

## 599. O. Hoffmann: Zur Kenntniss der Nitrosonaphtolsulfosäuren.

(Eingegangen am 23. November.)

Vor mehr als 6 Jahren hatte ich in einer kurzen Mittheilung in diesen Berichten (XVIII, 46) eine ausführlichere Analyse des Naphtolgrüns in Aussicht gestellt. Leider wurde ich durch Uebernahme anderweiter Verpflichtungen verhindert, die eingehenderen Untersuchungen, welche ich im hiesigen Universitätslaboratorium im Anschluss an die Untersuchung des Naphtolgrüns über das Verhalten der Nitrosonaphtolsulfosäuren zu Schwermetallen begonnen hatte, zum Abschluss zu bringen. Da inzwischen kürzlich von anderer Seite <sup>1)</sup> das Studium der Nitrosonaphtolsulfosäuren aufgenommen worden ist, so will ich nachstehend kurz über die Resultate meiner damaligen Versuche, welche als Ergänzung der von Meldola <sup>2)</sup> und Witt über das Verhalten der Nitrosonaphtolsulfosäuren gemachten Beobachtungen dienen können, berichten.

## I. Naphtolgrün.

Das durch Einwirkung von Eisensalzen auf 1-Nitroso-2-naphtol-6-sulfosäure (aus Schäffer's  $\beta$ -Naphtolsulfosäure) erhaltene technische Naphtolgrün B ist wegen seiner ausserordentlichen Leichtlöslichkeit in Wasser nur schwierig analysenrein zu gewinnen. Es wurde daher das aus Neville und Winther's  $\alpha$ -Naphtolsulfosäure entstehende Grün zur Analyse gewählt.

2-Nitroso-1-naphtol-4-sulfosaures Eisenoxyd-Natrium,  
(C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>O . NO . SO<sub>3</sub>Na)<sub>3</sub> . Fe.

Eine Lösung von Nitroso- $\alpha$ -naphtolsulfosäure wurde mit überschüssigem Eisenchlorid versetzt, worauf sich die Flüssigkeit tief braunschwarz färbte. Um überschüssiges Eisen zu entfernen, wurde mit Soda alkalisch gemacht und die alsbald rein grün werdende Lösung abfiltrirt, mit Kochsalz gesättigt und der krystallinisch ausfallende Farbstoff nach dem Absaugen wiederholt aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Der gereinigte Farbstoff stellt dunkelgrüne Blättchen dar, welche sich in Alkohol nicht, leicht aber in Wasser mit grasgrüner Farbe lösen. Er enthält im lufttrockenen Zustande mehrere Moleküle Krystallwasser, deren Menge jedoch nicht sicher festgestellt werden konnte, da die Wasserbestimmung bei verschiedenen Darstellungen erheblich abweichende Resultate lieferte.

<sup>1)</sup> Otto N. Witt und Herbert Kaufmann, diese Berichte XXIV, 3157.

<sup>2)</sup> Meldola, diese Berichte XIII, 1994.

Beim Kochen mit Natronlauge färbt sich die Lösung des Grüns unter Abscheidung von Eisenhydroxyd gelb, die Zersetzung mit Soda erfordert länger andauerndes Erhitzen, auch durch Zusatz von viel überschüssiger Mineralsäure erfolgt Zerlegung in die Componenten. Bemerkenswerth ist der Farbenschlag von Braunschwarz in Grün, welchen die ursprüngliche Reactionsflüssigkeit durch Alkalizusatz erfährt. Vermuthlich entsteht zuerst ein neutrales Eisenoxydsalz, welches bei der Neutralisation infolge Austausch des an die Sulfogruppe gebundenen Eisens durch Alkalien in den grünen Farbstoff übergeht.

Die Analyse der bei 110—120° getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen:

- I. 0.5608 g mit Salpetersäure oxydirt = 0.0537 g Eisenoxyd.
- II. 0.5297 g mit Salpetersäure oxydirt = 0.0497 g Eisenoxyd.
- III. 0.4508 g mit Salpetersäure oxydirt = 0.0420 g Eisenoxyd.
- IV. 0.4382 g geglüht = 0.0403 g Eisenoxyd.
- V. 0.3191 g gaben 12.3 ccm Stickstoff bei 6° und 752 mm Barom.

Berechnet für $(C_{10}H_5NSO_5Na)_3Fe$	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
Fe 6.37	6.7	6.56	6.55	6.43	— pCt.
N 4.79	—	—	—	—	4.64 »

**2-Nitroso-1-naphtol-4-sulfosaures Eisenoxyd-Kalium,**  
 $(C_{10}H_5O.NO.SO_3K)_3.Fe,$

wird erhalten, wenn man die Lösungen von Nitroso- $\alpha$ -naphtolsulfosäure und Eisenchlorid vermischt, mit Kaliumcarbonat neutralisirt, vom Eisenoxydhydrat abfiltrirt und die Lösung zur Krystallisation eindampft. Es ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich aus concentrirten heißen Lösungen beim Erkalten in dunkelgrünen undeutlichen Krystallen ab.

Der bei 100—120° getrocknete Körper ergab die Zahlen:

- I. 0.6006 g mit Salpetersäure oxydirt = 0.0513 g Eisenoxyd.
- II. 0.5118 g geglüht = 0.0416 g Eisenoxyd.
- III. 0.5636 g mit Salpetersäure oxydirt = 0.0483 g Eisenoxyd und 0.4188 g Baryumsulfat.
- IV. 0.5802 g = 0.0506 g Eisenoxyd und 0.4336 g Baryumsulfat.

Berechnet für $(C_{10}H_5NSO_5K)_3Fe$	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
Fe 6.04	5.97	5.57	5.99	6.1 pCt.
S 10.36	—	—	10.2	10.26 »

Versetzt man Nitroso- $\alpha$ -naphtolsulfosäure mit Eisenvitriollösung, so färbt sich die Flüssigkeit sofort grün. Zur Ermittlung der Zusammensetzung des daraus durch Aussalzen und Umkrystallisiren gewonnenen Farbstoffs, der in seinem Aeusseren den oben beschriebenen sehr ähnlich war, wurden zahlreiche Analysen ausgeführt. Dieselben

ergaben jedoch kein sicheres Resultat. Die Analysen von zwei Darstellungen lieferten für die Formel einer Oxydulverbindung nur angenäherte Zahlen:

Berechnet	Gefunden	
für $(C_{10}H_5O \cdot NO \cdot SO_3Na)_2Fe$	I.	II.
$Fe_2O_3$ 13.24	12.78	11.46 pCt.

Die Substanz war bei 180—200° getrocknet.

Die noch wiederholt umkrystallisirten Substanzen, sowie solche von neuer Darstellung ergaben jedoch gut auf die Oxydverbindung stimmende Zahlen, sodass ich zu der Annahme geneigt bin, dass sich die ursprünglich entstehende Ferro-Verbindung bei öfterem Umlösen in die Ferri-Verbindung umwandelt. <sup>1)</sup>

Berechnet	Gefunden					
für $(C_{10}H_5O \cdot NO \cdot SO_3Na)_3Fe$	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
$Fe_2O_3$ 9.11	9	9.4	9.12	9.31	8.83	9.44 pCt.
S 10.93	—	—	—	10.97	—	—

Für die obige Annahme spricht auch das Verhalten des Grüns gegen überschüssiges Eisenvitriol, wodurch es bei andauerndem Erhitzen unter Eisenhydroxydabscheidung entfärbt wird.

## II. 2-Nitroso-1-naphtol-4-sulfosaures Kupfer, $(C_{10}H_5O \cdot NO \cdot SO_3)Cu + 3H_2O$ .

Vermischt man heisse Lösungen von Nitroso- $\alpha$ -naphtolsulfosäure oder deren Mononatriumsalz und Kupfervitriol, so scheiden sich aus concentrirter Lösung braune büschelförmig gruppirte Nadeln, aus verdünnter lange bronze glänzende Nadeln aus. Sie sind in Wasser sehr schwer löslich, enthalten 1 Mol. Kupfer und entstehen auch bei Anwendung von nur  $\frac{1}{2}$  Mol. Kupfervitriol. Im Filtrat findet sich dann noch unveränderte Nitrosonaphtolsulfosäure.

Die Analyse führte zur Formel  $(C_{10}H_5O \cdot NO \cdot SO_3)Cu + 3H_2O$ . Bei 110° entweichen 2 Mol. Wasser.

I. 0.6507 g verloren bei 110° 0.0657 g Wasser = 10.09 pCt. (Th. 9.77 pCt.).

Die bei 110° getrocknete Substanz ergab:

II. 0.5798 g = 0.1368 g Kupferoxyd.

III. 0.3911 g = 0.2698 g Baryumsulfat.

IV. 0.4705 g = 0.112 g Kupferoxyd.

<sup>1)</sup> In meiner ersten Mittheilung loc. cit. hatte ich angegeben, dass eine Analyse des Naphtolgrüns 7.7 pCt. Eisen ergeben habe. Vermuthlich hat damals ein Gemisch von Oxyd- und Oxydul-Verbindung vorgelegen, für welches die Eisenmengen von 6.37—9.27 pCt. schwanken können.

für $(C_{10}H_5O \cdot NO \cdot SO_3)Cu + H_2O$	Berechnet	Gefunden.		
		II.	III.	IV.
CuO	23.91	23.6	—	23.8 pCt.
S	9.62	—	9.46	— „

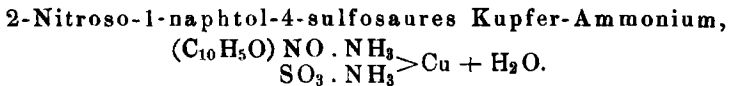
Das letzte Mol. Wasser entweicht erst bei 170—190°.

V. 0.2862 g bei 190° getrocknet, lieferten 0.0731 g Kupferoxyd = 25.54 pCt. Kupferoxyd (Th. 25.27 pCt.).

Die Nitroso- $\beta$ -naphtholsulfosäure gab mit Kupfervitriol einen unlöslichen, amorphen, braungelben Niederschlag, der nicht analysirt wurde.

### III. Verhalten von Nitrosonaphtholsulfosäuren zu ammoniakalischen Metallsalzlösungen.

Die oben erwähnten Nitrosonaphtholsulfosäuren liefern mit ammoniakalischen Schwermetallsalzlösungen meist schön krystallisirende Verbindungen, welche auf 1 Mol. Sulfosäure 1 Mol. Metall und 2 Mol. Ammoniak enthalten und beim Kochen mit Wasser Ammoniak abgeben. Dargestellt wurden die folgenden Verbindungen.

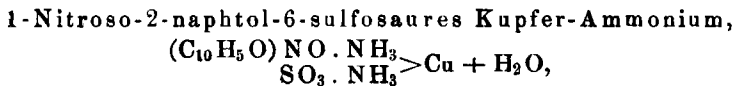


Beim Vermischen warmer stark ammoniakalischer Lösungen von Nitroso- $\alpha$ -naphtholsulfosäure und Kupfersulfat scheiden sich braune, im reflectirten Lichte prachtvoll bronze glänzende schiefe Täfelchen aus. Dieselben lösen sich schwierig in Wasser und entstehen auch aus der vorher beschriebenen Kupferverbindung beim Erwärmen mit Ammoniak.

Bei der Analyse wurden erhalten die Zahlen:

- I. 0.6026 g = 0.1324 g Kupferoxyd.
- II. 0.5696 g mit Kalilauge gekocht gaben 0.313 g Platin als Platinsalmiak.
- III. 0.5236 g = 0.1147 g Kupferoxyd.
- IV. 0.4312 g = 0.0933 g Kupferoxyd.
- V. 0.5222 g verloren bei 110° 0.023 g Wasser.

für $C_{10}H_5N \cdot SO_5Cu, 2NH_3, H_2O$	Berechnet	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
CuO	21.64	21.97	—	21.91	21.63	— pCt.
NH <sub>3</sub>	9.23	—	9.48	—	—	— „
H <sub>2</sub> O	4.91	—	—	—	—	4.4 „

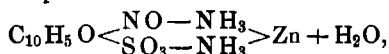


entsteht wie die vorher beschriebene Verbindung aus Nitroso- $\beta$ -naphtholsulfosäure. Sie bildet schwerlösliche, braune bronze glänzende Blättchen.

- I. 0.4122 g = 0.0894 g Kupferoxyd.  
 II. 0.4356 g verloren bei 100–120° 0.023 g Wasser und gaben 0.0924 g Kupferoxyd.  
 III. 0.3432 g = 0.074 g Kupferoxyd.  
 IV. 0.39 g verloren bei 100–120° 0.0203 g Wasser.  
 V. 0.311 g gaben 30.5 ccm Stickstoff bei 752 mm Barom. und 13°.

für $C_{10}H_5N \cdot SO_3Cu, 2NH_3, H_2O$	Berechnet	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
Cu O	21.64	21.7	21.21	21.56	—	— pCt.
N	11.46	—	—	—	—	11.44 »
H <sub>2</sub> O	4.91	—	5.28	—	5.2	— »

2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfosaures Zink-Ammonium,



bildet sich beim Vermischen warmer, nicht zu verdünnter ammoniakalischer Lösungen von Nitroso- $\alpha$ -naphtholsulfosäure und Zinksulfat und krystallisirt beim Erkalten in Form von glänzenden braunrothen Nadeln, die in ammoniakalischem Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Die Analyse ergab:

- I. 0.3893 g = 0.0832 g Zinkoxyd und 0.233 g Baryumsulfat.  
 II. 0.4248 g verloren bei 110° 0.0227 g Wasser.  
 III. 0.256 g bei 110° getrocknet, gaben 26 ccm Stickstoff bei 5° und 756 mm Barom.

für $C_{10}H_5O \cdot NO \cdot SO_3, 2NH_3, Zn, H_2O$	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
Zn O	22.01	21.37	—	— pCt.
H <sub>2</sub> O	4.89	—	5.34	— »
S	8.69	8.22	—	— »
Berechnet für wasserfrei		Gefunden		
N	12	12.34 pCt.		

1-Nitroso-2-naphthol-6-sulfosaures Zink-Ammonium,



Gelbgrüne glänzende Blättchen, in Wasser ziemlich schwer löslich.

- I. 0.3643 g = 0.08 g Zinkoxyd.  
 II. 0.3802 g verloren 0.0169 g Wasser bei 110°.  
 III. 0.3126 g lieferten bei 12° und 753 mm Barom. 21 ccm Stickstoff.

für $C_{10}H_5N_3O_6ZnS$	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
Zn O	22.01	21.95	—	— pCt.
N <sub>3</sub>	11.41	—	—	11.7 »
H <sub>2</sub> O	4.89	—	5.11	— »

Die Substanz verliert auch über Schwefelsäure 1 Mol. Wasser, wobei die Farbe in gelblich übergeht.

Analoge Verbindungen, welche jedoch nicht analysirt wurden, bilden sich mit ammoniakalischen Cadmiumsalzlösungen. Der Körper aus Nitroso- $\alpha$ -naphtolsulfosäure krystallisirt in Form von orangefarbenen langen Nadeln, derjenige aus Nitroso- $\beta$ -naphtolsulfosäure in gelbgrünen mikroskopischen Blättchen.

IV. Neutrales 1-Nitroso-2-naphtol-6-sulfosaures Natrium,  
 $C_{10}H_5O.NO.SO_3.Na_2 + 2H_2O$ .

Im Anschluss an die vorstehenden Mittheilungen will ich noch das neutrale nitroso- $\beta$ -naphtolsulfosaure Natrium beschreiben, welches von Meldola noch nicht erwähnt ist. Man erhält dasselbe auf Zusatz von concentrirter Natronlauge zur heissgesättigten Lösung von nitroso- $\beta$ -naphtolsulfosaurem Natrium in feinen, grünen Nadelchen, die mit verdünntem Alkohol gewaschen und getrocknet wurden.

I. 0.3026 g gaben 0.134 g Natriumsulfat.

II. 0.263 g verloren bei 100—140° 0.03 g Wasser und gaben 0.1152 g Natriumsulfat.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
für $C_{10}H_5N.SO_3Na_2 + 2H_2O$				
Na	13.81		14.34	14.14 pCt.
H <sub>2</sub> O	10.81		—	11.4 »

Halle a./S., im November 1891.

600. Paul Jannasch und P. Etz: Ueber neue quantitative Trennungen der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe in einem Bromdampfströme.

(Eingegangen am 25. November.)

I. Die Trennung von Wismuth und Cadmium.

Bei der Trennung einiger Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe, wie Blei, Wismuth, Cadmium und Zinn, nach den üblichen Methoden auf flüssigem Wege stösst man nicht selten auf ganz unerwartete Schwierigkeiten, welche die Genauigkeit der Analysen nicht unerheblich beeinflussen. Zuverlässiger erweisen sich hier offenbar die Trennungen in einem Chlorströme, von welchen die meisten bereits studirt worden sind.