

## Versuche: Davos.

10. März 1924	nach	2	Sonnenstunden	0.09 %	Säure
11. „ „ „	weiteren	5	„	0.30 %	„
12. „ „ „	„	6	„	0.60 %	„
13. „ „ „	„	1	„	0.65 %	„
14. „ „ „	„	4	„	0.84 %	„
15. „ „ „	„	3	„	0.98 %	„
16. „ „ „	„	2	„	1.08 %	„
17. „ „ „	„	4	„	1.27 %	„

Umsetzungsfaktor pro Sonnenstunde: 0.0470.

## Versuche: Mittel-Italien.

25. Oktober	1923 nach	5	Sonnenstunden	0.2 %	Säure
26. „ „ „	weiteren	9	„	0.55 %	„
27. „ „ „	„	5	„	0.74 %	„
28. „ „ „	„	5	„	0.98 %	„
29. „ „ „	„	7	„	1.22 %	„
30. „ „ „	„	4	„	1.40 %	„
1. November	„ „ „	3	„	1.52 %	„
2. „ „ „	„ „ „	6	„	1.75 %	„

Umsetzungsfaktor pro Sonnenstunde: 0.0397.

Dem Vorstand des Institutes für Hochgebirgs-Physiologie und Tuberkulose-Forschung in Davos, Hrn. Prof. Dr. A. Loewy, sei auch hier für sein außerordentliches Entgegenkommen gedankt, desgleichen Hrn. Dr. Fr. Noziczka für die gewissenhafte Durchführung der Kontrollversuche.

## 290. H. Remy: Über Chloroferriate substituierter Ammoniumbasen; ein Beitrag zur Koordinations-Chemie.

[Aus d. Chem. Staatsinstitut Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 29. Mai 1925.)

Unter den Chlorverbindungen des Eisens<sup>(3)</sup> waren auf Grund des von mir vor einigen Jahren durch eine vergleichende Betrachtung der koordinativ gesättigten Sauerstoffsäuren abgeleiteten „Gesetzes der homöopolaren Atombindung“<sup>(1)</sup> solche mit den Koordinationszahlen 5 und 7, falls überhaupt diese Koordinationszahlen vorkommen, zu erwarten. Das Gesetz der homöopolaren Atombindung lautet: „Werden durch Einbeziehung in die Valenzsphäre eines fremden Atoms die Elektronen von ihrem eigenen Atom nicht völlig abgespalten, so suchen sie in zweiter Linie auch in ihrem ursprünglichen Verbandsystem einen durch Stabilität ausgezeichneten Verein zu bilden.“ Den „Verein“, der durch die verschiedenen Atomen gleichzeitig angehörenden Elektronen gebildet wird, habe ich, sofern er um das Zentralatom eines Komplexes zustande kommt, als Zentralverein der Elektronen bezeichnet. Wie ich gleichfalls früher<sup>(2)</sup> gezeigt habe, ergibt sich, wenn man sich auf den Boden der Theorie von den Zentralvereinen stellt, für sämtliche Platinmetalle die Zahl 12 als Vereins-Elektronenzahl. Bei Ruthenium und Osmium

<sup>1)</sup> Z. a. Ch. 116, 255 [1921].

<sup>2)</sup> in einem Vortrag auf der 34. Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker, vergl. Z. Ang. 34, 216 [1921]. Die darin gebrachten Überlegungen werden demnächst an anderer Stelle ausführlicher veröffentlicht werden.

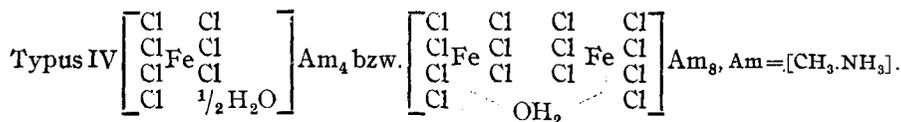
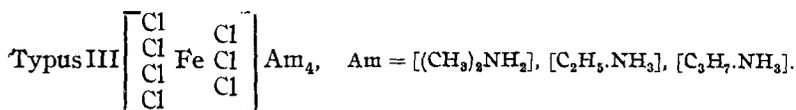
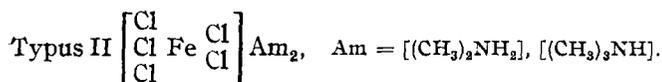
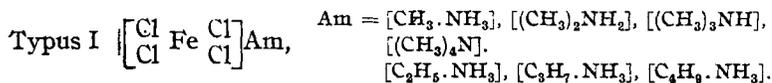
kommen außer dieser auch noch die Zahlen 9, 10 und 11 vor, mit ganz besonderer Bevorzugung der Zahl 10 (neben der Zahl 12).

Den Elektronenvereinszahlen 9, 10, 11 und 12 entsprechen beim Eisen, für das auf Grund seiner Homologie mit Osmium und Ruthenium die gleichen Zahlen als gültig anzunehmen sind, die Chloroferriat-Ionen  $[\text{FeX}_4]'$ ,  $[\text{FeX}_5]''$ ,  $[\text{FeX}_6]'''$  und  $[\text{FeX}_7]''''$ .

Auf Grund der Auffassung der Koordinationszahl als Raumzahl waren von diesen Ionen allein die beiden:  $[\text{FeX}_4]'$  und  $[\text{FeX}_6]'''$  als existierend zu erwarten, während man auf Grund der Theorie von den Zentralvereinen voraussagen kann, daß unter bestimmten Umständen auch Verbindungen vom Typus  $\text{M}_2^I[\text{FeX}_5]$  und  $\text{M}_4^I[\text{FeX}_7]$ , die den Zentralvereinszahlen 10 und 12 entsprechen, auftreten können, und zwar dann, wenn die aus räumlichen Gründen sich ergebende Instabilität der Komplex-Ionen  $[\text{FeX}_5]''$  und  $[\text{FeX}_7]''''$  durch Verbindung mit Kationen geeigneter Form und Größe aufgehoben wird.

In der Tat erhielten wir beim Studium der Chloroferriate substituierter organischer Ammoniumbasen eine Anzahl von Verbindungen, die sich am zwanglosesten unter der Annahme formulieren lassen, daß in ihnen die Komplexe  $[\text{FeX}_5]''$  und  $[\text{FeX}_7]''''$  vorliegen. Daneben wurden freilich von sämtlichen untersuchten Ammoniumbasen auch Verbindungen vom Typus  $\text{M}^I[\text{FeX}_4]$  gebildet. Deren Existenzgebiete waren aber fast durchweg viel kleiner als die der Penta- und der Heptachlorosalze, und auch ihre Beständigkeit war meist geringer.

Folgende Verbindungen wurden von uns neu hergestellt:



Sämtliche Verbindungen waren wasserfrei, abgesehen vom Methylammonium-heptachlorohemiaquoferriat, bei dessen Formulierung der Wassergehalt berücksichtigt ist. Eine Verbindung des Typus  $\text{M}_2[\text{FeX}_6]$  wurde in keinem Falle erhalten. Das Hexachloro-Anion scheint überhaupt beim Eisen sehr selten aufzutreten.

Würde man, um die Koordinationszahlen 5 und 7 zu vermeiden, die betreffenden Verbindungen unter der Annahme, daß Salzmoleküle an das Eisen gebunden seien, formulieren, so würde die Analogie der verschiedenen Ammoniumverbindungen untereinander und mit dem allen als Stammsubstanz zugrunde zu legenden Chloroferriat des gewöhnlichen Ammoniums

$(\text{NH}_4)_2[\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  ganz verloren gehen. Ähnliches wäre der Fall, wenn man die Komplexe als zweikernig mit Verkettung der Kerne durch Chloratome auffassen wollte. In diesem Falle wäre auch nicht einzusehen, weshalb gerade aus den eisen-ärmeren Lösungen mehrkernige Eisen-Komplexe ausfallen sollten, während aus den eisen-reicheren Lösungen stets Tetrachlorverbindungen ausfielen, für die, bis jetzt wenigstens, in Analogie zu vielen anderen Tetracidoverbindungen allgemein Einkernigkeit angenommen wird<sup>3)</sup>.

Leider sind alle bisher bekannten Verbindungen, für die die Koordinationszahlen 5 und 7 in Frage kommen, so unbeständig bzw. so schwach komplex, daß ein unmittelbarer Beweis für ihre Formulierung durch Molekulargewichts-Bestimmungen oder Leitfähigkeits-Messungen bisher nie gegeben werden konnte. Es hängt das wahrscheinlich mit der aus räumlichen Gründen zu erwartenden Instabilität der entsprechenden freien Ionen zusammen. Um so mehr dürften Beobachtungen von Interesse sein, die neues Material für die Frage nach der Formulierung derartiger Verbindungen bieten.

### Beschreibung der Versuche.

(In Gemeinschaft mit H.-J. Rothe.)

Die Herstellung der nachfolgend beschriebenen Salze erfolgte stets in der Weise, daß die Ausgangsstoffe: das Chlorid der entsprechenden Ammoniumbase und wasserfreies Eisenchlorid, letzteres unter Zugabe von etwas konz. Salzsäure, in wenig Wasser aufgelöst wurden. Nach Erhitzen auf Siedetemperatur wurden die Lösungen zusammengegeben. In den meisten Fällen schied sich beim Erkalten die entstandenen Doppelsalze in reichlicher Menge und gut krystallisiert aus. War dies nicht der Fall, so wurde die Lösung durch Eindampfen auf dem Wasserbade noch etwas eingeeengt. Auch in diesem Falle erfolgte die Krystallisation meist beim Abkühlen. Es waren jedoch unter den hergestellten Salzen auch einige, die in kaltem Wasser besser als in warmem löslich waren.

Die Reinheit der verwandten organischen Ammoniumchloride, die zum Teil von uns selbst hergestellt worden waren, wurde durch Bestimmung der Schmelzpunkte (beim Tetramethylammoniumchlorid durch Bestimmung des Zersetzungspunktes) kontrolliert. Das Eisenchlorid gelangte in Form von wasserfreiem, sublimiertem Eisenchlorid (Kahlbaum) zur Verwendung.

Die analytische Bestimmung des Eisens erfolgte durch (wiederholtes) Fällen mit Ammoniak. Das Chlor wurde aus den mit Salpetersäure angesäuerten Filtraten der Eisenfällung mit Silbernitrat ausgefällt. Die flüchtigen Amine wurden aus besonderen Einwagen nach Zusatz überschüssiger Kalilauge abdestilliert, in überschüssiger  $n/10$ -Schwefelsäure aufgefangen und der Überschuß durch Titration mit Kalilauge unter Verwendung von Methylrot als Indicator bestimmt. Bei den Analysendaten ist jeweils die bei der Neutralisation des Amins verbrauchte Anzahl ccm  $n/10$ -Schwefelsäure angegeben. In einem Fall (beim Methylammonium-heptachloroheptaquoferrat) erfolgte zur Kontrolle eine Amin-Bestimmung nach Will-Varrantrap, die das gleiche Resultat lieferte wie die anderen Amin-Bestimmungen am gleichen Salz. Die letztgenannte Methode der Amin-Bestimmungen wurde auch zur Analyse der Tetramethylammoniumverbindung benutzt.

<sup>3)</sup> vergl. Weinland, Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen. 2. Auflage, Stuttgart 1924, S. 219.

## Methylammonium-tetrachloroferriat.

50 g wasserfreies Eisenchlorid wurden unter Zugabe einiger Kubikzentimeter konz. Salzsäure in wenig Wasser gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und eine gleichfalls ziemlich konz. wäßrige Lösung von 21 g Monomethylammoniumchlorid, ebenfalls nach Erhitzen zum Sieden, hinzugegeben. Aus der Lösung schied sich nach dem Erkalten ein grünlich-gelber Krystallkuchen ab, der, in salzsäure-haltigem Wasser gelöst, in Form bräunlich-gelber, langer, dicker Nadeln erstarrt, die zerrieben wieder ein grünlich-gelbes Pulver bildeten; Schmp. ca. 211°. Das Salz ist in Wasser unter starker Wärmeentwicklung äußerst löslich, ebenso ist es gut löslich in Alkohol, aus dem es mit unverändertem Schmelzpunkt wieder auskrystallisiert.

0.3510 g Sbst.: 0.1208 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.8769 g AgCl. — 0.3181 g Sbst.: 0.1094 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.7947 g AgCl. — Amin-Bestimmung. 0.0933 g Sbst.: 4.04 ccm  $n_{10}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — 0.1667 g Sbst.: 7.17 ccm  $n_{10}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — 0.9337 g Sbst.: 40.48 ccm  $n_{10}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

$[\text{CH}_3\text{.NH}_2][\text{FeCl}_4]$ .

Ber. Fe 24.31,

Cl 61.74,

$[\text{CH}_3\text{.NH}_2]$  13.96.

Gef. „ 24.07, 24.05, „ 61.80, 61.80, „ 13.88, 13.78, 13.90.

## Methylammonium-heptachlorohemiaquoferriat.

Das Salz wurde aus einer Lösung erhalten, die auf 25 g wasserfreies Eisenchlorid 31.5 g Methylammoniumchlorid enthält. Es bildet prachtvoll orangefarbene Prismen und schmilzt scharf bei 161°. Es erscheint unter dem Mikroskop durchaus einheitlich. Durch Umkrystallisieren aus Wasser wird es allmählich zersetzt, während es aus mit etwas Salzsäure versetztem Alkohol unverändert umkrystallisierbar ist. Zur Analyse wurde ein zweimal aus Alkohol umkrystallisiertes Produkt verwendet.

0.5742 g Sbst.: 0.1029 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.9727 g Sbst.: 0.1752 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.9873 g Sbst.: 2.2598 g AgCl. — 0.2853 g Sbst.: 25.43 ccm  $n_{10}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — 0.3277 g Sbst.: 29.24 ccm  $n_{10}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

$[\text{CH}_3\text{.NH}_2]_4[\text{FeCl}_7 + 11\text{H}_2\text{O}]$ . Ber. Fe 12.65,

Cl 56.24,  $[\text{CH}_3\text{.NH}_2]$  29.06.

Gef. „ 12.53, 12.60, „ 56.62, „ 28.58, 28.61.

Ein gleichfalls aus alkohol. Lösung durch langsames Eindunsten in besonders schön ausgebildeten, großen, roten Krystallen erhaltenes Produkt bestätigte durch seine Analyseergebnisse die aufgestellte Formel.

0.6921 g Sbst.: 0.1247 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1.5647 g AgCl. — 0.1902 g Sbst.: 17.12 ccm  $n_{10}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — 0.0955 g Sbst.: 8.74 ccm  $n_{10}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — 0.1303 g Sbst. (Amin-Bestimmung nach Will-Varrentrap): 11.80 ccm  $n_{10}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Gef. Fe 12.60, Cl 55.93,  $[\text{CH}_3\text{.NH}_2]$  28.86, 29.34, 29.03.

## Dimethylammonium-tetrachloroferriat.

Erhalten aus einer Lösung von 5 g  $\text{FeCl}_3$  und 2.5 g Dimethylammoniumchlorid. Zeisig-grünes Krystallpulver, an der Luft zerfließlich. Schmp. (unscharf) zwischen 97 und 104°. Die Analyse erfolgte nach Abstreichen auf Ton und Aufbewahren im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure.

0.6258 g Sbst.: 0.2077 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1.4759 g AgCl. — 0.3705 g Sbst.: 15.08 ccm  $n_{10}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — 0.2924 g Sbst.: 11.96 ccm  $n_{10}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{FeCl}_4]$ . Ber. Fe 22.91, Cl 58.19,  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]$  18.91.

Gef. „ 23.21, „ 58.34, „ 18.76, 18.85.

## Dimethylammonium-pentachloroferriat.

Die Verbindung wurde aus einer Lösung erhalten, die auf 5 g  $\text{FeCl}_3$  7.5 g Dimethylammoniumchlorid enthielt, in Form gelblich-grüner Krystall-

nadeln vom Schmp. 98°. Bei mikroskopischer Betrachtung waren Verunreinigungen nicht festzustellen. Das Salz konnte durch Abstreichen auf Ton und Aufbewahren im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure nicht ganz wasserfrei erhalten werden. Der Wassergehalt des auf Ton abgestrichenen Produktes lag jedoch deutlich unterhalb 0.5 Mol. und stand zum Eisengehalt in keinem einfachen Verhältnis. Nachdem das Produkt 3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur im Hochvakuum in Verbindung mit Phosphorpentoxid gestanden hatte, war es wasserfrei und lieferte bei der Analyse folgende Werte:

0.8184 g Sbst.: 0.1977 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1.7947 g AgCl. — 0.4092 g Sbst.: 24.98 ccm  $n_{10}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — 0.4092 g Sbst.: 25.06 ccm  $n_{10}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{FeCl}_5]$ . Ber. Fe 17.17, Cl 54.50,  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]$  28.33.

Gef. „ 16.90, „ 54.25, „ 28.13, 28.22.

#### Dimethylammonium-heptachloroferriat.

Das Salz fiel in Form einiger mehrere Zentimeter großer, dunkelroter Krystallplatten aus einer auf dem Wasserbad eingedampften Lösung, die 5 g  $\text{FeCl}_3$  und 15 g Dimethylammoniumchlorid enthielt, nach längerem Stehen aus. Schmp. ca. 48°.

0.8106 g Sbst.: 0.1313 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1.6582 g AgCl. — 0.4540 g Sbst.: 36.87 ccm  $n_{10}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{FeCl}_7]$ . Ber. Fe 11.43, Cl 50.82,  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]$  37.74.

Gef. „ 11.33, „ 50.60, „ 37.42.

#### Trimethylammonium-tetrachloroferriat.

Das Salz bildet sich beim Zusammengeben der konz. Lösungen von 5 g  $\text{FeCl}_3$  und 3 g Trimethylammoniumchlorid. Es ist von grüner Farbe.

Das bei der erstmaligen Herstellung erhaltene Produkt erwies sich bei mikroskopischer Betrachtung als ein wenig durch beigemengte farblose Krystalle von Trimethylammoniumchlorid verunreinigt. Von der Wiedergabe der Analysendaten, die jedoch keinen Zweifel lassen, daß es sich um die Tetrachlorverbindung handelt, sei daher abgesehen. Darstellung und Analyse wird wiederholt werden.

#### Trimethylammonium-pentachloroferriat.

Das Salz wurde sowohl bei einem Verhältnis  $\text{FeCl}_3$ : Trimethylammoniumchlorid = 1:2 (Produkt I), wie 1:3 (Produkt II), wie 1:6 (Produkt III) erhalten. Es kristallisiert in Form kleiner Blättchen oder Nadeln mit schön hellgrüner Farbe (eine Spur gelbstichiger als das Tetramethylammonium-tetrachloroferriat). Schmp. (scharf) 143.5°.

Produkt I. 0.6792 g Sbst.: 0.1563 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1.3784 g AgCl. — Produkt II. 0.9226 g Sbst.: 0.2060 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 1.1933 g Sbst.: 2.4065 g AgCl. — 0.7862 g Sbst.: 44.53 ccm  $n_{10}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Produkt III. 0.3525 g Sbst.: 0.0788 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.7103 g AgCl. — 0.2298 g Sbst.: 12.98 ccm  $n_{10}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — 0.1561 g Sbst.: 8.86 ccm  $n_{10}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

$[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_2[\text{FeCl}_5]$ . Ber. Fe 15.80, Cl 50.18,  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]$  34.02.

Gef. Prod. I „ 16.09, „ 50.20, „ —

„ „ II „ 15.62, „ 49.89, „ 34.04.

„ „ III „ 15.64, „ 49.85, „ 33.95, 34.11.

#### Tetramethylammonium-tetrachloroferriat.

Das Salz fällt aus Lösungen mit  $\text{FeCl}_3$  und Tetramethylammoniumchlorid in allen Verhältnissen zwischen 1:1 und 1:6 aus. Es bildet apfelgrüne Kryställchen, die erst oberhalb 308° zu schmelzen beginnen. Ihre Wasserlöslichkeit ist in der Kälte wesentlich größer als in der Wärme. Die

Analyse erfolgte nach gründlichem Abschleudern auf der Zentrifuge und Aufbewahren im Exsiccator.

1.6020 g Sbst.: 0.4712 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 3.3713 g  $\text{AgCl}$ . — 0.3206 g Sbst.: 11.66 ccm  $n_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ . — 0.3670 g Sbst.: 0.1070 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.7696 g  $\text{AgCl}$ . — 0.2916 g Sbst.: 10.73 ccm  $n_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ .

$[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{FeCl}_4]$ . Ber. Fe 20.54, Cl 52.18,  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]$  27.27.  
Gef. „ 20.57, 20.44, „ 52.06, 51.88, „ 26.97, 27.28.

#### Äthylammonium-tetrachloroferriat.

Dargestellt aus einer 5 g  $\text{FeCl}_3$  und 2.5 g Äthylammoniumchlorid enthaltenden Lösung. Schmutzig grüngelbe Nadeln. An der Luft sehr unbeständig. Schmp. ca.  $85^\circ$ .

0.3273 g Sbst.: 0.1058 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.7655 g  $\text{AgCl}$ . — 0.5770 g Sbst.: 23.98 ccm  $n_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ .

$[\text{C}_2\text{H}_5\text{.NH}_3][\text{FeCl}_4]$ . Ber. Fe 22.91, Cl 58.19,  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{.NH}_3]$  18.91.  
Gef. „ 22.61, „ 57.86, „ 19.15.

#### Äthylammonium-heptachloroferriat.

Das Salz wurde zweimal unter verschiedenen Bedingungen dargestellt aus Lösungen, die 7.5 bzw. 15.0 g  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{.NH}_3]\text{Cl}$  auf 5 g  $\text{FeCl}_3$  enthielten (Produkt I und II). Beide Produkte erwiesen sich bei mikroskopischer Untersuchung als einheitlich und gaben übereinstimmende Analysenresultate. Das Salz bildet orangefarbene Nadelchen vom Schmp.  $117^\circ$ . Es ist sehr hygroskopisch.

Produkt I. 1.9430 g Sbst.: 0.3262 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 3.9903 g  $\text{AgCl}$ . — 0.4184 g Sbst.: 34.15 ccm  $n_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ . — Produkt II. 0.9278 g Sbst.: 0.1514 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1.8913 g  $\text{AgCl}$ . — 0.2817 g Sbst.: 0.0463 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.5749 g  $\text{AgCl}$ . — 0.2420 g Sbst.: 19.60 ccm  $n_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ .

$[\text{C}_2\text{H}_5\text{.NH}_3]_4[\text{FeCl}_7]$ .

Ber. Fe 11.43, Cl 50.82,  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{.NH}_3]$  37.74.  
Gef. Prod. I „ 11.74, „ 50.80, „ 37.61.  
„ „ II „ 11.41, 11.50, „ 50.43, 50.49, „ 37.33.

#### Propylammonium-tetrachloroferriat.

Erhalten aus einer Lösung mit 10 g  $\text{FeCl}_3$  und 5.9 g  $[\text{C}_3\text{H}_7\text{.NH}_3]\text{Cl}$ . Durch außerordentlich große Hygroskopizität des Salzes wurde die Darstellung und Analyse erschwert. Durch Eindunsten im von außen mit Eis gekühlten Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure und Abstreichen auf gleichfalls eiskalten Tonscherben wurde jedoch ein zur Analyse brauchbares Produkt erhalten. Das Salz bildete schmutzig-blaßgrüne, bei mikroskopischer Betrachtung sich als einheitlich erweisende Krystalle.

0.8050 g Sbst.: 0.2513 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1.7801 g  $\text{AgCl}$ . — 0.5648 g Sbst.: 21.73 ccm  $n_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ .

$[\text{C}_3\text{H}_7\text{.NH}_3][\text{FeCl}_4]$ . Ber. Fe 21.66, Cl 55.02,  $[\text{C}_3\text{H}_7\text{.NH}_3]$  23.32.  
Gef. „ 21.83, „ 54.70, „ 23.12.

#### Propylammonium-heptachloroferriat.

Das Salz wurde zweimal dargestellt, und zwar aus Lösungen mit 9 bzw. 18 g  $[\text{C}_3\text{H}_7\text{.NH}_3]\text{Cl}$  auf 5 g  $\text{FeCl}_3$  (Produkt I und II). Es bildet auch bei mikroskopischer Betrachtung einheitlich erscheinende, orangefarbene Kryställchen, die bei  $110^\circ$  erweichen und bei  $118^\circ$  geschmolzen sind. Beim Stehen an feuchter Luft tritt allmählich Zersetzung ein.

Produkt I. 1.2120 g Sbst.: 0.1800 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.2376 g AgCl. — 0.7159 g Sbst.: 52.64 ccm n/10-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Produkt II. 1.3740 g Sbst.: 0.1974 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.5181 g AgCl. — 0.8924 g Sbst.: 0.1278 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.6353 g AgCl. — 0.3835 g Sbst.: 28.25 ccm n/10-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.NH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>[FeCl<sub>7</sub>].

Ber.	Fe 10.26,	Cl 45.59,	[C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> .NH <sub>3</sub> ] 44.16.
Gef. Prod. I	„ 10.39,	„ 45.67,	„ 44.19.
„ „ II	„ 10.05, 10.02,	„ 45.34, 45.33,	„ 44.28.

#### Butylammonium-tetrachloroferriat.

Die Verbindung wurde gleichfalls zweimal dargestellt (Produkt I und II), aber jedesmal mit demselben Mengenverhältnis der Komponenten, nämlich 0.7 g [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.NH<sub>3</sub>]Cl auf 1 g FeCl<sub>3</sub>. Das Salz entsteht in sehr guter Ausbeute in Form bräunlich-gelber Krystallnadelchen. Schmp. (scharf) 60.5°. Die Analyse erfolgte nach Abstreichen auf Ton und Aufbewahren im Vakuum-Exsiccator.

Produkt I. 0.4794 g Sbst.: 0.1402 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.0112 g AgCl. — 0.2506 g Sbst.: 9.21 ccm n/10-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Produkt II. 0.3451 g Sbst.: 0.1000 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.7231 g AgCl. — 0.2023 g Sbst.: 7.38 ccm n/10-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.1137 g Sbst.: 4.18 ccm n/10-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

[C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> .NH <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> [FeCl <sub>4</sub> ].	Ber.	Fe 20.54,	Cl 52.18,	[C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> .NH <sub>3</sub> ] 27.27.
Gef. Prod. I	„	20.45,	„ 52.18,	„ 27.24.
„ „ II	„	20.27,	„ 51.84,	„ 27.04, 27.25.

### 291. Alfred Stock, Paul Praetorius und Otto Prieß: Die Darstellung des Berylliums.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]  
(Eingegangen am 27. Juli 1925.)

Die Verfahren zur Darstellung des Berylliums waren bisher trotz der Bemühungen vieler Forscher wenig befriedigend.

Lebeau<sup>1)</sup> hat als erster praktisch reines Be erhalten. Er elektrolysierte die verhältnismäßig niedrig schmelzenden Mischungen von Be- und Na-Fluorid mit einer Graphit-Anode in einem als Kathode dienenden Ni-Tiegel. Das Be<sup>2)</sup>, dessen Schmelzpunkt hoch, etwa bei 1300° liegt, entstand dabei in Form dendritischer Krystallflitter. Ähnlich verfahren Fichter und seine Mitarbeiter<sup>3)</sup>. Sie elektrolysierten eine der Formel NaBe<sub>2</sub>F<sub>6</sub> entsprechende Schmelze (100 g) bei 600° ohne äußeres Erhitzen. Nach 1—2 Stdn. verursachten die Be-Kryställchen Kurzschluß zwischen Tiegel und Anode. Durch Behandeln der erkalteten Schmelze mit Wasser und durch Schlämmen wurden die noch recht unreinen (92 % Be) Krystalle des Metalles isoliert. Sie ließen sich zu kleinen Zylindern zusammengedrückt, unter allerlei Schwierigkeiten im Wolfram-Ofen in H von niedrigem Druck umschmelzen; bis zu zwei Drittel des Be flossen dabei zu einem kleinen Regulus (Gewicht unter 1 g) zusammen. Oesterheld<sup>4)</sup> untersuchte das so erhaltene Be im Tammanschen Laboratorium, indem er einige Konstanten bestimmte (Schmp. 1278°

<sup>1)</sup> C. r. **126**, 744 [1898]; A. ch. [7] **16**, 495 [1899].

<sup>2)</sup> Be-Gehalt nach den Angaben Lebeaus bis zu 99.8%. Es ist zu bemerken, daß die Umrechnung der älteren mit dem bis vor kurzem angenommenen Atomgewicht des Be (9.1) berechneten Analysen auf die heute geltende Zahl (9.02; Hönigschmid und Birckenbach, B. **55**, 4 [1922]) die Be-Werte um 1% herabsetzt.

<sup>3)</sup> B. **46**, 1604 [1913]; Z. a. Ch. **93**, 84 [1915].

<sup>4)</sup> Z. a. Ch. **97**, 1 [1916].