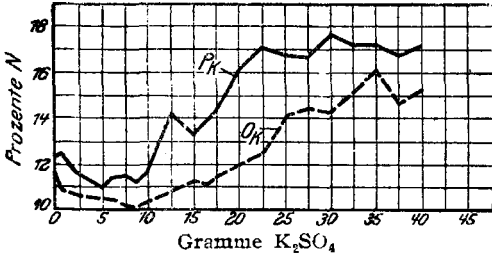


Fig. 2.

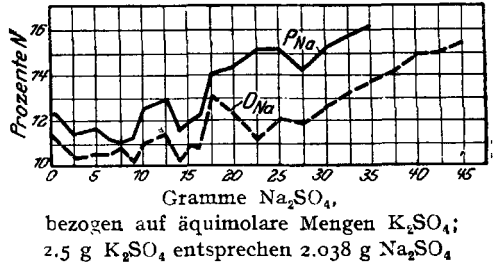


Fig. 3.

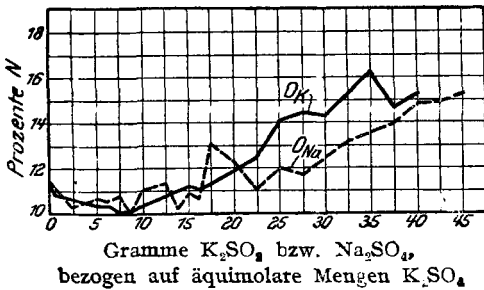


Fig. 4.

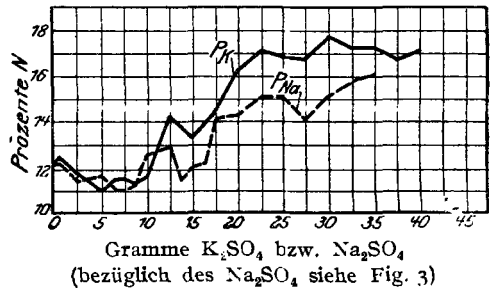
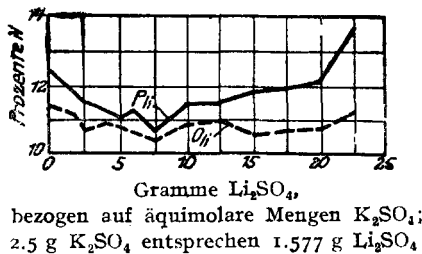


Fig. 5.



Die Wirkung des Natriumsulfats ließ sich auch in der Art kennzeichnen, daß die Kjeldahlisations-Versuche mit den den angewandten Natriumsulfat-Mengen äquivalenten Mengen Borax durchgeführt wurden. Die Tabelle I zeigt gute Übereinstimmung der auf den verschiedenen Wegen erhaltenen Zahlen<sup>2)</sup>.

<sup>2)</sup> Ein Zusammenhang mit dem gewählten Weg ist aus der Arbeit von Margosches, Scheinost und Woynar, B. 58, 1850 [1925], zu entnehmen.

Tabelle I.  
o-Nitranilin.  
Vergleich zwischen der Wirkung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .  
Einwage stets 0.2000 g.

Vers.-Nr.	Borax-Zusatz g	entsprechend g $\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ g	Siedebeginn nach 10 Min. Kochdauer Stdn.	Verbr. $n/10$ -Säure	Ber. 20.30 % N Gef. % N
Versuche mit $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$ .						
1	5.480	2.038	—	20	14.91	10.44
1a	—	—	2.038	11	14.88	10.42
2	10.960	4.076	—	13	15.11	10.58
2a	—	—	4.076	13	15.16	10.61
3	27.400	10.190	—	4 $\frac{1}{2}$	16.15	11.31
3a	—	—	10.190	9	16.15	11.31
4	38.360	14.266	—	3	17.97	12.58
4a	—	—	14.266	1 $\frac{3}{4}$	18.63	13.05
Versuch mit $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (wasserfrei).						
5	9.945	6.994	—	4	14.90	10.43
5a	—	—	6.994	6	14.91	10.44

Um die bemerkenswerten Versuchsergebnisse deuten zu können, sind weitere Studien notwendig<sup>3)</sup>.

Von Interesse ist, daß das für o-Nitranilin festgestellte Verhalten auch für o-Nitro-acetanilid gilt, wie aus Tabelle II zu entnehmen ist, während einige vorläufige mit p-Nitro-acetanilid durchgeführte Versuche eine solche Analogie mit dem Verhalten des p-Nitranilins nicht zeigten.

Tabelle II.

Vergleichende Versuchsergebnisse von o-Nitro-acetanilid und o-Nitranilin bei der Kjeldahlisation mit Kaliumsulfat.

Einwage stets 0.2000 g, entsprechend 0.1533 g o-Nitranilin, 20 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Vers.-Nr.	Zusatz g $\text{Na}_2\text{SO}_4$	Der $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Zusatz entspricht		Gef. % N bei o-Nitro-acetanilid	Gef. % N bei o-Nitro-anilin (vergl. Fig. 1)	Differenz der Stickstoff-Werte
		für o-Nitro-acetanilid	bezogen auf 0.1533 g o-Nitranilin g $\text{K}_2\text{SO}_4$			
1	—	—	—	8.90	11.40	2.50
2	9.171	11.25	14.46	7.90	10.30	2.40
3	10.190	12.50	16.30	8.18	10.70	2.52
4	13.247	16.75	21.19	8.83	11.60	2.77
5	14.266	17.50	22.82	8.60	11.11	2.51

<sup>3)</sup> Bei den Kjeldahlisationen von meta- bzw. para-Mono-nitro-phenolen zeigte sich, daß sich mit steigendem Kaliumsulfat-Zusatz der Anteil an kjeldahlisierbarem Stickstoff erniedrigt: Margosches und Vogel, B. 55, 1383, Versuchsreihe IV [1922]. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch p-Nitro-benzoesäure bei Anwendung von Kalium-, Natrium- oder Lithiumsulfat: Margosches und Vogel, B. 55, 1385, Versuchsreihe IV—VII [1922].

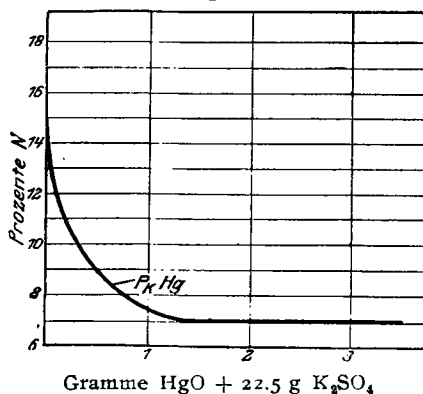
Erwähnenswert erscheint auch, daß bei der Kjeldahlisation von *o*-Nitranilin die Schwefelsäure-Menge auf eine bestimmte Einwage im Intervall von 30–50 ccm bei gleichzeitigem Zusatz von 10 g Kaliumsulfat abgeändert werden kann, ohne daß sich dadurch verschiedene Stickstoff-Werte ergeben, wie aus Tabelle III ersichtlich.

Tabelle III.  
*o*-Nitranilin.  
Einwage stets 0.2000 g.

Vers.-Nr.	Zusatz g $K_2SO_4$	Zusatz ccm $H_2SO_4$	Siedebeginn nach 10 Min. Kochdauer Stdn.	Verbr. $n/_{10}$ -Säure	Ber. 20.30 % N Gef. % N
1	10	20	6	14.69	10.29
2	10	30	13	15.10	10.57
3	10	40	13	15.05	10.54
4	10	45	20	15.00	10.50
5	10	50	20	15.10	10.57

Die Versuchsreihen 1, 2 und 3, die mit verschiedenen Mengen von Nitranilin, Kaliumsulfat und Schwefelsäure, unter Einhaltung bestimmter Mengenverhältnisse durchgeführt wurden, ergaben innerhalb der einzelnen Reihen, wie Tabelle IV veranschaulicht, in guter Übereinstimmung nahezu

Fig. 6.



denselben Stickstoff-Wert. Im Zusammenhang mit dem oben Erwähnten kann gesagt werden, daß das Verhältnis Kaliumsulfat-Menge zu Substanz-Menge von einiger Bedeutung für die Höhe des erzielten Stickstoff-Wertes ist.

Ein Zusatz von Quecksilberoxyd zum Alkalisulfat hat wiederholt bei Kjeldahlisationsversuchen ein interessantes Verhalten gezeigt<sup>4)</sup>. Gewöhnlich ergaben sich gegenüber den mit Kaliumsulfat allein erreichten Stickstoff-Werten durch die Mitanderwendung von Quecksilberoxyd Stickstoff-Verluste. Versuche, die wir unter Anwendung von *p*-Nitranilin mit Kalium-

<sup>4)</sup> B. M. Margosches und E. Vogel, B. 55, 1383, Versuchsreihe V, 1384, Versuchsreihe VI, 1385, Versuchsreihe VIII [1922].

Tabelle IV.

Kjeldahlisations-Versuche mit verschiedenen Mengen *o*-Nitranilin,  $K_2SO_4$  und  $H_2SO_4$ .

Vers.-Nr.	Einwage g	Zusatz g $K_2SO_4$	ccm konz. $H_2SO_4$	Mengenverhältnis der Einzelbestandteile	Verbr. $n_{10}$ -Säure	Ber. 20.30 % N Gef. % N
1a	0.2000	10	20	} 0.2 : 10 : 20	14.69	10.29
1b	0.3000	15	30		22.22	10.37
1c	0.4000	20	40		29.30	10.26
2a	0.2000	15	20	} 0.2 : 15 : 20	16.05	11.24
2b	0.4000	30	40		32.09	11.23
3a	0.2000	5	20		} 0.2 : 5 : 20	14.82
3b	0.4000	10	40	29.69		10.40

sulfat und Quecksilberoxyd durchführten, lieferten die in Fig. 6 veranschaulichten Ergebnisse. Wir wählten einen Zusatz von 22.5 g  $K_2SO_4$ , da hierbei ein verhältnismäßig hoher Stickstoff-Wert, ungefähr 84% des theoretischen, erzielbar ist.

Wir haben auch Versuche mit verschiedenen Katalysatoren bei der Kjeldahlisation der Nitraniline unternommen, so mit Vanadin-, Wolfram-, Titan-, Molybdänsäure u. a., auf Grund derer der Molybdänsäure die günstigste Wirkung zugeschrieben werden mußte.

Analytisch brauchbare Werte wurden bei *p*-Nitranilin unter Anwendung von Kaliumsulfat (22.5 g) und Kupferoxyd (0.1–0.5 g) erhalten, wie aus Tabelle V zu entnehmen ist.

Tabelle V.

*p*-Nitranilin.

Angewandter Zusatz: 22.5 g Kaliumsulfat und 0.025–1 g Kupferoxyd.

Einwage stets 0.2000 g.

Vers.-Nr.	20 ccm konz. $H_2SO_4$ und g CuO	Siedebeginn nach 10 Min. Kochdauer Stdn.	Verbr. $n_{10}$ -Säure	Ber. 20.30 % N Gef. % N
1	0.025	} 2	28.48	19.95
2	0.05		28.37	20.01
3	0.10		28.95	20.27
4	0.25		28.93	20.26
5	0.50		28.95	20.27
6	1.00		28.85	20.20

Die Versuche werden nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt, auch vom Standpunkte des Zeitfaktors, um ein klares Bild über das beschriebene bemerkenswerte Verhalten der Alkalisulfate zu erhalten.