

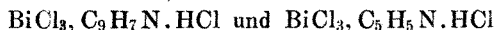
Zsigmondy hergestell, eine rubinrothe Farbe zeigt und dem menschlichen Auge gegenüber als vollkommene Lösung erscheint, mit Schwerspath, so tritt fast sofort Entfärbung ein. Der Schwerspath setzt sich mit dem Gold als röthlich gefärbte Masse ab, während die überstehende, ursprünglich intensiv gefärbte Lösung vollkommen farblos wird und keine Goldreaction mehr zeigt. Auch andere colloïdale Lösungen, z. B. eine colloïdale Lösung von Silber und die von Schultze dargestellte colloïdale Schwefelarsenlösung, welch' letztere vollkommen klar ist und durchaus keine festen Partikelchen erkennen lässt, reagiren prompt gegen Baryumsulfat. In kurzer Zeit erscheint nämlich die citronengelbe Lösung, mit Schwerspath behandelt, farblos und die überstehende Flüssigkeit enthält kein Arsen mehr. Bis jetzt hat man sich zur Constatirung von Färbungen, hervorgerufen durch feinste Suspensionen, vielfach des von Muthmann bei den Silberverbindungen angewendeten Gummiversuches bedient. Zur Ausführung desselben schüttelt man einfach die Flüssigkeit mit einer Lösung von Gummi und versetzt dann mit Alkohol. Bei Anwesenheit von feinst vertheilten Suspensionen lagern sich dieselben im ausgeschiedenen Gummi ab und verleihen der Flüssigkeit, mit Wasser versetzt, den ursprünglichen Farbenton wieder. Zweifelsohne ist die angegebene Reaction mit Baryumsulfat noch einfacher in der Ausführung. Nur ist darauf zu achten, dass man sich eines guten Filters bedient, damit beim Filtriren sämmtliches Baryumsulfat zurückbleibt. Mit Schleicher's Blauband-Filter lässt sich der Zweck erreichen. Auch andere feste Körper, wie Aluminiumphosphat und Zinnoxid, lassen sich zu diesem Zwecke benützen, jedoch eignet sich infolge seiner spec. Schwere besonders das Baryumsulfat. Der Vorgang ist ein rein mechanischer.

94. L. Vanino und O. Hauser: Ueber einige neue Verbindungen des Wismuthtrichlorides und Wismuthtrijodides.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der k. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. Januar 1902.)

Wismuthchlorid und Wismuthjodid bilden bekanntlich mit organischen Basen Verbindungen. Dieselben besitzen, wie wir gezeigt haben, basischen Charakter, da aus ihnen Salze wie



darstellbar sind. Wie nun weitere Versuche lehrten, reagiren diese Verbindungen allgemein gegen Halogenwasserstoffsäuren unter Bildung theilweise prächtig krystallirender Salze.

Im Anschluss an eine frühere Arbeit wurden noch folgende Verbindungen hergestellt:

$\text{BiJ}_3, \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl} = \text{Wismuthtrijod-pyridinchlorhydrat}$

$2\text{BiJ}_3, 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HJ} = 2:3\text{-Wismuthtrijod-pyridinjodhydrat},$

$\text{BiJ}_3, \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HJ} = \text{Wismuthjodid-chinolinjodhydrat},$

$\text{BiJ}_3, \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HBr} = \text{Wismuthtrijodid-chinolinbromhydrat},$

ferner die Doppelsalze:

$\text{BiCl}_3, 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HCl} = 1:2\text{-Wismuthdiäthylanilinchlorid},$

$\text{BiCl}_3, 3\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HCl} = 1:3\text{-Wismuthdiäthylanilinchlorid}$

und

$\text{BiCl}_3, 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl} = 1:2\text{-Wismuthdimethylanilinchlorid}.$

Wismuthtrijodid-pyridinchlorhydrat.

Wismuthjodidpyridin, $\text{BiJ}_3, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, löst sich in verdünnter Salzsäure leicht mit gelber Farbe auf. Beim Eindampfen dieser Lösung scheiden sich sehr schöne, rubinrothe Prismen des obigen Salzes ab. Dieselben sind in Wasser ein wenig und mit saurer Reaction löslich, scheiden aber kein basisches Salz damit ab. Von Ammoniumcarbonat, 10-proc. Lösung, werden sie auch bei längerem Kochen nicht vollständig zersetzt. In der Kälte vollzieht sich die Einwirkung desselben nur sehr langsam.

Diese Krystalle bilden das Chlorhydrat der Base $\text{BiJ}_3, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ von der Formel $\text{BiJ}_3, \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$. Das im Vacuum über Kaliumhydroxyd getrocknete Präparat lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0.2862 g Sbst.: 0.342 g Halogensilber. Ber. 0.3439 g Ag (Cl + J).

Ber. C 8.5, H 0.85, Bi 29.6.

Gef. » 8.35, » 1.02, » 29.8.

2:3-Wismuthjodid-pyridinjodhydrat, $2\text{BiJ}_3, 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HJ}$.

Die Verbindung $2\text{BiCl}_3, 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ wurde der Einwirkung von überschüssiger Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.7) ausgesetzt und einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur damit stehen gelassen. Das ursprünglich weisse Pulver färbt sich sofort tiefroth und liefert nach Vollendung der Reaction einen krystallisirenden, einheitlichen Körper. Mit Alkohol gewaschen und über Aetzkali getrocknet, entspricht derselbe der Formel $2\text{BiJ}_3, 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HJ}$.

Ber. J 62.77, N 2.33.

Gef. » 62.9, » 2.4.

Es hat somit schon in der Kälte ein vollständiger Ersatz des Chlors gegen Jod stattgefunden. Durch Chlorwasser erfolgt umgekehrt Abscheidung von Jod. Der Körper gleicht in Farbe und Aussehen vollständig dem Wismuthjodidpyridin, $\text{BiJ}_3, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, unterscheidet sich aber scharf von diesem durch sein Verhalten gegen Salzsäuredämpfe.

BiJ_3 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ wird nämlich von diesen sofort schwarz gefärbt, in Folge Zersetzung (Freiwerdens von Wismuthtrijodid); 2BiJ_3 , $3\text{C}_5\text{H}_5\text{N.HJ}$ behält seine schön rothe Farbe unverändert bei. Von Wasser wird es nur sehr wenig angegriffen, dagegen zersetzt Ammoniumcarbonat sehr leicht.

Wismuthjodid-chinolinjodhydrat, BiJ_3 , $\text{C}_9\text{H}_7\text{N.HJ}$.

Wismuthchloridchinolin wurde mit einem Ueberschuss von Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.7 übergossen. Sofort trat unter leichter Erwärmung Rothfärbung durch die ganze Masse ein. Zur Vollendung der Reaction wurde kurze Zeit erhitzt und einige Stunden stehen gelassen. Abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen, bildet das Reactionsproduct rothe Kryställchen. Dieselben wurden im Vacuum über Aetzkali getrocknet.

Ber. N 1.67, J 60.07.

Gef. » 1.76, » 59.6.

In seiner Farbe gleicht dieser Körper vollständig der Verbindung BiJ_3 , $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$, unterscheidet sich von dieser jedoch durch sein Verhalten gegen Salzsäuredämpfe, ganz ebenso wie oben bei der entsprechenden Pyridinverbindung aus einander gesetzt wurde. Jodwasserstoff und Alkohol nehmen geringe Mengen des Körpers auf und erhalten dadurch eine tiefrothe Farbe. Wasser wirkt nur sehr wenig auf die Verbindung ein, dagegen zersetzt 10-proc. Ammoniumcarbonatlösung schon in der Kälte lebhaft.

Wismuthtrijodid-chinolinbromhydrat, BiJ_3 , $\text{C}_9\text{H}_7\text{N.HBr}$.

Wismuthjodidchinolin löst sich ziemlich schwer in starker Bromwasserstoffsäure auf. Beim Eindampfen entstehen verfilzende, gelbrothe Krystallnadeln. Mit Alkohol gewaschen und über Kalihydrat getrocknet, stellen dieselben eine hellorange gefärbte, seidenglänzende Masse dar von der Formel BiJ_3 , $\text{C}_9\text{H}_7\text{N.HBr}$. Die Verbindung wird durch Wasser nicht angegriffen und von Ammoniumcarbonat in der Kälte nur langsam zersetzt. Beim Erhitzen damit bilden sich weisse Nadelchen von $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$.

0.351 g Sbst.: 0.3903 g Halogensilber, ber. 0.3918 g Halogensilber.

BiJ_3 , $\text{C}_9\text{H}_7\text{N.HBr}$. Ber. Bi 26.16. Gef. Bi 26.5.

Doppelsalze mit Dimethyl- und Diäthyl-Anilin.

1:2-Wismuthdiäthylanilinchlorhydrat,

BiCl_3 , $2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HCl}$.

Lässt man eine salzsaure, alkoholische Lösung, die Wismuthoxyd und Diäthylanilin in dem stöchiometrischen Verhältniss 1:2 enthält, verdunsten, so scheidet sich dieses Doppelsalz in grossen, weissen Krystallen ab, die zu harten Complexen verwachsen:

Ber. N 4.03, Cl 26.16.

Gef. » 4.20, » 26.59.

Dieses Doppelsalz wird nur langsam unter Abscheidung von Wismuthoxydchlorid zersetzt.

1:3-Wismuthdiäthylanilinchlorhydrat.



Dieses sehr schön krystallisirende Doppelsalz wurde in ähnlicher Weise, wie das oben beschriebene Salz, im Mengenverhältniss 1 Bi_2O_3 : 6-Diäthylanilin hergestellt.

Ber. N 4.81, Cl 24.44.

Gef. » 4.82, » 24.05.

1:3-Wismuthdimethylanilinchlorhydrat ist nur wenig, 1:2-Wismuthdiäthylanilinchlorhydrat nicht merklich hygroskopisch.

1:2-Wismuthdimethylanilinchlorhydrat.



Mischt man salzsaure, wässrige oder alkoholische Lösungen von Wismuthoxyd und Dimethylanilin, so scheidet sich immer dieses Doppelsalz in Form von schön ausgebildeten, kleinen Prismen ab. In kalter, verdünnter Salzsäure oder in kaltem Alkohol ist dasselbe sehr wenig löslich, leichter löst es sich beim Kochen in diesen Lösungsmitteln.

Ber. N 4.43, Cl 28.1, Bi 33.1.

Gef. » 4.45, » 27.9, » 33.3.

Das Salz ist nicht hygroskopisch und wird von Wasser nur langsam zersetzt. Es bildet sich auch, wenn die betreffende Lösung mehr von dem Dimethylanilin enthält als dem obigen Verhältniss entspricht. Sowohl Lösungen im Verhältniss 1 Bi_2O_3 : 3-Dimethylanilin, als auch Lösungen im Verhältniss 1:4 ergaben bei der Untersuchung die gleichen Zahlen. Laut Analyse z. B. enthielt das Salz im ersten Verhältniss

4.45 N statt 4.45 N

im zweiten

4.56 N statt 4.45 N.

Auch im Aussehen war der Niederschlag in beiden Fällen der gleiche.

95. Leonhard Wacker: Ueber Hydroxylamido- und Nitroso-Anthrachinone. I.

[Aus dem organ.-chem. Laboratorium der techn. Hochschule. München.]
(Eingegangen am 3. Februar 1902.)

Die Zwischenproducte der alkalischen Reduction der Nitroanthrachinone wurden zuerst von H. Römer¹⁾, sowie von Böttger und Petersen²⁾ beobachtet und deren Constitution später durch Rob. E. Schmidt und Gattermann³⁾ klargestellt. Diese Hydroxylamido-

¹⁾ Diese Berichte 15, 1790 [1882]; 16, 367 [1883].

²⁾ Ann. d. Chem. 160, 149. ³⁾ Diese Berichte 29, 2934 [1896].