

536. M. Ilinski und G. v. Knorre: Ueber eine neue Methode zur Trennung von Eisen und Aluminium.

(Eingegangen am 16. October.)

Vor einiger Zeit haben wir eine Trennung von Kobalt und Nickel mittelst Nitroso- β -naphthol beschrieben¹⁾ und uns die Untersuchung des Verhaltens dieses Körpers gegen andere Metalle vorbehalten. Im weiteren Verlaufe dieser Arbeit fanden wir, dass sich mit Nitroso-naphthol auch eine Trennung von Eisen und Aluminium bewerkstelligen lässt.

Vor der Beschreibung dieser Trennungsmethode mögen die Eigenschaften der dabei in Betracht kommenden Verbindungen angeführt werden.

Ferrinitroso- β -naphthol.

Versetzt man eine neutrale oder schwach saure Lösung eines Ferrisalzes mit einer Lösung von Nitroso- β -naphthol in circa 50 proc. Essigsäure, so entsteht ein voluminöser, braunschwarzer Niederschlag von Ferrinitrosonaphthol. Mässig verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure lösen den Körper beim Erwärmen auf; nach dem Erkalten scheidet sich das Salz je nach der Concentration der Säure mehr oder weniger vollständig wieder aus. Die Löslichkeit des Körpers in verdünnter Salzsäure zeigen die folgenden Versuche:

a) 50 ccm einer Eisenaunlösung (enthaltend 0.2370 g Fe_2O_3) wurden mit 25 ccm 50 proc. Essigsäure, darauf mit einer Lösung von 2 g Nitrosonaphthol in 25 ccm Essigsäure und mit 25 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1.12) versetzt. Nach 12stündigem Stehen enthielt der entstandene Niederschlag bei zwei Versuchen 0.1870 und 0.1930 g Eisenoxyd.

b) Verfahren wurde wie sub a), aber statt 25 wurden nur 10 ccm Salzsäure angewandt. Gefunden 0.2095 g und 0.2272 g Eisenoxyd.

c) Bei 5 ccm freier Salzsäure auf dasselbe Flüssigkeitsvolum war das Eisen quantitativ ausgeschieden. Gefunden 0.2385 und 0.2380 g Eisenoxyd.

Eisessig löst den Körper in der Wärme leicht und auch in der Kälte in nicht unbeträchtlicher Menge auf. In 50 procentiger Essigsäure ist die Verbindung in der Kälte unlöslich. Dieselbe wird von verdünnter Kalilauge nicht, von concentrirter aber in der Wärme in der Weise zerlegt, dass Eisenhydroxyd neben dem grünen, in überschüssigem Alkali unlöslichen Kaliumsalz des Nitrosonaphthols ausgeschieden wird; beim

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 699.

Hinzusetzen von Wasser wird das Ferrinitrosonaphtol wieder regeneriert. In Alkohol ist der Körper in der Kälte und in der Wärme ziemlich schwer löslich. Benzol, Anilin und Phenol lösen die Verbindung zu tiefbraunen Flüssigkeiten. Aus der benzolischen Lösung scheidet viel Alkohol den Körper nach einiger Zeit wieder aus. Die Lösung in Anilin wird beim Erwärmen intensiv grün, indem das Ferrisalz zu Ferrosalz reducirt wird, welch' letzteres sich beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure in grünen Flocken abscheidet. Das direct ausgeschiedene Ferrinitrosonaphtol enthält selbst, wenn bei der Fällung überschüssige Eisenoxydsalzlösung angewendet wurde, stets freies Nitrosonaphtol beigemischt, welches sogar bei sorgfältigem Auswaschen resp. Auskochen mit Essigsäure nicht zu entfernen ist. Solche Producte ergaben bei der Analyse 8.70, 8.86 und 9.14 pCt. Eisen statt 9.79 pCt.

Rein erhält man das Ferrinitrosonaphtol, indem man das direct gefällte trockene Product in Benzol löst und mit überschüssigem Alkohol fällt (I) oder indem man zu einer alkalischen Nitrosonaphtollösung überschüssiges Eisenchlorid hinzugeibt, darauf mit Salzsäure stark ansäuert und zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit heissem Wasser auswäscht.

Die bei 120° getrockneten Substanzen ergaben folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_{10}H_6O \cdot NO)_3Fe$
	I.	II.	
Fe	10.21	10.26	9.79 pCt.
C	62.74	—	62.93 »
H	3.50	—	3.14 »

Ferrinitroso- β -naphtol.

Versetzt man eine stark verdünnte Lösung eines Ferrosalzes mit einer wässerigen Nitrosonaphtollösung (1 L Wasser löst bei 20° ca. 0.2 g Nitrosonaphtol auf), so färbt sich die Flüssigkeit schön grün und nach längerem Stehen setzen sich grüne Flocken des in Wasser unlöslichen Ferrinitrosonaphtols ab. Die Verbindung ist gegen freie Mineralsäuren sehr empfindlich und daher bildet sie sich nicht, wenn man die wässerige Nitrosonaphtollösung zu einer concentrirten Ferrosulfatlösung setzt. Bei vorherigem Zusatz von Natriumacetat entsteht auch in diesem Falle das grüne Salz.

Fügt man zu einer Ferrosulfatlösung überschüssiges Nitrosonaphtol in essigsaurer Lösung, so fällt ein grünschwarzer Niederschlag aus, welcher aus einem Gemenge des Ferro- und Ferrisalzes besteht. Bei längerem Stehen und schneller beim Erwärmen mit Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure) geht das Ferro- (analog der Kobaltverbin-

dung¹⁾ in das Ferrisalz über. — Bis jetzt ist es uns nicht gelungen (auch nicht durch Doppelumsetzung mit Nitrosonaphtolnatrium), das Ferrosalz in ganz reinem Zustande zu erhalten.

Eine Verbindung des Nitroso- β -naphtols mit der Thonerde scheint nicht zu existiren, denn eine essigsäure Nitrosonaphtollösung bleibt auf Zusatz von Aluminiumacetat auch bei längerem Stehen klar und auch durch Doppelumsetzung von Nitrosonaphtolnatrium mit Alaun lässt sich kein Thonerdesalz erhalten. Bei einigem Ueberschuss von Alaun scheidet sich dann freies Nitrosonaphtol aus, während sonst Thonerde dem Niederschlag beigemischt ist. Dieses Verhalten ist demjenigen der Alkalicarbonate gegen Alaunlösung ganz analog. In beiden Fällen löst sich die anfangs ausgeschiedene Thonerde im überschüssigen Alaun zu löslichen basischen Salzen auf, während Nitrosonaphtol resp. Kohlensäure frei wird.

Trennungsmethode.

Die Eisenoxyd und Thonerde als Sulfat oder als Chlorid enthaltende Lösung, welche event. vorher durch Eindampfen auf ein geringes Volum gebracht worden ist, wird mit so viel Ammoniak versetzt, dass ein geringer Niederschlag entsteht, welcher in einigen Tropfen Salzsäure wieder gelöst wird. Darauf fügt man zur kalten Flüssigkeit das gleiche Volum 50proc. Essigsäure und einigen Ueberschuss von Nitroso- β -naphtol²⁾ — in 50proc. Essigsäure gelöst — unter Umrühren hinzu.

Nach 6–8stündigem Stehen filtrirt man das ausgeschiedene Ferrinitrosonaphtol ab, wäscht zuerst mit kalter 50proc. Essigsäure, darauf mit kaltem Wasser aus, bis ein Tropfen des Filtrats auf dem Platinblech verdunstet keinen festen Rückstand mehr hinterlässt. Mitunter (bei zu wässerigen Lösungen, oder bei einem grossen Ueberschuss von Nitrosonaphtol) enthält das ausgeschiedene Ferrisalz so viel freies Nitrosonaphtol beigemischt, dass das Waschwasser bis zuletzt schwach gelb gefärbt abläuft, was aber die Resultate weiter nicht beeinflusst.

Nach dem Trocknen des ausgewaschenen Niederschlages bringt man das Filter mit demselben in einen tarirten Porzellantiigel, fügt das dem Ferrinitrosonaphtol ungefähr gleiche Volumen reiner, krystallisirter Oxalsäure hinzu, schliesst das Filter, verascht vorsichtig bei ganz allmählich

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 699.

²⁾ Käuflich aus der chemischen Fabrik von C. A. F. Kahlbaum zu beziehen.

gesteigerter Temperatur und wiegt. Zur Veraschung stellt man am besten den lose bedeckten Tiegel auf ein Stück Asbestpappe, welche durch eine kleine Flamme erhitzt wird; entweichen keine Dämpfe mehr, so steigert man die Temperatur und glüht schliesslich stark bei Luftzutritt bis sämtliche Kohle verbrannt ist. Auf diese Weise gelingt es leicht den Niederschlag, welcher ohne Oxalsäure geglüht verpufft, ohne jeden Verlust zu veraschen. Das so erhaltene Eisenoxyd bildet ein lockeres, schön rothes Pulver.

Um im Filtrat die Thonerde zu bestimmen, dampft man dasselbe in einer Porzellanschale (bei Anwendung gläserner Gefässe findet man häufig einen zu hohen Thonerdegehalt) stark ein, um die Hauptmenge der Essigsäure zu vertreiben, verdünnt, setzt Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction hinzu und erwärmt, bis der Ueberschuss des Ammoniaks entfernt ist. Darauf filtrirt man das ausgeschiedene, durch beigemengte organische Substanz braun gefärbte Aluminiumhydroxyd ab, wäscht sorgfältig mit heissem Wasser aus (wobei sich im Filtrat meistens ein Theil des Nitrosonaphtols ausscheidet), trocknet, verascht im Platintiegel, glüht zuletzt auf dem Gebläse und wägt die Thonerde, welche ein schneeweisses Pulver bilden muss.

Wie aus den Beleganalysen zu ersehen ist, hat die Gegenwart von Nitrosonaphtol keinen Einfluss auf die quantitative Abscheidung von Thonerde; indessen ist es häufig vorzuziehen, die Eisenoxyd und Thonerde enthaltende Flüssigkeit in einem Messkolben auf ein bestimmtes Volum zu verdünnen und in einem aliquoten Theile das Eisen mittelst Nitrosonaphtol, in einem zweiten die Thonerde zusammen mit dem Eisenoxyd durch Ammoniak auszufällen, und den Thonerdegehalt darauf aus der Differenz zu ermitteln.

Es ist nicht durchaus erforderlich, dass das Eisen nur als Oxyd zugegen ist, denn es wird auch in Eisenoxydulsalzen unter den oben beschriebenen Bedingungen durch Nitrosonaphtol quantitativ ausgefällt; indessen wäscht sich dabei der Niederschlag schwer aus, woher man leicht etwas zu viel Eisen findet (vergl. Beleganalysen). Aus diesem Grunde ist es vorzuziehen, wenn grössere Mengen von Eisen zugegen sind, das Eisenoxydul in Eisenoxyd überzuführen.

Schliesslich heben wir noch einmal die für das Gelingen der Operation wichtigen Punkte hervor:

1. Die Flüssigkeit darf nicht zu viel freie Mineralsäure enthalten (vergl. die Eigenschaften des Ferrinitroso- β -naphtols).
2. Da das Nitroso- β -naphtol in Wasser so gut wie unlöslich ist, so ist dafür Sorge zu tragen, dass eine genügende Menge von Essigsäure zugegen ist, weil sich sonst viel freies Nitrosonaphtol ausscheidet, welches dann der Reaction entzogen ist.

3. Die zu verwendende Essigsäure darf nicht über 50procentig sein.
4. Die Fällung und das Auswaschen des Eisenniederschlages muss in der Kälte stattfinden und darf das Abfiltriren nicht zu früh erfolgen.
5. Im Anfang des Veraschens ist Vorsicht erforderlich.

Beleganalysen.

Zu den folgenden Versuchen wurden Lösungen von Eisenoxyd- und Thonerdesalzen von bekanntem Gehalt verwandt. Die Thonerde wurde im Filtrate vom Eisenniederschlage durch Fällen mit Ammoniak bestimmt.

Versuch No.	Angewandt		Gefunden	
	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
1.	0.2332	—	0.2330	—
2.	0.2370	—	0.2375	—
3.	0.2370	—	0.2380	—
4.	0.2332	0.1761	0.2339	—
5.	0.2332	0.1761	0.2340	—
6.	0.2370	0.1740	0.2365	—
7.	0.2370	0.1740	0.2360	—
8. ¹⁾	0.2370	0.1740	0.2374	0.1744
9. ¹⁾	0.3608	0.4033	0.3600	0.4034
10. ¹⁾	0.3608	0.4033	0.3613	0.3990
11.	—	0.1740	—	0.1745
12.	—	0.1740	—	0.1735

Bei den Versuchen No. 11 und 12, durch welche ermittelt werden sollte, ob Thonerde bei Gegenwart von Nitrosonaphtol quantitativ ausfällt, wurde zu einer 0.1740 g Thonerde enthaltenden Alaunlösung etwa 1 g Nitrosonaphtol und viel Essigsäure hinzugefügt, darauf in einer Porzellanschale zur Trockne gedampft, der harzige Rückstand in etwas Alkohol gelöst, mit Wasser verdünnt und die Thonerde mit Ammoniak wie gewöhnlich ausgefällt.

Um uns von der Anwendbarkeit der Methode zu überzeugen, veranlassten wir Hrn. Kniep und Lowmann, Eisenoxydbestimmungen

¹⁾ Der Versuch No. 8 wurde von Hrn. Drawe, die Versuche No. 9 und 10 von Hrn. Dr. A. Brand freundlichst ausgeführt.

in Cementproben nach den bisher üblichen und nach dieser Methode vorzunehmen.

Gefunden Fe_2O_3 :

- | | |
|----------------------------------|---------------------|
| 1) durch Trennung mittelst Kali: | mit Nitrosonaphtol: |
| 4.30 pCt. | 4.32 pCt. |
| 2) durch Titration: | mit Nitrosonaphtol: |
| 4.57 pCt. | 4.51 pCt. |

Ferner sei eine von Hrn. Gonzalez ausgeführte vollständige Cementanalyse angeführt, bei welcher Eisen und Thonerde nach dieser Methode getrennt wurden.

	Gefunden:
Si O_2	20.15 pCt.
$\text{Al}_2 \text{O}_3$	6.94 »
$\text{Fe}_2 \text{O}_3$	3.95 »
Ca O	63.87 »
C O_2	4.60 »
$\text{H}_2 \text{O}$	0.29 »
Alkalien	Spuren
	<hr/> 99.80 pCt.

Die im Folgenden angeführten Versuche zeigen, dass auch in Ferrosalzen das Eisen durch Nitrosonaphtol quantitativ ausgefällt wird. Hierbei wurde Ferroammoniumsulfat angewandt.

Ver- such No.	Angewandt				Gefunden
	Fe als Oxydul	Fe als Oxyd	Gesammtmenge des Eisens	Al_2O_3	Gesammtmenge des Eisens
1.	0.0787	—	0.0787	0.1740	0.0785
2.	0.0525	—	0.0525	0.1740	0.0550
3.	0.0857	0.1633	0.2490	0.1761	0.2502
4.	0.0755	0.1633	0.2388	0.1761	0.2422

Bei Gegenwart von Phosphorsäure lässt sich die Trennung durch Nitrosonaphtol nicht ausführen. Der Niederschlag der Ferriverbindung enthält dann — selbst bei Gegenwart der im Maximum zulässigen Menge von freier Salzsäure — Phosphorsäure in mitunter nicht unbeträchtlicher Quantität.

Als Beweis für die Empfindlichkeit der Methode möge angeführt werden, dass in einem Ammoniakthonerdealaun, welcher mit Rhodankalium eine eben wahrnehmbare Reaction auf Eisen zeigte, sich das Eisen bequem durch Nitrosonaphtol abscheiden liess.

Es sei noch erwähnt, dass Nitroso- β -naphtol ein äusserst empfindliches Reagens auf Eisenoxydul ist (vergl. die Eigenschaften des Ferro-nitroso- β -naphtols); z. B. giebt das Charlottenburger Leitungswasser, welches durchschnittlich 3 mg Eisen als Bicarbonat im Liter gelöst enthält, mit wässriger Nitrosonaphtollösung eine schön grüne Färbung.

Zur Zeit sind wir damit beschäftigt, das Verhalten des Nitroso- β -naphtols gegen einige andere Metalle näher zu untersuchen.

Berlin, Technische Hochschule.

537. A. W. Hofmann: Nachträgliches über die Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf Amide.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. I. No. DCXIV.]

[Sechste Mittheilung.]¹⁾

(Eingegangen am 20. August.)

Die Darstellung primärer aliphatischer Monamine nach dem von mir vor einigen Jahren angegebenen Verfahren — Behandlung der Säureamide mit Brom in alkalischer Lösung — ist in letzter Zeit im hiesigen Laboratorium mehrfach Gegenstand von Versuchen gewesen. Hr. Erich Lutz hat die gedachte Methode auf das Amid der Myristinsäure angewendet und zunächst das Amin der Tredecanreihe dargestellt, dieses aber durch alkalische Bromlösung nach einer noch jüngst erst beschriebenen Reaction²⁾ in das zugehörige Nitril übergeführt, welches, in Amid verwandelt, Amin, Nitril, Amid und Säure der Dodecanreihe geliefert hat. Hr. Paul Ehestädt hat die Untersuchung an der Stelle aufgenommen, an welcher Hr. Lutz den Versuch abbrach; indem er, von dem Amid der Laurinsäure ausgehend, durch das Amin, Nitril und Amid der Undecanreihe hindurch zu dem Amin der Decanreihe gelangte, um dieses schliesslich bis zur Nonoxylsäure abzubauen. Die genannten Beobachter werden demnächst über ihre Versuche Mittheilung machen.

¹⁾ Die früheren Mittheilungen anlangend, vergl. diese Berichte XIV, 2725, XV, 407, 752, 762, XVII, 1406.

²⁾ Hofmann, diese Berichte XVIII, 1920.