

Richtung der Eignung eines landwirtschaftlich sonst wenig wertvollen Bodens zur Digitaliskultur. Nur über die Ertragsfähigkeit dieser Art von Kultur möchte ich einige vorläufige Angaben nicht unterdrücken.

Ich habe im Versuchsgarten die Pflanzen im April vorigen Jahres ins freie Land verpflanzt, und zwar in einem gegenseitigen Abstand von 30 cm, d. h. auf 100 qm 900 Pflanzen. Die Ernte ergab mir Ende Oktober Pflanzen von durchschnittlich 500 g Frischgewicht (ohne die übrigens kleinen Wurzeln), im ganzen 450 kg mit einem Trockengewicht von 50 kg. Rechnet man den therapeutisch allein in Frage kommenden Gehalt der Kaltwasserfraktion der Blätter zu 0,5%, so würden von 100 qm im ganzen 0,25 kg Aktivglykosid zu erwarten sein. Die therapeutische Dosis dieser Glykosidfraktion (z. B. in der Form des Digalen) ist 0,0003 g, es würde also die bebaute Fläche von 100 qm niedrig gerechnet rund 800 000 therapeutische Einzeldosen Ertragnis haben.

**Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium
der Universität Tübingen.**

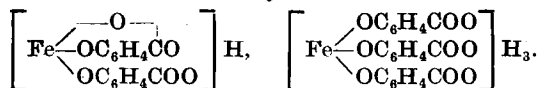
Ueber Eisenverbindungen der Salicylsäure.

Von R. F. Weinland und Kurt Zimmermann.

(Eingegangen den 28. III. 1917.)

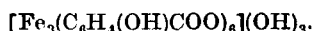
Bei einer Untersuchung über die Verbindungen, die das dreiwertige Eisen mit Salicylsäure bildet, hatten Weinland und Herz¹⁾ gefunden, daß es drei Arten solcher Verbindungen gibt:

Einmal solche, in denen das dreiwertige Eisen mit der Salicylsäure komplexe Säuren bildet. Sie können verglichen werden mit den komplexen Säuren, die das dreiwertige Eisen und das dreiwertige Chrom z. B. mit der Oxalsäure geben. Es waren zwei solcher Säuren in Form ihrer Alkalisalze aufgefunden worden, die einbasische Disalicylato-ferrisäure und die dreibasische Trisalicylato-ferrisäure:

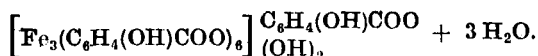


¹⁾ Ann. Chem. **400**, 219, 1913.

Die zweite Gruppe waren Verbindungen, in denen das dreiwertige Eisen mit der Salicylsäure jene komplexe Base bildet, die die typische Form der Eisenverbindungen organischer Säuren überhaupt vorstellt. Sie besteht aus drei Atomen Eisen und sechs Säureresten:



Die Salze dieser Base mit der betreffenden organischen Säure sind dann die Verbindungen, die man gemeinhin als Ferrisalze jener Säuren bezeichnet. Es sei das Monosalicylat der Hexasalicylato-triferribase angeführt:



Die Verbindungen der dritten Gruppe endlich wurden angesehen als Salze der bei der ersten Gruppe genannten Disalicylato-ferrisäure mit der Base der zweiten Gruppe.

Gegen diese Auffassung der verschiedenen Eisenverbindungen der Salicylsäure wendet sich M. Claasz in einer in diesem Archiv veröffentlichten Arbeit¹⁾. Er erklärt die von Weinland und Herz als Alkalisalze komplexer Salicylato-ferrisäuren²⁾ angesehenen Verbindungen — siehe oben erste Gruppe — als Doppelsalze vom Typus des Alauns und die Verbindungen der

¹⁾ Dieses Archiv 258, 342, 1915.

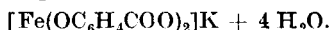
²⁾ Claasz stößt sich (S. 344) an dem von W. und H. den Säuren beigelegten Namen Salicylato-ferrisäuren. er meint, hieraus könnte man schließen, es handle sich um Salze der Eisensäure, VI

FeO_4H_2 . Nach den von Werner aufgestellten Regeln für die Benennung der Verbindungen höherer Ordnung bezeichnet der Vokal i hinter dem Namen eines Elementes stets Dreiwertigkeit desselben, z. B. Hexaquo-chromichlorid, Kalium-hexanitrokobaltiat, Kalium-hexacyanoferrat, Kalium-trioxalato-chromiat. Zweiwertigkeit wird durch den Vokal o ausgedrückt, Vierwertigkeit durch e, z. B. Kalium-hexacyano-ferroat, Kaliumhexachloro-platcat. Dies ist von denjenigen, die auf diesem Gebiete arbeiten, allgemein angenommen. Die den Salzen mit komplexen Anionen zugrunde liegenden Säuren werden entsprechend bezeichnet als Hexanitrokobaltisäure, Hexacyano-ferrisäure, Tetrachloro-platosäure. Derartige Namen findet man in Büchern und Abhandlungen, die solche Verbindungen betreffen, auf Schritt und Tritt, so z. B. Werner, Neuere Anschauungen, 3. Aufl., S. 95, 171, 173, 320 usw. Man wird allerdings nicht Salicylato-eisensäure sagen, denn der Name Eisensäure ist vergeben.

beiden anderen Gruppen als Ferrisalze zweier komplexer Salicylato-ferrisäuren.

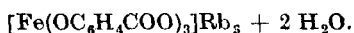
Wir besprechen zunächst die Behauptungen von Claasz über die Konstitution der von W. und H. als Alkalisalze zweier komplexer Ferrisalicylato-säuren angesehenen Verbindungen (erste Gruppe von oben).

Man erhält die Alkalisalze der Disalicylato-ferrisäure aus Eisenchlorid und überschüssigem Alkalisalicylat in wässriger Lösung, z. B. das Kaliumsalz



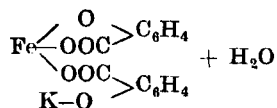
Es bildet ein dunkelkupferrotes Pulver und löst sich in Wasser mit der tiefroten Farbe des Ferrirhodanids.

Die Salze der Trisalicylato-ferrisäure erhält man unter denselben Bedingungen in alkoholischer Lösung, z. B. das Rubidiumsalz



Es stellt ein ziegelrotes Pulver dar und löst sich in Wasser feurig gelbrot.

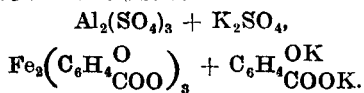
Diese beiden Verbindungen sieht Claasz als „Doppelsalze“ an. Dem ersten schreibt er die Formel



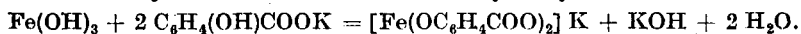
zu und betrachtet es als Analogon des Alauns. Diesen sieht er als Doppelsalz in dem Sinne an, wie man früher Doppelsalze von komplexen Salzen zu unterscheiden suchte.

Wir bemerken zunächst, daß die heutige anorganische Chemie diesen Unterschied, der ein ganz unnatürlicher ist, garnicht mehr macht. Es wird jetzt bei jeder Verbindung festgestellt, was Kation und Anion ist. Hierbei kann den Verbindungen, die früher als Doppelsalze oder Komplexsalze bezeichnet wurden, sowohl ein komplexes Kation als ein komplexes Anion zugrunde liegen. Diese Anschauungen wurden von Beobachtungen an den Metallammoniakverbindungen abgeleitet, und da sie dort, und überhaupt bei anorganischen Verbindungen zu den schönsten experimentell-präparativen und theoretischen Erfolgen geführt haben (z. B. zur Auffindung von anorganischen Spiegelbildisomeren), geht es nicht wohl an, ihre Ergebnisse beiseite zu schieben und die alten Auffassungen des Begriffes von Doppelsalz usw. beizubehalten.

Wie schon erwähnt, muß bei jeder Verbindung zuerst festgestellt werden, in welche Ionen sie zerfällt. Sehen wir uns daraufhin das nach W. und H. als Kaliumdisalicylato-ferriat anzusprechende und demgemäß in zwei Ionen zerfallende (siehe oben die Formel) Salz nach der Auffassung, von Claasz an. Die oben angeführte Konstitutionsformel von Claasz entspricht der früheren Formulierung des Alauns, nur daß zwei Salicylsäurereste an Stelle der beiden Schwefelsäurereste stehen. Wenn die fragliche Verbindung dem Alaun entspricht, muß sie in wässriger Lösung — immer der älteren Anschauung gemäß — in normales Ferrisalicylat und Kaliumsalicylat zerfallen, wie der Alaun in Aluminiumsulfat und Kaliumsulfat:

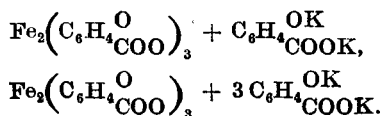


Ferrisalicylat und Kaliumsalicylat (dieser Zusammensetzung) könnten aber in wässriger Lösung garnicht nebeneinander bestehen, denn das Dikaliumsalicylat zerfällt mit Wasser sofort in das neutral reagierende Monokaliumsalicylat und ein Mol. Kaliumhydroxyd. Das letztere würde aber einen Teil des Ferrisalicylats zersetzen unter Abscheidung von Ferrihydroxyd. Das fragliche Salz scheidet sich jedoch gerade aus alkalischer Lösung aus, insofern man bei seiner Darstellung auf 1 Mol. Eisenchlorid 4 Mol. Salicylsäure und 7 Mol. Kaliumhydroxyd nimmt:



Desgleichen ist es in Wasser unzersetzt löslich. Schon hiernach ist die Claasz'sche Auffassung unhaltbar, denn auch im älteren Sinne wurde es stets als auf Komplexbildung beruhend angesehen, wenn ein Doppelsalz alkalibeständig war, wie es z. B. die von jeher für komplex gehaltenen Alkaliferrioxalate (übrigens nur bei großem Ueberschuß von Oxalsäure) sind.

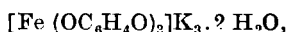
Des weiteren müßten, wäre die Claasz'sche Anschauung richtig, die Verbindungen, die W. und H. als Alkalisalze der Trisalicylato-ferrisäure ansehen, dieselbe Farbe haben, wie die Alkalisalze der Disalicylato-ferrisäure, denn der Unterschied wäre ja nur der, daß bei diesen auf ein Mol. Ferrisalicylat ein Mol. Alkalisalicylat, bei jenen drei Mol. Alkalisalicylat kämen:



Der Farbunterschied beider Verbindungsreihen ist aber groß: die wässrige Lösung der einen ist wie gesagt tief blutrot, die der anderen feurig gelbrot. Die Claas z'sche Formulierung wird diesem Umstand nicht gerecht. Demgegenüber erklärt die Auffassung von W. und H., daß man es mit Alkalisalzen komplexer Ferrisalicylsäuren zu tun hat, sowohl die Beständigkeit in alkalischer Lösung (auch die Salze der Trisalicylato-ferrisäure scheiden sich aus alkalischer Lösung aus), als den Farbenunterschied beider Reihen vorzüglich; denn es gibt nicht wenige organische Säuren, die mit dreiwertigem Eisen, Chrom oder Aluminium alkalibeständige komplexe Säuren bilden, und weiterhin ist es nur natürlich, daß zwei verschiedene Säuren zweierlei Farben aufweisen. Das ist z. B. bei den beiden Säuren, die das Brenzkatechin mit dem dreiwertigen Eisen¹⁾ gibt, in ausgesprochenster Weise der Fall. Die Alkalisalze der Dibrenzkatechinato-ferrisäure, z. B.



lösen sich in Wasser mit violetter Farbe, die der Tribrenzkatechinato-ferrisäure, z. B.



mit tiefroter Farbe. Ueber die komplexe Natur dieser beiden Säuren kann kein Zweifel bestehen, da die Salze der roten Säure mit Alkalien sogar gekocht werden können, ohne sich zu zersetzen und auch von Alkalisulfiden und -cyaniden erst in der Hitze langsam gespalten werden.

Ehe wir die anderen Momente erörtern, die für die Auffassung von W. und H. sprechen, wollen wir kurz die jetzige Anschauung von der Konstitution des Alauns besprechen.

Die Uebergänge der Metallammoniakverbindungen zu den Metallsalzhydraten hat man besonders gut bei den Chromverbindungen feststellen können. Die Hexammin-chromisalze enthalten ohne allen Zweifel ein komplexes Kation, das aus einem Atom Chrom und 6 Mol. Ammoniak besteht; im Anion befinden sich drei einwertige Säurereste, wir erwähnen z. B. das Hexammin-chromichlorid



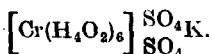
In diesem Kation kann man die Ammoniakmoleküle schrittweise durch Wasser ersetzen, wobei der

¹⁾ Weinland und K. Binder, Ber. D. Chem. Ges. **45**, 148, 1103, 1912.

Hauptcharakter der Salze der Hexammingruppe — in wässriger Lösung zerfallen sie in ein komplexes Kation und drei Säurereste, also in vier Ionen — erhalten bleibt. Werden alle sechs Ammoniakmoleküle durch Wasser vertreten, so hat man es mit den Hexaquo-chromisalzen zu tun, und diese sind die bekannten violetten Hexahydrate, wie z. B. das Chlorid



Zu dieser Gruppe gehören auch die Alaune. Dem Chromalaun liegt ein solches Kation mit Doppelwassermolekülen zugrunde:

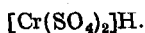


Die Uebertragung der beim Chrom gewonnenen Erkenntnisse auf analoge Verbindungen ist selbstverständlich. Die Alaune zerfallen also in wässriger Lösung in vier Ionen.

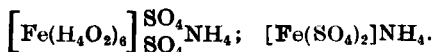
Demgegenüber kommt den grünen Chromisalzen eine andere Konstitution zu. In der wässrigen Lösung gewisser saurer, grüner Sulfate, wie des Disulfates



gibt Baryumchlorid keine Fällung; bei diesen stehen also die Schwefelsäurereste nicht im Anion wie im Chromalaun, sondern sie bilden mit dem Chrom zusammen ein komplexes Anion:



So gibt es außer dem blaßrot-violetten Eisenammoniakalaun eine bis auf das Wasser mit diesem gleichzusammengesetzte Verbindung, die weißliche Kryställchen²⁾ bildet; diese ist in Wasser sehr schwer löslich und enthält ein komplexes Disulfato-ferrianion:



Auch ein Trisulfatoferri-anion hat man beobachtet³⁾ in einem Natriumsalz:



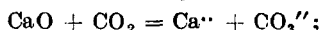
Wenn man also jetzt von der Konstitution eines Salzes sagt, sie entspreche der des Alauns, so muß in dieser Verbindung ein komplexes Hexaquo- oder Hexabisquo-kation enthalten sein. Da der Wassergehalt der Alkalisalze der Salicylato-

¹⁾ Récourea, Gmelin-Kraut, 7. Aufl., III., I, 411.

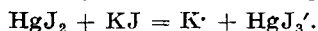
²⁾ Weinland und Fr. Engraber, Z. anorg. Chem. 84, 349, 1913.

ferrisäuren aber viel kleiner ist (S. 206), können sie schon deshalb nicht zu den Alaunen gerechnet werden.

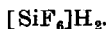
Nach der älteren Auffassung beruht der Unterschied zwischen komplexen Salzen und Doppelsalzen hauptsächlich darauf, daß gewisse Reaktionen, die man bei den gewöhnlichen Salzen beobachtet, bei den Komplexsalzen ausbleiben. Aber dieser Unterschied ist nur bei oberflächlicher Betrachtung vorhanden. Es wird niemand darüber in Zweifel sein, daß die Quecksilberjodid-jodwasserstoffsäure, die gegen Alkali beständig ist, eine komplexe Säure vorstellt. Dagegen werden die diesen Quecksilberjodiddoppelsalzen¹⁾ durchaus entsprechenden Alkalidoppelchloride des Quecksilberchlorids durch Kalilauge zersetzt. Soll man deshalb die letzteren als Doppelsalze bezeichnen und ihnen eine ganz andere Konstitution zuschreiben als den ersteren? Man sieht jetzt die große Mehrzahl dieser Doppelhalogenide als Halogenosalze an, in denen sämtliche Halogenatome mit dem Schwermetallatom das Anion bilden, während das Alkalimetall wie immer die Rolle des Kations spielt. Damit treten die Halogenosalze in eine Reihe mit den Sauerstoffsalzen. Wenn sich Kohlendioxyd mit Calciumoxyd zu Calciumkarbonat verbindet, vereinigt sich das Sauerstoffatom des Calciumoxyds mit dem Kohlendioxyd zum Anion der Kohlensäure:



in analoger Weise vereinigen sich zwei Halogenide:



Einen anderen hierher gehörenden Fall haben wir in der Kieselflußsäure. Diese kann man bekarmtlich in Glasflaschen aufbewahren, ohne daß das Glas mehr als mäßig angegriffen wird. Sie stellt also ohne Zweifel eine komplexe Halogenosäure dar:



Andererseits gibt es aber eine Reihe von Doppelfluoriden, in deren wässriger Lösung man ohne weiteres die Komponenten nachweisen kann. Soll man diesen eine völlig andere Konstitution zuschreiben?

Andererseits ist die Beständigkeit von Verbindungen, welche, wie das Kaliumferrocyanid stets als Komplexsalz her-

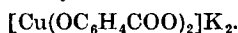
¹⁾ Der Name Doppelsalz drückt in der heutigen anorganischen Chemie nur aus, daß eine Verbindung rein stöchiometrisch als aus zwei einfachen Salzen bestehend formuliert werden kann.

halten müssen, nicht so groß, wie man meinen könnte. Es wird z. B. von Silberoxyd, Kupferoxydul, Quecksilberoxyd in alkalischer Lösung leicht und völlig zersetzt.

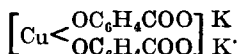
Wir wollen jetzt die weiteren Gründe anführen, die für die Richtigkeit der Konstitutionsformel sprechen, die W. und H. den obigen Alkali-Eisensalicylsäureverbindungen zugeschrieben haben.

Die Salicylsäure ist auch sonst geneigt, mit Metallen komplexe Säuren zu bilden, deren Alkalisalze leicht darstellbar sind. Von diesen waren einige schon vor der Veröffentlichung von W. und H. bekannt, andere sind seither dargestellt worden. Zu den ersteren gehört das auch von Claasz angeführte Kaliumaluminiumsalicylat¹⁾, das durchaus dem Kaliumdisalicylatoferriat entspricht. Es löst sich unzersetzt in Ammoniak, das Aluminium ist daher in ihm zweifellos in komplexer Bindung.

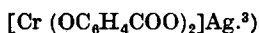
Sodann kennt man schon lange das smaragdgrüne Kalium-Kupfersalicylat²⁾



Seine wässrige Lösung wird durch Kalilauge nicht gefällt. Es handelt sich daher auch bei ihm um das Kaliumsalz einer Disalicylato-säure des Kupfers:

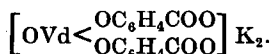


Sodann hat Barbieri rosafarbige Salze einer Disalicylato-chromisäure dargestellt; wir erwähnen das wasserfreie Silbersalz



Die Salze werden durch Ammoniak nicht zersetzt.

Ebenfalls Barbieri hat vom vierwertigen Vanadin, wie er schreibt, sehr stabile, komplexe Verbindungen mit Salicylsäure aufgefunden⁴⁾. Wir führen das Kaliumsalz an:



Außerdem hat Barbieri noch mehrere, den Salzen der Kupferreihe entsprechende Palladium-⁵⁾ und neuerdings auch Nickelverbindungen erhalten.

¹⁾ Athenstädt, Friedländer IV, 1189.

²⁾ Piria, J. B. 1855, 485; Ley, Z. an. Ch. 56, 419, 1908.

³⁾ Barbieri, Ch. Zentr. 1915, II, 186.

⁴⁾ Ch. Zentr. 1915, I, 733.

⁵⁾ Ch. Zentr. 1914, II, 1102.

Die Salicylsäure ist also zur Bildung komplexer Anionen sehr befähigt.

Wir müssen nunmehr die Frage erörtern, ob in den komplexen Salicylato Säuren das Sauerstoffatom der Phenolhydroxylgruppe oder das Hydroxylsauerstoffatom der Carboxylgruppe die Bindung des Salicylsäurerestes mit dem Metallatom übernimmt.

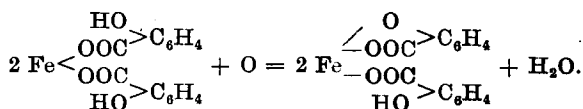
Aus der Tatsache, daß Brenzkatechin so überaus beständige und tiefgefärbte komplexe Säuren mit dreiwertigem Eisen zu bilden vermag (siehe S. 208), geht unzweifelhaft hervor, daß Hydroxylsauerstoffatome von Phenolen zur Bildung derartiger komplexer Säuren befähigt sind. Dazu kommt die von W. und H. gemachte Beobachtung, daß zwar der Salicylsäuremethylester zur Bildung einer solchen komplexen Ferrisäure befähigt ist, nicht aber die o-Methoxysalicylsäure. Dem Kaliumsalz der Ferrisäure des Salicylsäuremethylesters kommt folgende Formel zu:



Endlich bilden organische, nicht substituierte Säuren mit dreiwertigem Eisen fast durchgehends das komplexe Kation, das oben bei der zweiten Gruppe von Ferrisalicylaten genannt wurde, und von dem unten S. 214 ff. ausführlich die Rede sein wird. Hier machen nur die Oxalsäure und die Malonsäure eine Ausnahme, die komplexe Anionen bilden. Somit spricht alles dafür, die von W. und H. aufgestellten Formeln (S. 204) als richtig anzusehen.

Sehen wir jetzt zu, ob die experimentelle Grundlage, auf welche Claasz seine Auffassung über die Konstitution der fraglichen Verbindungen (S. 206) stützt, zutreffend ist.

Durch trockenes Erhitzen des von ihm zuerst dargestellten normalen blaßgrünen Ferrosalicylates auf 80–100° erhielt Claasz eine schwarze, in Wasser unlösliche Verbindung, die er als Ferridisalicylat bezeichnet. Da das Ferrosalicylat das Eisen zweifellos an die Carboxylsauerstoffatome gebunden enthält, nimmt Claasz an, daß dies auch in dem schwarzen, daraus entstehenden Körper der Fall sei und formuliert den Vorgang der Bildung des letzteren darnach folgendermaßen:



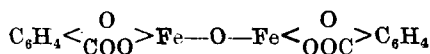
Wir haben das Ferrodialicylat nach den Angaben von Claasz dargestellt und es wie er einige Zeit an der Luft auf 80—100° erhitzt. Es nahm auch, wie Claasz schreibt, eine schwarze Farbe an, aber der so erhaltene, schwarze Körper enthält keineswegs, wie Claasz ohne weiteres annimmt, das gesamte Eisen in dreiwertigem Zustand, sondern wie wir feststellten, ganz erhebliche Mengen zweiwertigen Eisens. (Zum Nachweis von zweiwertigem Eisen in einem Ferrisalicylat löst man das betreffende Salz in verdünnter Salzsäure in der Hitze, kühlt ab und fügt eine frisch bereitete Lösung von Ferricyankalium hinzu. Ist zweiwertiges Eisen vorhanden, so tritt bald die bekannte Reaktion ein.)

Wir bestimmten in einer Anzahl von Proben den Gehalt des schwarzen Körpers an dreiwertigem Eisen und erhielten dabei sehr schwankende Werte, sie lagen zwischen 5 und 14% (siehe die Einzelheiten im experimentellen Teil S. 228). In keiner Probe war das gesamte Eisen dreiwertig, bei den meisten war nur die Hälfte dreiwertig, bei einigen noch weniger. Das Gesamteisen betrug bei den von uns dargestellten Proben 16—17%. Hieraus geht hervor, daß man es mit einem völlig uneinheitlichen Körper zu tun hat. Der von Claasz als Ferridialicylat angesehene Körper ist also keineswegs, sondern er stellt ein Gemenge von Salicylsäureverbindungen des zwei- und dreiwertigen Eisens vor. Man hat ja auch von der Darstellung des Körpers her, und da er nicht im geringsten krystallinische Form zeigt, gar keine Gewähr dafür, daß er einheitlich ist. Man wird auch sonst in der präparativen Chemie nicht erwarten, durch Erhitzen eines Ferrosalzes an der Luft zu einem einheitlichen Ferrisalz zu gelangen; jedenfalls wird man nicht ein auf solche Weise entstandenes amorphes Pulver als einheitlich ansehen dürfen. Daß der Analyse nach zwei Moleküle Salicylsäure auf ein Atom Eisen kommen, ist selbstverständlich, da dies Verhältnis schon im ursprünglichen Körper bestand und beim Erhitzen sich keine Salicylsäure verflüchtigt. Dieser Umstand kann also nicht als Beweis für die Einheitlichkeit angeführt werden. Es hätte zum mindesten versucht werden müssen, den Körper irgendwie (in Alkohol usw.) zu lösen und eine krystallinische Verbindung daraus darzustellen. Aus alledem ergibt sich, daß die Behauptung von Claasz, der schwarze Körper sei Ferridialicylat, unzutreffend ist und infolgedessen auch der von Claasz daraus gezogene Schluß auf die Konstitution des Kaliumdialicylato-ferriats. Da Claasz andere experimentelle Gründe

nicht beibringt, bestehen die Konstitutionsformeln von W. und H. nach wie vor zu Recht.

Die Einheitlichkeit des schwarzen Körpers von Claasz geht auch nicht daraus hervor, daß Claasz aus ihm mit Kaliumhydroxyd das Kaliumdisalicylato-ferriat erhalten hat, denn dieses bildet sich stets, wie schon W. und H. feststellten, wenn dreiwertiges Eisen und Salicylsäure in schwach alkalischer Lösung aufeinander einwirken (wie sich auch Kaliumferrocyanid stets bildet, wenn zweiwertiges Eisen, Blausäure und Alkali zusammen treffen). Das zweiwertige, in dem schwarzen Körper enthaltene Eisen wird unter diesen Umständen durch den Sauerstoff der Luft rasch oxydiert werden.

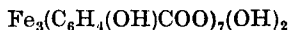
Wir bemerken hier, daß Claasz noch ein anderes Ferrisalicylat als einheitliche Verbindung beschreibt, das gleichfalls durch Oxydation eines Ferrosalicylates an der Luft entsteht. Er erhielt durch Zusatz von einem Molekül Ferrosulfat zu einer Lösung von einem Molekül Natriumsalicylat und $\frac{1}{10}$ Molekül Natriumhydroxyd eine dicke, gelbgrüne Fällung, die sich an der Luft sehr rasch oxydierte und, wie Claasz schreibt, schon bei der Isolierung ohne Luftschutz in das basische Ferrisalz der Formel



übergeht. Auch dieser Körper enthält nach unserem Befund noch reichlich zweiwertiges Eisen, ist also wiederum ein Gemenge und keine einheitliche Verbindung, wie Claasz schreibt. Zudem hat Claasz nicht einmal eine Kohlenstoffbestimmung in dem Körper gemacht.

Schließlich sei hier noch betont, daß so einfach zusammengesetzte Ferrisalze organischer Säuren, wie es die beiden eben besprochenen Körper nach Claasz wären, nach den in den letzten Jahren ausgeführten Untersuchungen gar nicht vorkommen (siehe hierüber auch das folgende).

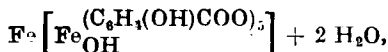
Wir wenden uns nunmehr dem Ferrisalz zu, dem nach W. und H. die Zusammensetzung



zukommt. Es wird von ihnen zur zweiten oben genannten Gruppe gerechnet, also als Salicylat der Hexasalicylato-triferribase angesehen (S. 205).

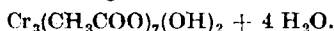
Man erhält diese Verbindung aus Eisenchlorid und Natriumsalicylat in der Hitze als braunen, wasserunlöslichen, pulverförmigen Niederschlag. Zur Befreiung

von ausgeschiedener Salicylsäure wuschen ihn W. und H. mit Alkohol. Claasz wusch ihn dagegen mit Aether und fand eine etwas andere Zusammensetzung, nämlich Eisen zu Salicylsäure wie 2 : 5 oder 3 : 7,5, während W. und H. 3 : 7 ermittelten. Aussehen und Eigenschaften des Körpers sind aber dieselben, so daß beide Verbindungen, trotzdem die Claasz'sche etwas mehr Salicylsäure enthält, doch der Konstitution nach zusammengehören müssen. Claasz sieht den Körper als Ferrisalz einer komplexen Pentasalicylato-ferrisäure an:

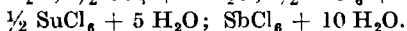
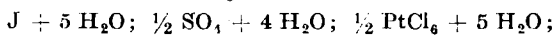
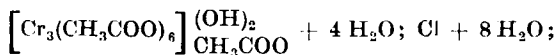


und nennt ihn basisches Ferri-ferri-salicylat.

Wir müssen nun zuerst erörtern, wie man zur Kenntnis davon gelangte, daß die Ferrisalze organischer Säuren jene Base, die aus drei Atomen Eisen und sechs Säureresten besteht, enthalten. Die erste diesbezügliche Beobachtung machte der eine von uns¹⁾ und gleich darauf Werner²⁾ bei den Chromiacetaten. Unter diesen gibt es ein grünes, basisches Salz der Zusammensetzung:



In ihm kann ein Essigsäurerest durch beliebige andere Säurereste ersetzt werden, z. B. durch Salzsäure, Jodwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Platinchloridchlorwasserstoffsäure, Hexachlorozinnsäure und Hexachloroantimonsäure, während die anderen sechs Essigsäurereste immer mit den drei Chromatomen verbunden bleiben. Man hat es in den Verbindungen mit zweiionigen Salzen zu tun, die ein komplexes Kation enthalten, das aus drei Chromatomen und sechs Essigsäureresten besteht. Die genannten Salze sind daher folgendermaßen zu formulieren³⁾:



Unter diesen heben wir das Chloroplatinat hervor; es ist schwer löslich und bildet sehr schöne, grüne, vierseitige, gerade

¹⁾ Ber. D. Chem. Ges. **41**, 3236, 1908.

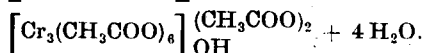
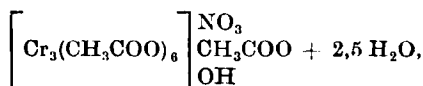
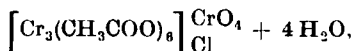
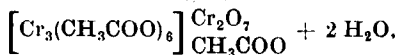
²⁾ Ebenda **41**, 3447, 1908.

³⁾ Die in den folgenden Formeln in das Anion geschriebenen Hydroxylgruppen sind richtiger — als Hydroxogruppen — in das Kation zu schreiben.

abgeschnittene Säulen. Der diesen Salzen zugrunde liegenden Base kommt also folgende Formel zu:



Hiernach erscheint die Base dreisäurig. Das ist sie auch, obgleich sie in den meisten Salzen ein- oder zweisäurig auftritt. Wir führen einige solcher Salze an:



Daß man es bei diesen Salzen mit einem Komplex zu tun hat, in dem das Chrom und die sechs Essigsäurereste mit einander verbunden sind, geht auch noch daraus hervor, daß die wässrige Lösung der Salze nicht wie die der gewöhnlichen Chromisalze durch Ammoniak gefällt wird, und daß auch mit Eisenchlorid keine Essigsäurereaktion eintritt. Die Fällung von Chromoxyd durch Ammoniak findet beim Erhitzen langsam statt.

Daß diesen grünen Chromiacetaten die angegebene Konstitution tatsächlich zukommt, kann darnach nicht mehr fraglich sein.

Man hat sodann die analoge Base in den grünen Chromisalzen vieler anderer Fettsäuren nachweisen können und ganz neuerdings auch in den grünen wasserunlöslichen Chromibenzoeaten¹⁾. Außerdem hat man violette Chromiacetate aufgefunden, denen Kationen zugrunde liegen, die wiederum aus drei Chromatomen, aber weniger als sechs Essigsäureresten bestehen²⁾. Hierbei hat man auch schöne Isomeriefälle beobachtet.

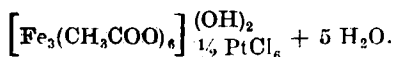
Es hat sich dann herausgestellt, daß den gewöhnlichen tiefroten Ferrisalzen der Fettsäuren auch ein solches komplexes Kation zugrunde liegt, z. B. den roten Ferriacetaten³⁾ das Hexacetato-triferrikation. Fügt man zu der tiefroten Lösung, die man aus Eisenchlorid und

¹⁾ W. und H. Spanagel, Ber. D. Chem. Ges. **49**, 1003, 1916.

²⁾ W. und E. Büttner, Z. an. Ch. **75**, 293, 1912.

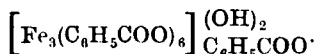
³⁾ W. und E. Gußmann, Ber. D. Chem. Ges. **42**, 3881, 1909.

Natriumacetat bekommt, eine Lösung von Natriumplatinchlorid, so scheidet sich bald das dem oben angeführten Chloroplatinat der Chromibase analoge Chloroplatinat der Hexaacetato-triferribase in hellziegelroten, mit dem Chromisalz isomorphen Krystallen aus:

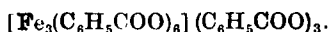
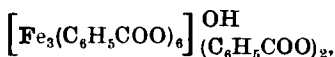
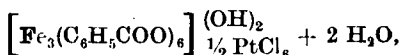
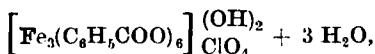


Auch von dieser Base lassen sich Salze mit beliebigen anderen Säuren darstellen.

Die analoge Base wurde zunächst in den roten Ferriformiaten nachgewiesen und von W. und H. in den Ferribenzoaten¹⁾. Die letzteren sind bekanntlich in Wasser unlöslich. Der fleischrote Niederschlag, den man aus einer Lösung von Alkalibenzoat auf Zusatz von Ferrisalz bekommt, ist das Benzoat der Hexabenzootriferribase:



Aus diesem Benzoat ließen sich in alkoholischer oder in Lösung in Aceton, bzw. Chloroform krystallisierte Benzoate und bei Zusatz anorganischer Säuren auch krystallisierte Salze der Base mit diesen Säuren darstellen, z. B.



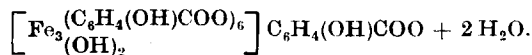
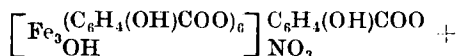
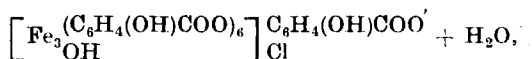
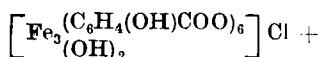
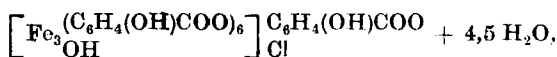
In einer letzten Arbeit endlich haben W. und Paschen²⁾ nachgewiesen, daß ganz allgemein die Ferrisalze nicht substituierter Monokarbonsäuren mit offener Kette oder mit beliebigen Ringen dieses aus drei Eisenatomen und sechs Säureresten bestehende Kation enthalten (nachgewiesen bei der α -Naphthoesäure, der Zimmtsäure, Brenzschleimsäure und α -Phenylchinolin-4-karbonsäure), und daß die analoge Base auch

¹⁾ Ber. D. Chem. Ges. **45**, 2662. 1912.

²⁾ Z. an. Chem. **92**, 81, 1915.

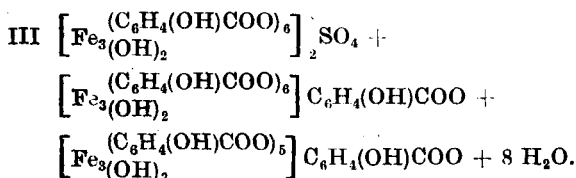
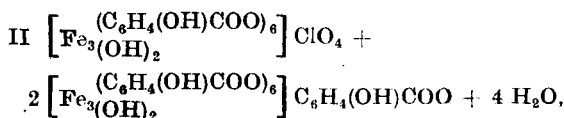
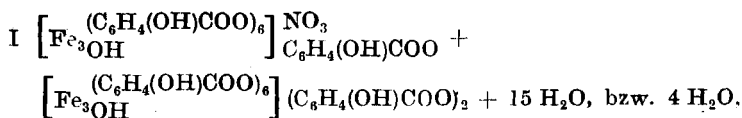
den Ferrisalzen von Dikarbonsäuren zugrunde liegt (nachgewiesen bei den drei Phthalsäuren, der Kampfersäure, der Bernsteinsäure und der Fumarsäure). Soweit diese Ferrisalze wasserlöslich sind, lösen sie sich mit tiefroter Farbe; die unlöslichen zeigen mehr oder weniger rot- oder gelbbraune Farbe, etwa wie die verschiedenen Ferrioxyside.

Wir gehen jetzt zur Besprechung der Konstitution des rostbraunen, in der Hitze gefällten Ferrisalicylats über, das W. und H. als Monosalicylat einer Hexasalicylatotriferribase ansehen, während Claasz es als Ferrisalz einer Pentosalicylato-ferrisäure betrachtet (siehe oben S. 215). Diese Verbindung zeigt in ihrem gesamten Verhalten eine völlige Uebereinstimmung mit dem der Ferribenzoate (Farbe, Löslichkeit in Aceton und Alkohol). Schon hieraus konnte geschlossen werden, daß auch diesen Ferrisalicylats das komplexe Hexasalicylato-triferrikation zugrunde liegt, und in der Tat ließen sich Salze dieses Kations mit anorganischen Säuren darstellen¹⁾. Sie zeigen teilweise, wie es bei diesen Salzen auch sonst nicht selten vorkommt, eine weniger einfache Zusammensetzung:



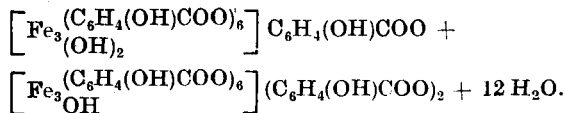
Diese Salze wurden aber nicht direkt aus dem oben genannten rostbraunen Salicylat gewonnen, sondern aus Eisenchlorid bzw. -nitrat und Lithiumsalicylat. Um den Beweis, daß dem rostbraunen Ferrisalicylat in der Tat die erwähnte Konstitution zukommt, bündig zu führen, haben wir (Weinland und Zimmermann) direkt von dieser Verbindung aus in alkoholisch-wässriger Lösung mittels Ueberschlorsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure die entsprechenden Salze in krystallinischer Form dargestellt. Ihre Zusammensetzung entspricht folgenden Formeln:

¹⁾ W. u. H., Ann. Chem. 400, 226, 1913.



Obgleich die Verbindungen unter dem Mikroskop durchaus einheitlich aussahen, halten wir es doch für möglich, daß sie Gemenge eines Salzes der Base mit einer anorganischen Säure und eines Salicylats derselben vorstellen. An der Tatsache, daß die Base vorliegt, ändert das aber natürlich nichts. Beim Sulfat tritt, wie aus der obigen Formel ersichtlich, noch eine neue Base auf, die auf drei Atome Eisen nur fünf Salicylsäurereste enthält. Diese Base kommt bei solchen Salzen nicht selten vor, sie wurde namentlich auch bei den Ferribenzoaten beobachtet¹⁾.

Wir müssen jetzt noch darauf eingehen, daß von W. und H. in der braunroten Verbindung auf drei Atome Eisen sieben Salicylsäurereste, von Claasz dagegen sieben und einhalb gefunden wurden. Der Unterschied rührt von der verschiedenen Behandlung des Salzes nach der Fällung aus heißem Wasser her. Claasz wusch den getrockneten Körper mit Aether, W. und H. behandelten ihn mit Alkohol. Das Verhältnis 3 : 7,5 ergibt verdoppelt 6 : 15. Eine solche Zusammensetzung wurde bei den Eisensalzen organischer Säuren und bei den Chromsalzen wiederholt beobachtet. Es handelt sich da um eine Doppelverbindung von einem Molekül Monosalicylat der Base mit einem Molekül Disalicylat derselben:

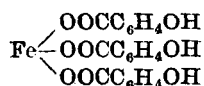


Durch die Behandlung mit Alkohol nach (W. und H.) wurde ein Molekül Salicylsäure aus dem Anion des einen Moleküls der

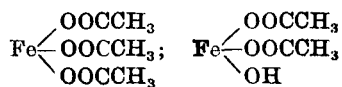
¹⁾ Ber. D. Chem. Ges. 45, 2667, 1912.

Verbindung entfernt. Also auch diesen Umstand vermag unsere Auffassung völlig befriedigend zu erklären.

Man sollte erwarten, daß Claasz für seine Behauptung, „die Konstitutionsformel von W. und H. für diese Verbindung sei anfechtbar“, und er glaube, „die Verbindung anders interpretieren zu müssen“ irgendwelches experimentelle Material beibringe. Das ist aber nicht der Fall. Lediglich theoretisch wird die oben angeführte Konstitutionsformel, daß nämlich die Verbindung das Ferrisalz einer Pentasalicylatoferrisäure sei, abgeleitet. Das geschieht von der Voraussetzung aus, daß beim Zusatz von Eisenchlorid zu Natriumsalicylat zuerst ein normales Ferrisalicylat der Zusammensetzung:



ausfalle. Das trifft aber in keiner Weise zu. Wie W. und H. zeigten, und auch Claasz fand, ist der erstmals ausgeschiedene Körper schon ein basisches Salz mit dem Verhältnis Eisen zu Salicylsäure wie 3 : 7, bzw. 3 : 7,5. Und auch bei allen anderen durch Fällung erhaltenen Ferrisalzen wurde niemals ein derartiges normales Salz beobachtet. Stets werden, stöchiometrisch gesprochen, basische Salze gefällt, und diesen liegt ausnahmslos das Triferri-hexasäure-rest-kation zugrunde. Auch die Reaktion zwischen Ferrisalzen und Alkaliacetat verläuft momentan unter Bildung des Hexacetatokomplexes. Wie schon einmal erwähnt, gibt es im bisherigen Sinne einfach zusammengesetzte Ferrisalze etwa wie



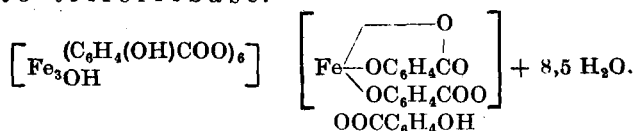
überhaupt nicht.

Da mithin die Voraussetzung für die Ableitung der Claasz'schen Formel unzutreffend ist, brauchen wir auf die Ableitung selbst nicht weiter einzugehen.

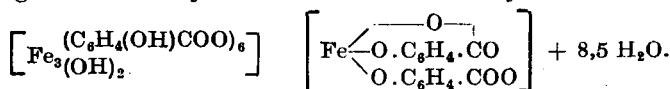
Es ist bemerkenswert, daß Herr Claasz, der unsere mehrfachen experimentellen Beweise dafür, daß in den alkalihaltigen Verbindungen der ersten Gruppe komplexe Salicylatoferrisäuren enthalten sind, nicht gelten lassen will, in dem eben besprochenen Falle nicht ansteht, ohne experimentelle Gründe eine Salicylato-ferrisäure anzunehmen, die wesentlich komplizierter zusammengesetzt ist, und für die es gar keine Analogie gibt.

Ebensowenig bespricht Claasz die experimentellen und theoretischen Unterlagen, die W. und H. für ihre Annahme einer Base in den Salzen beigebracht haben. Er stellt einfach seine Formel auf. Es will uns scheinen, daß man, um die Ansichten anderer zu widerlegen, die Aufgabe hat, deren Gründe zu besprechen und ihre Befunde zu deuten.

Wir kommen sodann zu den Anschauungen von Claasz über die Konstitution der dritten auf S. 205 angeführten Gruppe von Salicylsäureeisenverbindungen. Es handelt sich hauptsächlich um das zuerst von Hopfgartner¹⁾ dargestellte Salicylat mit dem Verhältnis Eisen zu Salicylsäure wie 4 : 9. Die Verbindungen dieser Klasse zeigen ganz andere Eigenschaften als die der beiden anderen. Sie sind unlöslich in Alkohol, Aceton und Aether, während für die wasserunlöslichen Verbindungen der zweiten Gruppe die Löslichkeit in diesen Lösungsmitteln charakteristisch war. Sodann zeigen sie eine völlig neue Farbe, ihr Strich ist nämlich violett, während der der Verbindungen der zweiten Gruppe braun ist. W. und H. waren für diese Verbindungen zu der Auffassung gekommen, daß sie Salze der beiden Komplexe, die die Salicylsäure mit dem dreiwertigen Eisen bildet, nämlich des Disalicylatoferri-anions und des Hexasalicylato-triferri-kations vorstellen. Die Hopfgartner'sche Verbindung wurde demnach formuliert als Disalicylatoferriat-salicylat der Hexasalicylato-triferribase:



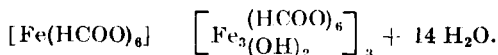
Ein anderer solcher violetter Körper mit dem Verhältnis Eisen zu Salicylsäure wie 4 : 8 zeigte die ganz einfache Zusammensetzung eines Disalicylatoferriats der Hexasalicylato-triferribase:



Noch andere hierher gehörende Verbindungen wurden beobachtet, die alle unter dieser Annahme formulierbar sind. Wir führen dafür noch die Beobachtung an, daß, wenn eine Säure mit Eisen gleichzeitig komplexe Anionen und Kationen zu bilden vermag, leicht Verbindungen dieser beiden gefunden werden. Das war

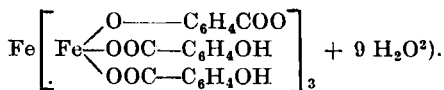
¹⁾ Monatsh. f. Chem. 29, 689, 1908.

z. B. bei den Ferriformiaten der Fall¹⁾. Von der Ameisensäure gibt es einerseits das rote Trifeirri-hexaformiato-kation und andererseits das blaßgrüne dreibasische Hexaformiato-ferrianion. Beide treten in mehreren Verhältnissen zu Salzen zusammen, von denen wir ein (rotes) Salz aus einem Molekül der Säure und drei Moleküle der Base erwähnen:



Eigentümlich ist nach dieser Auffassung, daß die Körper violett sind, da die Komplexe, aus denen sie bestehen, braunrot bzw. tiefrot sind. Indessen beobachtet man bei derartigen Verbindungen nicht selten das Auftreten ungewöhnlicher Farben. W. und H. suchten bei der Deutung dieser Verbindungen mit den sicher nachgewiesenen Komplexen, welche das dreiwertige Eisen und die Salicylsäure miteinander bilden, auszukommen. Wir geben zu, daß die Konstitution dieser Verbindungen auch eine andere sein könnte. Das bis jetzt vorliegende experimentelle Material gestattet indessen nicht, die Frage nach der Konstitution endgültig zu entscheiden.

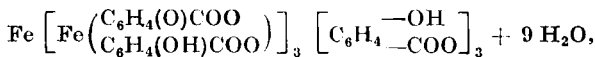
Welche Konstitution schreibt aber Claasz der in Rede stehenden violetten Verbindung zu? Er behauptet (S. 360), daß sie durch ihn als „Ferrisalz einer Ferrisalicylowasserstoffsäure erkannt“ worden sei.



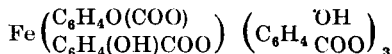
Experimentelles Material für seine Auffassung bringt Claasz auch in diesem Falle nicht bei. Er entwickelt sie auf Grund der,

¹⁾ W. und H. Reihlen, Ber. D. Chem. Ges. **46**, 3144, 1913.

²⁾ Claasz schreibt die Formel der Verbindung folgendermaßen:



also dreigliederig; wir halten die obige zweigliedrige Formulierung, wie sie in der Komplexchemie allgemein üblich ist, für anschaulicher. Claasz spricht bei der Verbindung von einem dreiwertigen Anion und formuliert dieses folgendermaßen:



Es ist uns völlig unverständlich, wie das Ferrisalz dieses dreibasischen Anions, das auf ein Atom Eisen fünf Salicylsäurereste enthält, die Zusammensetzung Eisen zu Salicylsäure wie 4 : 9 haben soll.

wie oben schon erörtert wurde, unzutreffenden Annahme, daß aus Ferrisalz und Alkalisalicylat ein normales Ferrisalicylat als erste Verbindung entstehe. Wir brauchen daher nicht weiter darauf einzugehen.

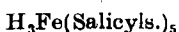
Die Trisalicylatoferrisäure, die Claasz der Verbindung zugrunde legt, könnte der von W. und H. in den feurig-rotgelben Alkalisalzen angenommenen Säure (S. 204) entsprechen. Claasz schreibt allerdings die Bindung der Salicylsäure vorwiegend den Carboxylgruppen zu, W. und H. dagegen ausschließlich den Phenolhydroxylgruppen. Indessen bilden sich Salze dieser Säure nur in alkalischer Lösung (S. 208). Bei der Bildung des violetten Körpers geht es aber sauer zu. Hiernach halten wir es für unwahrscheinlich, daß diese Säure in dem in Rede stehenden violetten Körper enthalten ist. Wie soll man sodann mit ihr die anderen violetten Körper, die alle zusammengehören, erklären? Endlich ist es eigentümlich, daß die Verbindungen zweier, wenn auch verschiedener Salicylatoferrisäuren sich so durchaus voneinander unterscheiden sollten, wie die rotbraunen Verbindungen der zweiten Gruppe von den violetten der dritten.

Das oben Gesagte gilt natürlich auch von der Konstitution, die Claasz einem analogen Salz der Bromsalicylsäure zuschreibt, das er dargestellt hat.

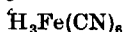
Fassen wir zusammen, so erklären W. und H. ihre Befunde so, daß die Salicylsäure als Karbonsäure, wie alle Monokarbonsäuren, die Hexasalicylato-triferribase, und daß sie als Phenol, wie Brenzkatechin (S. 208), Guajakol¹⁾, Eugenol²⁾, Vanillin²⁾ und Alizarin³⁾, Salicylato-ferrisäuren bildet. Das ist natürlich und steht in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen bei analogen Verbindungen des Chroms und des Eisens. Es gibt keinen Umstand, der dem widerspräche.

Schließlich gehen wir noch auf die zweite Abhandlung von Herrn Claasz ein; die er „Die Aufklärung der Salicylsäureeisenreaktion“ überschreibt. Wir setzen die einleitenden Ausführungen von Claasz wörtlich hierher:

„Es würde schon darauf hingewiesen, daß die Ferrisalicylwasserstoffsäure



der Ferricyanwasserstoffsäure



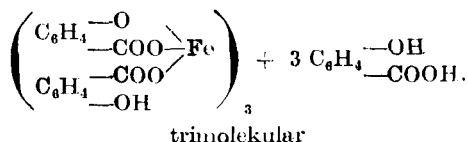
¹⁾ W. und K. Binder, Ber. D. Chem. Ges. 45, 2498, 1912.

²⁾ W. und H. Neff, Arch. Pharm. 252, 600, 1914.

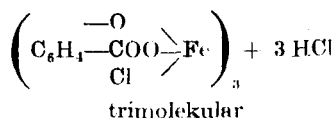
³⁾ W. und K. Binder, Ber. D. Chem. Ges. 47, 977, 1914.

an die Seite zu stellen ist, wenn auch ein Teil des Anions hier trimolekular und die Zahl der Säurereste nur fünf ist, weil ein Säurerest zweibasische Funktion hat.

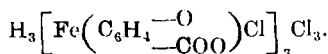
Zerlegt man diese komplexe Säure, so hätte man



In mineralaurer Lösung werden an Stelle von vier Salicylsäureresten solche der stärkeren Mineralsäure treten und im Falle der Anwendung von Eisenchlorid werden die Komponenten sein



oder als Komplex geschrieben:

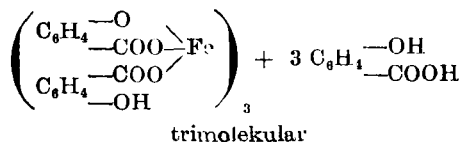


Der violette Körper der Salicylsäureeisenreaktion würde also eine Ferrisalicylochlorwasserstoffsäure sein, in der das Verhältnis von Eisen zu Salicylsäure zu Salzsäure wie 3 : 3 : 6 oder wie 1 : 1 : 2 ist, was experimentell nachgewiesen werden soll.“

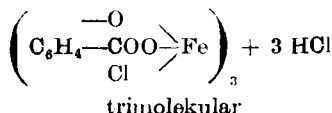
Hieran ist uns zunächst unverständlich, wie die Säure des violetten Körpers die Zusammensetzung



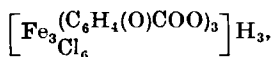
haben soll, denn wenn man die drei Wasserstoffatome durch ein Atom Eisen ersetzt, kommt man niemals zu dem Körper Eisen zu Salicylsäure wie 4 : 9, sondern 2 : 5. Weiter ist uns nicht verständlich, wie aus dieser Säure die trimolekulare Verbindung



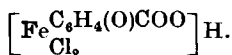
sich bilden soll, vor allem, warum ein Stück von ihr trimolekular sein soll. Daß hieraus, wiederum teilweise trimolekular, die Verbindung



mit Chlor sich bilden soll, dafür fehlt jede Erklärung. Die schließlich entstehende Chlorosalicylato-säure ist dann in anschaulicher Formulierung

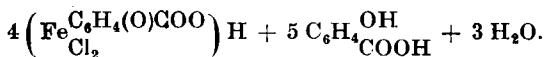
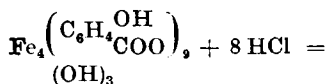


oder, da gar kein Grund für die Trimolekularität vorliegt,



Diesen ganzen Auseinandersetzungen fehlt jeder reale Boden, und die Formulierungen liegen ganz abseits der chemischen Vorstellungen, die man über solche Verbindungen haben kann.

Die Entstehung der. (hypothetischen) Dichloro-salicylato-ferrisäure aus dem violetten Salz unter der Einwirkung von Salzsäure kann, wenn man nicht ganz hypothetische Annahmen machen will, nicht anders formuliert werden, als folgendermaßen:

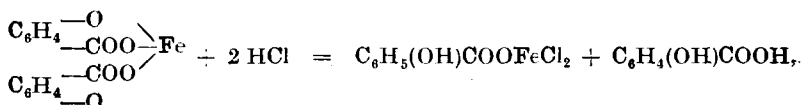


Welchen Nachweis hat nun Claasz dafür, daß diese Dichlorosalicylato-ferrisäure in den violetten Lösungen enthalten ist?

Daraus, daß in wässriger Lösung mit einem Molekül Eisenchlorid nicht mehr als ein Molekül Salicylsäure reagiert, schließt Claasz, daß sich Eisenchlorid mit Salicylsäure nur im molekularen Verhältnis 1 : 1 verbindet. Dieser Schluß ist ganz unberechtigt, denn bei dieser Reaktion entsteht ja freie Salzsäure, und wenn deren Menge einen bestimmten Betrag erreicht hat, kann die Reaktion nicht mehr weiter fortschreiten, da diese Salzsäure von einer gewissen Konzentration an den entstehenden Salicylsäureeisenkomplex zersetzt. Sodann kann bei dem Versuch auch weniger als ein Molekül Salicylsäure reagiert haben und weiter gilt der Befund nur für eine bestimmte Konzentration. Außerdem geht aus dieser Beobachtung in keiner Weise hervor, daß die Lösung eine Chlorosalicylato-ferrisäure enthält.

Claasz hat sodann auf den von ihm als Ferridisalicylat angesprochenen schwarzen Körper (S. 212), von

dem wir nachwiesen, daß er ein Gemenge von Salicylsäureverbindungen des zwei- und dreiwertigen Eisens vorstellt (S. 213), Salzsäure in steigender Menge in der Siedehitze einwirken lassen und hierbei die abgeschiedene Menge Salicylsäure bestimmt und die Farbintensität bei den verschiedenen Mengen von Säure festgestellt. Er findet hierbei, daß im wesentlichen einer der beiden Salicylsäurereste seiner vermeintlichen Verbindung abgespalten wird, aber nicht mehr, auch wenn bis zu vier Moleküle Salzsäure auf ein Molekül der Eisenverbindungen genommen werden. Hieraus schließt er, daß die Einwirkung der Salzsäure nach folgender Gleichung verläuft:



daß also an der Stelle des ausgetretenen Salicylsäurerestes zwei Chloratome sich ansiedeln.

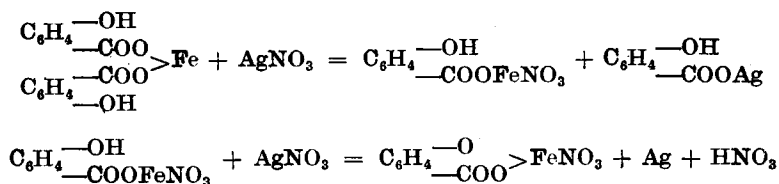
Selbst wenn der Körper, auf den Claasz Salzsäure einwirken ließ, in der Tat Ferridisalicylat gewesen wäre, ist dieser Schluß unberechtigt, denn da man den Träger der violetten Farbe nicht kennt, weiß man ja nicht einmal, ob er überhaupt chlorhaltig ist. Das muß garnicht der Fall sein, denn die Verbindungen der dritten Gruppe sind violett (S. 221) und enthalten kein Chlor.

Das dreiwertige Eisen kann sich mit der Salicylsäure unter diesen Umständen zu völlig neuen Komplexen vereinigen, die mit dem vorhergehenden in gar keiner Beziehung zu stehen brauchen. Im ganzen bilden sich in alkalischer Lösung die sauren Komplexe (die Salicylatoferrisäuren S. 207), in saurer die basischen, wie der Hexasalicylato-triferrikomplex (S. 214) und der violette, noch unbekannte. Hiernach ist es unwahrscheinlich, daß dieser letztere eine Säure vorstellen soll. Zudem müßte man annehmen, da alle Ferrisalze die Reaktion geben, daß ganz beliebige Säurereste in den Komplex eintreten können, was ganz unwahrscheinlich ist.

Da aber Claasz von einem Gemenge von Verbindungen ausgeht, von denen man nicht einmal die Zusammensetzung kennt, fehlt natürlich allen weiteren Schlüssen der Boden.

Endlich zieht Claasz aus der Reduktion von Silbernitrat durch das von ihm dargestellte Ferrosalicylat (S. 212) Schlüsse auf die Zusammensetzung des Trägers der violetten Reaktion. Claasz schreibt hierüber:

„Die Reaktionsgleichung



ist beweiskräftig für die zweifache Bindung des Eisenatoms an einen Salicylsäurerest, denn es ist nach den im Abschnitt 2 erwähnten Beobachtungen ausgeschlossen, daß das freiwerdende Molekül Salpetersäure eine der Bindungen auflöst.“

Bei dieser Reaktion wird nach den üblichen chemischen Anschauungen Silberion durch das Ferroion entladen, d. h. reduziert. Wenn zweiwertiges Eisen unter diesen Umständen reduzierend wirkt, so ist es als Ferroion in Lösung und gar nicht mehr mit dem Anion — in unserem Falle also dem Salicylsäurerest — verbunden. Das entstehende Ferriion ist also zunächst auch nicht mit Salicylsäure verknüpft und hat völlige Freiheit, mit Salicylsäureion alle die Verbindungen zu bilden, die unter den betreffenden Bedingungen möglich sind.

(Nebenbei bemerkt ist diese Reaktion mit Silbernitrat selbstverständlich; denn sämtliche Ferrosalze reduzieren Silberoxyd. Das hierbei entstehende dreiwertige Eisen gibt dann wie immer in saurer Lösung die Salicylsäureeisenreaktion.)

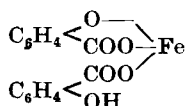
Von einer die Oxydation überdauernden Bindung des Eisenatoms an einen Salicylsäurerest kann also keine Rede sein, und wir brauchen auf die weiteren hieraus von Claasz gezogenen Schlüsse über die Zusammensetzung einmal des Ferrisalicylatnitrates und dann der obigen Chlorosalicylatosäure, die eigentlich gar nicht damit zusammenhängt, nicht mehr einzugehen.

Wenn man in diesem Gebiete eine Reaktion wie die Salicylsäureeisenreaktion aufklären oder den Grund für eine auftretende Farbe feststellen will, muß man den Träger der Farbe zur Abscheidung bringen und ihn analysieren und untersuchen können, denn es gibt so viele Möglichkeiten für die Art des betreffenden Körpers, daß ohne seine Abscheidung Vermutungen nur dann geäußert werden dürfen, wenn Körper haben dargestellt werden können, die wenigstens die gleiche Farbe zeigen.

Es bleibt deshalb nach wie vor die Annahme von W. und H., daß der Salicylsäureeisenreaktion ein den violetten Verbindungen der dritten Gruppe (S. 221) entsprechender, aber in Wasser leichter als diese löslicher Körper zugrunde liegt, am wahrscheinlichsten.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung des von Claasz als Ferridisalicylat bezeichneten und als



formulierten Körpers.

(Vgl. oben S. 212 ff.)

Wir verfahren genau nach den Angaben¹⁾ von Claasz und erhielten, wie er schreibt, schon bei kurzem Erhitzen des zuerst dargestellten Ferrosalicylats im Trockenschrank auf etwa 100° einen schwarzen, pulverförmigen Körper. 0,2232 g desselben lieferten 0,0550 g Eisenoxyd = 17,2% Eisen. Claasz fand in seinem Körper 16,94% und berechnete nach seiner Formel 17,02%. Oben S. 213 haben wir schon beschrieben, wie wir nachwiesen, daß er noch erhebliche Mengen zweiwertigen Eisens enthält. Wir erhitzen daher einige Proben längere Zeit (etwa 8 Stunden), fanden aber immer noch zweiwertiges Eisen darin. Wir bestimmten sodann das dreiwertige Eisen in verschiedenen Proben und zwar nach der Methode von Chr. Beck²⁾ durch Erhitzen mit Jodkalium in salzsaurer Lösung und Uebertreiben des freigemachten Jods in Jodkaliumlösung und schließliche Titration mit 1/10-N.-Natriumthiosulfatlösung. Da wir vermuteten, daß nicht einmal eine und dieselbe Probe gleichviel dreiwertiges Eisen enthalte, sondern die einen Partien mehr, die anderen weniger, analysierten wir teils innig vermischte Proben, teils von einer und derselben unvermischten Probe verschiedene Teile.

I. Analysen unvermischter Proben:

1. 0,5540 g Substanz verbrauchten 5,0 ccm 1/10-N.-Na₂S₂O₃ = 5% Fe^{III}.

¹⁾ l. c. S. 351 und 356.

²⁾ Chem.-Ztg. 37, 1330, 1913; s. einen geeigneten Apparat in Weinland, Anleitung für das Praktikum in der Maßanalyse, 3. Aufl., S. 96.

2. 0,5944 g Substanz verbrauchten 8,8 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Na₂S₂O₃ = 8,3% Fe^{III}.

3. 0,5788 g Substanz verbrauchten 14,7 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Na₂S₂O₃ = 14,2% Fe^{III}.

II. Analysen einer vermischten Probe:

1. 0,5086 g Substanz verbrauchten 6,95 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Na₂S₂O₃ = 7,6% Fe^{III}.

2. 0,6643 g Substanz verbrauchten 9,55 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Na₂S₂O₃ = 8,0% Fe^{III}.

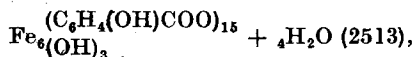
3. 1,1001 g Substanz verbrauchten 12,0 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Na₂S₂O₃ = 6,1% Fe^{III}.

II. Darstellung eines Nitrats, Perchlorats und Sulfats der in dem rostfarbenen Körper, den Claasz als basisches Ferri-ferri-salicylat bezeichnet, enthaltenen Hexasalicylato-triferribase.

(Vgl. oben S. 218 ff.)

Wir haben im folgenden diese von uns erhaltenen, scheinbar etwas verwickelt zusammengesetzten Nitrat (etc.)-salicylate als Verbindungen mehrerer Moleküle der einfachen Salze der Base formuliert, heben aber nochmals hervor, daß ihre Einheitlichkeit, obgleich diese bei mikroskopischer Betrachtung zu bestehen schien, nicht sicher ist, sie können auch Gemenge jener einfachen Salze sein. Es ist sogar möglich, daß man aus derselben Lösung je nach der Temperatur oder der mehr oder weniger raschen Verdampfung Krystallisationen verschiedener Zusammensetzung bekommt.

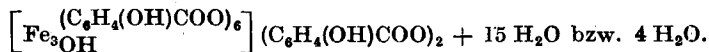
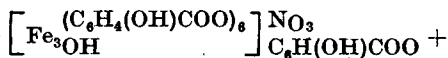
Das rostfarbene Salicylat



stellten wir genau nach Claasz¹⁾ dar.

1. Verbindung von einem Molekül Nitrat-salicylat mit einem Molekül Disalicylat.

(Vgl. oben S. 219.)



(Mol.-Gew. mit 15 H₂O: 2055,7; mit 4 H₂O: 1857,6.)

Man löst 2,5 g ($\frac{1}{1000}$ Mol) des braunen Salicylats in 80 ccm Alkohol, filtriert und fügt 10 ccm $\frac{1}{1}$ -N.-Salpetersäure ($\frac{1}{100}$ Mol)

¹⁾ l. c. S. 357.

und 25 ccm Wasser zu. Dann läßt man über Schwefelsäure im Vakuum verdunsten. Nach mehreren Tagen scheidet sich neben Salicylsäure ein krystallisierter Körper aus. Man wäscht die Salicylsäure mit Aether weg. Je nachdem man nun über Schwefelsäure oder im Trockenschrank bei 40—50° trocknet, erhält man den Körper mit fünfzehn oder vier Molekülen Wasser.

Das Salz bildet schöne, braunrote Kryställchen, u. d. M. rechteckige, mehr oder weniger längliche Tafeln.

Analyse des Salzes mit 15 H₂O:

0,1506 g Substanz gaben 0,0268 g Fe₂O₃; 0,1523 g gaben 0,2566 g CO₂ und 0,0558 g H₂O.

Berechnet: Fe 12,15%, C 45,70%, H 3,9%,

Gefunden: Fe 12,45%, C 45,95%, H 4,1%.

Analyse des Salzes mit 4 H₂O:

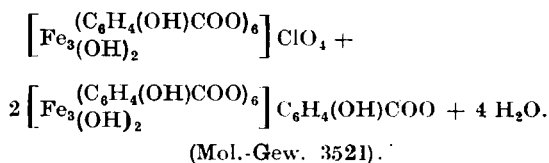
0,5304 g Substanz verbrauchten 2,05 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-HCl¹⁾; 0,1248 g gaben 0,0240 g Fe₂O₃; 0,1344 g gaben 0,2428 g CO₂ und 0,0468 g H₂O.

Berechnet: Fe 13,1 %, C 49,24%, NO₃ 2,42%, H 3,35%,

Gefunden: Fe 13,45%, C 49,27%, NO₃ 2,40%, H 3,9%.

2. Verbindung von einem Molekül Perchlorat mit zwei Molekülen Monosalicylat der Base.

(Vgl. oben S. 219.)



Man löst 2,5 g ($\frac{1}{1000}$ Mol) des braunen Salicylats in 80 ccm Alkohol, filtriert und fügt 2,5 ccm 20%ige Ueberchlorsäure ($\frac{5}{1000}$ Mole) und 20 ccm Wasser hinzu. Man verfährt weiter wie beim ersten Salz.

Dieses Salz enthält neben den vier Wassermolekülen Krystallalkohol. Durch Trocknen bei 50° bis zur Gewichtskonstanz verflüchtigt sich dieser.

Das Salz bildet ein braungelbes, krystallinisches Pulver, u. d. M. mehr oder weniger lange, rechtwinkelige Tafeln.

¹⁾ Die Salpetersäure bestimmten wir durch Destillation des Salzes mit Devarda'scher Legierung und Natronlauge als Ammoniak.

Analyse des bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Körpers:

0,0984 g Substanz gaben nach Erhitzen mit Natriumkarbonat 0,0196 g Fe_2O_3 ; 0,0766 g gaben 0,1318 g CO_2 und 0,0258 g H_2O .

Berechnet: Fe 14,27%, C 47,71%, H 3,26%,

Gefunden: Fe 13,93%, C 48,02%, H 3,77%.

Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Körpers:

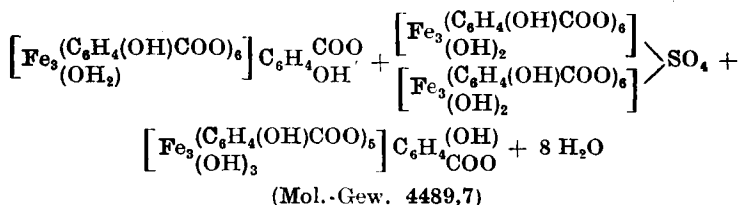
0,2204 g Substanz gaben nach Erhitzen mit Natriumkarbonat 0,0086 g AgCl und 0,0414 g Fe_2O_3 ; 0,1033 g gaben 0,1844 g CO_2 .

Gefunden: Fe 13,14%, ClO_4 2,47%, C 48,7%.

Fe: ClO_4 = 9,5 : 1.

3. Verbindung von einem Molekül Monosalicylat mit einem Molekül Sulfat der Hexabase und einem Molekül Monosalicylat der Pentabase.

(Vgl. oben S. 219.)



Man löst 2,5 g ($1/1000$ Mol) des braunroten Salicylats in 80 ccm Alkohol, filtriert und fügt 0,315 g konzentrierte Schwefelsäure (etwa $1/300$ Mol) und 30 ccm Wasser hinzu. Dann läßt man über Schwefelsäure im Vakuum verdampfen. Mit dem ausgeschiedenen Körper verfährt man weiter wie beim ersten Körper beschrieben.

Der Körper enthält Krystallalkohol, verliert diesen aber beim Trocknen bei 40—50° rasch und vollständig.

Er bildet ein gelbrotes, krystallinisches Pulver, u. d. M. spitzige, zu flachen Häufchen aggregierte Blättchen.

Analyse des bei 40° getrockneten Körpers:

0,0632 g Substanz gaben nach Erhitzen mit Natriumkarbonat 0,0136 g Fe_2O_3 ; 0,3488 g gaben 0,0170 g BaSO_4 ; 0,1094 g gaben 0,1874 g CO_2 .

Berechnet: Fe 14,93%, C 46,80%, SO_4 2,14%.

Gefunden: Fe 15,05%, C 46,71%, SO_4 2,0%.

Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Körpers:

0,1490 g gaben 0,0288 g Fe_2O_3 ; 0,0620 g gaben 0,1104 g CO_2 .

Gefunden: 13,52% Fe, 48,56% C

Fe : C = 12 : 200.

(Das entspricht etwa 12 Mol. Krystallalkohol.)

T ü b i n g e n, den 23. März 1917.

Ueber die Zusammensetzung von Linsengallen.

Von A. Heiduschka und K. Heinich.

(Eingegangen den 4. IV. 1907.)

Die sogenannten Linsengallen befinden sich auf den Unterseiten der Blätter unserer Eichen und werden durch die Gallwespe, *Neuroterus lenticularis* Oliv., verursacht. Solche Linsengallen wurden im September 1915 zum Zwecke botanischer Studien in der Umgebung von Nürnberg gesammelt und uns zur chemischen Untersuchung übergeben. Da das Analyseergebnis wohl allgemeines Interesse haben könnte, besonders auch für spätere Untersuchungen, so teilen wir es in Folgendem mit:

Wir bestimmten die Stärke nach L i n t n e r¹⁾ und nahmen dabei zur Berechnung des Resultates für $[\alpha]_{\text{D}_{20}}$ den Durchschnittswert 202 an. Der Stickstoff wurde in der üblichen Weise nach K j e l d a h l festgestellt. Für die Bestimmung der Cellulose und der unlöslichen stickstofffreien Bestandteile verwendeten wir unsere schon früher beschriebene Methode²⁾ und für die Bestimmung der Gerbstoffe das von E. S c h m i d t³⁾ angeführte Verfahren.

Die Gallen, die zur Untersuchung gelangten und deren Untersuchungsergebnis in der folgenden Tabelle zusammengestellt ist, befanden sich in lufttrockenem Zustande.

Die frischen Gallen hatten einen Wassergehalt von 34,26% und 100 Gallen wogen 0.6011 g.

¹⁾ Ztschr. f. Nahr.- u. Genußm. 1907, 14, 205.

²⁾ Ztschr. f. Nahr.- u. Genußm. 1915, 30, 226.

³⁾ E. S c h m i d t, Pharm. Chem. II. Bd., 5. Aufl., 1482.