

**Über die Einwirkung der Schwefelsäure  
auf einige organische Verbindungen in homologen  
und isomeren Reihen;**

von

**Jaroslav Milbauer und Antonín Němec.**

(Eingegangen am 14. Januar 1919.)

Die nachstehende Untersuchung bildet einen weiteren Beitrag zur Kenntnis des Chemismus der sehr komplizierten Vorgänge, welche die Grundlage der Kjeldahlschen Stickstoffbestimmungsmethode bilden. Obschon es über diese analytische Methode eine sehr reiche Literatur gibt, fehlt es doch heutzutage noch an einer Erklärung des eigentlichen Reaktionsverlaufs, so wie er sich in dem Medium der heißen konzentrierten Schwefelsäure abspielt.

Außer der speziellen Arbeiten, in welchen durch organische Chemiker die Sulfierungsvorgänge, Spaltung der Carbonsäuren usw. studiert wurden und welche ein anderes Ziel anstrebten, widmete bloß Dafert<sup>1)</sup> der chemischen Grundlage des Kjeldahl-Prozesses Aufmerksamkeit und stellte sich diese als einen Oxydationsvorgang vor, bei welchem zuerst der zu verbrennenden Substanz das Wasser entnommen und sodann dieselbe durch Schwefelsäure verkohlt wird. Es wird Schwefeldioxyd gebildet, welches die zurückgebliebene organische Substanz reduziert und bei der Ammoniakbildung mitwirkt. In der letzten Zeit referierte Terres in der Sitzung der Che-

---

<sup>1)</sup> Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. für Natur- u. Heilkunde 1884 S. 203; zit. nach Ber. 1885, S. 199.

mischen Gesellschaft in Karlsruhe<sup>1)</sup> über Stickstoffbestimmung, und zu Ende erklärte er seine Anschauung über den Kjeldahl-Prozeß. Seiner Ansicht nach findet keine Reduktion statt, sondern Ammoniak wird durch Addition von Wasser und Spaltung ähnlich wie bei der Verseifung gebildet. Uns scheint, daß zur Lösung eines so komplizierten Problems, wie es bei dem Kjeldahl-Prozeß der Fall ist, von Wichtigkeit sein wird, zuerst die Wirkung der einfachsten Stoffe auf die Schwefelsäure festzustellen, besonders solcher, welche in organischen Verbindungen vorkommen bzw. als Produkte der Spaltung auftreten und immer kompliziertere und kompliziertere stufenweise zum Studium heranzuziehen. In dieser Richtung leitete der eine von uns die Untersuchung ein, indem er den Einfluß von Wasserstoff und Kohlenoxyd auf heiße konzentrierte Schwefelsäure studierte.<sup>2)</sup> Außerdem stellte er noch ähnlich, wie es gleichzeitig Bredig und Brown<sup>3)</sup> durchführten, die Funktion einiger anorganischer Katalysatoren fest. In der vorliegenden Arbeit suchten wir zu ermitteln, welchen Einfluß die Konstitution einiger organischer Stoffe auf die Verbrennungsgeschwindigkeit ausübt und zu erklären, welche Veränderungen in der Oxydationsgeschwindigkeit durch eventuelle Konstitutionsänderung der verbrennenden Substanz verursacht werden. Was die Methodik betrifft, sei auf die bereits zitierten Abhandlungen hingewiesen, wo sie ausführlich beschrieben worden ist. Es wurde stets  $4 \times 10^{-4}$  Gramm-Mol. des Stoffes<sup>4)</sup> in 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure, welche eine 9,5 cm hohe Säule bildete, abgewogen. Das Schwefeldioxyd wurde durch Kohlendioxyd von einer Durchgangsgeschwindigkeit 15 ccm Gas pro Minute ausgetrieben. Es wurde gewöhnlich bei 200° C gearbeitet; in einigen Fällen mußte wegen der zu kleinen Reaktionsgeschwindigkeit die Temperatur bis auf 290° C erhöht werden.

---

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 1917, S. 684.

<sup>2)</sup> Z. f. physik. Chem. 47, 649 (1907); Chem. Ztg. 1918, Nr. 77. 78.

<sup>3)</sup> Z. f. physik. Chem. 46, 502 (1903).

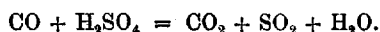
<sup>4)</sup> Die chemisch reinen Präparate wurden uns durch die Liebenswürdigkeit der Herren Prof.-Ing. J. Hanuš, Prof.-Ing. E. Votoček und V. Staněk zur Verfügung gestellt, wofür wir ihnen auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

### A. Verbrennung der Kohlenhydrate.

Substanz	Abgewogen g	Gefunden SO <sub>2</sub> in % der theo- retischen Menge	Anmerkung. Die Lösung nach dem Versuche
Pinakön . . . .	0,0913	56,1	schwarzbraun
Erythrit . . . .	0,0490	22,5	tief braunschwarz
Arabit . . . . .	0,0608	20,9	rotbraun
Mannit . . . . .	0,0728	27,5	tiefbraun
Dulcit . . . . .	0,0728	26,9	"
Arabinose . . . .	0,0600	27,0	"
Rhamnose . . . .	0,0728	66,1	"
Glucose . . . . .	0,0720	27,2	"
Lävulose . . . . .	0,0720	26,7	rotbraun
Galaktose . . . .	0,0720	27,6	tiefbraun
Saccharose . . . .	0,1216	30,1	schwarzbraun
Maltose . . . . .	0,1441	31,0	tiefbraun
Raffinose . . . .	0,2377	27,6	"

### B. Verbrennung der Dicarbonsäuren.

Die Oxal-, Malon-, Bernstein- und Adipinsäure ergaben auch unter Zufügung von Katalysatoren durch Einwirkung der Schwefelsäure nur Spuren Schwefeldioxyd, welche nach der Zersetzung der Dicarbonsäuren durch folgenden Umsatz entstanden sind:



### C. Verbrennung der ungesättigten Säuren.

Substanz	Abgewogen g	Gefunden SO <sub>2</sub> in % der theo- retischen Menge	Anmerkung. Die Lösung nach dem Versuche
Fumarsäure . . . .	0,0464	32,9	tiefbraun
Ölsäure . . . . .	0,1129	32,1	tief rotbraun
Zimtsäure . . . . .	0,0592	3,4	tiefbraun

### D. Verbrennung der Oxy-carbonsäuren.

a) Glykolsäure . . .	0,0304	8,9	schwach bräunlich
b) Tartronsäure . . .	0,0480	31,7	tiefbraun
Äpfelsäure . . . .	0,0586	18,2	tiefrot
Weinsäure . . . . .	0,0600	22,6	tiefbraun
Citronensäure . . .	0,0840	18,3	braunrot
Schleimsäure . . . .	0,0168	wird nicht verbrannt	
aus der aromatischen Reihe:			
Salicylsäure . . . .	0,0552	—	Spuren von SO <sub>2</sub>

## E. Verbrennung der Aminosäuren.

Substanz	Abgewogen g	Gefunden $\text{SO}_2$ in % der theo- retischen Menge	Anmerkung. Die Lösung nach dem Versuche
Aminoessigsäure. . .	0,0300	4,7	
Betain . . . . .	auch unter Zusatz von Quecksilbersulfat bei $290^\circ$ entwickelte kein $\text{SO}_2$		
Leucin . . . . .	0,0525	5,8	
Asparaginsäure . .	0,0532	30,6	braunschwarz
Glutaminsäure . .	0,0528	34,8	braunrot

## F. Verbrennung der Kohlenwasserstoffe.

Da bei  $200^\circ\text{C}$  der Verbrennungsprozeß der meisten Kohlenwasserstoffe eine Geschwindigkeit gleich Null zeigte, mußten wir höhere Temperaturen verwenden und zwar  $290^\circ$ . Aber auch bei dieser Temperatur ist der Verlauf der Reaktion noch sehr langsam, so daß die Verbrennung nicht zu Ende geführt werden konnte. Wir führen hier die Verbrennungsgeschwindigkeiten einiger Kohlenwasserstoffe an:

Naphtalin. Abgewogen 0,0512 g.

In der Zeit	war die Stunden- geschwindigkeit
75 Minuten	4,26
63 „	22,56
20 „	33,90
30 „	30,36
40 „	21,90

Acenaphten. Abgewogen 0,0616 g.

23 Minuten	172,14
4 „	432,00
5 „	328,80
7 „	260,58
11 „	177,24
14 „	115,68
24 „	66,00
31 „	50,28
42 „	37,38
41 „	30,42

Diphenyl. Abgewogen 0,0616 g.

60 Minuten	3,48
20 „	4,20
87 „	5,16 usw.

Fluoren. Abgewogen 0,0664 g.

In der Zeit	war die Stunden- geschwindigkeit
24 Minuten	117,48
10 „	302,40
9 „	182,64
15 „	104,40
17 „	82,92
30 „	40,80

Anthracen. Abgewogen 0,0712 g.

16 Minuten	97,50
7 „	609,42
5 „	756,00
4 „	579,00
5 „	372,00
7 „	291,18
10 „	180,00
13 „	117,66
20 „	79,20
22 „	63,24
38 „	33,00
40 „	24,30

Phenanthren. Abgewogen 0,0712 g.

20 Minuten	59,10
7 „	215,10
9 „	241,98
6 „	222,00
10 „	168,60
11 „	126,00
11 „	110,16
16 „	90,72
20 „	67,50
36 „	42,18
25 „	24,24

### G. Verbrennung der Phenole.

Phenol wird durch Schwefelsäure bei 200° nicht verbrannt, auch unter Zufügen von  $\text{HgSO}_4$  als Katalysator findet keine Oxydation statt.

# 98 Milbauer u. Němec: Einw. der Schwefelsäure usw.

Brenzkatechin. Abgewogen 0,0440 g.

In der Zeit	war die Stunden- geschwindigkeit
48 Minuten	27,12
8 „	144,00
8 „	170,22
6 „	195,96
10 „	132,00
12 „	109,98
17 „	69,48
48 „	29,40
60 „	13,80

Resorcin. Abgewogen 0,0440 g.

70 Minuten	19,74
18 „	73,98
15 „	77,58
25 „	52,56
32 „	36,00
30 „	19,98
25 „	11,76

Hydrochinon. Abgewogen 0,0440 g.

26 Minuten	56,88
3 „	528,00
4 „	376,50
5 „	270,00
8 „	143,22
20 „	58,20
61 „	23,16
104 „	9,00

Pyrogallol. Abgewogen 0,0504 g.

26 Minuten	65,28
4 „	378,00
5 „	278,40
10 „	131,40
20 „	62,10
45 „	22,50
50 „	8,76

Oxyhydrochinon. Abgewogen 0,0504 g.

In der Zeit	war die Stunden- geschwindigkeit
27 Minuten	62,46
8    "	225,72
10   "	165,00
14   "	104,10
27   "	47,28
20   "	25,80
35   "	19,32
36   "	14,64
30   "	8,16

Phloroglucin. Abgewogen 0,0648 g  $C_6H_6O_2 \cdot 2H_2O$ .

38 Minuten	33,00
7    "	164,58
15   "	88,98
36   "	37,98
53   "	15,24

$\alpha$ -Naphтол. Abgewogen 0,0576 g.

36 Minuten	44,64
8    "	148,50
13   "	101,04
17   "	67,38
28   "	40,50
60   "	15,36

$\beta$ -Naphтол. Abgewogen 0,0576 g.

85 Minuten	5,70
17    "	67,86
16    "	84,58
17    "	63,12
20    "	60,60
35    "	28,44
30    "	19,98

## H. Verbrennung der Chinone.

Sie wurde bei 280° C durchgeführt.

Benzochinon. Abgewogen 0,0432 g.

16 Minuten	103,68
3    "	708,00
3    "	808,02
3    "	535,98
4    "	414,00
5    "	231,60
10   "	121,20
25   "	48,80
60   "	13,20
45   "	6,00

$\alpha$ -Naphtochinon. Abgewogen 0,0633 g.

In der Zeit	war die Stunden- geschwindigkeit
19 Minuten	75,48
4 „	492,90
4 „	694,80
3 „	614,40
4 „	303,00
5 „	282,00
8 „	133,50
14 „	91,26
22 „	54,78
35 „	25,32
36 „	22,62
22 „	13,86

 $\beta$ -Naphtochinon. Abgewogen 0,0633 g.

15 Minuten	76,38
4 „	471,00
4 „	483,00
6 „	315,96
10 „	143,40
13 „	121,86
17 „	78,46
36 „	34,62
45 „	19,86
22 „	13,80

## Anthrachinon. Abgewogen 0,0832 g.

20 Minuten	0,0
30 „	16,38
10 „	22,80
15 „	6,78
20 „	4,80
20 „	3,30

Aus unseren Versuchen, welche ausführlich in der Originalarbeit in den Rozpravy České Akademie 1917, XXVI publiziert wurden, können wir folgende Schlüsse ableiten:

1. Aus dem Diagramm der Kohlenhydratverbrennung (vgl. Abb. 1) ist ersichtlich, daß die alkoholischen Zuckerarten leichter verbrannt werden als die korrespondierenden Aldosen, Mannit ausgenommen, welcher uns ein ganz eigentümliches Bild bietet. Er vermindert schon in ganz kleinen Mengen



( $\frac{2}{50000}$  Mol.) die Verbrennungsgeschwindigkeit des Kohlenhydrats, ohne daß die Tiefe des eigentlichen Verbrennungsprozesses verändert wird: die Menge des gebildeten Schwefeldioxyds, z. B. bei der Raffinoseverbrennung, ist annähernd dieselbe: 251,1 gegenüber 254,8 mg. Er ist also ein wirk-

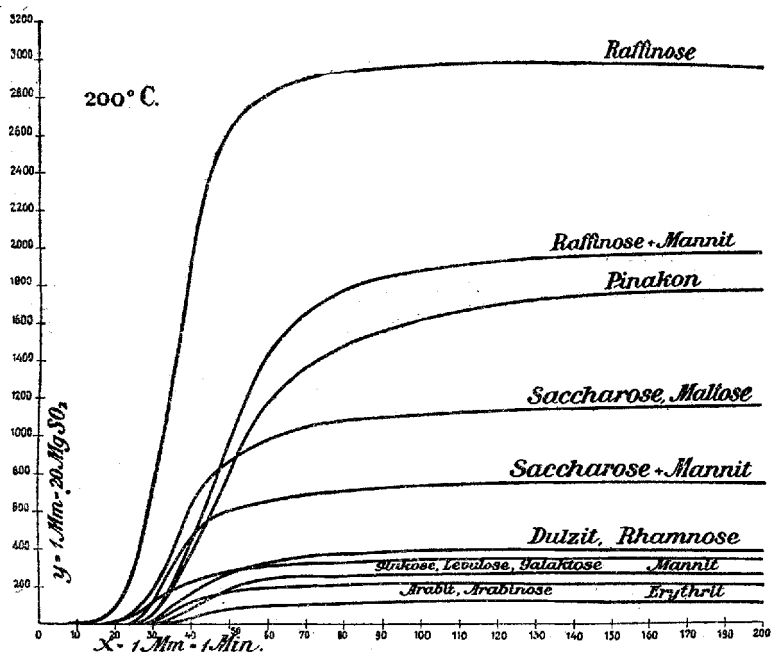


Abb. 1.

licher negativer Katalysator, auch im Medium konzentrierter Schwefelsäure. Bei eigener Verbrennung wird die Geschwindigkeit auch vermindert, so daß Mannit in der Reihe der entsprechenden Zuckerarten eine Ausnahme bildet.

2. Die methylierten Kohlenhydrate werden tiefer verbrannt als die ihnen entsprechenden alkoholischen oder aldehydischen Zuckerarten, welche dieselbe Zahl Kohlenstoffatome besitzen. Je mehr Wasserstoffatome auf ein Kohlenstoffatom gebunden sind, desto mehr Schwefeldioxyd wird gebildet.

3. Bei den isomeren Zuckerarten hat die sterische Konfiguration keinen Einfluß auf die Verbrennung. Die Gesamt-

menge des gebildeten Schwefeldioxyds bei den isomeren Kohlenhydraten differiert praktisch nicht. Di- und Trisaccharide entwickeln, obzwar sie nicht vollständig verbrannt werden, ebensoviel Schwefeldioxyd, wie aus der Summe der Milligramme Schwefeldioxyd ihrer Komponenten, die auch nicht vollständig der Verbrennung unterliegen. Z. B.:

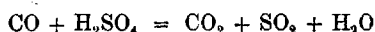
$$\begin{array}{rclclcl} \text{Raffinose} & = & \text{Fruktose} & + & \text{Glukose} & + & \text{Galaktose} \\ 254,8 \text{ mg} & = & 82,2 & + & 83,7 & + & 84,9 \quad [= 250,8] \end{array}$$

$$\begin{array}{rclclcl} \text{Saccharose} & = & \text{Fruktose} & + & \text{Glukose} \\ 164,6 \text{ mg} & = & 82,2 & + & 83,7 \quad [= 165,9] \end{array}$$

$$\begin{array}{rclclcl} \text{Maltose} & = & \text{Glukose} & + & \text{Glukose} \\ 169,6 \text{ mg} & = & 83,7 & + & 83,7 \quad [= 167,4]. \end{array}$$

4. Quecksilbersulfat ist nicht nur ein positiver Katalysator, sondern er verursacht in einer Menge  $\frac{1}{10000}$  Gramm-Mol. eine Erhöhung der Gesamtsumme des Schwefeldioxyds, z. B. bei der Saccharose um 9,0%.

5. Die Dicarbonsäuren aus der Fettreihe des Typus  $\text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}$  entwickeln mit Schwefelsäure bei  $200^\circ\text{C}$  keine bedeutendere Mengen Schwefeldioxyd. Es ist bekannt, daß diese Säuren in Kohlenoxyd und Kohlendioxyd gespalten werden. Kohlenoxyd kann wieder mit der Schwefelsäure nach der Gleichung



in Reaktion treten. Dieser Umsatz bildet die Quelle der Spuren von  $\text{SO}_2$ , welche bei Verbrennung der Dicarbonsäuren auftreten.

6. Die ungesättigten Säuren verbrennen sehr leicht, es findet hier zuerst Spaltung an den Orten der Doppelbindungen statt und erst dann werden die mindermolekularen Spaltprodukte zerlegt. Die Fettsäuren (Ölsäure, Fumarsäure) verbrennen weit schneller und tiefer als die aromatischen (Zimtsäure).

7. Die aromatischen Oxyssäuren (Salicylsäure) werden bei  $200^\circ\text{C}$  durch Schwefelsäure nicht verbrannt. Bei den Dicarbonsäuren (vgl. Abb. 2) der Fettreihe hängt weder die Verbrennungsgeschwindigkeit, noch die Menge des entstandenen

Schwefeldioxyds von der Zahl der Oxygruppen ab, es macht sich hier bei jeder Säure ihre spezielle chemische Struktur geltend. Ähnlich wie bei den Zuckerarten hat sich Mannit

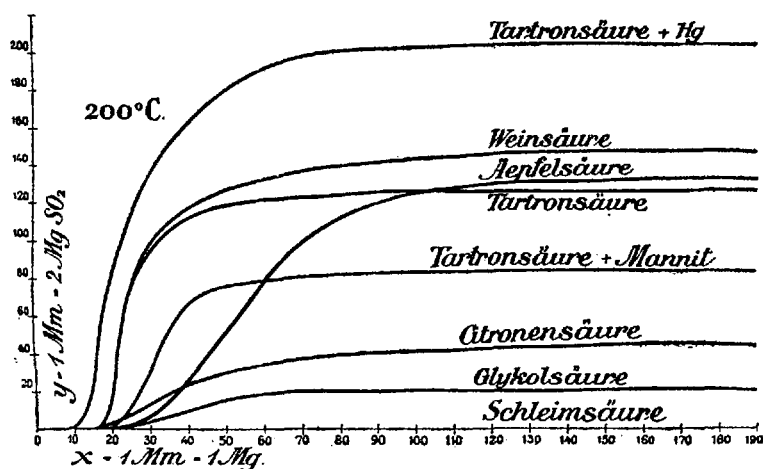


Abb. 2.

als ein negativer Katalysator in wahrstem Sinne gezeigt: er vermindert die Geschwindigkeit der Verbrennung, die Menge des Schwefeldioxyds ist annähernd gleich derselben ohne Katalysator.

Quecksilbersulfat bewirkt hier wieder nicht nur eine Oxydationsbeschleunigung, sondern bildet auch die Ursache einer tieferen Verbrennung.

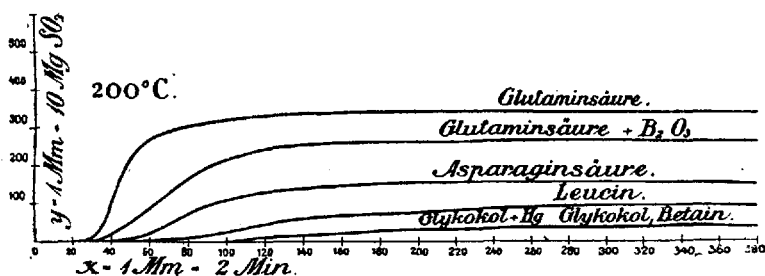


Abb. 3.

8. Aus dem Diagramm der Aminosäureverbrennung (Abb. 3) ist ersichtlich, daß die Menge des gebildeten Schwefeldioxyds

und die Verbrennungsgeschwindigkeit steigt mit dem Molekulargewicht der Aminosäure. Neben dem Mannit zeigt noch Bortrioxyd Eigenschaften eines negativen Katalysators. Die Wirkung des Quecksilbersulfats ist dieselbe wie bei den Kohlenhydraten und Oxyssäuren.

9. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe verbrennen desto mehr, je mehr kohlenstoffhaltige Nebengruppen an dem Benzolkern sich finden, also in steigender Reihe

Naphtalin  $\longrightarrow$  Acenaphten  $\longrightarrow$  Anthracen  
Diphenyl  $\longrightarrow$  Fluoren  $\longrightarrow$  Phenanthren.

10. Das Diagramm der Phenolverbrennung (Abb. 4) zeigt anschaulich, welchen Einfluß die Lage der Oxygruppen an

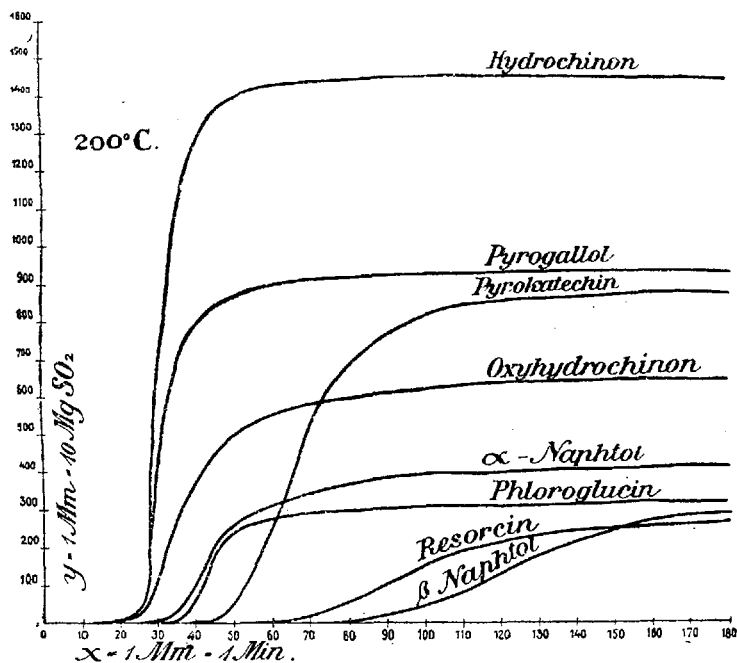
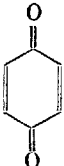


Abb. 4.

dem Benzolkern auf die Oxydation durch Schwefelsäure ausübt. Am schnellsten verbrennen jene Verbindungen, welche die Oxygruppen in Para-Stellung an dem Benzolkern enthalten (Hydrochinon), nach diesen folgt die Ortho-Stellung der Hyd-

oxylgruppen (Brenzkatechin), die kleinste Geschwindigkeit wurde bei den Verbindungen mit Meta-Stellung der Oxygruppen beobachtet. Dieses Verhalten ist ganz analog ihrer Reduktionskraft beim photographischen Entwicklungsprozesse. Trägt der Benzolkern drei Oxygruppen, so verläuft die Verbrennung niemals schon mit einer solchen Geschwindigkeit, als bei zwei Gruppen in derselben gegenseitigen Stellung, doch die eben ausgesprochene Regel bleibt auch dann noch in Geltung. Wir sehen dann Pyrogallol als Kombination zweier Ortholagen, Oxyhydrochinon erscheint dann als kombinierte Ortho- und Metalage, Phloroglucin als Kombination zweier Metalagen. Die Oxygruppe in dem Naphtalinkern verursacht schnellere Verbrennung in der  $\alpha$ -Stellung, langsamer geht die Oxydation vor sich, wenn diese Gruppe in der  $\beta$ -Stellung sich befindet.

11. Bei den Chinonen geht die Verbrennung desto schneller vor sich, je geringer die Anzahl nebenseitiger Gruppen

ist, die sich an die -Gruppe anschließen.

Laboratorium d. anorganisch-technologischen Instituts d.  
böhmischen technischen Hochschule in Prag.