

Wasser gekocht, löst es sich mit geringer Trübung im Verhältnis 1 : 40. Um eine klare Lösung von Wismutcitrat 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-ärylhydroxylamine schon öfters beschriebenen Wege dargestellt.

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

¹⁾ Fr. 9, 329 [1870].

dann bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach 48-stündigem Stehen im Eisschrank wird mit Kochsalzlösung gefällt. Das in schneeweissen, glänzenden Schuppen ausfallende β -Naphthylhydroxylamin wird aus Chloroform umkristallisiert. Glänzende Blättchen mit Silberschimmer, Schmp. 126° (Vorbad 100°). Es ist in reinem Zustand äußerst beständig.

0.26 g Sbst.: 21.4 ccm N (20°, 722 mm).

$C_{10}H_9NO$. Ber. N 8.80. Gef. N 8.89.

Aus dem β -Naphthylhydroxylamin wird das β -Nitroso-naphthylhydroxylamin auf folgendem Wege dargestellt.

2 g reines Hydroxylamin werden in 100 ccm über Natrium destilliertem Äther gelöst und in die Lösung trocknes Ammoniakgas eingeleitet. Erst auf Zusatz von frisch destilliertem Amylnitrit scheidet sich das β -Nitrosonaphthylhydroxylamin-ammonium in schneeweissen, perlmuttenglänzenden Blättchen ab. Umfällen aus heißem Alkohol mit Äther. Schmp. 159—160°. Es löst sich nur in reinstem, destilliertem Wasser klar auf. Die geringsten Spuren Calcium oder Magnesiumsalze erzeugen eine weiße Fällung.

0.1926 g Sbst.: 0.4125 g CO_2 , 0.0956 g H_2O . — 0.230 g Sbst.: 43.7 ccm N (19°, 720 mm).

$C_{10}H_{11}N_3O_2$. Ber. C 58.54, H 5.407, N 20.49.

Gef. • 58.41, » 5.55, » 20.56.

Das β -Nitroso-naphthylhydroxylamin ist bedeutend beständiger als die α -Verbindung. Die eigenartige Zersetzung des α -Nitroso-naphthylhydroxylamins in Chloroform¹⁾ zeigt die β -Verbindung nicht. Aus der wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes erhielt man mit *m*-Phosphorsäure das freie Nitroso-naphthylhydroxylamin, $C_{10}H_7.N(NO)_2.OH$. Der anfangs weiße, dann schnell gelb werdende Niederschlag wird durch Umfällen aus Essigäther mit Petroläther gereinigt. Schneeweisse Nadeln vom Schmp. 88—92°. Schüttelt man die freie Säure in ätherischer Lösung mit Silberoxyd, so färbt sich die vorher farblose Lösung smaragdgrün. Der durch Verdunsten des Äthers erhaltene gelbgrüne Rückstand schmilzt bei 65° und dürfte unreines β -Nitroso-naphthalin sein²⁾.

Wird mit β -Ammoniumsalz getränktes Wolle gedämpft und dann belichtet, so färbt sie sich tiefrot. Durch Abziehen mit kochendem Alkohol gewinnt man aus der gefärbten Wolle rubinrote Nadeln, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig den Schmp. 234° zeigen. Diese Verbindung ist höchstwahrscheinlich α -Oxy- β -azonaphthalin³⁾.

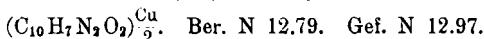
¹⁾ B. 45, 3427 [1912].

²⁾ und ³⁾ Hr. Taussig, der sich mit der Isolierung dieser Verbindungen befaßt hatte, mußte im Juli 1914 seine Arbeiten unterbrechen.

Das β -Nitroso-naphthylhydroxylamin bildet mit sehr vielen Metallen innere Komplexsalze von relativ großer Beständigkeit.

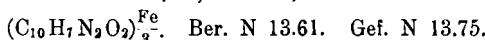
Das Kupfersalz erhielt man durch Fällen der wäßrigen Ammoniumsalzlösung mit Kupferacetat. Aus Chloroform hellblaugrüne Krystallchen.

0.240 g Sbst.: 28.8 ccm N (22°, 728 mm).



Das gelbraune Eisensalz löst sich in Äther und Chloroform mit gelber Farbe. Schüttelt man dagegen das β -Ammoniumsalz mit Eisenchlorid in Gegenwart von Äther, so färbt sich dieser tiefrot. Umfällen aus Chloroform mit Petroläther.

0.28 g Sbst.: 36.2 ccm N (21°, 715 mm).



Vergleicht man die Metallsalze der α - und β -Nitroso-naphthylhydroxylamine mit jenen des Nitroso-phenylhydroxylamins, so findet man im chemischen und physikalischen Verhalten viele feine Differenzen, welche darauf hinweisen, daß wir es bei den erwähnten Körpern mit allen Übergängen von gewöhnlichen Salzen zu den extremsten inneren Komplexsalzen zu tun haben. Versetzt man eine mineralische Kobaltsulfatlösung mit einer wäßrigen Cupferronlösung, so entsteht keine Fällung, dagegen bildet sich in einer neutralen Lösung ein dicker Niederschlag von Nitroso-phenylhydroxylamin-Kobalt.

Dieser fleischfarbene, flockige Niederschlag löst sich in Essigäther mit tiefroter Farbe und krystallisiert daraus in blaßroten Nadeln. Ebenso verhält sich das Kobalsalz Äther gegenüber. Das Nickelsalz, welches ebenfalls nur in neutraler Lösung ausfällt, ist auch in organischen Lösungsmitteln löslich und krystallisiert daraus in blaßgrünen Nadeln. Ferner ist das Mangansalz des Cupferrons in Äther mit gelber Farbe löslich und fällt bei Petroläther-Zusatz in glänzenden Krystallchen aus. Die gleiche Eigenschaft zeigt das Aluminiumsalz des Cupferrons, welches in Äther leicht löslich ist und mit Petroläther in weißen Flocken daraus ausgefällt werden kann.

Das Cadmiumsalz dagegen ist zwar ebenfalls in neutraler Lösung fällbar, jedoch ist es ein typisches gewöhnliches Salz. Es löst sich in organischen Lösungsmitteln absolut nicht auf, dagegen löst es sich leicht in Wasser und in verdünnten Säuren. Das Cadmiumsalz des Nitroso-naphthylhydroxylamins ist dagegen ein in mehreren organischen Lösungsmitteln lösliches Salz. Man kann es aus heißem Aceton umkrystallisieren oder daraus mit Petroläther in Form schneeweißer Flocken ausfällen. In Essigäther und in Äther löst es sich schwer.

Ähnliche Unterschiede treten uns ferner beim Uran entgegen. Cupferron fällt aus Uranylnitratlösungen ein hellgelbes Salz, welches in organischen Lösungsmitteln vollkommen unlöslich ist. Das Nitroso-naphthylhydroxylamin-Uran ist rotgelb gefärbt und in Essigäther mit intensiv rotgelber Farbe leicht löslich, in Chloroform, Äther und Benzol schwerer löslich. Das Bleisalz des Cupferrons ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich, dagegen sind α - und β -Nitroso-naphthylhydroxylamin-Blei in vielen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Gibt man Cupferron zu einer wäßrigen Zinksulfatlösung, so entsteht erst eine Fällung, wenn ein großer Überschuß von Cupferron vorhanden ist. Das abfiltrierte Zinksalz löst sich in Äther sehr leicht und krystallisiert aus Benzol in weißen Nadeln.

Eine wäßrige Nitroso-naphthylhydroxylamin-Ammoniumlösung erzeugt in Zinksulfatlösung momentan einen weißen Niederschlag des Zinksalzes, das ebenfalls aus heißem Benzol krystallisierbar ist.

Die Metalle Magnesium, Barium, Calcium hingegen geben sowohl mit Cupferron als auch mit Nitroso-naphthylhydroxylamin gewöhnliche Salze. Bei den Salzen der seltenen Erden treten jedoch wieder feinere Unterschiede auf, nachdem die des Cupferrons in organischen Lösungsmitteln ganz unlöslich, die der Naphthylverbindungen dagegen löslich sind. So ist z. B. das rötlichweiße Cupferron-Neodymsalz in organischen Lösungsmitteln unlöslich, während das weiße β -Nitroso-naphthylhydroxylamin-Neodym in Chloroform löslich ist und daraus umkrystallisiert werden kann. Sowohl α - als auch β -Nitroso-naphthylhydroxylamin-Neodym verlieren jedoch diese Chloroformlöslichkeit bei längerem Liegen an der Luft.

Das Cupferron, welches schon so vielseitige Anwendung in der analytischen Chemie erfahren hat, dürfte — besonders durch Kombination seiner Fällungen mit α - und β -Nitroso-naphthylhydroxylamin — noch zu weiterer Verwendung befähigt sein.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium.