Zur Kenntnis einiger Berylliumverbindungen.

VON JULIUS MEYER UND ERWIN MANTEL.

Die Salze des Berylliums sind durch auffallend geringe Kristallisationskraft ausgezeichnet, und vor allem hat es sich als recht schwierig herausgestellt, gut kristallisierte Berylliumsalze von organischen Säuren zu gewinnen. Ferner tritt eine besondere Schwierigkeit bei den organischen Be-Salzen noch dadurch auf, daß diese Salze sehr wasserempfindlich sind und infolge der hydrolytischen Abscheidung von festen Berylliumhydroxyd häufig schwer zu entwirrende Gemische von organischen Be-Salzen mit $\text{Be}(\text{OH})_2$ liefern, die gelegentlich als einheitliche, wohldefinierte basische Salze oder auch als Salze von eigentümlichen organischen, kondensierten Orthosäuren angesprochen werden. Die Unklarheit in diesem kleinen Gebiete wird noch dadurch vermehrt, daß das Beryllium außerdem noch eine merkwürdige Klasse von organischen Verbindungen zu liefern vermag, deren Typus das sogenannte „basische“ Berylliumacetat ist, ein Stoff, der aber wegen seiner auffallenden chemischen und physikalischen Eigenschaften kaum zu den gewöhnlichen basischen Salzen gezählt werden darf.

Über die Zusammensetzung, Eigenschaften und Konstitution vieler organischer Berylliumsalze bestehen noch recht erhebliche Unklarheiten und Widersprüche, so daß es eine dankbare Aufgabe zu sein schien, neues experimentelles Material zur Erweiterung unserer Kenntnisse in diesem Gebiet herbeizuschaffen. Dabei zeigte es sich, daß die Existenz verschiedener in der Literatur angegebener Salze durchaus unsicher ist und experimentell nur sehr mangelhaft oder gar nicht gestützt wird. Es schien uns daher auch eine kritische Betrachtung der organischen Be-Salze angebracht.

Während man bereits eine große Anzahl von einbasischen organischen Säuren zur Bildung von Be-Salzen herangezogen hat, kennt man nur verhältnismäßig wenig Salze von zweibasischen Säuren; eingehender sind nur die Oxalate untersucht worden. Uns interessierten vor allem die malonsauren Salze, weil die Malonsäure uns

in anderen schwierigen Fällen, wie beim dreiwertigen Mangan, zu wohldefinierten Produkten geführt hatte und dann, weil die Malonsäure dadurch mit dem Acetylaceton, welches ein merkwürdiges Be-Acetylacetonat bildet, verglichen werden kann, daß die mittlere CH_2 -Gruppe zwischen zwei CO-Gruppen steht. Es war also die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß auch die Malonsäure ein Be-Salz bilden konnte, welches ebenso, wie das Acetylacetonat und das „basische“ Be-Acetat ein Komplexsalz, und zwar wahrscheinlich ein inneres Komplexsalz von besonderer Konstitution sein konnte. Die besondere Funktion der Methylengruppe der Malonsäure ist bekannt; jedoch konnte Beryllium an dieser Stelle nicht wie Na usw. eingeführt werden.

Berylliummalonate.

Die Versuche, ein normales Berylliummalonat zu gewinnen, das dem Oxalat $\text{BeC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und dem Tartrat $\text{BeC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ entspricht, verliefen nicht ganz befriedigend. Frisch gefälltes $\text{Be}(\text{OH})_2$ löst sich zwar in wäßriger Malonsäure reichlich auf, und zwar in erheblich größeren Mengen als der Malonsäure entspricht, aber aus den klaren Lösungen konnte niemals ein gut kristallisiertes Salz erhalten werden. Es scheidet sich vielmehr beim Stehen der Lösung über Schwefelsäure stets ein weißer Schlamm ab, der unter den verschiedensten Versuchsbedingungen durchschnittlich 6,8% Be enthielt. Es ist bemerkenswert, daß dieses weiße Produkt selbst dann auftritt, wenn nach der Sättigung mit $\text{Be}(\text{OH})_2$ noch die vierfache Menge Malonsäure zu der Lösung hinzugegeben wird. Um ein basisches Salz kann es sich daher kaum handeln. Wendet man molekulare Mengen beider Bestandteile an, so ergibt sich beim Einengen über Schwefelsäure ein klares, amorphes Glas, das sich nicht umkristallisieren läßt und gut wasserlöslich ist. Der weiße Schlamm, der aus den meisten Lösungen mit einem Gehalt von durchschnittlich 6,8% Be ausfiel, wurde von uns zuerst für ein Gemisch von $\text{Be}(\text{OH})_2$ und Malonsäure gehalten. Als jedoch gelegentlich von Versuchen zur Darstellung des K- und Na-Be-Malonats auch derselbe Schlamm auftrat, und zwar unter sehr verschiedenen Bedingungen, da lag doch der Gedanke nahe, daß es sich um ein chemisches Individuum handeln könnte. Zur weiteren Prüfung haben wir daher eine größere Menge Malonsäure mit $\text{Be}(\text{OH})_2$ gesättigt, worauf sich im Laufe mehrerer Tage ein erhebliches Quantum des weißen Schlammes abschied, der im trockenen Zustande einen Gehalt von 6,9% Be hatte. Das Filtrat schied noch mehr Schlamm von genau demselben Be-

Gehalt ab. Beide Teile wurden für sich in kochendem Wasser aufgelöst und durch Stehen in der Kälte wieder zur Abscheidung gebracht. Sie wiesen dann einen Gehalt von 6,8% Be auf. Ein weißes Pulver von demselben Be-Gehalt erhielten wir auch, als die verschiedenen Produkte, die sich bei der Einwirkung von Berylliumhydroxyd auf Malonsäure gebildet hatten, zusammen in kochendem Wasser lösten und durch Einengen in der Kälte wieder ausfällten. Mehrere Verbrennungen ergaben in befriedigender Übereinstimmung, daß der weiße Schlamm neben 6,9% Be noch 25,3% C und 3,3% H enthält. Das normale Malonat mit einem Molekül Kristallwasser $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Be} \cdot \text{H}_2\text{O}$ enthält 6,96% Be, 27,9% C und 3,1% H. Es liegt also im Kohlenstoff ein auffälliger Unterschied vor, der vielleicht gegen die Annahme eines einheitlichen Salzes spricht. Andererseits ist aber zu erwägen, daß die Verbrennungen dieses, sowie anderer organischer Berylliumsalze mit merkwürdigen Schwierigkeiten verknüpft sind. Es gelang nämlich auf keine Weise, trotz der Anwendung höchster Temperaturen bei der Verbrennung nach DENNSTEDT, trotz langer Versuchsdauer und trotz Benutzung von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ als Oxydationsmittel, den gesamten Kohlenstoff vollständig zu verbrennen. Das nach der Verbrennung im Schiffchen als Glührückstand vorhandene $\text{BeO} + \text{K}_2\text{CO}_3$ oder $\text{BeO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ war stets mit unverbrannten Kohleteilchen durchsetzt, die mit unbewaffnetem Auge deutlich als solche zu erkennen waren. Bei den ternären Salzen wurde daher zur Bestimmung des Kohlenstoffs das nasse Verfahren von MESSINGER-FRITSCH¹⁾ mit Kaliumbichromat und konzentrierter Schwefelsäure angewendet, das unter Beachtung folgender Maßregeln brauchbare Ergebnisse lieferte. Natronkalk darf zur Absorption der CO_2 nicht verwendet werden, da hierdurch die Ergebnisse zu hoch ausfallen. Blinde Versuche ergaben eine Gewichtszunahme des Natronkalkturms um 4,5—6 mg, während ein Kaliapparat unter den gleichen Verhältnissen konstant blieb. Jedes Auftreten von Dämpfen in dem Entwicklungsgefäße ist peinlich zu vermeiden, da hierdurch die Ergebnisse ebenfalls zu hoch ausfallen. Ferner darf die Substanz mit dem Oxydationsgemisch nur solange erhitzt werden, bis der hellgrüne Schlamm des Kaliumchromisulfats sich eben abzuscheiden beginnt.

Bei den binären Salzen konnte der Kohlenstoff nur durch genügend lange Einwirkung von Sauerstoff und Hitze vollständig ver-

¹⁾ *Liebigs Ann.* 294 (1897), 79.

brannt werden. Weshalb gerade bei den Be-Salzen der C so überaus hartnäckig sich der Verbrennung widersetzt, ist uns nicht klar geworden.

Schreiben wir dem weißen Schlamm — allerdings mit Vorbehalt — die Formel $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Be} \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu, dann ist es etwas überraschend, daß das eine Molekül Kristallwasser so überaus fest sitzt. Denn wir konnten es selbst durch Erwärmen im Trockenschranke auf 150° nicht entfernen. Es muß demnach dieses Wassermolekül als Konstitutionswasser vorliegen. Wenn in dem weißen Schlamm ein chemisches Individuum vorliegt, so ist es keinesfalls eine dem Acetylacetonat entsprechende Verbindung, da diese sich wohl in organischen Lösungsmitteln, nicht aber in Wasser lösen würde.

Von besserem Erfolge waren die Versuche zur Darstellung von Alkalidoppelsalzen des Berylliummalonats begleitet. Wir verfahren dabei nach der von ROSENHEIM¹⁾ angegebenen Methode, indem wir saures Kaliummalonat in der Siedehitze mit $\text{Be}(\text{OH})_2$ sättigten und die Lösung nach der Filtration mit der gleichen Menge sauren Malonats versetzten. Aus der mäßig konzentrierten Lösung schied sich über Schwefelsäure allmählich ein weißes Salz ab, das aus mikroskopisch feinen Nadeln bestand und äußerst wasserlöslich war, so daß es nicht umkristallisiert werden konnte. Auch durch Fällung der wäßrigen Lösung des Salzes mit Alkohol konnte das Ausgangsprodukt nicht zurückerhalten werden.

Bei der Analyse ergaben 0,4569 g Substanz $0,2569 \text{ g K}_2\text{SO}_4 = 25,2\%$ K und $0,0372 \text{ g BeO} = 2,9\%$ Be; $0,3569 \text{ g Substanz}$ ergaben $0,1989 \text{ g K}_2\text{SO}_4 = 25,3\%$ K und $0,0289 \text{ g BeO} = 2,9\%$ Be. Es berechnet sich für das Doppelsalz $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Be} \cdot \text{CH}_2(\text{COOK})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $2,9\%$ Be und $25,3\%$ K. In Übereinstimmung mit dieser Formel verloren $0,2998 \text{ g Salz}$ beim Erhitzen auf 150° $0,0182 \text{ g H}_2\text{O}$, während die Formel $0,0175 \text{ g H}_2\text{O}$ verlangt. Ferner verloren $0,4034 \text{ g Salz}$ $0,0244 \text{ g H}_2\text{O}$ anstatt $0,0235 \text{ g H}_2\text{O}$. Bei der nassen Verbrennung nach MESSINGER-FRITSCH wurden $23,4\%$ C gefunden, während die oben angegebene Formel $23,3\%$ C verlangt. Wir haben es also mit einem Salz zu tun, daß dem Kalium-Berylliumoxalat an die Seite zu stellen ist und das auch mit einem Molekül Wasser auftritt. Auch in der Konstitution dürften sich beide Salze entsprechen. Wie FR. WIRTH²⁾ auf Grund der starken Löslichkeitserhöhung des Berylliumoxalats in wäßriger Oxalsäure geschlossen hat, bildet sich

¹⁾ A. ROSENHEIM, *Z. anorg. Chem.* 15 (1897), 292.

²⁾ FR. WIRTH, *Z. anorg. Chem.* 87 (1914), 7.

eine Berylliumoxalsäure $[\text{Be}(\overset{\text{COO}}{\underset{\text{COO}}{\text{C}}})_2]\text{H}_2$. Da zwischen Malonsäure und Berylliumhydroxyd ähnliche Verhältnisse vorliegen, dürfen wir auch die Bildung einer Berylliummalonsäure $[\text{Be}(\text{CH}_2(\text{COO})_2)_2]\text{H}_2$ annehmen, die dann Alkalisalze zu liefern vermag.

Bei dem Versuche, nach dem soeben benutzten Verfahren auch das Na-Be-Malonat zu gewinnen, schieden sich aus der eingeeengten Lösung sehr schön ausgebildete Kristalle in Form langer Nadeln ab, die sich zu gefiederten Blättern zusammenlagerten. Sie wurden abgesaugt, mit einer Spur Wasser und dann mit Alkohol und Äther gewaschen, um schließlich auf Ton über Nacht zu trocknen. Bei der Analyse ergaben 0,2350 g Salz 0,0110 g BeO = 1,69% Be und 0,1350 Na_2SO_4 = 18,63% Na; ferner ergaben 0,2464 g Salz 0,0125 g BeO = 1,84% Be und 0,1395 g Na_2SO_4 = 18,36% Na. Das Salz einer zweiten Darstellung ergab etwas mehr Be und etwas weniger Na. Die Analysen der Salze beider Darstellungen weisen auf die Formel $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Be} \cdot 2\text{CH}_2(\text{COONa})_2 \cdot \text{CH}_2(\text{COOH})_2$ mit 18,02% Na und 1,78% Be hin.

Dieses saure Natrium-Berylliummalonat scheint nur bei einer bestimmten Konzentration der Mutterlauge beständig zu sein. Auch an der Luft ist es nicht beständig, sondern scheint leicht in seine Komponenten zu zerfallen. Hierfür sprechen auch folgende Beobachtungen. Beim Umkristallisieren aus Wasser bilden sich sehr schön ausgebildete, einheitliche Kristalle, die aber an der Luft in zwei verschiedene Typen zerfallen. Man erhält einestheils wasserklare, glänzende Kristalle, anderenteils kleine trübe Häufchen. Es gelang beide Sorten mechanisch soweit zu trennen, daß Analysen gemacht werden konnten. Die glänzenden Kristalle erwiesen sich als Be-frei und bestanden aus saurem Natriummalonat, während die trüben Häufchen auf Natrium-Berylliummalonat mit einem Molekül Wasser hindeuteten. Es ergaben 0,2541 g Salz 0,0216 g BeO = 3,1% Be und 0,1220 g Na_2SO_4 = 15,57% Na; ferner ergaben 0,2003 g Salz 0,0168 g BeO = 3,04% Be und 0,0978 g Na_2SO_4 = 15,83% Na, während das Salz $[\text{Be}(\text{CH}_2(\text{COO})_2)_2]\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 3,28% Be und 16,6% Na verlangt.

Läßt man beim Absaugen des sauren Na-Be-Malonats den zum Waschen benutzten Alkohol zum Filtrat fließen, so bilden sich bald gut ausgebildete Kristalle, die ebenfalls die Zusammensetzung des normalen Na-Be-Malonats mit einem Molekül Wasser besitzen. Es ergaben 0,2512 g Salz 0,0227 g BeO = 3,28% Be und 0,1279 Na_2SO_4 = 16,51% Na; ferner 0,2542 g Salz 0,0233 g BeO = 3,32% Be und

0,1311 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 16,72\%$ Na in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

Zur Darstellung eines Ammonium-Berylliummalonats wurde das bei der Gewinnung des K-Salzes benutzte Verfahren herangezogen. Aus der auf dem Wasserbade eingeengten Lösung schieden sich sehr schöne Kristalle in kräftigen Nadeln aus. Sie wurden abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und auf Ton getrocknet. In Wasser sind sie sehr leicht löslich. Es ergaben 0,8096 g Salz 0,0317 g $\text{BeO} = 10,0\%$ Be und 0,2579 g Salz 0,0261 g $\text{BeO} = 10,1\%$ Be. Ferner ergaben 1,0111 g Salz 0,2096 g $(\text{NH}_4)_2\text{O} = 20,7\%$ $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ und 1,0306 g Salz 0,2122 g $(\text{NH}_4)_2\text{O} = 20,6\%$ $(\text{NH}_4)_2\text{O}$, während das Salz $[\text{Be}(\text{CH}_2(\text{COO})_2)_2](\text{NH}_4)_2$ 10,1% Be und 20,1% $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ verlangt. Hiernach kristallisiert das Ammonium-Berylliummalonat ebenso wie das Ammonium-Berylliumoxalat ohne Kristallwasser. Zur Kontrolle wurde eine Probe des Salzes 14 Tage lang über konzentrierte Schwefelsäure im Exsikkator aufbewahrt, ohne daß sich aber ein Gewichtsverlust zeigte.

Versuche, basische Alkali-Berylliummalonate darzustellen, indem nach ROSENHEIM¹⁾ neutrales Alkalimalonat in der Siedehitze mit $\text{Be}(\text{OH})_2$ gesättigt wurde, führten zu keinem eindeutigen Ergebnis. Die Produkte, die aus dem konzentrierten Lösungen erhalten wurden, scheinen Gemische von Malonsäure, Alkali- und Berylliummalonat nebst Wasser zu sein.

Während man also mit Oxalsäure noch gut kristallisierende Beryllium- und Alkali-Berylliumsalze erhalten kann, hat die Kristallisationsfähigkeit der entsprechenden Malonate schon sehr abgenommen, und bei der Bernsteinsäure gelang es uns überhaupt nicht mehr, kristallisierte Produkte zu erhalten. Die Lösungen erstarrten im Exsikkator durchweg zu glasigen Massen, die aber zweifellos Berylliumsuccinate enthalten, wie aus dem lösenden Verhalten der Bernsteinsäure und der bernsteinsäuren Alkalien gegen $\text{Be}(\text{OH})_2$ hervorgeht.

Zur Konstitution der organischen Berylliumsalze.

Die dem Beryllium nahe verwandten Metalle Mg, Zn, Cd, Hg sind durch geringe Elektroaffinität und im Zusammenhange damit durch stärkeres Komplexbildungsvermögen ausgezeichnet. Da auch die Berylliumsalze große Neigung zur Hydrolyse haben und somit

¹⁾ A. ROSENHEIM, *Z. anorg. Chem.* **15** (1897), 292.

geringe Elektroaffinität besitzen, so ist zu erwarten, daß auch beim Beryllium die Neigung zur Bildung komplexer Salze sich stark betätigen wird. Hierfür liegen denn auch schon genügend Hinweise vor. Im besonderen für organische Be-Salze hat A. ROSENHEIM mit seinen Mitarbeitern¹⁾ den Nachweis der Komplexität in sehr schöner Weise erbringen können, indem er das anomale Drehungsvermögen weinsaurer Berylliumlösungen untersuchte. Für die Existenz einer komplexen Berylliumoxalsäure hat FR. WIRTH²⁾ den Beweis aus der anomalen Löslichkeit des Be-Oxalats in wäßrigen Oxalsäurelösungen erbracht. In ganz entsprechender Weise deutet auch das ungewöhnliche Lösungsvermögen der Malon- und der Bernsteinsäure und ihrer Alkalisalze gegen $\text{Be}(\text{OH})_2$ auf die Bildung von komplexen Beryllium-Malon- und Beryllium-Bernsteinsäuren hin, die dann auch Alkalisalze zu liefern vermögen. Die Existenz der Komplexe

kann also wohl nicht mehr bezweifelt werden, zumal von den beiden ersten Säuren Alkalisalze dargestellt worden sind. In dieser Beziehung verhält sich also das Beryllium nicht viel anders als andere zweiwertige Metalle gegen zweibasische organische Säuren.

Aber ganz auffallend und bisher einzig dastehend ist das Verhalten des Berylliums gegen Essigsäure und ihre nächsten Verwandten. Aus Eisessig erhält man bekanntlich ein Salz von der Zusammensetzung $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$, das herkömmlicherweise als „basisches“ Acetat bezeichnet wird, obwohl schon seine Gewinnung aus Eisessig gegen die Annahme eines „basischen“ Charakters des Stoffes spricht. Dann aber weichen die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieses Stoffes so auffallend von denen der anderen, auch der basischen Be-Salze ab, daß an ein basisches Salz im üblichen Sinne gar nicht gedacht werden kann. Es sind daher für dieses merkwürdige Salz verschiedene Konstitutionsformeln herangezogen worden, unter denen die von GLASMANN³⁾ vertretene Anschauung wohl am bemerkenswertesten ist. GLASMANN vertritt die originelle Ansicht, daß die „basischen“ Acetate und ähnliche Verbindungen des Berylliums als Salze „kondensierter Orthofettsäuren“ aufzufassen sind, von denen hier 6 Moleküle unter Austritt von 5 Molekülen Wasser zu einer

¹⁾ ROSENHEIM und ITZIG, *Berliner Ber.* 32 (1899), 3424.

²⁾ FR. WIRTH, l. c.

³⁾ GLASMANN, *Berliner Ber.* 40 (1907), 3059; *Chem. Ztg.* 31 (1907), 8.

achtbasischen Säure von folgender Konstitution zusammentreten sollten:

Diese Säure sollte dann folgendes Be-Salz liefern:

GLASMANN stützt seine Ansicht auf Versuche von TANATAR¹⁾ und von STEINMETZ²⁾, denen es gelungen war, aus dem basischen Acetat durch Zusammenschmelzen im Rohr mit Essigsäureanhydrid das normale Berylliumacetat $\text{Be}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ zu erhalten. Auch FR. WIRTH³⁾ betrachtet das basische Acetat als Salz einer derartigen kondensierten Orthoessigsäure. GLASMANN beruft sich zur Unterstützung seines Vorschlages auf angebliche organische Analoga, nämlich auf die Orthoessigsäureester, die durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid ebenfalls in normale Essigsäureester übergehen. Er übersieht jedoch, daß kondensierte Orthoessigsäureester, die eine solche Reaktion bewirken könnten, gar nicht bekannt sind. Es ist auch nicht einzusehen, warum gerade das Beryllium eine solche merkwürdige Kondensation der Orthosäuren bewirken sollte, während bei anderen Metallen bisher niemals etwas Ähnliches beobachtet worden ist. Da TANATAR⁴⁾ außerdem derartige „basische“ Be-Salze mit verschiedenen Säureradikalen im Molekül erhalten hat, wie z. B. $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_4$ und $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{-(C}_2\text{H}_5\text{COO})_3$, so müßte nach GLASMANN hier eine Kondensation zwischen verschiedenen Orthosäuren eingetreten sein, was nach unseren bisherigen Erfahrungen über das Verhalten der Orthosäuren noch weniger wahrscheinlich ist.

Die GLASMANNSche Annahme gibt keine Erklärung für die merkwürdigen chemischen und physikalischen Eigenschaften der „basischen“ Be-Acetate, wie z. B. für ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, für ihre Destillierbarkeit, für ihre Verdampfbarekeit, für ihre Unlöslichkeit und Nichtbenetzbarkeit durch Wasser, für die chemische Indifferenz des darin befindlichen Berylliums. Diese

¹⁾ TANATAR, *Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges.* **39** (1907), 936; **40** (1908), 787; *Berl. Ber.* **43** (1910), 1230.

²⁾ STEINMETZ, *Z. anorg. Chem.* **54** (1907), 217.

³⁾ FR. WIRTH, *Z. anorg. Chem.* **87** (1914), 7.

⁴⁾ TANATAR, l. c.

so ungewöhnlichen Eigenschaften, die an diejenigen des Beryllium-acetylacetonats erinnern, weisen darauf hin, daß das Beryllium in ganz besonderer Weise gebunden ist, auf keinen Fall aber so, wie in den komplexen Berylliumsäuren, die oben besprochen worden sind. Wir haben es in keiner Weise mit einem „basischen“ Salze in der gewöhnlichen Bedeutung des Wortes zu tun.

GLASMANN hat seine Annahme noch experimentell durch Darstellung analoger Be-Salze mit anderen organischen Säuren stützen wollen. Außerdem hat er noch einige Salze anderer Metalle im gleichen Sinne auszulegen versucht.

Bei näherer Betrachtung können seine experimentellen Beweisgründe jedoch nicht als stichhaltig anerkannt werden. Denn die basischen Berylliumsalze der Milchsäure, Glykolsäure, Trichloressig-, Äthylglykol-, Phenylglykol-, Salicyl-, Chlorpropion-, Cyanessig-, Dichloressig-, Dibromessig-, Monochloressig- und Monobromessigsäure, die GLASMANN als Belege für seine kondensierte Orthosäurentheorie darzustellen versucht hat, weichen in ihren Eigenschaften so gründlich von dem „basischen“ Be-Acetat ab, daß sie eine ganz andere Konstitution besitzen müßten, wenn es überhaupt chemische Individuen wären. Während nämlich das „basische“ Berylliumacetat in Wasser unlöslich, in Chloroform usw. leicht löslich ist, während es sich unzersetzt verdampfen und destillieren läßt, haben wir es in den GLASMANNschen Produkten mit wasserlöslichen Stoffen zu tun, die sich in organischen Lösungsmitteln nicht auflösen. Sie sind zum Teil kristallinisch, zum Teil wurden sie nur in glasiger Form erhalten. Dann haben sich bei uns auch schwere Zweifel darüber erhoben, ob wir es bei den GLASMANNschen Produkten überhaupt mit definierten chemischen Verbindungen und nicht eher mit irgendwelchen Gemischen zu tun haben. GLASMANN hat seine „Verbindungen“ durch Neutralisation der wäßrigen Säurelösungen mit Berylliumkarbonat und Konzentration der Lösungen im Vakuum über Schwefelsäure erhalten. Indessen haben uns zahlreiche Versuche gezeigt, daß eine konstante Zusammensetzung der Reaktionsprodukte auf diesem Wege selbst bei starker Variation der Versuchsbedingungen nicht zu erzielen ist. So wurde z. B. wäßrige Monochloressigsäure, von der GLASMANN ein Salz $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{ClCOO})_6$ erhalten haben will, im kristallinen Zustande, in molekularen Mengen $\frac{1}{2}$ mit $\text{Be}(\text{OH})_2$ erwärmt, bis sich alles gelöst hatte. Das Reaktionsprodukt wurde nach GLASMANN im Schwefelsäureexsikkator aufbewahrt. Selbst nach wochenlangem Stehen hatte sich kein

fester Niederschlag abgeschieden. Die Lösung war vielmehr zu einem dicken, klaren, zähflüssigen Sirup eingedickt. Erwärmen auf dem Wasserbade und nachfolgendes Erhitzen im Trockenschrank auf 130° änderte daran nichts. Nicht einmal Erwärmen mit weiteren Mengen Monochloressigsäure konnte die Abscheidung eines Pulvers oder gar von Kristallen bewirken, ebensowenig die Zugabe von Alkohol, Aceton usw. zu einer konzentrierten wäßrigen Lösung. Bei einem anderen Versuche wurde wäßrige CH_2ClCOOH in der Siedehitze mit $\text{Be}(\text{OH})_2$ abgesättigt und filtriert, worauf die Lösung ebenfalls über H_2SO_4 ohne jeden Erfolg aufbewahrt wurde. Nach mehreren Wochen hatte sich nur ein zäher Gummi gebildet, der beim Erwärmen auf dem Wasserbade schnell in eine feste Masse überging, die aber nicht zerkleinert werden konnte. Erst nach weiterem Erhitzen auf 130° konnte sie zu kleineren Krümen zerstoßen werden, machte aber durchaus nicht den Eindruck einer homogenen, vor allem nicht einer kristallinen Masse. In kochendem Wasser löste sich dieses Produkt sehr langsam auf. Eine Analyse ergab 6,7% Be, während „basisches“ Berylliummonochloracetat 5,9% Be verlangt. Da das Produkt, wie erwähnt, durchaus keinen homogenen Eindruck machte, wurde versucht, etwa vorhandene, leicht lösliche Bestandteile durch Verreiben mit kaltem Wasser zu entfernen. Der über H_2SO_4 getrocknete Rückstand ließ sich zu einem feinen Pulver verreiben, das 7,7 und 7,8% Be besaß. Diese Werte stimmen also noch weniger als vorher mit den erwarteten 5,9% Be überein. Trotz aller Bemühungen ist es uns nicht gelungen, das von GLASMANN angegebene „basische“ Salz $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{ClCOO})_6$ nach seinem Verfahren oder nach kleinen Abänderungen derselben zu erhalten. Auch in anderen Fällen haben wir derartige Mißerfolge gehabt, so daß wir die Existenz dieser Salze bezweifeln zu müssen glauben.

GLASMANN will dann seine Annahme noch weiter stützen durch die Behauptung, daß auch Salzen von Fettsäuren mit anderen Metallen die Konstitution von Salzen kondensierter Orthosäuren zukäme. So bezeichnet er z. B. Wismutacetat $\text{BiO}(\text{CH}_3\text{COO})$ als

das Wismutsalz der dreibasischen Orthoessigsäure CH_3COBi . Zu

dieser Annahme liegt indessen nicht der geringste Grund vor, da das Wismut auch mit anorganischen Säuren durchaus beständige basische Salze zu bilden vermag, in denen das einwertige Bismutyl-

radikal BiO unzweifelhaft auftritt, wie z. B. im $(\text{BiO})\text{Cl}$, $(\text{BiO})\text{Br}$, $(\text{BiO})\text{J}$, $(\text{BiO})\text{NO}_3$, $(\text{BiO})\text{OH}$ usw. Ebenso gesucht und gekünstelt und unzutreffend wie die GLASMANNsche Struktur der Bi-Salze ist die der basischen Salze anderer Metalle, z. B. des Zirkons. Im ZrOCl_2 , $(\text{ZrO})(\text{ClO}_3)_2$ und in den verschiedenen basischen Sulfaten haben wir es ganz zweifellos mit Abkömmlingen des zweiwertigen Zirkonylradikals $\text{ZrO} =$ zu tun, das ohne jeden Zwang auch im basischen Acetat $\text{ZrO}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ angenommen werden kann. Auch hier liegt nicht der geringste Grund vor, die geschraubte GLASMANNsche Erklärung heranzuziehen und eine kondensierte Orthoessigsäure anzunehmen. Warum soll ferner das eine Metall eine Kondensation von 2 Molekülen, ein anderes Metall eine solche von 6 Molekülen Orthoessigsäure oder von irgendeiner anderen, nur von dem betreffenden Metall abhängenden Anzahl bewirken?

Noch deutlicher wird schließlich die Unmöglichkeit der GLASMANNschen Annahmen bei Betrachtung der Uranylacetate, denen er wiederum eine sechsbasische kondensierte Orthosäure zugrunde legt. Gerade von Uran sind so reichlich basische Salze mit dem zweiwertigen Radikal-Uranyl $\text{UO}_2 =$ bekannt, daß die GLASMANNsche Anschauung abgelehnt werden muß. Hier versagt auch die GLASMANNsche Konstitution vor allem beim Uranylphosphat, dem er die Strukturformel $\text{P}(\text{O}_5)\text{UOH}$ zuschreiben müßte, und beim Ammoniumuranylphosphat $\text{NH}_4 \cdot \text{UO}_2 \cdot \text{PO}_4$ ist überhaupt keine derartige Strukturformel mehr möglich, wenn man nicht auf den absurden Ausweg verfallen will, die basische Ammoniumgruppe an die gleichfalls basische Urangruppe anzuschließen: $\text{P}(\text{O}_5)\text{UONH}_4$. Die übliche Strukturformel $(\text{NH}_4)(\text{UO}_2)\text{PO}_4$ mit der Annahme eines zweiwertigen Uranylradikals $\text{UO}_2 =$ genügt hingegen allen berechtigten Ansprüchen.

Im übrigen hat diese Annahme normaler orthosaurer Salze von z. B. der Konstitution $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{--- O ---} \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{Bi}$ mit der ursprünglichen

Annahme von Salzen kondensierter Orthosäuren, wie sie z. B. im „basischen“ Berylliumacetat vorliegen sollen, gar nichts zu tun, so daß GLASMANNs Hinweis auf die erwähnten wirklich basischen Salze völlig verfehlt ist.

Wir kommen also zu dem Ergebnis, daß die GLASMANNsche Annahme von kondensierten Orthofettsäuren unbegründet ist und zu Unrecht besteht.

Als wir zuerst nach einer Konstitutionsformel für das „basische“ Berylliumacetat suchten, welche seinen Eigenschaften gerecht wurde, zogen wir auch den Typus der Hexolsalze A. WERNERS $\left[\text{Me} \begin{pmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{pmatrix} \text{Me} \right]_3 \text{X}_2$ in Betracht, und ganz entsprechend erteilt H. BILTZ¹⁾ diesem Salze auch die Koordinationsformel einer komplexen Verbindung $[\text{Be}(\text{Be}(\text{OCOCH}_3)_2)_3]\text{O}$. Die Richtigkeit dieser Formel würde aber bedingen, daß das in der äußeren Sphäre stehende Sauerstoffatom ionogen gebunden ist, daß es also in wäßriger Lösung Hydroxylionen abzuspalten vermag und daß das O-Atom oder seine Hydroxylgruppen durch andere negative Gruppen, durch Säureradikale usw. ersetzt werden kann. Das Fehlen jeglicher Ionisation, sowie die wiederholt auch von uns festgestellte Tatsache, daß das „basische“ Berylliumacetat keine basischen Eigenschaften besitzt und mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure usw. keine Salze zu bilden vermag, in denen nur das basische Sauerstoffatom substituiert ist, sprechen gegen die BILTZsche Anschauung und gegen die Hexolformel.

Das „basische“ Berylliumacetat gehört demnach zu einer besonderen Klasse von komplexen Salzen, die bei anderen Salzen bisher nicht aufgefunden worden ist. Wegen der Unlöslichkeit des Stoffes in Wasser, wegen seiner Leichtlöslichkeit in Benzol, Chloroform usw., wegen seiner überaus großen Ähnlichkeit mit Berylliumacetylacetonat dürfte ein inneres Komplexsalz vorliegen, obwohl die Essigsäure bisher nicht als Bestandteil innerer komplexer Verbindungen aufgefunden worden ist. Versuche, über die Konstitution dieses innerkomplexen Berylliumacetates Aufschluß zu erhalten, haben bisher keinen Erfolg gehabt. Wir teilen daher dem Salze vorläufig die Formel $[\text{BeO}(\text{Be}(\text{CH}_3\text{COO})_2)_3]$ zu.

TANATAR²⁾ hatte angegeben, daß er dem Acetat entsprechende komplexe Be-Salze durch Neutralisation der wäßrigen Säurelösungen mit Berylliumkarbonat dargestellt hätte. Er erwähnt z. B. das „basische“ Berylliumsuccinat $\text{Be}_4\text{O}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3$. Indessen gelang es uns nicht, unter den von TANATAR angegebenen Versuchsbedingungen, selbst bei kleinen Änderungen derselben, das von TANATAR angegebene Produkt zu erhalten. Es resultierten vielmehr stets chemisch verschiedene Produkte, die in den wesentlichen

¹⁾ H. und W. BILTZ, Übungsbeispiele, 3. u. 4. Aufl., S. 212.

²⁾ TANATAR, *Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges.* 1907, 972.

Eigenschaften erheblich von dem „basischen“ Berylliumacetat abweichen. Zweifellos hat TANATAR Zufallsprodukte in den Händen gehabt. Es ist bisher nicht möglich gewesen, in dem innerkomplexen Berylliumacetat zwei Moleküle Essigsäure durch ein Molekül einer zweibasischen Säure zu ersetzen, ohne den Charakter der Verbindung von Grund aus zu verändern.

Breslau, Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Mai 1922.