

Mitteilungen.

48. L. Vanino und F. Mußnug: Über die Darstellung eines basischen Wismutchlorates.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Akad. d. Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 22. Januar 1917.)

Im Jahre 1844 beschrieb Wächter im Journal für praktische Chemie verschiedene Chlorate. Am Schlusse seiner Arbeit erwähnt er, daß ihm die Isolierung eines Wismutchlorates nicht gelungen sei. Dieses ist die einzige Angabe in der Literatur über diesen Gegenstand. Es schien uns daher von Interesse, uns mit der Darstellung des Wismutchlorates zu beschäftigen.

Zu diesem Zwecke gingen wir von dem bekanntesten Salze des Wismuts, dem Wismutnitrat, aus und versetzten es versuchsweise mit einer konzentrierten Lösung von Natriumchlorat. Es zeigte sich hierbei die überraschende Erscheinung, daß das Wismutnitrat von wäßriger Natriumchloratlösung glatt aufgenommen wird. Arbeitet man im Verhältnis $3:1 = 16$ g Natriumchlorat und 24.2 g Wismutnitrat und versetzt dieses Gemenge mit etwa 18 g Wasser, so erhält man nach längerem Kochen keine vollständige Lösung. Der nicht unbeträchtliche Rückstand zeigt die Reaktionen des Wismuts sowie der Chlorsäure bzw. Salpetersäure und erwies sich als ein Gemisch von Salzen genannter Säuren.

Erwärmt man dagegen 24.2 g Wismutnitrat mit der vierfachen Menge Natriumchlorat, gelöst in 100 g Wasser, so erfolgt nach dem Erwärmen eine völlige Lösung. Läßt man diese Lösung erkalten, so fällt bald ein krystallinischer Niederschlag aus. Versetzt man mit der dreifachen Menge Wasser, so scheidet sich allmählich der Körper in prächtigen, rund $\frac{3}{4}$ cm langen, stark glänzenden Prismen aus. Die Ausbeute des Produktes, das kurz ausgewaschen und auf Ton getrocknet wurde, beträgt etwa 21 %. Die Analyse ergab ein basisches Chlorat von der Formel $(\text{BiO})\text{ClO}_3$.

Ber. Bi 67.69, ClO_3 27.20.

Gef. » 68.10, » 27.49.

Das Wismut wurde als Bi_2S_3 zur Wägung gebracht, die Chlorsäure wurde mit Ferrohydroxyd reduziert und als AgCl gewogen. Beim Verreiben mit Schwefel oder mit Schwefel und Kohle, ebenso beim Erhitzen mit diesen Agenzien erfolgt keine merkliche Reaktion. Mit Cyankalium erbitzt, verpufft es, mit Aluminium- bzw. Magnesiumpulver einer höheren Temperatur ausgesetzt, tritt spontane Entzündung ein. In Alkohol, Äther und Aceton ist es nahezu unlöslich, mit

Wasser gekocht, löst es sich mit geringer Trübung im Verhältnis 1 : 40. Um eine klare Lösung von Wismutnitrat mit Zuhilfenahme von Natriumchlorat zu erhalten, nimmt man zweckmäßig zu 24 g Wismutnitrat 64 g Chlorat und 500—600 g Wasser. Es entsteht hierdurch eine vollkommen klare Lösung, welche nach tagelangem Stehen keinen Niederschlag abscheidet und durch weiteren Zusatz keinerlei Veränderung zeigt. Die Lösung besitzt einen ganz schwachen Geruch, der an unterchlorige Säure erinnert. Sie reagiert sauer, zeigt aber auch die Eigentümlichkeit, Curcumapapier schwach braun zu färben. Diese schwache Färbung ist aber nicht die Färbung alkalischer Reaktion, da sie durch Zusatz verdünnter Säuren nicht aufgehoben wird. Offenbar bildet sich eine komplexe Wismut-Curcuma-Chlorsäure-Verbindung. Eine ähnliche Reaktion beobachtet man bekanntlich auch bei der Borsäure¹⁾, ebenso bei einer vollkommen neutralen Bleiacetatlösung, wenn man sie mit Curcumafarbstoff zusammenbringt. Allerdings wird in letzterem Falle die rötliche Farbe durch Säurezusatz rückgängig gemacht.

Die Lösung zeigt ferner alle Reaktionen der Wismutsalze, wodurch bewiesen wird, daß keine komplexe Verbindung vorliegt.

Hervorzuheben ist noch, daß das chlorsaure Kalium an Stelle des Natriumchlorates ähnliche Erscheinungen zeigt; es erwies sich jedoch infolge seiner Schwerlöslichkeit als weniger geeignet. Analoge Versuche mit bromsauren und jodsauren Salzen führten zu keinem Resultate; ebenso negativ verliefen die Reaktionen beim basischen Wismutnitrat sowie Wismutchlorid an Stelle des neutralen Wismutnitrates.

49. Oskar Baudisch und Rose Fürst: Über innere Metallkomplexsalze. Über Nitroso-arylhydroxylamine. V.

(Eingegangen am 30. Dezember 1916.)

Die α - und β -Nitroso-naphthylhydroxylamine sind bisher noch wenig untersucht worden. Sie beanspruchen aber ein besonderes Interesse, nachdem sie bezüglich innerkomplexer Bindung, den verschiedenen Metallen gegenüber, ein selektives Verhalten zeigen.

Das β -Nitroso-naphthylhydroxylamin wurde aus β -Nitro-naphthalin auf dem für Nitroso-arylhydroxylamine schon öfters beschriebenen Wege dargestellt.

Eine alkoholische Lösung von β -Nitro-naphthalin (10 g in 600 ccm 96-prozentigem Alkohol) wird bei 0° mit trockenem Ammoniakgas gesättigt und

¹⁾ Fr. 9, 329 [1870].