

8. J. Herzig: Zur Kenntnis des Methylo-tannins.

(Eingegangen am 21. Dezember 1907.)

In die Arbeit von Dekker¹⁾ hat sich ein Irrtum eingeschlichen, der das Methylotannin betrifft. Diesen Fehler wollte ich bei Gelegenheit einer neuerlichen Publikation über das Tannin korrigieren. Da sich letztere leider verzögert und unterdessen das Ganze in die Jahresberichte und Handbücher überzugehen beginnt, sehe ich mich gezwungen, ohne auf die Tanninformel von Dekker zu reflektieren, nur die eine irrige Behauptung richtig zu stellen.

Es heißt bei Dekker: »Sie« (Herzig und Tscherne) »haben anscheinend übersehen, daß ihre Resultate leidlich gut auf Hexamethyltannin stimmen:

$C_{14}H_5O_4(OCH_3)_5$. Ber. C 58.16, H 5.10, OCH_3 31.88.

$C_{14}H_4O_4(OCH_3)_6$. » » 59.11, » 5.42, » 39.80.

Gef. » 58.78, » 5.15, » 37.39.«

Wie die Zahlen für C (59.11) und H (5.42) beweisen, liegt beim Hexamethyltannin nur ein Druckfehler vor, da die Formel $C_{14}H_4O_3(OCH_3)_6$ lauten soll. Davon abgesehen sind aber alle für OCH_3 berechneten Werte nicht richtig.

$C_{14}H_5O_4(OCH_3)_5$ verlangt 39.54 OCH_3 .

$C_{14}H_4O_3(OCH_3)_6$ » 45.81 » .

Die von Herzig und Tscherne gefundene Zahl für OCH_3 (37.39) ist also kleiner, als die für das Pentamethylotannin geforderte, und kann nicht leidlich gut auf das Hexamethylotannin stimmen.

Wien. I. Chem. Univ.-Laboratorium.

9. B. Glassmann: Zur Konstitution der fettsauren Salze des Berylliums, über einige neue Berylliumorthosalze und über Salze organischer Orthosäuren anderer Elemente.

[Experimentelles in Gemeinschaft mit A. Novicky.]

(Eingegangen am 23. November 1907.)

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Berylliumacetat, Be_4Ac_6O , erhielten S. Tanatar²⁾ und H. Steinmetz³⁾ das normale Berylliumsalz, $(CH_3.CO_2)_2Be$. Dieses Verhalten dem Essigsäureanhydrid gegenüber entspricht nun völlig der von mir angenommenen Konstitution der fettsauren Salze des Berylliums, nach

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2497 [1906].

²⁾ Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. **1907**, 972.

³⁾ Ztschr. f. anorgan. Chem. **1907**, 217.

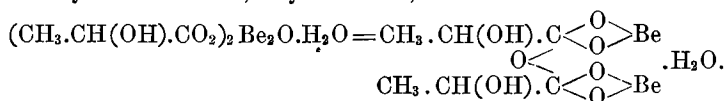
welcher sie als Salze von kondensierten Orthofettsäuren¹⁾ aufgefaßt werden. Denn unterwirft man die organischen Analoga der obigen Salze, die Orthofettsäureester, deren Konstitution ja unzweifelhaft ist, der Einwirkung von Essigsäureanhydrid (und auch von Borsäureanhydrid), so gehen auch sie in die normalen Metasäureester über; Orthoessigsäureester geht in Essigsäureester, Orthoameisensäureester in Ameisensäureester²⁾ über, und Orthokohlensäureester³⁾ liefert bei der Behandlung mit Borsäureanhydrid gewöhnlichen Kohlensäureester. Ich betrachte mithin die Reaktion mit Essigsäureanhydrid als eine experimentelle Bestätigung der von mir entwickelten Konstitution der fettsauren Salze des Berylliums⁴⁾.

Die weitere experimentelle und theoretische Untersuchung über Orthosalze ergab mir, daß das Beryllium nicht nur Salze vom Typus $\text{Be}_4\text{Ac}_6\text{O}$ zu bilden vermag, sondern daß es mit Oxysäuren und mit einigen Halogenfettsäuren Salze von der Zusammensetzung $\text{Be}_2\text{Ac}_2\text{O}$ gibt, welche sich also von 2 Mol. kondensierter Orthofettsäuren ableiten, und des ferneren, daß eine große Zahl von Salzen anderer amphigener Elemente in der Literatur schon bekannt ist, welche ihrer Bildungsweise, ihrem physikalischen und chemischen Verhalten nach und besonders durch ihre Fähigkeit, aus sauren Lösungen zu kristallisieren, ebenfalls als Salze von kondensierten und unkondensierten Orthosäuren zu betrachten sind, wie später an der Hand von Beispielen näher erörtert werden wird.

Experimentelles.

Die folgenden Verbindungen wurden durch Neutralisation der wäßrigen Säurelösungen mit Berylliumcarbonat und Konzentration der Lösungen im Vakuum über Schwefelsäure erhalten. Die Bestimmung des Berylliumgehaltes geschah durch Abrauchen der Salze mit Salpetersäure und Überführung des resultierenden Berylliumnitrats durch Glühen in BeO . Die Salze sind sämtlich unlöslich in Benzol und Chloroform.

Beryllium-lactat, krystallinisch, leicht löslich in Wasser.



Angew. Subst.: 0.3434 g. Gef. 0.0750 g $\text{BeO} = 21.84\%$. Ber. 21.60 %.

» » : 0.5372 g. » 0.1113 g » = 21.46 %.

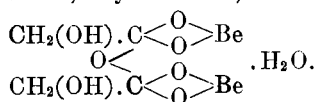
¹⁾ Chem.-Ztg. 1907, 1.

²⁾ Jahresber. f. Chem. 1860, 391.

³⁾ Ann. d. Chem. 132, 54.

⁴⁾ Siehe auch H. Steinmetz, loc. cit. Für die komplexe Natur dieser Salze spricht auch ohne Zweifel ihre Unfähigkeit, den elektrischen Strom zu leiten.

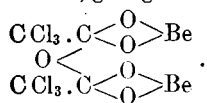
Beryllium-glykolat, krystallinisch, löslich in Wasser.



Angew. Subst.: 0.9837 g. Gef. 0.2372 g BeO = 24.12 %. Ber. 24.6 %.

» » : 0.9753 g. » 0.2496 g » = 24.34 %.

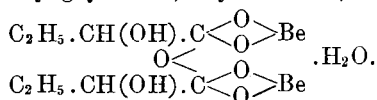
Beryllium-trichloracetat, glasige Masse, leicht löslich in Wasser.



Angew. Subst.: 0.4363 g. Gef. 0.0593 g BeO = 13.65 %. Ber. 13.64 %.

» » : 0.4172 g. » 0.0571 g » = 13.69 %.

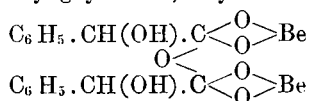
Beryllium-äthylglykolat, krystallinisch, löslich in Wasser.



Angew. Subst.: 0.4713 g. Gef. 0.0915 g BeO = 19.41 %. Ber. 19.38 %.

» » : 0.4581 g. » 0.0878 g » = 19.17 %.

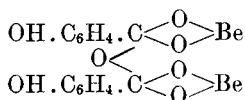
Beryllium-phenylglykolat, krystallinisch, löslich in Wasser.



Angew. Subst.: 0.7336 g. Gef. 0.1073 g BeO = 14.62 %. Ber. 14.88 %.

» » : 0.8352 g. » 0.1228 g » = 14.65 %.

Beryllium-salicylat, krystallinisch, sehr schwer löslich in Wasser.

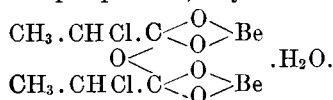


Bei 100° getr. angew. Subst.: 0.6357 g. Gef. 0.1046 g BeO = 16.46 %.

» 100° » » » : 0.5684 g. » 0.0934 g » = 16.42 %.

Ber. 16.23 %.

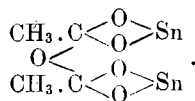
Beryllium-chlorpropionat, krystallinisch, löslich in Wasser.



Angew. Subst.: 0.5421 g. Gef. 0.1009 g BeO = 18.61 %. Ber. 18.73 %.

» » : 0.6568 g. » 0.1217 g » = 18.53 %.

Stanno-acetat. Im Einklang mit der Zweiwertigkeit des Berylliums gibt auch das zweiwertige Zinn ein Acetat von der empirischen Formel $\text{Sn}_2\text{Ac}_2\text{O}$. Wir erhielten dieses Salz durch Lösen von Zinnoxidul (Zinnchlorür mit Kaliumcarbonat gefällt) in konzentrierter Essigsäure und Konzentration der Lösung bis zur Krystallisation.

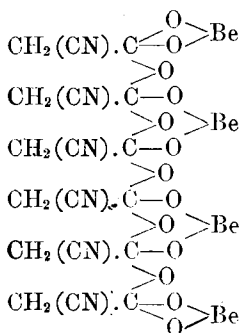


Angew. Subst.: 0.5124 g. Gef. 0.3266 g Sn = 63.75 %. Ber. 63.80 %.
 » » : 0.5371 g. » 0.3430 g » = 63.85 %.

Das Acetat ist ohne erhebliche Zersetzung flüchtig und ist wahrscheinlich identisch mit dem Stannoacetat von Colonna, das in dem Lehrbuch der anorgan. Chemie von Erdmann (S. 674, Ausg. 1906) ohne Angabe der Zusammensetzung beschrieben ist.

Berylliumsalze von der empirischen Formel $\text{Be}_4\text{Ac}_6\text{O}$, die also analog dem Berylliumacetat konstituiert sind, aber im Gegensatz zu letzterem sämtlich nicht flüchtig, in Wasser leicht löslich und unlöslich in Benzol und Chloroform sind:

Beryllium-cyanacetat, glasige Masse,



Angew. Subst.: 0.5276 g. Gef. 0.0944 g BeO = 17.88 %. Ber. 18 %.
 » » : 0.5345 g. » 0.0959 g » = 17.95 %.

Beryllium-dichloracetat, krystallinisch, $\text{Be}_4(\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO}_2)_6\text{O}$.

Angew. Subst.: 1.2530 g. Gef. 0.1577 g BeO = 12.59 %. Ber. 12.30 %.
 » » : 1.0374 g. » 0.1314 g » = 12.68 %.

Beryllium-monobromacetat, krystallinisch, $\text{Be}_4(\text{CH}_2 \text{Br} \cdot \text{CO}_2)_6\text{O}$.

Angew. Subst.: 0.3674 g. Gef. 0.0434 g BeO = 11.81 %. Ber. 11.40 %.
 » » : 0.3572 g. » 0.0415 g » = 11.62 %.

Beryllium-monochloracetat, krystallinisch, $\text{Be}_4(\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO}_2)_6\text{O}$.

Angew. Sbst.: 0.5236 g. Gef. 0.0855 g $\text{BeO} = 16.35\%$. Ber. 16.31%.
 » » : 0.6471 g. » 0.1046 g » = 16.17%.

Beryllium-monobrompropionat, krystallinisch, $\text{Be}_4(\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2)_6\text{O}$.

Angew. Sbst.: 1.641 g. Gef. 0.1715 g $\text{BeO} = 10.45\%$. Ber. 10.37%.
 » » : 1.531 g. » 0.1513 g » .

Beispiele von salzartigen Verbindungen, welche in der Literatur schon bekannt sind, die nach ihrer Bildungsweise, dem physikalischen und chemischen Verhalten und besonders wegen ihrer Fähigkeit, aus saurer Lösung zu krystallisieren, als Orthosalze zu betrachten sind:

Salz einer dreibasischen Mono-orthocarbonsäure.
 Bismuthylacetat, $\text{BiO}(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2)$.

Salze vierbasischer Mono-orthocarbonsäuren.
 Zirkonyltartrat¹⁾, $\text{ZrO}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$; Zirkonyloxalat, $\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)^2)$.

Salz einer vierbasischen Di-orthosäure.
 Zirkonylacetat, $\text{Zr}(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2)_2\text{O}^3)$.

Salze sechsbasischer Orthosäuren.
 Zirkonylkaliumtartrat, $\text{ZrO}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{K})_2^4)$; Thoriumkaliumtartrat, $\text{ThO}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{K})_2$; Uranylacetat.

Salze achtbasischer kondensierter Orthosäuren.
 Die Berylliumsalze $\text{Be}_4\text{Ac}_6\text{O}^5)$, $\text{Be}_4\text{Ac}_3\text{O}^6)$; die Zirkoniumsalze $\text{Zr}_2\text{Ac}_6\text{O}$, $\text{Zr}_2\text{Ac}_3\text{O}^6)$; Brechweinstein und $2[\text{C}_4\text{H}_4(\text{NH}_4)(\text{AsO})\text{O}_6]$.

Salze sechsbasischer Orthosäuren,
 entstanden durch Kondensation von 4 Mol. Mono-orthocarbonsäuren: Aluminiumacetat⁷⁾ und Propionat⁸⁾, $\text{Al}_2\text{Ac}_4\text{O} + x \text{H}_2\text{O}$; Chrompropionat⁹⁾, $\text{Cr}_2\text{Ac}_4\text{O}$.

Kondensierte Orthosäuren.

Titanäpfelsäure, $2\text{TiO}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^9)$; Kieselessigsäureanhydrid, $\text{SiO}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4^{10)}$; Zirkoniumoxalsäure, $\text{ZrC}_6\text{H}_4\text{O}_{13}^{11)}$.

¹⁾ Ann. d. Chem. **188**, 232. ²⁾ Amer. Chem. Journ. **19**, 12 [1896].

³⁾ Diese Berichte **40**, 813 [1907]. ⁴⁾ Ztschr. f. anorgan. Chem. **35**, 438.

⁵⁾ Compt. rend. **131**, 874 [1901]; 712 [1902].

⁶⁾ Berylliumsuccinat, Maleinat usw., Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **1907**, 972.

⁷⁾ Ann. d. Chem. **89**, 156. ⁸⁾ Renard, Compt. rend. **104**, 913.

⁹⁾ Ztschr. f. anorgan. Chem. **1897**, 329. ¹⁰⁾ Bull. Soc. Chim. **1880**, 252.

¹¹⁾ Diese Berichte **40**, 813 [1907].

Salz einer zehnbasischen Orthosäure.

Ammoniumberylliumtartrat¹⁾, $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{BeO} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Auch die Berylliumsalze $\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{BeO} \cdot 2\text{C}_2\text{O}_3 + x\text{aq}$, $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{BeO} \cdot 2\text{C}_2\text{O}_3$ und $2\text{BeO} \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ sind als Salze von kondensierten Orthosäuren aufzufassen. Als kondensierte Orthosäuren sind ferner die Einwirkungsprodukte von anorganischen auf organische Säuren zu betrachten, wie z. B. die Antimonoxalate und die Molybdänoxalate, und des ferneren die anorganischen complexen Säuren.

Odessa, den 18. 10. 1907, Chem.-techn. Laborat. d. Universität.

10. C. Harries und H. Neresheimer: Über die Einwirkung des Ozons auf Terpentinöl (Pinen).

[Aus dem Chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 18. Dezember 1907.)

Es ist bekannt, daß Terpentinöl Ozon absorbiert. Ladenburg²⁾ benutzte diese Eigenschaft, um in einem Gemisch von Sauerstoff und Ozon, wie es beim Durchleiten von Sauerstoff durch die Ozonröhren entsteht, den Gehalt an Ozon zu bestimmen. Das Umwandlungsprodukt des Pizens, das unter der Einwirkung des Ozons entsteht, ist aber bisher niemals näher untersucht worden³⁾.

Wir ozonisierten nach unserem Verfahren ein Pinen (Sdp. 50° unter 15 mm Druck; $\alpha_{\text{D}}^{19} = + 9^\circ$, 10-mm-Rohr) in Tetrachlorkohlenstofflösung pro Gramm 1 Stunde. Das Pinen absorbiert sehr lebhaft, und es scheidet sich alsbald meistens ein festes, weißes Ozonid ab, manchmal bildet sich statt dessen eine dickflüssige, farblose Schicht. Filtriert oder dekantiert man das feste Ozonid ab und dunstet die Mutterlauge im Vakuum ein, so bleibt ein dickflüssiges, farbloses Öl zurück, ebenfalls ein Ozonid, welches von dem ersteren in der Löslichkeit und der Zusammensetzung verschieden ist. Aus Hexan scheidet sich das gesamte Ozonid als Gallerte ab, die Trennung der festen von der öligen Form wird am besten durch Behandeln mit Äther bewerkstelligt.

Das feste Pinen-ozonid (Pinen-perozonid) entsteht in Tetrachlorkohlenstoff bis zu 10%, in Hexan bis zu 20% vom angewandten Pinen. Es besteht meistens aus kleinen, elastischen Klümpchen von undeutlich krystallinischem Gefüge und ist ganz unlöslich in allen ge-

¹⁾ Ztschr. f. anorgan. Chem. **1897**, 283.

²⁾ Diese Berichte **34**, 631 [1901].

³⁾ Vergl. Harries, Ann. d. Chem. **343**, 334 [1906].