

Die Möglichkeit, dass die Ketonensäuren als ungesättigte Oxysäuren reagiren, wie Acetessigäther mit Anilin (s. Knorr und Antrick, diese Berichte XVII, 2870), scheint hier ausgeschlossen, weil die Orthobenzoylbenzoësäure sich den anderen Säuren ganz gleich verhält.

Die Reaktion der von der Phtalsäure derivirenden Ketonensäuren mit Phenylhydrazin entspricht derjenigen des Benzoylacetessigäthers, welcher als Ketonalkohol reagirt und die Pyrazolderivate liefert; vielleicht gelingt es aus den Hydrazinderivaten zu sauerstofffreien Verbindungen zu gelangen, welche jenen Pyrazolderivaten und auch den von Fischer und Tafel¹⁾ untersuchten Indazol oder Isoindazolderivaten verwandt sein würden.

180. Carl Arnold: Grundlagen zu einer neuen Stickstoffbestimmungsmethode von allgemeiner Anwendbarkeit.

(Eingegangen am 13. März.)

A. Goldberg hat bei Gelegenheit der von ihm in diesen Berichten (XVI, 2546) veröffentlichten Methode der titrimetrischen Bestimmung in Nitro- und Azoverbindungen bereits eine Uebersicht der bisher vorgeschlagenen, diesbezüglichen Methoden und der damit erzielten, durchweg unbefriedigenden Resultate gegeben. Im Archiv f. Pharm. 1882 habe ich die von mir mit der von Tamm-Guyard (Chem. News 1882, April 14) vorgeschlagenen Methode (Verbrennung mit einem Gemenge von 75 Theilen Natriumacetat und 45 Theilen Natronkalk), sowie mit der Methode Ruffler's (Verbrennung mit einem Gemenge von Natriumhyposulfit und Natronkalk, unter Zusatz von Kohle und Schwefel) erhaltenen Resultate veröffentlicht, wodurch die Unbrauchbarkeit beider Methoden bewiesen wurde. Im Repertor. f. analyt. Chem. 1882, 331, habe ich ferner eine Combination obiger Methoden beschrieben (Verbrennung mit einem Gemenge gleicher Theile Natronkalk, Natriumhyposulfit und Natriumacetat), welche bei anorganischen Nitraten bis auf wenige Zehntel stimmende Resultate ergab, während bei organischen Nitraten und Nitroverbindungen die Resultate immer noch 1—3 pCt. zu niedrig ausfielen.

(Ein Referat dieser Arbeiten ist in den Berichten nicht enthalten.)

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 303.

Das von Goldberg mit so gutem Erfolge bei Nitro- und Azoverbindungen verwendete Gemenge von Zinnsulfür, Natronkalk und Schwefel gab mir bei Nitro- und Azoverbindungen trefflich stimmende Resultate, während ich, ebenso wie Goldberg, bei Nitraten stets zu niedrige Resultate erhielt. Auch durch Zusatz von Natriumhyposulfit, Natriumacetat u. s. w. wurden die Resultate nicht erhöht. Bei der von mir vorgeschlagenen, oben erwähnten Methode erwies sich ein Zusatz von 2—3 pCt. amorphem Phosphor von Vortheil. So erhielt ich aus 0.387 g Strychninnitrat 13.40 pCt. Stickstoff, aus 0.8603 g 13.43 pCt. Stickstoff (berechnet 13.86 pCt. Stickstoff).

Neuerdings habe ich nun Versuche mit einer Mischung von Natronkalk, Natriumhyposulfit und Natriumformiat in den verschiedensten Verhältnissen mit schliesslich sehr befriedigenden Resultaten angestellt und über die mit einem Gemenge gleicher Theile der erwähnten Stoffe erhaltenen Resultate im Repert. f. analyt. Chem. 1885, No. 3, eine kurze, vorläufige Mittheilung gemacht, welche ich nachstehend zugleich weiter vervollständige. Zu den Versuchen dienten Verbrennungsröhren von 10—12 mm lichtem Durchmesser, deren Länge sich aus den unten folgenden Angaben ersehen lässt. Zum Auffangen des Ammoniaks diente Normalsalzsäure, deren Titre sowohl gewichtsanalytisch, wie durch chemisch reines Natriumcarbonat controlirt war; zum Zurücktitriren diente $\frac{1}{3}$ Normalammoniak, dessen Titre gleichfalls noch durch sublimirte Oxalsäure controlirt wurde; als Indicator benutzte ich Fluoresceïn, mit dem sich sowohl bei Tages- wie bei Lampenlicht arbeiten lässt und auf das die Gegenwart von Schwefelwasserstoff keinen Einfluss ausübt. Der hintere Theil der Röhre wurde stets mit 5 cm des betreffenden Reduktionsgemisches gefüllt, welche nach Vollendung der Verbrennung beim Erhitzen genügend Gase entwickelten, um das noch in der Röhre vorhandene Ammoniak auszutreiben. Schliesslich wurde noch 5 Minuten lang Luft durch die Röhre gesaugt.

A. Versuche mit einem Gemenge gleicher Theile Natronkalk, Natriumhyposulfit und Natriumformiat.

Auf eine 10—12 cm lange Schicht des Gemenges, in welcher mittelst des Mischungsdrahtes die äusserst gepulverte Substanz gleichmässig vertheilt wurde, folgte eine 5 cm lange Schicht des Gemenges und hierauf bei anorganischen Verbindungen eine 10 cm, bei organischen Verbindungen eine 20 cm lange Schicht von Natronkalk. Das Gemenge und der Natronkalk kamen als mittelfines Pulver zur Verwendung; durch Aufklopfen der Röhre wurde in den vorgelegten Massen ein kleiner Kanal erzeugt. Der Natronkalk sinterte bei der Verbrennung bedeutend zusammen, die vorgelegten Massen wurden während der Verbrennungsdauer in ziemlich starker Gluth erhalten, alle Verbrennungen waren in einer Stunde beendigt.

1. **Kaliumnitrat.** Berechnet 13.86 pCt. Stickstoff.
0.613 g ergaben 0.084 g Stickstoff = 13.70 pCt.
1.213 g ergaben 0.1652 g Stickstoff = 13.62 pCt.
2. **Strychninnitrat.** Berechnet 10.60 pCt. Stickstoff.
0.438 g ergaben 0.0462 g Stickstoff = 10.55 pCt.
0.546 g ergaben 0.0574 g Stickstoff = 10.51 pCt.
3. **Ammoniumnitrat.** Berechnet 35 pCt. Stickstoff.
0.585 g ergaben 0.168 g Stickstoff = 34.60 pCt.
0.474 g ergaben 0.1656 g Stickstoff = 34.94 pCt.
4. **Baryumnitrat.** Berechnet 10.25 pCt. Stickstoff.
1.6155 g ergaben 0.162 g Stickstoff = 10.03 pCt.
5. **Orthonitrophenol.** Berechnet 10.07 pCt. Stickstoff.
0.542 g ergaben 0.0546 g Stickstoff = 10.07 pCt.
6. **β -Naphtholazobenzolmonosulfosaures Natrium.** Gef. nach Dumas
7.3 pCt. Stickstoff.
0.6345 g ergaben 0.0448 g Stickstoff = 7.06 pCt.
7. **Phenylamidoazobenzolmonosulfosaures Natrium.** Gef. nach Dumas
11.10 pCt. Stickstoff.
0.170 g ergaben 0.0182 g Stickstoff = 10.70 pCt.
8. **Nitrozimmtsäureäthyläther.** Berechnet 6.33 pCt. Stickstoff.
0.5246 g ergaben 0.0322 g Stickstoff = 6.15 pCt.
9. **Pikrinsäure.** Berechnet 18.35 pCt. Stickstoff.
0.246 g ergaben 0.0448 g Stickstoff = 18.17 pCt.

Wurden dem Reduktionsgemische noch 10 pCt. Schwefel zugesetzt, so fielen die Resultate stets noch 0.1 bis 0.15 pCt. höher aus.

Bei Nitroprussidnatrium, Silber-, Blei- und Merkuronitrat wurde 0.3 bis 0.4 pCt. zu wenig Stickstoff erhalten.

Weder durch Verlängerung der Mischungsschicht oder vorgelegten Schichten, noch durch Zusatz von 10 pCt. Schwefel konnten bei letzteren die Resultate erhöht werden, hingegen wurde bei Zusatz von 1—2 g Zucker 0.1—0.15 pCt. Stickstoff mehr wie oben erhalten.

B. Versuche mit einem Gemenge von 2 Theilen Natronkalk, 1 Theil Natriumformiat und 10 pCt. Schwefel.

Die Resultate waren bei Nitro- und Azoverbindungen die gleichen, bei Nitroprussidnatrium und den Nitraten der Schwermetalle aber noch niedriger, wie bei der Methode A¹⁾.

C. Versuche mit einem Gemenge gleicher Theile Natronkalk und Natriumformiat mit 10 pCt. Schwefel¹⁾.

¹⁾ Ich habe auf Antrag der Publikations-Kommission die ausführlichen analytischen Zahlenbelege, sowie die Angabe der nach den Methoden B und C erhaltenen Resultate weggelassen.

Die Resultate stimmten (ausgenommen Nitroprussidnatrium, welches hier bis 1 pCt. zu niedrige Resultate ergab) mit den in B erhaltenen überein.

D. Versuche mit einem Gemenge von 2 Theilen Natriumhyposulfit mit je 1 Theil Natronkalk und Natriumformiat.

Nachdem durch die vorstehenden Versuche gegenüber der Goldberg'schen Methode wenigstens auch die Anwendbarkeit meiner Methode bei gewissen Nitraten, sowohl bei Ab- als bei Anwesenheit organischer Stoffe nachgewiesen worden war, handelte es sich jetzt vor allem darum, die entschieden verbesserungsfähige Methode allgemein anwendbar zu machen. Bei den zu diesem Zwecke vorgenommenen zahlreichen, vergleichenden Bestimmungen ergaben sich folgende wichtige Verhaltungsmaassregeln, die sich bei den nachstehenden Versuchen trefflich bewährten. Ich glaube, dass bei Berücksichtigung dieser Regeln auch die Methoden A, B und C befriedigende Resultate ergeben werden, musste mich jedoch vorläufig darauf beschränken, dieselben nur für die untenfolgende Methode D zu prüfen.

1. Die wichtigste Bedingung zur Erlangung genauer Resultate sowohl nach der Will-Varrentrapp'schen als nach meiner Methode ist die völlige Vermeidung eines Kanals in der vorzulegenden Masse. Aus diesen Gründen eignet sich reiner Natronkalk durchaus nicht als Vorlage. Meines Wissens hat zuerst Kjeldahl (Zeitschr. f. analyt. Chem. 22, 380) auf diese Fehlerquelle aufmerksam gemacht und sucht in ihr mit Recht die Ursache der verschiedenen Resultate, welche man bei der Prüfung der Natronkalkmethode erhalten hat. Kjeldahl vermeidet das Sintern des Natronkalkes durch Beimischung von reinem Zucker, leider habe ich diesen Vorschlag nur noch bei einigen Versuchen benutzen können, da ich zu meinem grossen Nachtheile erst zu spät auf die Angaben Kjeldahl's aufmerksam wurde.

Bei allen folgenden Versuchen verwendete ich als Vorlage eine Mischung gleicher Theile Natronkalk, Natriumhyposulfit und Natriumformiat, oder, um an letzteren zu sparen, eine solche von 2 Theilen Natronkalk und je 1 Theil Natriumhyposulfit und Natriumformiat. Nachdem die ziemlich fein gepulverte Mischung und die Substanz eingefüllt ist, wird die Röhre in vertikaler Richtung so lange geklopft, bis sich die Masse überall an den Wandungen dicht angelegt hat und sich nicht mehr setzt. Hierauf wird die oben erwähnte, fein gepulverte Vorlegemasse eingefüllt und ebenfalls durch Anklopfen der Röhre dieselbe vollständig ausfüllend gemacht; dasselbe geschieht mit dem grobpulverigen Natronkalk. Es darf also in der Röhre nirgends eine Spur eines Kanals sichtbar sein. Bei der nun folgenden Erhitzung entsteht eine sehr poröse, die Röhre bis zum Schluss der Verbrennung nahezu ausfüllende Masse. Ist dieselbe auf mehr als die Hälfte ihrer Länge während der Operation zusammengesintert, so verdienen die

erhaltenen Resultate nicht volles Vertrauen. Eine Verstopfung beim Erhitzen findet niemals statt, wenigstens habe ich eine solche bei meinen vielen Versuchen niemals beobachtet. Die Nichtberücksichtigung des Einflusses des Kanals mag auch die Ursache sein, warum mit der Ruffle'schen Methode von verschiedenen Seiten so verschiedene Zahlen erhalten wurden; vielleicht giebt dieselbe und ebenso die Tamm-Guyard'sche bei Anwendung obiger Masse als Vorlage gleichfalls gute Resultate. In der richtigen Erhitzung der Vorlegemasse liegt nun der weitere Ausfall der Operation. Wird die Hitze zu gross, so ist ein bedeutendes Sintern unvermeidlich und die Resultate fallen zu niedrig aus, ist die Hitze nicht stark genug, so destilliren bei den flüchtigeren Substanzen stickstoffhaltige Verbindungen über, die sich der Titration entziehen. Bei den meisten, besonders bei allen unorganischen Verbindungen, genügt es, die Vorlegemasse gerade zum beginnenden Glühen zu erhitzen.

Bei Nitraten der Schwermetalle findet, da die Verbrennungsprodukte nur aus Ammoniak, Wasserstoff und Schwefelwasserstoff bestehen, bei starkem Erhitzen der Vorlegemasse leicht eine geringe Dissociation des Ammoniaks statt, weshalb sich ein Zusatz von 1 bis 2 g Zucker empfiehlt, falls nicht schon organische Substanzen zugegen sind.

2. Die vorgelegte, dicht anliegende Masse muss eine bestimmte Länge besitzen. Es ergab sich, dass eine Länge von 15 cm für alle untersuchten Verbindungen ausreichte, dass aber eine grössere Länge (bis 20 cm) in solchen Fällen empfehlenswerth ist, wo die Verbrennung nicht sorgfältig überwacht werden kann.

3. Eine Verbrennung in 45 cm langem Rohre nehme etwa 1 Stunde in Anspruch. Nur zu rasche Verbrennung ist schädlich; ich regulire die Verbrennung so, dass in der Sekunde etwa eine Blase durch die vorgelegte Flüssigkeit streicht.

4. Sobald die vorgelegte Säure trübe wird oder eine mehr wie gelbliche Färbung annimmt, ist die Verbrennung misslungen. In den meisten Lehrbüchern findet sich angegeben, wie man bei der Bestimmung einer trüben Säure zu verfahren habe; nach meinen Erfahrungen spare man sich jede Bestimmung in einer solchen Flüssigkeit. Während durch zu starkes Erhitzen eine Dissociation des Ammoniaks stattfinden kann, erhält man bei zu schwacher Hitze ein Destillat wie beschrieben. Der Fehler durch Dissociation beträgt aber höchstens 0.2 pCt., während in letzterem Falle Fehler von 2 bis 6 pCt. auftraten.

5. Es empfiehlt sich, von der zu verbrennenden Substanz nicht mehr wie 0.5 g, bei sehr stickstoffreichen Substanzen (über 20 pCt. Stickstoff) nicht mehr wie 0.3 g anzuwenden, da unter dieser Bedingung auch der weniger Geübte befriedigende Resultate erhält.

6. Das die Substanz enthaltende Gemenge sei nach dem Aufklopfen noch 12 bis 15 cm, das vorzulegende Gemenge 15 bis 20 cm, die Natronkalkschicht 5 bis 10 cm lang, je nach dem Grade der Flüchtigkeit der betreffenden Substanz. (Siehe hierzu die Bemerkungen Goldberg's, l. c. S. 2551, über Azoverbindungen, welche auch für Hydrazinverbindungen gelten.)

1. Kaliumnitrat. Berechnet 13.86 pCt. Stickstoff.
0.7175 g ergaben 0.0994 g Stickstoff = 13.85 pCt.
0.5458 g ergaben 0.07518 g Stickstoff = 13.77 pCt.
2. Silbernitrat. Berechnet 8.23 pCt. Stickstoff.
0.3383 g ergaben 0.028 g Stickstoff = 8.25 pCt.
0.4655 g ergaben 0.0385 g Stickstoff = 8.27 pCt.
0.705 g + 1 g Zucker ergaben 0.0574 g Stickstoff = 8.14 pCt.
3. Merkuronitrat. Berechnet 5 pCt. Stickstoff.
1.3805 g ergaben 0.0686 g Stickstoff = 4.97 pCt.
0.9465 g ergaben 0.0455 g Stickstoff = 4.80 pCt.
0.9745 g + 2 g Zucker ergaben 0.0476 g Stickstoff = 4.88 pCt.
4. Bleinitrat. Berechnet 8.45 pCt. Stickstoff.
0.9305 g ergaben 0.0784 g Stickstoff = 8.43 pCt.
1.120 g + 2 g Zucker ergaben 0.09338 g Stickstoff = 8.33 pCt.
5. Strychninnitrat. Berechnet 10.60 pCt. Stickstoff.
0.201 g ergaben 0.02142 g Stickstoff = 10.60 pCt.
6. Nitroprussidnatrium. Berechnet 28.13 pCt. Stickstoff.
0.316 g ergaben 0.08918 g Stickstoff = 28.20 pCt.
0.332 g ergaben 0.0938 g Stickstoff = 28.15 pCt.
7. Trinitromethyltoluidin. Berechnet 21.87 pCt. Stickstoff.
0.2005 g ergaben 0.0441 g Stickstoff = 21.90 pCt.
8. *p*-Nitrobenzylidenaceton. Berechnet 7.33 pCt. Stickstoff.
0.332 g ergaben 0.02422 g Stickstoff = 7.30 pCt.
9. Nitrozimmtsäureäthyläther. Berechnet 6.33 pCt. Stickstoff.
0.3728 g ergaben 0.0224 g Stickstoff = 6.01 pCt.
10. Nitrosalicylsäure. Berechnet 7.65 pCt. Stickstoff.
0.4626 g ergaben 0.0350 g Stickstoff = 7.56 pCt.
11. *m*-Nitrozimmtaldehyd. Berechnet 7.91 pCt. Stickstoff.
0.2783 g ergaben 0.02198 g Stickstoff = 7.89 pCt.
12. Phenylamidoazobenzolmonosulfosaures Natrium. Gefunden nach Dumas 11.10 pCt. Stickstoff.
0.361 g ergaben 0.0392 g Stickstoff = 10.85 pCt.
13. Hydrazinverbindung des Nitrozimmtaldehyds. Berechnet 15.73 pCt. Stickstoff.
0.2642 g ergaben 0.0420 g Stickstoff = 15.89 pCt.

14. Morphin. Berechnet 4.62 pCt. Stickstoff.

0.2441 g ergaben 0.0119 g Stickstoff = 4.50 pCt.

15. Indigotin aus Propiolsäure. Berechnet 10.68 pCt. Stickstoff.

0.341 g ergaben 0.03598 g Stickstoff = 13.55 pCt.

Die in dieser Versuchsreihe erhaltenen Resultate sprechen für eine allgemeine Anwendbarkeit der Methode sowohl bei organischen wie bei anorganischen Stickstoffverbindungen. Nur bei Diazoverbindungen sind die Resultate noch unbrauchbar. Nach den Methoden A, B und C wurde bei diesen Verbindungen keine Spur Ammoniak gebildet, bei Methode C jedoch wurde für Diazosalicylsäure eine 3.45 pCt. Stickstoff entsprechende Menge Ammoniak erhalten. Wahrscheinlich lassen sich auch hier bei Anwendung längerer Röhren noch befriedigende Resultate erzielen. Dass Indigo, Morphin und ähnliche Verbindungen, bei welchen man die Will-Varrentrapp'sche Methode bisher als nicht anwendbar betrachtete, schon mit dieser befriedigende Resultate geben, wenn man die Entstehung eines Kanals möglichst vermeidet, hat bereits Kjeldahl (l. c.) gezeigt. Schliesslich will ich noch erwähnen, dass einige neue Versuche, bei denen ein Gemenge von 1 Theil Zucker mit 20 Theilen Natronkalk als Vorlegemasse diente, gleichfalls sehr befriedigend ausfielen. Den HHrn. Prof. W. von Miller, Privatdozent Dr. Zimmermann, Dr. Gattermann und vor allem Hrn. Dr. Goldberg, welcher mir das ganze bei seinen Versuchen erübrigte Material überliess, spreche ich für die gütige Zuwendung chemisch reiner Verbindungen meinen herzlichsten Dank aus.

Hannover. Chem. Laborat. der königl. Thierarzneischule.

161. Carl Hell und R. Rempel: Ueber einige Derivate der Normalkorksäure.

(Eingegangen am 13. März.)

In Fortsetzung der Untersuchungen über die Derivate der normalen Korksäure, welche der Eine von uns gemeinschaftlich mit Fr. Gantter¹⁾ schon früher veröffentlicht hatte, theilen wir weitere Beobachtungen mit, welche wir bei der Einwirkung wässriger und alkoholischer Alkalilösungen auf die Mono- und Dibromkorksäure gemacht haben.

Als Ausgangsmaterial diente uns eine grössere Menge reiner Korksäure, welche wir in der bekannten Weise durch Oxydation des

¹⁾ Diese Berichte XV, 142.