

# Über neue organische Metallverbindungen.

## Ein Beitrag zur Kenntniss der Metalliake

(I. Mittheilung)

von

Dr. Fritz Blau.

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. November 1898.)

Die vorliegende Untersuchung wurde ursprünglich unternommen, um die Natur der Reaction, die beim Zusammentreffen von  $\alpha\alpha$ -Dipyridyl mit Ferrosalzen eintritt und sich durch eine äusserst intensive rothe Färbung verräth, aufzuklären, hat sich aber weit über dieses Ziel hinaus ausgedehnt.

In einer älteren Abhandlung<sup>1</sup> habe ich die Gewinnung und Eigenschaften des  $\alpha\alpha$ -Dipyridyl beschrieben und daselbst einige Angaben über das Verhalten dieser Base zu Ferrosalzen gemacht, aus welchen schon hervorgeht, dass in der rothen Lösung eine Dipyridyl und Eisen enthaltende Verbindung vorhanden ist, welcher eigene, von den des Dipyridyls und der Eisensalze verschiedene Reactionen zukommen.

Die Resultate der vorliegenden Untersuchung lassen sich in folgenden Sätzen kurz zusammenfassen:

1. Beim Zusammentreffen von Dipyridyl<sup>2</sup> mit Ferrosalzen und einem geeigneten Lösungsmittel entstehen intensiv rothe Verbindungen, welche nach der Formel  $(C_{10}H_8N_2)_3FeR_2$  zusammengesetzt sind, wobei mit R diejenigen einwerthigen

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 10, 372.

<sup>2</sup> Wo ein Irrthum hiedurch nicht veranlasst werden kann, werde ich weiterhin das » $\alpha\alpha$ « weglassen.

Säurereste bezeichnet werden, welche in Form des Ferrosalzes in Anwendung kamen.

Ich nenne die neuen Substanzen Tridipyridylferrosalze; dieselben sind durch eigene, äusserst charakteristische Reactionen gekennzeichnet, aus welchen hervorgeht, dass sie als ionisierbare Salze des zweiwerthigen Radicals  $(C_{10}H_8N_2)_3Fe=$  zu betrachten sind; die beiden Säurereste sind unbeschränkt austauschbar.

Diese Verbindungen haben den Charakter von Farbstoffen und färben ungebeizte Seide und Wolle rosenroth.

2. Die Tridipyridylferroverbindungen sind durch grosse Stabilität ausgezeichnet; sie werden durch Schwefelalkali nicht sofort angegriffen und nicht vollständig zerstört; starke Alkalien machen die Base frei, die sich (aber erst bei sehr langem Stehen mit Überschuss von Alkali oder beim Kochen mit demselben) langsam zersetzt.

Die freie Base lässt sich nicht gut analysenrein herstellen, da sie energisch Kohlensäure anzieht; sie ist intensiv roth wie die Salze, löslich in Wasser und Alkohol, und wird durch Äther aus der Lösung gefällt.

Sie bildet sich auch aus Eisenhydroxydul und Dipyridyl.

Verdünnte Säuren greifen die Salze in der Kälte nur äusserst langsam an, und die Zersetzung bleibt begrenzt. In der Hitze wirken sie weit rascher und vollständiger. Umgekehrt bilden sich die Tridipyridylferrosalze auch in saurer Lösung aus Ferrosalz und Dipyridylsalz, wobei freie Mineralsäure entsteht.

3. Durch sehr kräftige Oxydationsmittel, wie Permanganat, Salpetersäure, Chlorwasser, nicht aber durch schwächere, wie Chromsäure, Bromwasser, werden die Tridipyridylferrosalze in neutraler oder saurer Lösung ohne Zerfall oxydirt zu einer neuen Classe von Körpern, die ich als Tridipyridyl- $\psi$ -Ferrisalze bezeichnen will ( $\psi$ , weil sie durch Zusammentreten von Dipyridyl und Eisenoxydsalzen nicht erhältlich sind).

Diese Verbindungen sind in Wasser mit blauer Farbe löslich, geben mit Platinchlorwasserstoff etc. wohlcharakterisirte Niederschläge und sind ausgezeichnet durch eine ganz hervorragende Reducirbarkeit, indem sie durch die schwächsten

Reductionsmittel, wie verdünnte Bromwasserstoffsäure, metallisches Quecksilber und Silber, sowie auch durch Belichtung zu den Tridipyridylferrosalzen reducirt werden.

Sie sind nach der Formel  $(C_{10}H_8N_2)_3Fe'''R_3$  zusammengesetzt; alle drei Säurereste sind austauschbar.

4. Beide neuen Verbindungsreihen sind Metalliake, welche als substituirte Hexamminverbindungen (Luteosalze) aufzufassen sind, da sämmtliche Säurereste Ionencharakter zeigen.

Die Forderung der structurchemischen Theorie der Metalliake, dass sämmtliche austauschbare Säurereste nicht direct an das Metall, sondern an Aminstickstoff gebunden sein müssen, kann aber nur dann erfüllt werden, wenn man bei der Oxydation, beziehungsweise Reduction, Umlagerung des ganzen Moleküls in dem Sinne annimmt, dass bei der Oxydation eine Bindung zwischen zwei Stickstoffatomen gelöst und eine neue, zwischen dem abgetrennten Stickstoff und dem Eisen hergestellt wird, während für die Reduction das Umgekehrte gilt. Bei dem glatten und reversiblen, in verdünnter wässriger Lösung sich abspielenden Vorgang ist eine derartige Umlagerung sehr unwahrscheinlich, so dass die structurchemische Theorie die neuen Verbindungen nur sehr gezwungen erklären kann, während die A. Werner'sche Theorie dies ohne irgend welche Schwierigkeiten vermag.

5. Eine ganze Reihe von mir untersuchter Basen, wie Anilin, Toluidin, die Naphtylamine, die Phenylendiamine, Benzidin u. s. f., geben keine irgend stabilen Verbindungen mit Ferrosalzen, ebensowenig die drei bekannten Isomeren des  $\alpha\alpha$ -Dipyridyl, das  $\alpha\beta$ -,  $\beta\beta$ - und  $\gamma\gamma$ -Dipyridyl.

Hingegen liefert das Reductionsproduct des  $\alpha\alpha$ -Dipyridyl ebenfalls eine (violett gefärbte) Ferroverbindung, während das  $\alpha\beta$ -Dipiperidyl inert ist.

Auch ein complicirtes, bei der Gewinnung des  $\alpha\alpha$ -Dipyridyl entstehendes Nebenproduct gibt gefärbte Ferroverbindungen.

Endlich liefert das bisher unbekannte, von mir synthetisch aus *o*-Phenylendiamin durch die Glycerinsynthese gewonnene  $\alpha$ -Phenantrolin, im Gegensatze zu seinen Isomeren, dem Phenantrolin schlechtweg und dem Pseudophenantrolin, die keine Eisenverbindungen zu bilden befähigt sind, rothe Ferrosalze,

die die denkbar vollkommensten Analoga der Tridipyridylferrosalze, wie diese Farbstoffe und durch Oxydation in blau gefärbte Triphenantrolin- $\psi$ -Ferriverbindungen überführbar sind. Auch Äthylendiamin verbindet sich mit Ferrosalzen; die Verbindungen sind ungefärbt.

Es scheinen demnach unter den Diaminen die Orthoverbindungen eine Ausnahmestellung einzunehmen, was auch vom theoretischen Standpunkt wohlbegründet ist und sich sowohl nach der structurchemischen, als auch nach der A. Werner'schen Theorie, aus allerdings verschiedenen Gründen, ableiten lässt.

6. Dipyridyl, wie Phenantrolin geben nicht bloss Verbindungen mit Eisensalzen, sondern auch mit Zink-, Cadmium-, Kobalto-, Nickel-, Kupfer- und Chromisalzen, nicht aber mit Mangan-, Blei-, Aluminiumsalzen. Die zwei ersten Reihen sind farblos, die Kobalt- und Nickelsalze, von denen, ausser den Ferrobasen analog gebauten, auch andere, weniger als 3 Moleküle Base enthaltende, existiren, sind gefärbt.

Die Kupferverbindungen, welche auf 1 Molekül Kupfer 1 Molekül Diamin enthalten, sind äusserst stabile, durch Säuren unzersetzbare und selbst in sehr saurer Lösung entstehende Körper; neben diesen gibt es noch aminreichere, die wahrscheinlich 2 Moleküle Base auf 1 Molekül Kupfer enthalten.

### Tridipyridylferrosalze.

$\alpha\alpha$ -Dipyridyl ist in Wasser schwer löslich (ein Theil braucht ungefähr 200 Theile Wasser), löst sich aber in einer Ferrosulfatlösung äusserst leicht mit rother Farbe auf, bis auf 1 Molekül Ferrosulfat 3 Moleküle Dipyridyl gelöst sind. Überschuss an Ferrosulfat verräth sich durch die ihm zukommenden Reactionen, Überschuss an Dipyridyl kann leicht und vollständig durch Äther entfernt werden.

Am besten wägt man die Materialien im Verhältniss von 1 Molekül zu 3 Molekülen genau ab, fügt Wasser hinzu und schüttelt; oder man trägt das in wenig Alkohol gelöste Dipyridyl in die Eisenlösung ein.

Die so hergestellte Lösung ist intensiv roth gefärbt, in einiger Concentration undurchsichtig, in sehr grosser

Verdünnung rosenfarbig, kann ohne Zersetzung längere Zeit gekocht werden und hinterlässt beim Eindunsten das Tridipyridylferrosulfat als dunkelrothe, äusserst lösliche, aber nicht zerfliessliche Salzmasse.

Aus concentrirter Lösung kann das Sulfat durch Eintragen von festem Ammonsulfat theilweise ausgesalzen werden. Da es in Folge seiner grossen Löslichkeit nicht ohne grosse Verluste umkrystallisirt werden kann, wurde es nicht analysirt; es diente mir hauptsächlich als Ausgangsmaterial für andere Salze.

Diese lassen sich durch Umsetzung mit den betreffenden Säuren oder deren Alkalisalzen aus der Sulfatlösung leicht und vortheilhafter gewinnen als direct aus Dipyridyl und den entsprechenden Ferrosalzen, die meist etwas schwierig zu behandeln sind; doch habe ich unter anderem das Chlorür und Bromür auch auf directem Wege dargestellt.

Alle löslichen Tridipyridylferrosalze sind Farbstoffe, welche ungebeizte Seide und Wolle schön rosenroth färben. Besonders dunkle Nüancen werden nicht erhalten, auch ist die Färbung nicht sehr waschecht, hingegen völlig unempfindlich gegen Belichtung.

Dass diese neuen Farbstoffe eine ganz und gar isolirte Stellung einnehmen, braucht nicht erst hervorgehoben zu werden.

Von den Tridipyridylferrosalzen sind das Sulfat und Nitrat am leichtesten löslich; Chlorür, Bromür und Jodür sind weit weniger, aber immer noch leicht löslich, werden aber durch Überschuss eines Alkalisalzes mit gleicher Säure ausserordentlich leicht ausgesalzen.

Die übrigen Salze sind durchgehends sehr schwer oder unlöslich.

Alle sind roth gefärbt, die meisten erweisen sich bei mikroskopischer Prüfung als schön krystallisirt, mit theilweise sehr charakteristischen Formen.

Die beliebige Austauschbarkeit beider Säurereste geht aus der Art der Darstellung der verschiedenen Salze durch Fällung sicher hervor; von der Verwendung physikalischer Methoden konnte daher Abstand genommen werden.

Ich gehe zunächst zur Beschreibung der analysirten Verbindungen über und lasse die der nicht analysirten folgen.

Tridipyridylferrobromür wurde durch Fällung einer etwa dreiprocentigen Sulfatlösung mit dem gleichen Volum concentrirter Bromkaliumlösung in Form von dunkelrothen, glänzenden, sechsseitigen Tafeln erhalten, die, in reinem Wasser ziemlich leicht löslich, durch Bromkalium nahezu vollständig ausgesalzen werden.

Das Salz wurde durch Verdunsten einer wässerigen Lösung im Vacuum umkrystallisirt. Ein ganz gleiches Präparat wurde aus Eisenbromür und Dipyridyl erhalten.

Das Salz enthält 6 Moleküle Krystallwasser, die im Vacuum über Schwefelsäure vollständig entweichen.

- I. 0·3550 g gaben 0·0477 g Wasser ab.  
 II. 0·2788 g gaben 0·0374 g Wasser ab.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$(C_{10}H_8N_2)_3FeBr_2 + 6H_2O$
H <sub>2</sub> O . . . . .	13·44	13·42	13·64

Die getrocknete Verbindung gab folgende Zahlen:

- I. 0·3073 g gaben 0·1704 g Bromsilber.  
 II. 0·2382 g gaben 0·0277 g Eisenoxyd.  
 III. 0·2163 g gaben 0·4143 g Kohlendioxyd, 0·0694 g Wasser und 0·0254 g Eisenoxyd.  
 IV. 0·1997 g gaben 0·3827 g Kohlendioxyd und 0·0240 g Eisenoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$(C_{10}H_8N_2)_3FeBr_2$
C . . . . .	—	—	52·24	52·25	52·63
H . . . . .	—	—	3·56	—	3·51
Fe . . . . .	—	8·15	8·22	8·41	8·19
Br . . . . .	23·59	—	—	—	23·39

Tridipyridylferrojodür. Dieses, dem vorigen sehr ähnliche Salz wurde mutatis mutandis in derselben Weise

dargestellt. Es bildet ebenfalls rothe sechsseitige Tafeln, die in Wasser ziemlich löslich, durch Jodkalium fast vollständig ausfallen. Beim Umkrystallisiren aus Wasser bei gewöhnlicher Temperatur wurde, vielleicht beeinflusst durch Temperaturdifferenzen, denen ich keine Beachtung schenkte, einmal ein Salz mit 5, sonst mit 8 Molekülen Krystallwasser erhalten. Dasselbe entweicht im Vacuum.

- I. 0·2248 g gaben 0·0224 g Wasser, 0·1193 g Jodsilber und 0·221 g Eisenoxyd.  
 II. 0·2287 g gaben 0·0227 g Wasser und 0·0212 g Eisenoxyd

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_{10}H_8N_2)_3FeJ_2 + 5H_2O$
	I.	II.	
H <sub>2</sub> O . . . . .	9·96	9·93	10·37
Fe . . . . .	6·88	6·49	6·45
J . . . . .	28·68	—	29·26

Die Analyse des krystallwasserreicheren Salzes ergab:

- I. 0·2207 g gaben 0·3149 g Kohlensäure, 0·0861 g Wasser und 0·0196 g Eisenoxyd.  
 II. 0·3394 g gaben 0·0535 g Krystallwasser ab und lieferten 0·1718 g Jodsilber und 0·0322 g Eisenoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_{10}H_8N_2)_3FeJ_2 + 8H_2O$
	I.	II.	
C . . . . .	38·91	—	39·05
H . . . . .	4·34	—	4·34
Fe . . . . .	6·22	6·63	6·07
J . . . . .	—	27·36	27·55
H <sub>2</sub> O . . . . .	—	15·76	15·62

Tridipyridylferroplatinat wurde durch Fällung einer sehr verdünnten, neutralen oder angesäuerten Sulfat- oder Chlorürlösung mit Platinwasserstoffsäure in Form von äusserst feinen, braunrothen Krystallaggregaten erhalten, die aus zu

sechs, nach den Oktaëderaxen gruppirten, wetzsteinartigen Kryställchen bestehen. Die Verbindung ist in reinem Wasser nahezu, bei geringem Überschuss des Fällungsmittels ganz unlöslich.

Da die Krystalle auch beim Liegen an der Luft wasserfrei werden und in Folge ihrer Feinheit nicht erkennen lassen, wann die letzten Spuren eingeschlossener Flüssigkeit entfernt sind, wenn sie rasch auf der Thonplatte getrocknet werden, lässt sich nicht sicher entscheiden, ob sie Krystallwasser enthalten.

Analyse der trockenen Verbindung:

- I. 0·2644 g gaben 0·3705 g Kohlensäure, 0·0659 g Wasser und 0·0785 g Gemisch von Eisenoxyd.
- II. 0·2965 g gaben 0·0875 g Gemisch von Eisenoxyd und Platin; nach dem Aufschliessen blieben 0·0630 g Platin, und die Eisenoxydlösung machte 0·0409 g Jod frei.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$(C_{10}H_8N_2)_3FePtCl_6$
C . . . . .	38·22	—	38·68
H . . . . .	2·77	—	2·58
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Pt . . . . .	29·69	29·51	29·47
Fe . . . . .	—	6·08	6·02
Pt . . . . .	—	21·25	20·89

Analyse des rasch auf der Thonplatte getrockneten Salzes.

- I. 0·3006 g verloren im Vacuum 0·0291 g Wasser.
- II. 0·3312 g verloren im Vacuum 0·0321 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$(C_{10}H_8N_2)_3FePtCl_6 + 5\frac{1}{2}H_2O$
H <sub>2</sub> O . . . . .	9·68	9·69	9·53

Eine Lösung von Tridipyridylferrosulfat zeigt gegen eine Reihe gebräuchlicher Reagentien folgendes Verhalten:

Concentrirte Kochsalzlösung fällt schöne, rothe, sechsseitige Tafeln des Chlorürs, das in reinem Wasser leicht löslich ist.

Bromkalium und Jodkalium: die Salze sind bereits beschrieben.

Bromwasser fällt aus grösster Verdünnung das amorphe Perbromid.

Jod in Jodkalium fällt rothbraun, amorph.

Ammonnitrat salzt aus der stark concentrirten Lösung das in Wasser äusserst lösliche, in dicken, scharf umrissenen, sechsseitigen, rothen Säulen krystallisirende Nitrat aus.

Kaliumbichromat fällt rothe, rhombische, vier- und sechsseitige, fast unlösliche Tafeln.

Goldchlorwasserstoffsäure fällt einen ganz unlöslichen, amorphen, prächtig rothen Niederschlag.

Sublimat gibt rothe, unlösliche, je nach der Menge vorher zugesetzter Säure und dem Überschuss des Fällungsmittels verschieden aussehende Fällungen (aus vierseitigen Prismen bestehende Aggregate, manchmal Rosetten, häufig farrenkrautartige Gebilde); aus neutraler Lösung fällt Sublimat amorph.

Rhodankalium fällt aus sehr verdünnter, schwach angesäuerter Lösung kleine, rothe, scharf umrissene, sechsseitige, kurze Säulen; aus neutraler fallen zunächst Öltröpfchen, die sich beim Reiben in obige Krystalle umwandeln.

Ferrocyankalium fällt aus stark verdünnter, sehr schwach saurer Lösung äusserst scharfe, dünne, breite, rhombische Tafeln von rosenrother Farbe, die sich häufig übereinander schieben, daneben entstehen in geringer Menge ganz anders aussehende Krystalle, welche neben wenig der beschriebenen, dann als Hauptproduct gebildet werden, wenn die Fällung in stark saurer Lösung vorgenommen wird.

Letztere Krystalle bestehen aus granatrothen, kleinen, zackigen Krystallnadeln, die zu je sechs, nach den Oktaëderaxen gruppirt, zu morgensternartigen Gebilden vereinigt sind (dem Chloroplatinat ziemlich ähnlich).

Ferricyanalkalium fällt nach dem Ansäuern gelbstichige, dunkelrothe, schmale, sechsseitige Tafeln, die in der Flüssigkeit

wachsend, an den kurzen Kanten eine eigenartige Zeichnung erhalten.

Pikrinsäure fällt einen ziegelrothen, amorphen Niederschlag.

Phenol fällt aus der mit Natriumbicarbonat versetzten Lösung einen schmutzig rothen, amorphen Niederschlag.

Eine Dipyridylferrosalzlösung bleibt auf Zusatz von Ätzkali in der Kälte zunächst klar, erst beim längeren Stehen scheidet sich unter Vermittlung des Luftsauerstoffs Eisenhydroxyd aus. In einer sauerstofffreien Atmosphäre ist die Lösung, wenn kein Überschuss an Kali angewendet wurde, selbst nach Wochen noch gefärbt. Ich habe mich daher bemüht, die freie Base, vermuthlich  $(C_{10}H_8N_2)_3Fe(OH)_2$ , rein darzustellen.

Eine Lösung ist leicht zu erhalten durch Fällung des Sulfates mit der genau berechneten Menge Barytwasser. Ebenso durch Auflösen von frisch gefälltem Eisenhydroxydul in Dipyridyllösung bei Luftabschluss.

Die rothe Lösung, die bei Luftabschluss sich monatelang unverändert hält, erweist sich als sehr stark alkalisch, indem sie aus Zinksalzen Zinkhydroxyd ausscheidet und energisch Kohlensäure anzieht. Beim Eindunsten im Vacuum tritt allmählig Zersetzung ein und die Lösung riecht nach Dipyridyl.

Immerhin lassen sich kleine Quantitäten ohne sehr weitgehende Zerstörung zur Trockene bringen. Es hinterbleibt eine rothe Masse, die durch Wasser und Alkohol, unter Rücklassung von etwas Eisenhydroxyd, aufgenommen wird. Aus der alkoholischen Lösung fällt Äther die Base, die aber unvermeidlich Kohlensäure aufnimmt.

Die Versuche, ein analysenreines Präparat zu erhalten, scheiterten an seiner Zersetzlichkeit und Kohlensäureabsorption.

Die Lösung eines Tridipyridylferrosalzes wird durch Schwefelammon in der Kälte nicht sofort verändert, erst nach einigem Stehen wird sie missfarbig und scheidet langsam Schwefeleisen ab, doch selbst nach Stunden ist die darüberstehende Flüssigkeit noch roth gefärbt.

Hervorzuheben ist die Langsamkeit, mit der verdünnte Mineralsäuren in der Kälte auf die Tridipyridylferrosalze wirken. Die Reaction geht so langsam vor sich, dass die Herstellung

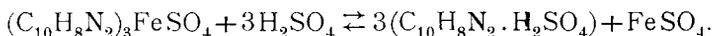
der verschiedensten Salze durch Fällung in vorher angesäuerter Lösung, oder durch starke Säuren (z. B. des Jodürs durch Fällung mit Jodwasserstoffsäure) ohne Verluste vorgenommen werden kann.

Erst nach sehr langem Stehen (nach Tagen bei sehr verdünnter, nach Stunden bei etwa 10% Gehalt an Schwefelsäure) blasst die Lösung ab, doch wird die Entfärbung bei Abschluss von Luft nicht vollständig.

Viel rascher ist die Säurewirkung in der Hitze; eine einprocentige, 5% Schwefelsäure enthaltende Lösung, wird beim Kochen in wenigen Minuten entfärbt.

Sehr deutlich wahrnehmbar ist der verzögernde Einfluss, den überschüssiges Ferrosalz auf die Zersetzung der Tridipyridylferrosalze ausübt.

Dies deutet darauf hin, dass die Spaltung der complexen Salze durch Säuren in Dipyridyl und Ferrosalz ein umkehrbarer Process ist im Sinne der Formel:



In der That bilden sich Tridipyridylferrosalze nicht bloss aus Ferrosalz und der freien Dipyridylbase, sondern auch aus dem Salze, wobei Säure frei wird, ja sogar in ziemlich stark saurer Lösung.

In letzterem Falle geht die Reaction sehr langsam vor sich und bleibt sehr unvollständig; aber selbst wenn 1 *cg* Dipyridyl in 10 *cm*<sup>3</sup> zehnpcentiger Schwefelsäure gelöst wird, ruft Eisenvitriol eine nach circa einer Stunde bemerkbare, allmähig stärker werdende Rothfärbung hervor.

Meines Wissens ist bisher keine einzige Verbindung von Salzen zweiwerthiger Metalle mit Ammoniak oder Aminen bekannt, welcher beim Zusammentreffen mit Säuren das Amin nicht sofort entzogen wird; dass aber die Bildung von Metallliaken in saurer Lösung vor sich gehen kann, ist wohl überhaupt nie beobachtet worden.

Hieran anschliessend möchte ich einige, im ersten Moment sehr überraschende, aber nach gefundener Erklärung selbstverständliche Thatsachen vorbringen.

Die Bildung von Tridipyridylferrosalzen wird durch die Anwesenheit von Alkali- oder Erdalkalisalzen, ferner von

Aluminium-, Mangan- und Bleisalzen in keiner Weise beeinflusst; die Reaction tritt sofort in voller Stärke auf.

Enthält eine Dipyridyllösung hingegen ein Zink- oder Cadmiumsalz in genügender Menge, so ruft Ferrosulfat überhaupt keine Färbung hervor, während umgekehrt die rothe Lösung eines Tridipyridylferrosalzes durch nachträglichen Zusatz eines der obigen Salze nicht verändert wird, so dass es keineswegs gleichgiltig ist, ob eine Dipyridyllösung erst mit Eisen- und dann mit Zinkvitriol versetzt wird, oder erst mit Zink- und dann mit Eisenvitriol.

Der Grund ist der, dass beim Zusammentreffen von Dipyridyl mit Zink-, beziehungsweise Cadmiumsalzen sofort stabile Zink-, respective Cadmiumverbindungen entstehen, auf die Ferrosulfat nicht einwirkt, ebenso wenig wie Zinksalze auf fertig gebildete Tridipyridylferrosalze wirken.

Auf diesem Wege habe ich die Entstehung von Zink- und Cadmiumverbindungen, welche sich durch keinerlei Färbung der Flüssigkeit verräth, zuerst entdeckt; erst später fand ich, dass diese Verbindungen durch allerlei Fällungsmittel krystallinisch abgeschieden werden können.

Cobalto-, Nickel- und Kupfersalze verhalten sich ebenso wie Zink- und Cadmiumsalze, doch war mir die Existenz von Dipyridylverbindungen derselben (deren Entstehung sich durch Farbenänderung verräth) schon früher bekannt.

Nach dem Gesagten ist es klar, dass Alkali- und Erdalkalisalze, Blei-, Mangan- und Aluminiumsalze keine Verbindungen mit Dipyridyl geben, oder doch wenigstens keine von genügender Stabilität, um nicht durch Ferrosalze momentan zersetzt zu werden.

### **Oxydation der Tridipyridylferrosalze.**

Im Gegensatz zu den durch den Sauerstoff der Luft so leicht oxydirbaren Ferrosalzen sind die Tridipyridylferrosalze durch Sauerstoff vollkommen unangreifbar. Ein Stück Filtrirpapier, das zufällig mit einer Lösung eines Tridipyridylferrosalzes übergossen worden war, fand sich nach fast 10 Jahren dunkelroth gefärbt vor.

Auch stärkere Oxydationsmittel, wie Chromsäure, oxydiren nicht, Bromwasser fällt das rothe Tripyridylferroperbromid, das sich in der Mutterlauge beliebig lang unverändert hält.

Hier liegt aber auch die Grenze.

Noch kräftigere Oxydationsmittel, starke Salpetersäure, Chlorwasser, Kaliumpermanganat und concentrirte Schwefelsäure,<sup>1</sup> oxydiren glatt und quantitativ, ohne dass Zerfall des Moleküls eintritt, zu neuen Verbindungen von der Formel  $(C_{10}H_8N_2)_3FeR_3$ , welche ich Tridipyridyl- $\psi$ -Ferrisalze nenne.

Bei der Oxydation mit Permanganat zeigt sich Folgendes:

Eine mit etwas verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Tridipyridylferrosulfatlösung wird bei tropfenweisem Zusatz des Oxydationsmittels allmählig missfarben, schliesslich schlägt die Farbe in reines Indigblau um.

Um diesen Punkt zu erreichen, wird genau so viel Permanganat verbraucht, als zur Überführung des in der angewandten Substanzmenge vorhandenen Eisens aus der Ferro- in die Ferriform nöthig wäre.

Titration: 0·278 g Eisenvitriol (1 Molekül) wurden mit 0·468 g Dipyridyl (3 Moleküle) zu Tridipyridylferrosulfat gelöst, nach Zusatz von 1 g Schwefelsäure mit zehntelnormalem Permanganat titirt. Es wurden bis zur rein blauen Färbung 10  $cm^3$  verbraucht, ebenso viel als die Rechnung verlangt.

Die durch die Oxydation mit Kaliumpermanganat erhaltene Lösung ist wenig haltbar, die Beständigkeit wird durch Zusatz von viel Salpetersäure sehr erhöht.

Es ist ganz unmöglich, aus ihr Tridipyridyl- $\psi$ -Ferrisulfat in fester Form zu gewinnen; glücklicher Weise aber lassen sich durch Fällungsmittel wohlcharakterisirte Salze erhalten, so dass die Formel der Tridipyridyl- $\psi$ -Ferrisalze mit Sicherheit festgestellt werden konnte. Das Verhalten der Lösung ist äusserst charakteristisch und erklärt auch vollauf, warum zur Herstellung derselben nur sehr kräftige Oxydationsmittel taugen

Im Lichte wird die Lösung sehr rasch durch Rückbildung von Tridipyridylferrosalz roth.

---

<sup>1</sup> Concentrirte Schwefelsäure macht bekanntlich aus Bromwasserstoff Brom frei.

Dasselbe bewirken alle noch so schwach reducirenden Substanzen; Ferrosulfat, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff erzeugen momentan die rothe Färbung, selbst metallisches Quecksilber und Silber reduciren, indem die Metalle in Lösung gehen.

Aus Bromkalium wird Brom frei gemacht, so dass sich aus einer etwas stärkeren Lösung nach kurzer Zeit das Perbromid der reducirten Verbindung als rother Niederschlag abscheidet.

Dass unter diesen Verhältnissen Bromwasser zur Erzeugung der Tridipyridyl- $\phi$ -Ferrisalze geeignetes Oxydationsmittel sein kann, ergibt sich nun von selbst.

Wasserstoffsperoxyd reducirt ebenfalls, hiebei wird Sauerstoff frei.

Was die Herstellung von Tridipyridyl- $\phi$ -Ferrisalzen durch andere Oxydationsmittel betrifft, so ist Folgendes zu erwähnen:

Überschüssiges Chlorwasser oxydirt eine Lösung des Tridipyridylferrosulfates oder Chlorürs im Laufe einiger Sekunden; die erhaltene rein blaue Lösung ist bei Abschluss von Licht tagelang haltbar, wenn dafür gesorgt ist, dass das überschüssige Chlor nicht abdunstet.

Die durch Salpetersäure 1·3—1·4 erzeugte blaue Flüssigkeit ist ebenfalls sehr haltbar; wird sie gleich nach der Bereitung verdünnt, so wird sie wieder roth; sie bleibt aber blau gefärbt, wenn man vor der Verdünnung Bleisuperoxyd oder Mangan-superoxyd zusetzt.

Offenbar wirken die bei der Darstellung entstehenden niedrigeren Stickstoffoxyde reducirend auf die verdünnte Lösung, wenn sie nicht früher durch obige Zusätze entfernt werden.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich Tridipyridylferrosulfat im ersten Moment roth; die Farbe schlägt rasch in Blau um, beim raschen Verdünnen wird die Farbe abermals roth, wenn nicht für die Entfernung des entstandenen Schwefeldioxyds gesorgt wird.

Eigenartig ist das Verhalten einer Tridipyridylferrisalzlösung gegen Alkali. Auf genügenden Zusatz von verdünntem Ätznatron oder Natriumcarbonat wird die Lösung roth und riecht sehr stark nach Ozon; wird sofort wieder angesäuert, so entsteht wieder die blaue Lösung. Das Spiel lässt sich, wenn man rasch arbeitet, wiederholen.

Ich vermuthe, dass in alkalischer Flüssigkeit Tridipyridylferrobase und Ozon entstehen, wöelch letzteres in saurer Lösung wieder oxydirt.

Die leichte Zerstörbarkeit der oxydirten Salze beruht offenbar auf Selbstreduction (wobei ein Theil der Substanz vermuthlich verbrannt wird). Säuren wirken nicht zersetzend, wenn Reduction ausgeschlossen ist; so erhält sich eine stark salpetersaure Lösung tagelang unverändert.

Tridipyridyl- $\psi$ -Ferrichloroplatinat. Eine durch Permanganat, oder Chlor, oder Salpetersäure oxydirte Tridipyridylferrosulfat- oder Chlorürlösung verwandelt sich auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure in einen Krystallbrei, der aus feinen grünen Nadeln besteht. Dieselben müssen rasch abgesaugt und auf der Thonplatte lichtgeschützt getrocknet werden. Sie enthalten Krystallwasser, das im Vacuum vollständig entweicht. Die Zahl der Wassermoleküle steht jedoch in Folge der durch die Feinheit der Krystalle entstehenden Schwierigkeit, alles hyroskopische Wasser ohne allzu langes Liegenlassen (wobei auch Krystallwasser theilweise weggeht) zu entfernen, keineswegs fest.

1.7988 g verloren 0.2374 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_8N_2)_6Fe_2(PtCl_6)_3$	
		+19 H <sub>2</sub> O	+20 H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O . . . . .	13.20	13.10	13.70

Analyse der trockenen Verbindung:

- I. 0.2796 g gaben 0.3212 g Kohlensäure, 0.0549 g Wasser und 0.0917 g Gemisch von Eisenoxyd und Platin.
- II. 0.3915 g gaben 0.1268 g Gemisch von Eisenoxyd und Platin und durch deren Trennung 0.0273 g Eisenoxyd und 0.1010 g Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_{10}H_8N_2)_6Fe_2(PtCl_6)_3$
	I.	II.	
C .....	31·33	—	31·74
H .....	2·18	—	2·12
Pt + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	32·80	32·39	32·78
Pt .....	—	25·80	25·72
Fe .....	—	4·88	4·94

Das wasserfreie Chloroplatinat ist braun gefärbt, mit Wasser in Berührung wird es unter Aufnahme desselben wieder grün.

Im befeuchteten Zustande dem Sonnenlichte ausgesetzt, verwandelt sich das Chloroplatinat mit bemerkenswerther Schnelligkeit in ein Aggregat von Krystalsplittern des intensiv rothen Tridipyridylferrochloroplatinats.

Diesen Vorgang kann man innerhalb weniger Minuten unter dem Mikroskop verfolgen; die grünen Nadeln erhalten zuerst rothe zackige Auswüchse, allmählig verschwinden sie ihrer ganzen Länge nach in lose zusammenhängende, dunkelrothe Kryställchen übergehend.

Auch durch Schwefeldioxydlösung wird die Reduction sehr rasch bewirkt.

Umgekehrt geht frisch gefälltes, rothes Tridipyridylferrochloroplatinat mit Chlorwasser übergossen, ohne vorher in Lösung zu gehen, in die grünen Nadeln über.

Goldchlorwasserstoffsäure erzeugt in einer Tridipyridyl- $\psi$ -Ferrisalzlösung eine amorphe blaugrüne Fällung des Chloraurates.

Sublimat fällt aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung wunderschön ausgebildete, glänzende, smaragdgrüne, dicke, rhombische Prismen, die durch Reductionsmittel oder im Lichte zu compacten rothen Krystallmassen reducirt werden.

Dass in den Tridipyridyl- $\psi$ -Ferrisalzen  $(C_{10}H_8N_2)_3FeR_3$  alle drei Säurereste austauschbar sind, ergibt sich ohneweiters aus der Bildung des Chloroplatinates durch Fällung einer beliebigen Lösung mit Platinchlorwasserstoffsäure.

Ich musste mir naturgemäss die Frage vorlegen, ob die Fähigkeit des  $\alpha\alpha$ -Dipyridyls, sich mit Ferrosalzen zu stabilen Verbindungen zu vereinigen, nicht auch anderen organischen Basen zukomme.

Da aus der Literatur hierüber nichts zu ersehen war, habe ich eine ganze Reihe organischer Basen geprüft und hiezu den gleichen Weg eingeschlagen, der mich zur Entdeckung der Zink- und Cadmiumverbindungen des  $\alpha\alpha$ -Dipyridyls geführt hatte.

Ich versetzte Ferrosulfatlösung mit einem Überschuss der zu prüfenden Base und fügte dann Dipyridyl zu. Wenn das Ferrosalz mit der (im Überschuss anwesenden) Base sich verbunden hat, so kann die rothe Färbung mit nachträglich zugesetztem Dipyridyl nicht eintreten, respective, wenn die entstandene Verbindung von sehr geringer Stabilität ist, so durfte die Rothfärbung nur ganz allmählig entstehen.

Als ich in dieser Weise eine Reihe von Basen, wie Anilin, Toluidin, die zwei Naphtylamine, die drei Phenyldiamine, Benzidin, Chinolin und andere prüfte, zeigte sich in allen Fällen, dass die Dipyridylreaction sofort in voller Schärfe und Intensität eintrat, also keine Eisenverbindungen der geprüften Basen entstanden waren.

Viel auffallender als dieses Ergebniss war mir, dass die dem  $\alpha\alpha$ -Dipyridyl bis auf die Lage der Stickstoffatome ganz gleich gebauten Isomeren,  $\alpha\beta$ -,  $\beta\beta$ - und  $\gamma\gamma$ -Dipyridyl, nicht befähigt sind, sich mit Ferrosalzen zu verbinden, denn dies deutete darauf hin, dass diese Fähigkeit vielleicht nur Orthodiaminen zukomme.

In dieser Annahme wurde ich unterstützt, da ein bei der Gewinnung des  $\alpha\alpha$ -Dipyridyl in geringer Menge nebenbei entstehendes Product,<sup>1</sup> wahrscheinlich ein Condensationsproduct des Dipyridyls mit Ferrosalzen, intensiv violette, Seide färbende Verbindungen liefert.

Ferner gibt das Reductionsproduct des Dipyridyls, das  $\alpha\alpha$ -Dipiperidyl, auf Zusatz von Eisenvitriol eine violblaue Lösung,<sup>2</sup> die mit Säuren gekocht werden kann, ohne sich zu

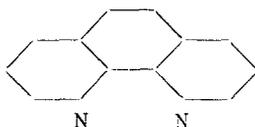
<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 10, 387.

<sup>2</sup> In der citirten Abhandlung findet sich, dass das ganz gereinigte Dipiperidyl diese Reaction nicht mehr gibt, sondern nur die nicht vollständig

entfärben, und die auf Zusatz von Platinchlorwasserstoff und anderen Fällungsmitteln krystallisirte, intensiv gefärbte Niederschläge abscheidet. Hingegen gibt das  $\alpha\beta$ -Dipiperidyl keine Eisenverbindung.

Von einer den Dipyridylen sehr nahestehenden Körperclassen, den Phenantrolinen, sind derzeit nur zwei bekannt, das Phenantrolin schlechtweg und das Pseudophenantrolin, ersteres dem  $\alpha\beta$ -, letzteres dem  $\beta\beta$ -Dipyridyl entsprechend.

Keines von beiden gibt Verbindungen mit Ferrosalzen. Da ich vermuthete, dass das dem  $\alpha\alpha$ -Dipyridyl analog gebaute, bisher unbekanntes » $\alpha$ -Phenantrolin«



die Eigenschaften des ersteren theilen werde, habe ich diese Substanz synthetisch hergestellt und untersucht.

Meine Vermuthung erwies sich als richtig, denn in der That gibt das neue  $\alpha$ -Phenantrolin Metallverbindungen, die den des  $\alpha\alpha$ -Dipyridyl in geradezu erstaunlicher Weise ähnlich sind. Speciell die Triphenantrolinferrosalze sind rothe Farbstoffe und lassen sich unter denselben Bedingungen, wie die Tridipyridylferrosalze, zu blau gefärbten Triphenantrolinferriverbindungen oxydiren, die wieder den Tridipyridylferrisalzen aufs vollkommenste gleichen.

Rechnen wir hinzu, dass das einzige Diamin aus dem schon früher Metalliake<sup>1</sup> — Kobaltiammine und Platinbasen — erhalten wurden, das Äthylendiamin ist, und dass diese Base, wie ich durch das Ausbleiben der Dipyridylreaction fand, auch Ferroverbindungen liefert, so werden wir uns der Erkenntniss nicht verschliessen können, dass die Orthostellung der Stick-

reducirten Präparate. Eine kleine Substanzmenge, die sich bei zehnjährigem Aufbewahren im zugeschmolzenen Glasröhrchen völlig farblos erhalten hatte, gab aber die Reaction sehr schön. Sie war frei von Dipyridyl, mag aber Zwischenproducte enthalten haben.

<sup>1</sup> Jörgensen, J. pr. Ch. [11], 39, 1 und 41, 440.

stoffatome Diamine zur Bildung von Metallliaken besonders geeignet macht.

Wir können sogar noch einen kleinen Schritt weiter gehen.

Die beiden Molekülhälften des  $\alpha\alpha$ -Dipyridyl sind durch eine einfache Kohlenstoffbindung verkettet, man muss daher eine genäherte (cis) und eine entfernte (trans) Stellung der Stickstoffatome unterscheiden, die ununterbrochen in einander übergehen.

Dass Dipyridyl in der Cis-Stellung mit Metallsalzen reagiert, wird wahrscheinlich gemacht durch das absolut gleiche Verhalten des  $\alpha$ -Phenantrolins, bei welchem die Stickstoffatome unbeweglich in der Cis-Stellung fixirt sind und eine Trans-Stellung überhaupt nicht existirt.

Wir haben daher allen Grund, die Cis-Orthostellung als die zu bezeichnen, die Diamine zur Bildung von Metallliaken besonders geeignet macht.

Es sei hier nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass vom theoretischen Standpunkt zwar über die Fähigkeit oder Unfähigkeit eines Monamines, Metallliake zu liefern, nichts a priori ausgesagt werden kann, dass hingegen bei Diaminen ganz bestimmte Forderungen aufgestellt werden müssen.

Die strücturchemische Theorie, welche die Stickstoffe als fünfwerthig und zu Ketten aneinandergereiht annimmt, fordert, dass zwischen zwei Stickstoffen eines und desselben Diaminmoleküls Verbindung möglich ist.

Die A. Werner'sche<sup>1</sup> Theorie wieder verlangt, dass die Distanz zweier Stickstoffatome desselben Diamins der Entfernung je zweier »Coordinationspunkte« entspreche. Diese beiden im Princip ganz verschiedenen Forderungen sind praktisch wohl identisch, und es ist klar, dass ihnen Orthodiamine am besten genügen werden.

Die neu aufgefundenen Regelmässigkeiten können demnach, da mit beiden Theorien in Übereinstimmung, zur Entscheidung zwischen denselben nicht beitragen.

Wir werden übrigens weiterhin noch Thatsachen kennen lernen, die nach der A. Werner'schen Theorie gar keiner

---

<sup>1</sup> Zeitschr. anorg. Ch., 3, 267; 8, 153 und die folgenden Abhandlungen.

besonderen Erklärung bedürfen, nach der structurchemischen hingegen nur mit grosser Willkür erklärt zu werden vermögen.

### $\alpha$ -Phenantrolin.

Über diese Base werde ich späterhin in einer eigenen Abhandlung ausführlicher berichten, für jetzt dürften die folgenden Daten genügen.

Das  $\alpha$ -Phenantrolin wurde durch die Glycerinsynthese aus Orthophenylendiamin in einer Ausbeute von über 30%, aus Orthoamidochinolin in noch besserer erhalten, die Isolirung geschah in von der usuellen Aufarbeitungsmethode nicht wesentlich abweichender Art.

Die neue Base krystallisirt aus Wasser, in dem sie in der Hitze ziemlich reichlich, in der Kälte schwer löslich ist, wenn die sehr gern eintretende Übersättigung vermieden wird, mit einem Krystallwasser, das im Vacuum entfernt werden kann.

Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 117° und kocht unzersetzt über der Thermometergrenze. Das Hydrat bildet glasglänzende, anscheinend hexagonale, von 12 Fünfecken begrenzte, an gewisse Quarzformen erinnernde Krystalle, die in Äther schwer, in Alkohol leicht löslich sind, bei 102° und unter kochendem Wasser schmelzen. Mit Wasserdämpfen geht nichts über.

#### Analyse des Hydrates:

- I. 0·2994 g gaben 0·0269 g Wasser ab.
- II. 0·1855 g gaben 0·4924 g Kohlensäure und 0·0805 g Wasser.
- III. 0·2240 g gaben 0·5965 g Kohlensäure und 0·1005 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{13}H_8N_2 + H_2O$
	I.	II.	III.	
H <sub>2</sub> O . . . . .	8·98	—	—	9·09
CO <sub>2</sub> . . . . .	—	72·36	72·62	72·73
H . . . . .	—	4·82	4·99	5·05

Das Chloroplatinat fällt durch Platinchlorwasserstoffsäure aus der salzsauren oder schwefelsauren Lösung des Phenantrolins in mattgelben mikroskopischen Säulen und zu Drusen vereinigten stumpfen Nadeln, die in Wasser ganz unlöslich sind. Es enthält  $1\frac{1}{2}$  oder 2 im Vacuum entweichende Krystallwasser.

I. 0·2323 g gaben 0·0089 g Wasser ab.

II. 0·2549 g gaben 0·0098 g Wasser ab und lieferten 0·0619 g Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für (C <sub>19</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	
	I.	II.	+1½ H <sub>2</sub> O	+2 H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O . . . . .	3·83	3·84	3·40	4·47
Pt . . . . .	—	24·28	24·42	24·15

Analyse des trockenen Salzes:

0·2210 g gaben 0·3044 g Kohlensäure, 0·0544 g Wasser und 0·0555 g Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für (C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>
	I.	II.	
C . . . . .	37·55		37·47
H . . . . .	2·73		2·34
Pt . . . . .	25·11		25·27

Das Bichromat fällt aus schwach angesäuerter Lösung mittelst Kaliumbichromat in kalt sehr schwer, heiss etwas mehr löslichen, gelben, scharfen Nadeln, die im Vacuum entweichendes Krystallwasser enthalten.

I. 0·2560 g gaben 0·0648 g Chromoxyd.

II. 0·1713 g gaben 0·0113 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für (C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
	I.	II.	+2 H <sub>2</sub> O	+2½ H <sub>2</sub> O
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	25·31	—	24·88	24·52
H <sub>2</sub> O . . . . .	—	6·60	5·85	7·23

Analyse des trockenen Salzes:

0·1578 g gaben 0·2862 g Kohlensäure, 0·0410 g Wasser und 0·0423 g Chromoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
C . . . . .	49·47	49·74
H . . . . .	2·89	3·11
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	26·80	26·42

Die Constitution des  $\alpha$ -Phenantrolins ist durch seine Synthese eindeutig gegeben.

Durch Oxydation mit Permanganat wird eine Dicarbonsäure erhalten, deren Kalksalz, mit Kalk destillirt,  $\alpha\alpha$ -Dipyridyl mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften liefert.

Hiedurch wird sowohl der normale Verlauf der Synthese bestätigt, als auch die Constitution des  $\alpha\alpha$ -Dipyridyls definitiv sichergestellt.<sup>1</sup>

#### Eisenverbindungen des $\alpha\alpha$ -Phenantrolins.

Für das Verhalten des  $\alpha$ -Phenantrolins zu Ferrosalzen (und anderen Metallsalzen) und für die Eigenschaften der entstehenden Verbindungen gilt fast Punkt für Punkt das, was ich bereits bei den Dipyridylverbindungen gesagt habe; ausser durch Farbennüance, Krystallform und Wassergehalt unterscheiden sich die beiden Verbindungsreihen nicht, auch die Löslichkeitsverhältnisse sind fast die gleichen.

Ich kann mich daher kurz fassen.

Triphenantroliniferrosulfat. Die Lösung wurde durch Eintragen der berechneten Mengen Phenantrolinhydrat in Eisenvitriollösung hergestellt. Arbeitet man mit Überschuss von Phenantrolin, so ist dasselbe durch Ausschütteln zu entfernen. Über das Verhalten der gelbstichig rothen, dunklen Lösung

<sup>1</sup> Die Bildung des Dipyridyls aus picolinsaurem Kupfer und die Oxydation zu Picolinsäure, die in der älteren Abhandlung (Monatshefte für Chemie. 10, 372) beschrieben sind, sind kein absolut sicherer Beweis; danach allein könnte das Dipyridyl (wenn auch höchst unwahrscheinlich)  $\alpha\gamma$ -Dipyridyl sein.

gegen Alkalien, Säuren, Schwefelammon gilt das bei den Dipyridylverbindungen vorgebrachte. Lösliche Triphenantrolin-ferrosalze färben Seide und Wolle fleischroth.

Triphenantrolin-ferrobromür fällt aus der Sulfatlösung durch Bromkalium in schönen, rothen, anscheinend tetragonalen Prismen mit aufgesetzter Pyramide. Das Salz enthält 7 Krystallwassermoleküle, die im Vacuum entweichen.

- I. 0·2589 g verloren 0·0361 g Wasser und gaben 0·1097 g Bromsilber.  
 II. 0·2143 g gaben 0·3833 g Kohlensäure, 0·0748 g Wasser und 0·0196 g Eisenoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_{12}H_8N_2)_3FeBr_2 + 7H_2O$
	I.	II.	
H <sub>2</sub> O . . . . .	13·95	—	14·28
Br . . . . .	18·04	—	18·14
C . . . . .	—	48·78	48·98
H . . . . .	—	3·88	4·31
Fe . . . . .	—	6·40	6·35

Kochsalz oder Salzsäure fällt aus einer Triphenantrolin-ferrolösung das dem Bromür sehr ähnliche krystallisirte Chlorür.

Jodkalium fällt im Überschuss fast unlösliche, verzerrt sechsseitige, meist zu Zwillingen gepaarte Tafeln.

Brom in Bromkalium fällt braunroth, amorph.

Jod in Jodkalium röthlichbraun.

Kaliumbichromat fällt aus der schwach angesäuerten Lösung rosenrothe Nadeln und Tafeln, die häufig durch Brücken in paralleler Stellung vereinigt sind:

Platinchlorwasserstoff fällt aus äusserst verdünnter Lösung orangerothe, schief abgeschnittene, dünne Prismen, die meist zu zweit zangenartig gekreuzt stehen. Mehrere solche Paare vereinigen sich zu Sternen.

Rhodankalium fällt aus neutraler Lösung rothe, vier und sechsseitige Tafeln; aus angesäuertes dunkelrothe, zackige, sich kreuzende Nadeln und unscharfe gestreifte Prismen.

Ferrocyankalium fällt einen nur undeutlich krystallinischen, gelblich rothen Niederschlag.

Ferricyankalium fällt die neutrale Lösung nicht, aus der sauren gelbstichig rothe, zu zwei parallelliegende dünne Nadeln.

Pikrinsäure fällt einen amorphen, sehr voluminösen, ziegelrothen Niederschlag.

### Oxydation der Triphenantrolinferroverbindungen.

Eine Sulfat oder Chlorürlösung wird durch Permanganat, Chlorwasser oder Salpetersäure zu einer blauen Lösung der  $\psi$ -Ferriverbindung oxydirt; die Erscheinungen sind dieselben wie die bei den Dipyridylverbindungen bereits beschriebenen.

Zur Oxydation einer Lösung von 0·620 g Phenantrolinhydrat (3 Moleküle) und 0·2883 g Eisenvitriol (1 Molekül) wurden nach dem Ansäuern 6·5  $cm^3$  Permanganatlösung (1  $cm^3 \equiv 0\cdot00500$  g  $KMnO_4$ ) verbraucht, während die Rechnung 6·55  $cm^3$  erfordert.

Platinwasserstoffsäure fällt aus der blauen Lösung sehr feine, zu Drusen gruppirte, chromgrüne, unlösliche Nadeln des wasserhaltigen Chloroplatinates; das Krystallwasser entweicht im Vacuum unter Zurücklassung des olivengrauen, wasserfreien, mit Wasser wieder grün werdenden Salzes. Das befeuchtete Salz wird am Licht äusserst rasch roth (Reduction).

1·3021 g verloren 0·1483 g Wasser.

In 100 Theilen:

		Berechnet für	
		$(C_{12}H_8N_2)_6Fe_2(PtCl_6)_3$	
Gefunden <sup>1</sup>		+17 H <sub>2</sub> O	+18 H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O . . . . .	11·39	11·25	11·84

Analyse der trockenen Verbindung:

I. 0·2155 g gaben 0·2817 g Kohlensäure, 0·0396 g Wasser und 0·0664 g Gemisch von Eisenoxyd und Platin.

<sup>1</sup> Aus denselben Gründen wie beim Tridipyridyl- $\psi$ -Ferrichlorplatinat ist der Wassergehalt unsicher.

II. 0·2921 g gaben 0·0890 g Gemisch von Eisenoxyd und Platin, daraus 0·0695 g Platin und 0·0206 g Eisenoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$(C_{12}H_8N_2)_6Fe_2(PtCl_6)_3$
C . . . . .	35·65	—	35·85
H . . . . .	2·04	—	1·99
Pt+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .	30·81	30·47	30·82
Pt . . . . .	—	23·79	24·18
Fe . . . . .	—	4·94	4·65

Sublimat fällt aus der schwach sauren Triphenantrolin- $\phi$ -Ferrisalzlösung grüne undeutliche Krystalle, die sich durch Zusatz von viel Salzsäure lösen, worauf beim Verdünnen sehr schöne, smaragdgrüne, glänzende, dreieckige Tafeln (vielleicht hexagonale Hemiëdrie) auskrystallisiren.

Diese ungemein charakteristischen dreieckigen Formen werden am sichersten erhalten, wenn zu einer verdünnten blauen Lösung circa  $\frac{1}{2}$  Volum halbverdünnter Salzsäure und dann Sublimat bis zur beginnenden Trübung zugesetzt wird; beim Reiben mit dem Glasstabe scheiden sich rasch die glitzernden Dreiecke aus.

Goldchlorwasserstoffsäure fällt einen blaugrünen amorphen Niederschlag.

Alles, was über die Reducirbarkeit der Tridipyridyl- $\phi$ -Ferrisalze gesagt wurde, gilt wörtlich von den entsprechenden Phenantrolinverbindungen.

Aus dem glatten umkehrbaren Übergang der Tridipyridylferro- und Triphenantrolinferroverbindungen in die  $\phi$ -Ferriverbindungen lassen sich theoretisch nicht unwichtige Schlüsse ziehen, vorausgesetzt, dass bei diesen Reactionen das Molekül als Ganzes betheilig ist und nicht etwa gespalten wird, so dass die Bildung der bei den Oxydationsstufen auseinander, nicht einem Zerfall des Moleküls in die Base und Ferrosalz, beziehungsweise Ferrisalz, Oxydation, respective Reduction des Eisensalzes und darauffolgendem Wiederzusammentreten zugeschrieben werden kann.

Diese Prozesse erscheinen zwar ganz und gar unwahrscheinlich; bei der Wichtigkeit der Feststellung ist es aber doch angezeigt, den Beweis für die Unmöglichkeit derselben zu liefern.

Ferrisalze reagiren nicht auf Dipyridyl oder Phenantrolin unter Bildung der blauen Salze. Es entstehen wohl z. B. beim Vermischen von Eisenchlorid mit Dipyridyl Verbindungen, welche aber braun gefärbt, schlecht charakterisirt und durch Säuren leicht zersetzlich sind. Unter keinerlei Umständen lassen sich aus Ferrisalzen und einer der beiden Basen  $\psi$ -Ferrisalze erhalten, und ihre Bildung wird nicht einmal durch bläuliche oder grünliche Färbung der Lösung angedeutet.

(Mit Rücksicht hierauf habe ich die blauen Verbindungen  $\psi$ -Ferriverbindungen genannt, da den möglicherweise noch isolirbaren, aus Ferrisalzen direct entstehenden, der Name Ferriverbindungen reservirt bleiben muss.)

Es ist daher ganz ausgeschlossen, dass die  $\psi$ -Ferrisalze bei der Oxydation der Ferrosalze aus den Spaltungsproducten entstehen.

Für den umgekehrten Process der Reduction ist Folgendes massgebend.

Eine  $\psi$ -Ferrisalzlösung kann mit 10% Schwefelsäure und noch mehr versetzt werden, auf Zusatz eines Reductionsmittels entsteht momentan die dunkelrothe Färbung der Ferroverbindung.

Hingegen reagirt eine stark angesäuerte Dipyridyllösung mit Ferrosalzen äusserst langsam; bei einem Gehalt von 10% Schwefelsäure ist erst nach Stunden eine Färbung deutlich sichtbar.

In den beiden Oxydationsstufen der Dipyridyl- und Phenantrolin-Eisenverbindungen bildet das Eisenatom und die Base einen fest zusammenhaltenden Complex, der bei allerlei Reactionen unverletzt beisammen bleibt.

Es sind demnach Metalliake, und zwar ihrer Zusammensetzung nach substituirte »Luteo-« oder »Hexamminsalze«; dies fordert auch die Austauschbarkeit sämtlicher Säurereste.

Bekanntlich hat es grosse Schwierigkeiten gemacht, die Metalliake in das chemische System ohne Verletzung der Valenzlehre einzureihen.

Um es möglich zu machen, musste angenommen werden, dass diejenigen Säurereste, welche Ionencharakter zeigen, d. h. dem Austausch gegen andere durch doppelte Umsetzung zugänglich sind, nicht direct an das Metall, sondern an den Aminstickstoff gebunden sind, und dass mehrere Aminmoleküle, bis zu vier (in den Luteoverbindungen) zu Ketten aneinander gereiht sind, wobei der Stickstoff fünfwerthig wird.

Dieser von Blomstrand angebahnten, von Jörgensen ausgebildeten structurechemischen Theorie der Metalllake hat vor einiger Zeit A. Werner eine neue umfassende Hypothese entgegengestellt, welche, den Boden der Structurchemie verlassend, annimmt, dass es zweierlei Arten von Bindungen gibt, Valenzbindungen und Coordinationsbindungen, dass ein Metallatom innerhalb der engeren, der »Coordinationsosphäre«, bis zu sechs, in den Ecken eines Oktaeders liegende Reste oder gesättigte Verbindungen festhalten kann, und dass dieser ganze Complex weiters durch die »Valenzbindungen« mit denjenigen Resten verbunden ist, die der doppelten Umsetzung fähig sind, während die durch Coordinationsbindungen festgehaltenen nicht austauschbar sind.

Es ist nun schon recht schwer, sich die neuen Verbindungen etwa in der Art, wie Jörgensen die Luteoverbindungen formulirt, gebaut vorzustellen, denn es ist dazu nöthig, 4 Stickstoffe zweier Dipyridyle in ähnlicher Weise aneinanderzureihen, wie die 4 Stickstoffe von 4 Ammoniak oder 2 Äthylendiaminmolekülen. Noch schwieriger wird die Vorstellung bei den Phenantrolinverbindungen, weil beim Phenantrolin die Lage der beiden Stickstoffatome eines Moleküls unveränderlich fixirt ist.

Doch würde ich mich von dem abenteuerlichen Bau und der inneren Unwahrscheinlichkeit, etwa der folgenden correspondirenden Formeln, von den I Triphenantrolinferrochlorür II und III Triphenantrolin- $\psi$ -Ferrichlorid darstellt, allein noch nicht abschrecken lassen, dieselben oder ähnliche für denkbar zu halten.

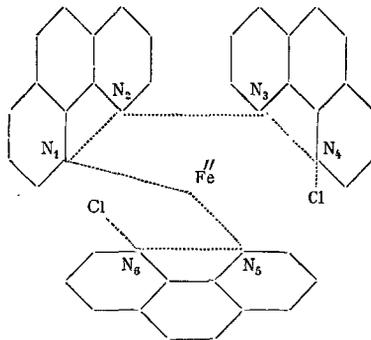
Aber die beiden Substanzen sind durch Hinzufügen und Wegnehmen eines Chloratoms äusserst glatt in verdünntester Lösung und in der Kälte ineinander überführbar, und es muss hiebei die von der structurechemischen Theorie selbst aufgestellte

Forderung erfüllt werden, dass sämtliche Chloratome nicht an das Eisenatom, sondern an Stickstoffatome gebunden sein müssen.

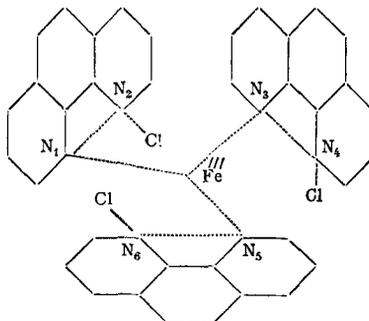
Soll  $\psi$ -Ferrichlorid aus der Ferroverbindung entstehen, so muss das herantretende Chloratom an den Stickstoff  $N_2$  treten, die Verbindung zwischen  $N_2$  und  $N_3$  muss gelöst, dagegen eine neue zwischen  $N_3$  und dem Eisenatom, das nun dreiwertig ist, geschlossen werden.

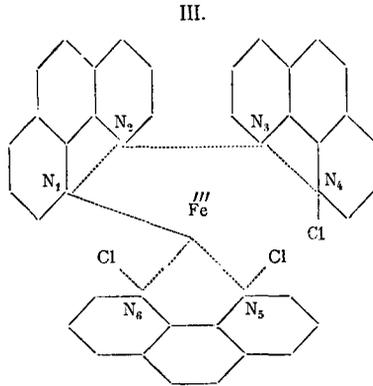
Oder wenn man das Triphenantrolin- $\psi$ -Ferrichlorid nach III formuliert (ganz entsprechend der structurchemischen Auffassung der Luteokobaltsalze), so muss die Bindung zwischen  $N_5$  und  $N_6$  gelöst und eine neue zwischen  $N_6$  und dem Eisenatom hergestellt werden.

## I.



## II.





Selbstverständlich kann man ausser den als Beispiel benützten noch manche andere Formel construiren, aber es ist der Natur der Sache nach unmöglich, solche zu finden, bei denen der Übergang der beiden Oxydationsstufen ineinander ohne mindestens ebenso complicirte Umlagerung des ganzen Moleküls geschehen kann.

Dies gilt auch dann, wenn man die Moleculargewichte beider Verbindungsreihen oder nur einer verdoppelt.<sup>1</sup> Denn sämtliche Stickstoffe sind bereits fünfwerthig, und ein Säurerest kann nur dann herantreten, wenn dafür eine Stickstoffbindung gelöst wird; damit wird gleichzeitig ein zweites Stickstoffatom ungesättigt und tritt an das dreiwertig gewordene Eisenatom.

Genau die umgekehrten Vorgänge müssen sich bei der Reduction der  $\psi$ -Ferriverbindungen abspielen.

Demnach ist die Theorie der Metallake, welche zur Erklärung der besonderen Eigenschaften derselben, ohne mit der Valenzlehre in Collision zu kommen, geschaffen wurde, nur dann im Stande die neuen Verbindungen in sich einzuschliessen, wenn zur Erklärung einfacher und glatter Vorgänge complicirte und unwahrscheinliche Annahmen gemacht werden.

<sup>1</sup> Meine Bemühungen, die Moleculargewichte der Tridipyridyl- und Triphenantrolinferrosalze zu bestimmen, haben in Folge der geringen Siedepunktdepressionen (Alkohol als Lösungsmittel) zu keinem Resultate geführt; es ist eben das Moleculargewicht bei einfachster Formel schon recht gross.

Hingegen kann in den geschilderten Vorgängen nichts erblickt werden, was bei Zugrundelegung der A. Werner'schen Theorie erst einer besonderen Erklärung bedürfte.

Es spricht aber noch Anderes gegen die structurchemische Auffassung der neuen Verbindungen.

Die Bildung der hauptsächlichsten Vertreter der Metalliake ist durchaus kein einfacher Vorgang.

So dient z. B. als Ausgangsmaterial für die Cobaltbasen Cobaltsalz, das in ammonikalischer Lösung bei Anwesenheit von Ammonsalzen oxydirt wird. Die primär auftretenden Producte sind recht zahlreich und, je nach den Versuchsbedingungen, verschieden. Abgesehen von dem bald wieder verschwindenden Oxycobaltiaksalz entstehen z. B. aus Chlorcobalt, Ammoniak und Luftsauerstoff Luteocobaltchlorid, neben Purpureosalz und Roseosalz; die Ausbeute ist bei weitem nicht quantitativ.

Unter diesen Umständen war es bisher kein Bedürfniss für die Bildung der Metalliake einfache Vorgänge anzunehmen, und es erschien nicht bedenklich, dass die Function der Ammoniakmoleküle eine verschiedene ist, indem sich — um bei dem Beispiel zu bleiben — 2 Moleküle einzeln zwischen das Metall und zwei Chloratome einschieben, vier andere aber sich aneinanderreihen und zu viert zwischen das Metall und ein Chloratom treten, so das unsymmetrische complexe Molekül, Luteocobaltchlorid<sup>1</sup> bildend.

Ganz anders liegt die Sache bei den neuen Ferrobasen. Diese entstehen in wässriger, beliebig verdünnter Lösung durch blosses Mischen der Bestandtheile, momentan und quantitativ, ohne Nebenproducte.

Wir werden für diesen einfachen Vorgang eine möglichst einfache Deutung suchen müssen, nach der vor Allem die Function aller drei Moleküle Diaminbase die gleiche ist. Dieser

<sup>1</sup> Es ist allerdings merkwürdig, dass die Zahl der Ammoniakmoleküle im Maximum 6 ist und nicht 12. Denn die Kette von 4 Ammoniaken muss als sehr stabil angesehen werden, da sie beim Abbau der Luteoverbindungen zu den Purpureosalzen und weiter intact bleibt, während die einzeln stehenden Moleküle eliminiert werden.

Warum sich diese Kette nur einmal bildet und nicht wenigstens Nebenproducte auftreten, die dieselbe zwei- oder dreimal enthalten, ist nicht gut einzusehen.

Forderung kann keine structurechemische Formulierung gerecht werden, da es unmöglich ist, die 3 Moleküle Base auf die 2 Valenzen des Eisens in der Ferroform so zu vertheilen, dass nicht wenigstens die Function eines Moleküls von der der beiden anderen verschieden wäre.

Es ist mir wohl bewusst, dass den eben vorgebrachten Betrachtungen manches Subjective innewohnt, doch glaube ich, dass auf einem Gebiete wie dem der Metalliake, wo exacte Beweise so schwer zu finden sind, auch solche Beiträge nicht verschmäht werden dürfen.

Es erübrigt an dieser Stelle noch, von den rothen und gelben Färbungen zu sprechen, welche Pyridin- $\alpha$ -Carbonsäuren, und nur diese, mit Ferrosalzen liefern.

Wenngleich diese Färbungen mit der, die  $\alpha\alpha$ -Dipyridyl — gleiche Concentration vorausgesetzt — gibt, in Bezug auf Intensität gar nicht verglichen werden können und Säuren und Alkalien gegenüber äusserst unbeständig sind, ist die Möglichkeit, dass hier Verbindungen ähnlicher Art vorliegen, nicht von der Hand zu weisen.

Durch die Unbeständigkeit der zweifellos vorhandenen Verbindungscomplexe (picolinsaures Eisenoxydul kann doch unmöglich rothgelb gefärbt sein) wird die Untersuchung sehr erschwert, soll aber doch versucht werden.

Endlich sei nur ganz beiläufig auf Folgendes hingewiesen. Die für die physiologische Chemie so wichtigen eisenhaltigen Verbindungen, Hämatin und salzsaures Hämin, sind ihrer ganzen Natur nach keine Salze des Eisens. Über die Art, wie das Eisen gebunden ist, können wir nicht viel aussagen, doch dürfte es kaum einer Eisencyangruppe angehören. Bei künftigen Studien über diese Substanzen wird die Möglichkeit, dass hier Metalliakverbindungen vorliegen, zu berücksichtigen sein.<sup>1</sup>

### Tridipyridylnickelsalze.

Eine Nickellösung, in Dipyridyllösung eingetragen, verändert die Farbe von grün in rosenroth.

<sup>1</sup> Selbstverständlich hat die Farbe des Hämatins, die ja auch dem eisenfreien Spaltungsproduct, Hämatoporphyrin, zukommt, hiemit keinen Zusammenhang.

Zur Darstellung einer Sulfatlösung wurde 1 Molekül Nickelvitriol allmählig zu 3 Molekülen in Wasser suspendirtem Dipyridyl zugesetzt, wobei alles in Lösung geht.

Tridipyridylnickelbromür fällt aus der Sulfatlösung durch überschüssiges Bromkalium in dünnen, rosenrothen, sechsseitigen Täfelchen, die in circa 50 Theilen Wasser löslich, in concentrirter Bromkaliumlösung unlöslich sind.

Das Salz hat  $6\frac{1}{2}$  Moleküle im Vacuum entweichendes Krystallwasser.

- I. 0·2067 g gaben 0·0302 g Wasser und 0·0967 g Bromsilber.  
 II. 0·2245 g gaben 0·3687 g Kohlensäure, 0·0903 g Wasser und 0·0200 g Nickeloxydul.  
 III. 0·2060 g gaben 0·3377 g Kohlensäure und 0·0881 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$(C_{10}H_8N_2)_3NiBr_2 + 6\frac{1}{2} H_2O$
H <sub>2</sub> O . . . . .	14·61	—	—	14·56
Br . . . . .	19·91	—	—	19·91
C . . . . .	—	44·79	44·71	44·80
H . . . . .	—	4·47	4·75	4·61
Ni . . . . .	—	7·00	—	7·29

Verhalten der Sulfatlösung gegen Reagentien:

Kochsalz und Jodkalium fällen das Chlorür, beziehungsweise Jodür, in rosenrothen sechsseitigen Tafeln.

Bromwasser fällt gelb, amorph.

Kaliumbichromat fällt aus sehr verdünnter, neutraler Lösung hellgelbe, dünne, sechsseitige, übereinander geschobene Tafeln.

Platinchlorwasserstoff fällt aus grösster Verdünnung kleine hellgelbe Krystallsterne von der Form des Tridipyridylferrochloroplatinates.

Sublimat fällt die schwach saure oder neutrale Lösung amorph, fast weiss; wird der Niederschlag mit Salzsäure gelöst, so scheiden sich beim Reiben rasch rhombische Tafeln aus.

Rhodankalium fällt sehr dünne, sechsseitige, hell rosenrothe, seidenschimmernde Blättchen.

Ferrocyankalium fällt aus neutraler Lösung zu Morgensternen gruppirte, kurze Nadeln, aus angesäuerter, neben diesen breite dünne Platten von gelber Farbe.

Ferricyankalium fällt aus neutraler oder angesäuerter Lösung undeutliche Krystalle.

Pikrinsäure fällt gelb, amorph.

### Triphenantrolinnickelsalze.

Die Darstellung des Bromürs geschah wie die der vorigen Verbindung; es bildet rosenrothe, lange, schmale, schief abgeschnittene, vier- und sechsseitige Tafeln, ist in Wasser ziemlich, in Bromkaliumlösung kaum löslich. Es enthält 7, im Vacuum entweichende Wassermoleküle.

0·5732 g gaben 0·0839 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NiBr <sub>2</sub> +7 H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O.....	14·64	14·24

Analyse der trockenen Verbindung:

- I. 0·2569 g gaben 0·5319 g Kohlensäure, 0·0716 g Wasser und 0·0232 g Nickeloxydul.  
 II. 0·1931 g gaben 0·0951 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für (C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NiBr <sub>2</sub>
	I.	II.	
C.....	56·47	—	56·94
H.....	3·10	—	3·16
Ni.....	7·09	—	7·72
Br.....	—	20·96	21·09

Die Sulfatlösung gibt folgende Reactionen:

Mit Kochsalz einen wie das Bromür krystallisirten Niederschlag.

Mit Jodkalium rosenrothe, vier- und sechsseitige Tafeln.

Mit Bromwasser einen amorphen gelben, mit Jod in Jodkalium einen amorphen braunen Niederschlag.

Mit Platinchlorwasserstoff in sehr verdünnter Lösung sehr wechselnde, gelbe Krystalle, bald vierseitige Tafeln, bald briefcouvertartige Formen, bald feine, zu Drusen gruppirte Nadeln; mit der Zeit verwandeln sich alle in die letzteren.

Mit Goldchlorwasserstoff entsteht ein schmutzig gelber, amorpher Niederschlag.

Kaliumbichromat fällt gelbe, rechteckige, kleine, durch zwei Punkte an den Schmalseiten auffällige Krystalle.

Rhodankalium fällt hell rosenfarbene, fast quadratische Tafeln.

Ferrocyankalium fällt aus schwach saurer Lösung gelbe sechsseitige Tafeln.

Ferricyanalkalium fällt die neutrale Lösung nicht, aus der salzsauren scheiden sich etwas gekrümmte, zangenartig gekreuzte, gelbe, grünlich schillernde Nadeln aus.

Pikrinsäure fällt einen öligen, amorph erstarrenden Niederschlag.

### Tridipyridylcobaltosalze.

Aus der aus Dipyridyl und Cobaltsulfat wie oben erhaltenen Sulfatlösung, welche braungelb gefärbt ist, fällt Bromkalium das Bromür als gelbe, sechsseitige Tafeln aus. Es ist in circa 100 Theilen Wasser löslich, nicht in Bromkaliumlösung. Das Krystallwasser entweicht im Vacuum über Schwefelsäure.

0·1779 g gaben 0·0258 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CoBr <sub>2</sub> +6½H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O . . . . .	14·50	14·56

Das wasserfreie Salz ergab folgende Zahlen:

- I. 0·1507 g gaben 0·2881 g Kohlensäure und 0·0507 g Wasser.
- II. 0·1955 g gaben 0·1070 g Bromsilber und 0·0167 g Cobalt.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Elektrolytisch.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CoBr <sub>2</sub>
	I.	II.	
C .....	52·14	—	52·43
H .....	3·74	—	3·50
Br .....	—	23·29	23·30
Co .....	—	8·54	8·53

Aus der Sulfatlösung werden durch Kochsalz und durch Jodkalium die den Krystallen des Bromürs gleichenden des Chlorürs und Jodürs ausgefällt.

Eine Bromürlösung gibt folgende Reactionen:

Bromwasser fällt einen amorphen, gelben, Jod in Jodkalium einen braunen Niederschlag.

Kaliumbichromat fällt die neutrale Lösung nicht, in der angesäuerten entsteht eine ölige Trübung.

Platinchlorwasserstoffsäure fällt aus neutraler Lösung zu Sternen gruppirte, zackige, kleine Nadeln, ähnlich wie Tri-dipyridylferrochloroplatinat aussehend.

Goldchlorwasserstoffsäure fällt einen zunächst amorphen Niederschlag, der sich in schmale sechsseitige Tafeln umwandelt.

Rhodankalium fällt einen öligen Niederschlag, der bald krystallinisch wird, indem sechsseitige Tafeln und kurze Säulen, sowie zahnradähnlich Aggregate entstehen.

Ferrocyankalium erzeugt eine intensiv blaue Lösung, aus der verdünnte Salzsäure graublaue amorphe Flocken fällt.

Ferricyankali erzeugt keinen Niederschlag.

Pikrinsäure fällt ein gelbes, amorph erstarrendes Öl.

### Triphenantrolincobaltosalze.

Die wie oben hergestellte braungelbe Sulfatlösung lässt auf Zusatz von Kochsalz, das Chlorür, hellgelbe, sechsseitige, oft schmale nadelförmige Tafeln, auf Zusatz von Jodkalium, das Jodür, gelbe vier- und sechsseitige Tafeln und Prismen, auf Zusatz von Bromkalium, das Bromür, in Form von vierseitigen Prismen und sechsseitigen Tafeln und Nadeln fallen.

Das letztere wurde aus Wasser umkrystallisirt und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·3048 g lufttrockener Substanz verloren im Vacuum 0·0486 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{12}H_8N_2)_3CoBr_2+8H_2O$
H <sub>2</sub> O . . . . .	15·95	15·95

0·2410 g getrocknetes Salz gaben 0·5019 g Kohlensäure und 0·0685 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{12}H_8N_2)_3CoBr_2$
C . . . . .	56·76	56·94
H . . . . .	3·16	3·16

Eine wässrige Lösung des Bromürs zeigt folgendes Verhalten:

Bromwasser fällt einen dunkelgelben, durch Salzsäure hellgelb werdenden Niederschlag.

Jod in Jodkalium fällt einen braunen amorphen Niederschlag.

Platinchlorwasserstoff fällt einen gelben, aus sehr kleinen, prismatischen Kryställchen bestehenden Niederschlag.

Goldchlorwasserstoff fällt gelb, amorph.

Kaliumbichromat erzeugt eine amorphe, sich sogleich in gelbe, wetzsteinartige, gekrümmte Nadeln umwandelnde Fällung.

Sublimat fällt amorph.

Rhodankalium zunächst amorph, bald tritt Umwandlung ein in rechteckige chamoisgelbe Tafeln und Prismen.

Ferrocyankalium gibt eine blaugrüne Färbung, in angesäuertem Lösung einen schmutziggrünen Niederschlag.

Ferricyanalkalium erzeugt einen Niederschlag aus dicken, gelben, sechsseitigen Tafeln und Prismen.

Pikrinsäure fällt gelb, amorph.

Die beschriebenen Verbindungen von Dipyridyl sind Phenantrolin mit Cobalt und Nickelsalzen, vom Typus der Hexamminverbindungen, sind nicht das einzige Product der Reaction.

Wenn man bei der Darstellung der Nickelverbindungen von der angegebenen Darstellungsart abweicht, indem man umgekehrt die Base in die Nickellösung allmählig einträgt, so geht die sonst theoretische Ausbeute an Bromür zurück und sinkt bei dreifachem Überschuss des Nickelsalzes auf circa 60%.

In der Mutterlauge befindet sich in diesem Falle eine Nickelverbindung, welche in Form von glänzenden blauen Krystallen isolirt werden kann, und die auf 1 Molekül Nickel weniger als 3 Moleküle Base enthält.

Bei der Gewinnung der Cobaltverbindungen lassen sich auch unter Anwendung der theoretischen Mengen der Bestandtheile kaum 50% der berechneten Menge der Hexamminbasen gewinnen.

Die entstehende Sulfatlösung ist braungelb gefärbt und behält die Farbe nach Ausfällung des Bromürs und überschüssigem Bromkalium, trotzdem dieses alles Hexamminsalz entfernt. Bei langem Stehen der Mutterlauge scheiden sich aus dieser compacte violette Krystalle aus, die in Wasser mit derselben Farbe (schwer) löslich sind. Diese Krystalle werden als Hauptproduct erhalten, wenn Dipyridyl, beziehungsweise Phenantrolin in eine warme Lösung von überschüssigem Cobaltsalz eingetragen werden.

Sie enthalten ebenfalls weniger Base als die oben beschriebenen.

Alle diese Verbindungen harren noch einer näheren Untersuchung.

### **Kupferverbindungen des Dipyridyls und Phenantrolins.**

Es existiren zwei Reihen von Verbindungen, die auf 1 Molekül Kupfer 1, beziehungsweise 2 Moleküle Base enthalten. Die letzteren entstehen aus Kupfersalz und überschüssiger Base, verlieren 1 Molekül Base leicht durch Säuren und durch Ferrosalze, hiebei in die einfacher zusammengesetzten Salze übergehend. Sie sind noch ungenügend untersucht. Die ersteren sind ausserordentlich stabil, werden durch

Säuren nicht zersetzt und entstehen aus überschüssigem Kupfersalz und der Base in beliebig stark saurer Lösung, sogar in der Siedehitze.

Dipyridylkupfersulfat fällt beim Vermischen von Kupfersulfat mit nicht überschüssigem Dipyridyl oder Dipyridylsulfat, auch bei Anwesenheit überschüssiger Schwefelsäure in feinen, dünnen, trüb himmelblauen, in Wasser sehr schwer, in Sulfaten noch schwieriger löslichen Nadeln, die 2 Moleküle Wasser enthalten. Dieses entweicht nicht im Vacuum, kaum bei 100°, vollständig bei 130—150°.

- I. 0·2427 g gaben 0·0536 g Kupferoxyd.
- II. 0·2343 g gaben 0·1534 g Baryumsulfat.
- III. 0·3022 g gaben 0·0665 g Kupferoxyd.
- IV. 0·2449 g gaben 0·263 g Wasser und 0·0530 g Kupferoxyd.
- V. 0·2270 g gaben 0·2815 g Kohlensäure, 0·0715 g Wasser und 0·0511 g Kupferoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_{10}H_8N_2CuSO_4 + 2H_2O$
H <sub>2</sub> O ...	—	—	—	10·74	—	10·26
C .....	—	—	—	—	33·82	34·18
H .....	—	—	—	—	3·50	3·42
Cu ....	17·60	—	17·55	17·26	17·93	17·95
SO <sub>4</sub> ....	—	26·98	—	—	—	27·35

Dipyridylkupferchlorid aus Kupferchlorid und Dipyridyl (Salzsäure hindert die Bildung nicht) bildet grüne, compacte, undeutlich ausgebildete Krystalle, die, in Wasser ziemlich löslich, durch Salzsäure oder Chloride ausgesalzen werden.

Die Verbindung enthält kein Krystallwasser.

- I. 0·2667 g gaben 0·0728 g Kupferoxyd.
- II. 0·4056 g gaben 0·3984 g Chlorsilber.
- II. 0·2388 g gaben 0·3634 g Kohlensäure und 0·0655 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{10}H_8N_2CuCl_2$
	I.	II.	III.	
Cu . . . . .	21·78	—	—	21·80
Cl . . . . .	—	24·30	—	24·46
C . . . . .	—	—	41·50	41·34
H . . . . .	—	—	3·05	2·76

Die Lösung des Chlorides in Wasser gibt folgende Reactionen:

Concentrirte Bromkaliumlösung fällt braune, sehr flächenreiche; abgerundete Körner, die in reinem Wasser mit blaugrüner Farbe löslich sind, und durch Bromkalium, wie beschrieben, gefällt werden.

Jodkalium fällt aus sehr grosser Verdünnung einen braunen unlöslichen Niederschlag, der sich in wenigen Secunden in einen grünlichgelben, undeutlich krystallinischen umwandelt. Die Umwandlung ist äusserst charakteristisch.

Bromwasser gibt eine amorphe, gelbe, Jod in Jodkalium eine amorphe braune Fällung.

Platinchlorwasserstoffsäure im Überschuss fällt aus der concentrirten Lösung zu schmetterlingsartigen Formen gruppirte, dünne, sechsseitige, grüngelbe Blättchen.

Goldchlorwasserstoffsäure fällt aus beliebig grosser Verdünnung schöne, hellgrüne, meist zu Drusen vereinigte Nadelchen.

Kaliumbichromat fällt grünlichgelbe, zu Sternen gruppirte Nadeln.

Sublimat erzeugt allmählig sternförmig vereinigte, kleine Nadelchen.

Rhodankalium fällt amorph, zeisiggrün.

Ferrocyankalium fällt grauviolett amorph, Ferricyan-  
kalium grünlichgelb, gelatinös.

Pikrinsäure erzeugt einen grüngelben amorphen Nieder-  
schlag.

Phenantrolinkupfersulfat, in derselben Weise erhalten wie die entsprechende Dipyridylverbindung, bildet grünblaue kurze, dicke, flächenreiche Nadeln und ist in Wasser schwer,

in Sulfaten fast unlöslich. Die Analyse stimmt am besten auf einen Gehalt von  $2\frac{1}{4}$  Molekülen Krystallwasser.<sup>1</sup> Dasselbe entweicht nicht im Vacuum, erst bei  $150^\circ$  geht es vollständig fort.

- I. 0·2853 g gaben 0·3916 g Kohlensäure, 0·0803 g Wasser und 0·0598 g Kupferoxyd.  
 II. 0·2854 g gaben 0·0308 g Wasser ab und lieferten 0·0590 g Kupferoxyd.  
 III. 0·3606 g gaben 0·2207 g Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für (C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> )CuSO <sub>4</sub>	
	I.	II.	III.	+2H <sub>2</sub> O	+2½H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O . . . . .	—	10·79	—	9·60	11·72
C . . . . .	37·43	—	—	38·40	37·50
H . . . . .	3·13	—	—	3·20	3·39
Cu . . . . .	16·72	16·49	—	16·80	16·41
SO <sub>4</sub> . . . . .	—	—	25·22	25·00	25·60

Phenantrolinkupferchlorid, wie die entsprechende Dipyridylverbindung erhalten, bildet leuchtend grüne, rauhe, knotige Nadeln, die aus wässriger Lösung durch Salzsäure oder Chloride fast vollständig gefällt werden.

Die Verbindung verliert ihr Krystallwasser schon im Vacuum.

0·2312 g gaben 0·0121 g Wasser ab.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> CuCl <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O . . . . .	5·23	5·42

Die trockene Verbindung lieferte folgende Zahlen:

- I. 0·1902 g gaben 0·3190 g Kohlensäure und 0·0483 g Wasser.  
 II. 0·2191 g gaben 0·1988 g Chlorsilber und 0·0440 g Kupfer.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Es mag leicht sein, dass die bei  $150^\circ$  getrocknete Substanz noch eine Spur Wasser enthalten hat. Mit Rücksicht auf Zersetzung derselben konnte ich die Temperatur nicht höher steigern.

<sup>2</sup> Elektrolytisch.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_8N_2CuCl_2$
	I.	II.	
C . . . . .	45·74	—	45·89
H . . . . .	2·72	—	2·55
Cl . . . . .	—	22·44	22·61
Cu . . . . .	—	20·08	20·07

Die wässrige Chloridlösung gibt folgende Reactionen:

Bromkalium im Überschuss fällt braun, in Wasser mit grünlichblauer Farbe lösliche, offenbar durch Erstarren eines zunächst gefällten Öles gebildete Krystallkörner, die sich rasch verändern, indem sie zu büschelförmig geordneten Nadeln und sanduhrförmigen Gebilden auswachsen.

Jodkalium fällt aus verdünnter Lösung amorph schwarzbraun, aus sehr verdünnter, höchstens  $\frac{1}{20}$  procentiger Lösung schmutziggelb (sehr charakteristisch).

Bromwasser fällt amorph gelb, Jod in Jodkalium braun.

Platinchlorwasserstoffsäure erzeugt aus kleinen Nadelchen bestehende grünlichgelbe Sternchen.

Goldchlorwasserstoff fällt aus grosser Verdünnung feine grünliche Nadeln.

Kaliumbichromat erzeugt einen voluminösen gelben Niederschlag, der aus relativ grossen, äusserst dünnen Tafeln besteht.

Sublimat fällt amorph.

Rhodankalium erzeugt einen mattgrünen flockigen Niederschlag.

Ferrocyankalium und Ferricyanalkalium fällen gelatinöse Niederschläge, ersterer ist graublau, letzterer gelb.

Pikrinsäure liefert eine leuchtend gelbgrüne, flockige, in Salzsäure unlösliche Fällung.

## · Anhang.

Zinkverbindungen. Eine mit Dipyridyl versetzte Zinksulfatlösung lässt das Dipyridyl durch Ferrosalze nicht erkennen. (In der Wärme oder nach Zusatz von Ammoniak tritt die

Reaction ein.) Aus der Lösung fällt Kochsalz weisse Nadeln, Bromkalium zu Drusen gruppirte stumpfe Nadeln, Jodkalium kleine schiefe Prismen, Platinchlorwasserstoff grünlich schillernde, kleine stumpfe Nadeln und federartig gruppirte Aggregate. Rhodankalium fällt einen flockigen Niederschlag, Sublimat feine Nadeln.

Alle Reactionen treten schon in grosser Verdünnung ein. Ganz analog verhält sich Phenantrolin.

Aus der Lösung von mit Zinksulfat versetztem Phenantrolin fällt Kochsalz kleine stumpfe Nadeln, Bromkalium und Jodkalium Krystallkörner, Platinchlorwasserstoff und Kaliumbichromat undeutliche Krystalle, Rhodankalium einen weissen flockigen Niederschlag.

Cadmiumverbindungen. Aus der Lösung von Dipyridyl in Cadmiumsulfat fällt durch Kochsalz das Chlorid in weissen Tafeln, durch Bromkalium das Bromid in farblosen Nadeln. Das Jodid fällt aus ausserordentlicher Verdünnung in Form von sägeartig gezähnten Blättchen.

Das Chloroplatinat bildet kaum wahrnehmbare Kryställchen, das Rhodanat fällt als amorpher, sich bald in verästelte Nadeln umwandelnder Niederschlag.

Kaliumbichromat bildet sehr schöne, gelbe, scharf gezeichnete Nadeln.

Phenantrolin löst sich in Cadmiumsulfat auf, bei einiger Concentration fällt sehr rasch das schwer lösliche Sulfat aus.

Kochsalz fällt aus der sehr verdünnten Lösung kleine rhombische Prismen, Bromkalium sechssseitige Tafeln, Jodkalium fällt aus mehr als 100.000facher Verdünnung kleine stumpfe Nadeln; Platinchlorwasserstoffsäure liefert undeutliche, zu Rosetten angeordnete Krystalle, Rhodankalium sehr kleine unscharfe Kryställchen, Kaliumbichromat schiefe Prismen und Nadeln.

Chromverbindungen. Setzt man zu einer Dipyridyl-lösung eine verdünnte Lösung von Chromichlorid, so entsteht eine nicht sehr dunkel weinrothe Lösung. Eisenvitriol reagirt auf dieselbe nicht momentan, aber ziemlich rasch.

Aus dieser Lösung fällt Rhodankalium einen rothen, amorphen, Platinchlorwasserstoffsäure einen rosenrothen, aus sich kreuzenden Tafeln bestehenden Niederschlag.

Ferriverbindungen. Es wurde schon erwähnt, dass Dipyridyl und Phenantrolin sich in Eisenchloridlösung auflösen. Bei Anwendung von 1 Molekül Eisenchlorid und 3 Molekülen Dipyridyl entsteht eine braune Lösung, die mit verschiedenen Fällungsmitteln amorphe Niederschläge gibt. Rhodankalium erzeugt auch nach dem Ansäuern einen dunkel purpurfarbenen Niederschlag, die darüberstehende Flüssigkeit ist farblos.

Zu 3 Molekülen Phenantrolinhydrat wurden allmählig in 6 gleichen Portionen 3 Moleküle Eisenchlorid zugesetzt, und nach jedesmaligem Zusatz wurden Proben gezogen. Es zeigte sich, dass die braune Lösung, nachdem sie etwas mehr als 1 Molekül Ferrichlorid enthielt, mit Eisenvitriol nicht sofort und nur schwach geröthet wurde, so dass anzunehmen ist, dass eine Verbindung von 1 Molekül Ferrisalz mit 3 Molekülen Phenantrolin existirt, anderseits mussten mehr als 3 Moleküle Eisenchlorid zugesetzt werden, bis die über dem durch Rhodankalium erzeugten rothbraunen Niederschlag stehende Flüssigkeit deutlich gefärbt war; demnach scheint auch eine Verbindung von gleichen Molekülen zu existiren.

Das Studium der hier nur skizzirten Verbindungen von Zinksalzen, Cadmiumsalzen etc. wird fortgesetzt, und ich behalte mir vor, weitere dem  $\alpha\alpha$ -Dipyridyl analog gebaute Basen in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen.