

467. Ernst Täuber: Ueber die Prüfung schwefelhaltiger, organischer Substanzen auf Stickstoff.

(Eingegangen am 14. November; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Für die Prüfung schwefelhaltiger, organischer Substanzen auf Stickstoff hat vor 20 Jahren Oscar Jacobsen¹⁾ empfohlen, die zu untersuchende Substanz vor dem Erhitzen mit metallischem Kalium mit mindestens ihrem vier- bis fünf-fachen Volumen Eisenpulver zu vermischen.

Der Zusatz des Eisens hat den Zweck, das bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefel und Stickstoff zunächst entstehende Rhodankalium in Schwefeleisen und Cyankalium zu zerlegen.

Die Jacobsen'sche Methode wird vielfach angewendet und für gut gehalten. Wenigstens sind Zweifel an ihrer Brauchbarkeit, meines Wissens, nie öffentlich ausgesprochen worden.

Ich war daher nicht wenig überrascht, als ich vor mehreren Monaten die Beobachtung machte, dass der Zusatz von Eisen bei der Prüfung organischer Substanzen auf Stickstoff zu den grössten Irrthümern führen kann; er ist aus diesem Grunde, und weil er überdies überflüssig ist, ganz und gar zu verwerfen.

Das pulverförmige Eisen besitzt nämlich bei der Reactions-temperatur eine so kräftige, stickstoffübertragende Wirkung, dass unter den von Jacobsen empfohlenen Bedingungen immer Cyankalium in sehr bemerkenswerther Menge entstehen kann, auch wenn die untersuchte Substanz vollkommen frei von Stickstoff ist. Selbstverständliche Voraussetzung hierfür ist, dass die Substanz bei der Probe Kohlenstoff abscheidet.

Ich wurde zu dieser Beobachtung geführt, als ich eine sehr schwach schwefelhaltige, organische Substanz auf Stickstoff zu prüfen hatte.

Während ich bei der ohne Eisen ausgeführten Probe kaum eine schwache Blaufärbung wahrnehmen konnte, erhielt ich bei der Prüfung unter Zusatz von Eisenpulver einen dicken Niederschlag von Berliner Blau. Es schien unmöglich, dass eine kaum nachweisbare Spur Schwefel einen so beträchtlichen Stickstoffgehalt, wie er durch die zweite Probe angezeigt wurde, maskiren könnte, und ich wurde sofort auf den Gedanken gebracht, dass das Eisen die Reaction hervorgerufen habe.

Diese Vermuthung bestätigte sich, und zwar zeigte sich, dass alle Sorten Eisen qualitativ dieselbe Wirkung ausüben.

Selbst das durch Reduction von reinem Eisenoxyd mittels Wasserstoff hergestellte, reine, jedenfalls stickstofffreie Eisen ruft die Bildung

¹⁾ Diese Berichte 12, 2318.

von Cyanid beim Erhitzen stickstoffreier Kohlenstoffverbindungen mit Kalium hervor.

In diesem Falle ist die ausschliessliche Provenienz des Stickstoffs aus der Luft zweifellos, während bei Benutzung rohen, an und für sich stickstoffhaltigen Eisens ein Theil des Cyanids dem Eisen entstammen mag.

Verhindert man den Zutritt der Luft zu der glühenden, stickstofffreien Reactionsmischung, die reines Eisen enthält, indem man Wasserstoff über diese leitet, so wird, wie sich voraussehen liess, die Bildung von Cyanid unterdrückt.

Die Menge des entstehenden Cyanids ist natürlich in sehr erheblichem Maasse von der Menge des zugesetzten Eisens und von der Dauer des Erhitzen abhängig, sodass bei Anwendung von sehr wenig Eisen und bei kurzem Erhitzen des Gemisches die Cyanidbildung ausbleiben kann.

Zweifellos hat Jacobsen die letztere Vorsichtsmaassregel, das kurze Erhitzen befolgt, ohne sie als nothwendig zu erkennen und vorzuschreiben. Nur so ist es erklärlich, dass er die Gefahr, welche die Anwendung von Eisen bei der Probe in sich birgt, übersehen konnte.

Andererseits aber liegt in der kurzen Dauer des Erhitzen eine neue Gefahr; denn auch chemisch gebundener Stickstoff wird öfter erst bei längerem, energischem Erhitzen in Cyanid übergeführt, wenn ich auch gern zugeben will, dass die Cyanidbildung aus stickstoffhaltigen organischen Substanzen in der Regel rascher erfolgt, als wenn die Atmosphäre die ausschliessliche Quelle des Stickstoffs bildet.

Jedenfalls würde man bei Benutzung der Jacobsen'schen Methode nur dann ein sicheres Resultat erhalten, wenn man das Reactionsgemisch lange und kräftig in einem Strome reinen Wasserstoffs glühte.

Man wird auf diese neue Complication um so lieber verzichten, als der Zusatz von Eisen auch bei der Prüfung schwefelhaltiger organischer Stoffe völlig überflüssig ist.

Graebe¹⁾ hat die Angabe gemacht, dass man die Prüfung schwefelhaltiger Substanzen auf Stickstoff in gewöhnlicher Weise ausführen könne, nur sei eine grössere Menge Kalium zu verwenden, als bei Abwesenheit von Schwefel.

Ich habe mich von der Richtigkeit dieser Angabe durch eine Reihe von Versuchen ganz ausdrücklich überzeugt und die Methode bei rationeller²⁾ Ausführung immer bewährt gefunden.

¹⁾ Diese Berichte 17, 1178.

²⁾ Ich verwende ca. 0.02 g Substanz und 0.2 g frisch geschnittenes Kalium, die ich im Reagensrohr unter Schütteln so vorsichtig erwärme, dass das Kalium zunächst nur eben schmilzt und die Substanz möglichst einhüllt.

Ist neben wenig Stickstoff Schwefel in erheblicher Menge vorhanden, so wird das hieraus entstandene Schwefelkalium natürlich das zugefügte Eisenoxyd reduciren und man wird in diesem Falle beim Ansäuern zunächst nicht Berliner Blau, sondern nur eine bläulich-weisse Trübung oder Füllung erhalten. Man kann dann vielleicht in Zweifel gerathen, ob nicht im Wesentlichen nur Schwefel vorliege. Durch Zusatz von Eisenchlorid im Ueberschuss wird dieser Zweifel beseitigt, da dann die Farbe des Niederschlags sofort intensiv blau wird, wenn die Eisencyanverbindung darin enthalten ist. Es liegt also gar kein Bedürfniss vor, die Lassaigne'sche Stickstoffprobe bei schwefelhaltigen Substanzen zu modifizieren; denn die Anwendung eines grossen Ueberschusses von Kalium bei der Probe ist in jedem Falle, auch bei Abwesenheit von Schwefel, zu empfehlen.

Die Beobachtung der kräftig stickstoffübertragenden Wirkung metallischen Eisens legte es nahe, Versuche darüber anzustellen, ob es nicht möglich sei, auf jene Wirkung des Eisens eine technische Methode zur Herstellung von Alkalicyaniden mit Hülfe des Stickstoffs der Luft, unter Ersatz der theuren Alkalimetalle durch ihre Hydroxyde oder Carbonate, zu gründen.

Die Versuche fielen positiv und zum Theil so günstig aus, dass ich die Uebertragbarkeit in's Grosse nicht nur für möglich, sondern sogar für wahrscheinlich hielt. Freilich waren die Resultate ziemlich schwankend, aber es gelang schliesslich doch mit einiger Sicherheit 10 pCt. der verwendeten Soda in Natriumcyanid umzuwandeln; in einigen Fällen stieg die Ausbeute auf mehr als 25 pCt.

Eine genaue Durchsicht der Litteratur zeigte mir nun, dass schon im Jahre 1880 dasselbe Verfahren patentirt worden ist. Die Patente, welche Victor Adler¹⁾ in Wien gehörten, sind nach 6-jährigem Bestehen fallen gelassen worden, was wohl darauf schliessen lässt, dass grosse technische Schwierigkeiten zu überwinden waren.

Immerhin halte ich es nach meinen eigenen Beobachtungen noch immer für möglich, dass die Methode zu einem concurrenzfähigen, technischen Verfahren ausgebildet werden könnte.

Merkwürdiger Weise habe ich in keinem der bekannteren technischen Lehr- und Hand-Bücher die Adler'schen Patente erwähnt gefunden, während überall von den anderen, weniger aussichtsvollen Bemühungen, den Stickstoff der Luft für die Herstellung von Cyaniden-

Dann erst erhitzte ich das Rohr unter Drehen ganz allmählich weiter und glühe es etwa 2 Minuten kräftig, sodass es in der Regel stark deformirt wird. Zum Ablöschen benutze ich 6–8 ccm Wasser.

Gerade darin, dass das Erhitzen der Substanz mit Kalium zu plötzlich und zu kurze Zeit geschieht, liegt wohl der am häufigsten begangene Fehler.

¹⁾ D. R.-Patente No. 12351, No. 18945, No. 24334, No. 32334.

nutzbar zu machen, gesprochen wird; und doch ist es eine unbestreitbare Thatsache, dass unter Mitwirkung von sehn vertheiltem, metallischem Eisen die Bindung des freien Stickstoffs durch ein Gemisch von Soda oder Potasche mit lockerer Kohle in recht bemerkenswerther Menge gelingt, bei Temperaturen, bei denen ohne Mitwirkung des Eisens unter sonst gleichen Verhältnissen keine Spur von Cyanid gebildet wird.

Unbewusst verwerthet man die stickstoffübertragende Wirkung des Eisens vielleicht schon lange bei der Herstellung des Cyankaliums aus stickstoffhaltigen Abfallproducten.

Man giebt den Eisenzusatz hier in der Absicht, den Schwefel zu binden und dadurch die eisernen Schmelzgefässe zu schonen, erreicht aber wahrscheinlich den Effect, dass wenigstens ein Theil des stets in grossem Procentsatz verloren gehenden Stickstoffs der verarbeiteten Abfallproducte mit Hülfe des Eisens festgehalten und in Cyanid übergeführt wird.

Erwähnen will ich hier noch, dass von anderen Metallen, die ich in dieser Richtung prüfte, keines in ausgesprochener Weise eine ähnliche Wirkung ausübt wie das Eisen. Untersucht wurden: Kupfer, Nickel, Chrom, Wolfram und Magnesium. Am deutlichsten, wenn auch minimal, war eine Wirkung bei Magnesium zu erkennen, dann folgten Wolfram, Chrom und Nickel und endlich Kupfer, das sich bei den angewendeten Temperaturen ganz und gar wirkungslos erwies.

Versuche.

A. Versuche, welche die Unbrauchbarkeit der O. Jacobsen'schen Methode darthun.

In allen Fällen wurden ungefähr 0.02 g Substanz und 0.2 g Kalium verwendet und die Probe zur Controlle zunächst ohne Zusatz und dann unter Zusatz von ungefähr 0.5 g reitem, aus Eisenoxyd durch Wasserstoff hergestelltem Eisen ausgeführt. In einigen Fällen wurden außerdem noch Versuche mit kleineren Mengen Eisen angestellt.

Ueberall wurde ohne Eisen keine, mit 0.5 Eisen nach 1—2 Minuten langem Glühen eine kräftige Reaction erhalten, während kleinere Zusätze von Eisen eine der Eisenmenge schätzungsweise ungefähr proportionale Menge von blauem Niederschlag oder Färbung hervorriefen.

Wurde das Glühen nur ganz kurze Zeit, etwa $\frac{1}{4}$ Minute, fortgesetzt, so blieb auch bei Gegenwart von Eisen die Reaction bisweilen aus.

Mit vorstehendem Ergebniss wurden folgende Substanzen geprüft: Milchzucker, Zuckerkohle, Hydrochinon, β -Naphthol, Salicylsäure, Phtalsäureanhydrid, Anthrachinon, naphtalin- α - und - β -sulfossaures Natrium.

Ein wenig abweichend verhielt sich krystallisiertes, methyl-schwefelsaures Kalium, das mit 0.05 g Eisen noch gar keine, wohl aber mit 0.5 g eine sehr deutliche, aber nicht gerade starke Reaction erkennen liess. Die Ursache hierfür liegt ohne Zweifel darin, dass das Salz wenig Neigung besitzt, unter den Versuchsbedingungen Kohle abzuscheiden.

**B. Versuche, welche die Anwendbarkeit der
Lassaigne'schen Stickstoffprobe auch bei Anwesenheit
von Schwefel darthun.**

Auch hier wurde überall ungefähr 0.02 g Substanz und 0.2 g Kalium verwendet und stets eine deutliche, durch Eisenchlorid verstärkbare, in den meisten Fällen direct eine kräftige Stickstoffreaction erhalten.

Es wurden untersucht:

Taurin, Allylsulfocarbamid, Kaliumsulfocyanid, Sulfocarbanilid, Thio-*p*-Toluidin, Benzidinsulfon, Sulfanilsäure, naphthionsaures Natrium, ein Gemenge gleicher Theile Sulfanilsäure und Schwefel, ein Gemenge gleicher Theile naphthionsauren Natriums und Schwefel, Methylenblau, ein Gemenge von 1 Theil 2-Amido-8-oxynaphtalin-6-monosulfosäure und 2 Theilen 1-Oxynaphtalin-4,7-disulfosäure, Sulfophenylsulfanilsäure und endlich eine Anzahl schwefelhaltiger Azo- und Triphenylmethan-Farbstoffe.

In keinem Falle war das Ergebniss zweifelhaft, trotzdem in einigen Fällen Schwefel in ganz unverhältnismässig grosser Menge sehr kleinen Mengen Stickstoff gegenüberstand.

Die entgegengesetzte Angabe Jacobsen's, die meisten Verbindungen, welche neben Stickstoff Schwefel enthalten, gäben die Lassaigne'sche Stickstoffreaction nicht, ist nur dadurch erklärlich, dass Jacobsen relativ wenig Kalium bei der Probe benutzt hat. In diesem Falle bleibt, wie Graebe (l. c.) gefunden hat, die Reaction in der That bisweilen aus.

Ueber die in sehr grosser Zahl ausgeführten Versuche, welche die praktische Verwerthung der stickstoffübertragenden Wirkung des Eisens für die Darstellung von Alkalicyaniden bezweckten, wird später an anderer Stelle berichtet werden, da die Versuche noch fortgeführt werden sollen.

Technolog. Institut der Universität Berlin.
