Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 24 (1933)

Heft: 3

Artikel: Nachweis der Elemente N, P, S, Halogen in organischen Verbindungen mit Hilfe von NaO

Autor: Högl, O.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983828

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 02.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

		Mittel:
Wässeriger Extrakt für ganzen Safran	58—62 %	(60 %)
Wässeriger Extrakt für Safran-Pulver	61—65 %	(63 %)
Reduzierende Substanz vor Inversion.	22—25 %	(23 %)
Reduzierende Substanz nach Inversion	24—27 %	(25,5 %)
Differenz zwischen reduz. Subst. nach u. vor Inversion	1—3 %	(2 %)

Aus einer Erhöhung dieser Zahlen kann auf Zusatz von Zuckerstoffen geschlossen werden. Die Grösse dieses Zusatzes lässt sich aus dem Extrakt- und Zuckergehalt annähernd berechnen, doch ist bei der Beurteilung einige Vorsicht geboten.

3. Diese Bestimmung von Extrakt und reduzierender Substanz ist zur Erkennung von Verfälschungen mit Zuckerstoffen wertvoll, da in diesem Fall die gewöhnlichen Untersuchungsmethoden (Mikroskopische Untersuchung, Bestimmung der Färbekraft, Schwefelsäureprobe usw.) im Stiche lassen können.

Nachweis der Elemente N, P, S, Halogen in organischen Verbindungen mit Hilfe von Na_2O_2.

Von Dr. O. HÖGL.

Mitteilung aus dem kant. chem. Laboratorium in Chur.

Bereits im Jahre 1904 wurde von verschiedenen Autoren[1]) darauf hingewiesen, dass mit Hilfe von Na_2O_2 die Elemente N, P, S, As in organischer Verbindung glatt und absolut zuverlässig in die höheren Oxydationsstufen übergeführt werden können und daher die Verwendung von Natriumsuperoxyd in der organischen Analyse sehr zu empfehlen sei. Besonders v. Konek betonte die Ueberlegenheit dieser Methode gegenüber den sonst gebrauchten, da beispielsweise der Stickstoff-Nachweis in gewissen Pyrrolderivaten, Nitrokörpern, Diazoverbindungen stets sauber zu führen sei, während die bekannte Lassaigne'sche Probe öfters versage.

Trotzdem hat diese Art des Nachweises keine allgemeine Verwendung gefunden. Die gebräuchlichen Handbücher (Rosenthaler, Meyer u. a.) führen wohl die Verwendungsmöglichkeit an, insbesondere zum Nachweis von S und Cl, begnügen sich jedoch mit einem Hinweis auf die Originalliteratur ohne näheres Eintreten auf die Methode. Dies ist entschieden zu bedauern, da, wie weiterhin gezeigt werden soll, die Methode fast absolute Sicherheit bietet, ausserordentlich schnell und einfach ausführbar ist und ausserdem in einer Operation den Nachweis sämtlicher in Frage stehender Elemente gestattet, was von keiner der andern Methoden gesagt werden kann. Dagegen wird sich die Unbeliebtheit der

[1]) *v. Konek*, Z. ang. Chemie, 1904, 771. *Pringsheim*, Ber. 1904, **37**, 2156.

Methode wohl dadurch erklären lassen, dass das Hantieren mit dem stark explosiven Gemisch gewisse Gefahren in sich birgt.

Wird mit grösseren Mengen Natriumsuperoxyd, 10—20 g, gearbeitet, so müssen tatsächlich gewisse Vorsichtsmassregeln ergriffen werden, wie v. Konek es auch vorschreibt. Für die qualitative Prüfung dagegen brauchen nur ganz geringe Mengen verwendet zu werden, was in jeder Beziehung von Vorteil ist. Bei der Schärfe der Reaktionen ist noch ein sehr sicheres Arbeiten möglich, während sämtliche Operationen infolge der geringen Substanzmenge schnell und absolut gefahrlos ausführbar sind.

In meiner Praxis als Chemiker einer amtlichen Untersuchungsanstalt stand ich öfters vor der Aufgabe, sehr geringe Mengen organischer Substanz zu untersuchen, wobei vielfach der Nachweis der vorgenannten Elemente von grösster Wichtigkeit gewesen wäre. Angesichts der geringen Mengen bot das gewisse Schwierigkeiten. So ist die Beilstein'sche Probe auf Halogen wohl äusserst scharf, jedoch nicht immer zuverlässig, die Prüfung mit halogenfreiem Kalk einerseits ziemlich umständlich, andererseits für sehr geringe Substanzmengen wegen der grossen Kalkmenge wenig geeignet. Ferner wird man gewöhnlich zum Nachweis von N, P, S und Halogen je eine neue Menge verarbeiten müssen, da der Arbeitsgang verschieden ist.

Angeregt durch die Hinweise in den Handbüchern habe ich es daher mit Na_2O_2 versucht und bin dann nach und nach zu dem unten gegebenen Arbeitsgang gekommen. Auf diese Weise lassen sich die oben beschriebenen Schwierigkeiten leicht umgehen. Alle fraglichen Elemente können in wenigen mg Substanz mit aller wünschbaren Sicherheit und Schnelligkeit nachgewiesen werden. Dazu ist eine annähernde Bestimmung der Grössenordnung bei gleicher Menge Ausgangsmaterial leicht möglich. Ein weiterer grosser Vorteil der Methode ist ferner, dass auch sehr leicht flüchtige Stoffe, wie Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Pyridin auf die betreffenden Elemente sicher und schnell geprüft werden können. So liess sich beispielsweise Chloroform in 2 Tropfen einer 1%igen Lösung in Terpentinöl sicher nachweisen.

Obwohl bereits in den angeführten Arbeiten, speziell durch v. Konek, die Methode einer recht genauen Nachprüfung unterzogen wurde, hielt ich es für notwendig, noch einige weitere Prüfungen vorzunehmen, da ich speziell auf den Nachweis von Stickstoff und Halogen neben den andern Elementen grössten Wert legte. Wesentlich ist vor allem, dass jedes Element in die richtige Oxydationsstufe übergeführt wird, dass also zuletzt in der resultierenden Lösung folgende Ionen auftreten:

von N : NO_3'
von S : SO_4''
von P : PO_4'''
von Halogen : Cl', Br', J'.

Zwei Fehlerquellen sind hier denkbar:

1. Es wird ein Element durch ein anderes oder durch Verunreinigungen vorgetäuscht.
2. Ein Element entzieht sich dem Nachweis durch Flüchtigkeit oder andere unvorhergesehene Vorgänge.

Zu 1. Da der weitaus schärfste Nachweis von N in der Form von NO_3' mit der Diphenylamin-Reaktion nach dem unten gegebenen Verfahren zu führen ist, können verschiedene andere Stoffe, speziell Chlorat, Perchlorat, Persulfat, irreführend wirken, indem auch sie die genannte Reaktion geben. Nach v. Konek tritt nun sogar regelmässig Bildung von Chlorat und Perchlorat bei Gegenwart von Cl und Na_2O_2 ein. Dazu würde also auch die Halogensilber-Fällung in einem solchen Falle zu gering ausfallen. Diese höheren Oxydationsstufen müssen also unbedingt zerstört werden. Durch kurzes Erhitzen des Tiegels nach vollzogener Reaktion bis zum ruhigen Fliessen des Inhaltes und nochmaliges Aufkochen nach dem Verdünnen mit Wasser lässt sich jedoch diese Fehlerquelle glatt beseitigen.

Verhältnismässig grosse Mengen folgender Verbindungen wurden in dieser Richtung sorgfältig geprüft:

		N	Cl
p-Dichlorbenzol	ca. 15 mg	negativ	sehr stark positiv
Chloroform	» 40 »	negativ	sehr stark positiv
Monochloressigsäure	» 40 »	negativ	sehr stark positiv
		N	**S**
Salicylsulfosäure		negativ	stark positiv
Schwefelkohlenstoff	ca. 20 mg	negativ	sehr stark positiv
Türkischrotöl	» 15 »	negativ	stark positiv

In keinem Falle würde demnach Stickstoff vermutet werden.

Bildung von NaCN könnte Anwesenheit von Halogen vortäuschen, doch ist eine solche Reaktion angesichts der intensiven Oxydationswirkung des Na_2O_2 kaum wahrscheinlich und es wurde auch in den verschiedensten Stickstoff-haltigen Stoffen nie eine Spur Halogen gefunden bei tatsächlicher Abwesenheit dieser Elemente.

Ein Vortäuschen von SO_4'' respektiv PO_4''' ist bei dem gegebenen Arbeitsgang kaum möglich und wurde auch in keinem Falle beobachtet.

Eine selbstverständliche Voraussetzung ist eine vorgängige Prüfung des verwendeten Natriumsuperoxydes, welches öfters etwas chlorhaltig ist, auch stört etwa anwesende Kieselsäure. Natriumsuperoxyd «Merck», chemisch rein, genügt jedoch vollkommen allen Anforderungen.

Zu 2. Hier kann besonders die Flüchtigkeit der Substanz störend wirken, da ja erst bei relativ hohen Temperaturen die Oxydationswirkung beginnt.

v. Konek und Pringsheim suchten dem zu begegnen, indem sie das Na_2O_2 mit einem Kohlenwasserstoff, z. B. Naphtalin, mischten. Dadurch

bildet sich ein stark explosives Gemisch, welches schon durch leichtes Erwärmen am Rande des Gefässes (Pringsheim) oder durch Schlag (v. Konek) zur Explosion gebracht wird, während die Anwesenheit des Kohlenwasserstoffs im übrigen nicht störend wirkt.

Der Erfolg ist absolut, selbst sehr flüchtige Stoffe, wie Chloroform, Schwefelkohlenstoff und andere lassen sich sicher nachweisen. Dagegen muss das explosive Gemisch Naphtalin + Na_2O_2 entweder jeweilen vor dem Versuch bereitet werden, oder es wird fertig aufbewahrt, wie Pringsheim es vorschlägt. Doch bringt dies gewisse Gefahren mit sich angesichts der relativ grossen Vorratsmenge und der äusserst leichten Explosivität.

Auch muss der verwendete Kohlenwasserstoff sehr rein sein, da in der gebrauchten Menge bei der grossen Empfindlichkeit der Reaktionen auch geringe Verunreinigungen sehr störend wirken.

Sehr einfach lässt sich jedoch dasselbe Resultat erreichen, indem man folgendermassen verfährt:

Ein Nickellöffel wird mit Na_2O_2 gefüllt und darin mit einem Glasstab eine kleine Vertiefung bereitet. In diese Mulde gibt man nun ein Körnchen oder einen Tropfen der zu prüfenden Substanz und kehrt den Löffel über dem bereits zur Rotglut erhitzten Tiegel um. Dadurch kommt die Substanz unter das Na_2O_2 direkt auf den glühenden Tiegelboden und verpufft momentan. Auf diese Art gelingt der Nachweis auch in äusserst flüchtigen Verbindungen mit aller Sicherheit, während bei langsamem Anheizen die meisten flüchtigen Stoffe Schwierigkeiten bereiten würden.

p-Dichlorbenzol 1 mg . .	Cl: negativ, bei langsamem Anheizen des Tiegels.	
p-Dichlorbenzol 1 mg . .	Cl: stark positiv, wenn, wie beschrieben, in den glühenden Tiegel geworfen.	
	Cl	wie beschrieben, in glühenden Tiegel gebracht.
Chloroform 1 Tropfen (ca. 10 mg) . .	sehr stark positiv	
1 % Chloroform in Terpentinöl, 2 Tropfen = ca. 0,2 mg	deutlich positiv	
	S	
Schwefelkohlenstoff 1 Tropfen . . .	stark positiv	
	N	
Ammoniak (2 Tropfen 10 %ige Lösung)	sehr stark positiv	
Pyridin (1 Tropfen)	» » »	
Pyrrol (1 »)	» » »	
Piperidin (1 »)	» » »	

Irgendwelche anderen Störungen, die zum Uebersehen eines der Elemente hätte führen können, wurden nie beobachtet. Die Reihe der weiterhin untersuchten Substanzen zeigt im Gegenteil, dass die Methode grosse Sicherheit mit ausserordentlicher Schärfe verbindet.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich nun folgender Arbeitsgang:

Ein Nickeltiegel von ca. 30—35 mm Durchmesser wird auf einem Tondreieck zur Rotglut erhitzt, unterdessen schöpft man einen Nickellöffel gestrichen voll chemisch reines Na_2O_2, macht mit einem Glasstab eine Vertiefung in dieses und bringt 5—10 mg der zu untersuchenden Substanz in die Mulde. Ohne zu mischen kehrt man nun den Löffel über dem Tiegel um, sodass die zu prüfende Substanz im glühenden Tiegel unter das Na_2O_2 zu liegen kommt. Es folgt momentane Verbrennung. Hierauf erhitzt man den Tiegel noch kurze Zeit bis zur hellen Rotglut, bis ruhiges Fliessen eingetreten ist. Dann lässt man abkühlen, versetzt mit 6—8 cm^3 Wasser und erhitzt bis zum starken Aufkochen und bis das feine Schäumen, durch die Zersetzung des Na_2O_2 bedingt, aufgehört hat. Etwa die Hälfte wird unfiltriert abgegossen und zur Prüfung auf Phosphor und Schwefel in zwei kleine Reagensgläser gebracht.

Die andere Hälfte wird alkalisch filtriert und ebenfalls in zwei Teilen zur Prüfung auf Halogen und Stickstoff verwendet.

Prüfung auf P. Die unfiltrierte Lösung wird in starker HNO_3 gelöst und in gewohnter Weise mit Ammonmolybdat auf PO_4''' geprüft.

Prüfung auf S. Ansäuern mit HCl und Prüfung mit $BaCl_2$.

Prüfung auf Halogene. In gewohnter Weise nach Ansäuern mit HNO_3 mit $AgNO_3$.

Prüfung auf Stickstoff. Die alkalische Lösung wird in einem flachen Porzellanschälchen zur Trockene verdampft, was durch Umrühren mit einem Glasstab unterstützt werden kann. Nach dem Abkühlen wird mit dem bekannten Lunge'schen Reagens[2]) Diphenylamin-Schwefelsäure angefeuchtet. Die geringste Stickstoffmenge gibt sich durch intensive, längere Zeit beständige Blaufärbung zu erkennen.

Zusammenstellung der geprüften Stoffe.

Keine Reaktion:

Cyclohexanol	5 mg	alle Reakionen absolut negativ
Naphtalin	25 mg	

Nur N-Reaktion:

Ammoniak	2 Tropfen 10%iges = ca. 2,5 mg NH_3	sehr	stark	positiv
Pyridin	1 Tropfen = ca. 10 mg . . .	»	»	»
Pyrrol	1 Tropfen	»	»	»
Piperidin	1 Tropfen	»	»	»
Pikrinsäure	10 mg	»	»	»
Nicotin	1 Tropfen	»	»	»
Methylaminoacetobrenzcatechin	10 mg	»	»	»
Tyrosin	10 mg	»	»	»

[2]) *Lunge*, Zt. für angew. Chemie, 1894, S. 345 oder auch *Treadwell*, Lehrbuch der analyt. Chemie, Bd. I, S. 380, Aufl. 1914.

Gelatine 1 mg! . . . . . deutlich positiv
Trinitroresorcin 7 mg . . . . . stark positiv
Parabansäure 8 mg . . . . . sehr stark positiv

Die Prüfung auf alle andern Elemente verlief absolut negativ. Da jeweilen die Lösung in vier Teile geteilt wurde, kommt nur der vierte Teil der angegebenen Menge in Frage.

Nur Chlor-Reaktion.

p-Dichlorbenzol 1 mg . . . . . deutlich positiv
Chloroform 1 Tropfen = ca. 12 mg . . . . sehr stark positiv
1 % $CHCl_3$ in Terpentinöl 2 Tropfen = ca. 0,2 mg $CHCl_3$ deutlich positiv
Monochloressigsäure 10 mg . . . . . sehr stark positiv

Andere Reaktionen fielen absolut negativ aus.

Nur S-Reaktion.

Salicylsulfosäure 10 mg . . . . . stark positiv
Schwefelkohlenstoff 1 Tropfen = 10 mg . . . sehr stark positiv
Türkischrotöl 1 Tropfen = 10 mg . . . . . stark positiv

Andere Reaktionen absolut negativ.

Verschiedene Reaktionen.

	N	S	Halogen	P	As
Phenylhydrazin-Hydrochlorid 1 mg	stark pos.	—	stark pos.	—	
Chinin-Hydrobromid 2 mg . . .	positiv	—	stark pos.	—	
Methylenblau (Höchst) 10 mg .	stark pos.	positiv	positiv	—	
Diaminoaceton-Hydrochlorid 5 mg	stark pos.	—	stark pos.	—	
Adalin 5 mg	stark pos.	—	stark pos.	—	
Trypaflavin 7 mg	stark pos.	—	positiv	—	
Sedobrol 10 mg	stark pos.	—	stark pos.	stark pos.	
Lecithin 3 mg	stark pos.	—	—	positiv	
Casein 10 mg	sehr stark pos.	positiv	—	positiv	
Ichthyol 10 mg	stark pos.	stark pos.	—	—	
Sacharin 0,5 mg	stark pos.	positiv	—	—	
Horn 2 mg	stark pos.	positiv	—	—	
Pilzmehl 5 mg	positiv	—	—	schwach positiv	
Arsenhaltige Stoffe					
Atoxyl 9 mg	stark pos.	—	—	—	stark pos.
Syntharsan 10 mg	positiv	positiv	—	—	stark pos.

Wie die Zusammenstellung zeigt, wurden in allen Fällen die vermuteten Elemente gefunden und in keinem Falle eines übersehen. Gleichzeitig gibt eine Reihe von Beispielen speziell in der letzten Tabelle einige Anhaltspunkte für die ungefähre Grenze der Nachweisbarkeit.

Anwendbar ist die Methode stets, besonders vorteilhaft aber wird sie, wenn es sich um geringe Mengen Ausgangsmaterial handelt, so vielfach bei wissenschaftlichen Untersuchungen, speziell in der physiologischen Chemie, ferner in gerichtlichen Fällen, endlich immer, wenn es sich um Untersuchung leicht flüchtiger Substanzen handelt, so beispielsweise bei der Prüfung der Bodenbehandlungspräparate, Haarwaschmittel etc. auf Gehalt an chlorhaltigen organischen Flüssigkeiten.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass die Natriumsuperoxyd-Methode gegenüber den gebräuchlichen andern Verfahren wesentliche Vorteile bietet, ohne bisher irgend einen Nachteil gezeigt zu haben.

Kann durch gehärtetes Sonnenblumenkernöl in Speisefetten ein Butterzusatz vorgetäuscht werden?

Von Prof. Dr. E. WASER und Dr. H. MOHLER.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Kantonschemikers Zürich).

Von anscheinend informierter Seite wurden wir darauf hingewiesen, dass es möglich sei, mit Sonnenblumenkernöl von verschiedenen Härtungsgraden Fettgemische herzustellen, die bei der analytischen Untersuchung nach den üblichen Methoden einen Butterfettgehalt vortäuschen würden. Dies schien auf Grund der Zusammensetzung des Sonnenblumenkernöls wenig wahrscheinlich, denn es unterscheidet sich vom Butterfett insbesondere durch die Abwesenheit von Buttersäure, auf die sich die meisten Methoden zum Butterfettnachweis und zur Butterfettbestimmung gründen. Dennoch erachteten wir eine Ueberprüfung der eingangs gestellten Frage als nützlich und stellten zu ihrer Entscheidung die nachstehenden Versuche an.

Das für die Versuche benötigte gehärtete Sonnenblumenkernöl wurde uns durch Vermittlung von Herrn Generalkonsul G. Kuhner von der Firma Georg Schicht A.-G. in Aussig in verdankenswerter Weise zur Verfügung gestellt. Wir erhielten zwei Fette, von verschiedenem Härtungsgrad, wovon das eine als «rohes Sonnenblumenschmalz» (I) und das andere als Sonnenblumen-«Hartfett» (II) bezeichnet war. Ausserdem verwandten wir für unsere Versuche ein gereinigtes Kokosfett (III) und eine dem freien Handel entnommene Tafelbutter (IV).

Die Untersuchung dieser Fette nach der in den amtlichen Untersuchungsanstalten der Schweiz üblichen Arbeitsweise ergab folgendes: