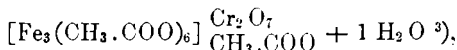


### 565. R. Weinland und E. Gußmann: Über Salze einer Acetato-ferribase und zweier Acetato-chromiferribasen. III.

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 8. Oktober 1909.)

In der ersten Abhandlung<sup>1)</sup> hatten wir mitgeteilt, daß außer Salzen der Trichrom-hexaacetato-base<sup>2)</sup> ein Bichromat-acetat der analogen Ferribase existiert:



und daß man dieses Salz aus einer Lösung von Ferrihydroxyd in Eisessig auf Zusatz von Chromsäure erhält.

Wir haben nun von dieser Base ein Chloroplatinat (I), ein Chlorostannat (I), ein Nitrat<sup>4)</sup> (II), ein Mono- (III) und ein Biacetat<sup>5)</sup> (IV)

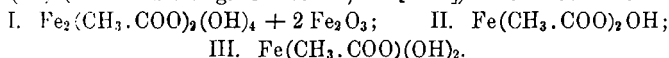
<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 3236 [1908].

<sup>2)</sup> In der zweiten Abhandlung (diese Berichte **42**, 2997 [1909]) ausführlich beschrieben.

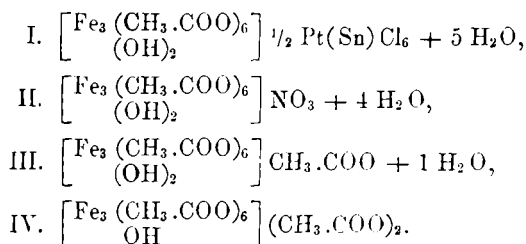
<sup>3)</sup> Bezüglich des Wassergehaltes dieses Salzes siehe unten S. 3881.

<sup>4)</sup> Es existieren in der Literatur mehrere Angaben über Ferrisalze, die gleichzeitig Essigsäure und eine Mineralsäure (Salzsäure, Salpetersäure) enthalten, nämlich von Scheurer-Kestner (Ann. chim. phys. [3] **63**, 422 [1861]), A. Rosenheim und P. Müller (Ztschr. f. anorg. Chem. **39**, 175 [1904]) und von Benrath (Journ. f. prakt. Chem. [2] **72**, 228 [1905]). Unser Nitrat stimmt mit keinem der von Scheurer-Kestner, sowie Rosenheim und Müller beschriebenen Nitratacetate überein. Da mir Hr. A. Werner in Zürich mitteilte, daß er mit einer Untersuchung dieser Ferriacetatnitrats- und -chloride beschäftigt sei, haben wir uns auf die Darstellung des obigen Nitrates der Triferrihexaacetato-base beschränkt.

<sup>5)</sup> Von krystallisierten Ferriacetaten kennt man bis jetzt das neutrale Acetat  $\text{Fe}(\text{CH}_3.\text{COO})_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ; es wurde von E. Mayer (Vierteljahrsschr. f. prakt. Pharm. **6**, 182 [1857]) aus einer Ferriacetatlösung im Vakuum bei 0° erhalten, welche entweder durch Lösen von Ferrihydroxyd in der berechneten Menge Essigsäure (3 Mol.) oder durch Vermischung der Lösungen von Calciumacetat und Ferrisulfat in berechneten Mengen dargestellt worden war. Die von Mayer außerdem beobachteten basischen Acetate waren amorph, ihre Einheitlichkeit ist daher fraglich. Unsere Acetate sind zwar gleichfalls basisch, aber krystallisiert, zudem ist die Zusammensetzung der Mayerschen Acetate eine ganz andere, als diejenige der unserigen; die Mayerschen sind viel basischer:  $\text{Fe}_2(\text{CH}_3.\text{COO})_3(\text{OH})_3$  und  $\text{Fe}(\text{CH}_3.\text{COO})_2(\text{OH})$ . Dasselbe gilt von den basischen Acetaten, welche Scheurer-Kestner (I) (Jahresber. **1863**, 258), Oudemanns (II) (Jahresber. **1858**, 282) und W. Herz (III) (Ztschr. f. anorg. Chem. **20**, 16 [1899]) beschrieben haben:



dargestellt (Formulierung wie in der 2. Abhandlung). Die beiden ersteren zeigen dieselbe Zusammensetzung, wie die entsprechenden der Chrombase und sind mit diesen und unter einander isomorph. Das Nitrat und das Monoacetat zeigen anderen Wassergehalt; das Biacetat enthält bemerkenswerterweise kein Wasser.



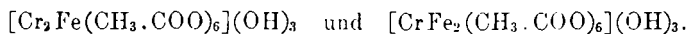
Zur Darstellung dieser Salze gingen wir von einer Lösung von Ferrihydroxyd in überschüssigem Eisessig aus; diese enthält Acetate der Hexaacetatotriferribase, und sie liefert unter bestimmten Umständen das krystallisierte Monoacetat (s. die Einzelheiten im experimentellen Teil). Das Biacetat entsteht aus dem Monoacetat durch längeres Kochen mit wasserfreiem Eisessig. Die Salze der Base mit Mineralsäuren lassen sich in der Regel nicht so darstellen, wie die entsprechenden der Chrombase, nämlich aus den Acetaten mittels der betreffenden Säure<sup>1)</sup>. Dies gelingt nur bei dem verhältnismäßig schwer löslichen Chloroplatinat; dieses erhält man auch direkt durch Zusatz von Platinchloridchlorwasserstoffsäure zu der ursprünglichen Lösung von Ferrihydroxyd in Eisessig. Die anderen müssen aus einem der Acetate oder der wiederholt genannten Lösung von Ferrihydroxyd in Eisessig mit geeigneten Salzen der betreffenden Säure bereitet werden. Für das Chlorostannat hat sich das Natriumchlorostannat in stark essigsaurer Lösung, für das Nitrat das sehr leicht lösliche Lithiumnitrat als passend erwiesen.

Die beiden Acetate, das Chlorostannat und das Chloroplatinat, besitzen ziegelrote Farbe, das Nitrat ist orangerot. Die Salze sind alle in Wasser ziemlich leicht löslich, aber nicht hygroskopisch. Die Acetate sind in kaltem Wasser langsam, aber reichlich löslich, in heißem sind sie leicht löslich. Die wäßrige Lösung sämtlicher Salze reagiert sauer infolge von hydrolytischer Spaltung, die Ferribase ist daher schwächer als die entsprechende Chrombase, deren primäre Salze neutral reagieren. Aus der wäßrigen Lösung der Salze wird durch Ammoniak sogleich Ferrihydroxyd gefällt, im Gegensatz zu den Salzen der Chrombase, deren wäßrige Lösung durch Ammoniak erst

<sup>1)</sup> Siche zweite Abhandlung S. 2999.

beim Kochen gefällt wird. Die Ferribase ist somit viel unbeständiger als die Chrombase. Dies zeigt sich auch darin, daß schon verdünnte Mineralsäuren sie in der Kälte zersetzen; so verwandelt verdünnte Salzsäure sämtliche Salze rasch in Eisenchlorid. Daher rührt es auch, daß man ein Salz der Base in ein anderes nicht mittels einer Mineralsäure überführen kann. Schwefelammonium färbt die wäßrige Lösung der Acetate tiefgrün infolge der Bildung von kolloidalem Schwefeleisen; eine Fällung tritt auch nach längerer Zeit nicht auf.

In der ersten Abhandlung (S. 3241) hatten wir ferner erwähnt, daß beim Erhitzen von Chromsäure und Eisenchlorid mit Eisessig ein in dunkelschwarzen Prismen krystallisierendes Salz erhalten worden war, das auf 1 Atom Chrom 3 Atome Eisen und außerdem Chlor und Essigsäure enthielt. Wir haben zunächst konstatiert, daß, wenn man die Gewichtsverhältnisse von Chromsäure und Eisenchlorid ändert, Salze entstehen, die die verschiedensten Verhältnisse zwischen Eisen, Chrom, Essigsäure und Chlor aufweisen. Gleichfalls Eisen und Chrom enthaltende Salze bilden sich, wenn man Chromhydroxyd und Eisenchlorid oder Ferrihydroxyd und grünes Chromchloridhydrat mit Eisessig erhitzt. Ferner beobachtet man das Auftreten derartiger Salze beim Erhitzen von Gemengen von Chromi- und Ferrihydroxyd mit Eisessig und nachherigem Zusatz von Salzsäure. Fügt man statt Salzsäure Salpetersäure hinzu, so scheiden sich salpetersäurehaltige Salze aus. Alle diese Salze der mannigfaltigsten Zusammensetzung lieferten aber mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure Chloroplatinate von der charakteristischen Form<sup>1)</sup> (4-seitige, zu Büscheln vereinigte Prismen) der Chloroplatinate der Trichromi<sup>2)</sup>- bzw. Triferribase (s. oben S. 3882). Als wir einige von ihnen analysierten, stellte es sich heraus, daß die Summe der Atome Eisen und Chrom, die auf 1 Rest  $\text{PtCl}_6$  kamen, stets 6 betrug. Die Chloroplatinate der Trichromi- und Triferribase enthalten aber auch 6 Atome Chrom bzw. Eisen auf 1 Rest  $\text{PtCl}_6$ . Dies wies darauf hin, daß diese Chloroplatinate und ihre ursprünglichen Stammsubstanzen isomorphe Mischungen waren, und zwar konnten es solche von Salzen der Hexaacetatotrichromibase und der entsprechenden Triferribase sein (s. oben S. 3881). Es war aber auch möglich, daß Basen existierten, welche gleichzeitig Chrom und Eisen im Kation enthielten, nämlich eine Dichromi-ferri- und eine Chromi-diferribase:



Die Chloroplatinate dieser Basen waren vermutlich wiederum isomorph mit denjenigen der Trichromi- und Triferribase. Im ganzen

<sup>1)</sup> nicht dagegen der Farbe.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 41, 3237 [1908].

können somit die beobachteten zahlreichen Salze isomorphe Mischungen der Chloride, Nitrate oder Chloroplatinate der 4 Basen  $\text{Cr}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{Fe}$ ,  $\text{CrFe}_2$ ,  $\text{Fe}_3$  gewesen sein. So erklärt sich die große Mannigfaltigkeit ihrer Zusammensetzung.

Dazu kommt, daß die aus Chrom, Eisen, Chlor und Essigsäure bestehenden Körper nicht allein derartige isomorphe Mischungen der Chloride der Base vorstellen, sondern außerdem noch Doppelsalze dieser Chloride mit Eisenchlorid sein konnten. Beim Chlorid der Trichromibase hatten wir mehrere derartige Doppelsalze aufgefunden<sup>1)</sup>. Daher rührt dann der zuweilen beobachtete hohe Chlorgehalt, der den für ein isomorphes Gemenge der Chloride der Basen möglichen weit überstieg. Auch die salpetersäurehaltigen Salze können derartige Doppelnitrate gewesen sein.

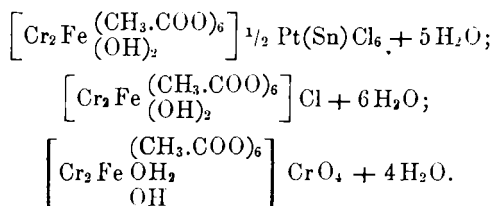
Es war natürlich unmöglich, bei den einzelnen Körpern nachträglich festzustellen, aus welchen Salzen in isomorpher Mischung sie bestehen. Dagegen konnte die Frage, ob die Körper lediglich isomorphe Gemenge von Salzen der beiden Endglieder, nämlich der Trichromi- und Triferribase, oder außerdem der beiden gleichzeitig Chrom und Eisen enthaltenden, oben genannten Basen vorstellten, durch den Nachweis der Existenz dieser letzteren Basen beantwortet werden. Bei der Darstellung von ihnen darf man, um die störende Bildung der Eisenchloriddoppelsalze zu vermeiden, von vornherein kein Eisenchlorid oder Chromichlorid verwenden, und auch später darf keine Salzsäure hinzugefügt werden. Wir gingen von den Hydroxyden des Chroms und dreiwertigen Eisens aus und erhitzen berechnete Mengen von ihnen, nachdem sie in breiartigem Zustande sorgfältig gemischt worden waren, so lange mit Eisessig auf dem Wasserbade, bis mit Ammoniak keine Fällung mehr entstand. Diejenige Lösung, welche die Hydroxyde im Verhältnis von 2 Cr zu 1 Fe enthielt, war tiefrotviolett, und wir stellten aus ihr mehrere rotviolette Salze, nämlich ein Chloroplatinat, ein Chlorostannat und ein Chlorid, und außerdem ein schwarzbraunes Chromat dar. Alle diese Salze zeigten das konstante Verhältnis von 2 Cr zu 1 Fe. Das macht es unwahrscheinlich, daß diese Salze isomorphe Mischungen der beiden Endglieder vorstellen. Dagegen spricht aber auch ferner die Farbe dieser Salze. Wären sie isomorphe Mischungen von Salzen der grünen Trichromibase und der rotbraunen Triferribase, so müßte ihnen eine Mischfarbe beider zukommen, wie sie auch künstlich dargestellte, isomorphe Mischungen zeigten. Dagegen ist die Base  $\text{Cr}_2\text{Fe}$  rotviolett auch in großer Verdünnung und besonders schön in salpetersaurer Lösung.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 42, 3001 [1909].

Eine Lösung der vermischten Hydroxyde im Verhältnis von 1 Cr zu 2 Fe in Eisessig, welche solange erhitzt worden war, bis durch Ammoniak nicht sogleich eine Fällung entstand, war tiefrotbraun, und sie lieferte mehr oder weniger dunkelbraunrote Salze (ein Chloroplatinat, ein Acetat und ein Chlorid). Wiederum zeigte die Base eine neue Farbe, die Salze wiesen nicht eine Mischfarbe der Endglieder auf.

Indessen ist hier zu bemerken, daß selbstverständlich bei dieser Darstellungsweise die Bildung der in ihrer Zusammensetzung benachbarten Basen in kleiner Menge nicht zu vermeiden ist.

Die von uns dargestellten Salze der rotviolettten Base  $\text{Cr}_2\text{Fe}$  besitzen folgende Zusammensetzung:



Das Chloroplatinat und Chlorostannat waren wie diejenigen der Trichromi- und Triferribase (siehe oben S. 3882) zusammengesetzt und zeigten dieselbe Krystallform (vierseitige, zu Büscheln vereinigte Prismen).

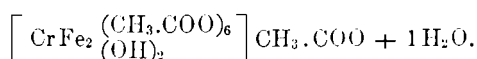
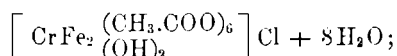
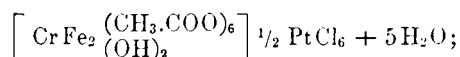
Zur Darstellung des Chloroplatinates fügt man zur konzentrierten, essigsauen Lösung der Base (erhalten wie oben beschrieben) Platinchloridchlorwasserstoffsäure in geringem Überschuß. Das Chlorostannat läßt sich in stark essigsaurer Lösung mittels Zinnchloridchlorwasserstoffsäure darstellen, aber ebensogut in weniger stark essigsaurer Lösung mit Natriumchlorostannat. Zur Bereitung des Chlorides haben wir die an Essigsäure arme Lösung mit überschüssigem Lithiumchlorid versetzt. Chromate der Base erhält man aus der schwach essigsauen Lösung mittels Chromsäure. Um das oben angeführte Chromat aus dem erstmals auskrystallisierten Salze, welches meistens ein Gemenge mehrerer Chromate<sup>1)</sup> vorstellt, zu erhalten, bestimmt man darin die Chromsäure und fügt hierauf soviel Bleiacetat hinzu, daß ein Chromat der gewünschten Zusammensetzung in Lösung bleibt.

Die wäßrige Lösung des Chlorides oder die essigsauere, ursprünglich erhaltene Lösung der Base wird durch Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur nicht gefällt. Beim Erhitzen tritt langsam Fällung

<sup>1)</sup> Siehe hierüber auch unten S. 3887 beim Bichromatacetat der  $\text{Fe}_2$ -Base.

ein. Auch verdünnte Säuren zersetzen die Base nur langsam. Sie ist leichter zersetzlich, als die Trichromibase, aber viel beständiger als die Triferribase (siehe oben S. 3883). Schwefelammonium färbt die essigsaurer Lösung tief grün. Die wäßrige Lösung sämtlicher Salze reagiert sauer.

Von der rotbraunen Base  $\text{CrFe}_2$  haben wir folgende Salze beobachtet:



Wiederum zeigt das Chloroplatinat Zusammensetzung und Form der Chloroplatinate der anderen Basen. Das Chlorid weist diejenige des Chlorids der Trichromibase<sup>1)</sup> auf. Chloroplatinat und Chlorid werden wie bei der  $\text{Cr}_2\text{Fe}$ -Base dargestellt. Das Acetat scheidet sich aus einer konzentrierten Lösung der Base in Eisessig (erhalten durch Erwärmen der gemischten Hydroxyde mit Eisessig) auf Zusatz von Wasser in der Kälte aus. Die wäßrige Lösung der Salze reagiert sauer. Ammoniak fällt in der Kälte nicht sogleich, ziemlich rasch beim Kochen. Schwefelammonium färbt die Lösung, wie diejenige der anderen, tief grün.

Vergleicht man die entsprechenden Salze der vier Basen, so findet man übereinstimmende Zusammensetzung und Krystallform bei den vier Chloroplatinaten und bei den drei von uns erhaltenen Chlorostannaten. Ein Chlorid (dasjenige der  $\text{CrFe}_2$ -Base) enthält wie das der Trichromibase 8 Mol. Wasser. Das Nitrat der Triferribase hat 4 Mol. Wasser, während Werner beim Nitrat der Trichromibase sechs fand; dies rührt von der verschiedenen Darstellungsweise her; wir arbeiten in einer viel Lithiumnitrat enthaltenden Lösung, Werner in einer wäßrigen. Die Monoacetate der  $\text{Fe}_3$ - und  $\text{CrFe}_2$ -Base besitzen 1 Mol. Wasser, das Monoacetat der  $\text{Cr}_3$ -Base<sup>2)</sup> dagegen 4 oder 6 Mol. Dies wird seinen Grund darin haben, daß das Trichromiacetat aus schwach essigsaurer Lösung auskrystallisiert, während die anderen aus stark essigsaurer Lösung sich ausscheiden. Das Biacetat der Triferribase ist wasserfrei, während das Biacetat der Trichromibase 4 Mol. Wasser<sup>3)</sup> enthält.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 2998 [1909].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **42**, 2999 [1909].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **42**, 2999 [1909].

Da die Chloroplatinate aller vier Basen und die Chlorostannate von dreien gleiche Zusammensetzung haben und isomorph sind, und auch die Chloride und Acetate einiger der Basen diese Eigenschaft aufweisen, wird man annehmen können, daß auch die anderen Salze und ebenso die Eisenchloriddoppelsalze, wenn sie unter denselben Bedingungen sich bilden, isomorph sind. Die erstmals beobachteten Körper können daher isomorphe Mischungen der Chloride bezw. Nitrate von zweien oder dreien der vier Basen oder von allen vieren gewesen sein.

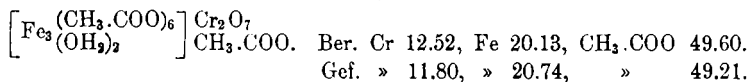
Da uns die erstmals erhaltenen Salze, welche isomorphe Mischungen vorstellten, zuweilen dichroitische Chloroplatinate und Chlorostannate geliefert hatten, versuchten wir nachträglich, aus den reinen Chloroplatinaten der vier Basen dichroitische, isomorphe Mischungen herzustellen. Dichroismus trat auf bei Mischungen der Salze der drei Basen  $\text{Cr}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{Fe}$  und  $\text{CrFe}_2$  und zwar grün und rot. Wir beobachteten aber auch bei der Darstellung anderer Salze der  $\text{Cr}_2\text{Fe}$ - und  $\text{CrFe}_2$ -Base zuweilen dichroitische Krystallisationen; die Analyse von diesen ergab stets, daß isomorphe Mischungen vorlagen.

## Experimenteller Teil.

### I. Salze der Triferribase.

#### 1. Bichromat-acetat, $\left[ \text{Fe}_3 \begin{matrix} (\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_6 \\ (\text{OH}_2)_2 \end{matrix} \right] \text{Cr}_2 \text{O}_7 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{COO}$ .

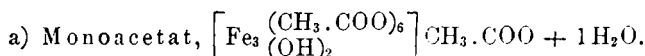
In der ersten Abhandlung S. 3244 hatten wir diesem Salze nur 1 Mol. Wasser zugeschrieben. Das entsprechende Salz der  $\text{Cr}_3$ -Base hat aber 2 Mol. Wasser. Die erhaltenen analytischen Zahlen stimmen beim Chrom und bei der Essigsäure besser für ein Salz mit 2 Wasser, beim Eisen hingegen besser für ein solches mit 1 Wasser. Hierzu ist zu bemerken, daß ein bestimmtes Chromat nicht leicht darzustellen ist, da es davon bei diesen Basen stets mehrere gibt, z. B. bei der  $\text{Cr}_3$ -Base vier<sup>1)</sup>. Besonders leicht entsteht neben dem Bichromat das benachbarte chromsäureärmere Sesquichromat, und eine geringe Beimischung von diesem erklärt hinlänglich den zu hohen Wert für Eisen und den etwas zu niedrigen für Chromsäure. Wir möchten diesem Salze wie dem entsprechenden der Trichromibase 2 Mol. Wasser zuschreiben.



<sup>1)</sup> Formulierung wie in der zweiten Abhandlung, diese Berichte **42**, 3003 [1909].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **42**, 3004 [1909].

## 2. Acetate.

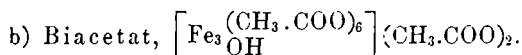
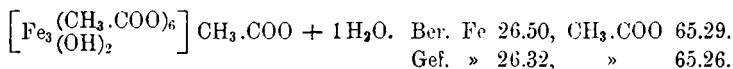


Bei gewöhnlicher Temperatur aus stark verdünnter Eisenchloridlösung mit Ammoniak gefälltes, mit kaltem Wasser gewaschenes und nicht zu lange aufbewahrtes Ferrihydroxyd (wir verwendeten eine Paste, die etwa 10 % Eisen enthielt) wird in etwa 95-prozentigem Eisessig (Paste und Eisessig zu etwa gleichen Mengen) unter Erwärmen gelöst, die Lösung mehrere Tage (etwa 5) über Schwefelsäure behufs Entwässerung und sodann an einen zugigen Ort gestellt. Hierbei scheidet sich das Salz aus. Es wird über Natronkalk gebracht zur Beseitigung anhängender Essigsäure. Aus Wasser läßt es sich nicht umkrystallisieren.

Das Salz ist ziegelrot; unter dem Mikroskop bildet es durchsichtige, dunkelorange-rote Blättchen von rhombischem Umriß. In kaltem Wasser löst es sich langsam, rasch in heißem. Die wäßrige Lösung reagiert sauer. In Eisessig ist es schwer löslich.

Die Bestimmung der Essigsäure bei diesem und allen folgenden Salzen wurde im Prinzip nach der in der zweiten Abhandlung S. 3005 angegebenen Methode ausgeführt, aber mit dem Unterschied, daß die Rücktitration der überschüssigen  $\frac{1}{5}$ -n. Natronlauge nicht in der gesamten Flüssigkeit bei Gegenwart des Ferrihydroxydes vorgenommen wurde, sondern nachdem sich dieses abgesetzt hatte, in einem abpipettierten Teile der überstehenden Lösung.

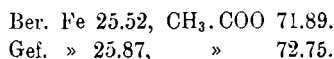
0.3322 g Sbst.: 0.1194 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.4033 g Sbst.: 23.3 cem  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH.



Man verteilt etwa 10 g Monoacetat in 100 g wasserfreiem Eisessig und erhitzt ungefähr 12 Stunden lang in einem langhalsigen Rundkölbchen zum Sieden. Hierbei wird das Monoacetat in Biacetat verwandelt. Man legt es über Natronkalk.

Es bildet ein ziegelrotes Pulver, unter dem Mikroskop dunkelorange-rote Blättchen-Bruchstücke, zuweilen rechteckige, längliche Täfelchen. In Wasser ist es leicht löslich, in Eisessig schwer löslich.

0.1557 g Sbst.: 0.0576 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.2124 g Sbst.: 13.09 cem  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH.





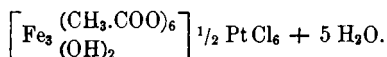
3. Chloroplatinat,  $\left[ \text{Fe}_3 \begin{matrix} (\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_6 \\ (\text{OH})_2 \end{matrix} \right]^{1/2} \text{PtCl}_6 + 5 \text{H}_2\text{O}$ .

Die, wie bei dem Monoacetat angegeben, erhaltene Lösung der Base in Essigsäure wird mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure in berechneter Menge versetzt. Das in Eisessig schwer lösliche Chloroplatinat scheidet sich ziemlich rasch und reichlich aus. Man erhält es auch auf Zusatz von Platinchloridchlorwasserstoffsäure zu einer schwach essigsauren Lösung des Monoacetats.

Das Salz bildet ein hell ziegelrotes Pulver, unter dem Mikroskop orangefarbene, vierseitige, zu Büscheln vereinigte Prismen, wie das entsprechende Salz der  $\text{Cr}_3$ -Base. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich mit saurer Reaktion.

Das Platin wurde wie beim Chloroplatinat der  $\text{Cr}_3$ -Base in essigsaurer Lösung mittels Magnesium abgeschieden<sup>1)</sup>. Zur Bestimmung des Eisens wird die schwach salzsaure<sup>2)</sup> Lösung mit Chlorkalium gesättigt zur Abscheidung der Platinchloridchlorwasserstoffsäure, worauf im Filtrat das Eisen mit Ammoniak gefällt oder titriert wird. Zur Ermittlung der Essigsäure wird die Lösung des Salzes mit einer bestimmten Menge  $1/5$ -n. Salzsäure<sup>2)</sup> angesäuert, mit Chlorkalium behufs Abscheidung des  $\text{PtCl}_6$  gesättigt und im Filtrat die Essigsäure wie immer bestimmt.

0.4626 g Sbst.: 0.054 g Pt. — 0.4243 g Sbst.: 0.0476 g Pt. — 0.2643 g Sbst.: 18.59 ccm  $1/20$ -n.  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ . — 0.3587 g Sbst.: 12.77 ccm  $1/5$ -n.  $\text{NaOH}$ .



Ber. Pt 11.47, Fe 19.73,  $\text{CH}_3 \cdot \text{COO}$  41.67.

Gef. » 11.68, 11.22, » 19.66, » 42.00.

4. Chlorostannat,  $\left[ \text{Fe}_3 \begin{matrix} (\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_6 \\ (\text{OH})_2 \end{matrix} \right]^{1/2} \text{SnCl}_6 + 5 \text{H}_2\text{O}$ .

Man versetzt die konzentrierte, essigsäure Lösung der Base mit einer Lösung von Natriumchlorostannat in Eisessig und stellt an einen zugigen Ort. Die Ausbeute ist gut.

Das Salz bildet ein ziegelrotes Pulver, unter dem Mikroskop orangefarbene, vierseitige Prismen wie das Chloroplatinat. In Wasser ist das Salz sehr leicht löslich mit saurer Reaktion, schwer in Eisessig.

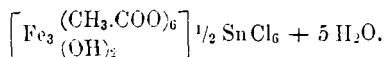
Das Eisen läßt sich direkt in salzsaurer Lösung jodometrisch bestimmen. Zur Trennung von Zinn und Eisen muß mit einem Gemenge von Soda und

<sup>1)</sup> Miolati, Ztschr. f. anorgan. Chem. **22**, 459 [1900].

<sup>2)</sup> Sättigt man die neutrale Lösung des Salzes mit Chlorkalium, so kommt es vor, daß ein Doppelsalz des Chlorkaliums mit Ferrichlorid oder auch ein basisches Ferriacetat mit dem Kaliumplatinchlorid abgeschieden wird.

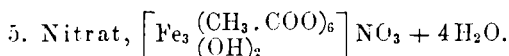
Schwefel geschmolzen werden. Die Essigsäure läßt sich ohne Beseitigung des Zinns titrieren.

0.2252 g Sbst.: 0.0215 g  $\text{SnO}_2$ . — 0.2969 g Sbst.: 21.78 ccm  $\frac{1}{20}$ -n.  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ . — 0.2457 g Sbst.: 9.18 ccm  $\frac{1}{5}$ -n.  $\text{NaOH}$ .



Ber. Sn 7.33, Fe 20.65,  $\text{CH}_3\text{.COO}$  43.61.

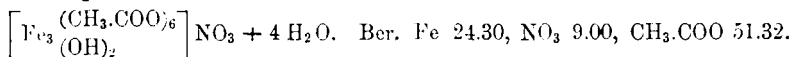
Gef. » 7.52, » 20.50, » 44 10.



Man löst das Monoacetat in möglichst wenig kaltem Wasser und fügt einen großen Überschuß von Lithiumnitrat hinzu. Man kristallisiert sodann das erstmals ausgeschiedene Salz unter Zusatz von Lithiumnitrat aus Wasser um.

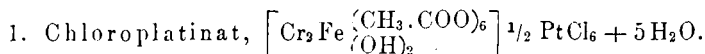
Orangerotes, krystallinisches Pulver, unter dem Mikroskop orangefarbene, dünne, lange, dachförmig begrenzte Tafeln.

0.1890 g Sbst.: 0.0651 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.2262 g Sbst.: 0.128 g Nitronnitrat. — 0.2962 g Sbst.: 13.14 ccm  $\frac{1}{5}$ -n.  $\text{NaOH}$ .



Ber. Fe 24.30,  $\text{NO}_3$  9.00,  $\text{CH}_3\text{.COO}$  51.32.  
Gef. » 24.09, » 9.35, » 52.40.

## II. Salze der Dichromi-ferri-base.



Man vermischt die beiden Hydroxyde<sup>1)</sup> in Pastenform in berechneter Menge sorgfältig und löst in Eisessig (etwa soviel als das Gewicht der Paste<sup>2)</sup> beträgt) unter Erwärmen auf dem Wasserbade. Die Lösung wird filtriert und mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure versetzt. Die Abscheidung des Chloroplatinats beginnt sogleich.

Rotviolette Pulver, unter dem Mikroskop schmutzig rotviolette, vierseitige, zu Büscheln vereinigte Prismen wie die anderen Chloroplatinat. In Wasser ist es wenig löslich; die Lösung reagiert sauer. In Eisessig ist es schwer löslich; dieser wird eben noch schwach rotviolett gefärbt.

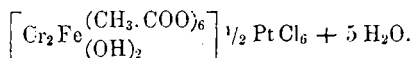
Zur Bestimmung des Eisens wird die Platinchloridchlorwasserstoffsäure durch Sättigung der wäßrigen Lösung mit Chlorkalium abgetrennt, das

<sup>1)</sup>  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  wie  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (S. 3888) aus verdünnter Lösung des grünen Chromchloridhydrats bei gewöhnlicher Temperatur mit Ammoniak gefällt, kalt ausgewaschen und nicht lange aufbewahrt.

<sup>2)</sup> Die Pasten enthielten bei unseren Versuchen je etwa 10 % Eisen bezw. Chrom.

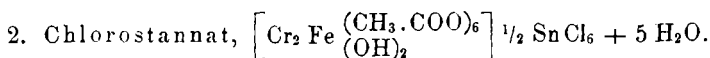
Filtrat zur Zerstörung der Base mit Natronlauge erhitzt, hierauf salzsauer gemacht, Jodkalium hinzugefügt usw. . . Chrom und Eisen zusammen werden in einer neuen Portion, nach Beseitigung des  $\text{PtCl}_6$  durch Chlorkalium, in salzsaurer Lösung mit Ammoniak gefällt. Die Essigsäure wird wie beim Chloroplatinat der Triferribase, aber unter Oxydation des Chroms mit Wasserstoff-superoxyd (vergl. 2. Abhandlung, S. 3005), bestimmt.

0.4091 g Sbst.: 0.0460 g Pt. — 0.4707 g Sbst.: 0.0532 g Pt. — 0.6355 g Sbst.: 15.38 ccm  $\frac{1}{20}$ -n.  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ . — 0.4198 g Sbst.: 0.1186 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.6360 g Sbst.: 21.98 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH.



Ber. Pt 11.57, Cr 12.38, Fe 6.63,  $\text{CH}_3.\text{COO}$  42.0.

Gef. » 11.24, 11.32, » 12.73, » 6.76, » 40.8.

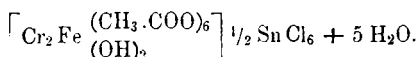


Man fugt zur konzentrierten, essigsäuren Lösung der Base (s. o. beim Platinsalz) eine Lösung von Natriumchlorostannat in Eisessig oder eine solche von Zinntetrachlorid in Salzsäure und Eisessig. Das Salz scheidet sich rasch und ziemlich reichlich aus. Wendet man die Zinnchloridchlorwasserstoffsäure an, so muß das ausgeschiedene Salz bald von der Mutterlauge getrennt werden.

Rotviolettes Pulver, unter dem Mikroskop ebenso gefärbte, vierseitige Prismen (wie das Chloroplatinat). Das Salz ist in Wasser leicht löslich mit tief rotvioletter Farbe.

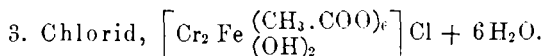
Das Eisen läßt sich nach Zerstörung der Base durch Erwärmen mit Natronlauge direkt jodometrisch in salzsaurer Lösung bestimmen. Zur Ermittlung des Chroms muß mit einem Gemenge von Natriumnitrat und Soda in einem Nickeltiegel geschmolzen werden; der wäßrige Auszug der Schmelze enthält das gesamte Chrom als Chromat. Zur Bestimmung des Zinns muß mit Soda und Schwefel geschmolzen werden, wiebe im Chlorostannat der Triferribase (S. 3889). Die Essigsäure läßt sich ohne Beseitigung des Zinns, aber unter Oxydation des Chroms mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung bestimmen, indem man im übrigen wie beim Monoacetat der  $\text{Fe}_3$ -Base verfährt.

0.6752 g Sbst.: 0.0650 g  $\text{SnO}_2$ . — 0.4052 g Sbst.: 0.0404 g  $\text{SnO}_2$ . — 0.2154 g Sbst.: 5.48 ccm  $\frac{1}{20}$ -n.  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ . — 0.4033 g Sbst.: 9.39 ccm  $\frac{1}{20}$ -n.  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ . — 0.3912 g Sbst.: 0.0750 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.6180 g Sbst.: 23.04 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH.



Ber. Sn 7.40, Cr 12.96, Fe 6.95,  $\text{CH}_3.\text{COO}$  44.03.

Gef. » 7.58, 7.85, » 13.12, » 7.10, 6.50, » 44.02.

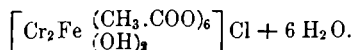


Man verdampft die wie beim Chloroplatinat erhaltene Lösung der Base in Eisessig auf dem Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz, nimmt mit wenig Wasser auf und fügt überschüssiges Lithiumchlorid hinzu. Das erstmals erhaltene Salz enthält, wenn nicht genug Lithiumchlorid vorhanden war, zu wenig Chlor. Es ist ein Gemenge oder eine Verbindung des Chlorids der Base mit einem Acetat derselben, wie wir ein solches auch früher bei der Cr<sub>3</sub>-Base (2. Abhandlung, S. 3012) beobachtet hatten. Man muß es dann unter Zusatz von Lithiumchlorid einmal aus Wasser umkrystallisieren.

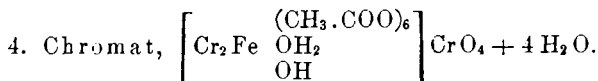
Dunkelvioletschwarze, kurze, dicke Säulchen von rhombischem Querschnitt. Das Pulver ist violett, ebenso erscheinen Bruchstücke unter dem Mikroskop. In Wasser ist das Salz sehr leicht löslich mit dunkel violetter Farbe, auch in Eisessig. Die wäßrige Lösung reagiert schwach sauer.

Chrom und Eisen werden durch Schmelzen mit Natriumnitrat und Soda im Nickeltiegel getrennt.

0.1928 g Sbst.: 0.0420 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0.3479 g Sbst.: 9.85 ccm  $\frac{1}{20}$ -n. S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>.  
— 0.5632 g Sbst.: 16.01 ccm  $\frac{1}{20}$ -n. S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>. — 0.2232 g Sbst.: 0.0464 g AgCl. — 0.1785 g Sbst.: 7.50 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH.



Ber. Cr 15.07, Fe 8.08, Cl 5.10, CH<sub>3</sub>·COO 51.10.  
Gef. » 14.91, » 7.91, 7.94, » 5.14, » 49.50.



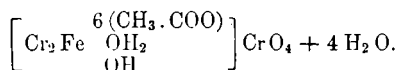
Man fügt zu der, wie beim Chlorid beschrieben, erhaltenen verdünnt-essigsäuren Lösung der Base die berechnete Menge Chromsäure, in wenig Wasser gelöst, hinzu. Das erstmals auskrystallisierte Salz enthielt etwas zu viel Chromsäure; wir haben es daher durch Zusatz der berechneten Menge Bleiacetat in wäßriger Lösung von der überschüssigen Chromsäure befreit. Das Salz enthält im Gegensatz zu den auf dieselbe Weise dargestellten Chromaten der Cr<sub>3</sub>-Base<sup>1)</sup> im Anion keine Essigsäure.

Große, schwarze Quader; Bruchstücke erscheinen unter dem Mikroskop durchsichtig braunschwarz. In Wasser ist es leicht löslich, auch in Essigsäure ist es löslich.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 42, 3004 [1909].

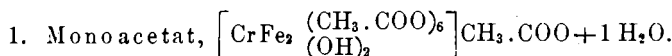
Zur Bestimmung des Eisens wird das 3-wertige Chrom in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsperoxyd oxydiert; das ausgeschiedene Ferrihydroxyd wird abfiltriert, sorgfältig gewaschen, in Salzsäure gelöst und in dieser Lösung das Eisen jodometrisch bestimmt. Die Chromsäure allein wird nach Zerstörung der Base<sup>1)</sup> mit Natronlauge in schwefelsaurer Lösung mittels Ferrosulfat und Permanganat bestimmt. Das dreiwertige Chrom erfährt man indirekt, indem man die Chromsäure mit schwelliger Säure reduziert und sodann nach Wiederoxydation des Eisens mit Salpetersäure Eisen und Chrom mit Ammoniak fällt. Essigsäure wie beim Chlorid.

0.2372 g Sbst.: 6.30 ccm  $\frac{1}{20}$ -n.  $S_2O_3Na_2$ . — 0.3306 g Sbst. lieferten bei der Titration mit Ferrosulfat<sup>2)</sup> und Permanganat (1:1000) 0.0105 g O. — 0.2071 g Sbst.: 0.0830 g  $Cr_2O_3$  (Gesamtchrom) +  $Fe_2O_3$ . — 0.2303 g Sbst.: 9.5 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH.



Ber. Cr (3-wertig) 14.14, Fe 7.57, Cr (6-wertig) 7.06,  $CH_3.COO$  48.0.  
Gef. » » 13.59, » 7.42, » » 6.89, » 48.7

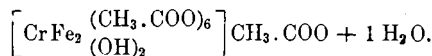
### III. Salze der Chromi-diferri-base.



Die konzentrierte, essigsäure Lösung der Base, erhalten wie beim Chloroplatinat der  $Cr_2Fe$ -Base, S. 3890 beschrieben, unter Verwendung von 2 Mol.  $Fe(OH)_3$  und 1 Mol.  $Cr(OH)_3$ , wird bei ca. 20–30° mit gleich viel Wasser vermischt. Hierbei scheidet sich das Salz sogleich ab.

Braunrotes Pulver von der Farbe des Eisenoxydes. Unter dem Mikroskop erscheint es in Form von braunroten Blättchen von rhombischem Umriß. In Wasser ist es wenig löslich mit saurer Reaktion, dagegen löst es sich leicht in verdünnter Essigsäure.

0.2744 g Sbst.: 0.0355 g  $Cr_2O_3$ . — 0.378 g Sbst.: 23.58 ccm  $\frac{1}{20}$ -n.  $S_2O_3Na_2$ . — 0.5049 g Sbst.: 27.82 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH.



Ber. Cr 8.29, Fe 17.76,  $CH_3.COO$  65.68.  
Gef. » 8.36, » 17.43, » 65.04.

<sup>1)</sup> damit ihre rotviolette Farbe die Erkennung des Endpunktes bei der Titration mit Permanganat nicht unmöglich macht.

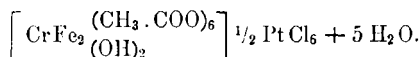
<sup>2)</sup> 50.0 g  $FeSO_4 + 7 H_2O$  unter Zusatz von 100 g konzentrierter Schwefelsäure zu 1000 ccm gelöst.

2. Chloroplatinat,  $\left[ \text{CrFe}_2 \begin{matrix} (\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_6 \\ (\text{OH})_2 \end{matrix} \right]^{1/2} \text{PtCl}_6 + 5 \text{H}_2\text{O}$ .

Man fügt zur konzentrierten, essigsauren Lösung der Base (s. beim Monoacetat) Platinchloridchlorwasserstoffsäure. Das Salz scheidet sich rasch ab.

Hellbraunrotes, krystallinisches Pulver; unter dem Mikroskop beobachtet man die Krystallform der anderen Chloroplatinate.

0.4124 g Sbst.: 0.0490 g Pt. — 0.4186 g Sbst.: 20.05 ccm  $\frac{1}{20}$ -n.  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ .  
— 0.5950 g Sbst.: 26.63 ccm  $\frac{1}{20}$ -n.  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ . — 0.2150 g Sbst.: 0.0650 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.5630 g Sbst.: 20.32 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH.



Ber. Pt 11.52, Cr 6.16, Fe 13.21,  $\text{CH}_3 \cdot \text{COO}$  41.86.

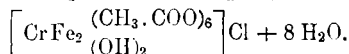
Gef. » 11.88, » 6.00, » 13.40, 13.45, » 42.36.

3. Chlorid.

Man löst das Monoacetat in wenig stark verdünnter Essigsäure und fügt Lithiumchlorid im Überschuß hinzu.

Das Salz bildet schwarze, kurze Prismen von rhombischem Querschnitt. Das Pulver ist rotbraun, durchsichtige Bruchstücke sind unter dem Mikroskop tief rotbraun.

0.1975 g Sbst.: 0.0227 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.4234 g Sbst.: 22.31 ccm  $\frac{1}{20}$ -n.  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ .  
— 0.4024 g Sbst.: 0.0763 g AgCl. — 0.3031 g Sbst.: 12.87 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH.



Ber. Cr 7.12, Fe 15.28, Cl 4.85,  $\text{CH}_3 \cdot \text{COO}$  48.40.

Gef. » 7.87, » 14.72, » 4.69, » 50.10.

Tübingen, 5. Oktober 1909.

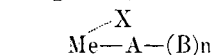
566. H. Ley und H. Winkler:

Über Stereoisomerie bei inneren Komplexsalzen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1909; mitgeteilt in der Sitz. von Hrn. R. J. Meyer.)

Innere Komplexsalze sind Metallverbindungen, bei denen das Metallatom durch sekundäre Affinitätskräfte (Nebervalenzen) mit gewissen ungesättigten Gruppen ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{NHR}$ ,  $\text{NR}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{OR}$ ,  $\text{SR}$  usw.) in Verbindung steht, die einen Bestandteil des Salzradikals bilden<sup>1)</sup>:



gewöhnliches Komplexsalz



inneres Komplexsalz.

<sup>1)</sup> Siehe besonders diese Berichte **42**, 354 [1909].