

# 69. G. v. Knorre: Ueber die Verwendbarkeit des Nitroso- $\beta$ -naphtols in der quantitativen Analyse.

(Eingegangen am 3. Februar.)

Anschliessend an die in Gemeinschaft mit M. Ilinski beschriebenen neuen Methoden zur Trennung von Kobalt und Nickel<sup>1)</sup>, sowie von Eisen und Aluminium<sup>2)</sup> mittelst Nitroso- $\beta$ -naphtol habe ich das Verhalten dieses Körpers gegen einige andere Metalle näher untersucht.

Es ergab sich, dass in essigsaurer Lösung ausser Kobalt und Eisen auch Kupfer durch Nitrosonaphtol quantitativ ausgefällt wird, während Aluminium, Blei, Cadmium, Calcium, Magnesium, Mangan, Nickel, Quecksilber, Zink u. s. w. in Lösung bleiben.

Vor der Beschreibung der verschiedenen Trennungen mögen die Eigenschaften des

## Kupfernitroso- $\beta$ -naphtols

angeführt werden.

Versetzt man eine neutrale Kupferlösung mit einer Lösung von Nitroso- $\beta$ -naphtol in 50 proc. Essigsäure, so entsteht ein kaffeebrauner, metallglänzender Niederschlag von Kupfernitrosonaphtol,  $(C_{10}H_6O.NO)_2Cu$  (berechnet 15.52 pCt. Kupfer, gefunden 15.39 pCt. <sup>3)</sup>); ist Nitrosonaphtol in genügender Menge zugegen, so ist das Kupfer quantitativ ausgefällt. Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure lösen den Körper beim Erwärmen auf; nach dem Erkalten scheidet sich die Verbindung je nach der Concentration der Säure mehr oder weniger vollständig wieder aus. Die Löslichkeit in verdünnter Salzsäure zeigen die folgenden Versuche:

a) 50 ccm einer Kupfersulfatlösung (enthaltend 0.2133 g Kupfer) wurden mit 25 ccm 50 proc. Essigsäure, darauf mit einer Lösung von 2 g Nitrosonaphtol in 25 ccm Essigsäure und mit 10 ccm Salzsäure (sp. G. 1.12) versetzt. Nach 12 stündigem Stehen enthielt der entstandene Niederschlag 0.2198 g Kupferoxyd entsprechend 0.1837 g Kupfer.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 699.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 2728; die Methode ist von Em. Breutel (Ber. d. österr. Ges. z. Förd. d. chem. Ind., Bd. 8 [1886], S. 129) geprüft und warm empfohlen worden.

<sup>3)</sup> Das zur Analyse verwandte Präparat wurde erhalten durch Vermischen einer Lösung von Nitrosonaphtol in Essigsäure mit einer essigsäurehaltigen, im Ueberschuss hinzugesetzten Kupfersulfatlösung; der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Essigsäure, zum Schluss mit Wasser ausgewaschen und bei 120° getrocknet.

b) Verfahren wurde wie sub a, aber statt 10 ccm wurden nur 2 ccm Salzsäure hinzugefügt. Gefunden 0.2401 g Kupferoxyd entsprechend 0.1918 g Kupfer.

Eisessig löst den Körper in der Wärme leicht und auch in der Kälte in nicht unbeträchtlicher Menge. In 50 proc. Essigsäure ist die Verbindung in der Kälte spurenweise, in der Wärme etwas löslich. In Wasser und Alkohol ist die Verbindung unlöslich, dagegen leicht löslich in Chloroform und Anilin. Durch längeres Erwärmen mit Kalilauge wird der Körper in Kupferoxyd und Nitrosonaphtol-Kalium versetzt.

#### I. Trennung des Kupfers vom Blei Cadmium, Magnesium Mangan, Quecksilber, Zink u. s. w.

Die Metalle müssen als Sulfate oder Chloride zugegen sein. Die Lösung, welche event. vorher durch Eindampfen auf ein geringes Volum gebracht worden ist, wird — wenn freie Mineralsäure zugegen ist — durch Ammoniak neutralisirt und mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert. Darauf erwärmt man fast bis zum Sieden und fügt einen Ueberschuss von Nitroso- $\beta$ -naphtol<sup>1)</sup> — in siedender 50 proc. Essigsäure gelöst — hinzu (auf 1 Theil etwa vorhandenes Kupfer ungefähr 5 Theile der Verbindung); zweckmässig filtrirt man die heisse Nitrosonaphtollösung durch ein angeässtes Filter und lässt das Filtrat unter Umrühren in die heisse, die Metalle enthaltende Lösung einfließen. Nachdem die Flüssigkeit einige Stunden in der Kälte gestanden hat, filtrirt man das ausgeschiedene Kupfernitraonaphtol ab und wäscht es mit kaltem Wasser aus, bis ein Tropfen des Filtrats, auf dem Platinblech verdunstet, keinen festen Rückstand mehr hinterlässt. Da der Kupferniederschlag freies Nitrosonaphtol beigemengt enthält, so läuft das Waschwascher bis zuletzt gelb gefärbt ab, was aber die Resultate nicht weiter beeinflusst. — Nach dem Trocknen bringt man das Filter mit dem Niederschlag in einen geräumigen tarirten Porzellantiegel, schliesst das Filter, stellt den Tiegel lose bedeckt auf ein Eisenblech und erhitzt vorsichtig mit einer kleinen Flamme bis keine Dämpfe mehr entweichen (bei grösseren Mengen von Kupfernitraonaphtol ist beim Veraschen ein Zusatz von reiner Oxalsäure oder von reinem Ammoniumoxalat zum Niederschlag zu empfehlen, um eine ruhige Zersetzung zu bewirken). Darauf steigert man die Temperatur allmählig, glüht schliesslich bei Luftzutritt bis die Kohle verbrannt ist und wägt das gebildete Kupferoxyd. Auf diese Weise gelingt es bei einiger Uebung leicht den Niederschlag ohne jeden Verlust zu veraschen.

<sup>1)</sup> Käufllich aus der chemischen Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin zu beziehen.

Wäscht man mit kaltem Wasser aus, so befinden sich im Filtrat nur geringe Mengen von Nitrosonaphtol (1 L Wasser löst bei 20° ca. 0.2 g der Verbindung auf).

Beleganalysen:

Dass Kupfer durch Nitrosonaphtol quantitativ ausgeschieden wird zeigen die folgenden Versuche:

Versuch No.	Angewandt 50 ccm Kupfersulfatlösung, enthaltend Kupfer	Gefunden	
		Kupferoxyd	Kupfer
1	0.2133 g	0.2670 g	0.2132 g
2	0.2133 g	0.2665 g	0.1128 g
3	0.2133 g	0.2666 g	0.2129 g

Zu weiteren Versuchen wurde eine Kupfersulfatlösung benutzt, welche in 50 ccm 0.2031 g Kupfer enthielt.

a) 50 ccm der Lösung werden mit 20 ccm einer Cadmiumsulfatlösung (enthaltend 1.7550 g Cadmium) versetzt. Gefunden 0.2541 g Kupferoxyd entsprechend 0.2029 g Kupfer.

b) 50 ccm der Kupferlösung lieferten mit 20 ccm einer Magnesiumsulfatlösung (enthaltend 0.5350 g Magnesia) versetzt, 0.2546 g Kupferoxyd oder 0.2033 g Kupfer. Im Filtrat lässt sich das Magnesium als Magnesiumammoniumphosphat quantitativ ausfällen.

c) 50 ccm der Kupferlösung lieferten mit 20 ccm einer Manganchlorürlösung (enthaltend 0.6079 g Mangan) versetzt, 0.2530 g Kupferoxyd, entsprechend 0.2021 g Kupfer. — Im Filtrat wird das Mangan am besten durch bromhaltige Luft als Mangansuperhydroxyd ausgefällt (das Nähere s. weiter unten bei Trennung von Eisen und Mangan).

d) 50 ccm der Kupfersulfatlösung wurden mit 20 ccm einer Zinksulfatlösung (enthaltend 1.2076 g Zinkoxyd) versetzt; gefunden 0.2530 g Kupferoxyd oder 0.2021 g Kupfer. — Im Filtrat lässt sich das Zink durch Natriumcarbonat quantitativ ausfällen.

In Messingdraht wurde der Kupfergehalt nach dieser Methode zu 63.04 und 63.07 pCt. ermittelt; durch Ausfällung des Kupfers mittelst Schwefelwasserstoff wurden 63.10 pCt. gefunden.

e) 50 ccm einer Kupferammoniumchloridlösung (enthaltend 0.1323 g Kupfer) wurden mit 0.5884 g Quecksilberchlorid versetzt; gefunden 0.1662 g Kupferoxyd oder 0.1327 g Kupfer und bei einem zweiten Versuche 0.1664 g Kupferoxyd entsprechend 0.1329 g Kupfer.

f) Gewogene Mengen von Kupferammoniumchlorid und von Bleiacetat wurden in Wasser gelöst und die Lösung des ersteren Salzes mit soviel Essigsäure versetzt, dass beim Vermischen der beiden Lösungen kein Niederschlag von Bleichlorid entstand. Darauf wurde das Kupfer wie beschrieben ausgefällt.

No.	A n g e w a n d t				Gefunden Kupfer
	$\text{CuCl}_2 + 2 \text{AmCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$	Kupfer	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	Blei	
1	1.1000	0.2502	0.4584	0.2512	0.2499
2	1.1000	0.2502	0.4584	0.2512	0.2503
3	0.6530	0.1491	2.2761	1.2427	0.1493
4	0.6530	0.1491	2.2761	1.2427	0.1490

Im Filtrat vom Kupfernitrosonaphtol lässt sich das Blei durch Schwefelwasserstoff quantitativ ausfällen; im Versuch 4 wurden 1.4338 g Schwefelblei entsprechend 1.2414 g Blei (statt 1.2427 g) gefunden.

g) Bei Gegenwart von Silber ist der Kupferniederschlag silberhaltig. Die Lösung von 0.3992 g Kupferammoniumsulfat (enthaltend 0.0793 g Kupferoxyd) wurde mit 0.3400 g Silbernitrat und Nitrosonaphtol versetzt. Der Glührückstand wog 0.2454 g; er enthielt demnach 0.1661 g Silber.

## II. Trennung des Eisens vom Chrom, Mangan, Nickel, Zink u. s. w.

Aus neutralen und schwach sauren Lösungen von Ferrisalzen wird das Eisen durch Nitrosonaphtol quantitativ als Ferrinitrosonaphtol  $(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O.NO})_3\text{Fe}$ , abgeschieden; die darauf begründete Trennung des Eisens vom Aluminium habe ich in Gemeinschaft mit M. Ilinski bereits vor längerer Zeit beschrieben.<sup>1)</sup> Es lässt sich nun das Eisen mittelst Nitrosonaphtol ausser von Aluminium auch von den oben genannten Metallen trennen; bezüglich der Eigenschaften des dabei in Betracht kommenden Ferrinitrosonaphtols sei auf die erwähnte frühere Arbeit verwiesen.

Die Ausfällung des Eisens, welches als Ferrisulfat oder Chlorid zugegen sein muss, erfolgt ebenso wie es bei der Abscheidung des

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2728.

Kupfers angegeben ist. Kleinere Mengen von Eisenoxydul hindern die quantitative Abscheidung des Eisens nicht.

Auf 0.1 g etwa vorhandenes Eisen ist mindestens 1 g Nitroso-naphtol zu verwenden. — Sind erheblichere Mengen freier Säure zugegen, so versetzt man mit Ammoniak bis eben ein Niederschlag entsteht und löst denselben in einigen Tropfen Salzsäure auf. — Bezüglich des Auswaschens und Veraschens gilt das beim Kupfernitroso-naphtol Mitgetheilte; es sei aber noch erwähnt, dass man keine zu kleinen Filter anwenden darf, weil der Eisenniederschlag ziemlich voluminös ist. Das nach dem Veraschen erhaltene Eisenoxyd bildet ein schön rothes, lockeres Pulver. — Von der zu analysirenden Substanz ist soviel anzuwenden, dass nicht mehr als höchstens 0.3 g Eisen zugegen sind, da sonst das Volumen des Ferrinitroso-naphtals zu bedeutend wird.

#### Beleganalysen:

##### a) Die Trennung des Eisens vom Mangan

nach dieser Methode liefert ausgezeichnete Resultate und führt schneller und bequemer zum Ziele als die meisten übrigen gewichtsanalytischen Methoden.

Um im Filtrat vom Ferrinitroso-naphtol das Mangan zu bestimmen, wird die Flüssigkeit eingedampft, in einen geräumigen Erlenmeyer-Kolben gespült und mit Chlorammonium und Ammoniak (im starken Ueberschusse, versetzt. Darauf fällt man das Mangan nach der sehr empfehlenswerthen Methode von Nic. Wolff<sup>1)</sup> durch einen bromhaltigen Luftstrom als Mangansuperhydroxyd aus, indem man in geeigneten Gefässen Luft durch gesättigtes Bromwasser und dann in die ammoniakalische Lösung treten lässt. Nach 15—20 Minuten ist die Fällung des Mangans beendet, worauf man noch 10—15 Minuten durch die Flüssigkeit einen starken Luftstrom leitet, welcher vorher eine Waschflasche mit Ammoniak passiert hat. — Nach einigem Absitzen filtrirt man das Mangansuperhydroxyd ab, wäscht mit Wasser sorgfältig aus, entfernt den an der Einleitungsröhre sitzenden Niederschlag mittelst eines Stückchen Fliesspapiers und giebt letzteres mit auf das Filter. Der Niederschlag enthält geringe Mengen von organischer Substanz, daher ist das Waschwasser bis zuletzt schwach gelblich gefärbt, was aber die Resultate nicht weiter beeinflusst. Das Filter wird mit dem Niederschlage in einen Platintiegel gebracht und zuerst bei bedecktem Tiegel erhitzt; darauf verascht man bei Luftzutritt und wägt das gebildete Manganoxoxydul.

Zu den folgenden Versuchen wurden Lösungen von Eisenoxyd- und Mangansalzen von bekanntem Gehalt verwandt.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chemie [1883] Bd. 22, S. 550.

Versuch No.	Angewandt		Gefunden	
	Eisen in Gramm	Mangan in Gramm	Eisen in Gramm	Mangan in Gramm
1	0.1806	0.0476	0.1802	—
2	0.1053	0.1584	0.1052	—
3	0.2018	0.6079	0.2023	—
4	0.2018	0.6079	0.2019	—
5	0.1009	0.3541	0.1013	—
6	0.1009	0.3541	0.1006	—
7	0.1190	0.0639	0.1192	0.0635
8	0.1190	0.0639	0.1193	0.0633
9	0.1190	0.0639	—	0.0640
10	0.1190	0.0639	0.1193	0.0635
11	0.1190	0.0639	—	0.0640
12	0.0982	0.0639	0.0982	0.0635
13	0.0982	0.0639	0.0980	0.0635

#### b) Trennung des Eisens vom Zink.

1. Zu einer Lösung von Ferriammoniumsulfat (enthaltend 0.1395 g Eisenoxyd) wurden 0.5210 g Zinkvitriol gesetzt. Gefunden 0.1398 g Eisenoxyd.

2. In 50 ccm einer Ferriammoniumsulfatlösung (enthaltend 0.1806 g Eisen) wurden 0.4308 g Zinkvitriol gelöst. Gefunden 0.2580 g Eisenoxyd entsprechend 0.1806 g Eisen.

3. 50 ccm einer Eisenchloridlösung (enthaltend 0.2018 g Eisen) wurden mit 20 ccm einer Zinksulfatlösung (enthaltend 1.2076 g Zinkoxyd) versetzt. Gefunden 0.2890 g Eisenoxyd entsprechend 0.2023 g Eisen. Das Zink wurde im Filtrat mit Natriumcarbonat gefällt; gefunden 1.2081 g Zinkoxyd.

#### c) Trennung des Eisens vom Nickel.

Die Scheidung dieser beiden Metalle bietet nach der beschriebenen Methode nicht die geringste Schwierigkeit. Das Nickel wird im Filtrat vom Ferrinitrosonaphtol am zweckmässigsten mit reiner Kalilauge und Bromwasser als Nickelsesquihydroxyd gefällt.

Die Analyse eines nickelplattierten Eisenbleches lieferte folgende Ergebnisse:

	I.	II.
Eisen	87.05	87.15
Nickel	12.70	12.81
	<u>99.84</u>	<u>99.96</u>

Maassanalytisch wurde 87.15 pCt. Eisen gefunden.

## d) Trennung des Eisens vom Chrom.

Versetzt man eine essigsäurehaltige Chromoxydsalzlösung mit einer Lösung von Nitrosonaphtol in Essigsäure, so bleibt die Flüssigkeit zunächst klar, bei längerem Stehen und noch schneller beim Erwärmen auf Siedhitze entsteht ein rother, in Wasser unlöslicher Niederschlag von Chromnitrosonaphtol ( $C_{10}H_6O \cdot NO$ )<sub>3</sub>Cr.

Fällt man daher Eisen bei Gegenwart von Chrom durch Nitrosonaphtol aus, so erhält man zu hohe Resultate.

50 ccm einer Ferriammoniumsulfatlösung (enthaltend 0.1700 Eisenoxyd) wurden mit 50 ccm einer Chromalaunlösung (enthaltend 0.1420 g Chromoxyd) versetzt. Das Eisen wurde wie bei den übrigen Trennungen durch Nitrosonaphtol ausgefällt. Das Gewicht des Glührückstandes betrug bei 4 Versuchen 0.2116, 0.1981, 0.1808 und 0.1757 g. Mit dem Eisen war demnach stets mehr oder weniger Chrom ausgefallen.

Eine Trennung von Eisen und Chrom lässt sich aber ausführen, wenn man die Flüssigkeit mit Salzsäure ansäuert (kleine Mengen dieser Säure hindern die quantitative Ausfällung des Eisens nicht).

Man wendet auf die 100 ccm der Eisen und Chrom enthaltenden Flüssigkeit etwa 5 ccm Salzsäure (spec. G. 1.12) an und verfährt bei der Fällung sonst genau wie beschrieben.

Im Filtrat vom Eisenniederschlage lässt sich das Chrom durch Ammoniak anscheinend nicht vollständig ausfällen. Man muss daher die ursprüngliche Flüssigkeit im Messkolben auf ein bestimmtes Volumen verdünnen, in einem aliquoten Theil das Eisen mittelst Nitrosonaphtol bestimmen, in einem zweiten Chrom zusammen mit dem Eisen durch Ammoniak ausfällen und den Chromgehalt aus der Differenz ermitteln.

1. 50 ccm einer Ferriammoniumsulfatlösung (enthaltend 0.1403 g Eisenoxyd) wurden mit 50 ccm Chromalaunlösung (enthaltend 0.1420 g Chromoxyd) und mit 5 ccm Salzsäure versetzt. Gefunden 0.1404 g Eisenoxyd.

2. Verfahren wie sub. 1.; gefunden 0.1406 g Eisenoxyd.

3. Verfahren wie sub. 1., aber in Lösung befanden sich 0.1505 g Eisenoxyd um 0.2620 g Chromoxyd. Gefunden 0.1503 g Eisenoxyd.

Um mich von der praktischen Anwendbarkeit der beschriebenen Trennungen zu überzeugen, habe ich einige der angeführten Bestimmungen von den HHrn. Blücher, Ebel, Feld, Hoffmeister und Nadjarianz ausführen lassen, welchen ich an dieser Stelle für Ihre freundliche Unterstützung meinen besten Dank ausspreche.

Das Studium des Verhaltens von Nitrosonaphtol gegen die Metalle ist indessen mit dieser Arbeit noch nicht endgültig abgeschlossen und

behalte ich mir vor, in einer späteren Mitteilung einige Punkte zu vervollständigen. Vielleicht wäre es nicht uninteressant auch das Verhalten anderer Nitrosoverbindungen gegen Metalle näher zu prüfen; z. B. giebt Dinitrosoresorcin mit Kobalt- und Ferrisalzen braunrothe, resp. dunkelgrüne, in Wasser unlösliche Fällungen. Herr Stud. A. Hoffmeister gedenkt das Verhalten dieses Körpers gegen Metalle näher zu untersuchen.

Berlin. Anorganisches Laboratorium der Kgl. techn. Hochschule.

## 70. E. Schulze und E. Steiger: Ueber Paragalactin.

(Eingegangen am 2. Februar.)

Vor Kurzem berichtete der Eine von uns<sup>1)</sup> über ein in Galactose überführbares dextrinartiges Kohlehydrat, das  $\beta$ -Galactan<sup>2)</sup>, welches in den Samen von *Lupinus luteus* enthalten ist. Neben demselben findet sich in den gleichen Samen auch noch eine in Wasser unlösliche Substanz vor, welche beim Erhitzen mit verdünnten Säuren Galactose liefert.

Extrahirt man die von den Schalen befreiten Lupinensamen, nachdem sie fein gepulvert und mittelst Aether entfettet worden sind, mit kalter, sehr verdünnter Kalilauge, so gehen ausser den in Wasser löslichen Bestandtheilen auch die Eiweisssubstanzen in Lösung; es bleibt ein starker Rückstand, welcher eine etwas gallertartige Beschaffenheit zeigt. Als wir eine Probe desselben mit verdünnter Schwefelsäure erhitzen, erhielten wir eine zuckerreiche, die Fehling'sche Lösung stark reducirende Flüssigkeit.

Um den bei dieser Reaction entstehenden Zucker in einer zur genaueren Untersuchung ausreichenden Quantität zu gewinnen, verarbeiteten wir ungefähr ein Kilo fein gepulverte und entfettete Lupinensamen. Dieselben wurden in der Kälte wiederholt mit sehr verdünnter

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 827.

<sup>2)</sup> Dasselbe ist sehr ähnlich einem von Müntz aus Luzernesamen dargestellten Kohlehydrat, besitzt aber ein weit stärkeres Drehungsvermögen. Dass ähnliche, in Galactose überführbare Kohlehydrate auch noch von Anderen aus Pflanzen abgeschieden wurden, ist in der citirten Abhandlung erwähnt; wir sehen davon ab, die betreffenden Untersuchungen an dieser Stelle aufzuzählen.