

**161. B. M. Margosches und Erwin Vogel:
Studien über die Kjeldahlisation der Mononitro-phenole,
Mononitro-benzoesäuren und der Mononitro-zimtsäuren.**

[Aus d. Labor. für chem. Technologie I d. Deutsch. Techn. Hochschule Brünn.]

(Eingegangen am 20. März 1922.)

In unserer Mitteilung: »Über den Einfluß des Substituenten bei der Kjeldahlisation von aromatischen Nitroverbindungen«¹⁾ stellten wir u. a. fest, daß bei der Bestimmung des Stickstoffgehaltes der Mononitro-phenole und -benzoesäuren nach dem Kjeldahl-Gunning-Verfahren nur die *ortho*-Derivate den ihrer Zusammensetzung entsprechenden Stickstoffwert ergeben.

Das Verhalten der genannten isomeren Mononitro-Verbindungen war unter den Bedingungen untersucht worden, welche bei der Verwendung von 0.2 g Substanz, 20 ccm konz. Schwefelsäure und 10 g Kaliumsulfat eintreten. Um das Ergebnis dieser Untersuchungen deuten zu können, erschien es von Interesse, bei weiteren Versuchsreihen den Zusatz von Kaliumsulfat auszuschalten bzw. dessen Menge zu vermindern. Wir versuchten ferner, zwecks Erweiterung des Anwendungsbereiches des Kjeldahlisationsverfahrens, die beim Behandeln der genannten Isomeren mit konzentrierter Schwefelsäure unter Verwendung verschiedener Zusätze sich abspielenden Reaktionen ausschließlich auf dem Wege der »Kjeldahlisation« quantitativ zu verfolgen. Es wurde hierfür zunächst das Verfahren der »stufenweisen Kjeldahlisation« herangezogen und weiter auch die »Kjeldahlisation der Kjeldahlisationsdestillate« durchgeführt. Einige Versuchsreihen bezweckten das Studium des Verhaltens der genannten Produkte bei der Kjeldahlisation unter Zusatz von Kupferoxyd, Quecksilberoxyd, Natriumsulfat bzw. Lithiumsulfat. Schließlich wurde das bereits in der oben genannten Mitteilung angedeutete, von dem der Mononitro-phenole bzw. -benzoesäuren abweichende Verhalten der Mononitro-zimtsäuren bei der Kjeldahlisation, unter verschiedenen Versuchsbedingungen untersucht.

Beschreibung der Versuche.

A. Kjeldahlisation der Mononitro-phenole und Mononitro-benzoesäuren.

Es zeigte sich, daß beim Kjeldahlisieren oben genannter Verbindungen mit konz. Schwefelsäure, ohne Zusatz von Kaliumsulfat die *ortho*-Verbindungen den richtigen Stickstoffwert

¹⁾ B. M. Margosches und Erwin Vogel, B. 52, 1992 [1919].

ergeben. Bei den ortsisomeren *meta*- und *para*-Verbindungen fielen die erzielten Werte niedriger als die berechneten und — auffallenderweise — bedeutend höher aus, als die Werte bei der Kjeldahlisation unter Mitverwendung von Kaliumsulfat nach Kjeldahl-Gunning (Versuchsreihe I).

Versuchsreihe I.

Versuchs-Nr.	Substanz	Einwage in g	Zusatz		Versuchs- dauer in Stdn.	Ver- brauch cem "/ ₁₀ -Säure	% N ge- funden
			H ₂ SO ₄ konz.	K ₂ SO ₄			
Mononitro-phenole (% N ber.: 10.07).							
1	<i>ortho</i> -	0.2110	20 cem	10 g	3	15.35	10.10
1a	»	0.2012	»	—	15	14.29	10.00
2	<i>meta</i> -	0.2042	»	10 g	3	12.75	8.75
2a	»	0.2014	»	—	10	13.68	9.51
3	<i>para</i> -	0.2278	»	10 g	3	9.20	5.66
3a	»	0.2010	»	—	7 1/2	9.54	6.64
Mononitro-benzoesäuren (% N ber.: 8.39).							
4	<i>ortho</i> -	0.2124	20 cem	10 g	3	12.72	8.39
4a	»	0.2006	»	»	10	11.77	8.24
5	<i>meta</i> -	0.2406	»	»	3	6.06	3.53
5a	»	0.2008	»	»	7 1/2	9.10	6.34
6	<i>para</i> -	0.2577	»	»	3	3.84	2.08
6a	»	0.2000	»	»	5	8.75	6.12

Versuchsreihe II.

Versuchs-Nr.	Substanz	Einwage in g	Zu-satz	Abgestellt in folgendem Stadium der Kjeldahlisation	Dauer	Verbrauch cem $\frac{n}{10}$ -Säure	% N gefunden
1	<i>o</i> -Nitro-phenol (% N ber. 10.07)	0.2036	20 cem Schwefelsäure konz., 10 g Kaliumsulfat	erste Bräunung (Anfangsstadium)	25 Min.	10.66	7.34
2		0.2014		heftigste Reaktion	30 »	14.34	10.00
3		0.2026		orange, fast beendet	40 »	14.50	10.02
4		0.2000		beendet	3 Stdn.	14.43	10.10
5	<i>o</i> -Nitro-benzoesäure (% N ber. 8.39)	0.2010		erste Bräunung (Anfangsstadium)	25 Min.	7.27	5.06
6		0.2030		heftigste Reaktion	35 »	10.80	7.50
7		0.2000		orange, fast beendet	50 »	11.30	7.92
8		0.2000		beendet	3 Stdn.	11.92	8.35

Stufenweise Kjeldahlisation: Bei der Einwirkung eines Gemisches von 20 ccm konz. Schwefelsäure und 10 g Kaliumsulfat auf *o*-Nitro-phenol bezw. auf *o*-Nitro-benzoesäure zeigte sich eine Periode, in der das Kjeldahlisationsgemisch schwarz und vollständig undurchsichtig war, während bei den isomeren *meta*- und *para*-Nitroverbindungen meistens nur eine leichte Bräunung auftrat. Dieser Unterschied ließ sich durch »stufenweise Kjeldahlisation« quantitativ verfolgen.

Die Resultate der Versuchsreihe II zeigen, daß beim *o*-Nitro-phenol und bei der *o*-Nitro-benzoesäure schon im Stadium der ersten leichten Bräunung, die beim Anwärmen auftritt, der größte Teil des Stickstoffwertes und in der Periode der heftigsten Reaktion nahezu der berechnete Stickstoffwert erreicht wird.

Grundsätzlich verschieden vom Verhalten der *o*-Nitro-benzoesäure ist das aus der Versuchsreihe III zu entnehmende Verhalten der *p*-Nitro-benzoesäure.

In der Periode der ersten Bräunung ist fast gar kein Stickstoffwert erhältlich und der ganze Stickstoff in einer Form vorhanden, die bei der Kjeldahlisation mit Phenol fast den berechneten Stickstoffgehalt ergibt. Im Augenblick der heftigsten Reaktion steigt die Menge des mit 20 ccm konz. Schwefelsäure und 10 g Kaliumsulfat kjeldahlisierbaren Stickstoffgehaltes in geringem Maße, während die Menge des mit Phenol kjeldahlisierbaren Anteiles fällt, und schließlich beim Farbloswerden wird der — wiederholt gefundene — Stickstoffwert von 2—2.3 % erreicht, der auch durch neuerliche Kjeldahlisation unter Zusatz von Phenol nicht mehr gesteigert werden kann.

Versuchsreihe III.

Versuchs-Nr.	Substanz	Ein- wage in g	Zu- satz	Abgestellt in folgen- dem Sta- dium der Kjeldahl- isation	Zeit z Errei- chung des bezeich- neten Stadiums	Nach Ab- stellung + 1 g Phenol weiter kjeldah- lisiert	Ver- brauch ccm "/ ₁₀ - Säure	% N ge- funden
1	<i>p</i> -Nitro- benzoe- säure (% N ber. 8.39)	0.2000	20 ccm konz. H ₂ SO ₄ + 10 g K ₂ SO ₄	erste Bräunung heftigste Reaktion	15 Min.	—	0.15	0.10
2		0.2009			15 "	5 Stdn.	11.01	7.74
3		0.2002			30 "	—	0.40	0.28
4		0.2000			30 "	5 Stdn.	9.80	6.86
5		0.2000		beendet	3 Stdn.	—	2.95	2.06
6		0.2002			3 "	5 Stdn.	3.05	2.10

Die durch die Versuchsreihe III numerisch wiedergegebenen Daten und das oben angeführte Verhalten bei der Kjeldahlisation mit konz. Schwefelsäure ohne Zusatz von Kaliumsulfat gestatten auch einen Schluß auf die Wirkung des Kaliumsulfates. Jedenfalls ist diese, wie

die Versuchsreihe IV zeigt, abhängig von der Menge des Kaliumsulfates, die auf 20 ccm Schwefelsäure und bestimmte Mengen Substanz verwendet wird. Mit steigendem Kaliumsulfat-Gehalt erniedrigt sich der Anteil an kjeldahlisierbarem Stickstoff¹⁾.

Versuchsreihe IV.

Versuchs-Nr.	Substanz	Einwage in g	Zusatz an K_2SO_4 in g	Farbe während der Hauptreaktion	Dauer	Verbrauch ccm $\frac{1}{10}$ -Säure	% N gefunden
1	p-Nitrobenzoesäure (% N ber. 8.39)	0.2000	12.5	hellgelb	3 Stdn.	2.37	1.65
2		0.2000	10.0	gelb	"	3.35	2.30
3		0.2004	7.5	rotgelb	"	3.31	2.31
4		0.2015	5.0	rotgelb	"	6.41	4.45
5		0.2000	2.5	braun	"	8.48	5.94
6		0.2000	0.5	dunkelbraun	"	9.54	6.68

Es war von Interesse, festzustellen, inwieweit sich das Verhalten des Kaliumsulfates durch andere Zusätze beeinflussen läßt. Namentlich erschien es wichtig, das Verhalten der bekannten Kjeldahlisationskatalysatoren Kupferoxyd und Quecksilberoxyd zu untersuchen.

Nach Versuchsreihe V wirken die Katalysatoren Kupferoxyd und Quecksilberoxyd derart, daß nahezu der berechnete Stickstoffwert erhältlich ist.

Versuchsreihe V.

Vers.-Nr.	Substanz	Einwage in g	Zusatz 20 ccm H_2SO_4 konz. und:	Dauer	Verbr. ccm $\frac{1}{10}$ -Säure	% N gef.
1.	p-Nitrobenzoesäure (% N ber. 8.39)	0.2005	0.5 g CuO	3 Stdn.	11.66	8.14
2.		0.2008	0.5 " CuO	"		
			10 " K_2SO_4	"	11.62	8.12
3.		0.2004	0.25 " HgO	"	11.54	8.06
4.		0.2015	0.5 " HgO	"	11.66	8.10
5.		0.2002	0.25 " HgO	"		
			10 " K_2SO_4	"	8.01	5.60
6.		0.2020	0.5 " HgO	"		
			10 " K_2SO_4	"	7.42	5.15
7.		0.2006	0.5 " HgO	"		
			7.5 " K_2SO_4	"	9.18	6.41
8.		0.2006	0.5 " HgO	"		
			5.0 " K_2SO_4	"	10.63	7.42
9.		0.2012	0.5 " HgO	"		
			0.5 " K_2SO_4	"	11.33	7.89

¹⁾ Die Verhältnisse bei der Einwirkung von 20 ccm Schwefelsäure und 10 g Kaliumsulfat auf verschiedene Mengen von p-Nitrobenzoesäure wurden nicht näher untersucht.

Das zu kjeldahlisierende Gemisch der *p*-Nitro-benzoesäure färbte sich schwarz; die Wirkung von Kupferoxyd und Quecksilberoxyd war also eine wesentlich andere als die Wirkung des Kaliumsulfates.

Von Interesse ist ferner, daß Kupferoxyd in seiner günstigen Wirkung durch Kaliumsulfat nicht behindert wird, während ein Einfluß zugesetzten Kaliumsulfates auf die Wirkung des Quecksilberoxyds sich geltend macht und zwar so stark, daß der mit 0.5 g Quecksilberoxyd + 10 g Kaliumsulfat bei 0.2 g Substanz erreichte Stickstoffwert unterhalb des mit konz. Schwefelsäure ermittelten Wertes liegt.

Um den erwähnten Einfluß des Kaliumsulfates auf das Quecksilber bei der Kjeldahlisation der *p*-Nitro-benzoesäure näher kennen zu lernen, wurde die Versuchsreihe VI durchgeführt, bei welcher von der »stufenweisen Kjeldahlisation« Gebrauch gemacht wurde.

0.2 g *p*-Nitro-benzoesäure wurden zuerst wie oben mit 0.5 g Quecksilberoxyd und 10 g Kaliumsulfat kjeldahlisiert und dabei die Werte 5.98 und 6.05% N erhalten. Hierauf wurden 0.2 g *p*-Nitro-benzoesäure mit 0.5 g Quecksilberoxyd bis zum Farbloswerden kjeldahlisiert und dann erst 10 g Kaliumsulfat zugesetzt; die Werte waren in diesem Falle, wie vorausszusehen war, so hoch, wie bei der Kjeldahlisation unter ausschließlichem Zusatz von konz. Schwefelsäure und Quecksilberoxyd.

Versuchsreihe VI.

Vers.-Nr.	Substanz	Ein- wage in g	Zusatz 20 cem H ₂ SO ₄ konz. und:	Abgest. i. folgd. Stad. d. Kjeldahl.	Dauer bis z. dies. Stad.	Verbr. cem "/ ₁₀ - Säure	% N gef.
1.	p-Nitro-benzoesäure (% N ber. 8.39)	0.2000	0.5 g HgO	beendet	30 Min.	8.65	6.05
2.		0.2015	10 » K ₂ SO ₄				
3.		0.2000	0.5 » HgO	beendet Auf- hellung	30 »	8.60	5.98
4.		0.2000	10 » K ₂ SO ₄				
			0.5 » HgO	Auf- hellung	20 » ¹⁾	11.48	8.05
			0.5 » HgO				
				Auf- hellung	20 » ²⁾	11.48	8.05

Durch die Versuchsreihe VII wurde das Verhalten des Natrium- und Lithiumsulfates, die als Ersatz für das Kaliumsulfat verwendet wurden, festgestellt.

Um einen Vergleichswert zu haben, wurde Natriumsulfat sowohl in der Menge von 10 g, wie auch in der 10 g Kaliumsulfat äquivalenten Menge von

¹⁾ Nach dem Abstellen 10 g K₂SO₄ zugesetzt und 10 Min. weiter kjeldahlisiert.

²⁾ Nach dem Abstellen 10 g K₂SO₄ zugesetzt und 3 Stdn. weiter kjeldahlisiert.

8.15 g Natriumsulfat verwendet. Außerdem wurden auch geringere Mengen in Anwendung gebracht, um gegebenenfalls auch katalytische Wirkungen beobachten zu können.

Bei der 10 Gramm en Kaliumsulfat äquivalenten Menge von 6.31 g Lithiumsulfat wurde ein bedeutend höherer Stickstoffwert erreicht als bei der Verwendung von 10 g Kaliumsulfat.

Versuchsreihe VII.

Vers.-Nr.	Substanz	Einwage in g	Zusatz 20 ccm H_2SO_4 und:	Dauer	Verbr. ccm $\frac{N}{10}$ -Säure	% N gef.
1.	p -Nitro-benzoesäure (% N ber. 8.39)	0.2000	10 g Na_2SO_4	3 Stdn.	4.44	3.11
2.		0.2000	8.15 » Na_2SO_4 ¹⁾	»	5.62	3.93
3.		0.2000	8.15 » Na_2SO_4	»	6.03	4.22
4.		0.2000	0.5 » Na_2SO_4	»	9.49	6.64
5.		0.2018	10 » Li_2SO_4	»	5.13	3.56
6.		0.2010	6.31 » Li_2SO_4 ¹⁾	»	6.36	4.43
7.		0.2012	2.5 » Li_2SO_4	»	8.65	6.03
8.		0.2015	0.5 » Li_2SO_4	»	9.56	6.65

Die Wirkung des Natriumsulfates bleibt hinter der des Kaliumsulfates zurück. Das Verhalten des Lithiumsulfates war fast gleich dem des Natriumsulfates.

Mit fallendem Lithiumsulfat-Gehalt näherte sich der gefundene Stickstoffwert dem mit reiner Schwefelsäure erhaltenen.

Die Verhältnisse bei der Kjeldahlisation der m -Nitro-benzoesäure, dargestellt durch Versuchsreihe VIII, sind den Verhältnissen bei der Kjeldahlisation der p -Nitro-benzoesäure ähnlich.

Versuchsreihe VIII.

Vers.-Nr.	Substanz	Einwage in g	Zusatz 20 ccm H_2SO_4 konz. und:	Dauer	Verbr. ccm $\frac{N}{10}$ -Säure	% N gef.
1.	m -Nitro-benzoesäure (% N ber. 8.39)	0.2406	10.0 g K_2SO_4	3 Stdn.	6.06	3.53
2.		0.2000	12.5 » K_2SO_4	»	3.85	2.69
3.		0.2000	0.5 » CuO	»	11.70	8.20
4.		0.2012	0.5 » CuO	»	11.96	8.33
5.		0.2005	10.0 » K_2SO_4	»	10.31	7.20
6.		0.2000	0.5 » HgO	»	9.83	6.88
			10.0 » K_2SO_4	»		

Mit steigenden Mengen Kaliumsulfats fällt der kjeldahlisierbare N-Gehalt. Kupferoxyd wirkt so ein, daß fast der berechnete Stickstoffwert erreicht wird. Quecksilberoxyd wirkt nicht günstig; die Wirkung wird durch Zusatz von Kaliumsulfat beeinflusst, indem der Anteil an kjeldahlisierbarem Stickstoff

¹⁾ Äquivalent 10 g K_2SO_4 .

sinkt; allerdings nicht im selben Maße, wie dies bei der *p*-Nitro-benzoesäure angeführt wurde.

Kjeldahlisation der Kjeldahlisationsdestillate: Es sind im Folgenden *p*- und *m*-Nitro-benzoesäure und *p*-Nitro-phenol einer näheren Untersuchung unterzogen worden, da Verbindungen, welche nach Kjeldahl-Gunning vom berechneten Stickstoffgehalt stark abweichende Werte ergeben, sich in erster Linie hierfür eignen.

Die Kjeldahlisation wurde in einem Jenenser Fraktionierkolben vorgenommen, dessen sonst für ein Thermometer bestimmte Öffnung mit einem eingeschlifenen Glasstopfen versehen war, mit welchem nach Einführung der Substanz, 20 ccm Schwefelsäure und 10 g Kaliumsulfat der Kolben verschlossen wurde. Die Kjeldahlisation wurde zuerst bis zur Lösung des Kaliumsulfates, ungefähr durch 10 Min. mit ganz kleiner Flamme vorgenommen, dann wurde bis zum Farbloswerden normal erhitzt. Um die letzten Anteile zu destillieren, wurde schließlich über freier Flamme gearbeitet. Das Destillat wurde in ein Gemisch von 20 ccm konz. Schwefelsäure, 1 g Phenol und 0,5 g Kupferoxyd geleitet. Der Kjeldahlisationsrückstand im Fraktionierkolben wurde mit Natronlauge destilliert und ebenso auch das mit Phenol und Kupferoxyd versetzte Kjeldahlisationsdestillat nach vorgenommener Kjeldahlisation behandelt.

Bei wiederholt durchgeführter Kjeldahlisation der *p*-Nitro-benzoesäure nach dieser Art wurden recht gut übereinstimmende Werte gefunden und zwar im Mittel bei der Kjeldahlisation von 0.2000 g *p*-Nitro-benzoesäure + 20 ccm konz. H_2SO_4 + 10 g K_2SO_4 im Rückstand

4.35 % Stickstoff,

im Destillat nach der Kjeldahlisation mit 20 ccm H_2SO_4 + 1 g Phenol + 0.5 g CuO

3.20 % Stickstoff.

Es ist wichtig zu bemerken, daß bei der Kjeldahlisation der *p*-Nitro-benzoesäure das gesamte Sublimat, welches sich zu Anfang des Prozesses bildet, in die Vorlage getrieben wurde.

Der mit 4.35 % im Rückstand festgestellte Stickstoffwert liegt um 2 % höher als der mit der normalen offenen Kjeldahl-Apparatur gefundene. Die Erklärung liegt darin, daß unter den geänderten Verhältnissen bei der stattfindenden Kondensation der Schwefelsäure und ihrem Zurückfließen ins Kölbchen die Konzentration des Kaliumsulfats im Kjeldahl-Gemisch niedriger blieb als bei der normalen Kjeldahlisation (vergl. Versuchsreihe I) und daher größere Mengen an kjeldahlisierbarem Stickstoff zu erzielen waren.

Vollkommen ähnlich liegen die Verhältnisse bei der *m*-Nitro-benzoesäure. Hier wurden im Rückstand der Kjeldahlisation von

0.2000 g *m*-Nitro-benzoesäure + 20 ccm Schwefelsäure + 10 g Kaliumsulfat

4.41 % Stickstoff

und im Destillat nach der Kjeldahlisation mit 20 ccm Schwefelsäure + 1 g Phenol + 0.5 g Kupferoxyd

3.28 % Stickstoff

erhalten.

Schließlich wurde das Verhalten des *p*-Nitro-phenols untersucht. Mehrere vollkommen übereinstimmende Versuche ergaben bei der Kjeldahlisation von 0.2000 g *p*-Nitro-phenol unter Zusatz von 10 g Kaliumsulfat und 20 ccm Schwefelsäure durch Destillation des Kjeldahlisierten Rückstandes mit Natronlauge

6.40 % Stickstoff.

Bei der Kjeldahlisation nach Kjeldahl-Gunning wurden beim *p*-Nitro-phenol nur 5.66 % Stickstoff gefunden. Die Differenz ist hier sowie bei der *p*-Nitro-benzoesäure mit den durch die Apparatur geänderten Verhältnissen zu erklären. Bei der Kjeldahlisation des Destillats unter Mitankwendung von Phenol konnte in diesem Falle kein kjeldahlisierbarer Stickstoff erhalten werden.

Die angeführten Ergebnisse sind in der Versuchsreihe IX übersichtlich zusammengestellt.

Versuchsreihe IX.

Vers. Nr.	Substanz	Ein- wage in g	% N ¹⁾ im dest. Rückstand	% N ²⁾ im Destillat	Gesamt- N gef.	Gesamt- N ber.
1.	<i>p</i> -Nitro-benzoesäure	0.2000	4.35	3.20	7.55	8.39
2.	<i>m</i> - " "	0.2000	4.41	3.28	7.69	8.39
3.	<i>p</i> -Nitro-phenol	0.2000	6.40	—	6.40	10.07

Es ergibt sich, daß *p*-Nitro-benzoesäure und *p*-Nitro-phenol bei der Kjeldahlisation ein grundsätzlich verschiedenes Verhalten zeigen.

Die *p*-Nitro-benzoesäure gibt bei der Kjeldahlisation einen flüchtigen stickstoff-haltigen Körper ab, der unter Zusatz von Phenol und Kupferoxyd kjeldahlisierbar ist, während das *p*-Nitro-phenol eine weit kompliziertere Zerlegung erleidet unter Bildung von Produkten, die sich der Kjeldahlisation bei Zusatz von Phenol und Kupferoxyd vollständig entziehen.

¹⁾ Destillation mit Natronlauge.

²⁾ Durch Kjeldahlisation unter Zusatz von 1 g Phenol + 0.5 g Kupferoxyd und nachfolgender Destillation mit Natronlauge.

Vielleicht ist das Verhalten von *p*-Nitro-benzoesäure und *p*-Nitrophenol für andere Verbindungen oder Gruppen von Verbindungen charakteristisch.

B. Kjeldahlisation der Mononitro-zimtsäuren.

Das Verhalten der *o*-Nitro-benzoesäure bei der Kjeldahlisation bewies, daß die Carboxylgruppe in benachbarter Stellung zur Nitrogruppe die Kjeldahlisation der letzteren quantitativ gestaltet. Wenn die Carboxylgruppe in eine ungesättigte Seitenkette tritt, macht sich ihr Einfluß auf die Kjeldahlisation der Nitrogruppe auch dann günstig bemerkbar, wenn die Seitenkette in *meta*- oder *para*-Stellung zur Nitrogruppe gelagert ist.

Bei der Kjeldahlisation der *m*- und *p*-Nitro-zimtsäure unter Zusatz von Kaliumsulfat wurden ebenso wie bei der Kjeldahlisation der *o*-Nitro-zimtsäure den berechneten sehr nahekommende Werte gefunden (Versuchsreihe X).

Auch bei der Kjeldahlisation mit konz. Schwefelsäure ohne Zusatz von Kaliumsulfat und ebenso bei der Kjeldahlisation unter Zusatz von Kupferoxyd wurden günstige Resultate erzielt.

Versuchsreihe X.

Vers.-Nr.	Substanz	Einwage in g	Zusatz 20 cem H ₂ SO ₄ konz. +	Dauer in Stdn.	Verbr. cem $\frac{1}{10}$ -Säure	% N gef.
Mononitro-zimtsäuren (% N ber. 7.25).						
1.	<i>ortho</i> -	0.2022	10 g K ₂ SO ₄	4	10.04	6.96
2.	<i>meta</i> -	0.2032	10 » K ₂ SO ₄	4	9.84	6.78
3.	<i>para</i> -	0.2003	10 » K ₂ SO ₄	4	9.84	6.88
4.	<i>ortho</i> -	0.2008	—	16	9.93	6.93
5.	<i>meta</i> -	0.2014	—	16	10.15	7.06
6.	<i>para</i> -	0.2010	—	16	9.94	6.93
7.	<i>para</i> -	0.2354	0.5 g CuO	3	11.58	6.89
8.	<i>ortho</i> -	0.2019	1 g Phenol 10 » K ₂ SO ₄	5	9.89	6.88
9.	<i>meta</i> -	0.2004	1 » Phenol 10 » K ₂ SO ₄	5	10.29	7.20
10.	<i>para</i> -	0.2030	1 » Phenol 10 » K ₂ SO ₄	5	10.39	7.17

Unter der Voraussetzung, daß die Zimtsäure im Kjeldahlisationsgemisch den Nitro-Stickstoff quantitativ fixiert, wäre der Zimtsäure eine günstige Wirkung bei der Kjeldahlisation aromatischer Nitroverbindungen zuzuschreiben. Inwieweit sich die Zimtsäure hierfür eignet, wird an anderer Stelle im Zusammenhang mit Fragen, die den analytischen Teil des Kjeldahlisationsverfahrens betreffen, mitgeteilt werden.

Die Kjeldahlisationsstudie wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

Schlußfolgerung.

Aus unserer früheren Mitteilung¹⁾ war zu entnehmen, daß bei den Mononitroverbindungen: Mononitro-phenolen, -benzoesäuren, -aldehyden usw. die Hydroxyl-, Carboxyl- und Aldehydgruppe in benachbarter Stellung zur Nitrogruppe die Kjeldahlisation des Nitro-Stickstoffs ermöglicht. Die Wirkung der benachbarten Hydroxyl-, Carboxyl- und Aldehydgruppe wird wahrscheinlich in erster Linie so orientierend sein, daß die SO_3H -Gruppe in eine Stellung tritt, die eine stabile, der Kjeldahlisation zugängliche Sulfonsäure ergibt.

Unter Festhaltung der angeführten Gesichtspunkte und Beobachtung der Orientierungsgesetze der organischen Synthese dürfte es wohl gelingen, einen Einblick in den Kjeldahlisationsprozeß der genannten Nitroverbindungen, möglicherweise auch anderer sich ähnlich verhaltender aromatischer Nitroverbindungen zu gewinnen.

Das Verhalten der isomeren Mononitro-phenole, der isomeren Mononitro-benzoesäuren und das der isomeren Mononitro-zimtsäuren bei der Kjeldahlisation mit konz. Schwefelsäure und Kaliumsulfat, bzw. mit konz. Schwefelsäure ohne Zusatz von Kaliumsulfat, erwies sich sowohl vom organisch-chemischen, wie auch vom analytisch-chemischen Standpunkte aus von besonderem Interesse.

Die in der Literatur sehr verbreitete Angabe, wonach »organische Substanzen mit Stickstoff-Sauerstoff-Bindung (NO_2 usw.) nicht direkt, sondern nur unter Mitwirkung von organischen Zusätzen (Rohrzucker, Phenol, Benzoesäure, Oxalsäure, Salicylsäure usw.), kjeldahlisierbar sind«, entspricht nicht ganz den Tatsachen. Auch das bis in die neueste Zeit in der analytischen Literatur anzutreffende Postulat: »die Stickstoffbindung ist für die erfolgreiche Durchführung der direkten Kjeldahlisation eines stickstoff-haltigen Produkts organischer Natur entscheidend« bedarf — unter Heranziehung des sterischen Moments — einer Berichtigung.

¹⁾ B. 52, 1992 [1919].