

Über eine neue allgemeine Reaction auf Stickstoff in organischen Substanzen

von

Prof. Ed. Donath in Brünn.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Jänner 1890.)

Kjeldahl's Methode zur Bestimmung des Stickstoffes in organischen Substanzen hat sich heute nahezu in allen Laboratorien schon eingebürgert, seitdem es durch einige Modificationen gelungen ist, dieselbe für fast alle Körpergruppen anzuwenden. Die bisher gegebenen Erklärungen für die dieser Methode zu Grunde liegenden allgemeinen Umsetzung stickstoffhaltiger Substanzen sind jedoch wenig befriedigend und ich glaube, dass sich diese Umsetzung ungezwungener erklären lässt, wenn man sie vom Standpunkte des dritten thermo-chemischen Grundsatzes betrachtet, nach welchem eine jede chemische Veränderung, die sich ohne die Intervention einer fremden Kraft (Wärme, Electricität, Licht etc.) vollzieht, stets die Bildung derjenigen Körper anstrebt, die unter den vorhandenen Umständen die grösste Wärmemenge entwickeln.

Jede organische stickstoffhaltige Substanz erleidet eben beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure eine mehr oder minder eingreifende Zersetzung. In Folge dessen werden die Gleichgewichtslagen aller Atome gestört und dieselben werden disponirter sein, neue Verbindungen einzugehen. Ist gleichzeitig, wie bei Kjeldahl's Verfahren, ein energisches Oxydationsmittel (Permanganat, Quecksilberoxyd etc.) zugegen, so werden Kohlenstoff und ein Theil des Wasserstoffs verbrannt, während die gewissermassen im Status nascens sich befindlichen Stickstoffatome mit der entsprechenden Anzahl der Wasserstoffatome zu demjenigen System sich vereinigen werden, bei dessen Ver-

bindung mit dem zersetzenden stabileren Körper, nämlich der Schwefelsäure, die grösste Wärmetönung erfolgen wird; dies ist, als die einfachste zusammengesetzte Basis, das Ammoniak. Ist dieses Raisonnement nun richtig, dann muss jedoch umgekehrt, wenn die Zersetzung eines stickstoffhaltigen organischen Körpers bei Gegenwart eines energischen Oxydationsmittels durch eine starke Basis erfolgt, der Stickstoff nicht in eine Verbindung mit Wasserstoff, sondern in eine Verbindung mit Sauerstoff als Säure übergehen und zwar in jene, durch deren Neutralisation mit der zersetzenden Basis ebenfalls wieder die grösste Wärmetönung erfolgt. Es könnte dies also entweder salpetrige Säure oder Salpetersäure sein, in welcher Form dann bei der geschilderten Zersetzung stickstoffhaltiger organischer Substanzen der Stickstoff austreten müsste.

Die Neutralisationswärme der salpetrigen Säure gegenüber Kalilauge habe ich in dem diesbezüglich bisher competentesten Handbuche: „Julius Thomson's thermochemischen Untersuchungen“ nicht angegeben gefunden; wenn man aber einer gewissen, nicht der chemischen Constitution, sondern der Oxydationsstufe entsprechenden Analogie aus den bekannten Neutralisationswärmen der phosphorigen Säure und der Orthophosphorsäure einen Schluss auf die der salpetrigen und der Salpetersäure ziehen darf, so würde die Neutralisationswärme der salpetrigen Säure etwas grösser sein als die der Salpetersäure und es haben mir auch directe Versuche gezeigt, dass die als solche stark reducirend wirkende salpetrige Säure in alkalischer Lösung beim Kochen Permanganat nicht entfärbt. Es entspricht dies ganz dem Verhalten der Oxalsäure, welche bekanntlich zwar in saurer Lösung, nicht aber in alkalischer Permanganat reducirt, weil eben die Neutralisationswärme der Oxalsäure grösser ist, als die einer jeden anderen sich möglicherweise dabei bildenden organischen Säure. Bei der in Rede stehenden Zersetzung organischer Substanzen durch energische Oxydation in alkalischer Lösung sollte also der Stickstoff als salpetrige Säure auftreten.

Die Versuche, welche ich nun mit einer Anzahl von Substanzen, die den verschiedensten Körpergruppen angehörten, durchführte, haben nun diese Voraussetzungen nahezu vollständig bestätigt. Die gleich weiter genannten Substanzen wurden in

Mengen von 0·03—0·05 *g* (je nach dem Stickstoffgehalt) in kleine Kölbchen gebracht; 0·5—1 *g* gepulvertes Kaliumpermanganat und circa 15—20 *ccm* bei gewöhnlicher Temperatur vollständig gesättigter Kalilauge zugefügt und zum Kochen erhitzt, wobei nachträglich eventuell noch so viel Permanganat zugefügt wurde, bis auch beim Kochen die Flüssigkeit violett oder blaugrün gefärbt blieb. Dann wurde etwas abkühlen gelassen, die Flüssigkeit mit Wasser mässig verdünnt, wobei in Folge der Wasserbindung der concentrirten Lauge abermals Erwärmung eintrat, sodann durch Hinzufügung einiger Tropfen reinen Alkohols der Überschuss des Permanganates reducirt und vom ausgeschiedenen Mangansuperoxyhydrat abfiltrirt. Die Filtrate wurden nun durch Versetzen mit etwas frisch bereiteter Jodkaliumlösung und Ansäuern mit Salzsäure mittelst Schwefelkohlenstoff oder in bekannter Weise mit Jodzinkstärkelösung auf salpetrige Säure geprüft.¹

Ausserdem wurde mit den obigen Filtraten die Prüfung mit Diphenylamin in schwefelsaurer Lösung auf Sauerstoffsäuren des Stickstoffes im Allgemeinen, sowie mit Brucin und concentrirter Schwefelsäure auf Salpetersäure speciell vorgenommen. Diese Versuche ergaben, dass bei allen in dieser Richtung untersuchten Substanzen die Reactionen auf salpetrige Säure mit grösster Schärfe auftraten, dass alle, auch die für die Sauerstoffsäuren des Stickstoffes im Allgemeinen zutreffende Reaction mit Diphenylamin zeigten, während die Reaction auf Salpetersäure mit Brucin und Schwefelsäure nicht in allen Fällen, bei einigen Substanzen aber in besonderer Stärke eintrat. Die Oxydation erfolgte bei Steinkohle, Ferrocyankalium und sämtlichen der aromatischen Gruppe angehörigen Substanzen bedeutend schwieriger und erforderte nebst grösseren Mengen des oxydirenden Permanganates auch längeres Kochen, demgemäss grössere Concentration der Kalilauge.

Die untersuchten Substanzen waren folgende:

¹ Selbstverständlich wurden alle benützten Reagentien vorher auf salpetrige Säure speciell, sowie auf Stickstoffsäuren im Allgemeinen geprüft. Als Ätzkali ist für die in Rede stehenden Zwecke nur das aus Alkohol gereinigte anwendbar.

1. Harnstoff,
2. Albumin,
3. Ferrocyankalium,
4. Amygdalin,
5. Indigotin,
6. Steinkohle,
7. Pepsin,
8. schwefelsaures Chinin,
9. Fuchsin,
10. Binitrobenzol,
11. Fropeölin,
12. Betaïn hydrochlor.,
13. Asparagin,
14. Ammoniumsulfat,
15. Caseïn,
16. Biebricher Scharlach,
17. Binitronaphthalin,
18. Naphtylamin,
19. Nitrosonaphtol,
20. Nitrotoluol.

Da dieselben sämmtlichen wichtigen Gruppen organischer Verbindungen angehören, so ist wohl der Schluss nicht unbillig, dass die beschriebene Oxydation mit Permanganat und concentrirter Kalilauge durch die hierbei erfolgende Bildung von salpetriger Säure eine neue, allgemeine, giltige Reaction auf Stickstoff in organischen Substanzen begründet.

Es scheint von der Constitution der Substanzen in erster Linie, als auch von der Concentration der die Zersetzung bedingenden Kalilauge abhängig zu sein, ob nicht ein Theil des Stickstoffes hierbei vollständig zu Salpetersäure oxydirt wird, und ich behalte mir durch diese vorläufige Mittheilung weitere Untersuchungen darüber vor, ob nicht wenigstens bei mehreren Körpergruppen die Überführung sämmtlichen Stickstoffes glatt in salpetrige Säure und demgemäss die quantitative Bestimmung desselben in dieser Form bewirkt werden kann.
