

Filtrieren vom Zinkstaub oxydiert sich die Lösung wieder, und das regenerierte Azin scheidet sich in gelben Flocken wieder aus.

0.2120 g Sbst.: 0.6172 g CO₂, 0.0937 g H₂O. — 0.1995 g Sbst.: 14.8 ccm N (21°, 744 mm).

C₂₂H₁₆O₂N₂. Ber. C 77.65, H 4.71, N 8.23.

Gef. • 77.60, • 4.91, • 8.34.

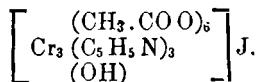
Mülhausen 1909 und Genf 1910.

336. R. Weinland und E. Gußmann: Über eine Acetato-Pyridin-Eisenbase und über ein sehr basisches, pyridinhaltiges Ferriacetat.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 1. Juli 1910.)

Wie wir vor kurzem mitteilten¹⁾, haben wir Pyridin in die Hexaacetato-trichrombase einzuführen vermocht. Man erhält das Acetat der neuen, 3 Mol. Pyridin enthaltenden Base direkt durch Erhitzen der wäßrigen Lösung des Biacetates der Hexaacetato-trichrombase mit überschüssigem Pyridin. Die neue Base zeichnet sich durch die Schwerlöslichkeit zahlreicher Salze aus. Charakteristisch ist z. B. das graugrüne Jodid, dem folgende Formel zukommt:

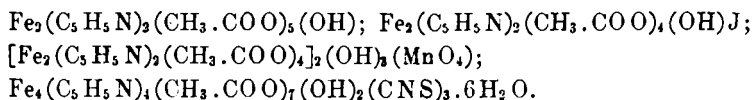


Wir haben nun gefunden, daß bei der Einwirkung von Pyridin auf das Acetat der der genannten Chromibase analogen Hexaacetato-triferribase²⁾ Acetate pyridinhaltiger Acetato-ferribasen entstehen. Von diesen haben wir bis jetzt braungelbe Salze einer Base isolieren können, in welcher nicht, entsprechend der pyridinhaltigen Chrombase, der Hexaacetato-triferrikomplex erhalten geblieben ist, sondern welche, wie die Zusammensetzung der von uns dargestellten Salze zeigt, im Kation 2 Atome Eisen und 2 Mol. Pyridin enthält. Die Anzahl der zum Kation zu rechnenden Essigsäurereste haben wir noch nicht mit voller Sicherheit feststellen können. Von den bis jetzt von uns dargestellten Salzen enthält das Acetat 5 Essigsäurereste im ganzen, das Jodid und das Permanganat weisen

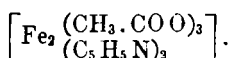
¹⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. **67**, 167 [1910].

²⁾ Diese Berichte **42**, 3888 [1909].

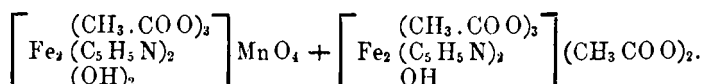
4 Essigsäurereste auf, und im Rhodanid fanden wir auf 4 Atome Eisen
7 Essigsäurereste:



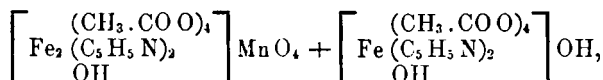
Das Permanganat und das Rhodanid stellen Doppelverbindungen der einfachen Salze vor, wie sie bei diesen Körpern nicht selten vorkommen¹⁾. Da das Rhodanid auf 4 Atome Eisen 7 Essigsäurereste enthält, können in einem Kation mit 2 Atomen Eisen nicht mehr als 3 Essigsäurereste vorhanden sein, und das Kation der Base muß hiernach die folgende Zusammensetzung haben:



Dies geht auch aus der Zusammensetzung des Permanganates hervor, welches als eine Doppelverbindung von 2 Mol. einer Base mit 2 Eisenatomen nur dann formuliert werden kann, wenn das Kation 3 Essigsäurereste enthält:

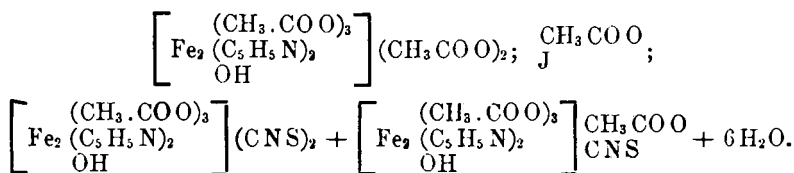


Würde man dem Kation 4 Essigsäurereste zuschreiben, so würde diese Verbindung als eine solche von 1 Mol. des Permanganats mit 1 Mol. der Base erscheinen:

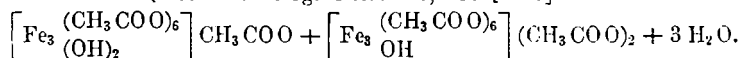


was ganz unwahrscheinlich ist.

Hiernach sind das Acetat, das Jodid und das Rhodanid folgendermaßen zu formulieren:



¹⁾ Vergl. z. B. die von uns beobachtete Doppelverbindung zweier Acetate der Triferribase (Ztschr. f. anorg. Chem. **67**, 250 [1910]):



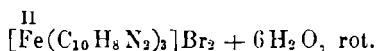
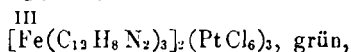
Ob in der Tat 3 oder weniger Essigsäurereste zum Kation zu rechnen sind, darüber kann nur die Feststellung der Zusammensetzung einer größeren Anzahl von Salzen Aufschluß geben.

Versuche, das Molekulargewicht des Jodids nach der Gefrierpunktmethode in Phenol und Acetophenon zu bestimmen, führten nicht zum Ziele.

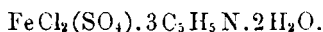
Das Acetat der Base scheidet sich aus einer ohne Erwärmung bereiteten Lösung des Monoacetates der Hexaacetato-triferribase in überschüssigem Pyridin aus. Durch Zusatz von Jodkalium, Rhodanatrium, Kaliumpermanganat zur konzentrierten wäßrigen Lösung des Acetates erhält man die betreffenden Salze in Form von pulverförmigen, mikrokristallinischen Fällungen.

Die Farbe des Jodids und des Acetates ist braungelb, das Permanganat ist rosarot, das Rhodanid ist chokoladebraun. Die Salze sind in Wasser nicht schwer löslich. Die verdünnte wäßrige Lösung derjenigen mit farblosen Säuren ist gelbbraun, die konzentrierte Lösung des Jodids und Acetates ist rotbraun, diejenige des Rhodanids besitzt die Farbe einer verdünnten Eisenchloridlösung. Die Lösungen sämtlicher Salze reagieren sauer. Beim Kochen der wäßrigen Lösung der Salze scheiden sich basische Ferriacetate aus. Aber auch bei gewöhnlicher Temperatur erleiden die Salze in wäßriger Lösung langsame Zersetzung, was man am Auftreten von Pyridingeruch erkennt. Ammoniak und Alkalien fällen sogleich Ferrihydroxyd. Der Komplex ist nicht sehr beständig. Verdünnte Salzsäure verwandelt das Acetat rasch in Eisenchlorid. Fügt man zur wäßrigen Lösung des Jodids Salzsäure, so wird Jod freigemacht; bei dieser prägnanten Reaktion wird der Eisen-pyridin-essigsäurekomplex zerstört, und das gebildete Eisenchlorid oxydiert den Jodwasserstoff. Entsprechend wird die wäßrige Lösung des Rhodanids durch Zusatz von Salzsäure tiefdunkelblutrot.

Eisenamminbasen sind bis jetzt nur wenige bekannt; es sind einmal die zur Hexamminreihe gehörenden Verbindungen vom Phenanthrolin und Dipyridyl, welche F. Blau¹⁾ erhalten hat:



Sodann hat Fr. Reitzenstein²⁾ Pyridinverbindungen einiger Ferrosalze dargestellt, deren Konstitution aber nicht geklärt ist:

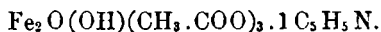


¹⁾ Monath. f. Chem. **19**, 658 [1898].

²⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. **18**, 284 [1898].

Läßt man Pyridin auf die wäßrige Lösung des Monoacetates der Triferribase einwirken, so erhält man ein kupferrotes Acetat einer pyridinhaltigen Acetatoisenbase, dessen Untersuchung noch aussteht.

Bei Einhaltung ganz bestimmter Konzentrationen wurde ferner ein pyridinhaltiges, sehr basisches, ausgezeichnet krystallisiertes Ferriacetat beobachtet, dem folgende Formel zukommt:



Es ist (durch Wasseraustritt aus 2 Hydroxylgruppen) anhydriert, wie dies von Weinland und Gußmann¹⁾ bei den basischen Fällungen, welche beim Kochen von Ferriacetatlösungen sich abscheiden, auch beobachtet wurde.

Zu seiner Darstellung fügt man zu 30 ccm einer genau 12-prozentigen Lösung des Monoacetats der Hexaacetato-triferribase²⁾ 5 g Pyridin in der Kälte und läßt bedeckt bei nicht mehr als + 15° stehen. Schon nach einem halben Tage (oder früher) beginnt die Krystallisation, welche dann rasch voranschreitet. Die Ausbeute ist sehr gut. Aus der Mutterlauge scheiden sich nach einiger Zeit amorphe Fällungen aus.

Die Verbindung bildet sehr schöne, tief dunkelrote, dem Kupfervitriol in der Form ähnliche Krystalle von bis 1 cm Durchmesser. Das Salz gibt schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft Pyridin ab, wobei die Krystalle ihren Glanz verlieren; sie sind nur in einer Atmosphäre von Pyridin beständig. Die Verbindung löst sich in Wasser reichlich mit roter Farbe. Die Lösung reagiert schwach sauer. Beim Kochen trübt sich die Lösung unter Abscheidung eines braunroten Niederschlages von basischem Ferriacetat. Dagegen erträgt sie gelindes Erwärmen ohne Trübung. Neutralsalze (in nicht zu geringer Menge) fällen aus ihr schon bei gewöhnlicher Temperatur einen braunroten flockigen Niederschlag, der ebenfalls ein basisches Ferriacetat vorstellt. Salzsäure bildet sogleich Eisenchlorid. Ammoniak fällt Ferrihydroxyd. Die Verbindung ist außerdem löslich in Alkohol und in Pyridin.

Weitere Untersuchungen werden zu zeigen haben, ob einer der Essigsäurereste eine andere Funktion besitzt als die anderen.

0.2827 g Sbst.: 0.1115 g Fe₂O₃. — 0.7033 g Sbst.: 0.4925 g PtCl₆H₂.
2 C₅H₅N. — 0.3427 g Sbst.: 12.76 ccm ¹/₅-n. NaOH.

Fe₂O(OH)(CH₃COO)₃.1 C₅H₅N. Ber. Fe 27.32, C₅H₅N 19.34, CH₃COO 43.32.
Gef. » 27.58, » 19.49, » 43.95.

¹⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. 66, 162 [1910].

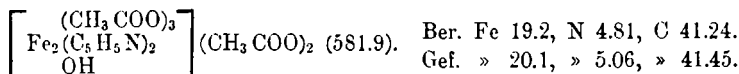
²⁾ Diese Berichte 42, 3888 [1909].

Experimenteller Teil.

1. Acetat.

Wir gingen zur Darstellung des Acetats von dem aus Ferrihydroxyd und Eisessig dargestellten Monoacetat der Triferribase¹⁾ aus und benutzten nicht das leichter zugängliche, aus Natriumacetat und Eisenchlorid zu erhaltende Acetat²⁾, weil dieses etwas chlorhaltig ist. Man übergießt 20 g davon mit etwa 50—60 g wasserfreiem Pyridin und läßt in verschlossenem Gefäße bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Schütteln längere Zeit stehen. Man beobachtet, daß sich das Acetat zuerst löst, worauf bald die Abscheidung eines braungelben, pulverigen Niederschlags erfolgt, der das Acetat der Base vorstellt. Bei mehrstündigem Liegen im Vakuum über Schwefelsäure verliert es das anhängende Pyridin. Es bildet ein braungelbes Pulver, unter dem Mikroskop ebenso gefärbte, dicke, längliche, schiefwinklige, 4- und 6-seitige Platten.

0.4147 g Sbst.: 0.1191 g Fe₂O₃. — 0.1239 g Sbst.: 5.8 ccm N (22.5°, 711 mm). — 0.1643 g Sbst.: 0.2497 g CO₂.

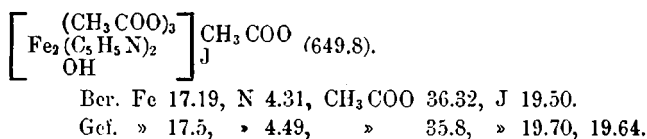


2. Jodid.

Man fügt zur wäßrigen, frisch dargestellten und in der Kälte bereiteten Lösung³⁾ von 10 g Acetat in 30 ccm Wasser 4 ccm einer in der Kälte gesättigten Jodkaliumlösung. Das Jodid scheidet sich sogleich als braungelber, pulveriger Niederschlag aus.

Braungelbes, geruchloses Pulver, unter dem Mikroskop sehr kleine Stäbchen.

0.2225 g Sbst.: 0.0556 g Fe₂O₃. — 0.2055 g Sbst.: 0.0749 g AgJ. — 0.2926 g Sbst.: 0.1063 g AgJ. — 0.1722 g Sbst.: 6.6 ccm N (17°, 733 mm). — 0.2784 g Sbst.: 8.45 ccm ¹/₅-n. NaOH⁴⁾.



¹⁾ Diese Berichte **42**, 3888 [1909].

²⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. **67**, 250 [1910].

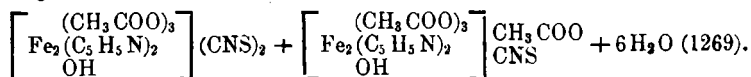
³⁾ Da die wäßrige Lösung der Salze beim Stehen Zersetzung erleidet, muß zur Darstellung aller Salze die Lösung frisch bereitet werden.

⁴⁾ Essigsäurebestimmung, vergl. diese Berichte **42**, 3888 [1909].

3. Rhodanid.

Man fügt zur wäßrigen Lösung von 10 g Acetat in 60 ccm Wasser etwa 8 ccm einer gesättigten Rhodannatriumlösung. Das Salz scheidet sich sogleich aus. Es bildet ein chokoladebraunes Pulver, unter dem Mikroskop kleine Stäbchen.

0.2547 g Sbst.: 0.0647 g Fe_2O_3 . — 0.5655 g Sbst.: 13.57 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 . — 0.1310 g Sbst.: 9.2 ccm N (24° , 711 mm). — 0.1348 g Sbst.: 0.1655 g CO_2 .



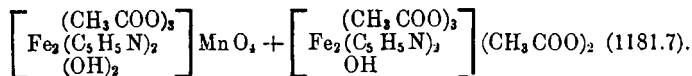
Ber. Fe 17.60, N 7.72, CNS 13.73, CH_3COO 32.53.

Gef. » 17.77, » 7.55, » 13.94, » 31.9.

4. Permanganat.

Man setzt zur wäßrigen Lösung von 10 g Acetat in 40 ccm Wasser 30 ccm einer gesättigten Kaliumpermanganatlösung. Die Abscheidung des Salzes erfolgt rasch. Rosarotes Pulver, unter dem Mikroskop kleine Stäbchen.

0.3575 g Sbst.: 0.0976 g Fe_2O_3 . — 0.3342 g Sbst. lieferten bei der Titration mit Ferrosulfat und Permanganat 0.0120 g O. — 0.3225 g Sbst.: 0.3217 g $\text{Pt Cl}_6\text{H}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.



Ber. Fe 18.90, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 26.76, MnO_4 10.1.

Gef. » 19.09, » 26.10, » 10.21.

Tübingen, 30. Juni 1910.

337. S. Tanatar: Über Percarbonate.

[Erwiderung an Hrn. E. H. Riesenfeld.]

(Eingegangen am 8. Juli 1910.)

In meiner Bemerkung¹⁾ zur Abhandlung der HHrn. E. H. Riesenfeld und B. Reinhold²⁾: »Die Existenz echter Percarbonate und ihre Unterscheidung von Carbonaten mit Krystallwasserstoffsuperoxyd« habe ich behauptet, daß die Verfasser nicht beachtet hätten, daß Jodlösung von Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Natriumcarbonat rasch entfärbt wird, und daß die Ausscheidung von Jod aus Jodkalium von der Hydroxylionenkonzentration abhängt. In der Er-

¹⁾ Diese Berichte 43, 127 [1910].

²⁾ Diese Berichte 42, 4377 [1909].