Ueber die quantitative Bestimmung des Stickstoffs in Hydrazonen und Osazonen nach Kjeldahl.

Von

Dr. J. Milbauer.

Mit der quantitativen Bestimmung von Stickstoff in schwer verbrennbaren organischen Stoffen beschäftigt, benutzte ich mit grossem Erfolge den Zusatz von Kalumpersulfat als Oxydationsmittel.

Während meiner Arbeit bekam ich die Publication Dakin's¹⁾ über die Benutzung von Kalumpersulfat in der analytischen Chemie in die Hände, welcher die Beigabe dieses Stoffes beim Verbrennen schwer zerlegbarer Stoffe mittelst Schwefelsäure nach Kjeldahl's Methode vorschlägt.

Indem ich die Priorität Dakin's gänzlich anerkenne, bestätige ich vollständig seine Angaben. Es gelang mir zum Beispiel, auch so schwer zerlegbare Stoffe wie Carbazol und Pyridin quantitativ zu verbrennen.

Ich arbeitete auf folgende Weise: 0,5 g sublimirtes Carbazol wurden in einem Kolben abgewogen und 6 Stunden lang mit 25 cc concentrirter Schwefelsäure direct erhitzt. Nach der Abkühlung bis auf ungefähr 100° wurden 5 g Kalumpersulfat zugesetzt und nachher langsam erwärmt. Die anfangs dunkelbraune Flüssigkeit färbt sich zuerst roth, dann gelb und endlich wird sie vollkommen farblos.

Nach dem Abdestilliren wurden 29 cc $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure verbraucht, was 41,97 mg Stickstoff entspricht.

Berechnet für $C_{12}H_9N$	. . .	8,40 % N
Gefunden		8,39 « «
Differenz		0,01 % N

Die Verbrennung kann im ersten Stadium nach Wilfarth's Methode²⁾ durch Beigabe von Quecksilber beschleunigt werden, und erst zuletzt wird Kalumpersulfat zugefügt. Man kann auf diese Weise die Verbrennung in einer noch kürzeren Zeit durchführen.

0,5 g Carbazol gaben nach 4stündiger Verbrennung mit einem Tropfen Quecksilber und zuletzt mit derselben Menge Kalumpersulfat

¹⁾ Journ. of the soc. of chem. industry **21**, 848; Chem. Centralblatt 1902, II, S. 477 R.

²⁾ Chem. Centralblatt 1885, S. 17; diese Zeitschrift **24**, 455.

dasselbe Resultat. Bei der Titration wurde $29,9 \text{ cc } \frac{n}{10} \text{H}_2\text{SO}_4$ verbraucht, was $41,97 \text{ mg}$, procentuell $8,39 \%$ N entspricht.

Da ich Dakin's Angaben im erwähnten Falle bestätigte, wendete ich mich zu anderen Substanzen, für welche Kjeldahl's Methode mit Erfolg noch nicht benutzt wurde, nämlich zu den Hydrazonen und Osazonen, in welchen gewöhnlich der Stickstoff nach der Dumas'schen Methode bestimmt wird.

Bei der Verbrennung von Phenyl-glukosazon mittelst Schwefelsäure ohne Quecksilber bekam ich niedrigere Zahlen. Auf $0,2 \text{ g}$ Substanz wurden bei der Titration $18,5 \text{ cc } \frac{n}{10} \text{H}_2\text{SO}_4$ verbraucht, gleich $25,97 \text{ mg}$, das heisst $12,98 \%$ N.

Der Theorie gemäss sollen $15,68 \%$ N erhalten werden, es wurden also um $2,70 \%$ N weniger gefunden.

Bei der Verbrennung mit Zusatz von Quecksilber und zuletzt, nach Abkühlung auf 100° , von 2 g Kalumpersulfat war das Resultat noch niedriger; auf $0,2 \text{ g}$ wurden bei der Titration $16,3 \text{ cc } \frac{n}{10} \text{H}_2\text{SO}_4$ gleich $22,89 \text{ mg}$ N verbraucht was $11,44 \%$ N entspricht, also eine Differenz von $4,24 \%$ N. Dasselbe wurde mit $0,1 \text{ g}$ der Substanz vorgenommen und $11,93 \%$ N gefunden gleich einer Differenz von $3,55 \%$ N.

Es ist bekannt, dass schon durch gelinde Oxydationsmittel Phenylhydrazin Stickstoff abspaltet. Darin liegt auch die Ursache der Unmöglichkeit, das Phenylhydrazin und seine Derivate, die Hydrazone und Osazone, nach Kjeldahl's Methode zu verbrennen. Es handelt sich augenscheinlich um Verluste von elementarem Stickstoff, da man nämlich den gesamten Stickstoff nicht in Ammoniumsulfat überführen kann.

Nichtsdestoweniger gelang es mir, eine leichte Methode zur Bestimmung von Stickstoff in Hydrazonen und Osazonen auszuarbeiten.

E. Fischer¹⁾ constatirte, dass das Phenylhydrazin durch Wasserstoff in statu nascendi, der aus concentrirter Salzsäure und Zink gewonnen wurde, nach langem Einwirken langsam reducirt und folgendermaassen zerlegt wird:

Dafert²⁾ meinte, dass man nach der Reduction Nitro-, Nitroso-, Azo-, Diazo-, Amidoazo-Verbindungen, Hydrazine und Derivate von

1) Liebig's Annalen **239**, 248.

2) Landwirthsch. Versuchsstationen **34**, 311; diese Zeitschrift **27**, 222.

salpetriger und Salpetersäure nach Kjeldahl's Methode bestimmen kann. Analytische Belege für die Reduction von Phenylhydrazin und seinen Derivaten führt er nicht an. Es gelang ihm jedoch, Phenylhydrazinsulfat nach vorherigem Abdampfen seiner Lösung mit Zucker und Natriumacetat mittelst Schwefelsäure quantitativ zu verbrennen.

Krüger¹⁾ bestimmt den Stickstoff in Nitro- und Nitroverbindungen mittelst Reduction. Die Substanz löst er in Wasser oder Alkohol und setzt zuerst Zinnchlorür, dann Zinnschwamm zu, bis alles Zinn in Lösung übergegangen ist. Nach Zusatz von concentrirter Schwefelsäure und fein pulverisirtem Kaliumbichromat verbrennt er nun so lange bis die Flüssigkeit eine rein grüne Farbe annimmt.

Jodlbaur²⁾ benutzt bei der Bestimmung von Stickstoff in Nitraten eine Methode, welche in der Reduction mittelst Zinkpulvers bei gleichzeitigem Zusatz von Phenylschwefelsäure beruht.

Ich bemerkte, dass man die betreffende Reduction von Phenylhydrazin, welche Fischer constatirte und als eine langsame bezeichnete, beträchtlich beschleunigen kann, wenn man eine concentrirtere Säure und eine grössere Menge Zinkpulver benutzt, und die Reduction bei gleichzeitigem Erwärmen vornimmt.

Der Reductionsmechanismus wurde durch folgende zwei Versuche erklärt:

- I. 0,8 g salzsaures Phenylhydrazin,
- 10 « Zinkpulver,
- 100 cc Wasser,
- 60 « concentrirte Schwefelsäure,

wurden in einem Kolben gemischt und so lange gelinde erwärmt bis die Entwicklung von Wasserstoff aufhörte. Nachher wurde die Flüssigkeit neutralisirt und mittelst Wasserdampfs Anilin und Ammoniak in verdünnte Schwefelsäure abdestillirt. Dieselbe wurde dann mit Soda neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Aethers wurde Anilin durch Farbenreactionen nachgewiesen. (Ein anderer Rest der nach dem Ausschütteln mit Aether übrig gebliebenen Flüssigkeit zeigte mit der Fehling'schen Lösung keine Reaction, was auf eine vollständige Abwesenheit von Phenylhydrazin hinweist.) Die nach dem Ausschütteln mit Aether zurückgebliebene Flüssigkeit wurde

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **27**, 1633.

2) Chem. Centralblatt **17**, 433 (1886); diese Zeitschrift **26**, 92.

abdestillirt und der Stickstoff darin bestimmt. Bei der Titration wurden 53,1 cc $\frac{n}{10}$ H_2SO_4 verbraucht, was 9,35 % N entspricht. Es wurde also etwas weniger als die Hälfte des gesammten Stickstoffes gefunden. Die Theorie verlangt 19,51 %.

II. 2 g salzsaures Phenylhydrazin wurden in 100 cc Wasser gelöst, 10 g Zinkpulver und 100 cc concentrirter Schwefelsäure zugesetzt und direct auf dem Drahtnetz erwärmt. Nach 3 Stunden war die Reduction beendet, und die Flüssigkeit färbte sich blau-violett. Nach der Neutralisation wurde mit Wasserdampf destillirt, das Destillat auf 200 cc verdünnt und davon 50 cc mit $\frac{n}{10}$ H_2SO_4 titirt. Es wurden 38 cc $\frac{n}{10}$ H_2SO_4 verbraucht gleich 10,5 % N. In diesem Falle wurde also etwas mehr als die Hälfte der gesammten theoretischen Menge Stickstoff gefunden. Der Farbumschlag bei der Titration war scharf, Anilin war in der Flüssigkeit nicht enthalten, wie es die qualitativen Reactionen in einem Theile des Destillats zeigten. Die Anwesenheit einer grossen Menge von Zinksalzen konnte die Temperatur in solchem Maasse erhöhen, dass eine Sulfurirung des abgespaltenen Anilins vor sich ging. Es wurde ein Rest nach dem Abdestilliren von Ammoniak mittelst Wasserdampfs auf Sulfanilsäure geprüft und diese wurde durch die Helianthinreaction auch nachgewiesen.

Zum qualitativen Nachweis von Phenylhydrazin wurde nun folgender Weg eingeschlagen:

0,2 g salzsauerer Phenylhydrazin wurden in einen Kolben gebracht, in 50 cc Wasser gelöst und mit 3 g Zinkpulver¹⁾ versetzt. Dann wurden durch einen Glastrichter tropfenweise 50 cc concentrirte Schwefelsäure zugesetzt. Die saure Flüssigkeit reagirte mit dem Zink nur sehr langsam. Man erwärmte jetzt auf einem Drahtnetze, wobei die Flamme so regulirt wurde, dass der Schaum der Flüssigkeit blos ungefähr bis zu einem Drittel des Kolbens stieg und keine zu starke Wasserstoffentwicklung entstand um sich so vor dem Ueberschäumen zu sichern. Nach beendigter Reduction wurde mittelst eines Glastrichters ein Tropfen Quecksilber zur heissen Flüssigkeit hinzugefügt und weiter bis zur vollständigen Entfärbung zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf etwa 100° C. wurden endlich 2 g Kaliumpersulfat zugesetzt und nachher weiter erwärmt.

1) Das in dem Handel vorkommende Zinkpulver enthält immer Spuren von Stickstoff. Nach Robineau und Rollin (Mon. scientif. [4. sér.] 7, 138; diese Zeitschrift 33, 594) kann man es mittelst verdünnter Schwefelsäure (1:100) reinigen und nach dem nachherigen Auswaschen mit Wasser sofort gebrauchen.

Nach ungefähr einer halben Stunde, als sich die Flüssigkeit vollständig geklärt hatte, wurde sie abgekühlt und in einen Kolben¹⁾ des Destillationsapparates gebracht, mit Natronlauge neutralisirt, mit einigen Grammen Kaliumpersulfat versetzt und das Ammoniak in die titrirte Schwefelsäure abdestillirt. Der Ueberschuss an Säure wurde mit $\frac{1}{10}$ Normal-Lauge zurücktitrirt.

Man verbrauchte 27,9 cc $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄, was 39,17 mg N. entspricht.

Berechnet für C₆H₅NH.NH₂HCl . . . 19,51 % N

Gefunden 19,58 « «

Differenz + 0,07 % N

Bei einem zweiten Versuch mit 0,25 g derselben Substanz wurden bei der Titration 35 cc $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄ verbraucht, das heisst 49,17 mg N, was 19,66 % N und einem Unterschiede von 0,15 % gegen die Theorie entspricht.

Diese günstigen Resultate führten weiter zur Bestimmung von Hydrazonen und Osazonen. Man ging auf dieselbe Weise vor, wie bei der Bestimmung von Stickstoff in salzsaurem Phenylhydrazin beschrieben wurde.

A. Hydrazone.

a) Cinnamylphenylhydrazon . 1. 0,25 g 22,2 cc $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄

Berechnet 12,63 % N

Gefunden 12,46 « «

Differenz — 0,17 % N

2. 0,25 g 22,4 cc $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄

Gefunden 12,57 % N

Differenz — 0,06 % N

b) Benzilidenphenylhydrazon . 1. 0,25 g, 27,4 cc $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄

Berechnet 15,46 % N

Gefunden 15,38 « «

Differenz — 0,08 % N

2. 0,25 g, 27,2 cc $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄

Gefunden 15,27 % N

Differenz — 0,19 % N

¹⁾ Mit Erfolg wurden dabei gusseiserne Kolben nach Devarda benutzt [Oest. Ung. Zeitschrift für Zuckerindustrie und Landw. des Centralvereins für Zuckerindustrie in der Oest. Ung. Monarchie 1897; diese Zeitschrift 38, 55].

c) Glukohydrazon ¹⁾).1. 0,2 g Substanz 15,6 cc $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄ bei der Titration.

2. 0,2 « « 15,7 « « « « «

3. 0,2 « « gab verbrannt nach Dumas 20,5 cc N bei einem Drucke von 737 mm und einer Temperatur von 25° C.

Gefunden 1. 10,95 % N.

2. 11,02 « « Berechnet 10,37 % N.

3. 11,07 « «

d) Mannosehydrazon 0,1 g Substanz ²⁾ 7,3 cc $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄ bei der Titration.

Berechnet 10,37 % N

Gefunden 10,25 « «

Differenz — 0,02 % N

e) Benzylphenylhydrazon der Arabinose

0,25 g Substanz, 15 cc $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄ bei der Titration.

Berechnet 8,48 % N

Gefunden 8,62 « «

Differenz + 0,14 % N

f) Benzylphenylhydrazon der Rhodeose

0,1 g Substanz ²⁾ 6 cc $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄ bei der Titration.

Berechnet 8,10 % N

Gefunden 8,42 « «

Differenz + 0,32 « «

g) p-Bromphenylhydrazon des Vanillins

1. 0,2 g Stoff 13 cc $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄ bei der Titration.

2. 0,1 « « 6,4 « « « « «

Berechnet 8,72 % N

Nach dieser Methode 1. 9,12 % N

2. 8,98 « «

Nach Dumas 9,1 « «

1) Das Präparat war nicht ganz rein und wurde in grösseren Quantitäten hergestellt.

2) Es stand nicht mehr Substanz zu Verfügung.

B. Osazone.

Phenylglukosazon		1. 0,25 g, 28,1 cc $\frac{n}{10}$ -H ₂ SO ₄
Berechnet		15,68 $\frac{0}{0}$ N
Gefunden		15,74 < <
Differenz		+ 0,06 $\frac{0}{0}$ N
		2. 0,2 g, 22,3 cc $\frac{n}{10}$ -H ₂ SO ₅ .
Gefunden		15,65 $\frac{0}{0}$ N
Differenz		— 0,03 $\frac{0}{0}$ N
b) Rhamnosazon		0,2 g, 23,1 $\frac{n}{10}$ -H ₂ SO ₄
Berechnet		16,40 $\frac{0}{0}$ N
Gefunden		16,21 < <
Differenz		— 0,19 $\frac{0}{0}$ N
c) Crocosazon		1. 0,25 g, 28,2 cc $\frac{n}{10}$ -H ₂ SO ₄ .
Berechnet		15,67 $\frac{0}{0}$ N
Gefunden		15,79 < <
Differenz		+ 0,12 $\frac{0}{0}$ N
		2. 0,2 g, 22 cc $\frac{n}{10}$ -H ₂ SO ₄
Gefunden		15,44 $\frac{0}{0}$ N
Differenz		— 0,23 $\frac{0}{0}$ N

Neben diesen Analysen führe ich in einer Tabelle noch die Zusammenstellung der Versuche mit Glukohydrazonen an, die mit verschiedenen Mengen der Substanz und Zinkpulver ausgeführt wurden.

Benutzt wurde Präparat A sub c.

Substanz abgewogen	Zinkpulver	Verbraucht $\frac{n}{10}$ H ₂ SO ₄ bei der Titration	= $\frac{0}{0}$ N	Anmerkung
g	g			
0,1	3	7,6 cc	10,67	} Nach Dumas'scher Methode 11,07 $\frac{0}{0}$ N
0,2	3	15 cc	10,80	
0,2	5	15,6 cc	10,95	
0,3	5	23,1 cc	10,81	
0,3	5	23,3 cc	10,90	

Aus den gewonnenen Daten ist ersichtlich, dass man zur Bestimmung von Hydrazonen und Osazonen die angeführte Methode mit gleichem, wenn nicht mit grösserem Erfolge benutzen kann wie die schwierigere Methode von Dumas.

Die Präparate stellten mir die Herren Docenten J. Hanus und E. Votoček gütigst zur Verfügung.

Chemisches Laboratorium der böhmischen technischen Hochschule in Prag.

Ueber die titrimetrische Verwerthbarkeit der Superoxydfällungen von Blei, Wismuth und Mangan.

Von

E. Rupp.

Die directe Jodometrie von superoxydbildenden Schwermetallen an Hand der mittelst geeigneter Oxydationsagentien gewinnbaren Peroxyhydrate bildete den Gegenstand einer mit Herrn stud. G. Schaumann angestellten Untersuchung, aus der nachstehend einige allgemeine Gesichtspunkte in Bezug auf die Schwierigkeit der Gewinnung einheitlicher Fällungen, wie sie für die titrimetrische Bestimmung erforderlich sind, mitgetheilt werden sollen. Das zugehörige experimentelle Material ist in der Dissertation des Herrn Schaumann¹⁾ niedergelegt.

Jannasch²⁾ bezeichnet die bei seinen quantitativen Metalltrennungen mittelst alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung erhaltenen Niederschläge (Bi, Pb, Mn) als Peroxyde, beziehungsweise Peroxyhydrate. Wir bedienten uns daher zunächst dieses Oxydationsmittels und ermittelten durch Titration der aus Jodkalium beim Verkochen der Niederschläge mit Salzsäure ausgeschiedenen Jodmenge den Procentsatz gebildeten Superoxydes. Dabei ergab sich, dass der mattgelbe Wismuthniederschlag keine Spur von Jod frei macht, also lediglich aus dem bei jeder alkalischen Heissfällung entstehenden Wismuthoxyhydrat (BiO.OH) besteht.

Der »gelblichbraune« Bleiniederschlag ergab Titrationswerthe, die einem Gehalte von 17—38 % PbO_2 entsprachen. Bei Anwendung über-

¹⁾ Beiträge zur Jodometrie der Superoxyde, Freiburg i. B. 1903.

²⁾ Prakt. Leitfaden der Gewichtsanalyse.