

Gleichzeitig findet bei der Aktivierung, wie *Eckart* immer zu Recht betonte, durch die Herauslösung von Aluminiumhydroxyd aus dem Gitter eine Auflockerung statt, die die wirksame Oberfläche vergrößert und damit nach unserer Auffassung die Menge und Reaktionsfähigkeit der $H + Al$ -Ionen weiter steigert.

Danach liegt der weitere Schluß nahe, daß die Bleichung — die Adsorption der Farbstoffe aus den Ölen — durch chemische Reaktion mit den an der Oberfläche gebundenen H - und Al -Ionen erfolgt. Bei verschiedenen Ölen kann entsprechend der verschiedenen Art der Farbstoffe dieser Vorgang verschieden verlaufen.

Wir sind keineswegs der Ansicht, daß damit das ganze Problem der Aktivierung der Bleicherden in allen Einzelheiten geklärt ist. Es bleibt noch viel zu klären, wie z. B. die von *Eckart* erwähnte günstige Wirkung von Roherden in einigen Fällen oder die entsäuernde Wirkung von hochaktivierten Bleicherden auf saure Mineralöle. Wir hoffen aber, auf dieser Grundlage zu tieferem Verständnis des Vorganges der Aktivierung der Bleicherden zu gelangen, und begrüßen es besonders, daß Herr Dr. *Eckart* sich freundlichst bereit erklärt hat, unsere weiteren Untersuchungen zu unterstützen.

Analytisch-technische Untersuchungen

Zur Bestimmung von Stickstoff und Phosphor im Kjeldahlaufschluß mittels Selen.

Von Prof. Dr. K. TÄUFEL, Dr. H. THALER und K. STARKE.

(Eingeg. 21. Februar 1935.)

Aus dem Universitätsinstitut und der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München.

Bei Versuchen mit Lebensmitteln tierischer und pflanzlicher Herkunft mußten nebeneinander Reihen von Stickstoff- und Phosphorbestimmungen ausgeführt werden. Hierbei bedienten wir uns anfänglich der üblichen Aufschlußmethoden für die organische Substanz. Für die Ermittlung des Stickstoffs wurde die Mineralisierung mit Schwefelsäure unter Zusatz von Kaliumsulfat sowie der katalytischen Mitwirkung von Kupfersulfat ausgeführt. Bei der Überführung des Phosphors in Phosphorsäure erfolgte die Oxydation entweder auf nassem Wege mit konz. Schwefelsäure und Salpetersäure¹⁾ nach *A. Neumann* oder auf trockenem Wege durch Veraschen bei Gegenwart von Magnesiumacetat als Lockerungsmittel und Aufnehmen der Asche in Salpetersäure.

Es sind also jeweils 2 Aufschlüsse erforderlich, was mit einem entsprechenden Aufwand an Zeit, Reagenzien und Arbeit verbunden ist. Daher wurde versucht, die beiden zu bestimmenden Elemente aus einem gemeinsamen Aufschluß zu ermitteln. Als geeignet hierfür mußte vor allem die Mineralisierung mit Schwefelsäure unter Verwendung von Selen als Katalysator erscheinen. Durch diese Arbeitsweise wird, wie in der Literatur²⁾ wiederholt beschrieben, die Aufschlußzeit gegenüber der sonst notwendigen auf einen Bruchteil verkürzt. Dadurch bietet der zur Phosphorbestimmung wegen des raschen Verlaufes bisher meist benutzte Aufschluß nach *A. Neumann* zeitlich keinen besonderen Vorteil mehr.

1. Aufschluß mit Schwefelsäure und Selen.

Um zunächst eigene Erfahrungen über den *Kjeldahl*-Aufschluß mit Selen im Vergleich zur üblichen Arbeitsweise zu sammeln, wurde das organische Material mit konz. Schwefelsäure unter verschiedenen Bedingungen behandelt; als Zuschlagstoffe fanden Kupfersulfat, Kaliumsulfat sowie Selen teils einzeln, teils in Mischung Anwendung. Wie Tabelle 1 lehrt, wirkt sich die gleichzeitige Anwendung von Kaliumsulfat und Kupfersulfat neben Selen nicht günstig aus; die kürzeste Aufschlußzeit wird bei Benutzung von Schwefelsäure und Selen allein erreicht. Dieser zeitliche Vorteil ist insbesondere bei Serienuntersuchungen nicht gering zu veranschlagen.

Von *S. R. Snider* und *D. A. Coleman*³⁾ wird angegeben, daß die beim Aufschluß mit Selen ermittelten Stickstoffwerte

¹⁾ Gegebenenfalls wurde der Aufschluß durch portionsweise Zugabe von 30%igem Hydroperoxyd beschleunigt.

²⁾ *J. Ranedo*, An. Soc. Españ. Física Quím. **31**, 195 [1933]; *H. C. Messman*, Cereal Chem. **9**, 357 [1932]; *H. E. Crossley*, J. Soc. chem. Ind. **51** T, 237 [1932]; *M. F. Lauro*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **3**, 401 [1931].

³⁾ Cereal Chem. **11**, 4 [1934].

Tabelle 1.

Einfluß von Selen, Kaliumsulfat sowie Kupfersulfat auf die Dauer des *Kjeldahl*-Aufschlusses⁴⁾.

Untersuchungs-material	Einwaage g	Schwefelsäure konz. cm ³	Kaliumsulfat g	Kupfersulfat g	Selen g	Aufschlußdauer h
Weizenmehl	2,0	20	—	0,1	—	32
	2,0	30	10	—	—	4
	2,0	30	10	—	0,2	1 1/4
	2,0	30	—	0,1	0,2	3/4
	2,0	30	—	—	0,2	1/2
Roggenmehl	2,0	20	—	0,1	—	25
	2,0	30	10	—	—	3 1/2
	2,0	30	10	—	0,2	3
	2,0	30	—	—	0,2	3/4
Roggenkleie	2,0	30	—	0,1	—	12
	2,0	30	10	—	—	5
	2,0	30	10	0,1	—	4 1/2
	2,0	30	—	—	0,2	2
Nudeln	2,0	30	—	0,1	—	9
	2,0	30	10	—	—	7
	2,0	30	10	—	0,2	2
	2,0	30	—	—	0,2	1 3/4
Trockenmilch	2,0	30	—	0,1	—	13
	2,0	30	10	—	—	9 1/2
	2,0	30	10	—	0,2	2 1/4
	2,0	30	—	—	0,2	2 1/2
Butter	10,0	100	—	0,1	—	26
	10,0	100	20	—	—	19 1/2
	10,0	100	—	—	0,5	9
Lecithin (Soja)	2,0	30	—	0,1	—	15
	2,0	30	10	—	—	11
	2,0	30	—	—	0,2	1 3/4

Tabelle 2.

Vergleich der beim *Kjeldahl*-Aufschluß mit bzw. ohne Selen erhaltenen Stickstoffwerte.

Untersuchungs-substanz	Gehalt an Stickstoff, erhalten beim Aufschluß	
	mit Selen %	ohne Selen %
Roggenkleie	2,80	2,75
Trockenmilch	4,10	3,98
Weizenmehl	2,10	1,98
Roggenmehl I	1,74	1,70
Milcheiweiß	12,90; 12,80	12,70; 12,70
Vollmilchpulver	4,32; 4,33	4,31; 4,32
Roggenmehl II	2,31; 2,40	2,41; 2,50
Buttergebäck	0,97; 0,98	1,00; 1,01

⁴⁾ Bei diesen Versuchen erfreuten wir uns der dankenswerten Mitwirkung des Herrn Dr. *J. Düsing*.

bei der Proteinbestimmung gegenüber den nach der üblichen Mineralisierung nach *Kjeldahl* erhaltenen Ergebnissen durchschnittlich etwas erniedrigt sind. Als Erklärung wird angeführt, daß der erstere Aufschluß nicht ganz vollständig verläuft. Wie Tabelle 2 zum Ausdruck bringt, konnte ein Defizit an Stickstoff beim Selenaufschluß nicht festgestellt werden; Fehlbeträge dürften also im wesentlichen auf unvollständigen Aufschluß zurückzuführen sein.

2. Stickstoff- und Phosphorbestimmung im gemeinsamen Aufschluß.

Voraussetzung hierfür ist, daß die Phosphorsäurebestimmung mit Ammonmolybdat durch die anwesenden Selenverbindungen nicht beeinträchtigt wird. Eine Reihe von Substanzen bekannten Phosphorgehaltes wurde deshalb gemäß der Arbeitsvorschrift zum Aufschluß mit Selen behandelt und in der erhaltenen Lösung die Phosphorsäure nach *N. v. Lorenz*⁶⁾ bestimmt. Aus Tabelle 3 geht hervor, daß Störungen der angezogenen Art nicht eintreten.

Tabelle 3.
Die Bestimmung der Phosphorsäure im Aufschluß mittels Selen.

Untersuchungssubstanz	Phosphorsäure (PO ₄)	
	angewandt mg	gefunden mg
Natriumphosphatlösung	35,0	34,7
Natriumphosphatlösung + phosphor- freie Substanz (Cellulose)	32,6	32,5
	27,5	27,6
	32,5	32,5
	40,0	40,1

Die von *Snider* und *Coleman* angegebene Unvollständigkeit des Aufschlusses mit Selen bei der Stickstoffbestimmung war Veranlassung, den beim gleichen Verfahren gefundenen Phosphorwert in Vergleich zu demjenigen zu setzen, der beim üblichen Aufschluß nach verschiedenen Verfahren erhalten wird. Tabellen 4 und 5 zeigen, daß die angewandte Menge Phosphorsäure auch beim Selenaufschluß innerhalb der analytischen Fehlergrenze quantitativ wiedergefunden wird.

Tabelle 4.
Vergleich der beim Aufschluß mit bzw. ohne Selen erhaltenen Phosphorsäurewerte.

Untersuchungs- substanz	Gehalt an Phosphorsäure (PO ₄)			
	Aufschluß mit Selen		Aufschluß nach <i>A. Neumann</i>	
	ange- wandt mg	ge- funden	ange- wandt mg	ge- funden
Natriumphosphat- lösung + phosphor- freie Substanz (Cellulose)	32,5	32,3 mg	32,5	32,1 mg
	25,0	25,3 mg	25,0	24,9 mg
Sojagrieß	—	2,06%	—	2,05%
	—	2,08%	—	2,08%

⁶⁾ *A. Bäurle, W. Riedel und K. Täufel, Z. Unters. Lebensmittel* **67**, 274 [1934].

Tabelle 5.
Der Gehalt an Phosphorsäure in Sojagrieß, nach ver-
schiedenen Aufschlußverfahren ermittelt⁶⁾.

Gehalt an Phosphor- säure (PO ₄)	Aufschluß mit			Aufschluß nach <i>A. Neu- mann</i>	Aufschluß durch Ver- aschung
	Selen	Tellur	Kupfer- sulfat		
%	2,08	2,07	2,06	2,06	2,03

Nach Klärung dieser Fragen wurden mit organischen Substanzen verschiedener Herkunft Versuche angestellt. Hierbei fand folgende Arbeitsweise Anwendung:

Je nach dem Stickstoff- bzw. Phosphorgehalt des Untersuchungsmaterials werden 1,5 bis 4 g abgewogen, mit etwa 20 cm³ konz. Schwefelsäure sowie einer Perle Selen (etwa 0,1 g) versetzt und in der üblichen Weise im *Kjeldahl*-Kolben bis zum vollständigen Aufschluß erhitzt (farblos bzw. höchstens leicht gelblich). Das Reaktionsgemisch wird im Meßkolben mit Wasser auf 250 cm³ aufgefüllt. Von dieser Lösung finden 2 mal je 100 cm³ für die Phosphorsäurebestimmung und 2 mal je 20 cm³ (oder entsprechend mehr) für die Stickstoffbestimmung Anwendung. Letztere wurde in der Destillationsapparatur nach *Parnas-Wagner* ausgeführt.

Zur Phosphorsäure-Ermittlung werden die entnommenen 100 cm³ der stark schwefelsauren Lösung zunächst im Becherglas mit starker Kalilauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator neutralisiert, da freie Schwefelsäure bei der Arbeitsweise nach *N. v. Lorenz*⁷⁾ stört. Hernach erfolgt die Fällung der Phosphorsäure in der üblichen Weise. Die Ergebnisse sind, wie Tabelle 6 zeigt, sehr gut reproduzierbar. Dies gilt auch für die im gemeinschaftlichen Aufschluß ermittelten Stickstoffwerte.

Tabelle 6.
Bestimmung von Stickstoff und Phosphorsäure im gemeinschaftlichen Aufschluß mittels Selen.

Untersuchungs- substanz	Phosphorsäure (PO ₄) gefunden %	Stickstoff gefunden %
Roggenmehl	1,28; 1,30	2,31; 2,40
Brot	0,81; 0,82	—
Buttergebäck	1,06; 1,07	0,97; 0,98
Eigelb	3,09; 3,12	4,96; 5,20
Vollmilchpulver	2,14; 2,09; 2,16; 2,10	4,32; 4,33
Milcheiweiß	3,50; 3,54; 3,48; 3,53	12,90; 12,80
Sojagrieß	2,06; 2,08	—

[A. 23.]

⁶⁾ Die Anwendung von Tellur als Aufschlußkatalysator bietet dem Selen gegenüber keine Vorteile.

⁷⁾ *A. Bäurle, W. Riedel und K. Täufel, Z. Unters. Lebensmittel* **67**, 274 [1934]; die Neutralisierung der Schwefelsäure mit Ammoniak ist nicht angängig, da der Molybdatniederschlag beim Vorliegen von Ammonsalzen in höherer Konzentration etwas löslich ist.

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte“ Mittwochs,
für „Chem. Fabrik“ Sonnabends.)

Geh. Reg.-Rat Dr. rer. nat. Dr. med. h. c. Dr.-Ing. e. h. J. Bredt, emerit. o. Prof. der Organischen Chemie an der Technischen Hochschule Aachen, feiert am 29. März seinen 80. Geburtstag.

Obering. S. Hartmann, Hauptschriftleiter in der Deutschen Allgemeinen Zeitung Berlin, Gründer der Technisch-Literarischen Gesellschaft, Berlin, der sich um die Förderung und Vervollkommen der wissenschaftlich-technischen Berichterstattung in der Tagespresse große Verdienste erworben hat, feiert am 25. März seinen 60. Geburtstag.

Dr. W. Wirth, Assistent am Arzneikundlichen Institut der Universität Würzburg, ist als Priv.-Doz. für die Kunde der Arzneimittel und Gifte in die medizinische Fakultät der Universität aufgenommen worden.

Doz. Dr. habil. H.-J. Schumacher, Berlin, ist beauftragt, die Professur für physikalische Chemie und die Leitung des Instituts für physikalische Chemie an der Universität Berlin vertretungsweise im Sommersemester 1935 wahrzunehmen.

Prof. Dr. P. Thiessen, Abteilungsleiter am Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem, hat einen Ruf als o. Prof. in der naturwissenschaftlichen Fakultät und Direktor des Instituts für physikalische Chemie an der Universität Frankfurt a. M. abgelehnt.

Gestorben sind: Dr. phil. Dr. med. h. c. Dr.-Ing. e. h. Prof. A. Hantzsch, Dresden, ehemaliger Direktor des Chemischen Laboratoriums an der Universität Leipzig, Mitglied und Ehrenmitglied vieler naturwissenschaftlicher Gesellschaften, am 14. März im 79. Lebensjahr¹⁾. — R. von Schenck, Fabrikant, Ladenburg, am 10. März. — J. Wigand, Hildesheim, früherer Direktor der Zuckerfabrik Algernissen, am 11. Februar.

¹⁾ Vgl. den Begrüßungsaufsatz zu seinem 70. Geburtstag diese Ztschr. **40**, 301 [1927].