

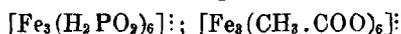
= 0.9779. Mit Berücksichtigung dieses Gliedes erhält man für die molekulare Verdampfungswärme des  $\text{SiCl}_4$  bei  $59^\circ$  6751 statt 6300 kal. Mit Ogiers Zahlen ergibt sich für  $\frac{\lambda}{T_{160}}$  der auffallend niedrige Wert 19.0, mit unseren Zahlen der normale Wert 20.5. Ogiers Wert für die molekulare Verdampfungswärme des  $\text{SiCl}_4$  ist daher wahrscheinlich zu niedrig.

### 86. R. F. Weinland und Walter Hieber: Über die Komplexe des dreiwertigen Eisens mit unterphosphoriger Säure.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 8. Februar 1919.)

In einer Untersuchung, deren Ergebnisse wir an anderer Stelle<sup>1)</sup> veröffentlicht haben, hatten wir festgestellt, daß die Ferri-hypophosphite eine den Ferrisalzen organischer Säuren<sup>2)</sup> analoge Konstitution haben. Sie enthalten ein dreisäuriges Hexahypophosphito-triferri-Kation, das z. B. dem Hexaacetato-triferri-Kation der roten Ferriacetate entspricht:



Die Ferrihypophosphite, von denen bisher nur das von H. Rose durch Einwirkung von unterphosphoriger Säure auf wasserhaltiges Eisenoxyd dargestellte bekannt war, bilden alle schwerlösliche, weißliche, krystallinische Pulver mit einem ganz schwachen Stich ins Rötliche. Sie sind an der Luft und in saurer Lösung ganz beständig, was im Hinblick auf die reduzierenden Eigenschaften der unterphosphorigen Säure besonders zu bemerken ist. Dies erklärt sich aber leicht damit, daß sie jenes beständige komplexe Kation enthalten.

Für unsere Untersuchung waren wir von einem Ferrihypophosphit ausgegangen, das sich beim Versetzen von Natriumhypophosphit-Lösung mit Ferrichlorid ausscheidet, und das im wesentlichen ein basisches Salz der Zusammensetzung



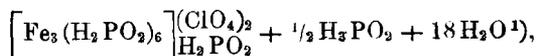
vorstellt.

Aus Lösungen dieses Hypophosphites in verhältnismäßig konzentrierter Schwefelsäure und Überchlorsäure im Überschuß konnten wir mehrere Sulfate und ein Perchlorat der oben genannten Hexa-

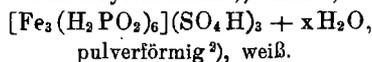
<sup>1)</sup> Z. a. Ch. 106 [1919].

<sup>2)</sup> S. z. B. Weinland u. Fr. Paschen, Z. a. Ch. 92, 81 [1915].

hypophosphito-triferri-Base darstellen. Dem Perchlorat und einem der Sulfate kommt folgende Zusammensetzung zu:



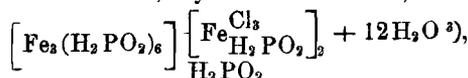
mikrokrystallinisch <sup>2)</sup>, blaßrot,



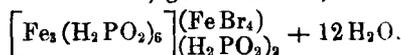
Derartige Salze erhält man aber auch durch Einwirkung konzentrierter Säuren auf das Ferrihypophosphit, wobei dieses, scheinbar ohne sich zu lösen, in die betreffenden Salze übergeht. Wir erwähnen ein Sulfat und ein durch Einwirkung von Salzsäure bzw. Bromwasserstoffsäure sich bildendes Salz



blaßrotes, krystallinisches Pulver,



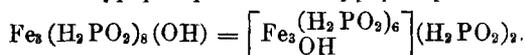
kleine, gelbe Oktaeder,



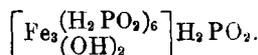
dunkelbraun, krystallinisch.

Sehr interessant ist sodann die Bildung von Salzen der Triferri-Base mit anorganischen Säuren bei der Einwirkung von unterphosphoriger Säure auf Ferrisalze. Sie zeigt das große Bildungsbestreben und die Beständigkeit jenes Komplexes.

Die Ferrihypophosphite selbst — ohne fremde Säure — stellen nun Hypophosphite jenes Kations vor. So ist das oben S. 731 angeführte basische Hypophosphit das Dihypophosphit der Base:



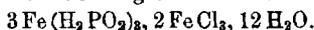
Außerdem konnten wir noch ein basisches Salz <sup>4)</sup> mit 7 Unterphosphorigsäure-Resten darstellen, es ist das Monohypophosphit der Base:



<sup>1)</sup> Dieses Salz ist, über Schwefelsäure entwässert, höchst explosiv.

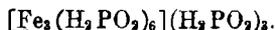
<sup>2)</sup> Diese zunächst pulverförmig-krystallinischen Salze erleiden eine eigentümliche Umwandlung in eine zusammenhängende, sogar etwas klebrige Masse.

<sup>3)</sup> Dieses Salz kann rein stöchiometrisch als aus 3 Mol. Ferrihypophosphit und 2 Mol. Eisenchlorid bestehend geschrieben werden:



<sup>4)</sup> Ein weiteres basisches Salz ist in der Anm. 1 S. 741 angeführt.

Endlich ist das von H. Rose (S. 731) erhaltene normale Salz das Trihypophosphit derselben:

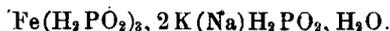


Das sind im wesentlichen die Ergebnisse der früheren Untersuchung.

Wir haben nun weiterhin gefunden, daß die unterphosphorige Säure mit dem dreiwertigen Eisen auch komplexe Anionen zu bilden vermag. Das oben S. 731 angeführte, in Wasser sehr schwer lösliche, schwach basische Ferrihypophosphit

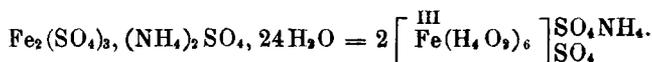


löst sich in einer konzentrierten Lösung von Alkalihypophosphiten beim Erwärmen verhältnismäßig leicht mit blaßroter bis violetter Farbe. Stellt man diese Lösung über Schwefelsäure, so scheiden sich nach einigen Tagen ausgezeichnet kristallisierte Doppelverbindungen von Ferrihypophosphit mit Alkalihypophosphiten in blaßrot-violetten Krystallen aus. Die Zusammensetzung der Kalium- und Natriumverbindung entspricht folgender Formel:

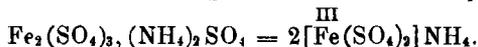


Von beiden Salzen ist besonders das des Kaliums gut kristallisiert; es bildet mehrere Millimeter große sechsseitige Täfelchen und Säulchen. Wie aus den Formeln ersichtlich ist, enthält jedes Salz ein Molekül Wasser. Dieses sitzt sehr fest, denn es verflüchtigt sich selbst im Vakuum über Schwefelsäure nicht.

Was die Konstitution solcher Doppelverbindungen betrifft, so können die wasserreicheren ein Hexaquo-Kation enthalten, wie z. B. der Eisen-ammoniak-alau:

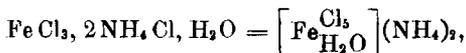


Dagegen müssen die wasserfreien oder wasserarmen ein komplexes Anion enthalten, wie z. B. das Ferrisulfat-Ammoniumsulfat<sup>1)</sup>, welches in blaßgelblichen Blättchen kristallisiert:

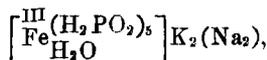


Diese Konstitution muß sonach den beiden Doppelhypophosphiten zukommen, wobei ferner noch die Frage zu entscheiden ist, ob das Wassermolekül zum Kation oder zum Anion gehört. Da es sehr fest sitzt und außerdem die Koordinationszahl des Eisens in den Komplexverbindungen in der Regel sechs ist, da endlich analog zusammengesetzte Doppelverbindungen des Eisens auch ein Wassermolekül enthalten, wie z. B. das bekannte granatrote Chlorosalz

<sup>1)</sup> Weinland und Fr. Ensgraber, Z. a. Ch. 84, 349 [1913].

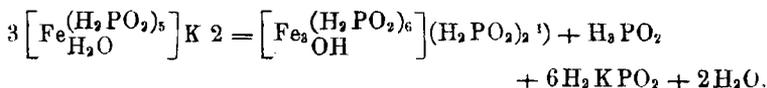


so möchten wir dieses Wassermolekül zum Anion rechnen, wonach den Salzen folgende Formel zukommt:



Kalium-(Natrium-)pentahypophosphito-aquo-ferriat.

Das Kaliumsalz ist ziemlich hygroskopisch, weniger das Natrium-  
salz. Übergießt man die Salze mit Wasser, so findet Abschei-  
dung von basischem Ferrihypophosphit statt, wodurch unter-  
phosphorige Säure frei wird. Diesen liegt, wie oben S. 731 ff. aus-  
geführt, die Hexahypophosphito-Base zugrunde. Hiernach findet also  
unter diesen Umständen der weitgehende Übergang eines kom-  
plexen Anions in ein komplexes mehrkerniges Kation statt:

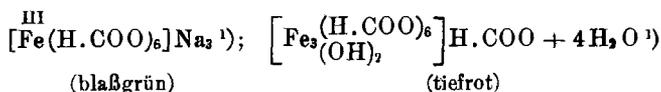


Die Zusammensetzung des ausgeschiedenen basischen Hypophosphits kann übrigens schwanken, da sich auch ein basisches Salz vom Verhältnis 3:7 (cf. S. 732) gleichzeitig bilden kann. Hieraus ist ersichtlich, daß das komplexe Anion in der Regel nur in Lösungen bestehen kann, die einen großen Überschuß von Alkalihypophosphit enthalten. Nur in ganz wenig Wasser (etwa in gleichen Teilen) lösen sich die Salze ohne Abscheidung von Ferrihypophosphit, und aus diesen Lösungen scheidet sich über Schwefelsäure das Hypophosphito-ferriat wieder aus. Zerfließen die Salze an der Luft, so bekommt man schließlich ebenfalls eine Abscheidung von Ferrihypophosphit.

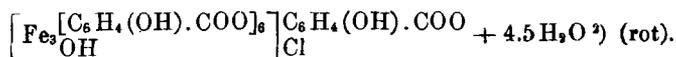
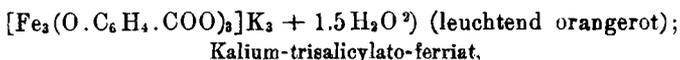
Auch diese Hypophosphite sind wie alle anderen brennbar.

Hiermit ist die interessante Tatsache festgestellt, daß die unterphosphorige Säure mit dreiwertigem Eisen sowohl komplexe Kationen als komplexe Anionen zu bilden vermag. Dies ist deshalb besonders bemerkenswert, weil bei den meisten Säuren jeweils nur einerlei Komplexform vorkommt. Nur bei der Ameisensäure und bei der Salicylsäure wurde bisher das Vermögen, beiderlei Komplexe zu bilden, festgestellt:

<sup>1)</sup> Über dieses basische Hypophosphit s. o. S. 732.



Natrium-hexaformiato-ferriat,



Ferrihypophosphite mit komplexem Anion und Kation.

Wenn die unterphosphorige Säure mit dem dreiwertigen Eisen sowohl eine komplexe Base als eine komplexe Säure zu bilden vermag, ist vorauszusetzen, daß diese beiden mit einander sich zu Salzen zu vereinigen imstande sein werden. Diese erscheinen rein stöchiometrisch als Ferrihypophosphite. Der Beweis für ihre Konstitution geht aus ihrer Bildungsweise hervor. Wir sehen die auf folgende Weise entstandenen Ferrihypophosphite als solche Salze mit komplexem Anion und Kation an.

Fügt man zu einer sehr konzentrierten Lösung von Alkali-hypophosphit in der Hitze langsam konzentrierte Eisenchlorid-Lösung, so tritt zuerst immer wieder Lösung des zunächst ausgeschiedenen Ferrihypophosphits ein. In dieser Lösung befindet sich natürlich das komplexe Pentahypophosphito-Anion (s. S. 733 ff.). Bei weiterem Zusatz des Eisenchlorids entsteht plötzlich in der ganzen Flüssigkeit ein reichlicher, sehr feinpulveriger Niederschlag. Aus dem Filtrat kann man durch erneuten Zusatz von Eisenchlorid eine abermalige Fällung hervorrufen und dies je nachdem noch einige Male wiederholen. Diese so gefällten Ferrihypophosphite sind durchweg schwach basische oder fast neutrale Salze, deren Zusammensetzung zwischen den Verhältnissen  $\text{Fe}:\text{H}_2\text{PO}_3 = 1:2.71$  und  $1:2.86$  liegt.

Die ersten Fraktionen der Salze sind etwas stärker basisch als die späteren, im Filtrat von diesen ausgeschiedenen.

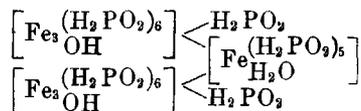
Da in den Lösungen, ehe sich die Salze abscheiden, zweifellos Pentahypophosphito-Anionen enthalten sind, erblicken wir in den abgeschiedenen Salzen Verbindungen dieses Anions mit dem Hexahypophosphito-triferri-Kation, das aus dem Anion, wie oben S. 734 auseinandergesetzt wurde, entstehen kann. Bei der beschriebenen Bildungsweise der Salze darf man selbstverständlich nicht erwarten, immer denselben Körper zu erhalten, schon weil das drei-

<sup>1)</sup> Weinland und H. Reihlen, B. 46, 3144 [1913].

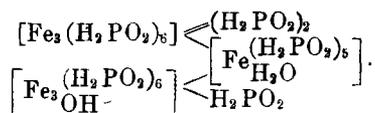
<sup>2)</sup> Weinland und A. Herz, A. 400, 235 [1913].

säurige Kation seine Valenzen nicht bloß durch das Pentahypophosphito-Anion, sondern auch durch Hypophosphitreste abzusättigen vermag. Indessen wurden doch wiederholt genau gleich zusammengesetzte Salze erhalten, so daß man wohl berechtigt ist, diese als einheitlich anzusehen.

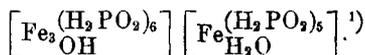
Eine der Fällungen zeigte mehrmals das Verhältnis  $\text{Fe} : \text{H}_2\text{PO}_2 = 1 : 2.71$  oder wie  $7 : 19$ . Hieraus geht hervor, daß man es bei dieser mit einer Verbindung zu tun hat, die zwei Hexahypophosphito-Kationen und ein Pentahypophosphito-Anion enthält und außerdem zwei Hypophosphitreste im Anion:



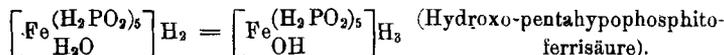
Andere Fraktionen zeigen das Verhältnis  $\text{Fe} : \text{H}_2\text{PO}_2 = 7 : 20$ . Dies entspricht einem Salz, das ebenso konstituiert ist wie das erste, aber drei Hypophosphitreste im Anion enthält:



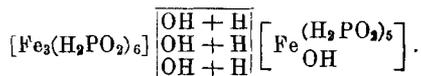
Endlich wurde zuweilen ein Salz mit dem Verhältnis  $4 : 11$  beobachtet; es enthält also das Kation und das Anion je einmal:



\*) Den analytischen Werten zufolge enthält diese Verbindung ein Wassermolekül oder eine Hydroxylgruppe weniger als diese Formel verlangt. Da das Pentahypophosphito-Anion, wie wir oben gesehen haben, ein Wassermolekül enthält, kann es nur so sein, daß im Kation die Hydroxylgruppe fehlt. Dadurch wird das Kation aber zu einer dreisäurigen Base. Um alle drei Hydroxylgruppen derselben zu neutralisieren, braucht man eine dreibasische Säure. Zu einer solchen kann die Pentahypophosphito-ferrisäure werden, wenn von dem Wassermolekül ein Wasserstoffatom in das Kation wandert:

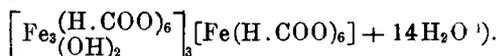


Hiernach wäre die Verbindung folgendermaßen zu formulieren:

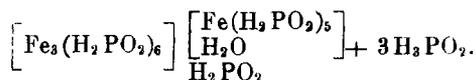


Dies kann in analoger Weise auf die obigen Verbindungen übertragen werden, s. u. S. 740.

Auch bei der Ameisensäure, die wie o. S. 735 erwähnt, mit Eisen sowohl das komplexe mehrkernige Kation als ein Anion bildet, wurden in ähnlicher Weise Verbindungen, die gleichzeitig beide Komplexe enthalten, beobachtet, z. B.



Noch auf andere Weise wurde eine Verbindung erhalten, welche ihrer Zusammensetzung nach zu dieser Gruppe von Ferrihypophosphiten gehören muß. Sie scheidet sich aus der Lösung eines der Ferrihypophosphite (S. 732) in 50-proz. unterphosphoriger Säure nach längerer Zeit über Schwefelsäure in sehr blaßroten, krystallinischen Krusten aus. Sie zeigt das Verhältnis  $\text{Fe} : \text{H}_2\text{PO}_2 = 4 : 15$  und kann daher, wenn man nicht völlig neue Komplexe annehmen will, nicht anders konstituiert sein, als daß je ein Triferri-hexahypophosphito-Kation und ein Pentahypophosphito-Anion mit einander vereinigt sind. Außerdem besitzt das Salz, je nachdem man die Pentahypophosphito-Säure zweibasisch oder dreibasisch (s. o. Anm. 1 S. 736) annimmt, drei oder vier ganze Moleküle unterphosphoriger Säure:



Die ganzen Moleküle unterphosphoriger Säure sind wohl durch Nebervalenzen von Sauerstoffatomen an die Eisentome im Kation gebunden, die koordinativ nicht gesättigt sind und auch andere Moleküle wie Pyridin anzulagern vermögen<sup>2)</sup>.

Daß das Pentahypophosphito-Anion (S. 732) in saurer Lösung ebenfalls bestehen kann, geht daraus hervor, daß das Kalium- und Natriumsalz auch aus Lösungen sich ausscheiden, die viel freie unterphosphorige Säure enthalten.

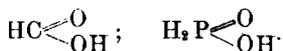
Man sieht hieraus, wie kompliziert Metallsalze zusammengesetzt sein können.

Den Grund für die Ähnlichkeit der unterphosphorigen Säure mit der Ameisensäure, welche darin liegt, daß beide komplexe Ferri-Kationen und -Anionen zu bilden vermögen — abgesehen von den reduzierenden Eigenschaften beider —, erblicken wir darin, daß man die unterphosphorige Säure als Ameisensäure ansehen

<sup>1)</sup> S. Anm. 1 S. 735.

<sup>2)</sup> Weinland und Chr. Beck, Z. a. Ch. 80, 402 [1913].

kann, in der der Kohlenstoff durch fünfwertigen Phosphor vertreten ist:



So erklärt sich die jetzt zum ersten Male beobachtete Fähigkeit einer anorganischen Säure, das mehrkernige Triferri-Kation der organischen Säuren zu bilden.

### Versuche.

#### A) Alkalisalze der Pentahypophosphito-aquo-ferrisäure (S. 734).

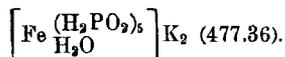
##### 1. Kaliumsalz.

Man löst einen Teil (10 g) des Ferrihypophosphits<sup>1)</sup> 3 : 8 (S. 731) unter Erwärmen in der doppelten Menge (20 g) einer Lösung von Kaliumhypophosphit, die aus gleichen Teilen Kaliumhypophosphit und Wasser bereitet wurde. Aus der blaßroten Lösung scheidet sich im Vakuum über Schwefelsäure im Lauf weniger Tage das Kaliumsalz aus. Da man es nicht mit Wasser waschen kann, muß man es sorgfältig mittels Filtrierpapiers von der Mutterlauge befreien. Hierauf trocknet man es über Schwefelsäure.

Aus den jeweiligen Mutterlaugen kristallisiert das Salz bis zuletzt und immer rein aus. Die Ausbeute ist sehr gut. Man erhält es auch aus diesen Lösungen, wenn ihnen noch unterphosphorige Säure zugesetzt wurde, nur kristallisiert es dann langsamer und weniger schön aus.

Das Salz bildet sechseckige Säulen und Tafeln, die bis 1/2 cm lang werden; häufig sind die Täfelchen ganz regelmäßig sechseckig. Einzelne Krystalle erscheinen farblos und durchsichtig, in dickerer Schicht jedoch zeigen sie Violett-rosa-Färbung. Die übrigen Eigenschaften, namentlich auch das Verhalten gegen Wasser, s. o. S. 734 ff.

I. 0.3000 g Sbst.: 0.0503 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.3504 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. — 0.2614 g Sbst.: 0.0950 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>2)</sup>: — II. 0.4160 g Sbst.: 0.0690 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.4835 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. — 0.4470 g Sbst.: 0.1630 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — III. 0.5030 g Sbst.: 0.0849 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.5962 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. — 0.4208 g Sbst.: 0.1528 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



Ber.	Fe	11.70,	H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	68.15,	K	16.38.
Gef. I.	»	11.73,	•	68.24,	»	16.31.
» II.	•	11.60,	»	67.90,	»	16.35.
» III.	•	11.57,	»	67.88,	»	16.30.

<sup>1)</sup> Dargestellt durch Fällung einer Lösung von Natriumhypophosphit mit Eisenchlorid und Trocknen über Chlorcalcium, s. Z. a. Ch. 106 [1919].

<sup>2)</sup> Trennung von der unterphosphorigen Säure nach Oxydation von dieser zu Phosphorsäure durch basische Fällung mit Ammoniumacetat.

## 2. Natriumsalz.

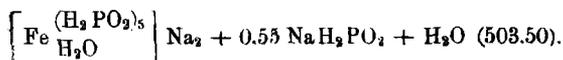
Man verfährt bei der Darstellung dieses Salzes genau wie beim Kaliumsalz; aber nur die erste Krystallisation ist rein, den späteren ist in steigendem Maße Natriumhypophosphit beigemischt. Das Salz besteht aus körnigen, nicht besonders gut ausgebildeten Kryställchen von blaßröthlicher Farbe.

I. 0.1953 g Sbst.: 0.0329 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  = 11.78 % Fe; 0.2438 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  = 72.93 %  $\text{H}_2\text{PO}_2$ . — 0.2168 g Sbst.: 0.0741 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  = 11.06 % Na. —  
 II. 0.2106 g Sbst.: 0.0288 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  = 9.56 % Fe; 0.2245 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  = 62.28 %  $\text{H}_2\text{PO}_2$ . — 0.2570 g Sbst.: 0.0816 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  = 10.28 % Na. —  
 III. 0.1750 g Sbst.: 0.0284 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  = 11.09 % Fe; 0.2189 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  = 73.08 %  $\text{H}_2\text{PO}_2$ . — 0.2095 g Sbst.: 0.0794 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  = 12.27 % Na. —  
 IV. 0.4838 g Sbst.: 0.0762 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  = 11.02 % Fe; 0.5936 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  = 71.68 %  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_2$ . — 0.5675 g Sbst.: 0.2031 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  = 11.59 % Na.

Diese Werte geben die Verhältnisse:

I. 1 Fe : 5.30  $\text{H}_2\text{PO}_2$  : 2.28 Na      III. 1 Fe : 5.65  $\text{H}_2\text{PO}_2$  : 2.68 Na  
 II. 1 » : 5.59 » : 2.61 »      IV. 1 » : 5.58 » : 2.55 »

Hieraus geht hervor, daß den Salzen etwas Natriumhypophosphit beigemischt ist, von dem man es nicht befreien kann, da es beim Waschen mit Wasser zersetzt wird (S. 734). Das Präparat IV enthält hiernach auf 1 Molekül der Verbindung 0.55 Moleküle Natriumhypophosphit:



Ber. Fe 11.09,  $\text{H}_2\text{PO}_2$  71.72, Na 11.65.

Gef. » 11.02, » 71.68, » 11.59.

Die Präparate I, II und III enthalten entsprechend  $\frac{1}{3}$ — $\frac{2}{3}$  Moleküle Natriumhypophosphit.

Für das reine Salz sind die berechneten Werte:

12.54 % Fe, 73.07 %  $\text{H}_2\text{PO}_2$ , 10.33 % Na.

B) Ferrihypophosphite, die aus komplexem Kation und komplexem Anion bestehen. (Vergl. S. 735 ff.)

1. Verbindungen, die man aus Natriumhypophosphit und Eisenchlorid erhält.

Wie oben S. 735 schon ausgeführt, bekommt man bei der Darstellung dieser Verbindungen nicht immer dasselbe Salz, da die Menge des zugesetzten Eisenchlorids etwas schwanken kann. Indessen erhält man doch häufig Salze derselben Zusammensetzung.

Man fügt zu einer Lösung von Alkalihypophosphit (8 g) in ebensoviel Wasser unter Erhitzen tropfenweise eine 50-proz. Lösung von Eisenchlorid-Hexahydrat. Hierbei entsteht auf den jedesmaligen Zu-

satz eine Fällung, die aber beim Erhitzen zunächst immer wieder verschwindet, worauf aus der Lösung plötzlich eine reichlichere Menge eines Niederschlages sich ausscheidet. Diese Niederschläge stellen die in Rede stehenden Verbindungen vor. Es sind feine, blaßrote Pulver, die man durch Absaugen und Aufstreichen auf Ton von der Mutterlauge befreit. Man trocknet über Schwefelsäure.

a) Salz mit dem Verhältnis  $7\text{Fe}:19\text{H}_2\text{PO}_2$ .

I. 0.2071 g Sbst.: 0.0691 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.2622 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . — II. 0.1688 g Sbst.: 0.0567 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.2148 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

$\text{Fe}_7(\text{H}_2\text{PO}_2)_{19}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$  (1679.0).

Ber. Fe 23.28,  $\text{H}_2\text{PO}_2$  73.62.

Gef. » I. 23.34, II. 23.58, » I. 73.96, II. 74.56.

b) Salz mit dem Verhältnis  $7\text{Fe}:20\text{H}_2\text{PO}_2$ .

I. 0.3984 g Sbst.: 0.1302 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.5194 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . — II. 0.3522 g Sbst.: 0.1137 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.4567 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . — III. 0.3090 g Sbst.: 0.1006 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.4002 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . — IV. 0.1822 g Sbst.: 0.0593 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.2382 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

$\text{Fe}_7(\text{H}_2\text{PO}_2)_{20}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$  (1727.1).

Ber. Fe 22.63,  $\text{H}_2\text{PO}_2$  75.35.

Gef. » I. 22.86, II. 22.57, » I. 76.17, II. 75.76.

» » III. 22.77, IV. 22.76, » III. 75.66, IV. 76.18.

c) Salz mit dem Verhältnis  $4\text{Fe}:11\text{H}_2\text{PO}_2$ .

I. 0.3246 g Sbst.: 0.1080 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.4156 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . — II. 0.3504 g Sbst.: 0.1158 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.4474 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

$\left[ \text{Fe}_3 \left( \frac{\text{H}_2\text{PO}_2}{\text{OH}} \right)_6 \right] \left[ \text{Fe} \left( \frac{\text{H}_2\text{PO}_2}{\text{H}_2\text{O}} \right)_5 \right]$  (974.05).

Ber. Fe 22.93,  $\text{H}_2\text{PO}_2$  73.47.

Gef. » I. 23.29, II. 23.11, » I. 74.80, II. 74.58

Man sieht, daß die gefundenen Werte für die angegebene Formel zu hoch sind. Diese stimmen jedoch für eine Formel, die 1 Molekül Wasser weniger enthält, als die oben angegebene (s. Anm. 1 S. 736):

$[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{PO}_2)_6] \left[ \text{Fe} \left( \frac{\text{H}_2\text{PO}_2}{\text{OH}} \right)_5 \right]$  (956.03). Ber. Fe 23.36,  $\text{H}_2\text{PO}_2$  74.86.

Nimmt man auch bei den beiden ersten Salzen ein solches Hydroxophosphito-Anion an, so sind die hierfür berechneten Werte von denen für die obigen Formeln nicht genügend verschieden, als daß die analytischen Werte zwischen beiden entscheiden könnten:

$7:19 \left[ \text{Fe}_3 \left( \frac{\text{H}_2\text{PO}_2}{\text{OH}} \right)_6 \right] \left[ \text{Fe} \left( \frac{\text{H}_2\text{PO}_2}{\text{OH}} \right)_5 \right]$  (1661.0). Ber. Fe 23.53,  $\text{H}_2\text{PO}_2$  74.42.

$7:20 \left[ \text{Fe}_3 \left( \frac{\text{H}_2\text{PO}_2}{\text{OH}} \right)_6 \right] \left[ \text{Fe} \left( \frac{\text{H}_2\text{PO}_2}{\text{OH}} \right)_5 \right]$  (1709.1) Ber. Fe 22.87,  $\text{H}_2\text{PO}_2$  76.13

$(\text{H}_2\text{PO}_2)_3$

2. Saures Salz 4:15, aus Ferrinypophosphit und unterphosphoriger Säure. (Vergl. oben S. 737.)

Man erhitzt das Ferrihypophosphit 3:8 (S. 738) in 50-proz. unterphosphoriger Säure einige Zeit, filtriert vom ungelösten Hypophosphit<sup>1)</sup> ab und stellt das Filtrat ins Vakuum über Schwefelsäure. Erst im Laufe von Wochen scheidet sich das Salz in feinen, weißlichen Krusten aus. Man befreit sie durch Aufstreichen auf Ton von der Mutterlauge und trocknet über Schwefelsäure.

I. 0.2044 g Sbst.: 0.0537 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.2813 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . — II. 0.4073 g Sbst.: 0.1059 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.5542 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

$\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{PO}_3)_2 + 3\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (1220.3).

Ber. Fe 18.30,  $\text{H}_2\text{PO}_2$  79.97.

Gef. » I. 18.37, II. 18.19, » I. 80.40, II. 79.50.

Tübingen, 4. Februar 1919.

87. **Gustav Heller: Neue Übergänge aus der Indol- in die Chinolin-Reihe.**

[Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 10. Februar 1919.)

Mit P. Wunderlich<sup>2)</sup> habe ich zum ersten Male festgestellt, daß ein Indolderivat mittels eines mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatoms in ein Chinolinderivat übergeführt werden kann. Unter der Einwirkung von salpetriger Säure geht  $\alpha$ -Cyan-dihydroindol- $\alpha$ -carbonsäureamid in 2-Oxy-chinolin-3-carbonsäureamid über.

Daran reihte sich die sehr merkwürdige Tatsache<sup>3)</sup>, daß die  $\alpha$ ,  $\beta$ -Dioxy-dihydro-indol-carbonsäure unter der oxydierenden Wirkung von Bichromat in eine Dioxy-tetrahydrochinolin-carbonsäure übergeführt wird, wobei eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe in den Kern eintritt.

Gelegentlich der Versuche über die isomeren Isatine habe ich in Gemeinschaft mit Fritz Baumgarten Diazomethan auf Isatin in ätherischer Suspension einwirken lassen und dabei konstatiert, daß sehr glatt eine farblose Substanz entsteht, welche sich als das von Madelung<sup>4)</sup> näher untersuchte 2.3-Dioxy-chinolin erwies. Hier tritt also ebenfalls eine  $\text{CH}_2$  Gruppe in den Kern ein:

<sup>1)</sup> Dieses stellt bemerkenswerterweise ein basisches Hypophosphit  $3\text{Fe}:\text{6H}_2\text{PO}_2$  vor; s. über dieses Z. a. Ch. 106 [1919].

<sup>2)</sup> B. 47, 1619 [1914]. <sup>3)</sup> B. 51, 427 [1918]. <sup>4)</sup> B. 45, 3521 [1912].