

dass dies Arabinose oder Xylose, d. h. die Pentaglycosen sind, welche in dem Gummiarabicum, den Bierträbern, dem Holzgummi u. s. w. zur Entstehung von Furfurol Veranlassung geben <sup>1)</sup>).

Göttingen, den 16. November 1889.

**547. Felix Klingemann: Ueber die Mengen des bei der Verbrennung organischer stickstoffhaltiger Substanzen mit Kupferoxyd entstehenden Stickoxyds.**

(Eingegangen am 22. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Es ist eine längst bekannte Thatsache, dass sich bei der Verbrennung stickstoffhaltiger organischer Substanzen mit Kupferoxyd oft grössere oder kleinere Mengen von Stickoxyd bilden. Dass die Menge des so gebildeten Stickoxyds von der Schnelligkeit abhängig ist, mit der die Verbrennung ausgeführt wird, ist wohl unzweifelhaft, von grösserem Einflusse ist jedoch auf jeden Fall die Art, in der der Stickstoff im Molekül gebunden ist. Genauere Bestimmungen über die Menge des Stickoxyds, die sich bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen bildet, habe ich nicht auffinden können.

Mit Hülfe der Dumas'schen Methode der Stickstoffbestimmung lässt sich dieselbe auch nicht feststellen, da das Stickoxyd ja durch die vorgelegte Kupferspirale zu Stickstoff reducirt wird. In ausgezeichnet genauer Weise wird jedoch der Gehalt an Stickoxyd bei der von Frankland und Armstrong <sup>2)</sup> angegebenen Art der Stickstoffbestimmung ermittelt. Eine grössere Anzahl von im hiesigen Laboratorium nach diesem Verfahren ausgeführten Analysen der verschiedensten Körper lud mich ein, deren Resultate zu vergleichen. Ehe ich jedoch auf die Besprechung meiner Untersuchungen näher eingehe, halte ich es nicht für unnöthig, die trotz ihrer Vortrefflichkeit in Deutschland so wenig bekannte Frankland-Armstrong'sche Methode näher zu beschreiben.

Die Verbrennung geschieht in einem ungefähr ein Fuss langen, engen, an einem Ende zugeschmolzenen Rohr. Die Substanz (ungefähr 0.1 g) mit gepulvertem Kupferoxyd vermischt, liegt nahe am ge-

<sup>1)</sup> Stone und Tollens, Ann. Chem. Pharm. 249, 227. Wheeler und Tollens, Ann. Chem. Pharm. 254, 304.

<sup>2)</sup> Journ. of the Chem. Soc. 21, 109.

schlossenen Ende des Rohres, das im übrigen Theile mit drahtförmigem Kupferoxyde gefüllt ist. Vor der Verbrennung wird das Rohr durch eine Sprengel'sche Quecksilberluftpumpe vollständig luftleer gemacht; nach der Verbrennung wird es wieder sorgfältig ausgepumpt. Die Gummiverbindungen befinden sich in einer mit Wasser gefüllten Glasröhre, die auf und nieder bewegt werden kann; ein Eindringen von Luft durch den Gummischlauch ist also vollständig ausgeschlossen.

Die Pumpe wird während der Verbrennung nie ganz ausser Thätigkeit gesetzt, damit stets ein Druck von aussen vorhanden ist. Das Gas, das über Kalilauge aufgefangen wird, wird im Frankland-Ward'schen <sup>1)</sup> Gasmessapparate gemessen. Derselbe ist bekanntlich so eingerichtet, dass das Gas auf ein bestimmtes Volumen, dessen Inhalt ein für alle Mal genau festgestellt worden ist, gebracht wird, und dass dann der Stand des mit dem Eudiometerrohr verbundenen Barometers abgelesen wird. Dadurch, dass im Barometerrohr Feuchtigkeit enthalten ist, wird eine Correctur für die Tension der Wasserdämpfe unnöthig. Bei der Messung des in der Analyse erhaltenen Gases wird zuerst das Volum des Gemenges von Stickstoff und Stickoxyd bestimmt; durch einen Ueberschuss von reinem Sauerstoff wird das Stickoxyd zu höheren Oxyden des Stickstoffs oxydirt, welches dann sofort durch die Kalilauge absorbiert wird; nachdem nun der überschüssige Sauerstoff durch Pyrogallussäure entfernt ist, wird der zurückbleibende reine Stickstoff gemessen.

Das arithmetische Mittel zwischen dem Volum des Gemenges von Stickstoff und Stickoxyd und dem Volum des reinen Stickstoffs giebt uns das Volum des in der analysirten Substanz enthaltenen Stickstoffs.

Die Methode zeichnet sich durch grosse Genauigkeit und Schnelligkeit der Ausführung aus. Die Abweichung der gefundenen Werthe von der Theorie ist selten grösser wie  $\frac{1}{10}$  pCt. Die Dauer der vollständigen Stickstoffbestimmung beträgt weniger wie zwei Stunden mit einem doppelten Hofmann'schen Ofen und einer doppelwirkenden Luftpumpe gelingt es leicht, acht Bestimmungen an einem Arbeitstage von acht Stunden zu machen.

Die in Untersuchung gezogenen Körperklassen waren:

1. Derivate primärer Hydrazine,
2. Derivate secundärer Hydrazine,
3. Hydrazosäuren,
4. Nitrokörper,
5. Azine,
6. Glyoxaline.

<sup>1)</sup> Journ. of the Chem. Soc. 6, 197.

Es stellte sich nun bei diesen Untersuchungen heraus, dass die sehr verbreitete Ansicht, die Menge des Stickoxyds sei abhängig von dem Stickstoffgehalte der zu analysirenden Verbindungen, irrtümlich ist. So geben die verschiedenen Hydrazinderivate trotz ihres hohen Stickstoffgehaltes wenig oder gar kein Stickoxyd (gewöhnlich zwischen 0 und 1 pCt.)<sup>1)</sup>; die Azine dagegen sowohl wie die Glyoxaline geben auch bei weit geringerem Stickstoffgehalt doch stets sehr bedeutende Mengen von Stickoxyd (gewöhnlich zwischen 5 und 10 pCt.). Dies Verhalten ist um so auffallender, als die Azine und die Glyoxaline keinen Sauerstoff enthalten; der zur Bildung des Stickoxyds nöthige Sauerstoff muss daher, da ja die Verbrennung im Vacuum geschieht, durch den nascirenden Stickstoff dem Kupferoxyd entnommen sein<sup>2)</sup>. Die von mir in Untersuchung gezogenen Nitrokörper gaben sehr wechselnde Resultate; bei der Verbrennung von Mononitroverbindungen erhielt ich Zahlen, die zwischen 0 und 5 pCt. schwankten; bei der Verbrennung der drei Nitrogruppen enthaltenden Pikrinsäure erhielt ich 6 pCt. Stickoxyd. Trotz des grossen Sauerstoffgehaltes dieser

---

1) Von den Phenylhydrazinderivaten sagt E. Fischer (Ann. Chem. Pharm. 190, 81): »Bezüglich der Analysen sei bemerkt, dass alle Verbindungen wegen des hohen Stickstoffgehaltes und der leichten Zersetzlichkeit mancher Producte im Bayonetrohr ausgeführt wurden.«

2) Est ist selbstverständlich, dass die Azine und ähnliche Körper unter anderen Umständen nur wenig oder gar kein Stickoxyd zu liefern brauchen. Bei den hier beschriebenen Verbrennungen werden die ersten Antheile der Substanz noch im fast absoluten Vacuum verbrannt; das sich bildende Stickoxyd wird daher mit grosser Geschwindigkeit entfernt und entzieht sich somit der Reduction durch das zu Kupfer reducirte Kupferoxyd. Erst wenn dadurch, dass die Verbrennungsgase das Vacuum zerstört haben, die Verbrennung unter einem dem gewöhnlichen nahestehenden Drucke vor sich geht, kann das metallische Kupfer auf das nun langsamer davonestreichende Gas seine volle reducirende Wirkung ausüben.

Bei der gewöhnlichen Verbrennungsanalyse dagegen wird das Gas von vornherein so langsam über das Kupferoxyd getrieben, dass, sobald metallisches Kupfer vorhanden ist, dies das Stickoxyd entweder ganz oder theilweise reducirt. Die bei der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung so häufig angewandte Kupferspirale ist vollkommen überflüssig, wenn die Verbrennung im offenen Rohr im langsamen Luftstrom geschieht. Das sofort beim Anfange der Verbrennung auftretende metallische Kupfer absorbirt den Sauerstoff der Luft so vollständig, dass selbst die grössten Mengen von Stickoxyd unverändert und unabsorbirt durch die Kalilauge passiren können, da hinter dem reducirten Kupfer kein Sauerstoff mehr ist, der das Stickoxyd in höhere Oxyde des Stickstoffs verwandeln könnte. Die Richtigkeit dieser Ansicht wird dadurch bestätigt, dass bei vielen hunderten im hiesigen Laboratorium ohne Kupferspirale im Luftstrom ausgeführten Analysen stickstoffhaltiger Körper regelmässig für den Kohlenstoff gut stimmende Zahlen erhalten wurden.

Verbindung und trotz der scheinbar für die Stickoxydbildung so günstigen Bindungsart der Stickstoffatome liefert sie doch in der That weniger Stickoxyd wie z. B. das  $\alpha\beta$ -Naphthazin.

In den nachfolgenden Tabellen gebe ich die Resultate einer Reihe von Stickstoffbestimmungen. In den acht Columnen gebe ich zunächst Name und Formel der analysirten Substanz, dann den Anfangsbuchstaben des Namens des Experimentators (B = Burton, W = Wynne, K = Klingemann); es folgen dann in den nächsten Columnen die angewandte Substanzmenge, das gesammte Volum des erhaltenen Gases in Cubikcentimetern (bei 0° und 760 mm Druck), die Menge des Stickoxyds in Cubikcentimetern und in Procenten, endlich die berechnete und die gefundene Menge des Stickstoffs.

I. Derivate primärer Hydrazine.

Name und Formel	Experi- mentator	Substanz- menge g	Gesamt- Volumen ccm	Stickoxyd in ccm	Stickoxyd in pCt.	Stickstoff (berechn.)	Stickstoff (gefund.)
Phenylhydrazonbrenztraubensäure, $C_9H_{10}N_2O_2$ . . . . .	K	0.1101	13.74	0.01	0.07	15.73	15.67
Phenylhydrazonbrenztraubensäureäthyläther, $C_{11}H_{14}N_2O_2$ . .	K	0.1116	12.28	0	0	13.59	13.81
»	K	0.1123	12.25	0	0	»	13.70
<i>p</i> -Tolylhydrazonbrenztraubensäure, $C_{10}H_{12}N_2O_2$ . . . . .	K	0.1012	11.87	0	0	14.58	14.74
»	K	0.1094	12.66	0	0	»	14.54
<i>o</i> -Tolylhydrazonbrenztraubensäure, $C_{10}H_{12}N_2O_2$ . . . . .	K	0.0988	11.60	0.13	0.12	»	14.66
»	K	0.1039	12.14	0	0	»	14.67
<i>p</i> -Tolylhydrazonbrenztraubensäureäthyläther, $C_{12}H_{16}N_2O_2$ . .	K	0.1086	11.29	0.02	0.17	12.73	13.05
Phenylhydrazonpropionylameisensäure, $C_{10}H_{12}N_2O_3$ . . . . .	K	0.0927	10.84	0.06	0.55	14.58	14.65
Diäcetylosson, $C_{16}H_{18}N_4$ . . . . .	K	0.1074	17.95	0.17	0.94	21.05	20.90
»	K	0.1047	17.43	0.21	1.20	»	20.78

Name und Formel	Experi- mentator	Substanz- menge g	Gesamt- Volumen ccm	Stickoxyd in ccm	Stickoxyd in pCt.	Stickstoff (berechn.)	Stickstoff (gefund.)
Diacetyl- <i>p</i> -tolylhydrazon, $C_{11}H_{14}N_2O$ . . . . .	K	0.1245	14.78	0.05	0.33	14.73	14.88
Diacetyl- <i>p</i> -tolyllosazon, $C_{15}H_{22}N_4$ . . . . .	K	0.0938	14.44	0.17	1.17	19.05	19.22
» . . . . .	K	0.1101	16.76	0.16	0.95	»	19.04
Diacetyl- <i>o</i> -tolyllosazon, $C_{15}H_{22}N_4$ . . . . .	K	0.0827	12.62	0.12	0.95	»	19.07
» . . . . .	K	0.0754	11.39	0.06	0.52	»	18.92
Acetylpropionyllosazon, $C_{17}H_{20}N_4$ . . . . .	K	0.1012	15.78	0.12	0.76	20.00	19.51
Oszonacetylglyoxyssäure, $C_{15}H_{16}N_4O_2$ . . . . .	K	0.1048	16.10	0.49	3.04	18.92	19.00
II. Derivate secundärer Hydrazine.							
Brenztraubenphenylmethylaldehydrazon, $C_{10}H_{12}N_2O$ . . . . .	K	0.1088	13.96	0	0	15.91	16.11
» . . . . .	K	0.1085	13.78	0	0	»	15.76
Acetyl-brenztraubenaldehydrazon, $C_{11}H_{12}N_2O_2$ . . . . .	K	0.1019	11.36	0.11	0.96	13.73	13.93
Phenylhydrazonacetyl-brenztraubenaldehydrazon, $C_{17}H_{18}N_4O$	K	0.1013	15.44	0.15	0.97	19.04	19.05
III. Hydrazosäuren.							
Benzolhydrazopropionsäure, $C_9H_{12}N_2O_2$ . . . . .	K	0.1018	12.58	0.05	0.39	15.55	15.49
» . . . . .	K	0.0978	12.20	0.14	1.14	»	15.58
<i>o</i> -Tolylhydrazopropionsäure, $C_{10}H_{14}N_2O_2$ . . . . .	K	0.0998	11.43	0	0	14.43	14.39
Benzolhydrazobuttersäure, $C_{10}H_{14}N_2O_2$ . . . . .	K	0.0970	11.25	0.11	0.97	»	14.51

## IV. Nitroverbindungen.

Nitrodibenzoylstyrol, $C_{23}H_{15}NO_4$ . . . . .	K	0.1408	4.29	0.08	1.85	3.92	3.79
» . . . . .	K	0.1710	5.48	0	0	»	4.02
» . . . . .	K	0.1701	5.37	0.28	5.21	»	3.86
Nitromethyltriphenylpyrrolon, $C_{23}H_{18}N_2O_3$ . . . . .	K	0.1427	8.69	0.10	1.15	7.56	7.60
Pikrinsäure . . . . .	K	0.0992	14.86	0.90	6.05	18.34	18.25

## V. Azine.

$C_{20}H_{12}N_2$ . . . . .	B	0.0751	6.42	0.66	10.28	10.00	10.18
$C_{28}H_{20}N_2$ . . . . .	B	0.2220	13.23	0.62	4.68	7.29	7.31
$C_{28}H_{16}N_2$ . . . . .	B	0.1970	8.57	0.72	8.40	7.37	7.53

## VI. Glyoxaline.

Diphenylglyoxalin, $C_{15}H_{12}N_2$ . . . . .	B	0.0883	9.17	0.45	4.90	12.72	12.72
Methyldiphenylglyoxalin, $C_{16}H_{14}N_2$ . . . . .	W	0.1076	10.59	0.71	6.70	11.97	11.95
Isobutyldiphenylglyoxalin, $C_{19}H_{22}N_2$ . . . . .	W	0.1130	9.54	0.79	8.28	10.14	10.16

London, den 19. November 1889. Normal School of Science, South Kensington.