Über komplexe, pyridinhaltige Acetato-ferri-Basen.

Von

R. F. WEINLAND und CHR. BECK.

Übersicht: Einleitung S. 402. — I. Ferrichlorid, Pyridin und Eisessig S. 405. Experim. Teil S. 426. — II. Ferribromid, Pyridin und Eisessig S. 411. Experim. Teil S. 433. — III. Jodide von Acetatopyridin-Ferribasen S. 412. Experim. Teil S. 435. — IV. Ferrinitrat, Pyridin und Eisessig S. 415. Experim. Teil S. 439. — V. Ferriacetat, Pyridin und Eisessig S. 416. — Experim. Teil S. 442 und 446. — VI. Salze pyridinhaltiger Hexacetato-tetraferri-Basen mit komplexen eisenhaltigen Anionen S. 418. Experim. Teil S. 442. — VII. Beweis der Identität der von WEINLAND und GUSSMANN dargestellten Acetato-pyridin-ferri-Reihe mit der Hexacetato-tetrapyridin-tetraferri-Base S. 422. — VIII. Zusammenstellung der in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Acetato-pyridin-ferri-Kationen S. 423. — IX. Betrachtungen über den Bau der aufgefundenen komplexen Kationen S. 424.

Durch Einwirkung von Pyridin auf die Acetate der Hexacetato-trichrombase hatten WEINLAND und E. GUSSMANN¹ 3 Mol. Pyridin in das komplexe Kation jener Base einzuführen vermocht. Von den Salzen der so entstehenden Hexacetato-tripyridin-trichrombase sei das charakteristische schwerlösliche Jodid genannt:

Durch den Eintritt von Pyridin ging die rein grüne Farbe der Hexacetato-trichrombase in blaßgrün über.

Wie sodann WEINLAND und E. BÜTTNER² fanden, nimmt diese Base auch Ammoniak auf, und zwar 1, 2 und 3 Mol.³ Auch diese Salze sind blaßgrün. Das Jodid der Base mit 3 Mol. Ammoniak entspricht völlig dem obigen Pyridinsalz.

Beim Eintritt von Pyridin und Ammoniak in das Kation der Hexacetato-trichrombase bleiben hiernach die drei Chromatome und die sechs Essigsäurereste miteinander vereinigt.

¹ Z. anorg. Chem. 67 (1910), 167.

² Z. anorg. Chem. 75 (1912), 293.

³ Die Base mit 1 Mol. NH₃ hat auch A. WERNER beobachtet (Ber. deutsch. chem. Ges. 41 [1908], 3451).

Hierzu mußten andere Salze der Base dargestellt werden, und da auf die beschriebene Weise nur in Wasser schwer lösliche Salze erhalten werden konnten, dieselben womöglich auf anderem Wege zugänglich gemacht werden.

Wir fanden, daß man zu Salzen von pyridinhaltigen Acetatoferribasen gelangt, indem man Ferrisalze in Eisessig löst und Pyridin hinzufügt. Hierbei entstehen je nach den Mengenverhältnissen von Ferrisalz, Pyridin und Eisessig verschiedene Acetato-pyridinferri-Kationen.

Dies wurde eingehend am Eisenchlorid untersucht. Wenn auf 1 Mol. Ferrichlorid-hexahydrat mindestens 5 Mol. Pyridin kommen, erhält man bei beliebig großen, aber nicht unter 2 Mol. heruntergehenden Eisessigmengen komplexe, gelb- bis braungrüne Kationen, welche durchgehends vier Atome Eisen, sechs Essigsäurereste und drei bis sechs Pyridinmoleküle enthalten:

Geht man mit der Menge des Pyridins auf 2 Mol. herunter, so erhält man bei sehr gesteigerten Eisessigmengen (von 15 Mol. an) einen granatroten, gut kristallisierenden Körper, dem ebenfalls eines der oben genannten Kationen zugrunde liegt. Seine rote Farbe verdankt er einem Eisen und Chlor enthaltenden komplexen Anion (s. hierüber u. S. 418).

Geht man dagegen mit den Eisessigmengen herunter, so erhält man entweder Gemenge von grüngelben Nadeln und braunen Oktaedern oder die letzteren allein. Der braunrote oktaedrische Körper gehört auch zu einer der oben angeführten Reihen, deren Kation vier Eisenatome enthält.

Hält man sich bei anderen Ferrisalzen ungefähr an die Mengenverhältnisse von Pyridin und Eisessig, welche beim Ferrichlorid zu vierkernigen Kationen führen, so bilden sich aus Ferribromid, Ferriacetat und Ferrinitrat gleichfalls Kationen mit vier Eisenatomen.

Jodide dieser Reihen sind auf dem Umwege über Ferriacetat und Lithiumjodid zugänglich.

¹ Je nach der Zahl der im Anion enthaltenen Säurereste enthält das Kation noch Hydroxylgruppen.

1. Ferrichlorid, Pyridin und Eisessig.

Aus einer Lösung von 1 Mol. Ferrichlorid-tri- oder -hexahydrat und 5 Mol. Eisessig scheidet sich auf Zusatz von 5 Mol. Pyridin unter starker Wärmeentwicklung zunächst ein Gemenge von gelbgrünen Nadeln und braunen Oktaedern in reichlicher Menge aus. Beim Erkalten verschwinden die Oktaeder und das Ganze erstarrt zu einer dunkelgrünen, festen Masse eines nadelförmigen Körpers. Es ist nun nicht möglich, aus dieser Masse einen einheitlichen Körper zu isolieren, weil sich nicht entscheiden läßt, ob die zum Waschen benutzten Flüssigkeiten den vorhandenen Körper verändern oder aus der Mutterlauge noch neue Körper ausscheiden. Beim Waschen mit absolutem Alkohol tritt der erstere Fall ein; man erhält, je stärker man mit Alkohol wäscht, um so pyridin- und chlorärmere Körper. Dagegen verändert Benzol den Körper anscheinend nicht. Man erhält damit gut kristallisierte, nur wenig nach Pyridin riechende, scheinbar einheitliche, nadlige, gelbgrüne Körper. Sie zeigen aber bei gleicher Darstellungs- und Waschmethode nicht dieselbe Zusammensetzung. Auch bei Steigerung des Eisessigs und Pyridins (stets in äquimolekularen Mengen) selbst bis zu einem Grade, daß nicht sofort Körper ausgefällt werden, sondern daß diese erst langsam auskristallisieren, erhält man Gemenge gelbgrüner, nadliger Verbindungen. Es seien hier die Resultate zweier extremer Versuchsbedingungen angegeben:

Lösung	Salz
$\text{FeCl}_3 \cdot 3 \text{ oder } 6 \text{ H}_2\text{O} : \text{Eisessig} : \text{Pyr}$	$\text{Fe} : \text{Cl} : \text{Pyr} : \text{CH}_3\text{COO}$
1 : 5 : 5	1 : 0.96 : 1.45 : 2.31
1 : 35 : 35	1 : 0.32 : 0.95 : 2.30

Im allgemeinen fallen bei Steigerung von Pyridin und Eisessig die Werte für Pyridin und Chlor. Indessen sei hier im voraus bemerkt, daß allen diesen Körpern, auch den aus den anderen Ferrisalzen unter den angegebenen Bedingungen sich bildenden, ihrer Entstehung, ihrem Gesamthabitus und ihrem präparativ chemischen Verhalten nach ein pyridinhaltiges Kation mit vier Eisenatomen und sechs Essigsäureestern zugrunde liegt, dessen Pyridingehalt allerdings schwanken kann.

Es gelingt, aus diesem Ausgangsmaterial schwankender Zusammensetzung einen reinen Körper darzustellen, indem man zu seiner Lösung in Chloroform — diese Körper sind bemerkenswerter-

weise in Chloroform löslich — Benzol hinzufügt. Dabei scheidet sich ein ebenfalls nadliger, aber etwas dunkler gelbbraungrün gefärbter Körper aus. Er zeigt das Verhältnis:

Die einfachste hieraus ableitbare Formel für einen Körper mit dreiwertigem Eisen ist die folgende:

Es fragt sich nun, was in dieser Verbindung Kation und Anion ist. Dies läßt sich mit einfachen präparativen oder physikochemischen Methoden nicht entscheiden, da der Körper in wässriger Lösung rasch weitgehende Zersetzung erleidet.

Aber man erhält aus dem obigen Körper bei längerer Digestion mit absolutem Alkohol in mäßiger Wärme ein in braunen Oktaedern kristallisierendes Salz, dessen Analyse ebenfalls die Verhältnisse ergibt:

Zieht man die absoluten Prozentzahlen der Analysenwerte in Betracht, die in diesem Falle höher sind als die obigen, so kommt man für diesen Körper auf die einfachste Formel:

Er ist also aus dem ersten durch Austritt von 1 Mol. Wasser aus den beiden Hydroxylgruppen entstanden.

Ebenso gelangt man vom Ferribromid ausgehend auf demselben Wege zu einem in dunkel granatroten Oktaedern kristallisierenden Körper, welcher eine dem oktaedrischen Chlorid ganz analoge Zusammensetzung aufweist, aber anstatt vier Chloratome vier Bromatome enthält. Seine Zusammensetzung ist also:

Wie man sieht, treten in diesen Körpern stets sechs Essigsäurereste auf. Überhaupt ist es, auch wenn man von anderen

¹ Die vier dreiwertigen Eisenatome beanspruchen zwölf einwertige negative Reste. Da nach der Analyse nur zehn vorhanden sind: sechs Essigsäurereste und vier Chlorwasserstoffsäurereste, so liegt ein basisches Salz vor. Die zwei noch unbesetzten Stellen können also nur durch zwei Hydroxylgruppen oder ein Sauerstoffatom ausgefüllt werden. Im vorliegenden Falle führen die absoluten Prozentzahlen der Analyse zur Annahme von zwei Hydroxylgruppen.

Ferrisalzen (Acetat, Nitrat) ausgeht, nicht gelungen, Körper mit vier Eisenatomen im Molekül darzustellen, die gleichzeitig weniger als sechs Essigsäurereste enthalten. Auch die von WEINLAND und GUSSMANN dargestellten Salze (s. o. S. 403) enthalten auf vier Eisenatome stets mindestens sechs Essigsäurereste. Hieraus ist der Schluß wohl berechtigt, daß in diesen Kationen auf vier Eisenatome sechs Essigsäurereste zu rechnen sind.

Daß die vier Halogenatome sämtlich ionogen gebunden sind, also zum Anion gehören, folgt schon daraus, daß die Rohprodukte, die man vom Ferrichlorid, -bromid, -nitrat und -acetat ausgehend erhält, sämtlich dieselbe Farbe — gelbgrün bis gelbbraungrün — aufweisen, also keine Kationen mit verschiedenen negativen Resten enthalten können, da erfahrungsgemäß durch den Eintritt jedes neuen negativen Restes ins Kation eine neue Farbe zustande kommt.

Außerdem ist es möglich, aus dem an erster Stelle angeführten Chlorid durch Umsetzung seiner Lösung in Pyridin mit konzentrierter wässriger Jodkaliumlösung ein gelbgrünes Jodid darzustellen, das allerdings auf vier Eisenatome etwas mehr als drei Pyridinmoleküle enthält, aber völlig chlorfrei ist.

Endlich kann man vom gelbbraunen Rohacetat aus mit dem Verhältnis:

in Chloroformlösung mit alkoholischer Lithiumchloridlösung ein gelbbraungrünes Chlorid erhalten, das in seiner Zusammensetzung dem ersten Chlorid sehr nahe steht, vor allem aber das Verhältnis:

aufweist.

Nach diesen Ausführungen wären also zum Anion zu rechnen sämtliche anorganischen Säurereste der Verbindungen und an Essigsäureresten, was über sechs hinausgeht.

Die Zugehörigkeit der Pyridinmoleküle zum Kern folgt aus dem Verhalten der Verbindungen bei sämtlichen Umsetzungen.

Die im erstgenannten Chlorid vorhandenen beiden Hydroxylgruppen sind als Hydroxo-Gruppen im Sinne WERNERS anzusehen. Da sie Wasser abspalten können, darf man sie nicht als am Zusammenhalt der Eisenatome des Kations beteiligt ansehen, was bei Hydroxylgruppen, die WERNER als Ol-Gruppen bezeichnet, der Fall wäre.

Nach alledem ist es wohl berechtigt, beim ersten Chlorid ein Kation bestehend aus vier Eisenatomen, drei Pyridinmolekülen, sechs Essigsäureresten und zwei Hydroxylgruppen anzunehmen, während die vier Chloratome das Anion bilden:

Das braune oktaedrische Chlorid unterscheidet sich davon nur insofern, als es an Stelle der beiden Hydroxylgruppen 1 Sauerstoffatom enthält:

Ganz analog ist die Formel des oktaedrischen granatroten Bromids:

Es ist allerdings möglich, das erste Chlorid mit zwei Hydroxylgruppen im Kation auch als Doppelverbindung von zwei Kationen mit je zwei Eisenatomen zu formulieren, wobei das eine 2, das andere 1 Mol. Pyridin enthält:

also ebenso wie in der Abhandlung von WEINLAND und GUSSMANN (s. o. S. 403). Dagegen spricht einmal der Umstand, daß alle erhaltenen Körper sich unter der Annahme eines Kations mit vier Eisenatomen einfacher formulieren lassen. Außerdem spricht dagegen die Zusammensetzung des oben genannten gut kristallisierten oktaedrischen Chlorids und Bromids, welche gleichfalls drei Pyridinmoleküle auf vier Eisenatome enthalten. Denn der Zerfall eines mit Hilfe von Oxosauerstoff aufgebauten Kations durch Hydratation dieses Sauerstoffs in zwei Kationen ist bis jetzt noch nicht beobachtet.

Es ist nun möglich, von der Konstitution dieser Chloride Schlüsse auf diejenige der Körper, aus denen das Ausgangsmaterial (s. o. S. 405) besteht, zu ziehen. Es liegt ihnen wohl

gleichfalls ein Kation von vier Eisenatomen und sechs Essigsäureresten zugrunde, das aber nicht drei, sondern vier, fünf und sechs Pyridinmoleküle enthält. Der aus der Lösung:

erhaltene Körper mit dem Analysenbefund

ist hiernach ein Chloridacetat eines Kations mit vier Pyridinmolekülen. Der Körper erscheint als eine Verbindung oder ein Gemenge von

Der andere oben angeführte Körper aus der Lösung:

hatte bei der Analyse ergeben:

Ihm kommt hiernach ein Kation mit sechs Pyridinmolekülen zu. Im Anion befinden sich vier Chloratome und zwei Essigsäurereste. Außerdem tritt noch 1 Mol. Essigsäure hinzu, wodurch das Ganze als saures Acetat erscheint (wie etwa das saure Kaliumacetat $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$):

Wie ersichtlich, enthält der zuletzt angeführte Körper 6 Mol. Pyridin und vier Chloratome, während der erstere nur vier Pyridinmoleküle und 1.25 Chloratome aufweist. Durch eine Reihe dazwischenliegender Versuche ließ sich nun nachweisen, daß mit steigendem Pyridin- und Eisessiggehalt der Lösung die Werte für Pyridin und Chlor sinken (allerdings nicht ganz regelmäßig) bis zu denen des ersten Körpers. Die entsprechenden Körper stellen also Gemenge von Chloridacetaten der oben angeführten Kationen mit vier bis sechs Pyridinmolekülen dar. Einheitliche Individuen mit vier bzw. fünf Pyridinmolekülen im Kern konnten aber hier nicht isoliert werden. Doch hat es ziemlich viel Wahrscheinlichkeit für sich, daß sie hier vorliegen, da Nitrate und Jodide mit solchen Kationen dargestellt werden konnten (s. u. S. 414 und 415).

Eigenschaften der Chloride und Chloridacetate der pyridinhaltigen Hexacetato-tetraferri-Basen.

Die Salze dieser Reihen zeigen durchgehends gute Kristallisationskraft. Diejenigen mit mehr als drei Pyridinmolekülen im Kation sind gelbgrün, und zwar um so heller, je mehr Pyridin sie enthalten. Dieser Farbenton zeigt einen leichten Einschlag von braun beim nadligen Tetrachlorid der Hexacetato-tripyridin-tetraferri-Base. Das oktaedrische Tetrachlorid dieser Base zeigt infolge von Anhydrierung der beiden Hydroxylgruppen braunrote Farbe.

Die wässerigen Lösungen aller dieser Salze sind rotbraun und enthalten das komplexe Kation nicht mehr in der ursprünglichen Zusammensetzung. Nach längerem Stehen tritt vollständige Zersetzung ein unter Gelatinierung der Lösung.

Äthylalkohol löst die Salze mit rotbrauner Farbe.

Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung bildet sich aus allen Salzen das oktaedrische Tetrachlorid.

Ebenso sind die Salze in Aceton löslich mit rotbrauner Farbe.

Auch in Chloroform sind diese Körper, wie schon S. 416 erwähnt, löslich, das oktaedrische Tetrachlorid weniger als die übrigen. Auch diese Lösungen sind im durchfallenden Licht rotbraun. Sie enthalten die Ionen des nadligen Tetrachlorids der Tripyridinbase. Die pyridinreicheren des Ausgangsmaterials jeglicher Zusammensetzung verlieren in der Chloroformlösung Pyridin. Aus diesen Lösungen kann man das nadlige Tetrachlorid erhalten, indem man entweder mit Benzol fällt oder das Chloroform verdunsten läßt. Dabei kommt es vor, daß das so dargestellte Salz nicht völlig rein ist. Besonders sind die Werte für Chlor noch zu niedrig, die für Essigsäure zu hoch, der Körper enthält noch Chloridacetat. Wiederholtes Umfällen aus Chloroform mit Benzol liefert schließlich reines Tetrachlorid.

Der Komplex des oktaedrischen Tetrachlorids erfährt dagegen in Chloroform Hydratation und wird damit zu demjenigen des nadligen Tetrachlorids:

Diese Tendenz zur Wasseraufnahme in Chloroformlösung ist so groß, daß sie auch in entwässertem Chloroform erfolgt. Die geringen hierzu nötigen Wassermengen werden der Luft entnommen.

Pyridin löst sämtliche hierher gehörigen Körper mit tief dunkel braungrüner Farbe. Bemerkenswerterweise erhält man aus der Pyridinlösung der Tetrachloride mit 3 Mol. Pyridin im Kation Körper, welche nur wenig pyridinreicher sind. Sie enthalten auf vier Atome Eisen im besten Falle 3.5 Mol. Pyridin.

Die Lösungen dieser Salze in Eisessig sind rot. Man erhält daraus rein rote Körper. Ihre Untersuchung hat ergeben, daß sie zwar noch pyridinhaltige Kationen mit vier Eisenatomen und sechs Essigsäureresten enthalten, daß aber ihr Anion aus einer komplexen Eisenchlorosäure besteht (s. hierüber weiter unten S. 418).

In Äther, Benzol und Ligroin sind alle diese Chloride und Chloridacetate unlöslich.

II. Ferribromid, Pyridin und Eisessig.

Aus Ferribromid, Eisessig und Pyridin erhält man ebenso wie beim Ferrichlorid gelbgrüne, nadlige Körper wechselnder Zusammensetzung. Ein Versuch

$$\text{FeBr}_3 : \text{Eisessig} : \text{Pyr} = 1 : 10 : 10$$

ergab das Verhältnis

$$\text{Fe} : \text{Br} : \text{Pyr} : \text{CH}_3\text{COO} = 4 : 2.65 : 5.38 : 9.44;$$

ein solcher

$$\text{FeBr}_3 : \text{Eisessig} : \text{Pyr} = 1 : 45 : 45$$

das Verhältnis

$$\text{Fe} : \text{Br} : \text{Pyr} : \text{CH}_3\text{COO} = 4 : 1.50 : 4.37 : 9.2.$$

Wie man sieht, erhält man auch hier Gemenge von Kationen mit 4—6 Pyridinmolekülen auf vier Eisenatome:

Soweit besteht Übereinstimmung zwischen den Chloriden und Bromiden. Aber aus der Lösung des Rohbromids in Chloroform fällt Benzol nicht das dem Tetrachlorid der Tripyridinbase entsprechende Tetrabromid. Sondern man erhält auf diese Weise ein glänzendes, lebhaft gelbbraunes, nadliges Salz, welches die Verhältnisse zeigt:

$$\begin{aligned} \text{Fe} : \text{Br} : \text{Pyr} : \text{CH}_3\text{COO} &= 1 : 0.63 : 0.94 : 1.88 \\ &\times 4 \text{ (abgerundet)} = 4 : 2.50 : 3.75 : 7.5 \\ &\times 4 \quad \quad \quad = 16 : 10 : 15 : 30. \end{aligned}$$

Wie man sieht, ist der Pyridingehalt wesentlich höher, als eine Tripyridinbase verlangt, reicht aber auch nicht ganz für eine Tetrapyridinbase. Somit erscheint der Körper, da die Analysen verschiedener Darstellungen übereinstimmen, als eine Verbindung von 3 Mol. einer Base mit 4 Pyridinmolekülen und 1 Mol. einer Base mit 3 Pyridinmolekülen im Kation:

Dabei ist zu bemerken, daß die Anordnung der Essigsäurereste und Bromatome im Anion willkürlich ist.

Auffallend ist die Farbe des Körpers namentlich im Vergleich zum gelbgrünen Ausgangsmaterial. Ein solch starker Farbwechsel war ja auch aufgetreten beim Übergang des gelbbraunen Dihydroxotetrachlorids in das braune oktaedrische Tetrachlorid (S. 406). Er beruhte dort auf der Kernänderung durch Wasseraustritt aus zwei Hydroxylgruppen (S. 408). Da Farbwechsel stets auf Kernänderung beruht und im vorliegenden Fall eine anderweitige Änderung nicht möglich erscheint, kommt man auch bei der Erklärung des vorliegenden Falls zur Annahme einer Anhydrierung der Hydroxylgruppen. Es ist nicht möglich zu entscheiden, ob diese Anhydrierung bei allen oder nur bei einem Teil der vorhandenen Hydroxylgruppen stattgefunden hat. Die angeführte Formel nimmt eine völlige Anhydrierung an.

Aus diesem lebhaft gelbbraunen nadligen Bromid erhält man durch Digestion mit absolutem Alkohol das dem braunen oktaedrischen Chlorid durchaus entsprechende dunkel granatrote oktaedrische Bromid, wie schon S. 406 erwähnt wurde. Es entspricht demnach der Formel:

Es löst sich im Gegensatz zum entsprechenden Tetrachlorid nur sehr wenig in Chloroform, weshalb bei ihm ein Übergang in die hydratisierte Form nicht beobachtet wurde.

III. Jodide von Acetato-pyridin-ferri-Basen.

Um zu Jodiden dieser Acetato-pyridin-ferri-Basen zu gelangen, steht nicht der einfache Weg über das entsprechende Ferrisalz offen,

da eine Verbindung FeJ_3 nicht existiert. Umwege führen aber doch zum Ziel. Will man mehr synthetisch verfahren und dabei von einem pyridinfreien Ferrisalz ausgehen, so löst man Ferriacetat und Lithiumjodid in Eisessig,¹ und setzt Pyridin zu. Hierbei entstehen wie beim Chlorid und Bromid Rohjodide wechselnder Zusammensetzung (nadlige, gelbbraune Körper).

Lithium-Halogenide eignen sich besonders für derartige Umsetzungen, da sie neben großer Wasserlöslichkeit auch in organischen Lösungsmitteln (Alkohol, Eisessig, Pyridin) löslich sind. Es wurde das von WEINLAND und GUSSMANN dargestellte Ferriacetat der Formel

in Eisessig mit Lithiumjodid zusammen unter Erwärmen gelöst in Mengenverhältnissen, daß auf 1 Eisenatom 25 Mol. Eisessig und 1.5 Mol. Lithiumjodid kamen, und sodann die dem Eisessig äquivalente Menge Pyridin hinzugefügt. Nimmt man weniger Eisessig und Pyridin, so erhält man Gemenge eines nadelförmigen Körpers mit einem oktaedrischen, braunen, denen sich außerdem ein farbloses, rhomboedrisches Lithiumsalz zugesellt.

Dem auf diese Weise dargestellten braungelben Rohjodid liegen zweifellos Jodidacetate einer Tetrapyridinbase zugrunde. Eine der Analysen zeigte folgende Verhältnisse:

$$\text{Fe} : \text{J} : \text{Pyr} : \text{CH}_3\text{COO} = 4 : 1.2 : 4.2 : 8.7.$$

Aus den Rohkörpern der Chloride und Bromide hatte die Fällung aus Chloroform mit Benzol zu einheitlichen Körpern geführt. Dies war bei den Jodiden nicht der Fall. Man erhält zwar sehr gut kristallisierte Körper: glänzende, braune Nadeln, teilweise radial angeordnet. Die analytischen Werte schwanken aber um das Verhältnis

$$\text{Fe} : \text{J} : \text{Pyr} : \text{CH}_3\text{COO} = 4 : 1.33 : 4 : 8.33$$

so, daß das Pyridin stets unter dem angegebenen Wert liegt. In der Hauptsache liegt ihnen der Körper

¹ Die Lösung ist fast schwarz.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 42 (1909), 3888.

zugrunde, vermischt mit geringen Mengen eines Jodidacetates einer Tripyridinbase. Hier tritt der Oxosauerstoff, der beim oktaedrischen Tetrachlorid der Tripyridinbase und bei zwei Bromiden beobachtet wurde (s. S. 408 u. 412), wieder auf.

Es sei hier auf die interessante Tatsache aufmerksam gemacht, daß aus Lösungen des Tetrapyridinkations bei Gegenwart von Chlor im Anion durch Benzol ein Chlorid des neuen Tripyridinkations gefällt wird, während Brom und insbesondere Jod im Anion unter diesen Umständen vorwiegend Salze des Tetrapyridinkations geben. Dies ist wohl so zu erklären, daß das Tetrapyridinkation in der Chloroformlösung allmählich 1 Mol. Pyridin verliert, so daß gleichzeitig beide Kationen vorhanden sind, im Anfang allerdings nur wenig vom Tripyridinkation. Fügt man Benzol hinzu, so ist es bei verschiedenen Anionen eine Frage der Schwerlöslichkeit, welches der beiden Kationen vorzugsweise oder allein sich als Salz abscheidet. In Chloroform ist also das Tetrachlorid der Tripyridinbase schwerer löslich, als dasjenige der Tetrapyridinbase.

Die Digestion mit absolutem Alkohol hatte beim Chlorid und Bromid zu Körpern einer Tripyridinbase mit Halogenatomen im Anion geführt. Im Gegensatz hierzu erhält man bei derselben Behandlung des Rohjodids ein Salz der Tetrapyridinbase und außerdem nicht ein normales Jodid mit vier Jodatomen im Anion, sondern ein rotes, ebenfalls oktaedrisches Perjodidacetat folgender Zusammensetzung:

Die absoluten Prozentzahlen der Analyse, ebenso die Farbe des Körpers sprechen für einen Oxosauerstoff im Kation und nicht für zwei Hydroxylgruppen. Die Schwerlöslichkeit desselben besonders in Wasser ließ vermuten, daß kein gewöhnliches Jodid vorliegt. Der endgültige Beweis dafür, daß es sich im vorliegenden Fall um ein Perjodid handelt, wurde in der Weise geführt, daß das Salz mit reiner Natronlauge gekocht und das Filtrat vom Ferrihydroxyd mit Salzsäure angesäuert wurde. Hierbei wurden erhebliche Mengen Jod frei.

Außer auf dem beschriebenen Wege gelangt man zu einem Jodid einer Pyridin-acetato-ferri-Base auf folgende Weise (vgl. S. 407):

man löst das nadlige Tetrachlorid der Tripyridinbase in Pyridin und gießt diese Lösung in eine konzentrierte wässrige Jodkaliumlösung ein. Dabei scheidet sich ein grünes, nadliges Salz aus, das jedoch beim Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum braun wird. In diesem Zustand analysiert zeigt es die Verhältnisse

$$\text{Fe} : \text{J} : \text{Pyr} : \text{CH}_3\text{COO} = 4 : 1.21 : 3.36 : 6.9$$

oder abgerundet: $\times 4 = 16 : 5 : 14 : 27.$

Dies entspricht einer Verbindung von 2 Mol. Jodidacetat einer Tripyridinbase mit 1 Mol. Jodidacetat und 1 Mol. Dijodid einer Tetrapyridinbase. Demnach wäre die Formel:

Bei dieser Formulierung ist die Verteilung der negativen Reste im Anion eine willkürliche. Der ursprüngliche, grüne Körper stellt wohl eine hydratisierte Form dieses Körpers dar, die aber sehr leicht schon beim Trocknen Anhydrierung unter Braunfärbung erleidet.

Die obige Formel entspricht zwar den übereinstimmenden Analysen zweier Darstellungen des Körpers. Indessen ist es doch fraglich, ob hier ein Individuum vorliegt und nicht vielmehr ein Gemenge, das unter gleichen Darstellungsbedingungen gleiche Zusammensetzung zeigen kann. Aber auch in diesem letzteren Fall kann es sich doch nur um Jodidacetate von pyridinhaltigen Hexacetato-tetraferri-Basen handeln, die aus dem genannten Chlorid durch vollständigen Ersatz des Chlors hervorgegangen sind.

Außer den bisher angeführten Jodiden, bzw. Perjodiden wurden noch zwei Perjodide isoliert, welche ebenfalls pyridinhaltige Kationen mit vier Eisenatomen und sechs Essigsäureresten besitzen, und ferner ein Jodid, dem wahrscheinlich ein pyridinhaltiges Kation mit drei Eisenatomen zugrunde liegt. Ihre Besprechung s. u. S. 419, 420, 417 ff.

IV. Ferrinitrat, Pyridin und Eisessig.

Eine Lösung von 1 Mol. Ferrinitrat in 5 Mol. Eisessig ergibt mit 5 Mol. Pyridin versetzt ein grünes Nitratacetat mit dem Verhältnis:

$$\text{Fe} : \text{NO}_3 : \text{Pyr} : \text{CH}_3\text{COO} : 4 : 4 : 6 : 9.$$

Demnach liegt hier ein Nitratacetat vor, welches dem o. S. 409 beschriebenen sauren Chloridacetat mit sechs Pyridinmolekülen im Kation vollkommen analog zusammengesetzt ist. Es kommt ihm demnach die Formel zu:

Es ist aber zu bemerken, daß das in der angegebenen Weise dargestellte Nitratacetat nicht immer in derselben Zusammensetzung erhalten wird. Es löst sich leicht in Chloroform, Pyridin und warmem Alkohol.

Aus seiner Lösung in Chloroform erhält man unter im experimentellen Teil näher zu erläuternden Bedingungen Nitratacetate mit 5, 4.5 und 4 Pyridinmolekülen im Kation. Alle enthalten im Anion drei Salpetersäurereste und außerdem Essigsäurereste. Ihre Formeln sind folgende:

Das Nitrat mit 6 Mol. Pyridin im Kation verliert in heißer alkoholischer Lösung Pyridin. Beim Erkalten kristallisieren Nitrats mit nur 3.5 Mol. Pyridin im Kation aus, deren Zusammensetzung im Anion aber je nach derjenigen des Ausgangsmaterials verschieden ausfällt.

V. Ferriacetat, Pyridin und Eisessig.

Aus Ferriacetat, Eisessig und Pyridin (auf 1 Atom Eisen je 5 Mol. Eisessig und Pyridin) erhält man ein gelbbraunes Acetat eines Kations mit 3 Pyridinmolekülen auf 4 Eisenatome:

Nach dem angegebenen Verfahren erhält man dieses Acetat nicht immer in reiner Form.

Es ist zu bemerken, daß WEINLAND und GUSSMANN¹ durch Einwirkung von Pyridin allein auf Ferriacetat einen Körper dieser Art dargestellt haben, der aber vier Pyridinmoleküle auf vier Eisenatome enthält. Außerdem enthält er im Anion nur vier Essigsäurereste:

Daß man von dem erstgenannten Acetat mittels Lithiumchlorid zu dem nadligen Tetrachlorid der Tripyridinbase, wenn auch nicht in ganz reiner Form, gelangen kann, wurde schon o. S. 407 erwähnt.

Bei den bisher erwähnten Salzen war es gelungen, durch Versetzen ihrer Lösung in Chloroform mit Benzol zu meist reinen Körpern zu gelangen, die sich im Kation vom Ausgangsmaterial nur in Beziehung auf den Pyridingehalt unterschieden. Beim Versuch, dieses Verfahren auf das erstgenannte Acetat anzuwenden, ergab sich die unerwartete Tatsache, daß der ausgefällte Körper ein vollständig neues Kation aufwies. Schon seine Farbe, ein helles Kupferrot, aus der das Grün und Braun vollständig verschwunden war, deutete auf eine wesentliche Kernänderung hin. Die Analyse desselben ergab die Verhältnisse:

$$\text{Fe} : \text{Pyr} : \text{CH}_3\text{COO} = 1 : 0.33 : 2.33,$$

die mit drei multipliziert auf die einfachste Weise zu ganzen Zahlen führen. Nachdem ein hieraus dargestelltes Jodid für Eisen und Pyridin dasselbe Verhältnis ergeben hatte, war es sehr wahrscheinlich, daß es sich hier um ein Kation mit drei Eisenatomen und einem Pyridinmolekül handelt. Die Anzahl der zu diesem Kation gehörenden Essigsäurereste ließ sich nicht mit Sicherheit feststellen. Es können aber nach dem Analysenergebnis des Jodids, das auf drei Eisenatome nur 5.5 Essigsäurereste enthält, keinesfalls mehr als fünf sein. Diese Körper sind daher im folgenden mit einer gewissen Unsicherheit in Beziehung auf die Zahl der Essigsäurereste im Kation als Salze einer Pentacetato-monopyridin-

¹ S. o. S. 403.

² Vgl. hierüber weiter u. S. 422.

triferri-Base formuliert. Das kupferrote Acetat ist hiernach das Biacetat dieser Base:

Das Jodid ist dann als Doppelverbindung von je einem Molekül Jodid und Jodidacetat der Base zu formulieren:

VI. Salze pyridinhaltiger Hexacetato-tetraferri-Basen mit komplexen eisenhaltigen Anionen.

Wie o. S. 404 erwähnt wurde, kristallisiert aus Lösungen von Ferrichlorid (1 Mol.) in Eisessig (mindestens 15 Mol.) auf Zusatz von wenig Pyridin (2 Mol.) nach längerem Stehen ein granatroter, säulenförmiger Körper aus. Charakteristisch für ihn ist, daß er von der Mutterlauge befreit nur kurze Zeit beständig ist. Er wird rasch feucht und mißfarbig und nimmt schließlich eine braungrüne Farbe an. Die Analyse der Zerfallsprodukte ergibt, daß er dabei im wesentlichen Essigsäure und Chlorwasserstoff verliert.

Der granatrote Körper unterscheidet sich von den übrigen aus Ferrichlorid, Eisessig und Pyridin erhaltenen gelbgrünen und braunen Salzen außer durch seine Farbe durch einen viel höheren Chlorgehalt. Beide Momente ließen es als möglich erscheinen, daß er ein komplexes, chlor- und eisenhaltiges Anion enthält, wie es z. B. dem granatroten Eisenchlorid-ammoniumchlorid-doppelsalz der Formel:

zugrunde liegt:

Dazu kam, daß die Verhältnisse, welche die Analyse ergab, z. B.:

nicht mit einem Körper in Einklang zu bringen waren, der das gesamte Eisen im Kation enthielt. Es wurde daher versucht, das diesem Salz zugrunde liegende Kation an ein anderes Anion zu

binden und so seine Zusammensetzung zu ermitteln. Dies gelang durch Behandlung des Salzes mit konzentrierter wässriger Jodkaliumlösung. Bemerkenswerterweise bildete sich dabei statt des erwarteten Jodids rasch ein in Wasser schwer lösliches Perjodidacetat, dem schon seiner gelbbraunen Farbe nach wieder einer der obigen Kerne mit vier Eisenatomen im Kation zugrunde liegen konnte. Dies wurde durch die Analyse bestätigt, insofern diese zu einem Kation mit vier Eisenatomen, fünf Pyridinmolekülen und sechs Essigsäureresten führt, während im Anion sechs Jodatome, darunter drei als Perjodid-Jod, und zwei Essigsäurereste sich befinden:

Das Kation dieses Perjodidacetats muß in dem granatroten Körper ebenfalls vorhanden gewesen sein. Man muß daher seine oben angeführten Verhältniszahlen so multiplizieren, daß das Pyridin zu fünf wird. Dies wird erreicht durch Multiplikation mit sechs. Man erhält dann:

$$\begin{aligned} \text{Fe} : \text{Cl} : \text{Pyr} : \text{CH}_3\text{COO} &= 6 : 10.44 : 5.04 : 8.88, \\ \text{oder abgerundet:} &= 6 : 10 : 5 : 9. \end{aligned}$$

Hiernach müssen sich zwei Eisenatome im Anion befinden. Im übrigen ist die Anordnung der negativen Reste im Anion einigermaßen willkürlich. Da das Anion $\left[\text{Fe} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_6 \\ \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \right]$ auch anderweitig vorkommt (s. o. S. 418), und da sich bei seiner Annahme das Anion des granatroten Salzes am einfachsten gestaltet, ist es wohl erlaubt, dasselbe dem Salze zuzuschreiben. Es tritt darin zweimal auf. Außerdem befinden sich im Anion zwei Essigsäurereste und ein ganzes Essigsäuremolekül. Das Salz ist also sauer:

Die leichte Zersetzlichkeit des Salzes auch in trockenem Zustand erklärt sich damit, daß dieses an negativen Resten reiche Anion nur bei Gegenwart von konzentrierter Essigsäure beständig ist.

Ebenso ist es dieses stark saure Anion, dessen dreiwertiges Eisen aus der wässrigen Jodkaliumlösung Jod frei macht und dadurch die Bildung des obigen Perjodids veranlaßt.

Beachtenswert ist, daß dieser Körper sehr leicht wasserlöslich ist.

Ferner ist o. S. 411 angeführt, daß aus den roten Lösungen der gelbbraungrünen und braunen Tetrachloride in Eisessig rote pyridinhaltige Körper erhalten werden. Entweder löst man die Chloride in heißem Eisessig und läßt die Körper durch Abkühlen auskristallisieren oder man fällt sie aus diesen Lösungen mittels Benzol.

Vom braunen oktaedrischen Chlorid aus gelangt man auf diesen beiden Wegen zu Körpern, die im Kation völlig übereinstimmen, sich aber doch im Anion bezüglich des Chlor- und Essigsäuregehaltes merklich unterscheiden. Der mit Benzol gefällte enthält außerdem frisch dargestellt Kristallbenzol. Zur Ermittlung der Zusammensetzung des Kations wurden die Körper wie oben mit konzentrierter wässriger Jodkaliumlösung behandelt. Beide lieferten Perjodide mit dem Verhältnis:

$$\text{Fe: Pyr} = 1:1.$$

Genauer untersucht wurde nur dasjenige Perjodid, welches aus dem aus Eisessig auskristallisierten Körper erhalten wurde. Es zeigte die Verhältnisse:

$$\text{Fe: Pyr: CH}_3\text{COO: Gesamt-J: Perjodid-J} = 4:4:8.5:4:2.5.$$

Hieraus geht hervor, daß hier das wiederholt beobachtete Kation mit vier Eisenatomen, vier Pyridinmolekülen und sechs Essigsäureresten vorliegt. Im Anion befinden sich Essigsäurereste, Jod und Perjodid-Jod in Verhältnissen, wie sie die folgende Formel wiedergibt:

Ob es sich um eine Verbindung oder um ein in seiner Zusammensetzung konstantes Gemenge von Perjodidacetaten des angegebenen Kations handelt, läßt sich nicht entscheiden.

Dieses Kation liegt nun auch den roten Körpern zugrunde. Dabei führen die Analysenresultate zur Annahme zweier Hydroxylgruppen an Stelle des Sauerstoffatoms.

Der mit Benzol gefällte Körper zeigte in einem Fall die Verhältnisse

$$\text{Fe: Cl: Pyr: CH}_3\text{COO} = 1:1.01:0.46:1.77,$$

der aus Eisessiglösung auskristallisierte die folgenden

Da das Kation vier Pyridinmoleküle enthält, muß hier in beiden Fällen mit acht multipliziert werden. Dadurch werden die abgerundeten Verhältnisse für den erstgenannten Körper

für den zweiten

Die Anionen beider Körper enthalten demnach vier Eisenatome. Im übrigen ist auch hier die Anordnung der negativen Reste im Anion bis zu einem gewissen Grade willkürlich. Im ersten Fall ist es möglich, ein Anion, bestehend aus den vier gleichen, negativen Komplexen

zu konstruieren. Der zweite Körper hat in seinem Anion diesen Komplex dreimal und außerdem den folgenden einbasischen

Die Formeln der beiden roten Salze sind folgende:

(aus der Eisessiglösung auskristallisiert).

Es ließe sich auch denken, daß das Anion ebenso wie das Kation die vier Eisenatome in einem Komplex enthält, und daß hierzu auch die vier Wassermoleküle gehören, die weder auf dem Wasserbad noch im Vakuum über Schwefelsäure entweichen:

¹ Diese Zusammensetzung zeigt das Salz, wenn es durch Erhitzen auf dem Wasserbad vom Kristallbenzol befreit ist.

Derartige Anionen sind allerdings beim Eisen bis jetzt nicht beobachtet worden.

Die Perjodidbildung bei der Einwirkung von Jodkalium auf die roten Körper ist auch hier dem Anion zuzuschreiben.

Auch diese beiden Körper haben insbesondere in noch nicht ganz trockenem Zustand die Tendenz sich unter Grünfärbung zu verändern. Die trockenen Präparate sind ziemlich beständig.

VII. Beweis der Identität der von Weinland und Gussmann dargestellten Acetato-pyridin-ferri-Reihe mit der Hexacetato-tetrapyridin-tetraferri-Base.

WEINLAND und GUSSMANN hatten die von ihnen erhaltenen Acetato-pyridin-eisenkörper (s. o. S. 403) formuliert als Salze eines Kations

Man sieht ohne weiteres, daß den im vorhergehenden beschriebenen Salzen der Hexacetato-tetrapyridin-tetraferri-Base ein Kation zugrunde liegt, das aus dem obigen durch Multiplikation mit zwei erhalten wird:

Es war auch oben S. 403 erwähnt worden, daß das Rhodanid und das Permanganat von WEINLAND und GUSSMANN sich einfacher mit diesem Kation formulieren lassen. Schon dies machte es wahrscheinlich, daß die beiden Reihen identisch sind.

Ein Beweis dafür ist aber wohl darin zu sehen, daß es gelingt, das Acetat von WEINLAND und GUSSMANN in das gelbgrüne, nadlige Tetrachlorid der Hexaceto-tripyrin-Base (s. o. S. 407) durch Lösen in Chloroform und Zusatz einer alkoholischen Lithiumchloridlösung überzuführen. Dieses Salz hatten wir aus Lösungen von Chloriden der Tetrapyridinbase in Chloroform durch Fällern mit Benzol erhalten.

Löst man ferner das von WEINLAND und GUSSMANN dargestellte Acetat in Chloroform und fällt mit Benzol, so erhält man wie aus dem Acetat mit vier Eisenatomen im Kation (siehe oben S. 417) einen kupferroten Körper mit drei Eisenatomen im Kation. Die beiden Reihen zeigten in den untersuchten Reaktionen voll-

ständige Übereinstimmung. Es ist daher kein Zweifel, daß auch den von WEINLAND und GUSSMANN dargestellten Salzen ein Kation mit vier Eisenatomen zugrunde liegt. Im folgenden sind diese Körper (s. o. S. 403) als Salze der Hexacetato-tetrapyridin-tetraferri-Base formuliert:

VIII. Zusammenstellung der in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Acetato-pyridin-ferri-Kationen.

Verhältnis von Fe:Pyr	Kationen			
4 : 6	$\left[\text{Fe}_4 \frac{(\text{CH}_3\text{COO})_6}{6 \text{ Pyr}} \right]$ Hexacetato-hexapyridin-tetraferri-			
4 : 5	$\left[\text{Fe}_4 \frac{(\text{CH}_3\text{COO})_6}{5 \text{ Pyr} \text{ 0 u. 1 (OH)}} \right]$ Hexacetato-penta-pyridin-(hydroxo)-tetraferri-			
4 : 4	$\left[\text{Fe}_4 \frac{(\text{CH}_3\text{COO})_6}{4 \text{ Pyr} \text{ 1 u. 2 (OH)}} \right]$ Hexacetato-(di-)hydroxo-tetrapyridin-tetraferri-	$\left[\text{Fe}_4 \frac{(\text{CH}_3\text{COO})_6}{4 \text{ Pyr} \text{ O}} \right]$ Hexacetato-oxo-tetrapyridin-tetraferri-	$\left[\text{Fe}_4 \frac{(\text{CH}_3\text{COO})_6}{4 \text{ Pyr} \text{ OH}} \right]$ Hexacetato-oxo-hydroxo-tetrapyridin-tetraferri-	$\left[\text{Fe}_4 \frac{(\text{CH}_3\text{COO})_6}{4 \text{ Pyr} \text{ O}_2} \right]$ Hexacetato-dio-oxo-tetrapyridin-tetraferri-
4 : 3	$\left[\text{Fe}_4 \frac{(\text{CH}_3\text{COO})_6}{3 \text{ Pyr} \text{ 1 u. 2 (OH)}} \right]$ Hexacetato-(di-)hydroxo-tripyridin-tetraferri-	$\left[\text{Fe}_4 \frac{(\text{CH}_3\text{COO})_6}{3 \text{ Pyr} \text{ O}} \right]$ Hexacetato-oxo-tripyridin-tetraferri-	$\left[\text{Fe}_4 \frac{(\text{CH}_3\text{COO})_6}{3 \text{ Pyr} \text{ O}_2} \right]$ Hexacetato-dio-oxo-tripyridin-tetraferri-	
3 : 1	$\left[\text{Fe}_3 \frac{(\text{CH}_3\text{COO})_6}{1 \text{ Pyr} \text{ 2 u. 3 (OH)}} \right]$ Pentacetato-tri-(di)hydroxo-pyridin-triferri-			

Sämtliche bis jetzt erhaltenen Acetato-pyridin-ferri-Verbindungen sind mit einer Ausnahme¹ durch die vorliegende Untersuchung in ihrer Konstitution geklärt. Die obige Tabelle enthält sämtliche in ihnen enthaltenen Kationen, die der Mehrzahl nach vier Eisenatome und sechs Essigsäurereste enthalten, aber in ihrem Gehalt an Pyridin, Hydroxylgruppen und Oxosauerstoffatomen ziemlich große Mannigfaltigkeit zeigen. Nur ein Kern enthält drei Eisenatome, während die bis jetzt bekannten pyridinfreien Ferriacetate ausschließlich Kerne mit drei Eisenatomen aufweisen.

Weitere Resultate für dieses Gebiet dürften sich ergeben, wenn man anstatt wie bisher mit Eisessig mit wässriger Essigsäure arbeitet.

IX. Betrachtungen über den Bau der aufgefundenen komplexen Kationen.

Nach den Untersuchungen von WERNER² sind die Metallatome in den mehrkernigen Metallammoniakverbindungen nie direkt miteinander verbunden, sondern durch Vermittelung von OH, NH₂, NO₂, SO₄, OCOCH₃ usw. Bei OH, NH₂, NO₂, OCOCH₃ geschieht dies durch Nebervalenzen, bei SO₄ durch Hauptvalenzen. Es seien als Beispiele ein Salz der Hexammin- μ -amino-diol-dikobalti-Reihe und der Diaquo-hexammin- μ -amino-acetato-dikobalti-Reihe angeführt:

Überträgt man diese Vorstellungen auf die Acetato-pyridin-ferri-Komplexe, so sind es dort hauptsächlich die Acetatoreste,

¹ Nämlich des von WEINLAND und GUSSMANN (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **43** (1910), 2147) dargestellten Körpers Fe₃O(OH)(CH₃COO)₃.Pyr.

² *Ann. Chem.* **375** (1910), 1.

welche die Eisenatome verbinden. Allerdings liegen so einfache Verhältnisse wie bei den Kobaltammoniakverbindungen mit der stets auftretenden Koordinationszahl sechs nicht vor. Außerdem besteht vollkommene Willkür in der Verteilung der Essigsäurereste und Pyridinmoleküle auf die Eisenatome. Endlich existieren mehrere Möglichkeiten, die Eisenatome durch eine oder mehrere Nebenvalenzen zu verketten. Die folgende Formel des S. 409 beschriebenen Chloridacetates der Hexacetato-dihydroxo-tetrapyridin-tetraferri-Base soll daher nur ein Bild davon geben, wie mehrere Eisenatome in einem solchen Kation durch Nebenvalenzen der Essigsäurereste verknüpft sein können:

In dieser Formel sind die vier Pyridinmoleküle je einem Eisenatom zugeteilt. Die Anordnung der Essigsäurereste und Hydroxylgruppen ist symmetrisch: es wechseln ab zwei Eisenatome, an die je zwei Essigsäurereste gebunden sind, mit zwei solchen, an denen je ein Essigsäurerest und eine Hydroxylgruppe haften. Wie man sieht, können die beiden Hydroxylgruppen leicht Wasser abspalten und den Oxokörper mit einer Sauerstoffbrücke zwischen zwei Eisenatomen bilden:

Aus dieser Eigenschaft der Hydroxylgruppen, in diesen Kationen Wasser abspalten zu können, geht hervor, daß sie nach A. WERNERS Definition Hydroxogruppen, nicht Ol-Gruppen sind.

Bei der vollkommenen Unsicherheit, die in Beziehung auf die Verteilung der im Kation befindlichen Moleküle und Atomgruppen auf die einzelnen Eisenatome besteht, erscheint es nicht erlaubt, aus dem vorhandenen Tatsachenmaterial Schlüsse auf eine bestimmte Koordinationszahl des Eisens in diesen Verbindungen zu ziehen.

J. V. DUBSKY¹ hat zur Erklärung solcher Kationen die Hypothese aufgestellt, daß die Sauerstoffatome der Karboxylgruppe eine Hauptvalenz und außerdem je nach Bedarf eine oder zwei Nebenvalenzen betätigen nach dem Schema

Bei den Acetaten der Tetraferribasen (s. o. S. 417) war beobachtet worden, daß sie in Chloroformlösung auf Zusatz von Benzol in ein Acetat einer Pentacetato-dihydroxo-pyridin-triferri-Base übergehen. Dies stellt sich nach der obigen Konstitutionsformel als Ringverengerung dar, insofern hier eines der Eisenatome mit den daran gebundenen Gruppen austritt.

Besonders zu bemerken ist, daß Pyridin bei diesen Ferrikationen, wie es beim Ammoniak an den komplexen Kationen der Chromiacetate beobachtet wurde,² aus- und eintreten kann, ohne daß dabei, wie bei den Metallammoniakverbindungen, negative Reste in Mitleidenschaft gezogen werden.

Experimenteller Teil.

I. Chloride und Chloridacetate pyridinhaltiger Hexacetato-tetraferri-Basen.

a) Rohchloride.

Man löst 1 Mol. Ferrichlorid-hexahydrat (54 g = $\frac{1}{5}$ Mol) oder Ferrichloridtrihydrat³ (44 g) in 5 Mol. (60 g) gewöhnlichen Eisessigs unter Erwärmen auf und setzt 5 Mol. Pyridin (80 g) zu. Es scheidet sich unter starker Erwärmung des Reaktionsgemisches sofort ein Gemenge von gelbgrünen Nadeln und rotbraunen Oktaedern aus. Diese letzteren gehen bei längerem Stehen auch in Nadeln über. Dabei erstarrt das Ganze zu einer dunkelgrünen festen Masse. Man befreit dieselbe durch Aufstreichen auf Ton nach Möglichkeit von anhängender Mutterlauge und trocknet über konzentrierter Schwefelsäure, die hauptsächlich Pyridin wegnimmt. Die so getrocknete

¹ *Chem. Weekblad* 9 (1912), 562.

² *Z. anorg. Chem.* 75 (1912), 293.

³ Aus wasserfreiem Eisenchlorid erhält man die gelbgrünen Rohchloride gleichfalls, und zwar, wenn man auf 1 Mol. Ferrichlorid mindestens 10 Mol. Eisessig und Pyridin nimmt. Arbeitet man konzentrierter, so erhält man Gemenge von rotbraunen Oktaedern und gelbgrünen Nadeln.

Masse zerreibt man mit Benzol, filtriert auf der Nutsche ab und trocknet an freier Luft am besten bei einer Temperatur von etwa 50°, zum Schluß im Vakuum über Schwefelsäure. Dieses Waschen mit Benzol wird solange wiederholt, bis das auf diese Weise erhaltene grüngelbe, lockere, nadlige Salz nach Möglichkeit den Geruch nach Pyridin verloren hat.

Genau ebenso werden sämtliche aus anderen Mengenverhältnissen zwischen Eisenchlorid, Pyridin und Eisessig darstellbaren Salze, sowie die Rohbromide, -jodide, -nitrate, -acetate isoliert.

Um Aufklärung über die Zusammensetzung des Rohchlorids zu erhalten, wurden folgende Versuchsreihen mit den angegebenen Resultaten durchgeführt:

Versuch				Analyse					
Nr.	FeCl ₃ . aqu.: Eisessig: Pyr			Fe: Cl : Pyr:CH ₃ COO		Prozente Fe Cl Pyr CH ₃ COO			
1	1	:	5 : 5	4 : 3.84 : 5.8	9.24	{	gef. 15.62	9.52	32.02 38.15
2	1	:	7.5 : 7.5	4 : 2.96 : 4.86	9.16		ber. 15.47	9.82	32.85 36.79
3	1	:	10 : 10	4 : 3.22 : 5.18	9.08		16.97	7.97	29.16 41.02
4	1	:	16.6 : 16.6	4 : 2.27 : 4.35	8.89		16.59	8.46	30.37 39.80
5	1	:	20 : 20	4 : 1.65 : 4.12	9.05		18.65	6.72	28.72 43.82
6	1	:	25 : 25	4 : 1.92 : 4.28	9.24		18.67	4.89	27.15 44.62
7	1	:	35 : 35	4 : 1.28 : 3.82	9.20	{	gef. 18.66	3.88	25.25 45.43
							ber. 18.52	3.67	26.21 42.81

Nach Erläuterungen des allgemeinen Teiles (vgl. S. 408 u. 409) entspricht der aus Versuch Nr. 1 erhaltene Körper ungefähr der Formel:

Der Körper aus Versuch Nr. 7 entspricht ungefähr der Formel:

Eine Wiederholung dieser Versuchsreihe kann von den obigen abweichende Resultate ergeben.

Analysen.

Das Eisen wurde in diesen Salzen jodometrisch bestimmt. Da die Reaktion zwischen Ferrisalz und Jodwasserstoff bei Gegenwart des Jods nicht vollständig ist, wurde das Jod in einem geeigneten Apparat¹ abdestilliert, in-

¹ WEINLAND, Anleitung für das Praktikum in der Maßanalyse, 3. Aufl. 1911, S. 96.

dem in das Destillationskölbchen zuerst die Substanz, dann 1–2 g reiner Kalkspat in kleinen Stückchen, ferner 2 g Jodkalium und Siedesteine gegeben, und hierauf 40–50 ccm Wasser und zuletzt 20 ccm konzentrierte Salzsäure (spez. Gew. 1.19) hinzugefügt wurden. Man destilliert dann soviel wie möglich von der Flüssigkeit heraus. Das mit Wasserdampf übergehende Jod wird in der mit Jodkaliumlösung beschickten gekühlten Vorlage aufgefangen. Man nimmt soviel Ferrisalz, daß man 15–20 ccm einer $\frac{1}{20}$ -norm. Natriumthiosulfatlösung braucht.

Die Bestimmung der Essigsäure wurde meistens in der von WEINLAND und GUSSMANN¹ angegebenen Weise ausgeführt. Zuweilen wurden diese Bestimmungen durch eine Verbrennung kontrolliert. Diese Methode, bei welcher die Ferriacetate durch eine abgemessene Menge Natronlauge zersetzt werden und in einem aliquoten Teile die nicht verbrauchte Lauge mit Salzsäure zurückgemessen wird (Phenolphthalein als Indikator), lieferte jedoch zuweilen viel zu hohe Werte. Die Durchführung eines blinden Versuchs in mehreren Fällen ergab, daß die Kohlensäure der Luft als Ursache nicht in Betracht kam. Da andere Gründe nicht ersichtlich sind (Pyridin verhält sich Phenolphthalein gegenüber in keiner Konzentration als Base) bleibt wohl keine andere Annahme übrig, als daß Ferrihydroxyd unter gewissen, nicht ermittelten Bedingungen Natriumhydroxyd aus der Lösung an sich reißt. Es wurde daher schließlich die Essigsäure durch Destillation nach dem Verfahren von E. BÜTTNER² bestimmt, wobei im Destillationsgefäß noch ein Thermometer angebracht wurde. Dasselbe gestattete, die Siedetemperatur der im Laufe der Destillation immer konzentrierter werdenden, schwefelsauren Lösung zu kontrollieren. Die Destillation wurde so durchgeführt, daß die Temperatur vor Ablauf 1 Stunde nicht über 110° C stieg. Bei dieser Temperatur ist das Übergehen von Schwefelsäuredämpfen nicht zu befürchten. Andererseits wird hierbei die Konzentration der schwefelsauren Lösung so groß, daß die Essigsäure vollständig ausgetrieben ist, wie Versuche mit Körpern bekannter Zusammensetzung zeigten. Es wurde daher die Destillation unterbrochen, wenn nach Ablauf 1 Stunde diese Temperatur erreicht war.

Beleganalysen.

0.4328 g Salz I, b (S. 429): 12.82 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH = 34.97 %, CH_3COO ,
ber. 35.75 „ CH_3COO .

0.4226 g Salz I, c (S. 430): 13.37 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH = 37.35 „ CH_3COO ,
ber. 36.41 „ CH_3COO .

Im folgenden sind die durch Destillation ausgeführten Essigsäurebestimmungen mit einem Sternchen (*) bezeichnet.

Das Pyridin wurde in der Weise bestimmt, daß die Substanz in den Rundkolben eines Ammoniakdestillationsapparates gebracht wurde, 100 g Wasser, Siedesteinchen und reine Natronlauge hinzugefügt und etwa zwei Drittel des Kolbeninhaltes in eine mit ca. 40 ccm Wasser beschickte Vorlage destilliert wurden. Nach Beendigung der Destillation wurde der Kühler mit etwas Wasser

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42**, (1909), 3888.

² E. BÜTTNER, Über grüne und violette komplexe Chromiacetate, Inaug.-Diss. Tübingen 1912, S. 57 ff.

nachgewaschen, so daß das Gesamtvolumen 150—200 ccm betrug. Man fügte 15—25 Tropfen Methylorangelösung (0.02 : 100) hinzu und titrierte mit $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure solange, bis die drei letzten einfallenden Tropfen an der Einfallsstelle keine Zunahme der Rotfärbung mehr bewirkten. Durch Titration des Pyridins eines reinen Pyridinsalzes¹ mit der berechneten Menge $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure kann man sich auf die Titration einüben. Die hierbei erreichbare Genauigkeit beträgt ca. 5%, also bei den obigen Salzen, welche etwa 25% Pyridin enthalten, ca. 1.25%. Leider gibt es keine genauere Pyridinbestimmung. Denn bei einer Stickstoffbestimmung nach DUMAS wird das Resultat nicht genauer, da die Körper bei ihrem hohen Molekulargewicht nur 4—5% Stickstoff enthalten und ein Fehler von 0.2% im Stickstoff einen solchen von 1.12% beim Pyridin ausmacht. Auch die Bestimmung des Pyridins als Chloroplatinat² ergibt dieselbe Fehlergröße. Die angewandte Methode hat vor den beiden anderen den Vorzug rascher Ausführbarkeit.

Das Chlor wurde in salpetersaurer Lösung nach VOLHARD titriert.

Es folgen hier die der obigen Versuchsreihe (S. 427) zugrunde liegenden analytischen Daten:

1. 0.2342 g Substanz: 13.10 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.6132 g Substanz: 16.46 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 . — 0.5042 g Substanz: 20.43 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl . — 0.3732 g Substanz: 12.06 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH .

2. 0.3068 g Substanz: 18.64 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.4510 g Substanz: 10.14 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 . — 0.4592 g Substanz: 16.94 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl . — 0.3514 g Substanz: 12.21 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH .

3. 0.2358 g Substanz: 14.01 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.4994 g Substanz: 11.92 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 . — 0.4566 g Substanz: 17.54 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl . — 0.3814 g Substanz: 12.86 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH .

4. 0.4872 g Substanz: 32.54 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.4246 g Substanz: 8.05 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 . — 0.4046 g Substanz: 14.70 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl . — 0.4100 g Substanz: 15.22 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH .

5. 0.2374 g Substanz: 15.87 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.4170 g Substanz: 5.75 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 . — 0.4280 g Substanz: 14.70 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl . — 0.3820 g Substanz: 14.44 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH .

6. 0.1614 g Substanz: 10.78 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.4186 g Substanz: 6.72 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 . — 0.4132 g Substanz: 14.76 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl . — 0.3688 g Substanz: 14.22 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH .

7. 0.2596 g Substanz: 17.34 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.5460 g Substanz: 5.98 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 . — 0.5924 g Substanz: 18.93 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl . — 0.5174 g Substanz: 21.99 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH .

b) Hexacetato-tripyridin-dihydroxo-tetraferri-tetrachlorid.

Man löst das Rohchlorid (dargestellt wie I, a, 1 S. 427) in Chloroform und fügt Benzol hinzu. Es ist mehrmalige Umfällung aus der Lösung in Chloroform erforderlich, um ein Tetrachlorid zu bekommen. Ein-

¹ Z. B. Pyridinchlorostannat, $\text{SnCl}_6\text{H}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, *Z. anorg. Chem.* **62** (1909), 260.

² Vgl. WEINLAND und GUSSMANN, *Z. anorg. Chem.* **67** (1910), 178.

malige Fällung ergibt leicht chlorärmere Körper. — Am leichtesten erhält man das Salz, indem man das oktaedrische, braune Chlorid (Salz I, c, S. 430) zu 5% in Chloroform löst und die Lösung mit Benzol fällt. Sehr schöne, bis 1 cm lange, säulenförmige Kristalle bilden sich, wenn man diese Chloroformlösung an der Luft langsam verdunsten läßt (s. u. S. 431).

Das Salz bildet gelbgrüne Nadeln mit einem Stich ins Braune. Die übrigen Eigenschaften s. o. S. 410 f.

Analyse des aus Salz I, a, 1 dargestellten Chlorids.

0.2494 g Substanz: 20.10 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.4218 g Substanz: 16.03 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 .

0.5804 g Substanz: 17.70 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl . — 0.4212 g Substanz: 13.26 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH .

Ber. Fe 22.56; Cl 14.32; Pyr 23.94; CH_3COO 35.75.

Gef. Fe 22.51; Cl 13.47; Pyr 24.11; CH_3COO 37.16.

Analysen des aus Salz I, c dargestellten Chlorids s. u. S. 432.

Darstellung des obigen Chlorids aus Rohacetat (s. u. S. 442).

Man löst das Rohacetat zu 20% in Chloroform auf und versetzt diese Lösung mit dem doppelten Volumen einer gesättigten Lösung von Lithiumchlorid in absolutem Alkohol. Der sich abscheidende Körper wird auf der Nutsche von der Mutterlauge befreit, mit Äther gewaschen und aus seiner Lösung in Chloroform mit Benzol umgefällt.

Analyse.

0.2010 g Substanz: 15.32 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 21.30% Fe.

0.4550 g „ 17.00 „ $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 = 13.24% Cl.

0.4675 g „ 14.11 „ $\frac{1}{10}$ -norm. HCl = 23.8 % Pyr.

0.3055 g „ 10.03 „ $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH = 38,7 % CH_3COO .

Fe : Cl : Pyr : CH_3COO = 4 : 3.92 : 3.16 : 6.8.

Wie man sieht, stimmen die absoluten Prozentzahlen nicht ganz mit den berechneten Werten (s. oben) überein. Aber wie aus den angeführten Verhältniszahlen hervorgeht, liegt in der Hauptsache das obige Chlorid vor.

c) Hexacetato-tripyridin-oxo-tetraferri-tetrachlorid.

Dieser braune, oktaedrische Körper bildet sich aus sämtlichen Rohchloriden und aus Salz I, b durch längeres Erwärmen

mit absolutem Alkohol bei etwa 50°. Man ersetzt den verdampften Alkohol solange, bis das mikroskopische Bild einheitlich ist und keine Nadeln mehr erkennen läßt.

Außerdem erhält man diesen Körper aus Ferrichloridhexahydrat, Pyridin und Eisessig im molekularen Verhältnis 1 : 2 : 2 (vgl. o. S. 404). Geht man von 27 g Eisenchlorid aus, so erhält man 14.5 g des Körpers.

In beiden Fällen wäscht man das Salz mit absolutem Alkohol und trocknet über konzentrierter Schwefelsäure.

Der Körper bildet nach freundlicher Mitteilung von Herrn Privatdozent Dr. R. LANG, Assistent am geologisch-mineralogischen Institut der Universität Tübingen, reguläre Oktaeder, teilweise in Kombination mit Würfeln. Weitere Eigenschaften sind schon oben beschrieben worden (S. 410).

Analysen.

1. Aus Rohchlorid:

0.2090 g Substanz: 17.27 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. — 0.6480 g Substanz: 26.59 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 . — 0.4070 g Substanz: 0.3320 g $\text{PtCl}_6\text{H}_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$. — 0.2930 g Substanz: 9.16 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH .

0.2040 g Substanz: 16.83 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. — 0.4445 g Substanz: 18.46 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 . — 1.0690 g Substanz: 16.08 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl . — 0.3790 g Substanz: 12.04 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH .

2. Aus Körper b):

0.2215 g Substanz: 18.44 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. — 0.4045 g Substanz: 16.36 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 .

3. Aus Ferrichlorid, Pyridin und Eisessig:

0.2856 g Substanz: 23.60 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. — 0.4440 g Substanz: 18.12 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 . — 0.4367 g Substanz: 12.84 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl .

0.2189 g Substanz: 0.2652 g CO_2 und 0.0695 g H_2O . — 0.1426 g Substanz: 5.60 ccm N (726 mm, 18°).

Ber. Fe 22.98; Cl 14.58; CH_3COO 36.41; Pyr 24.38.

Gef. 1. Fe 23.08; Cl 14.55; CH_3COO 36.9; Pyr 22.7.

Fe 23.05; Cl 14.72; CH_3COO 37.5; Pyr 23.8.

2. Fe 23.31; Cl 14.36; CH_3COO —; Pyr —.

3. Fe 23.08; Cl 14.47; CH_3COO —; Pyr 23.2.

Ber. N 4.32; C 33.31.

Gef. N 4.40; C 33.04.

Übergang des Oxo-tetrachlorids (Salz I, c) in das Dihydroxo-tetrachlorid (Salz I, b).

Löst man das oktaedrische Chlorid in gewöhnlichem Chloroform und fügt Benzol hinzu, so erhält man das gelbbraungrüne

Tetrachlorid der Tripyridinbase, das anstatt des Oxosauerstoffs zwei Hydroxylgruppen enthält. Das Wasser stammt aus dem Chloroform.

In wasserfreiem Chloroform erfolgt dieser Übergang in derselben Weise (vgl. o. S. 432).

Läßt man die Lösung in gewöhnlichem Chloroform an der Luft verdampfen, so erhält man ebenfalls Salz b.

Analysen.

Die Analysen I und II betreffen Salze, die aus gewöhnlichem Chloroform erhalten wurden, III ein solches aus wasserfreiem Chloroform, IV ein Salz, das beim Verdampfen des Chloroforms auskristallisierte.

I. 0.2138 g Substanz: 17.08 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.4702 g Substanz: 18.03 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 . — 0.4986 g Substanz: 14.10 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl .

II. 0.2242 g Substanz: 17.83 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.4396 g Substanz: 16.96 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 . — 0.4220 g Substanz: 12.12 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl . — 0.3148 g Substanz: 9.52 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH .

III. 0.4674 g Substanz: 37.85 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.4160 g Substanz: 16.33 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 . — 0.6276 g Substanz: 18.64 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl . — 0.4398 g Substanz: 13.35 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH .

IV. 0.2990 g Substanz: 24.05 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.4114 g Substanz: 16.14 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 . — 0.4896 g Substanz: 15.58 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl .

Ber. Fe 22.56; Cl 14.32; Pyr 23.94; CH_3COO 35.75.

Gef. I. Fe 22.31; Cl 13.60; Pyr 22.35; CH_3COO —.

II. Fe 22.21; Cl 13.68; Pyr 22.72; CH_3COO 35.70.

III. Fe 22.61; Cl 13.92; Pyr 23.48; CH_3COO 35.83.

IV. Fe 22.46; Cl 13.91; Pyr 25.15; CH_3COO —.

Einwirkung von Pyridin auf die Salze I, a, b und c.

Man hätte erwarten können, daß Pyridin diese Salze in solche mit einem Kation gleichen Pyridingehaltes verwandelt hätte. Dies ist aber nicht der Fall. Die einheitlichen Salze b und c erhöhen hierbei ihren Pyridingehalt nur unwesentlich. Das Kation von c wird hydratisiert. Die Salze I, a, 1 und 7 (S. 427) gehen in solche über, deren Pyridingehalt zwischen 4 und 5 Mol. schwankt.

I. Salz b + Pyridin:

0.2960 g Substanz: 22.43 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 21.16% Fe.

0.4024 „ „ 10.35 „ $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 = 9.12% Cl.

0.6242 „ „ 19.83 „ $\frac{1}{10}$ -norm. HCl = 25.1% Pyr.

0.6742 „ „ 23.04 „ $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH = 40.3% CH_3COO .

Fe : Cl : Pyr : CH_3COO = 4 : 2.7 : 3.4 : 7.2.

II. Salz I, c + Pyridin:

0.2186 g Substanz: 17.60 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 22.48% Fe.

0.4106 „ „ 16.68 „ $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 = 14.41% Cl.

0.5248 „ „ 16.70 „ $\frac{1}{10}$ -norm. HCl = 25.1% Pyr.

0.4308 „ „ 12.87 „ $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH = 35.3% CH_3COO .

Fe : Cl : Pyr : CH_3COO = 4 : 4.0 : 3.2 : 6.0.

Dieser Körper stellt im wesentlichen Salz b vor.

III. Salz I, a, 1 + Pyridin:

0.3800 g Substanz: 26.40 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 19.40% Fe.
 0.5614 „ „ 13.03 „ $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 = 8.23% Cl.
 0.6400 „ „ 22.18 „ $\frac{1}{10}$ -norm. HCl = 27.4% Pyr.
 0.4482 „ „ 15.81 „ $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH = 41.6% CH_3COO .

$\text{Fe} : \text{Cl} : \text{Pyr} : \text{CH}_3\text{COO} = 4 : 2.7 : 4.0 : 8.1.$

IV. Salz I, a, 7 + Pyridin:

0.4698 g Substanz: 31.20 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 18.55% Fe.
 0.5386 „ „ 5.91 „ $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 = 3.93% Cl.
 0.6170 „ „ 24.01 „ $\frac{1}{10}$ -norm. HCl = 30.8% Pyr.
 0.3920 „ „ 13.98 „ $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH = 42.1% CH_3COO .

$\text{Fe} : \text{Cl} : \text{Pyr} : \text{CH}_3\text{COO} = 4 : 1.3 : 4.7 : 8.6.$

Über ein aus Salz I, b erhaltenes Jodidacetat einer pyridinhaltigen Hexacetato-tetraferri-Base s. u. S. 437.

Über die bei der Einwirkung von Eisessig auf Salz I, c entstehenden Salze s. u. S. 444 ff.

II. Bromide und Bromidacetate pyridinhaltiger Hexacetato-tetraferri-Basen.

a) Rohbromide.

Aus einer Lösung von Ferribromid in Eisessig erhält man auf Zusatz von Pyridin Bromidacetate wechselnder Zusammensetzung (vgl. o. S. 411). Es wurden zwei in Beziehung auf die angewandten Mengen weit auseinanderliegende Versuche angestellt. In der folgenden Tabelle sind sie mit den analytischen Ergebnissen angeführt:

Versuch				Analyse				
Nr.	FeBr ₃ : Eisessig : Pyr			Fe : Br : Pyr:CH ₃ COO	Prozente			
					Fe	Br	Pyr	CH ₃ COO _s
1	1	:	10 : 10	4 : 2.65 : 5.4 : 9.4	15.09	14.30	28.7	37.7
2	1	:	45 : 45	4 : 1.5 : 4.4 : 9.1	17.68	9.30	27.3	42.8

1. 0.3320 g Substanz: 17.95 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.4980 g Substanz: 8.91 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 . — 0.5592 g Substanz: 20.33 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl. — 0.4682 g Substanz: 14.94 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

2. 0.3782 g Substanz: 23.95 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.6402 g Substanz: 7.62 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 . — 0.5804 g Substanz: 20.06 g $\frac{1}{10}$ -norm. HCl. — 0.6294 g Substanz: 22.85 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

Die Körper bilden gelbgrüne Nadeln.

b) Körper, welcher aus der Lösung des Rohbromids in Chloroform durch Benzol gefällt wird.

Man löst das Rohbromid in gewöhnlichem Chloroform und fügt Benzol hinzu. Glänzendes, lebhaft gelbbraunes, nadeliges Salz.

Dieser stets in derselben Zusammensetzung entstehende Körper kann, wie o. S. 411ff. auseinandergesetzt wurde, am einfachsten als eine Verbindung von 1 Mol. Tetrabromid der Hexacetato-oxotripyridin-tetraferri-Base mit 3 Mol. Bromidacetat einer Hexacetato-oxotetrapyridin-tetraferri-Base formuliert werden, wobei allerdings einige Willkür in Beziehung auf die Anordnung der negativen Reste im Anion besteht.

Analysen.

1. 0.3664 g Substanz: 23.81 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.4924 g Substanz: 0.1274 g Fe_2O_3 . — 0.5500 g Substanz: 11.42 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 . — 0.5432 g Substanz: 16.40 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl . — 0.4710 g Substanz: 15.13 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH .

2. 0.2000 g Substanz: 12.78 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.5378 g Substanz: 16.07 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl . — 0.1336 g Substanz: 5.6 ccm N (708 mm, 21°). — 0.1542 g Substanz: 0.1855 g CO_2 und 0.0478 g H_2O .

Ber. Fe 18.13; Br 16.22; Pyr 24.05; CH_3COO 35.92.

Gef. 1. Fe 18.15; Br 16.59; Pyr 23.86; CH_3COO 37.92.

Fe 18.10;

2. Fe 17.85; Br —; Pyr 23.61; CH_3COO —.

Ber. N 4.26; C 32.87; H 3.87.

Gef. 2. N 4.53; C 32.81; H 3.47.

c) Hexacetato-oxotripyridin-tetraferri-tetrabromid.

Man digeriert das Salz II, b in mäßiger Wärme mit absolutem Alkohol und verfolgt den Umwandlungsprozeß durch mikroskopische Prüfung des Bodenkörpers. Wenn derselbe zum weitaus größten Teil aus Oktaedern besteht, hört man mit der Digestion auf, da er bei längerer Digestion unter Zersetzung wieder verschwindet. Die noch warme überstehende Mutterlauge wird abgegossen und der Körper von den noch vorhandenen Nadeln durch Waschen mit absolutem Alkohol befreit.

Glänzende, schwarze, kleine Kristalle, unter dem Mikroskop dunkelgranatrote, gut ausgebildete Oktaeder.

Der Körper ist im Gegensatz zum analogen Chlorid sehr wenig löslich in Chloroform.

Analysen.

1. 0.2904 g Substanz: 20.85 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.4110 g Substanz: 14.18 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 . — 0.4936 g Substanz: 13.92 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl . — 0.4682 g Substanz: 13.05 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH .

2. 0.2106 g Substanz: 15.22 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.4186 g Substanz: 14.42 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 . — 0.5902 g Substanz: 15.67 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl . — 0.4522 g Substanz: 12.03 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH .

Ber. Fe 19.42; Br 27.79; Pyr 20.62; CH_3COO 30.78.

Gef. 1. Fe 20.05; Br 27.57; Pyr 22.3; CH_3COO 32.9.

2. Fe 20.18; Br 27.53; Pyr 21.0; CH_3COO 31.4.

III. Jodacetate und Perjodide von pyridinhaltigen Hexacetato-tetraferri-Basen.

a) Rohjodid (vgl. o. S. 412ff.).

Man löst 5.3 g Ferriacetat der Formel:

zusammen mit 4.5 g Lithiumjodid² in 37.5 g Eisessig unter Erwärmen und fügt 50 g Pyridin hinzu ($\text{Fe} : \text{LiJ} : \text{Eisessig} : \text{Pyr} = 1 : 1.5 : 25 : 25$). Beim Erkalten kristallisiert der Körper in braungelben Nadeln aus.

Analysen.

Das Eisen kann bei den Jodiden nur dann, wenn sie völlig frei von Perjodid sind, jodometrisch bestimmt werden. Es ist daher im allgemeinen vorzuziehen, das Eisen bei diesen Verbindungen gewichtsanalytisch zu bestimmen.

1. 0.4406 g Substanz:	0.1076 g Fe_2O_3	= 17.12% Fe.
0.5738 „ „	10.50 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	= 11.61% J.
0.5738 „ „	18.64 „ $\frac{1}{10}$ -norm. HCl	= 25.7% Pyr.
0.3888 „ „	13.03 „ $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH	= 39.6% CH_3COO .

$\text{Fe} : \text{J} : \text{Pyr} : \text{CH}_3\text{COO} = 4 : 1.20 : 4.2 : 8.7.$

¹ Ber. *dtsh. chem. Ges.* 42 (1909), 3888.

² Aus Eisen, Jod und Lithiumkarbonat; die schließlich erhaltene Lösung wird auf freiem Feuer eingedampft unter fortwährendem Rühren bis zum zähen Sirup. Wenn Joddämpfe auftreten, hört man mit dem Erhitzen auf. Man läßt im Exsikkator erkalten.

2. 0.4460 g Substanz: 27.50 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 17.26\%$ Fe.
 0.5316 „ „ 12.90 „ $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 15.44\%$ J.
 0.5174 „ „ 15.65 „ $\frac{1}{10}$ -norm. HCl = 26.1% Pyr.
 0.5388 „ „ 17.23 „ $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH = 37.8% CH_3COO .

Fe : J : Pyr : $\text{CH}_3\text{COO} = 4 : 1.58 : 4.3 : 8.3$.

b) Jodidacetat der Tetrapyridinbase.

Man löst Rohjodid in Chloroform und fügt Benzol hinzu. Den Körper wäscht man mit Benzol. Glänzende, braune Nadeln.

Der Körper bildet, wie es die obige Formel zeigt, eine Verbindung von 1 Mol. Hexacetato-oxo-hydroxo-tetrapyridin-tetraferri-dijodid-acetat und 2 Mol. Hexacetato-oxo-tetrapyridin-tetraferri-jodid-triacetat. Wie o. S. 413 ausgeführt, schwanken die Körper verschiedener Darstellungen etwas in ihrer Zusammensetzung.

Analysen.

1. 0.3898 g Substanz: 0.1006 g Fe_2O_3 . — 0.5286 g Substanz: 5.83 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 . — 0.7120 g Substanz: 22.08 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl. — 0.4272 g Substanz: 15.11 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

2. 0.4590 g Substanz: 0.1180 g Fe_2O_3 . — 0.5704 g Substanz: 6.34 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 . — 0.5728 g Substanz: 17.60 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl. — 0.4102 g Substanz: 14.21 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH. — 0.1160 g Substanz: 4.7 ccm N (706 mm, 21°).

Ber. Fe 18.28; J 13.85; Pyr 25.87; N 4.58; CH_3COO 40.24.

Gef. 1. Fe 18.05; J 14.33; Pyr 24.5; N —; CH_3COO 41.7.

2. Fe 17.98; J 14.11; Pyr 24.3; N 4.37; CH_3COO 40.9.

c) Perjodidacetat der Hexacetato-oxo-tetrapyridin-tetraferri-Base.

Durch längere Digestion des Rohjodids mit absolutem Alkohol bei mäßiger Wärme (etwa 50°) verwandelt sich dieses allmählich in einen oktaedrischen, braunroten Körper. Die Vollständigkeit der Umsetzung läßt sich durch Mikroskopieren kontrollieren: die Nadeln müssen verschwunden sein. Der Körper stellt das obige Perjodid dar. Vgl. über dasselbe noch o. S. 414ff.

Analysen.

Das Perjodid-Jod wurde in diesem und den anderen Perjodiden in der Art bestimmt, daß man sie mit verdünnter, reiner Natronlauge erwärmte, vom abgeschiedenen Ferrihydroxyd abfiltrierte, das Filtrat ansäuerte und das freigewordene Jod mit $\frac{1}{20}$ -norm. Natriumthiosulfat titrierte.

1. 0.4096 g Substanz: 0.0864 g Fe_2O_3 . — 0.4666 g Substanz: 0.0968 g Fe_2O_3 . — 0.4276 g Substanz: 0.2472 g AgJ. — 0.4234 g Substanz: 21.35 ccm $\frac{1}{30}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.6488 g Substanz: 16.90 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Perj.-J). — 0.5448 g Substanz: 14.54 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl. — 0.5306 g Substanz: 13.77 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl. — 1.1776 g Substanz: 33.08 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH. — 0.1654 g Substanz: 0.1702 g CO_2 , 0.0438 g H_2O . — 0.1428 g Substanz: 4.7 ccm N (706 mm, 21°).

2. 0.4806 g Substanz: 12.20 ccm $\frac{1}{30}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Perj.-J).

Ber. Fe 14.53; J 33.02; Perj.-J 16.51; Pyr 20.56; CH_3COO 38.71;

C 28.10; H 2.88; N 3.65.

Gef. Fe 14.75; J 31.25; Perj.-J 16.53; Pyr 21.1; CH_3COO 32.2;

C 28.07; H 2.96; N 3.55.

Fe 14.52; J 32.01; Perj.-J 16.11; Pyr 20.5.

d) Jodidacetat aus Salz I, b (S. 429), Pyridin und Jodkaliumlösung.

Man löst 5 g Salz I, b in 20 g Pyridin unter Erwärmen und gießt die wieder erkaltete Lösung in eine solche von 10 g Jodkalium in 10 g Wasser. Das entstehende Salz wird auf der Nutsche von der Mutterlauge befreit und mit Wasser gewaschen. Das zuerst gelbgrüne Salz wird beim Waschen und Trocknen im Exsikkator braun. Wie o. S. 415 ausgeführt, läßt sich nicht entscheiden, ob hier ein Individuum oder ein Gemenge vorliegt.

Analysen.

1. 0.4084 g Substanz: 0.1204 g Fe_2O_3 . — 0.5266 g Substanz: 11.76 ccm $\frac{1}{30}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.5456 g Substanz: 16.93 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl. — 0.5136 g Substanz: 16.34 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH*.

2. 0.3166 g Substanz: 0.0936 g Fe_2O_3 . — 0.5826 g Substanz: 12.70 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.5336 g Substanz: 16.87 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl. — 0.4456 g Substanz: 13.91 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH*.

Ber. Fe 20.51; J 14.57; Pyr 25.40; CH_3COO 36.58.

Gef. 1. Fe 20.62; J 14.17; Pyr 24.5; CH_3COO 37.5*.

2. Fe 20.68; J 13.83; Pyr 25.0; CH_3COO 36.8*.

e) Hexacetato-hydroxo-pentapyridin-tetraferri-perjodidacetat (vgl. hierzu o. S. 418ff.).

Aus dem weiter u. S. 442 beschriebenen granatroten Salz mit komplexem eisenhaltigem Anion (VI, a) wird durch Behandeln mit konzentrierter Jodkaliumlösung (5 g Salz und eine Lösung von 20 g

Jodkalium und 20 g Wasser) ein braungelbes Perjodidacetat erhalten. Die Umsetzung vollzieht sich ziemlich rasch und ist bei wiederholtem Umschütteln in 4—6 Stunden beendet. Da der entstehende Körper in Wasser ziemlich schwer löslich ist, kann er zur Befreiung von anhängender Jodkaliumlösung reichlich damit gewaschen werden. Man trocknet ihn im Vakuum über Schwefelsäure. Seine Zusammensetzung entspricht der untenstehenden Formel.

Analyse.

0.4230 g Substanz: 0.0734 g Fe_2O_3 . — 0.5370 g Substanz: 34.39 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.5224 g Substanz: 18.08 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Perj.-J). — 0.5224 g Substanz: 13.42 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl. — 0.4010 g Substanz: 9.58 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

Ber. Fe 11.95; J 40.74; Perj.-J 20.37; Pyr 21.14; CH_3COO 25.26.

Gef. Fe 12.14; J 40.64; Perj.-J 21.97; Pyr 20.3; CH_3COO 28.2.

f) Perjodide, aus den roten Körpern erhalten, die durch Eisessig aus Salz I, c entstehen (vgl. o. S. 420).

1. Durch Einwirkung von konzentrierter, wässriger Jodkaliumlösung auf das weiter u. S. 445 beschriebene rote Salz VI, b, 2 (5 g Salz und eine Lösung von 20 g Jodkalium in 20 g Wasser) entsteht im Laufe eines Tages ein braungelbes Perjodid, das wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser zur Befreiung von anhängender Jodkaliumlösung reichlich damit gewaschen werden kann. Es wird im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Der Körper kann aufgefaßt werden als Verbindung zweier im Anion verschiedener Perjodidacetate des Hexacetato-oxo-tetrapyridin-tetraferrikations (vgl. o. S. 420):

Analysen.

1. 0.4062 g Substanz: 0.0848 g Fe_2O_3 . — 0.4744 g Substanz: 24.65 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.3556 g Substanz: 11.30 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Perj.-J). — 0.6148 g Substanz: 16.34 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl. — 0.4798 g Substanz: 13.57 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

2. 0.4324 g Substanz: 0.0920 g Fe_2O_3 . — 0.4524 g Substanz: 22.88 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.5212 g Substanz: 16.26 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Perj.-J). — 0.4346 g Substanz: 13.10 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

Ber. Fe 14.28; J 32.44; Perj.-J 20.28; Pyr 20.2; CH_3COO 32.06.

Gef. 1. Fe 14.60; J 32.97; Perj.-J 20.20; Pyr 21.0; CH_3COO 33.4.

2. Fe 14.88; J 32.10; Perj.-J 19.79; Pyr —; CH_3COO 35.6.

2. Läßt man unter genau denselben Bedingungen Jodkaliumlösung auf das rote Salz VI, b, 1 einwirken, so erhält man ein Perjodid, dem dasselbe Kation wie dem unter 1. beschriebenen Körper zugrunde liegt (vgl. o. S. 420).

Analysen.

1. 0.4042 g Substanz: 0.0880 g Fe_2O_3 = 15.23% Fe.
 0.6344 „ „ 0.1362 „ Fe_2O_3 = 15.02% Fe.
 0.5632 „ „ 24.70 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 27.83% Gesamt-J.
 0.5632 „ „ 14.28 „ $\frac{1}{10}$ -norm. HCl = 20.0% Pyr.
2. 0.4118 g Substanz: 0.0876 g Fe_2O_3 = 14.88% Fe.
 0.3036 „ „ 16.11 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 33.67% Gesamt-J.
 0.4198 „ „ 10.30 „ $\frac{1}{10}$ -norm. HCl = 19.39% Pyr.

Fe : J : Pyr

4 : 3.2 : 3.72

4 : 4.0 : 3.7.

IV. Nitratacetate pyridinhaltiger Hexacetato-tetraferri-Basen.

a) Rohnitrat.

Fügt man zu einer Lösung von 1 Mol. eines der Ferrinitrat-hydrate¹ in 5 Mol. heißem Eisessig 5 Mol. Pyridin, so erstarrt das Ganze beim Erkalten zu einer dunkeln, braungrünen Masse. Dieses Rohprodukt wird, wie o. S. 426 bei den Chloriden beschrieben, weiter behandelt und schließlich im Vakuum über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet. Die Analyse eines so dargestellten grünen, nadeligen Salzes ergab, daß es ein saures Nitratacetate einer Hexacetato-hexapyridin-tetraferri-Base ist:

Analyse.

0.8335 g Substanz: 0.1710 g Fe_2O_3 . — 0.5810 g Substanz: 0.1195 g Fe_2O_3 .
 — 0.6225 g Substanz: 24.01 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl (f. Pyr). — 0.6225 g Substanz
 8.35 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. HCl (f. NO_3). — 0.3460 g Substanz: 10.64 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

Ber. Fe 14.41; NO_3 16.00; Pyr 30.60; CH_3COO 34.27.

Gef. Fe 14.35; NO_3 16.64; Pyr 30.5; CH_3COO 36.3.

Fe 14.39.

¹ Das von uns benutzte enthält 14.73% Eisen, was einem Gehalt von ungefähr 7.5 Mol. Wasser entspricht.

Wie bei den Rohchloriden können auch bei dem Rohnitrat dieselben Versuchsbedingungen zu nicht ganz übereinstimmenden Körpern führen.

b) Nitratacetate, aus der Lösung des Rohnitrats in Chloroform erhalten.

Fügt man zu einer in der Kälte bereiteten Lösung des Rohnitrats in Chloroform Benzol, so scheiden sich braungüne, nadelige Körper aus. Diese sind Nitratacetate einer Hexacetatotetraferri-Base mit 4, 4.5 oder 5 Mol. Pyridin. Der Körper mit 4.5 Pyridinmolekülen könnte auch ein Gemenge sein. Immerhin ist dann auffallend, daß er zweimal dargestellt werden konnte, ohne daß daneben Gemenge mit einem anderen zwischen 4 und 5 Mol. liegenden Pyridingehalt beobachtet worden wären. Die Umstände, von denen es abhängt, welches der drei Salze sich ausscheidet, konnten nicht ermittelt werden. Erhitzt man die Lösung des Körpers mit fünf Pyridinmolekülen in Chloroform, so wandert Pyridin aus und zwar bilden sich hierbei die Salze mit 4.5 und 4 Pyridinmolekülen. Durch abermalige Wiederholung dieses Verfahrens bei dem Körper mit 4.5 Pyridinmolekülen bekommt man einen solchen mit vier Pyridinmolekülen. Bei Anwendung dieses Verfahrens auf den Körper mit vier Pyridinmolekülen tritt weitere Zersetzung ein.

1. Nitratacetat mit fünf Pyridinmolekülen.

Analyse.

0.4898 g Substanz: 0.1158 g Fe_2O_3 . — 0.4312 g Substanz: 0.1020 g Fe_2O_3 . — 0.5170 g Substanz: 5.74 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. $\text{HCl}(\text{NO}_3\text{-Best.})$. — 0.5170 g Substanz 19.47 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl . — 0.4088 g Substanz: 12.95 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH .

Ber. Fe 16.57; NO_3 13.30; Pyr 29.32; CH_3COO 35.03.

Gef. Fe 16.54; NO_3 13.77; Pyr 29.7; CH_3COO 37.4.

Fe 16.55.

2. Nitratacetat mit 4.5 Pyridinmolekülen.

Analysen.

I. Aus Rohnitrat durch einmalige Fällung erhalten:

0.5550 g Substanz: 0.1382 g Fe_2O_3 . — 0.5078 g Substanz: 0.1270 g Fe_2O_3 .

— 0.5210 g Substanz: 6.36 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. HCl (NO_3 -Best.). — 0.5210 g Substanz: 18.58 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl. — 0.3990 g Substanz: 12.60 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

II. Aus Nitratacetat IV, b, 1) durch Umfällen aus erhitzter Chloroformlösung erhalten:

0.4202 g Substanz: 0.1038 g Fe_2O_3 . — 0.5862 g Substanz: 20.71 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl.

Ber. Fe 17.49; NO_3 14.55; Pyr 27.85; CH_3COO 34.65.

Gef. I. Fe 17.42; NO_3 15.14; Pyr 28.2; CH_3COO 37.3.

II. Fe 17.28; NO_3 — ; Pyr 27.9; CH_3COO —.

Fe 17.49.

3. Nitratacetat mit vier Pyridinmolekülen.

Analysen.

I. Aus Rohnitrat durch einmalige Fällung erhalten:

0.4132 g Substanz: 0.1062 g Fe_2O_3 . — 0.5180 g Substanz: 5.88 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. HCl (NO_3 -Best.). — 0.5180 g Substanz: 17.09 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl. — 0.4762 Substanz: 15.49 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

II. Aus Nitratacetat IV, b, 2) durch Umfällen aus erhitzter Chloroformlösung erhalten:

0.4158 g Substanz: 0.1048 g Fe_2O_3 . — 0.5330 g Substanz: 5.74 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. HCl (NO_3 -Best.). — 0.5330 g Substanz: 17.11 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl. — 0.4800 g Substanz: 16.08 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

Ber. Fe 17.86; NO_3 14.87; Pyr 25.28; CH_3COO 37.75.

Gef. I. Fe 17.98; NO_3 14.08; Pyr 26.1; CH_3COO 38.4.

II. Fe 17.63; NO_3 13.36; Pyr 25.4; CH_3COO 39.5.

c) Aus alkoholischer Lösung des Rohnitrats auskristallisierende Salze.

Löst man das Rohnitrat in heißem absolutem Alkohol, so kristallisieren beim Erkalten, wie o. S. 416 erwähnt wurde, braungrüne nadlige Salze von wechselnder Zusammensetzung aus, die ungefähr 3.5 Mol. Pyridin auf vier Eisenatome im Kation enthalten.

Analysen.

1. 0.5660 g Substanz:	0.1560 g Fe_2O_3	= 19.28 % Fe.
0.4740 „ „	3.87 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. HCl	= 10.13 % NO_3 .
0.4740 „ „	14.47 „ $\frac{1}{10}$ -norm. HCl	= 24.1 % Pyr.
0.3390 „ „	12.51 „ $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH	= 43.60 % CH_3COO .
2. 0.4634 g Substanz:	0.1258 g Fe_2O_3	= 18.99 % Fe.
0.5456 „ „	3.24 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. HCl	= 7.37 % NO_3 .
0.5456 „ „	15.93 „ $\frac{1}{10}$ -norm. HCl	= 23.1 % Pyr.

Fe : NO_3 : Pyr : CH_3COO

$\frac{4}{3}$: 1.8 : 3.6 : 8.6

4 : 1.4 : 3.4 : —.

V. Acetat einer pyridinhaltigen Hexacetato-tetraferri-Base.

Man löst 21.1 g des o. S. 435 erwähnten Ferriacetats der Formel

in 30 g Eisessig unter Erwärmen und fügt 40 g Pyridin hinzu (Fe:Eisessig:Pyr = 1:5:5). Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer dunkeln Kristallmasse. Man isoliert hieraus das Acetat wie oben bei den Chloriden S. 426 beschrieben. Das so dargestellte Salz bildet braungelbe, feine Nadeln. Es ist, wenn auch nicht stets in reinem Zustand, das Pentacetat einer Hexacetato-tri-pyridin-tetraferri-Base:

Analysen.

1. 0.2490 g Substanz: 16.75 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.5356 g Substanz: 14.51 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl. — 0.4954 g Substanz: 23.69 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

2. 0.4240 g Substanz: 0.1196 g Fe_2O_3 . — 0.5780 g Substanz: 15.61 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl. — 0.4188 g Substanz: 20.52 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH*.

Ber. Fe 19.83; Pyr 21.05; CH_3COO 57.62.

Gef. 1. Fe 18.80; Pyr 21.4; CH_3COO 56.4.

2. Fe 19.7; Pyr 21.3; CH_3COO 57.8.

Über ein aus diesem Acetat dargestelltes Chlorid einer Tetraferri-base, s. o. S. 430; über ein aus den Acetat gewonnenes Salz einer pyridinhaltigen Triferri-base s. u. S. 446f.

VI. Salze pyridinhaltiger Hexacetato-tetraferri-Basen mit komplexem eisenhaltigem Anion. (Vgl. o. S. 418ff.).

a) Mit fünf Pyridinmolekülen im Kation.

Man löst 1 Mol. Ferrichlorid-hexahydrat in mindestens 15 Mol. Eisessig, fügt zu dieser Lösung 2 Mol. Pyridin und läßt bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft verdunsten. Nach einigen Tagen beginnt ein granatroter Körper in gut ausgebildeten Säulen auszukristallisieren. Seine Menge vermehrt sich im Laufe einiger weiterer Tage. Er muß aber von der Mutterlauge getrennt werden, ehe diese zu arm an Essigsäure geworden ist, da sonst andere Salze hinzukristallisieren.

Man befreit den Körper auf der Nutsche von der Mutterlauge und wäscht ihn mit wenig Eisessig. Hierauf beseitigt man durch Abpressen mit Filtrierpapier den anhängenden Eisessig und läßt die Kristalle an der Luft unter fortwährender Kontrolle solange trocknen, bis sie nicht mehr zusammenkleben. In diesem Zustand muß das Salz sofort analysiert werden, da es sich bald zu zersetzen beginnt unter Abgabe von Essigsäure und Chlorwasserstoff, wobei es mißfarbig und feucht wird.

Analysen.

1. 0.3812 g Substanz: 24.51 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.4826 g Substanz: 27.01 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 . — 0.9388 g Substanz: 25.36 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl . — 0.6202 g Substanz: 14.76 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH .

2. 0.4286 g Substanz: 27.07 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.4286 g Substanz: 12.16 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl .

3. 0.5776 g Substanz: 0.1474 g Fe_2O_3 . — 0.5776 g Substanz: 0.4462 g AgCl . — 0.5776 g Substanz: 14.81 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH^* .

Ber. Fe 17.93; Cl 18.97; Pyr 21.14; CH_3COO 28.42.

Gef. 1. Fe 17.95; Cl 19.85; Pyr 21.3; CH_3COO 28.1.

2. Fe 17.64; Cl —; Pyr 22.4; CH_3COO —.

3. Fe 17.85; Cl 19.11; Pyr —; CH_3COO 30.3*.

Das aus diesem Salz dargestellte Perjodid s. o. S. 437f.

Die folgenden Analysen zeigen, daß der getrocknete granatrote Körper auch im Exikkator allmählich in Verbindungen übergeht, die ärmer an Essigsäure und Chlor sind.

Analyse des Körpers.

I. Nach einstündigem Liegen im Chlorcalciumexsikkator:

0.2154 g Substanz: 14.40 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 18.7% Fe.

0.5658 „ „ 16.76 „ $\frac{1}{10}$ -norm. HCl = 23.4% Pyr.

II. Nach einstündigem Liegen über Schwefelsäure im Vakuum:

0.6132 g Substanz: 42.35 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 19.1% Fe.

0.4140 „ „ 25.03 „ $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 = 31.4% Cl.

0.5112 „ „ 16.17 „ $\frac{1}{10}$ -norm. HCl = 25.0% Pyr.

0.5006 „ „ 12.81 „ $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH = 30.2% CH_3COO .

III. Nach mehrtägigem Liegen über Schwefelsäure im Vakuum:

0.4368 g Substanz: 35.2 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 22.5% Fe.

0.4858 „ „ 30.26 „ $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 = 22.1% Cl.

0.6236 „ „ 19.59 „ $\frac{1}{10}$ -norm. HCl = 24.8% Pyr.

0.4986 „ „ 13.21 „ $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH = 31.3% CH_3COO .

Fe : Cl : Pyr : CH_3COO

I. 1 : — : 0.89 : —

II. 1 : 1.75 : 0.92 : 1.53

III. 1 : 1.55 : 0.78 : 1.32.

b) Mit vier Pyridinmolekülen im Kation.

Die rote Lösung des oktaedrischen Chlorids I, c (S. 430 f.) in warmem Eisessig liefert, wie o. S. 420 ff. ausgeführt, sowohl beim Versetzen mit Benzol als auch beim Erkalten rote Körper: Salze einer Hexacetato-tetrapyridin-tetraferri-Base mit komplexem eisenhaltigem Kation.

1. Mit Benzol gefülltes Salz.

Man löst 15 g des genannten Chlorids in 30 g Eisessig unter Erwärmen und setzt reichlich Benzol (etwa das zehnfache Volumen) hinzu. Hierbei tritt zunächst entweder ausschließlich eine tiefrote ölige Abscheidung auf oder außerdem noch ein blaßroter fester Körper. In beiden Fällen erreicht man durch Umrühren das Erstarren des roten Öles. Wenn das gesamte Öl sich in den festen roten Körper verwandelt hat, trennt man diesen auf der Nutsche von der Mutterlauge, wäscht ihn mit Benzol und trocknet ihn im Vakuum über Schwefelsäure und Paraffin. Er bildet dann ein blaßrotes, sehr feines Pulver. Der so dargestellte Körper enthält Kristallbenzol, und zwar etwa 8 Mol. Er löst sich in Wasser unter öligem Abscheidung des Benzols. Um ihn von diesem Kristallbenzol zu befreien, erwärmt man ihn längere Zeit auf dem Wasserbad. Er ändert dabei seine Farbe ganz unwesentlich. In trockener Luft ist er ganz beständig, aber an gewöhnlicher Luft wird er leicht oberflächlich grün.

Analysen des benzolfreien Körpers.

1. 0.3682 g Substanz: 30.60 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 1.1056 g Substanz: 46.59 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 . — 0.5934 g Substanz: 11.39 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl . — 0.4614 g Substanz: 1664 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH .

2. 10.3980 g Substanz: 32.51 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.4932 g Substanz: 18.95 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 . — 0.7134 g Substanz: 13.97 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl . — 0.4320 g Substanz: 16.49 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH .

Ber. Fe 23.09; Cl 14.66; Pyr 16.27; CH_3COO 42.70.

Gef. 1. Fe 23.21; Cl 14.94; Pyr 15.2; CH_3COO 42.6.

2. Fe 22.81; Cl 13.63; Pyr 15.5; CH_3COO 45.1.

Analyse des benzolhaltigen Körpers.

0.2760 g Substanz: 18.25 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.4868 g Substanz: 14.28 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 . — 0.5608 g Substanz: 7.91 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl . — 0.5122 g Substanz: 14.84 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH .

Ber. Fe 17.20; Cl 10.92; Pyr 12.17; CH_3COO 31.80; C_6H_6 25.5
(8.5 Mol. Kristallbenzol).

Gef. Fe 17.22; Cl 10.40; Pyr 11.14; CH_3COO 34.2; C_6H_6 —

Über das aus diesem Salz dargestellte Perjodid vgl. S. 439.

Einen dem obigen benzolfreien ziemlich ähnlichen roten Körper erhält man, wenn man eine Lösung von 4 g des gelbbraungrünen, nadligen Chlorids I, b, S. 429 in 80 g Chloroform und 6 g Eisessig mit Benzol versetzt.

Analyse.

0.2320 g Substanz: 19.80 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 23.83% Fe.

0.5122 „ „ 19.95 „ $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 = 13.81% Cl.

0.5438 „ „ 10.92 „ $\frac{1}{10}$ -norm. HCl = 15.9 % Pyr.

0.4110 „ „ 15.32 „ $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH = 44.0 % CH_3COO .

Fe: Cl: Pyr: CH_3COO = 8:7.3:3.8:14.0.

2. Aus der Lösung in Eisessig auskristallisiertes Salz.

Man löst 15 g oktaedrisches Chlorid in 30 ccm Eisessig unter Erwärmen und läßt erkalten. Hierbei kristallisiert ein roter Körper aus, der unter dem Mikroskop in der Form von körnigen, aus roten Blättchen bestehenden Aggregaten erscheint. Man wäscht ihn mit Eisessig und trocknet ihn über Natronkalk im Vakuum.

Analysen.

1. 0.2846 g Substanz: 22.60 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.5192 g Substanz: 18.09 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 . — 0.5158 g Substanz: 10.56 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl. — 0.5256 g Substanz: 20.03 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

2. 0.2012 g Substanz: 16.25 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.4262 g Substanz: 14.04 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 . — 0.5654 g Substanz: 10.19 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl. — 0.4596 g Substanz: 18.97 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

3. 0.2192 g Substanz: 17.05 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.4328 g Substanz: 14.99 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 . — 0.5404 g Substanz: 11.34 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl. — 0.3016 g Substanz: 11.87 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

Ber. Fe 22.31; Cl 12.40; Pyr 15.79; CH_3COO 44.21.

Gef. 1. Fe 22.18; Cl 12.36; Pyr 16.2; CH_3COO 45.0.

2. Fe 22.56; Cl 11.68; Pyr 14.2; CH_3COO 48.7.

3. Fe 21.72; Cl 12.28; Pyr 16.6; CH_3COO 46.5.

Das aus diesem Salz dargestellte Perjodid s. o. S. 438 ff.

VII. Salze einer pyridinhaltigen Pentacetato-triferri-Base.

Wie o. S. 417 ff. ausgeführt, erhält man aus der Lösung des braungelben Acetats einer Tetraferribase in Chloroform auf Zusatz von Benzol ein hellkupferrotes Acetat einer pyridinhaltigen Triferribase. Aus ihm läßt sich mit Jodkalium das Jodidacetat derselben Base darstellen.

a) Acetat.

Man löst das braungelbe Acetat V (S. 442) in wenig Chloroform und fügt zur Lösung reichlich Benzol hinzu. Das sich abscheidende kupferrote Pulver wird mit Benzol gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet.

Analysen.

1. 0.3368 g Substanz: 0.1134 g Fe_2O_3 . — 0.6158 g Substanz: 8.11 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl. — 0.2906 g Substanz: 14.28 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH*.
2. 0.4174 g Substanz: 0.1376 g Fe_2O_3 . — 0.6066 g Substanz: 8.56 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl.
3. 0.4196 g Substanz: 0.1356 g Fe_2O_3 . — 0.6594 g Substanz: 9.03 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl. — 0.4220 g Substanz: 41.14 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

Ber. Fe 23.54; Pyr 11.11; CH_3COO 58.04.

Gef. 1. Fe 23.55; Pyr 10.4; CH_3COO 58.0*.

2. Fe 23.04; Pyr 11.2; CH_3COO —

3. Fe 22.60; Pyr 10.8; CH_3COO 59.1.

Derselbe kupferrote Körper, allerdings mit etwas zu niedrigem Pyridingehalt, wurde unter Anwendung desselben Verfahrens auf das von WEINLAND und GUSSMANN dargestellte Acetat (s. o. S. 417) erhalten.

Analyse.

0.4250 g Substanz: 0.1374 g Fe_2O_3 = 22.61 % Fe

0.7676 „ „ 8.85 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. HCl = 9.1 % Pyr

0.4440 „ „ 21.25 „ $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH = 56.5 % CH_3COO

Fe : Pyr : CH_3COO = 3 : 0.85 : 7.1.

b) Jodidacetat.

Man übergießt 5 g des kupferroten Acetats mit einer Lösung von 20 g Jodkalium in 20 g Wasser und läßt unter häufigem Umschütteln mehrere Tage stehen. Es entsteht dabei ein braungelbes

nadliges Salz. Man befreit es auf der Nutsche von der Mutterlauge und wäscht mit wenig Wasser. Der Körper erwies sich als Doppelverbindung von 1 Mol. Pentacetato-dihydroxo-monopyridin-triferri-jodidacetat und 1 Mol. Pentacetato-trihydroxo-monopyridin-triferri-jodid:

Analysen.

1. 0.4420 g Substanz: 0.1300 g Fe_2O_3 . — 0.6026 g Substanz: 14.85 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. — 0.6026 g Substanz: 8.38 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl . — 0.7060 g Substanz: 24.07 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH .

2. 0.2736 g Substanz: 0.0806 g Fe_2O_3 . — 0.4140 g Substanz: 10.28 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. — 0.4826 g Substanz: 6.96 ccm $\frac{1}{10}$ norm. HCl . — 0.5558 g Substanz: 19.75 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH^* .

Ber. Fe 20.62; J 15.62; Pyr 9.73; CH_3COO 39.94.

Gef. 1. Fe 20.57; J 15.64; Pyr 11.0; CH_3COO 40.2.

2. Fe 20.60; J 15.75; Pyr 11.4; CH_3COO 41.9.

Tübingen, Chemisches Laboratorium der Universität, 12. März 1913.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. März 1913.