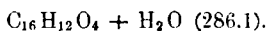


I. 0.1962 g Sbst.: 0.4853 g CO₂, 0.0820 g H₂O. — II. 0.1552 g Sbst.: 0.3838 g CO₂, 0.0656 g H₂O. — III. 0.1753 g Sbst.: 0.4331 g CO₂, 0.0796 g H₂O.

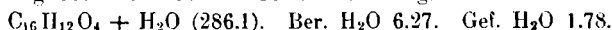


Ber. C 67.13, II 4.87.

Gef. » I. 67.46, II. 67.44, III. 67.38, » I. 4.67, II. 4.73, III. 5.08.

Der Versuch, das Molekül Wasser, welches nach der Analyse angenommen werden mußte, auszutreiben, ist gescheitert, denn

0.5205 g Sbst. verloren bei 130° nur 0.0093 g.



Nimmt man an, daß diese 1.78 % immer noch mechanisch anhaftende Feuchtigkeit sind und bringt sie in Abzug, so kann man keine befriedigende Formel aus den umgerechneten Analysenzahlen herausrechnen.

Oxydation des Kondensationsproduktes aus Isophthalaldehyd.

Die Oxydation erfolgte so, daß die zur Umwandlung von zwei Aldehydgruppen in Carboxylgruppen berechnete Menge Kaliumpermanganat in 2-proz. Lösung zu dem in wenig verdünnter Natronlauge (1:10) gelösten Körper gegeben wurde. Sodann filtrierte man von dem ausgeschiedenen Braunstein ab und säuerte an. Ein Teil des Oxydationsproduktes mußte der Lösung mit Äther entzogen werden. Die Substanz ließ sich in Methylalkohol lösen und krystallisierte nach Wasserzusatz bis zur eintretenden Trübung aus. Sie war schwach gelb gefärbt, löslich in Soda und schmolz gegen 320° sehr unscharf.

0.1461 g Sbst.: 0.3122 g CO₂, 0.0518 g H₂O.

C₈H₆O₄ (166). Ber. C 57.82, H 3.85.

Gef. » 58.20, » 3.96.

Danach ist die Substanz als Isophthalsäure anzusprechen, wenn auch weitere Identitätsbeweise infolge Mangel an Material nicht möglich waren.

144. R. F. Weinland und Karl Binder: Über die Eisenchlorid-Reaktion des Brenzcatechins. II. Über violette Eisenbrenzcatechin-Verbindungen.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 30. März 1912.)

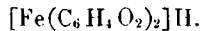
In der ersten Mitteilung¹⁾ hatten wir über Salze einer tiefroten Brenzcatechin-ferrisäure der Formel



berichtet, welche aus Ferrisalzen und Brenzcatechin in alkalischer Lösung entstehen. Wir hatten das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz dieser Säure isoliert.

¹⁾ B. 45, 148 [1912].

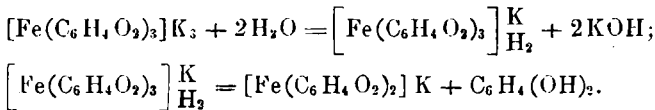
Die tiefrote Farbe der wäßrigen Lösung dieser Alkalisalze geht bei starker Verdünnung über rotviolett in violett über. Andererseits wird, wie zuerst W. Wislicenus¹⁾ beobachtete, eine durch Eisenchlorid grün gefärbte Lösung von Brenzcatechin durch Natriumacetat gleichfalls violett. Es war uns möglich, den Träger dieser Violettfärbung zu ermitteln. Es handelt sich wie bei den roten Salzen um eine Brenzcatechin-ferrisäure, die aber auf 1 Atom Eisen nicht 3 Brenzcatechinreste wie die rote Säure, sondern nur 2 enthält:



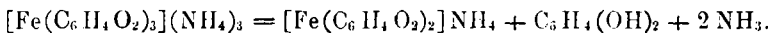
Wir haben diese Säure selbst, ferner ihr normales Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz, sodann saure Kalium- und Ammoniumsalze derselben darstellen können und außerdem einen Körper erhalten, der eine Verbindung von Ammoniumsalzen gleichzeitig der violetten und der roten Säure vorstellt.

Wir gelangten auf den beiden folgenden Wegen zu diesen Verbindungen.

1. Wie wir in der I. Abhandlung erwähnten²⁾, reagiert die wäßrige Lösung der Salze der roten Tribrenzcatechin-ferrisäure alkalisch; diese Salze sind also hydrolytisch gespalten. Da die rote wäßrige Lösung bei großer Verdünnung, bei welcher auch die Hydrolyse zunimmt, violett wird und die Violettfärbung von der neuen Säure mit zwei Brenzcatechinresten herrührt, muß man annehmen, daß, wenn die Hydrolyse einen gewissen Betrag erreicht hat, ein Brenzcatechin-Rest aus dem Anion austritt, wobei das neue Anion der violetten Säure entsteht:



Eine auf dieser hydrolytischen Spaltung beruhende Darstellung eines violetten Salzes aus einem roten läßt sich nur beim Ammoniumsalz ausführen, da das abgespaltene Ammoniak aus der Lösung, wenn sie verdunstet oder wenn man sie erhitzt, sich verflüchtigt. Man erhält durch Erhitzen der Lösung des Ammoniumsalzes der roten Säure nach kurzer Zeit eine reichliche Abscheidung des schwerlöslichen, pulverförmigen, schwarzen Ammoniumsalzes der violetten Säure:

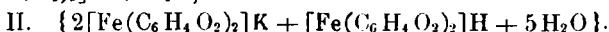
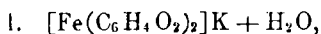


Dagegen scheidet sich das Kaliumsalz der roten Säure beim Konzentrieren seiner wäßrigen Lösung unverändert wieder aus. Um

¹⁾ A. 291, 173 [1896].

²⁾ l. c. S. 151.

daher aus diesem das Salz der violetten Säure darzustellen, muß man eine Säure hinzufügen. Wir fanden, daß hierfür Essigsäure geeignet ist, da Kaliumacetat sehr leicht in Wasser und auch in Alkohol löslich ist. Man erhält durch Zusatz von 1 oder 2 Mol. Essigsäure zu 1 Mol. des roten Salzes das normale Kaliumsalz der violetten Säure (I). Fügt man 3 Mol. Essigsäure hinzu, so scheidet sich ein saures Kaliumsalz (II) aus:

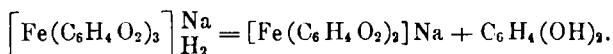


Beide Salze sind schwarz, pulverförmig.

Verfährt man ebenso beim Natriumsalz der roten Säure, so erhält man auf Zusatz von 1 oder 2 Mol. Essigsäure nicht unmittelbar ein Natriumsalz der violetten Säure, sondern zuerst das primäre Salz der roten Säure:

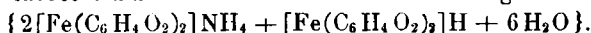


Erhitzt man aber die wäßrige Lösung dieses Salzes auf dem Wasserbade, so scheidet sich nunmehr infolge Austritts eines Brenzcatechin-Restes aus dem Anion das normale Natriumsalz der violetten Säure aus:



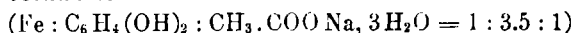
Fügt man 3 Mol. Essigsäure auf 1 Mol. des Natriumsalzes der roten Säure hinzu, so entsteht unmittelbar ein Natriumsalz der violetten Säure, aber ein sehr saures.

Aus dem Ammoniumsalz der roten Säure läßt sich zwar, wie oben angegeben, durch Erhitzen seiner wäßrigen Lösung das normale Ammoniumsalz der violetten Säure darstellen, nicht aber durch Zusatz von 1–2 Mol. Essigsäure. Hierbei krystallisieren nämlich saure Ammoniumsalze der violetten Säure aus, die wir, weil das Verhältnis von Eisen zu Ammoniak kein glattes war, nicht weiter untersuchten. Setzt man aber 3 oder 6 Mol. Essigsäure hinzu, so erhält man ein saures Ammoniumsalz der Zusammensetzung



2. Es ist aber nicht nötig, zur Darstellung der violetten Verbindungen von Salzen der roten Tribrenzcatechin-ferrisäure auszugehen, man kann sie auch vom Brenzcatechin aus mittels Ferriacetat und Alkaliacetaten gewinnen.

Aus einer Lösung von Ferriacetat, Brenzcatechin und Natriumacetat in bestimmtem Verhältnis:



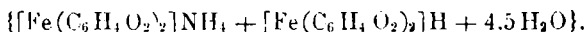
scheidet sich, obgleich Alkalimetall vorhanden ist, die freie violette Säure in Form eines schwarzen Pulvers aus.

Aus Lösungen von Ferriacetat und Brenzcatechin mit wechselnden Mengen Ammoniumacetat konnten wir drei verschiedene Salze isolieren, von denen eines der violetten Säure, das andere der roten und das dritte gleichzeitig beiden Säuren angehört.

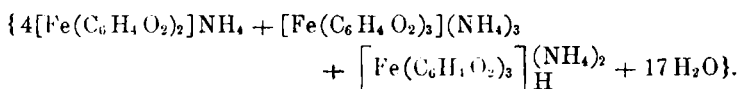
Lösungen, welche die Komponenten im Verhältnis



enthaltend, liefern ein saures Ammoniumsalz der violetten Säure folgender Zusammensetzung:

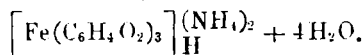


Setzt man statt 1 Äquivalent Ammoniumacetat 7 Äquivalente hinzu, so krystallisiert zuerst ein kompliziert zusammengesetztes Salz in braunschwarzen Quadern aus, welches eine Verbindung von 4 Mol. normalem Ammoniumsalz der violetten Säure mit je 1 Mol. tertiärem und sekundärem Ammoniumsalz der roten Säure vorstellt:



Aus der Mutterlauge scheidet sich hierauf das sekundäre Ammoniumsalz der roten Säure in sehr schön ausgebildeten, 6- oder 8-seitigen braunschwarzen Täfelchen aus.

Fügt man 12 Äquivalente Ammoniumacetat hinzu, so erhält man zunächst mehrere Krystallisationen des quaderförmigen Salzes und dann wiederum eine Ausscheidung des sekundären Ammoniumsalzes der roten Säure:



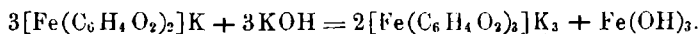
Eigenschaften der violetten Dibrenzcatechin-ferrisäure und ihrer Salze.

Sowohl die violette Säure als ihre Salze bilden schwarze, pulverförmige, mikrokristallinische Körper. Die freie Säure und das eine saure Ammoniumsalz ($\text{Fe} : \text{NH}_4 = 2 : 1$) sind in kaltem und heißem Wasser schwer löslich. Die Lösung ist schwach violett gefärbt. Die normalen Salze der Säure sind in kaltem Wasser langsam, beim Erhitzen aber schneller löslich mit tief violetter Farbe. In Alkohol sind alle diese Verbindungen unlöslich.

Die violette wäßrige Lösung eines der normalen Salze wird durch Mineralsäuren sogleich entfärbt, indem die komplexe Säure in Ferrisalz und Brenzcatechin zerfällt, welches letzteres mit Äther der Lösung entzogen werden kann.

¹⁾ in Äquivalenten s. unten S. 1121 Anm.

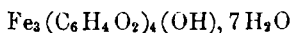
Alkalien lösen die violette Säure sowohl als ihre Salze, auch die schwerlöslichen, mit tief roter Farbe zu Salzen der Tribrenzcatechin-ferrisäure. Hierbei scheidet sich ein Drittel des Eisens der violetten Säure als Ferrihydroxyd aus, wodurch die Lösung etwas braunrot erscheint¹⁾:



Diese rote Säure bildet sich, wie wir in der I. Mitteilung ausführten²⁾, stets, wenn Brenzcatechin mit Ferrisalzen in alkalischer Lösung zusammentrifft.

Die tiefviolette Lösung eines der normalen Salze wird durch vorsichtigen Zusatz von Eisenchlorid tief grün gefärbt. Ob diese Grünfärbung identisch ist mit der gewöhnlichen Brenzcatechin-Eisenchlorid-Grünfärbung, vermögen wir nicht zu sagen.

Wir möchten hier bemerken, daß wir aus Ferriacetat und Brenzcatechin (Fe : Brenzcatechin wie 1 : 1) einen Körper darstellen konnten, der sich in Wasser mit grüner Farbe löst, und welchem die Zusammensetzung



zukommt. Wir haben ihn noch nicht genauer untersucht.

Die violette Säure und ihre Salze enthalten sämtlich Wasser und zwar auch in den sauren Salzen nie weniger als 1 Mol. auf 1 Mol. der Säure. Wir haben beim normalen Kaliumsalz, das 1 Mol. Wasser enthält, konstatiert, daß es bei 4-wöchentlichem Liegen im Vakuum über Schwefelsäure kein Wasser abgibt. Hieraus möchten wir den Schluß ziehen, daß dieses Wasser zum Anion gehört³⁾. Für den aus dem Anion der roten Säure beim Übergang in die violette Säure ausgetretenen Brenzcatechinrest wäre hiernach 1 Mol. Wasser aufgenommen worden.

Eigenschaften der primären und sekundären Salze der roten Tribrenzcatechin-ferrisäure.

Diese Salze zeigen wie die tertiären in der ersten Mitteilung beschriebenen Salze dieser Säure gutes Krystallisationsvermögen. Sie stellen braunschwarze bis schwarze, krystallinische Pulver dar. Die Salze sind wie auch die tertiären der roten Säure in Wasser leicht

¹⁾ Das Ferrihydroxyd ist in der Lösung so fein suspendiert, daß man es darin nur schwer bemerkt; erst beim Filtrieren der Lösung und Waschen des Filters wird es sichtbar.

²⁾ l. c. S. 150.

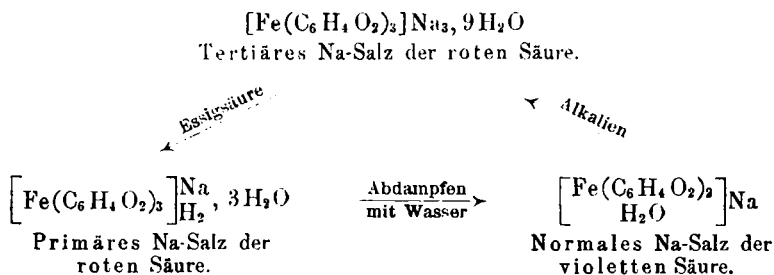
³⁾ Wir haben daher die Verbindungen im experimentellen Teil mit 1 Mol. Wasser im Anion formuliert.

löslich, aber nicht wie diese mit roter Farbe, sondern, wie wir besonders hervorheben, mit violetter Farbe. Es findet also schon beim Vorgang der Lösung weitgehende Hydrolyse und Übergang des roten Anions in das violette unter Austritt eines Brenzcatechinrestes statt. Dies geht auch daraus hervor, daß das primäre Natriumsalz der roten Säure beim Eindampfen seiner wäßrigen Lösung das normale Natriumsalz der violetten Säure liefert (s. oben S. 1115).

Von Alkalien werden diese Salze mit tieferer Farbe gelöst ohne Abscheidung von Ferrihydroxyd, wobei sich die tertiären Salze der roten Säure bilden.

Alkohol löst diese Salze mit violetter Farbe.

Die Übergänge der roten Salze in die violetten und umgekehrt gestalten sich bei den Natriumsalzen besonders durchsichtig, da hierbei das primäre Salz der roten Säure faßbar war. Folgendes Schema veranschaulicht dies:



Es sei schließlich noch bemerkt, daß bis jetzt sekundäre und primäre Salze von derartigen komplexen Säuren kaum beobachtet sind. Die Brenzcatechin-ferrisäuren sind in dieser Hinsicht vor den anderen ausgezeichnet.

Experimenteller Teil.

1. Violette Dibrenzcatechin-ferrisäure, $\left[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2 \right]_{\text{H}_2\text{O}} \text{H}, \text{H}_2\text{O}$.

Zu einer Lösung von 3.9 g Brenzcatechin in 11 g Wasser setzt man eine solche von 2.2 g Ferriacetat¹⁾ und 1.4 g Natriumacetat in 7 g Wasser (Fe:Brenzcatechin:CH₃.COONa, 3H₂O = 1:3.5:1).

Diese Lösung liefert über Schwefelsäure im Laufe von zwei Tagen eine krystallinische Kruste der violetten Säure. Man zerreibt die Kruste und wäscht den Körper mit Alkohol.

¹⁾ Fe₆(CH₃.COO)₁₅(OH)₃, 3H₂O (1325); s. Z. a. Ch. 67, 250 [1910].

Schwarzes Pulver, unter dem Mikroskop kleinkrystallinische Aggregate, zum Teil violett durchschimmernde, schiefwinklig abgeschnittene, längliche Blättchen. Wenig löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. Löslich in Alkalien mit tieferer Farbe unter Abscheidung von Ferrihydroxyd (s. o. S. 1117).

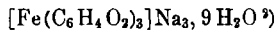
0.3697 g Sbst.: 0.0954 g Fe_2O_3 , 0.0060 g Na_2SO_4 ¹⁾. — 0.2020 g Sbst.: 0.3496 g CO_2 , 0.0811 g H_2O .

$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2\text{H}, 2\text{H}_2\text{O}$. (309.0). Ber. Fe 18.08, C 46.60, H 4.24.
Gef. » 18.05, » 47.20, » 4.49.

2. Primäres Natriumsalz der roten Tribrenzcatechin-

ferrisäure, $\left[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3 \right]_{\text{H}_2}^{\text{Na}}, 3\text{H}_2\text{O}$.

a) Man löst 6.1 g des tertiären roten Natriumsalzes



in 13 ccm Wasser und fügt 10 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Essigsäure (= 1 Äquivalent) hinzu. Aus der rotvioletten Lösung scheidet sich über Schwefelsäure das primäre Natriumsalz der roten Säure allmählich aus. Man filtriert es ab und wäscht es mit Alkohol.

b) 6.1 g des tertiären Natriumsalzes der roten Säure werden mit 20 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Essigsäure (= 2 Äquivalenten) übergossen. Es tritt sofort Violettfärbung auf. Zur völligen Umwandlung läßt man einige Stunden stehen.

c) 6.1 g des tertiären Natriumsalzes werden in 13 ccm Wasser gelöst und 20 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Essigsäure (= 2 Äquivalente) zugesetzt. Die Lösung liefert über Schwefelsäure das primäre Salz.

Das Salz bildet entweder (bei langsamer Abscheidung) große, glänzende, violettschwarze, rosettenförmige Krystallaggregate neben großen X-förmigen Durchkreuzungszwillingen, oder es bildet (bei rascher Abscheidung) ein violettschwarzes, glänzendes Pulver, unter dem Mikroskop schön ausgebildete Tafeln von rhombischem Umriß mit teilweise symmetrischer Abstumpfung der Ecken, ferner Säulchen und wie oben X-förmige Durchkreuzungszwillinge. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser mit tiefvioletter Farbe, ebenso in Alkohol.

Die Lösung in Aceton ist rotviolett.

¹⁾ = 0.53% Na. Dieser sehr kleine Natriumgehalt rührt zweifellos von einer unbedeutenden Beimengung eines sauren Natriumsalzes der Säure her.

²⁾ Wir hatten diesem Natriumsalz in der ersten Mitteilung (l. c. S. 153) 10 Mol. Wasser zugeschrieben. Durch eine erneute Verbrennung haben wir jedoch festgestellt, daß es nur 9 Mol. enthält.

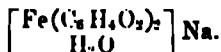
0.3606 g Sbst.: 0.0468 g Fe_2O_3 , 0.1238 g Na_2SO_4 . — 0.1662 g Sbst.: 0.2150 g CO_2 , 0.0788 g H_2O .

$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2\text{Na}_3, 9\text{H}_2\text{O}$ (611.3). Ber. Fe 9.14, Na 11.31, C 35.33, H 4.95.
Gef. » 9.08, » 11.13, » 35.28, » 5.30.

a) 0.8267 g Sbst.: 0.0562 g Fe_2O_3 , 0.0504 g Na_2SO_4 . — b) 0.4472 g Sbst.: 0.0794 g Fe_2O_3 , 0.0716 g Na_2SO_4 . — 0.1513 g Sbst.: 0.2593 g CO_2 , 0.0622 g H_2O . — c) 0.4522 g Sbst.: 0.0796 g Fe_2O_3 , 0.0690 g Na_2SO_4 . — 0.1482 g Sbst.: 0.2555 g CO_2 , 0.0610 g H_2O .

$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2\text{Na}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (459.0). Ber. Fe 12.17, Na 5.02, C 47.06, H 4.39.
 Gef. a) » 12.08, » 5.00, » —, » —.
 b) » 12.42, » 5.19, » 46.74, » 4.60.
 c) » 12.31, » 4.95, » 47.02, » 4.60.

3 Normales Natriumsalz der violetten Säure,



Man dampft eine konzentrierte Lösung des unter 2. beschriebenen primären Natriumsalzes der roten Säure auf dem Wasserbad im Becherglase bis zur Trockene ein. Hierbei scheidet sich die neue Verbindung ab, während an den Wandungen des Glases Brenzcatechin sich niederschlägt. Man nimmt das Salz mit Wasser auf, filtriert es ab und wäscht es mit Alkohol.

Feines, schwarzes Pulver, unter dem Mikroskop sehr kleine Stäbchen. Es ist langsam löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem mit violetter Farbe. Bei längerem Kochen wird die violette Lösung mißfarbig schmutzrot. In Alkohol ist das Salz unlöslich.

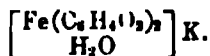
0.8112 g Sbst.: 0.0790 g Fe_2O_3 , 0.0679 g Na_2SO_4 . — 0.1854 g Sbst.: 0.2284 g CO_2 , 0.0484 g H_2O .

$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (319.0). Ber. Fe 17.85, Na 7.36, C 46.01, H 3.22.
 Gef. » 17.76, » 7.08, » 46.01, » 3.59.

Im Anschluß an dieses normale Salz sei noch ein saures Natriumsalz angeführt, welches aus einer Lösung von 6.1 g tertiärem Salz in 18 ccm Wasser nach Zusatz von 30 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Essigsäure (= 3 Äquivalenten) auskristallisiert. Es bildet ein schwarzes, glänzendes Pulver, unter dem Mikroskop sehr kleine Stäbchen.

0.3931 g Sbst.: 0.1014 g Fe_2O_3 = 18.05% Fe und 0.0226 g Na_2SO_4 = 1.86% Na; hiernach verhält sich Fe:Na wie 1:0.25.

4. Normales Kaliumsalz der violetten Säure,



a) Man übergießt 5.3 g des Kaliumsalzes¹⁾ der roten Tribrenzcatechinferrisäure, $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{K}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (533), mit 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Essigsäure (= 2 Äquivalenten). Die Bildung des normalen Kaliumsalzes der violetten Säure

¹⁾ In der ersten Mitteilung S. 152 findet sich bei der Beschreibung der Darstellung dieses Salzes ein Druckfehler; es muß heißen »eine Lösung von 21 g festem Ätzkali in 10.0 g Wasser« statt in 100.0 g Wasser. — Wir fanden neuerdings, daß man dieses Salz bei Anwendung folgender Wasser-

beginnt sogleich, man läßt aber zur völligen Umwandlung mehrere Stunden unter öfterem Umschütteln stehen. Nach dem Abfiltrieren von der rotvioletten Mutterlauge wäscht man das Salz mit Alkohol und trocknet es über Schwefelsäure.

b) Behandelt man dieselbe Menge des tertiären Kaliumsalzes nur mit 10 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Essigsäure (= 1 Äquivalent), so tritt vollständige Lösung ein, und das Kaliumsalz der violetten Säure krystallisiert erst aus, wenn die Lösung verdunstet (über Schwefelsäure). Die Mutterlauge bleibt tiefrot. Die Ausbeute ist schlecht.

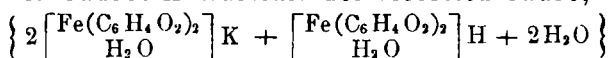
Nach a) schwarzes, lockeres Pulver, unter dem Mikroskop kleinkrystallinische Aggregate. Nach b) harte Krystallkrusten, die zerdrückt längliche, schlecht begrenzte, violett durchscheinende Täfelchen bilden. Das Salz löst sich langsam in kaltem Wasser, rasch in heißem mit tief violetter Farbe. In Alkohol ist es unlöslich.

a) 0.3368 g Sbst.: 0.0828 g Fe_2O_3 , 0.0870 g K_2SO_4 . — 0.1920 g Sbst.: 0.3093 g CO_2 , 0.0609 g H_2O . — b) 0.6622 g Sbst.: 0.1564 g Fe_2O_3 , 0.1710 g K_2SO_4 .

$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2\text{K}, \text{H}_2\text{O}$ (329.1). Ber. Fe 16.98, K 11.90, C 43.76, H 3.06.
Gef. a) » 17.20, » 11.60, » 43.94, » 3.55.
b) » 16.52, » 11.60.

Analyse eines Salzes, welches 4 Wochen im Vakuum über Schwefelsäure gelegen hatte. 0.5026 g Sbst.: 0.1200 g Fe_2O_3 = 16.70% Fe und 0.1300 g K_2SO_4 = 11.62% K. Das Salz hatte hiernach kein Wasser verloren.

5. Saures Kaliumsalz der violetten Säure,



5.3 g des Kaliumsalzes der Tribrenzcatechin-ferrisäure werden mit 30 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Essigsäure (= 3 Äquivalenten) übergossen. Man läßt zur völligen Umwandlung mehrere Stunden wie beim normalen Salze (4) stehen und wäscht dann mit Alkohol.

Schwarzes Pulver, langsam löslich in kaltem, rascher in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol.

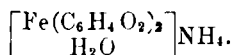
Ein diesem Salz entsprechendes Ammoniumsalz s. u. unter 7.

0.6108 g Sbst.: 0.1510 g Fe_2O_3 , 0.1088 g K_2SO_4 . — 0.1568 g Sbst.: 0.2531 g CO_2 , 0.0478 g H_2O .

mengen in sehr gut ausgebildeter Form erhält: Man löst 35 g Brenzcatechin in 75 g Wasser unter Erwärmen, fügt hierzu eine Lösung von 60 g festem Ätzkali in 60 g Wasser und hierauf eine solche von 19.8 g Ferriacetat (s. oben S. 1118) in 60 g Wasser. Von einer kleinen Menge auskrystallisierten Kaliumsalzes filtrierte man ab und versetzt das Filtrat mit dem gleichen Volumen Alkohol, worauf sich das Salz im Laufe einiger Stunden in reichlicher Menge ausscheidet.

$[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]_3\text{K}_2\text{H}, 5\text{H}_2\text{O}$ (985.2). Ber. Fe 17.02, K 7.95, C 43.85, H 3.58.
Gef. » 17.29, » 8.00, » 44.02, » 3.41.

6. Normales Ammoniumsalz der violetten Säure,



Man löst 9 g tertiäres Ammoniumsalz der roten Säure¹⁾,



in einem Glasstöpsel-Erlenmeyer-Kolben in 200 ccm Wasser, filtriert und erhitzt in einem Becherglase auf dem Wasserbade mehrere Stunden. Während Ammoniak entweicht, scheidet sich das neue Salz aus. Es wird abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Schwarzes Pulver, unter dem Mikroskop kleine Stäbchen. In Wasser löst es sich wie das normale Kaliumsalz der Säure (4).

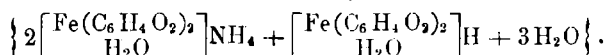
0.3534 g Sbst.: 0.0938 g Fe_2O_3 . — 0.5421 g Sbst.: 8.76 ccm $\frac{1}{5}$ -n. HCl.
— 0.1586 g Sbst.: 0.2622 g CO_2 , 0.0582 g H_2O . — 0.1760 g Sbst.: 0.0460 g Fe_2O_3 . — 0.1704 g Sbst.: 2.65 ccm $\frac{1}{5}$ -n. HCl.

$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2\text{NH}_4, \text{H}_2\text{O}$ (308.0).

Ber. Fe 18.14, NH_4 5.86, C 46.75, H 4.58.

Gef. » 18.57, 18.28, » 5.83, 5.61, » 46.56, » 4.24.

7. Erstes saures Ammoniumsalz der violetten Säure,



a) 4.5 g tertiäres Ammoniumsalz der roten Säure werden mit 30 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Essigsäure (= 3 Äquivalenten) übergossen. Das rote Salz verwandelt sich schnell in ein schwarzes Pulver, die neue Verbindung, während die Mutterlauge fast völlig entfärbt wird. Nach einigen Stunden wird abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Das Salz ist in heißem Wasser löslich, unlöslich in Alkohol.

b) Dasselbe Salz erhält man durch Einwirkung von 6 Äquivalenten Essigsäure auf 1 Mol. des Ammoniumsalzes der roten Säure (4.5 g des letzteren und 20 ccm $\frac{2}{1}$ -n. Essigsäure); man verfährt wie bei a).

a) 0.4306 g Sbst.: 0.1088 g Fe_2O_3 . — 0.7042 g Sbst.: 7.21 ccm $\frac{1}{5}$ -n. HCl.
— b) 0.3534 g Sbst.: 0.0888 g Fe_2O_3 . — 1.0500 g Sbst.: 10.57 ccm $\frac{1}{5}$ -n. HCl.
— 0.1584 g Sbst.: 0.2594 g CO_2 , 0.0630 g H_2O .

$[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]_3(\text{NH}_4)_2\text{H}, 6\text{H}_2\text{O}$ (961.0).

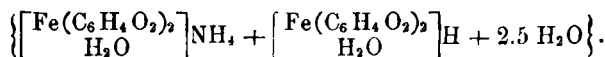
Ber. Fe 17.44, NH_4 3.75, C 44.95, H 4.72.

Gef. a) » 17.68, » 3.69, » —, » —.

b) » 17.58, » 3.63, » 44.66, » 4.45.

¹⁾ Siehe erste Mitteilung S. 153.

8. Zweites saures Ammoniumsalz der violetten Säure,



Man löst 3.9 g Brenzcatechin und 1.4 g käufliches Ammoniumacetat¹⁾ in 10 g Wasser und fügt zu dieser Lösung eine solche von 2.2 g Ferriacetat (s. oben S. 1118) in 7 g Wasser (Fe:Brenzcatechin: Ammoniumacetat¹⁾) = 1:3.5:1). Aus der filtrierten Lösung scheiden sich im Vakuum über Schwefelsäure Krystallkrusten aus. Man zerreibt sie, saugt ab und wäscht mit Alkohol. Schwarzes Pulver, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

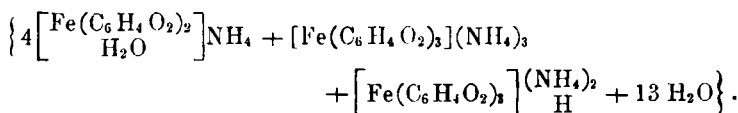
0.6012 g Sbst.: 0.1466 g Fe₂O₃. — 0.6344 g Sbst.: 0.1560 g Fe₂O₃.
 0.4546 g Sbst.: 3.76 ccm $\frac{1}{5}$ -n. HCl. — 0.1528 g Sbst.: 0.2504 g CO₂, 0.0595 g H₂O. — 0.3120 g Sbst.: 0.0776 g Fe₂O₃. — 0.3472 g Sbst.: 2.94 ccm $\frac{1}{5}$ -n. HCl.

[Fe(C₆H₄O₂)₂]₂NH₄(H), 4.5 H₂O (644.0).

Ber. Fe 17.35, NH₄ 2.80, C 44.72, H 4.69.

Gef. » 17.06, 17.20, 17.40, » 2.98, 3.05, » 44.69, » 4.36.

9. Ammoniumsalz der roten und violetten Säure,



Dieses Salz erhält man aus Lösungen, welche viel mehr Ammoniumacetat, und zwar 7—12 Äquivalente, enthalten, als die Lösung, aus welcher das vorhergehende Salz sich abscheidet; das Verhältnis von Eisen zu Brenzcatechin bleibt aber dasselbe.

a) Mit 7 Äqu. Ammoniumacetat.

Man löst 11.7 g Brenzcatechin und 30 g Ammoniumacetat in 45 g Wasser und fügt eine Lösung von 6.6 g Ferriacetat in 21 g Wasser hinzu. Die violette Lösung liefert über Schwefelsäure das neue Salz in krystallinischen Krusten. Aus der Mutterlauge krystallisiert jedoch nicht mehr dieses Salz, sondern das sekundäre Ammoniumsalz der roten Säure (Salz 10) aus.

Man saugt die Mutterlauge ab und wäscht das Salz mit Alkohol.

b) Mit 12 Äqu. Ammoniumacetat.

23.4 g Brenzcatechin und 102 g Ammoniumacetat löst man in 108 g Wasser durch mäßige Erwärmung und fügt zu dieser Lösung eine solche von

¹⁾ Das käufliche Ammoniumacetat entspricht nach Berthelot (Gmelin-Kraut, 7. Aufl, I, III, 774) der Formel 2 CH₃.COONH₄, CH₃.COOH, 3 H₂O (268). Hiernach ist 1 Mol Ammoniak in 134 g dieses Salzes enthalten. Diese Menge haben wir bei den stöchiometrischen Angaben als 1 Äquivalent bezeichnet.

13.2 g Ferriacetat in 40 g Wasser. Diese Lösung liefert über Schwefelsäure mehrere Krystallisationen der Ammoniumsalze der roten und violetten Säure und sodann, wie Lösung a), das sekundäre Ammoniumsalz der roten Säure (Salz 10). Die erste Krystallisation besteht aus Aggregaten; später erhält man das Salz in großen, rechtwinklig vierseitigen, braunschwarzen, quaderförmigen Krystallen.

Das Salz löst sich leicht in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe. Die Lösung in Aceton ist violettrot.

a) 0.3290 g Sbst.: 0.0680 g Fe_2O_3 . — 0.7794 g Sbst.: 14.56 ccm $\frac{1}{5}$ -n. HCl.
— b) Erste Krystallisation. 0.5104 g Sbst.: 0.1042 g Fe_2O_3 . — 0.3862 g Sbst.: 7.88 ccm $\frac{1}{5}$ -n. HCl. — Zweite Krystallisation. 0.4226 g Sbst.: 0.0870 g Fe_2O_3 . — 0.5648 g Sbst.: 11.22 ccm $\frac{1}{5}$ -n. HCl. — 0.1426 g Sbst.: 0.2266 g CO_2 , 0.0700 g H_2O .

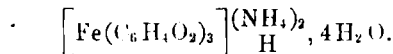
$\text{Fe}_6(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_{14}(\text{NH}_4)_9(\text{H}), 17\text{H}_2\text{O}$ (2317.3).

Ber. Fe 14.47, NH_4 7.01, C 43.50, H 5.52.

Gef. a) » 14.46, » 6.74, » —, » —.

b) » 14.28, 14.40, » 7.36, 7.17, » 43.34, » 5.49.

10. Sekundäres Ammoniumsalz der roten Säure,



Bei dem vorbergehenden Salze (9) ist bereits angegeben, daß wir das sekundäre Ammoniumsalz der roten Säure aus den Mutterlaugen jenes Salzes erhielten. Es unterscheidet sich von diesem durch seine Krystallform; es bildet nämlich sehr gut begrenzte, 6- oder 8-seitige Tafeln. Man wäscht das Salz mit Alkohol.

Es stellt ein glänzendes Krystallpulver vor. Leicht löslich in Wasser und in Alkohol mit violetter Farbe.

a) Aus Mutterlaugen von Salz 9 mit 7 Äqu. Ammoniumacetat.

0.3268 g Sbst.: 0.0530 g Fe_2O_3 . — 0.4980 g Sbst.: 9.79 ccm $\frac{1}{5}$ -n. HCl.
— 0.1576 g Sbst.: 0.2566 g CO_2 , 0.0819 g H_2O . — 0.1432 g Sbst.: 0.2326 g CO_2 , 0.0728 g H_2O . — 0.3222 g Sbst.: 0.0538 g Fe_2O_3 . — 0.5358 g Sbst.: 10.56 ccm $\frac{1}{5}$ -n. HCl.

b) Aus Mutterlaugen von Salz 9 mit 12 Äqu. Ammoniumacetat.

0.3898 g Sbst.: 0.0652 g Fe_2O_3 . — 0.4005 g Sbst.: 8.24 ccm $\frac{1}{5}$ -n. HCl.

$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3(\text{NH}_4)_2(\text{H}), 4\text{H}_2\text{O}$ (489.1).

Ber. Fe 11.42, NH_4 7.38, C 44.16, H 5.97.

Gef. a) » 11.35, 11.68, » 7.09, 7.11, » 44.41, 44.30, » 5.81, 5.69.

b) » 11.70, » 7.42, » —, » —.

Tübingen, 29. März 1912.