

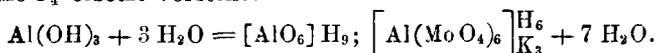
**153. R. Weinland und Erich Mergenthaler:  
Über Ferri-chromsäure-Verbindungen.**

[Aus d. Laborat. für Angewandte Chemie d. Univ. Würzburg.]

(Eingegangen am 31. März 1924.)

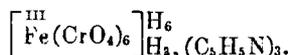
Aus einer wäßrigen Lösung von Ferrinitrat und Chromsäure (in wechselnden Mengen) bekommt man auf Zusatz von Pyridin (s. die Einzelheiten im Versuchssteil) ein orange gefärbtes, feinkristallinisches Salz der Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 12\text{CrO}_3, 6\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, 9\text{H}_2\text{O}$ . Es gehört zu der eigentümlichen, von A. Struve<sup>1)</sup> bei der Molybdänsäure entdeckten Klasse von Verbindungen des Aluminiums und Eisens, wie  $\text{Al}_2\text{O}_3, 12\text{MoO}_3, 3\text{K}_2\text{O}, 20\text{H}_2\text{O}$ .

Man sieht diese ebenso konstituiert an wie die Heteropolysäuren, indem man an das betreffende Metallhydroxyd soviel Wassermoleküle mit einer Nebenvalenz des Sauerstoffatoms angelagert annimmt, daß die Koordinationszahl sechs erreicht ist, und sich dann die Sauerstoffatome durch den Rest  $\text{MoO}_4$  ersetzt vorstellt:



Diese Auffassung findet darin eine Stütze, daß, wie A. Rosenheim und H. Schwer<sup>2)</sup> festgestellt haben, die sieben getrennt geschriebenen Wassermoleküle schon bei  $100^\circ$  sich verflüchtigen, daß aber die anderen erst von  $170^\circ$  an entweichen.

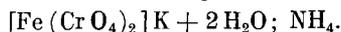
Dementsprechend muß die Ferri-chromsäure-Verbindung folgendermaßen formuliert werden:



Dieser Säuretypus ist auch bei diesem Salz einer organischen Base dreibasisch

Die Verbindung ist der erste Vertreter dieser Verbindungsreihe mit Chromsäure an Stelle der Molybdän- und Wolframsäure. Sie ist mit orangefarbener Farbe in Wasser sehr leicht löslich und läßt sich daraus unzersetzt umkristallisieren. Die wäßrige Lösung gibt mit Ammoniak sogleich Eisenhydroxyd und mit Bleiacetat Bleichromat. Der Komplex ist somit in wäßriger Lösung nicht allzupest.

Dieses Salz steht bisher allein da, alle Versuche, eine analoge Verbindung mit einer anderen Base zu erhalten, scheiterten. Dagegen beobachteten wir beim Kalium und Ammonium noch eine andere Reihe derartiger Verbindungen. Wenn man nämlich Kalium- oder Ammoniumbichromat auf Ferrinitrat in wäßriger Lösung in der Hitze einwirken läßt, scheiden sich orangefarbene bis dunkelrote Verbindungen aus, die ein Dichromato-anion des dreiwertigen Eisens enthalten:

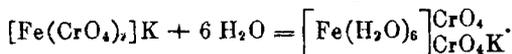


Auch bei noch so großem Überschuß an Chromsäure erhält man keine an Chromsäure reichere Verbindung. Beide Verbindungen sind bemerkenswerter Weise in Wasser sehr schwer löslich: Schüttelt man das Ammoniumsalz mit Wasser, so nimmt dieses nicht die geringste Färbung

<sup>1)</sup> Bull. Acad. Petersb. 12, 145 [1853].

<sup>2)</sup> Z. a. Ch. 89, 228 [1914].

an. Etwas weniger schwer löslich ist das Kaliumsalz. Dessen sehr verd. Lösung gibt mit Ammoniak sogleich eine Fällung von Eisenhydroxyd und mit Bleiacetat eine solche von Bleichromat. Vermutlich findet, wie bei der Lösung der analogen (weißlichen) Disulfato-ferriate<sup>3)</sup> festgestellt wurde, Hydratation statt unter Auswanderung der Chromsäure-Reste:



Die Isolierung dieses Salzes mit Hexaquo-ferri-Kation gelang aber nicht; es entspricht der Alaun-Form mit Ersatz der Schwefelsäure-Reste durch Chromsäure-Reste. Auch die Disulfato-ferriate<sup>3)</sup> sind in Wasser sehr schwer löslich.

Derartige Verbindungen mit Chromato-anionen dreiwertiger Metalle waren bis jetzt nicht bekannt.

Nimmt man an Stelle von Ferrinitrat Ferrichlorid und erhitzt in wäßriger Lösung mit Chromsäure und Pyridin, so bekommt man Verbindungen, die stets Chlor in wechselnden Mengen enthalten, allerdings zum Teil nur in sehr geringem Maße. Sie waren teils orangerot, teils tiefrot oder auch braunrot. Bei ihrer Analyse zeigte sich indessen, daß sie größtenteils nicht einheitlich waren. Sie bedürfen noch weiterer Untersuchung.

### Beschreibung der Versuche.

#### I. Tripyridin-hexachromato-ferriat.

Wie oben ausgeführt, bekommt man dieses Salz aus Ferrinitrat, Chromsäure und Pyridin bei den mannigfachsten Mengenverhältnissen, wenn nur nicht zu viel Pyridin zugesetzt wird. Man kann auf 1 Mol. Ferrinitrat 2—15 Mol. Chromsäure nehmen und jeweils nicht mehr Moleküle Pyridin als Moleküle Chromsäure.

Zur Darstellung des Salzes löst man 3,5 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$  ( $1/100$  Mol) und 6 g  $\text{CrO}_3$  ( $6/100$  Mole) in möglichst wenig heißem Wasser und gibt 2,4 g Pyridin ( $3/100$  Mole) hinzu. Wenn man beim Erkalten der Lösung umrührt, scheidet sich das Salz schnell und in sehr guter Ausbeute aus. Man saugt ab und wäscht mit wenig kaltem Wasser. Dann streicht man auf Ton und trocknet über Schwefelsäure. Orangegefärbtes, krystallinisches Pulver, unter dem Mikroskop rechtwinklig begrenzte Täfelchen. In Wasser nicht schwer löslich. Läßt sich aus Wasser unzersetzt umkrystallisieren. Verliert im Vakuum über Schwefelsäure kein Wasser. Das Salz riecht nicht nach Pyridin.

0,3784 g Stbst.<sup>4)</sup>: 0,0304 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,1713 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0,6240 g Stbst.: 19,0 ccm  $n_{10}^{\text{HCl}}$ <sup>5)</sup>.  
— 0,3786 g Stbst.<sup>6)</sup>: 0,0322 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,1728 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 1,5544 g Stbst.: 48,85 ccm  $n_{10}^{\text{HCl}}$ . —  
0,5694 g Stbst.<sup>7)</sup>: 0,0518 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,2606 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 1,4600 g Stbst.: 43,82 ccm  $n_{10}^{\text{HCl}}$ . —  
0,6151 g Stbst.<sup>8)</sup>: 0,0566 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>9)</sup>, 0,2785 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

$[\text{Fe}(\text{CrO}_4)_6]\text{H}_3, (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3$ (998,1).	Ber. Fe 5,59,	$\text{CrO}_4$ 69,73,	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 23,77.
	Gef. » 5,6, 5,9,	» 69,1, 69,6,	» 24,1, 24,4.
	Gef. » 6,3, 6,4,	» 69,5, 69,1,	» 23,7.

#### II. Ammonium-dichromato-ferriat.

Dieses Salz erhält man aus Lösungen von Ferrinitrat, Chromsäure und Ammoniak, deren Mengen in ziemlich weiten Grenzen schwanken können.

<sup>3)</sup> Weinland und Fr. Ensgraber, Z. a. Ch. 84, 351 [1913].

<sup>4)</sup> Salz aus  $1 \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 6 \text{H}_2\text{O} : 10 \text{CrO}_3 : 4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ .

<sup>5)</sup> Pyridin-Bestimmung nach Z. a. Ch. 80, 428 [1913].

<sup>6)</sup> Salz aus 1:6:3. <sup>7)</sup> Salz aus 1:4:1. <sup>8)</sup> Salz aus 1:3:3.

<sup>9)</sup> Bei der Fällung des Eisens in verd. schwefelsaurer Lösung mit Ammoniak muß jede Reduktion der Chromsäure sorgfältig vermieden werden.

Zur Darstellung am geeignetsten ist das Verhältnis 1:8:14. Man löst 3.5 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$  ( $1/100$  Mol), sowie 8 g Chromsäure ( $8/100$  Mole) in etwa 50 ccm Wasser, fügt  $14/100$  Mole  $\text{NH}_3$  in etwa 10-proz. Lösung hinzu und erhitzt so lange auf dem Wasserbade unter häufigem Umrühren, bis sich das Salz als schweres, dunkelrotes Pulver auszuschcheiden beginnt. Dann läßt man erkalten, wobei die Hauptmenge des Salzes verhältnismäßig rasch und in guter Ausbeute auskristallisiert. Wenn man hierbei nicht umrührt, setzt sich das Salz als feste Kruste an die Wand des Becherglases an und ist dort schwer abzulösen und meist auch unrein. Man wäscht mit kaltem Wasser so lange, bis dieses farblos abläuft. Dann trocknet man über Schwefelsäure. Karminrotes, sehr fein kristallinisches Pulver, unter dem Mikroskop körnig ohne deutlich erkennbare Kristallform. Von der großen Schwerlöslichkeit der Verbindung in Wasser war schon oben die Rede.

0.1293 g Sbst.: 0.0339 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.0632 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.1934 g Sbst.: 0.0514 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.0947 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.5914 g Sbst.: 19.95 ccm  $n_{10}^2$ -HCl. — 0.1976 g Sbst.: 0.0510 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.0975 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.8154 g Sbst.: 27.05 ccm  $n_{10}^2$ -HCl. — 0.2546 g Sbst.: 0.0766 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.2555 g Sbst.: 0.1270 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

$[\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2]\text{NH}_4$ (305.8).	Ber. Fe 18.20,	$\text{CrO}_4$ 75.87,	$\text{NH}_4$ 5.90.
	Gef. » 18.3, 18.6,	» 74.6, 74.7,	» 6.1, 6.0.
	Gef. » 18.1, 18.2,	» 75.3, 75.9.	

### III. Kalium-dichromato-ferriat.

Man löst einerseits 3.5 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$  ( $1/100$  Mol) in etwa 20 ccm Wasser und andererseits 9—15 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $3/100$ — $5/100$  Mole) in der hinreichenden Menge Wasser heiß, vereinigt beide Lösungen, erhitzt auf dem Wasserbade, bis sich das Salz abscheidet und verfährt weiter wie beim Ammoniumsalz. Dunkelorange-rotes, mattes, mikrokristallinisches Pulver, unter dem Mikroskop körnige und traubige Aggregate. In Wasser ist es schwer löslich, doch löst sich immerhin soviel, daß man eine schwach gelbe Lösung bekommt. Die 2 Mol. Wasser sitzen ziemlich fest, sie etweichen nicht über Schwefelsäure.

0.3360 g Sbst.: 0.0744 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.1406 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.3312 g Sbst.: 0.0732 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.1388 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.3860 g Sbst.: 0.0963 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . — 0.5935 g Sbst.: 0.1385 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

$[\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2]\text{K} + 2 \text{H}_2\text{O}$ (362.9).	Ber. Fe 15.39,	$\text{CrO}_4$ 63.90,	K 10.77.
	Gef. » 15.37, 15.49,	» 63.9, 64.0,	» 11.2, 10.5
	Gef. » 15.46,		

Würzburg, März 1924.

### 154. P. W. Neber und H. Keppler: Über das *N*-Amino-oxindol.

[Aus d. Chem. Insitut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 21. März 1924.)

Bei der Reduktion der diazotierten *o*-Aminophenyl-essigsäure erhält man, wie bereits in einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> gezeigt wurde, aus der primär entstehenden Phenylhydrazin-*o*-essigsäure unter Wasserabspaltung das *N*-Amino-oxindol (I), das sich bei seiner näheren Untersuchung als viel labiler erwies als das Oxindol selbst. Zwar trat diese Eigenschaft bei der Einwirkung von aromatischen Aldehyden, die zur Kennzeichnung der Aminogruppe einerseits und zur Charakterisierung der reaktionsfähigen Methylengruppen andererseits herangezogen wur-

<sup>1)</sup> B. 55, 840 [1922].