

ist, durch den Zusatz von Kaliumsulfat nicht stören darf, da eben die Nitrierung hierdurch im ungünstigen Sinne beeinflußt wird.

Eine Bestätigung des günstigen Verhaltens eines späteren Kaliumsulfat-Zusatzes konnte auch bei Anwendung von Benzoesäure als Fixierungsmittel des Nitrat-Stickstoffes erzielt werden. Auch hier ist anzunehmen, daß die Nitrierung bereits abgelaufen war, als der Kaliumsulfat-Zusatz erfolgte, wie dies schon bei den diesbezüglichen Versuchen mit Phenol-Zusatz erwähnt wurde.

Das Kaliumsulfat diene also bei späterem Zusatz wahrscheinlich in erster Linie als siedepunkt-erhöhendes Mittel¹⁶⁾ zur rascheren Beendigung der Kjeldahlisation der gebildeten Nitroverbindungen¹⁷⁾; daher ist es auch möglich, bei Ausschaltung des Kaliumsulfat-Zusatzes brauchbare Stickstoff-Werte zu erhalten.

Es erscheint deshalb besonders wichtig, dieses Ergebnis festzuhalten, weil nach O. Förster¹⁸⁾ wohl die Hauptmenge des Nitrat-Stickstoffes bei Anwendung von Phenol-sulfonsäure in Form von Mono- bzw. Dinitro-phenolen (Pikrinsäure bildet sich nach Förster nicht) von vornherein an Phenol gebunden wird, ein kleiner Teil sich jedoch hartnäckig dieser Fixierung widersetzt. Um diese kleine Menge ungebundener Salpetersäure direkt oder indirekt in Ammoniak überzuführen, bedient sich Förster des Natriumthiosulfates, während Jodlbauer bekanntlich Zinkstaub benützt. Diese Zusätze sind jedoch prinzipiell, wie aus dem obigen zu entnehmen ist, nicht erforderlich.

342. B. M. Margosches und Erwin Scheinost: Ersatz des einwertigen Phenols durch mehrwertige Phenole bei der Kjeldahlisation von Nitraten.

[Aus d. Laborat. f. chem. Technologie I d. Deutsch. Techn. Hochschule Brünn.]
(Eingegangen am 24. Juni 1925.)

Während man in den Vorschriften über die Kjeldahlisation von Nitraten neben Zucker, Benzoesäure, Salicylsäure und wenigen anderen organischen Substanzen der Hauptsache nach im Sinne der Arbeit Jodlbauers das Phenol als Fixierungsmittel für Nitrat-Stickstoff angewendet findet¹⁾, sind nur sehr spärliche Bemerkungen über die Anwendung von zwei- und dreiwertigen Phenolen bei der Kjeldahlisation der Nitrate in der Literatur verzeichnet.

Es unternahmen Arnold und Wedemeyer²⁾ Versuche mit Pyrogallol, Hydrochinon usw., die zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt haben³⁾; eine in neuester Zeit veröffentlichte Arbeit von Jean Bordas⁴⁾ werden wir erst nach Mitteilung unserer Versuchsergebnisse erörtern.

¹⁶⁾ vergl. J. W. Gunning, *Fr.* **28**, 188 [1889], und insbesondere G. Bredig und J. W. Brown, *Ph. Ch.* **46**, 502 [1903].

¹⁷⁾ Ob in vorliegendem Falle dem Kaliumsulfat noch eine andere Wirkung zukommt, bildet den Gegenstand weiterer Untersuchungen. Auch Versuche mit Katalysatoren (HgO, CuO, MoO₃) sind im Gange.

¹⁸⁾ O. Förster, *L. V. St.* **38**, 179 [1891].

¹⁾ vergl. die voranstehende Mitteilung.

²⁾ C. Arnold und K. Wedemeyer, *Fr.* **31**, 525 [1892].

³⁾ Nach Q. Quartaroli (Referat C. **1903**, II 994) hat sich auch β -Naphthol nicht bewährt, da sich flüchtige Nitro-naphthole bilden sollen.

⁴⁾ Jean Bordas, *C. r.* **177**, 696 [1923].

Die Frage der Anwendung der mehrwertigen Phenole als Fixierungsmittel bei der Kjeldahlisation von Nitraten interessierte auch im Zusammenhange mit der in letzter Zeit erschienenen Studie von J. Milbauer und A. Nemeč⁵⁾, in welcher, um den Grundlagen des Kjeldahl-Prozesses näher zu kommen, die Einwirkung der Schwefelsäure auf zwei- und dreiwertige Phenole und andere stickstoff-freie organische Verbindungen untersucht wird. Milbauer und sein Mitarbeiter arbeiteten bei 200° bzw. 290° und schlossen aus der gebildeten Menge Schwefeldioxyd, die jeweils gemessen wurde, auf die Verbrennungsgeschwindigkeit. Das Verhalten ist, wie Milbauer und Nemeč hervorheben, analog dem Reduktionsvermögen der Phenole beim photographischen Entwicklungsprozeß.

Beschreibung der Versuche.

Bei den von uns durchgeführten Kjeldahlisations-Versuchen wurde folgende Arbeitsweise zur Anwendung gebracht: 0.2000 g Nitrat wurden unter Zusatz von 1 g zwei- bzw. dreiwertigem Phenol der Kjeldahlisation unterworfen. Zum Aufschlusse dienten für jeden Versuch 30 ccm konz. Schwefelsäure⁶⁾. Das Kjeldahlisieren erfolgte, indem 10 Min. über kleiner und schließlich bei voller Flamme, ohne Anwendung irgendwelcher Reaktionsbeschleuniger, erhitzt wurde.

Die Versuchsergebnisse lassen folgendes Verhalten erkennen: Die zweiwertigen Phenole stehen bezüglich der Höhe der mittels ihres Zusatzes erhaltenen Stickstoff-Werte auch bei Nitraten genau in der von Milbauer und Nemeč für ihre Verbrennungsgeschwindigkeiten angegebenen Reihenfolge. Die niedrigsten Zahlen liefert Hydrochinon (5.95 und 5.61 statt 13.86 % N), dann folgt Brenzcatechin (7.62 und 8.50% N) und schließlich Resorcin, welches, bei Kaliumnitrat zugesetzt, nahezu die berechneten und bei Natriumnitrat tatsächlich die berechneten Zahlen für den Nitrat-Stickstoff erreichen läßt (13.53 und 13.56 statt 13.86 bzw. 16.56 und 16.53 statt 16.48 % N).

Bei den dreiwertigen Phenolen, wenn sie als Zusätze bei der Kjeldahlisation von Nitraten angewendet werden, sind analoge Beobachtungen zu den mit den zweiwertigen festgestellten gemacht worden, insoferne, als mit jenem dreiwertigen Phenol, welches nach Milbauer und Nemeč die kleinste Verbrennungsgeschwindigkeit besitzt, dem Phloroglucin, bei Kaliumnitrat der berechnete Stickstoff-Wert erreicht werden kann und das Natriumnitrat mit diesem Zusätze den höchsten Stickstoff-Wert (15.03 statt 16.48 % N) bei der Kjeldahlisation mit dreiwertigen Phenolen ergibt.

Bezüglich der beiden anderen dreiwertigen Phenole mußte hingegen festgestellt werden, daß nicht Pyrogallol, wie wegen der sich in *ortho*-Stellung zueinander befindlichen Hydroxylgruppen vermutet, den niedrigsten Stickstoff-Wert verursacht, sondern das Oxy-hydrochinon (Pyrogallol 8.99, Oxy-hydrochinon 4.67 statt 13.86 % N).

Es steht fest, daß Hydrochinon, Brenzcatechin, Oxy-hydrochinon und Pyrogallol für die Fixierung des Nitrat-Stickstoffs nicht in Betracht gezogen werden können, weil sie infolge ihrer reduzierenden Eigenschaften das Nitrat zu Stickoxyd umwandeln, ehe noch

⁵⁾ J. Milbauer und A. Nemeč, J. pr. [2] **99**, 93 [1919].

⁶⁾ Die lange Versuchsdauer machte es zur Notwendigkeit, anstatt der sonst verwendeten Menge von 20 ccm Schwefelsäure 30 ccm Schwefelsäure hinzuzufügen, um die Gefahr des Austrocknens und damit von Stickstoff-Verlusten zu vermeiden.

eine Nitrierung und damit Fixierung des Nitrat-Stickstoffes in dem Maße erfolgt, wie sie für eine quantitative Überführung des Nitrat-Stickstoffes auf dem Wege Nitro-, Amino-, in Ammoniak-Stickstoff erforderlich wäre⁷⁾.

Erwähnt sei, daß wir auch aromatische Oxysäuren zur Kjeldahlisation der Nitate herangezogen haben. Die von Scovell als Zusatz bei der Kjeldahlisation der Nitate vorgeschlagene Salicylsäure wurde im obgenannten Laboratorium bereits im Jahre 1919 von Erwin Vogel⁸⁾ hinsichtlich ihrer Eignung bei der Nitrat-Kjeldahlisation, ohne Anwendung reduzierender Mittel, untersucht; es wurde festgestellt, daß eine quantitative Kjeldahlisation von Nitrat nicht zu erreichen war.

Wir haben auch das bezügliche Verhalten der *m*-Oxy-benzoesäure untersucht und fanden, daß sich auch diese für den genannten Zweck nicht eignet.

Auffallend ist die Tatsache, daß die Gallussäure von allen von uns bis jetzt bei der Kjeldahlisation von Nitraten angeführten organischen Zusätzen die größten Stickstoff-Verluste verursacht, ob zwar — im Gegensatz zu den Kjeldahlisations-Versuchen mit Brenzcatechin, Hydrochinon, Pyrogallol und Oxy-hydrochinon — keine Stickoxyd-Entwicklung beim Zusammenbringen von Schwefelsäure mit der Nitrat-Gallussäure-Mischung wahrgenommen werden konnte. (Bei KNO_3 3,71 und 3,64, bei NaNO_3 3,75 und 3,52% N.)

Die hier wiedergegebenen Versuchsdaten über das Verhalten der zwei- und dreiwertigen Phenole, wie auch der Gallussäure als Zusätze bei der Kjeldahlisation von Nitraten stehen im vollsten Einklange mit den Versuchsergebnissen von Jean Bordas⁹⁾, nach welchem die Jodlbauer-Methode der Stickstoff-Bestimmung in gemischten Düngern nur dann angewendet werden könne, wenn vorher die Abwesenheit von Gerbstoffen (Tannin) nachgewiesen wurde, da sie andernfalls zu niedrige Werte für den Gesamtstickstoff ergibt.

Es ist besonders hervorzuheben, daß die Versuchsausführung unter ganz anderen Umständen vollzogen wurde, da Bordas die Jodlbauersche Modifikation der Kjeldahl-Methode in Anwendung bringt, also als Fixierungsmittel Phenol und als Reduktionsmittel Zinkstaub anwendet, unsere Versuche hingegen ohne Anwendung von Zinkstaub durchgeführt wurden, somit die bestehenden Unterschiede zwischen den einzelnen Phenolen noch deutlicher hervortraten als bei den Untersuchungen Bordas'.

Die mittels Resorcins bzw. Phloroglucins durch gewöhnliche Kjeldahlisation ohne Anwendung irgendwelcher weiterer organischer oder gar anorganischer Zusätze erhaltenen Zahlen für den Stickstoff-Gehalt der Nitate ließen erkennen, daß diese beiden Substanzen unbedingt als Fixierungsmittel für Nitrat-Stickstoff geeignet sind. Demgemäß war es auch von Interesse, durch Anwendung von Katalysatoren die Reaktionszeit herabzusetzen. Bezügliche Vorversuche ergaben, daß es möglich sei, Kaliumnitrat innerhalb

⁷⁾ Wir haben auch die drei isomeren Kresole als Zusatz bei der Kjeldahlisation von Nitrat angewendet. Es konnte bei keinem der Isomeren eine vollständige Fixierungsfähigkeit festgestellt werden. Das *ortho*- und *para*-Derivat ergaben gleich hohe (7,91 und 8,18 bzw. 8,51 und 7,51 statt 13,86% N) und das *meta*-Derivat höhere (11,14 und 10,78 statt 13,86%) Stickstoff-Werte. Von Interesse ist noch, daß ungefähr die gleichen Werte auch bei Anwendung des stickstoff-reicheren Natriumnitrates (16,48% statt 13,86 beim Kaliumnitrat) erhalten wurden.

⁸⁾ Erwin Vogel, Über die Anwendbarkeit der Kjeldahl-Gunning-Methode in organisch-chemischer Richtung. Doktor-Dissertation 1920, S. 81.

⁹⁾ J. Bordas, C. r. 177, 696 [1923].

vier Stunden mit einem Phloroglucin-Zusatz und Molybdänsäure als Katalysator vollständig zu kjeldahlisieren.

Schlußbemerkung: Von den zwei- und dreiwertigen Phenolen eignen sich als Fixierungsmittel für Nitrat-Stickstoff an Stelle des Phenols nur Resorcin und Phloroglucin. Die Ergebnisse bestätigen auch die von ganz anderen Gesichtspunkten aus unternommenen und in neuerer Zeit bekanntgewordenen Arbeiten von Milbauer und Nemeč (1919) und von Bordas (1923).

343. K. Kunz und W. Stühlinger: Über komplexe Metallverbindungen des Indigblaues (III).

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Darmstadt.]
(Eingegangen am 20. Juni 1925.)

In zwei früheren Arbeiten¹⁾ war eine ausgeprägte Fähigkeit des Indigo-Moleküls zur Bildung von Komplexverbindungen festgestellt worden, die sowohl zur Aufnahme von Metallen wie Kupfer, Zink oder Natrium als auch zur Entstehung von Molekülverbindungen analoger Zusammensetzung führt. Aus der Tatsache, daß die Einwirkung von Alkalimetallen auf den Farbstoff ohne Wasserstoff-Entwicklung erfolgt, und daß auch beim *N*, *N'*-Diphenyl-indigo ähnliche Verhältnisse nachgewiesen werden konnten, war geschlossen worden, daß für die Auffassung der Konstitution dieser Verbindungen nur eine Bindung des Metalls durch Restvalenzen in Betracht zu ziehen ist. Diese Annahme war bereits früher durch die Ergebnisse der Analysen und die Eigenschaft der Körper, in hochsiedenden Lösungsmitteln das Metall wieder abzugeben, wahrscheinlich gemacht worden und fand eine neue Stütze in der Fähigkeit des Indigo-Moleküls, auch mit NaOH, Na-Alkoholat, SnCl₄ und Grignardschem Reagens zu Molekülverbindungen zusammenzutreten, die sich in ihren Eigenschaften eng an die reinen Metallverbindungen anschließen. Was speziell die Natronlauge-Additionsverbindungen der indigoiden Farbstoffe anbetrifft, deren komplexe Natur im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen entgegen der Friedländer'schen Auffassung zuerst ausgesprochen worden war, so hat eine inzwischen angestellte Nachprüfung der Verhältnisse²⁾ zu einer Bestätigung der von uns vertretenen Auffassung geführt.

Zu einer endgültigen Anschauung über die Valenzverhältnisse der angeführten Verbindungen reichten allerdings die vorhandenen Tatsachen noch nicht aus, und es war nun Aufgabe dieser Arbeit, unsere Kenntnisse auf diesem Gebiet zu erweitern und wenn möglich auch sauerstoff-freie, dem Indigo nahestehende Verbindungen in den Bereich der Untersuchungen zu ziehen. Leitend war dabei noch der Gedanke, einen Parallelismus der gewonnenen Resultate mit den Erscheinungen beim Blattgrün zu finden, bei dem ähnliche Bindungsverhältnisse des Metalls wie bei den entsprechenden Indigoverbindungen vermutet wurden.

Als wichtigste Darstellungsmethode der Metallverbindungen des Chlorophylls findet sich nun bei Willstätter die Einwirkung von Metallacetaten auf die metall-freien Porphyrine, die nur durch einen Ersatz der Wasserstoffatome zweier Pyrrol-Kerne durch Metall und Bildung von Essigsäure er-

1) K. Kunz, B. 55, 3688 [1922], 56, 2027 [1923].

2) P. Friedländer und L. Sander, B. 57, 649 [1924].