

109. Einfacher und empfindlicher Stickstoff-Nachweis für das organische Laboratorium

von A. G. Epprecht und B. Hornung.

(27. V. 39.)

Immer wieder kann man bei Diskussionen mit Chemikern der organischen Richtung die Klage vernehmen, dass es noch keinen einfachen, empfindlichen und zugleich eindeutigen Nachweis auf Stickstoff gibt, der auch dann nicht versagt, wenn man es mit Verbindungen zu tun hat, die nur einen sehr geringen Stickstoffgehalt aufweisen.

Aus eigener Erfahrung können wir sagen, dass es tatsächlich nicht gelingt, in gewissen Stickstoff-haltigen Derivaten von Sterinen den Stickstoff im Laboratorium eindeutig nachzuweisen, es sei denn durch die zeitraubende, gleichzeitig quantitative Methode nach *Dumas*. Bei solchen Substanzen, die meistens unter 3% Stickstoff in der Molekel enthalten, versagt die *Lassaigue'sche*¹⁾ Methode, bei der man durch Glühen der organischen Substanz mit Natrium oder Kalium oder deren flüssigen Legierung den gebundenen Stickstoff in das durch die Berlinerblau-Reaktion leicht nachweisbare Cyanidion verwandelt. Besseren Erfolg hat der geübte Chemiker mit der schon von *Faraday*²⁾ vorgeschlagenen Methode.

Man bedient sich hier eines etwa 2 mm weiten, 50 mm langen, dünnwandigen Röhrens, welches anfänglich noch beidseitig offen ist und in der Mitte einen ziemlich dichten, etwa 5 mm langen Asbestpfropfen hat. In das so vorbereitete Röhrechen wird nun auf der einen Seite eine Mischung von wenigen Milligrammen der zu prüfenden Substanz mit rund 50 mg Calciumoxyd eingeführt und dahinter das Röhrechen mit einer spitzen Flamme abgeschmolzen. Nachdem man in das noch offene Ende des Röhrens ein schmales Streifchen angefeuchtetes, rotes Lackmuspapier eingeführt hat, wird die Substanz vorsichtig erhitzt und schwach geglüht. Wird das Lackmuspapier durch Ammoniak blau gefärbt, dann enthält die Substanz Stickstoff.

Leider zeigt sich bei näherem Zusehen, dass diese so einfache Anordnung zu Fehlschlüssen führen kann, selbst dann, wenn man mit ihr gut vertraut ist. Die beiden wesentlichsten Fehlerquellen sind folgende: Erstens entstehen beim Zersetzen der organischen Substanz stets Wasserdämpfe, welche sich im Asbestfilter kondensieren und leicht alles Ammoniak lösen, besonders dann, wenn es sich um geringe Spuren handelt. Eine zweite Fehlermöglichkeit, die gerade zum entgegengesetzten Fehlschluss führen kann, entsteht, indem auch bei noch so vorsichtigem Glühen, beim Zersetzen der Substanz etwas Calciumoxyd zerstäubt wird. In diesem Falle reicht sehr oft das

¹⁾ C. r. **16**, 387 (1843).

²⁾ *Poggendorff's Ann. d. Physik und Chemie*, **3**, 455 (1825).

Asbestfilter nicht aus, und das Lackmuspapier wird durch Calciumoxyd, in Staubform oder in Kriechwasser gelöst, blau gefärbt.

Es soll nun kurz gezeigt werden, wie es gelingt, diese durch ihre Einfachheit auffallende Methode nicht nur absolut einwandfrei, sondern auch noch wesentlich empfindlicher zu gestalten, ohne dass sie ihre Einfachheit einbüßen müsste. Der Grundgedanke hierzu war, das Ammoniak nicht auf Grund seines basischen Charakters, sondern als Ammoniumion nachzuweisen, also den Test von der Notwendigkeit der unbedingten Abwesenheit von Calciumoxyd und somit auch von der Verwendung des Asbestfilters zu befreien. Die besten Erfolge hatten wir in der Anwendung des von *Riegler*¹⁾ empfohlenen Reagenses, wenn wir der Untersuchung folgende Versuchsanordnung zugrunde legten.

In einem Glühröhrchen, das nicht weiter als 5 mm sein soll, plaziert man wenige Milligramme der zu prüfenden Substanz, überschichtet etwa 5 mm hoch mit Calciumoxyd und mischt gut durch. (Für Nitro- und Azoverbindungen möchten wir ein gleichzeitiges Beimengen von etwas Kupferstaub empfehlen.) An einer Platin- oder auch Glasöse wird nun ein Tröpfchen Salzsäure (etwa 1:1) in das Röhrchen hineingehalten; auch ein mit Salzsäure angefeuchtetes Filtrierpapierstreifen erfüllt den Zweck. Erhitzt man jetzt das Substanzgemisch über einer mässigen Flamme, so wird das bei Anwesenheit von Stickstoff entwickelte Ammoniak von der Säure abgefangen. Taucht man nun die Öse bzw. das Filtrierpapier in einen auf einer Tüpfelplatte, einem Objektträger oder einem Uhrglas sich befindenden Tropfen des *Riegler*'schen Reagenses ein und fügt reichlich Calciumoxyd zu, sodass alle Salzsäure von diesem abgestumpft wird, so tritt nach kurzer Zeit eine deutliche Rotfärbung ein. Diese kann sehr leicht von der schwachen Gelb- bis Braunfärbung einer Probe unterschieden werden, die keine Ammoniumsalze enthält.

Mit noch wesentlich geringeren Substanzmengen kann man die ganze Reaktion mit etwas Übung in einem Schmelzpunktröhrchen durchführen. Nachdem man die Substanz-Calciumoxyd-Mischung eingefüllt hat, biegt man das obere Ende des Röhrchens in einer Mikroflamme um, hält die Öffnung in einen Tropfen des etwas stärker angesäuerten Reagenses und erwärmt das Substanzgemisch vorsichtig. Das Zugeben einiger Körnchen Calciumoxyd in den Reagentropfen genügt, um bei Anwesenheit von Stickstoff die für Ammoniumionen charakteristische Rotfärbung zu erhalten. Auf diese Weise gelang es uns mit Leichtigkeit, noch 5 Gamma Stickstoff nachzuweisen. Bei vorsichtigem Arbeiten lässt sich die Empfindlichkeit noch wesentlich steigern. Bedarf hierfür besteht wohl kaum. Dass der Glührückstand,

¹⁾ *Riegler*, C. 1898, I. 272.

wenn nötig, noch auf Halogen untersucht werden kann, ist selbstverständlich.

Für die Herstellung des *Riegler'schen* Reagenses empfehlen wir die Originalvorschrift:

1 g p-Nitranilin wird durch Erhitzen mit 20 cm³ Wasser und 2 cm³ konz. Salzsäure gelöst, mit 160 cm³ Wasser unter starkem Schütteln vermischt und nach dem Erkalten mit 20 cm³ einer 2,5-proz. NaNO₂-Lösung versetzt, wobei sich nach einigem Schütteln alles auflöst. Das mit der Zeit trübe werdende Reagens wird durch Filtration wieder brauchbar.

Aus Gründen der Vollständigkeit möchten wir noch anführen, dass alle zur Reaktion verwendeten Agenzien durch Blindprobe geprüft werden sollten.

Der eine von uns (*A. G. E.*) möchte auch diese Gelegenheit benützen, um der *Schweizerischen Ramsay-Kommission*, sowie den *Ramsay Memorial Fellowships Trustees* für das ihm zuerkannte Stipendium zu danken.

London, Imperial College of Science and Technology, org. chem. Dept.
(Direktor: Prof. Dr. *I. M. Heilbron*).

110. Ozonation de l'allyl-, du propényl- et du méthovinyll-benzène.
Résultats de déterminations physico-chimiques (spectres *Raman*,
spectres d'absorption ultra-violette, constantes diélectriques
et moments dipolaires)

par *E. Briner*, *K. Ryffel* et *E. Perrottet*.

(28. V. 39.)

L'action de l'ozone sur les trois isomères allyl-, propényl- et méthovinyll-benzène (pseudo-allyllbenzène) a déjà été étudiée par *Riedel v. Riedenstein* dans le laboratoire de *Harries*¹⁾. L'ozonation, opérée en solution de tétrachlorure de carbone, a bien donné les ozonides mais, seul l'ozonide d'allyl-benzène s'est montré assez stable pour pouvoir être isolé et purifié par fractionnement sous pression réduite.

Nous avons repris l'étude de ces ozonations²⁾ en procédant également en solution de tétrachlorure de carbone, mais en ayant recours à la méthode d'ozonation quantitative pratiquée dans ce laboratoire³⁾.

Confirmant les observations de l'auteur cité plus haut, nous n'avons pu libérer à l'état suffisamment pur que l'ozonide d'allyl-

¹⁾ A. 383, 259 (1912), et *Harries*, Untersuchungen über das Ozon, p. 340, Berlin, 1916.

²⁾ Pour plus de détails concernant la préparation des trois hydrocarbures de départ et leur ozonation, voir *K. Ryffel*, thèse, Genève 1939.

³⁾ Cette méthode a été décrite à plusieurs reprises dans les mémoires précédents.