

nicht aufgeklärt, zumal auf die Möglichkeit des Vorliegens eines alkalilöslichen Oxyacridins mit der Mesogruppe



Rücksicht genommen werden muss. Ein gechlortes Acridin lässt sich vielleicht aus Diphenylcarbaminchlorid und Chlorzink erwarten.

Auch werden die Bemühungen fortgesetzt, eine Carbonsäure des Acridins,  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}(\text{CO}_2\text{H})$ , welche s. Z. aus Methylacridin darzustellen vergeblich versucht wurde, auf anderem Wege zu erhalten. Nach vorläufigen Versuchen des Hrn. Dr. W. Hess wirkt Chromoxychlorid,  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , auf Methylacridin in Schwefelkohlenstofflösung ein unter Bildung einer alkalischen Silberlösung reduzierenden Substanz, welche möglicherweise der Aldehyd jener Carbonsäure ist.

Ich bitte die Herren Fachgenossen, mir die Ausarbeitung dieser und ähnlicher Versuche noch fernerhin überlassen zu wollen.

#### 140. M. Ilinski und G. v. Knorre: Ueber eine neue Trennung von Nickel und Kobalt.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. März von Hrn. Ilinski.)

Der Eine von uns<sup>1)</sup> hat bereits auf das eigenthümliche Verhalten einer alkoholischen Lösung von Nitroso- $\beta$ -naphthol gegen eine Kobaltlösung hingewiesen und eine nähere Mittheilung darüber in Aussicht gestellt<sup>2)</sup>. Da weitere Versuche die Möglichkeit einer Trennung von Nickel und Kobalt vermittelt Nitroso- $\beta$ -naphthol wahrscheinlich machten, so haben wir das eingehendere Studium der Bedingungen der quantitativen Fällung sowie die Ausarbeitung der Trennungsmethode gemeinschaftlich unternommen.

#### Kobalto-nitroso- $\beta$ -naphthol.

Versetzt man eine neutrale, wässrige Lösung von Nitroso- $\beta$ -naphtholnatrium<sup>3)</sup> mit überschüssiger Kobaltsalzlösung, so entsteht ein braunrother Niederschlag, welcher in Wasser spurenweise löslich ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2592.

<sup>2)</sup> O. Hoffmann, (diese Berichte XVIII, 46) will bereits 1883 diese Körper unter Händen gehabt haben, was er aber erst nach dem Erscheinen meiner Arbeit mittheilte.

M. Ilinski.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 2585.

Berechnet für die  
Formel  $[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}(\text{NO})]_2\text{Co}$   
Co 14.64

Die bei 105° getrocknete  
Substanz ergab  
14.34 pCt.

Dem Körper wird durch längeres Digeriren mit Kalilauge und sehr leicht durch Erwärmen mit Säuren (Salzsäure, Essigsäure), ein Theil des Kobalts entzogen, wobei die im Folgenden beschriebene purpurrothe Verbindung entsteht.

### Kobalti-nitroso- $\beta$ -naphthol.

Diese Verbindung erhält man, wenn man statt der neutralen wässerigen Lösung des Nitrosonaphtholnatriums eine alkoholische, alkoholisch-wässrige, oder essigsäure Lösung von Nitroso- $\beta$ -naphthol mit der Lösung eines neutralen, oder mit Salzsäure angesäuerten Kobaltsalzes versetzt. Sie bildet dann einen voluminösen, schön purpurrothen Niederschlag, welcher gegen Säuren, Alkalien, Oxydations- und Reduktionsmittel in höchstem Grade beständig ist. Das Kobalt ist dadurch in seinen gewöhnlichen Reaktionen maskirt, nur beim Erwärmen mit Schwefelammonium wird unter Reduktion organischen Restes Schwefelkobalt gebildet. In rother rauchender Salpetersäure wie in concentrirter Schwefelsäure löst sich das Kobaltinitroso-naphthol, wird aber durch Wasser anscheinend unzersetzt wieder gefällt. 50 pCt. Essigsäure (spec. Gewicht 1.06) löst den Körper in der Siedehitze in minimaler Menge auf; nach dem Erkalten scheidet sich aber die Verbindung wieder vollständig ab. In starkem Alkohol ist sie beträchtlich, in verdünntem spurenweise, in Anilin und Phenol leicht löslich. Aus der Lösung in Anilin wird die Verbindung durch Salzsäure wieder ausgefällt. Beim Erhitzen verpufft sie, durch Zusatz von Oxalsäure lässt sich aber eine ruhige Veraschung erzielen. Kocht man die Verbindung mit starker Kalilauge, so ist zuerst keine Einwirkung wahrnehmbar, erst bei sehr starker Concentration nimmt die Flüssigkeit eine grüne Färbung an, welche von der Bildung von Nitroso- $\beta$ -naphtholkalium, das sich zum grössten Theil ausscheidet, herrührt. Beim Verdünnen mit Wasser findet eine Rückbildung der Kobaltverbindung statt.

Es wurden die Produkte verschiedener Darstellungsmethoden analysirt:

I. Der aus alkoholischer Lösung gefällte Niederschlag wurde mit Alkohol ausgekocht, darauf mehrmals in Anilin gelöst, aus dieser Lösung mit Alkohol gefällt, schliesslich mit verdünnter Salzsäure und Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

II. Die Verbindung wurde auf dieselbe Weise dargestellt, aber aus der Lösung in Anilin direkt mit Salzsäure ausgefällt (ohne Wiederholung der Operation).

III. Die Fällung wurde in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Salzsäure vorgenommen, sorgfältig mit siedender, 50procentiger Essigsäure ausgewaschen und bei 125° getrocknet.

IV. Das oben beschriebene Kobaltonitroso- $\beta$ -naphthol wurde mit verdünnter, siedender Salzsäure behandelt, mit Wasser ausgewaschen und bei 110° getrocknet.

V. Nitroso- $\beta$ -naphthol wurde in überschüssigem Kali gelöst, mit Kobatlösung versetzt, der Niederschlag mit heissem Wasser ausgewaschen, darauf durch verdünnte, heisse Salzsäure das Kobalhydroxyd entfernt und das schliesslich mit Wasser ausgewaschene Produkt bei 110° getrocknet.

	Berechnet für die Formel (C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O(NO)) <sub>2</sub> Co	I.	II <sup>1)</sup> .	Gefunden III.	IV.	V.
Co	10.26	9.90; 10.03	9.69	9.71; 9.85	10.48	10.31 pCt.
C	62.61	— —	63.65	— 62.86	—	— »
H	3.13	— —	3.72	— 3.56	—	— »
N	7.30	— —	7.20	— —	—	— »

Wir haben es also hier offenbar mit einer Kobaltverbindung zu thun und dadurch erklärt sich vielleicht das eigenthümliche Verhalten des Körpers<sup>2)</sup>. Bei der Ueberführung in die Kobaltverbindung wird ein Theil des Nitroso- $\beta$ -naphthols reducirt und das Filtrat der Kobaltfällung ist selbst bei Gegenwart überschüssigen Kobaltsalzes durch organische, nicht näher untersuchte Substanz tief braun gefärbt.

#### Nitroso- $\beta$ -naphtholnickel.

Versetzt man eine Lösung des Nitroso- $\beta$ -naphthols in 50procentiger Essigsäure (I) oder eine wässrige Lösung von Nitroso- $\beta$ -naphtholnatrium (II) mit einer Nickelsalzlösung, so fällt ein braungelber Körper aus. Der Niederschlag ist schwer löslich in Wasser und Alkohol; Salzsäure und Schwefelsäure entziehen demselben mit Leichtigkeit das Nickel unter Abscheidung von Nitroso- $\beta$ -naphthol,

<sup>1)</sup> Dass der Kohlenstoffgehalt im Präparat II zu hoch gefunden ist, rührt wohl von der Art der Reinigung her.

<sup>2)</sup> Es erschien uns interessant, zu ermitteln, ob eine dem Kobaltnitroso- $\beta$ -naphthol analoge Ferriverbindung existirt; dies ist in der That der Fall. Beim Versetzen einer essigsäuren Nitrosonaphthollösung mit Eisenchloridlösung entsteht ein schwarzer Niederschlag, der unlöslich in Wasser und verdünnter Essigsäure, schwer in Salzsäure und leicht mit tiefbrauner Farbe in Anilin löslich ist. Die bei 110° getrocknete Ferriverbindung ergab 9.14 pCt. Eisen; die Formel [C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O(NO)]<sub>2</sub>Fe verlangt 9.79 pCt. Beim Erwärmen wird die Anilininlösung unter Reduktion der Ferriverbindung intensiv grün gefärbt; verdünnte Salzsäure scheidet aus dieser Lösung intensiv grünes Ferrosalz ab.

welches bei Gegenwart einer genügenden Menge von Essigsäure in Lösung bleibt. Versetzt man daher eine essigsäure Lösung von Nitroso- $\beta$ -naphthol mit etwas Salzsäure und darauf mit Nickelsalz, so entsteht keine Fällung. Kalilauge zersetzt das Salz allmählig beim Erwärmen<sup>1)</sup>.

Berechnet für die Formel		Gefunden	
[C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O(NO)] <sub>2</sub> Ni		I.	II.
Ni	14.40	14.33	14.45 pCt.

Aus dem oben beschriebenen Verhalten dieser Kobalt- und Nickelverbindungen gegen Salzsäure ergibt sich für die beiden Metalle folgende

#### Trennungsmethode.

Die Nickel und Kobalt als Sulfat oder als Chlorid enthaltende Lösung<sup>2)</sup> versetzt man mit einigen Cubikcentimetern freier Salzsäure; darauf giebt man zur erwärmten Flüssigkeit eine heisse Lösung von nicht zu wenig Nitroso- $\beta$ -naphthol<sup>3)</sup> in 50 pCt. Essigsäure, lässt den Niederschlag absitzen und prüft nach dem Erkalten, ob bei Zusatz einer neuen Menge von Nitrosonaphthollösung eine weitere Abscheidung der Kobaltverbindung stattfindet. Ist die Fällung vollständig, so filtrirt man den Niederschlag nach einigen Stunden ab, wäscht zunächst einmal mit kalter, darauf mit warmer, ca. 12procentiger Salzsäure aus, bis das Nickel entfernt ist, und schliesslich mit heissem Wasser. Da der Niederschlag sehr voluminös ist, so sind bei irgend grösseren Mengen von Kobalt nicht zu kleine Filter anzuwenden; im Uebrigen wäscht sich der Niederschlag leicht aus. Zu dem trockenen Niederschlag setzt man einige Messerspitzen krystallisirte, aschenfreie Oxalsäure, schliesst das Filter und verascht vorsichtig bei allmählich gesteigerter Temperatur im tarirten Rose'schen Tiegel. Darauf glüht man im Wasserstoffströme<sup>4)</sup> und wägt das metallische Kobalt<sup>5)</sup>. Im

<sup>1)</sup> Nach Goldschmidt (diese Berichte XVII, diverse Abhandlungen) kommt den Nitrosonaphtholen die Constitution (C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O)N.OH zu, und es wären demnach die oben beschriebenen Verbindungen als Nitrite, [ON.O<sup>1</sup>R], aufzufassen, bei welchen ein Sauerstoffatom durch den Naphtochinonrest C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O vertreten ist.

<sup>2)</sup> Eisen und Chrom dürfen nicht zugegen sein; der Einfluss anderer Metalle ist zur Zeit noch nicht genügend erforscht.

<sup>3)</sup> Die chemische Fabrik von C. A. F. Kahlbaum hat sich bereit erklärt, das Präparat herzustellen; der Preis desselben dürfte sich vorläufig auf 4 M. pro 100 g stellen. Ueber die Darstellung vergleiche auch die folgende Abhandlung.

<sup>4)</sup> Zweckmässig lässt man das Wasserstoffgas vor dem Eintritt in den Tiegel durch eine mit Kalihydrat gefüllte Röhre hindurchgehen.

<sup>5)</sup> Die Bestimmung der Kobaltverbindung auf gewogenem Filter ergab bis jetzt keine befriedigenden Resultate.

Filtrate von der Kobaltfällung wird das Nickel nach dem Verjagen des grössten Theils der Essigsäure durch Erwärmen mit Kalihydrat anscheinend quantitativ gefällt; jedoch ist es vorzuziehen, Nickel und Kobalt in einem aliquoten Theil der Lösung gemeinschaftlich durch Kalihydrat auszufällen, nach der Reduktion im Wasserstoffstrome die Metalle zu wägen, ferner in einem anderen Theil der Lösung das Kobalt wie oben beschrieben abzuscheiden und darauf das Nickel aus der Differenz zu bestimmen.

#### Beleganalysen.

Zu den folgenden Versuchen wurde eine nickelfreie Kobaltchloridlösung angewandt, deren Gehalt in 20 ccm zu 0.0382 g Kobalt ermittelt wurde.

Nach der obigen Methode wurde gefunden:

1. a) in 20 ccm 0.0380 g Kobalt  
 b) » » » 0.0378 » »  
 c) » 50 » 0.0947 » »  
 (demnach in 20 ccm 0.0379 g.)
2. a) 50 ccm der Kobaltlösung wurden mit 100 ccm einer Nickel-  
 lösung [enthaltend 0.2097 g Ni] gemischt; gefunden 0.0947 g  
 Co [wie sub 1 c)]  
 b) 50 ccm Kobaltlösung mit 100 ccm einer Nickellösung [ent-  
 haltend 0.4485 g Ni] gemischt, ergaben 0.0945 g Co.

Schliesslich seien hier noch einige Versuche über die Empfindlichkeit der Reaktion auf Kobalt erwähnt.

1) Nach Vortmann<sup>1)</sup> lieferte 1 ccm einer Kobaltlösung [0.000059 g Co enthaltend] mit Kaliumnitrit und Essigsäure versetzt, erst nach einer halben Stunde eine deutliche Trübung und nach 2 Stunden einen schwachen Niederschlag des Fischer'schen Salzes. 1 ccm derselben Lösung mit etwas Essigsäure und Salzsäure versetzt, ergab auf Zusatz einiger Tropfen einer essigsäuren Nitrosonaphtollösung sofort eine ziegelrothe Trübung, nach einigen Minuten eine rothe Fällung.

2) 5 ccm derselben Lösung [0.000295 g Co] mit 5 ccm Nickel-  
 lösung versetzt (0.0295 g Ni) ergaben nach Zusatz von Kaliumnitrit  
 und Essigsäure selbst nach 3 Stunden keine Trübung; erst nach 24 stün-  
 digem Stehen, entstand ein geringer gelber Niederschlag [Vortmann];  
 5 ccm derselben Kobaltlösung, mit 10 ccm Nickellösung [0.021 g Ni]  
 versetzt, verhielten sich gegen Nitrosonaphtollösung wie sub 1.

3) 5 ccm einer Nickellösung [0.0105 Ni] mit 0.2 ccm einer Ko-  
 baltlösung [0.00004 Co], lieferte auf Zusatz von Nitroso- $\beta$ -naphtollösung

<sup>1)</sup> Monatshefte für Chemie Bd. IV, 6.

alsbald eine ziegelrothe Trübung; nach einiger Zeit hatten sich rothe Flocken der Kobaltverbindung ausgeschieden.

Dass diese Methode auch mit Vortheil in der qualitativen Analyse angewandt werden kann, bedarf wohl keiner Erörterung.

Zur Zeit sind wir damit beschäftigt, das Verhalten der Nitroso-naphtole gegen die übrigen Metalle näher zu untersuchen.

Berlin, Technische Hochschule.

#### 141. Rob. Henriques und M. Ilinski: Zur Darstellung der Nitrosonaphtole.

(Vorgetragen in der Sitzung am 9. März von Herrn Ilinski.)

Die in der vorstehenden Arbeit beschriebene Trennung von Nickel und Kobalt mittelst Nitroso- $\beta$ -naphtol macht es wünschenswerth, eine einfache und billige Methode zur Darstellung des letzteren Körpers zu besitzen. Es dürfte deshalb nicht ganz überflüssig erscheinen, den Weg anzugeben, auf dem wir zu diesem Ziel gelangten, und der es gestattet, beliebige Mengen Naphtol in vollkommen glatter Weise zu nitrosiren. Die bis jetzt angegebenen Methoden leiden bekanntlich noch an manchen Uebelständen. Die von Walker<sup>1)</sup> beschriebene verbietet sich bei einer Darstellung im Grossen von selbst, und auch die gewöhnlich angewandte von Stenhouse und Groves<sup>2)</sup> verlangt einerseits die Anwendung sehr grosser Flüssigkeitsmengen und verläuft andererseits nicht ohne erhebliche Verluste.

Vor einiger Zeit nun hat Köhler<sup>3)</sup> ein Verfahren zur Darstellung von Nitrosophenolen patentiren lassen (das betreffende Patent ist seither erloschen), das auf der Wechselwirkung von Phenolen und Metallnitriten in neutraler, wässriger Lösung beruht.

Auch diese Methode hat sich für die Gewinnung der Nitrosonaphtole nicht recht bewährt. Erwärmt man nach Köhler's Angaben  $\beta$ -Naphtol in wässriger Lösung mit einem Gemisch von Natriumnitrit und Zinkvitriol auf 60—70°, so wird das Naphtol nur langsam angegriffen; je länger man indessen den Process fortführt, desto mehr Harz erhält man neben unreinem Nitrosonaphtol. Erhitzt man gar zum Sieden, so verschmiert bald die ganze Masse. Noch ungünstigere Resultate erhält man beim Nitrosiren von  $\alpha$ -Naphtol.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 399.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 189, 145 und Ilinski, diese Berichte XVII, 2584.

<sup>3)</sup> D. R.-P. 25469 und diese Berichte XVI, 3080.