

Salzsäure-Lignin zusammen 24% Protocatechusäure und Brenzcatechin, also ganz dieselbe Menge, die ich vorher aus polymerem Coniferylalkohol erhalten hatte. Im übrigen möchte ich auf Franz Fischers und Troppsch¹³⁾ eingehende vergleichende Untersuchungen über Lignin und Cellulose verweisen. Heußner¹⁴⁾ ist zu der Auffassung gekommen, daß das Lignin die Kombination eines Kohlenhydrats und eines hydroaromatischen Körpers ist, wobei er sich auf Hägglungs Beobachtung stützt, daß das Salzsäure-Lignin beim Invertieren mit verd. Säure in der Wärme beträchtliche Mengen Kohlenhydrat abspaltet. Ein vollkommen analoger Fall liegt aber beim Coniferylalkohol vor. Wenn Coniferin mit verd. Säuren erwärmt wird, so scheidet sich, wie Tiemann seinerzeit gezeigt hat, ein unlöslicher Körper von anderer Zusammensetzung als Coniferylalkohol ab. Dieser besteht, wie ich¹⁵⁾ früher gezeigt habe, aus einem polymeren Coniferylalkohol + 10% Zucker. Er ist vollständig unlöslich in Wasser und ähnelt sehr dem Lignin.

1.724 g Coniferin wurden im Dampfschrank mit 25 ccm 0.2-n. HCl 12 Stdn. erhitzt. Hierbei wurden 0.9924 g des unlöslichen Körpers als Kruste auf dem Boden erhalten. Diese wurde pulverisiert, mit 200 ccm Wasser und 15 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.425 versetzt und 5 Stdn. erwärmt. Mit Fehlingscher Lösung wurde in der Lösung 0.1772 g Cu = 0.0877 g Glykose 8.83% erhalten. Dieser Zucker ist aber, wie wir aus Tiemanns Untersuchung wissen, kein konstituierender Bestandteil des Coniferylalkohols, der sich auf normale Weise abspaltet, wenn Coniferin unter geeigneten Bedingungen mit Emulsin behandelt wird. Der polymere Coniferylalkohol blieb nach der Invertierung als ein unlösliches Pulver zurück.

Es ist demnach per analogiam klar, daß der Zucker, der im Lignin nachgewiesen worden ist, nicht zu dem Lignin als solchem gehört.

Es sei schließlich an die für die Beurteilung des Lignins wichtige Beobachtung von Amé Pictet und Madeleine Guulii¹⁶⁾ erinnert, daß unter den Phenolen, die bei der trockenen Destillation des Lignins entstehen, Eugenol ein konstantes Produkt aller Fraktionen ist. Hiermit stimmt auch überein, daß sowohl Methyl- als auch Äthyl- und *n*-Propyl-kreosol konstante Bestandteile in Nadelholzteer sind.

74. Ludwig Moser und Alfred Brukl: Die Trennung des Eisens und Aluminiums von Mangan und Magnesium, sowie von Phosphorsäure mit Sulfo-salicylsäure.

(Unter teilweiser Mitarbeit von Ilona Vén.)

[Aus d. Laborat. für Analyt. Chemie d. Techn. Hochschule in Wien.]

(Eingegangen am 9. Januar 1925.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde bereits gezeigt, daß man die komplexbildende Eigenschaft der Sulfo-salicylsäure für die quantitative Trennung bestimmter Metall-Ionen mit Vorteil benützen kann. Auf diesem Wege lassen sich Eisen(III)- und Aluminium- vom Titan(IV)-Ion trennen, indem diese mit Sulfo-salicylsäure lösliche Komplexsalze verschiedener Beständigkeit bilden. Das Prinzip der Trennung beruht darauf, daß Eisen(III)-Ion mit Sulfo-salicylsäure eine dunkelviolettrote Lösung bildet, aus der weder Am-

¹³⁾ B. 56, 2418 [1923]. ¹⁴⁾ Der Papier-Fabrikant 1924, Heft 15.

¹⁵⁾ B. 56, 305 [1923]. ¹⁶⁾ Helv. 6, 627.

¹⁾ L. Moser und E. Irányi, M. 43, 679 [1922].

moniak noch Ammoniumcarbonat einen Niederschlag erzeugen, jedoch durch Schwefelammonium Ferrosulfid gefällt wird. Titan(IV) gibt unter den gleichen Bedingungen eine gelbrote Lösung, aus der beim Kochen mit Ammoniak erst in der Siedehitze gut filtrierbares, dichtes $\text{TiO}_2 + \text{aq.}$ niedergeschlagen wird, während das entsprechende Aluminiumkomplex-Ion unverändert erhalten bleibt. Seitdem wurde gefunden, daß die Sulfo-salicylsäure, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})^1(\text{OH})^2(\text{SO}_3\text{H})^5$, weitgehende Anwendung für die Trennung verschiedener Metalle finden kann; diese Fähigkeit verdankt sie der Anwesenheit der drei verschiedenen Gruppen, denn es ist schon lange bekannt, daß das Vorhandensein von zwei solchen Gruppen, also etwa einer Hydroxyl- und einer Carboxyl-(Sulfonsäure-)gruppe, nicht ausreicht zur Bildung von löslichen Metallkomplex-Ionen.

Wir verwendeten bei unseren Versuchen sowohl käufliche Sulfo-salicylsäure, wie auch ein von uns selbst dargestelltes Produkt. Es wurde festgestellt, daß es nicht möglich war, ein absolut aschenfreies Präparat zu erhalten; der Aschengehalt der käuflichen Säure betrug im Höchstausmaße etwa 0.1 % an CaO , MgO und Fe_2O_3 zusammen, was bei der Verwendung der Säure in der Analyse zu berücksichtigen ist. Deshalb versuchten wir, uns Sulfo-salicylsäure selbst darzustellen, indem wir nach Remsen²⁾ die Salicylsäure sulfurierten, das Bleisalz mehrmals fraktioniert fällten und aus heißem Wasser umkristallisierten. Schließlich wurde es zwecks Gewinnung der reinen Säure durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Bestimmung der Asche in diesem Produkt ergab im Durchschnitt etwa 0.05 % PbO und CaO zusammen. Trotz mehrfacher Wiederholung der Versuche war es auch so nicht möglich, eine vollkommen aschenfreie Sulfo-salicylsäure zu gewinnen. Der geringe Gehalt an Calcium rührt zweifellos von dem Ausgangsstoff, der Salicylsäure her, die nach unseren Bestimmungen stets etwa 0.05 % CaO enthielt.

Für die analytische Praxis wird es daher vorteilhaft sein, ein für allemal eine Aschenbestimmung in der käuflichen Sulfo-salicylsäure vorzunehmen. Sie enthält nur Spuren von Eisen, dagegen aber etwas mehr Calcium und Magnesium.

16.6 g (entspr. 50 ccm Lösung) enthielten 0.0041 g CaO und 0.0025 g MgO . Diese Mengen wurden bei der Bestimmung des Calciums bzw. des Magnesiums dann in Abzug gebracht.

Eisen-Mangan.

Bei den üblichen Eisen-Mangan-Trennungen wird mit wenigen Ausnahmen zuerst das Eisen abgeschieden und dann das Mangan bestimmt, zu diesen Ausnahmen zählt das von Classen³⁾ ersonnene Kaliumoxalat-Verfahren, das sich aber nicht bewährt hat. Dittrich und Hassel⁴⁾ versuchten, das Mangan mittels Ammoniumpersulfats in schwefelsaurer Lösung auszufällen; sie geben aber selbst an, daß eine Trennung der beiden Elemente auf diesem Wege nicht möglich ist, da stets stark eisenhaltiges Mangandioxyd erhalten wird. Ein von Dittrich⁵⁾ empfohlenes Verfahren benützt die verschiedene Beständigkeit von Kalium- und Manganferrocyanid, die nach Reduktion des Ferri-Ions zum Ferro-Ion durch den Zusatz von Kaliumcyanid entstehen. Der Mangankomplex ist leicht hydrolytisch spaltbar, wobei sich Manganhydroxyd bildet; es muß wegen seines kolloidalen Charakters wieder gelöst und dann als Mangandioxyd-hydrat abgeschieden werden,

²⁾ I. Remsen, A. 179, 107 [1875]. ³⁾ Classen, B. 10, 1316 [1877].

⁴⁾ Dittrich und Hassel, B. 35, 3269 [1902], 36, 285, 1423 [1903].

⁵⁾ Dittrich, B. 36, 2330 [1903].

Dieses umständliche und wegen der Verwendung von viel Cyankalium auch unangenehme Verfahren, das überdies den Nachteil hat, wegen der Gegenwart von viel Kalium-Ion unreine Niederschläge zu liefern, hat sich aus allen diesen Gründen in der analytischen Praxis nicht einzubürgern vermocht. Deshalb schien ein Verfahren, das die direkte Bestimmung des Mangans in Anwesenheit von viel Eisen, ohne daß also dieses vorher abgeschieden zu werden braucht, wünschenswert zu sein.

Während das Eisen(III)-Ion, wie schon oben hervorgehoben wurde, mit Sulfo-salicylsäure eine sehr beständige Komplexlösung bildet, ist dies beim Mangan nicht der Fall; man scheidet letzteres unter diesen Bedingungen am besten als Mangan-ammoniumphosphat in der üblichen Weise ab und bestimmt es als Manganpyrophosphat. Wir stellten fest, daß die Stärke der Komplexbindung abhängig ist von der Menge der angewendeten Sulfo-salicylsäure; ist von letzterer zu wenig vorhanden, so fällt Phosphat-Ion aus einer Eisen(III)- oder Aluminium-Lösung basische Phosphate aus. Das folgende Beispiel soll dieses Verhalten zahlenmäßig vor Augen führen:

Angewendet wurden 0.35 g Al_2O_3 in Form einer $AlCl_3$ -Lösung. Bei Zusatz von 1.6 g Sulfo-salicylsäure fällt NH_3 nichts aus, wohl aber ist durch PO_4''' -Ion das Al''' -Ion quantitativ abscheidbar, steigert man diesen Zusatz auf 13 g, dann bleibt die Lösung auch bei Zufügung von PO_4''' -Ion vollkommen klar.

Arbeitsvorschrift: Die Lösung von Eisen(III)- und Mangan(II)-chlorid wird mit 15—20 g festem Ammoniumchlorid und mit 50 ccm Sulfo-salicylsäure-Lösung (330 g pro Liter) für je 0.5 g der Oxyde versetzt und nun Dinatriumphosphat unter Rühren zugefügt; zuletzt wird noch tropfenweise Ammoniak zugegeben, bis die Flüssigkeit danach riecht. (Ein größerer Überschuß davon soll wegen der Löslichkeit des Niederschlages vermieden werden.) Erst jetzt wird zum Sieden erhitzt und so lange darin erhalten, bis das $Mn(NH_4)PO_4$ in seidenglänzenden, feinen Kryställchen ausgefallen ist. Nach mehrstündigem Stehen auf dem Wasserbade wird durch Asbest filtriert, mit ammoniumnitrat-haltigem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen und durch Glühen im elektrischen Ofen in Manganpyrophosphat übergeführt. Im Filtrat wird das Eisen mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Eisen(II)-sulfid mit ammoniumsulfid-haltigem Wasser zur vollkommenen Entfernung der Sulfo-salicylsäure gut gewaschen, dann in Salzsäure gelöst, die Ammoniakfällung vorgenommen und als Fe_2O_3 gewogen.

Tabelle I.

Angewendet		Gefunden		
MnO	Fe_2O_3	$Mn_2P_2O_7$	MnO	Fe_2O_3
0.1564	0.0467	0.3131	0.1564	0.0469
0.1564	0.0467	0.3137	0.1567	0.0460
0.1564	0.0932	0.3146	0.1572	0.0932
0.3919	0.0117	0.7850	0.3921	0.0116
0.1502	0.0467	0.3007	0.1502	0.0465
0.0756	0.0234	0.1515	0.0756	0.0228

Eisen, Aluminium-Mangan.

Hier werden zuerst Eisen und Mangan bei Gegenwart von Sulfo-salicylsäure aus ammoniakalischer Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt und so vom Aluminium geschieden, wie dies anlässlich der Trennung

des Eisens vom Titan und Aluminium bereits ausführlich beschrieben wurde⁶⁾. Dann werden die Sulfide oxydierend gelöst und nun die Trennung des Mangans vom Eisen, wie oben beschrieben, vorgenommen.

Eisen, Aluminium-Magnesium.

Die direkte Bestimmbarkeit des Magnesiums, besonders bei Gegenwart von viel Aluminium, hat heute wegen der technischen Verwendung von Leichtmetall-Legierungen besondere Bedeutung, und man hat sich in der neuesten Zeit vielfach mit dieser Aufgabe befaßt, ohne sie, wie aus der letzten darauf Bezug nehmenden Veröffentlichung hervorgeht, befriedigend gelöst zu haben⁷⁾.

Wir haben gefunden, daß sich auch hier die Sulfo-salicylsäure als geeigneter Komplexbildner erweist, der eine Trennung und direkte Bestimmung des Magnesiums ermöglicht, ohne daß man also das Aluminium vorher abzuscheiden genötigt ist. Die tatsächliche Bildung eines Magnesium-sulfo-salicylsäure-Komplexes ergibt sich aus der Beobachtung, daß die Fällung des Magnesiums in der Siedehitze durch PO_4''' -Ion wesentlich langsamer als sonst erfolgt und daß es stets einige Zeit dauert, bis sich alles $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ quantitativ abgeschieden hat.

Anfangs wurde die Fällung des Magnesiums so vorgenommen, daß man der sauren Lösung Ammoniumphosphat und dann erst unter Rühren das Ammoniak tropfenweise zusetzte. Es stellte sich aber heraus, daß die Ergebnisse so stets zu hoch ausfielen und die Niederschläge aluminium-haltig waren. Durch besonders angestellte Versuche erkannten wir, daß sich diese Erscheinung nur dann zeigte, wenn die Lösung neutral war, sie findet nicht in einer sauren und nicht in der ammoniakalischen Lösung statt. Aus diesem Grunde verfahren wir dann bei allen weiteren Versuchen so, daß wir der bereits stark ammoniakalischen Lösung in der Siedehitze die Diammonium-phosphat-Lösung unter Rühren in einem Gusse zufügten, wodurch verhindert wurde, daß PO_4''' -Ion und Aluminium-Ion beim Neutralpunkte in Reaktion treten konnten. Tatsächlich gelang es so, jede Adsorption von Aluminium hintanzuhalten, die untenstehenden Analysenzahlen lassen erkennen, daß dies auch dann gelang, wenn sehr viel Aluminium und sehr wenig Magnesium vorhanden waren, und man bedarf auch dann keiner doppelten Fällung, was für die rasche Durchführbarkeit von Vorteil ist.

Arbeitsvorschrift: Die Lösung der Salze (Chloride, Sulfate oder Nitrate) wird bis zu 0.5 g der Oxyde mit 50 ccm Sulfo-salicylsäure (330 g pro Liter) und mit festem Chlorammonium (5—10 g pro 100 ccm) versetzt, dann fügt man so viel konz. Ammoniak zu, daß ein Überschuß davon vorhanden ist, erhitzt zum Sieden und fällt das Magnesium mit 10-proz. Diammoniumphosphat-Lösung, die man unter Rühren in einem Guß zugebt, als kristallinisches $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$. Nach der Fällung wird noch einige Minuten unter ständigem Rühren gekocht, hierauf $\frac{1}{3}$ des Gesamtflüssigkeitsvolumens an konz. Ammoniak zugefügt und einige Stunden in der Kälte stehen gelassen. Die Filtration geschieht mit Asbest oder mit Porzellansintermasse, der Niederschlag wird durch Dekantation mit 3-proz. Ammoniak gewaschen, dem man auf 100 ccm 2 ccm Sulfo-salicylsäure-Lösung zugefügt hat. Auf dem Filter wird das Magnesium-ammonium-phosphat mit 2 $\frac{1}{2}$ -proz. Ammoniak sulfo-salicylsäure-frei ausgewaschen und durch Glühen im elektrischen Ofen in $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ übergeführt. Sollte das Magnesiumpyrophosphat nicht rein weiß geworden sein, so war die Sulfo-salicylsäure nicht vollkommen ausgewaschen worden; durch wiederholtes Glühen gelingt es, diesen Fehler zu beseitigen.

⁶⁾ a. a. O.

⁷⁾ L. Hahn und G. Scheiderer, B. 57, 1854 [1924].

Tabelle II.

Angewendet			Gefunden		
MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Mg ₂ P ₂ O ₇	MgO	Fe ₂ O ₃
0.0320	0.1035	0.0499	0.0877	0.0318	—
0.0320	0.1035	0.1497	0.0880	0.0319	—
0.0320	0.0510	0.1497	0.0878	0.0318	0.0520
0.0160	0.2555	0.2495	0.0435	0.0157	0.2565
0.0160	0.2555	0.2495	0.0436	0.0157	0.2569
0.1601	0.0255	0.0249	0.4418	0.1600	0.0260
0.0960	—	0.0499	0.2665	0.0964	—
0.0320	0.0510	0.1497	0.0885	0.0320	—

Da gerade die Bestimmung kleinster Magnesiummengen in Legierungen von Bedeutung sein kann, so wurden einige derartige Analysen unter wechselnden Aluminiumgehalten ausgeführt. Sie zeigen, daß dieses Verfahren auch hierfür brauchbar ist, und daß es sich, da es ohne besonderen Zeitaufwand durchführbar ist, auch für die Praxis eignen dürfte. In der Tabelle III sind nur einige darauf Bezug nehmende Analysenzahlen angegeben worden.

Tabelle III.

Angewendet		Gefunden	
MgO	Al ₂ O ₃	Mg ₂ P ₂ O ₇	MgO
0.00318	0.0499	0.0087	0.00315
0.00318	0.2495	0.0086	0.00311
0.00150	0.2495	0.0046	0.00166
0.00150	0.2495	0.0041	0.00148

Phosphorsäure-Eisen, Aluminium.

Die sinngemäße Anwendung obiger Analysenmethode ergibt auch die Möglichkeit, die Phosphorsäure in Gegenwart von Eisen(III)- und Aluminium-Ion zu bestimmen, ohne die letztgenannten Stoffe vorher abzuscheiden. Das Verfahren dürfte sich für die Bestimmung des Phosphors in manchen Aluminium-Legierungen eignen, und es ist billiger, da man die teure Molybdän-Lösung dabei erspart. Dagegen kann es die Citrat-Methode, da es bei Gegenwart von Calcium mit Sulfo-salicylsäure kein lösliches Komplex-Ion bildet, nicht ersetzen. Die Durchführung ist sehr einfach, und man erhält gut stimmende Werte; das Eisen kann im Filtrate wieder, wie früher angegeben, mit Schwefelammonium gefällt werden.

Analysenvorschrift: Die Lösung, welche Eisen, Aluminium und Phosphorsäure enthält, wird bis zu 0.5 g der Oxyde mit 50 ccm Sulfo-salicylsäure (330 g pro Liter) und mit festem Ammoniumchlorid (5—10 g pro 100 ccm Flüssigkeit), dann mit einem geringen Überschuß an konz. Ammoniak versetzt, zum Sieden erhitzt und unter Umrühren Magnesiummischung in einem Guß zugefügt. Der Niederschlag muß krystallinisch fallen; sollte er flockig sein, dann hatte man entweder zu wenig Sulfo-salicylsäure oder Ammoniumchlorid zugegeben. Nach beendeter Fällung wird noch $\frac{1}{3}$ des Gesamtvolumens an konz. Ammoniak zugefügt und einige Stunden in der Kälte stehen gelassen. Die weitere Behandlung des Mg(NH₄)PO₄ geschieht genau so, wie dies oben besprochen wurde; die Wägung erfolgt wieder als Mg₂P₂O₇.

Die Bestimmung des Aluminiumoxydes geschieht am einfachsten aus der Differenz der Oxyde. Es ist wohl unter gewissen Voraussetzungen eine Fällung des Aluminium-Ions als AlPO_4 möglich, da jedoch diese Bestimmungsform sich bekanntlich sehr wenig eignet, so wurde davon Abstand genommen.

Tabelle III.

Angewendet			Gefunden		
P_2O_5	Fe_2O_3	Al_2O_3	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	P_2O_5	Fe_2O_3
0.0890	0.2540	0.1497	0.1394	0.0889	0.2538
0.1609	0.2540	—	0.2529	0.1613	0.2535
0.1770	—	0.0998	0.2787	0.1778	—
0.2685	0.0511	0.0499	0.4222	0.2693	0.0518
0.4052	—	0.0249	0.6373	0.4065	—
0.0443	—	0.2495	0.0694	0.0443	—

Es besteht die Absicht, die komplexbildende Eigenschaft der Sulfo-salicylsäure analytisch für die quantitative Trennung sämtlicher Metalle der Schwefelammonium-Gruppe zu verwerthen, wobei auch die Reihenfolge der sonst üblichen Trennungen eine Änderung erfahren wird, die für die Bestimmung eines oder mehrerer Elemente zuweilen von besonderem Nutzen sein kann; solche Versuche sind bereits im Gange.

**75. Richard Willstätter, Franz Seitz und Julius v. Braun:
Hydrierung des Indols zum Perhydro-indol und zum
Hexahydro-*o*-äthyl-anilin.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissensch. zu München und aus d. Chem. Institut d. Univ. Frankfurt a. Main.]

(Eingegangen am 10. Januar 1925.)

In einer Arbeit über die katalytische Hydrierung der Indole mit Nickel unter Druck untersuchten vor kurzem J. v. Braun, O. Bayer und G. Blessing¹⁾ das Verhalten der Indol-Homologen und des Indols selbst bei 225°. Indol lieferte neben viel *o*-Äthyl-anilin eine Hydrobase, die als reines Oktahydro-indol angesprochen wurde. Sie war indessen in allen Eigenschaften sehr verschieden vom Oktahydro-indol, das R. Willstätter und D. Jaquet²⁾ durch Hydrierung mit Platinmohr bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt hatten.

In einer gemeinsamen Untersuchung haben wir nun die Beziehungen zwischen diesen beiden Hydroverbindungen aufgeklärt, deren Unterschiede nicht durch ungleiche Reinheit bedingt sein konnten. Es zeigte sich, daß nur die Hydrierung mit Platin zum Perhydro-indol führt, und zwar zu völlig reinem, und daß andererseits mit Nickel bei 225° Ringöffnung zum *o*-Äthyl-anilin (Tetrahydro-Verbindung) und zum Hexahydro-*o*-äthyl-anilin (Dekahydro-Verbindung) erfolgt. Das Produkt der Hydrierung mit Nickel bei 225° enthält kein Hydro-indol; nach der Addition von zwei Atomen Wasserstoff erfolgt Ringöffnung:

¹⁾ B. 57, 392 [1924].

²⁾ B. 51, 767 [1918], und zwar 777.