

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, S. 161—172

Aufsatzteil

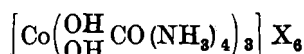
18. April 1916

## Chemie der Verbindungen höherer Ordnung im Jahre 1915.

Von A. GUTBIER.

(Eingeg. 21./I. 1916.)

Es ist A. W e r n e r<sup>1)</sup> gelungen, rein anorganische Verbindungen herzustellen, welche optische Aktivität aufweisen. Nach Überwindung mannigfacher Schwierigkeiten konnte in den Dodekamminhexoltetrakobaltisalzen:



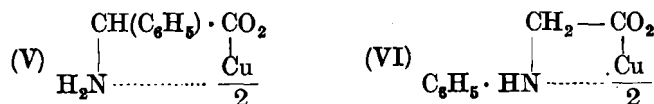
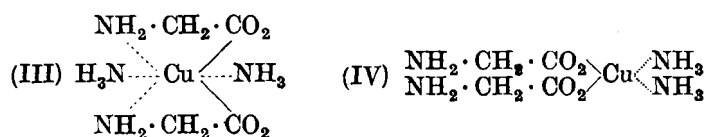
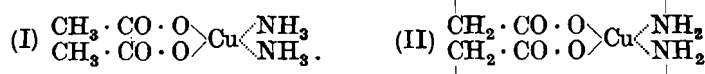
eine den Bedingungen genügende Reihe aufgefunden werden, deren Verbindungen konstitutionell den in Spiegelbildformen erhaltenen Triäthylendiaminkobaltisalzen entsprechen. Die Spaltung mit Hilfe von aktiven Säuren gestaltet sich wegen der leichten Racemisierung der Salze in Lösung und wegen der intensiven Farbe der Lösungen schwierig und wird mit Hilfe der bromcamphersulfosauren Salze durchgeführt. Man behandelt zu diesem Zwecke Hexolchlorid — bereitet am zweckmäßigsten durch Behandlung von Chloroäquatetramminkobaltchlorid mit Ammoniak in Gegenwart von Wasser — in schwach essigsäurehaltigem Wasser mit d-bromcamphersulfosaurem Silber. Meist sind die ersten Krystallisationen des d-Bromcamphersulfonats linksdrehend; später erhält man fast inaktive oder auch rechtsdrehende Krystallisationen, doch verläuft die Abscheidung bisweilen auch umgekehrt. Es scheint, als ob die Löslichkeitsunterschiede des Racemats und der aktiven Salze so gering sind, daß es von der Temperatur und anderen Bedingungen abhängig ist, welches Salz zuerst in der Hauptsache zur Abscheidung gelangt. Jedenfalls gelingt die Spaltung mit kleinen Salzmenigen am besten. Eine Reinigung der Bromcamphersulfonate durch Umkrystallisieren aus Wasser ist nicht möglich, weil dabei Racemisierung der aktiven Kobaltiakkomponente erfolgt. Bei den mit l-bromcamphersulfosaurem Salz durchgeführten Spaltungen wird in der Regel zuerst rechtsdrehendes l-Bromcamphersulfonat der d-Hexolreihe erhalten. Zur Darstellung der aktiven Hexolbromide werden die in gleichem Sinne drehenden Bromcamphersulfonate vereinigt, in möglichst wenig wässrigem Aceton gelöst und die abfiltrierten, fast schwarzen Lösungen mit wenig Natriumbromid versetzt. Der höchste bei den Bromiden erzielte Drehungswert war  $[\alpha]_{560} = -4500$  und  $[M]_{560} = -47610^\circ$ . Durch den Nachweis zweier spiegelbildisomerer Reihen der Dodekamminhexoltetrakobaltisalze wird deren Konstitution bestätigt.

A. K o t s c h u b e j<sup>2)</sup> untersuchte die Abhängigkeit des Farbenumschlages von Kobaltchloridlösungen von der Bildung von Hydraten und die Abhängigkeit der Hydratation von der Konzentration und der Temperatur und stellte fest, daß die Hydratation des Kobaltions und des undissoziierten Kobaltchlorids mit steigender Konzentration und Temperatur der Lösung sinkt, ebenso wie die Überföhrungszahl des Kobalts. Bei der Hydratation geht  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  in  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  und  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$  über. In den roten Zink-, Cadmium-, Antimonchlorid usw. enthaltenden Lösungen des Kobaltchlorids bilden sich komplexe Anionen von der Zusammensetzung:  $\left[ \text{Co} \left( \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{ZnCl}_2 \end{array} \right)_2 \right]$  usw.

Thomas Slater Price und Sidney Albert Brazier<sup>3)</sup> haben eine Untersuchung über die cis-Sulfon-

diacetatodiäthylendiaminkobaltisalze veröffentlicht. Von den Salzen  $[\text{A} : \text{Co en}_2] \text{X}$ , wo A das Radikal einer zweibasischen Säure bedeutet, konnte A. W e r n e r<sup>4)</sup> nur solche darstellen, deren A durch Vereinigung mit dem Kobalt einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden. Durch Einführung der Thiodiessigsäure  $\text{S}(\text{CH}_2 \cdot \text{COOH})_2$  in den Komplex hätte ein achtegliedriger Ring entstehen müssen; es zeigte sich jedoch, daß bei der Einwirkung dieser Säure auf Carbonatodiäthylendiaminkobaltibromid eine Reduktion des Kobalts eintrat. Als aber Sulfondiessigsäure,  $\text{SO}_2(\text{CH}_2 \cdot \text{COOH})_2$ , angewendet wurde, gelang die Darstellung des sauren cis-Sulfondiacetatodiäthylendiaminkobaltisulfondiacetats, das jedoch infolge seiner Löslichkeitsverhältnisse nicht in andere Salze übergeführt werden konnte. Es wurde daher nach einem Verfahren von A. W e r n e r das Carbonatobromid durch verdünnte Säure in das Diaquosalz  $[(\text{OH})_2\text{Co en}_2] \text{BrA}$  verwandelt, das beim Konzentrieren der Lösung in die gewünschte Verbindung  $[\text{SO}_2(\text{CH}_2 \cdot \text{COO})_2 \text{Co en}_2] \text{Br}$  übergeht.

Einer wichtigen, die Lichtabsorption bei inneren Komplexsalzen betreffenden Untersuchung, deren Ergebnisse von H. L e y und H. H e g g e<sup>5)</sup> mitgeteilt worden sind, ist folgendes zu entnehmen. Durch Vergleich der Farbe der gewöhnlichen Komplexverbindungen, wie z. B. des Kupferacetatammoniaks (I), mit den nicht dissoziierbaren Metallverbindungen, wie Glycinkupfer (II), konnte die Zugehörigkeit vieler Stoffe zu den inneren Komplexsalzen erkannt werden. Bei der Absorption der Cuprisalze der Aminosäuren handelt es sich im sichtbaren Spektrum um eine ziemlich verwaschene, einseitige. Glycinkupfer, sowie  $\alpha$ - und  $\beta$ -Alaninkupfer zeigen ungefähr gleichen Absorptionsverlauf, während piperidoessigsäures Kupfer wesentlich stärker absorbiert, und Glycinkupfer liefert wesentlich kleinere k-Werte als der Tetramminkomplex. Bekanntlich existiert Glycinkupfer in zwei Formen, die sich auch durch die Farbe etwas unterscheiden; wie die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten lehrt, ist die Lösung der beiden Formen identisch. Da das B e e r s c h e Gesetz innerhalb eines größeren Konzentrationsbereichs gilt, dürfte mit dem Verdünnungsvorgang keine wesentliche Änderung der Konstitution eintreten. Starken Einfluß übt jedoch Zusatz von Ammoniak zur Lösung des Glycinkupfers aus, und in konzentriertem Ammoniak nähern sich die k-Werte den für den Tetramminkomplex gefundenen; das innere Komplexsalz wird also aufgespalten, eine Reaktion, welche wahrscheinlich über Zwischenstufen — etwa (III) oder (IV) — führt. Was den Einfluß



von Substituenten auf die Farbe des Glycinkupfers anberührt, so sind zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem der Substituent, Alkyl oder Aryl, in den kohlenstoffhaltigen Rest oder in die Aminogruppe des Salzes eintritt. Ersatz der Wasserstoffatome der Methylengruppe durch Alkyle hat

<sup>1)</sup> Ber. 47, 3087 [1914]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 79.

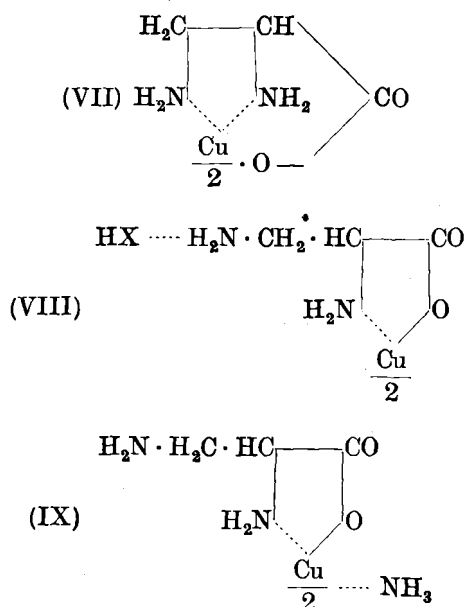
<sup>2)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 46, 1055 [1914]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 976.

<sup>3)</sup> J. Chem. Soc. 107, 1367 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 1235.

<sup>4)</sup> Liebigs Ann. 386, 1 [1912]; Chem. Zentralbl. 1912, I, 1181.

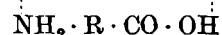
<sup>5)</sup> Ber. 48, 70 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 360.

deutliche, aber nicht sehr wesentliche Vertiefung der Farbe des Glykokollkupfers im Gefolge; weit stärker wirken Substituenten in der Aminogruppe. Für Glycinkupfer,  $\beta$ - und  $\alpha$ -Alaninkupfer ist im Vergleich zum Cupriion die wesentlich stärkere Absorption am langwelligen Ende des Spektrums charakteristisch; von den Cuprisalzen der isomeren  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aminopropionsäure absorbiert das erstere wesentlich stärker. Bedeutend größer ist die Absorption bei dem Cuprisalz der Piperidoessigsäure,  $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot COOH$ , denn der in diesem enthaltene Komplex absorbiert weit stärker als der Tetramminkomplex  $[Cu \cdot (NH_3)_4]$ . Daraus folgt, daß also auch die Natur der am Stickstoff gebundenen kohlenstoffhaltigen Gruppe ausschlaggebend für die Farbe der Komplexe ist. Das Cuprisalz der Piperidoessigsäure vermag im entwässerten Zustande noch 5–6 Moleküle Ammoniak zu addieren, und in Übereinstimmung hiermit weist auch das optische Verhalten, vor allem die Abhängigkeit der Lichtabsorption vom Lösungsmittel — alkoholische Lösungen sind wesentlich dunkler farbig als rein wässrige — auf den ungesättigten Charakter der Verbindung hin. Ähnlich verhält sich das Cuprisalz der Methylaminoessigsäure (Sarkosin): in alkoholischer Lösung ist größtenteils das noch ungesättigte, tieferfarbige Salz  $Cu(COO \cdot CH_2 \cdot NCH_3)_2$  vorhanden, das in Gegenwart von Wasser ein hellerfarbiges Hydrat bildet. Sehr erheblich ist der Einfluß einer am Stickstoff befindlichen Phenylgruppe; während das Cuprisalz der  $\alpha$ -Phenylaminoessigsäure (V) blau ist, zeigt das Kupfersalz der isomeren Anilinoessigsäure (VI) intensiv grüne Farbe. Der Eintritt einer zweiten Aminogruppe in das Molekül des Cuprisalzes einer Aminosäure bewirkt eine wesentliche Farbänderung: das Cuprisalz der  $\alpha, \beta$ -Diaminopropionsäure ist in Lösung tief blauviolett, in dünner Schicht rotviolett. Die totale Änderung des Absorptionsspektrums hängt zweifellos mit der Nebenvalenzbetätigung der zweiten Aminogruppe (VII) zusammen, und gleichzeitig dürfte auch die eigenartige, durch die zweite Aminogruppe geschaffene, bicyclische Atomgruppierung für die Farbe ausschlaggebend sein. Die Nebenvalenzbindung des Metalls mit der  $\beta$ -ständigen Aminogruppe ist nur schwach, denn schon verdünnte Essigsäure bewirkt, daß die rotviolette Farbe in Blau umschlägt, während überschüssige Säure vollständig zersetzend wirkt; durch die Säure wird die Wirkung der  $\beta$ -ständigen Aminogruppe ausgeschaltet (VIII). Auch Ammoniak — und ebenso Natronlauge — vermag den Farbenumschlag nach Blauviolett hervorzurufen, wobei sich wohl als Zwischenstufe hier das Ammoniakat (IX) bilden dürfte. Eine Sonderstellung nimmt das Cuprisalz der Acetursäure ein. Acetyl-glycin,  $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$ ,

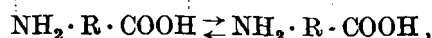


ist eine wesentlich stärkere Säure als Glycin und bildet ein weitgehend dissoziiertes Kupfersalz, welches im festen Zustande tiefblau ist, in wässriger Lösung jedoch nur schwach

blaue Farbe aufweist. Die Verbindung ist größtenteils als normales Salz in Lösung vorhanden, und eine Nebenvalenzwirkung zwischen Metall und dem Reste  $CH_3 \cdot CO \cdot NH$  ist nur bei einem geringen Prozentsatze der gelösten Moleküle anzunehmen. Im Ultraviolett absorbiert der Tetramminkomplex stärker als das Hydrat und Glycin- und Anilinkupfer beträchtlich stärker als der Tetramminkomplex. Im allgemeinen zeigen die Cuprisalze der aliphatischen Aminosäuren im Vergleich zum Cupriion im langwelligen Teile des sichtbaren Spektrums wesentlich verstärkte Absorption; im ultravioletten Teile äußert sich die Innerkomplexbildung darin, daß die Bildung des undissoziierten Cuprisalzes aus Cupriion und dem Anion der Aminosäure mit einem stark bathochromen Effekt verbunden ist. Substitutionen in der Aminogruppe bringen unter Umständen wesentliche spektrale Veränderungen hervor, ebenso wie die Einführung einer zweiten Aminogruppe. Aus den Untersuchungen ergibt sich, daß den innerkomplexen Charakter eines Salzes u. a. die Stärkung der Nebenvalenzbindung bestimmt. Wendet man die Wernerschen Anschauungen über die Natur der Ammoniumsalze auf die Aminosäuren vom Typus des Glycins an, so stellen sich diese als innere Komplexsalze des Wasserstoffs



dar, welcher, wie in anderen Fällen, auch hier die Funktionen eines Metalls ausübt. In der wässrigen Lösung der Aminosäuren wird ganz allgemein ein Gleichgewicht vorhanden sein zwischen der Salzform und der offenen Form, von denen nur letztere das Ionenmaterial liefert:



und zwar sowohl Anion  $n: NH_2 \cdot R \cdot COO'$ , wie Kationen:  $NH_2 \cdot R \cdot COOH'$ .

Fritz Ephraim und Adolph Jahnsen<sup>6)</sup> studierten die Existenzgebiete der Ammoniakate von Chloraten, Bromaten und Jodaten zweiwertiger Metalle, deren Darstellung leicht gelingt. Indessen war die Aufnahme der Ammoniakationskurven nicht in allen Fällen durchführbar, da die Chlorat- und vor allem die Bromatammoniakate sich als äußerst heftige Explosivstoffe erweisen. Bei gewöhnlicher Temperatur ungefährlich, üben sie beim Erwärmen Wirkungen aus, die denen der Metallazide nicht nachstehen. Die Jodatammoniakate explodieren im offenen Gefäße überhaupt nicht, wohl aber im geschlossenen; andererseits dissoziieren sie schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen. Verschiedene der hierher gehörigen Stoffe üben Initialwirkungen auf andere Sprengstoffe aus, doch steht ihre mangelhafte Luftbeständigkeit der Einführung in die Sprengstofftechnik im Wege. Im Anschluß an diese Mitteilung führen Fritz Ephraim<sup>7)</sup> vergleichende Betrachtungen über komplexe Anionen zu der Regel, daß bei gleichbleibendem Anion und wechselndem Kation die Stabilität durch solche Veränderungen erhöht wird, welche die Beständigkeit von komplexen Kationen verringert. Bei gleichbleibendem Kation scheint bezüglich der Stabilität komplexer Anionen vielfach dieselbe Gesetzmäßigkeit wie bei den komplexen Kationen zu herrschen: je kleiner das Zentralatom, um so größer die Beständigkeit. Die entgegengesetzte Wirkung des Atomvolumens des kationischen Bestandteiles auf die Beständigkeit des Komplexes im Anion bzw. im Kation ist ausgeprägt und läßt sich somit zu Konstitutionsbestimmungen anwenden. — In ihrer Untersuchung über die Ammoniakate des Kupfers wiesen Fritz Ephraim und Edouard Bolle<sup>8)</sup> nach, daß Cuprisalze mit zweibasischen Säuren im Kältegemisch höchstens

<sup>6)</sup> Ber. 48, 51 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 347. Vgl. auch Fritz Ephraim und Ernst Hochuli, Ber. 48, 629 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 1302, sowie Fritz Ephraim und Edouard Bolle, Ber. 48, 638 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 1303.

<sup>7)</sup> Ber. 48, 624 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 1302.

<sup>8)</sup> Ber. 48, 1770 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 1236.

die Pentamminstufe erreichen, während Salze der einbasischen Säuren Hexammine geben. Die Reihenfolge der Wirkung der Anionen auf die Haftfestigkeit des Ammoniaks ist eine andere als bei den Nickelsalzen und ähnelt derjenigen bei den Zinksalzen.

Vanadium-Harnstoffverbindungen, welche von G. A. Barbieri<sup>9)</sup> hergestellt worden sind, besitzen die allgemeine Formel  $VX_3 \cdot 6CON_2H_4$  und sind den entsprechenden Eisen- und Chromderivaten analog. Die Konstitution der blaugrünen Produkte entspricht offenbar der von A. Werner für die entsprechenden Chromverbindungen vorgeschlagenen Formel

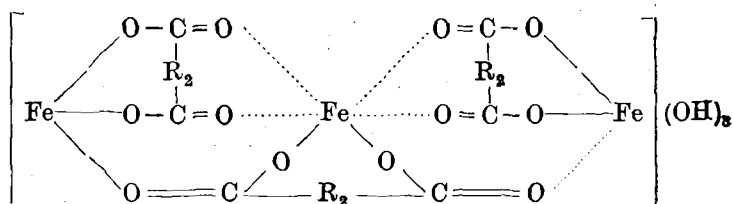


Sie leiten sich von den wasserhaltigen Salzen durch Substitution der sechs Wassermoleküle durch Harnstoffmoleküle ab, welche mit dem zentralen Metallatom mittels der sekundären Valenzen des Sauerstoffs verbunden sind.

Über Additionsverbindungen von Quecksilbercyanid berichtete D. Strömholm<sup>10)</sup>. Diejenigen mit Chromaten entsprechen der Zusammensetzung  $Me_2CrO_4 \cdot [Hg(CN)_2]_2$ ; bei Verwendung von Dichromaten wurden Verbindungen vom Typus  $Me_2Cr_2O_7 \cdot [Hg(CN)_2]$  und bei Verwendung von Ferrocyaniden Produkte gewonnen, die der allgemeinen Formel  $Me_4Fe(CN)_6 \cdot [Hg(CN)_2]_2$  entsprechen.

Die bisher untersuchten Eisenverbindungen organischer Säuren enthalten entweder das komplexe Kation aus drei Eisenatomen und sechs oder weniger Säureresten oder komplexe Anionen; Salze der Hexaquoferribase kennt man bis jetzt von organischen Säuren nicht, ebensowenig Acidoaquosalze. R. F. Weinland und Fr. Paschen<sup>11)</sup> haben nun untersucht, ob die Ferrisalze höhermolekularer, nicht substituierter Monocarbonsäuren mit offener Kette oder mit beliebigen Ringen das komplexe Kation aus drei Eisenatomen und sechs oder weniger Säureresten enthalten, und was für Komplexe einige höhere Dicarbonsäuren der Fettreihe und einige aromatische Dicarbonsäuren sowie Tricarbonsäuren mit Eisen bilden. Hierbei ergab sich folgendes: 1. Den Ferrisalzen der  $\alpha$ -Naphthoesäure liegt das Kation  $[Fe_3(C_{10}H_7 \cdot COO)_6]$  zugrunde; die Ferrinaphthoate sind ebenso konstituiert, wie die Ferrisalze früher untersuchter Monocarbonsäuren; 2. an den Ferrisalzen der Zimtsäure wurde nachgewiesen, daß auch ungesättigte Säuren den Komplex aus 3 Eisenatomen und 6 Säureresten mit Leichtigkeit bilden; 3. der nach Eder und Valenta aus Lösungen von Eisenchlorid durch Versetzen mit Ammoniumoxalat entstehende rotbraune Niederschlag, den man bisher für basisches Ferrioxalat gehalten hat, hat sich als frei von Oxalsäure erwiesen; Ferrioxalate existieren im bisherigen Sinne nicht, Oxalsäure bildet vielmehr mit dreiwertigem Eisen komplexe Anionen; die durch Behandlung von überschüssigem Ferrihydroxyd mit Oxalsäure entstehende grünlichgelbe Lösung enthält ein Ferrioxalsäureanion, wahrscheinlich das Ferrisalz einer der beiden Ferrioxalsäuren  $[Fe(C_2O_4)_3]Fe^{III}$  oder  $[Fe(C_2O_4)_2]_3Fe^{III}$ ; 4. im allgemeinen ergab sich, daß die Ferrisalze nicht substituierter Monocarbonsäuren durchweg dieselbe Konstitution besitzen; sie enthalten einen basischen Komplex aus drei Eisenatomen und meist sechs, in einigen Fällen auch weniger Säureresten. Der analoge basische Komplex liegt auch den Ferrisalzen der Mehrzahl der nicht substituierten Dicarbonsäuren mit drei Eisenatomen und drei, in manchen Fällen zwei Dicarbonsäureresten zugrunde; nur Oxalsäure und Malonsäure bilden komplexe Anionen. Auch die nicht substituierten Tricarbonsäuren enthalten den analogen basischen Komplex. Entsprechend der von A. Werner für die Konstitution des aus drei Eisenatomen und sechs Monocarbonsäureresten bestehenden Kations aufgestellten Formel, in welcher die Eisenatome durch Nebenvalenzen

mit dem doppelt an das Kohlenstoffatom geketteten Sauerstoffatom verbunden sind, kommt dem komplexen Kation der Dicarbonsäuren die Konstitutionsformel:



zu.

In Gemeinschaft mit Wilhelm Denzel<sup>12)</sup> stellte R. F. Weinland fest, daß Brenzcatechin sich auch mit benzolsulfosaurem Kalium, sowie mit Calciumchlorid in Alkohol vereinigt, und zwar bindet 1 Molekül des Kaliumsalzes 1 Molekül Brenzcatechin und 1 Molekül Calciumchlorid 4 Moleküle Brenzcatechin und 2 Moleküle Alkohol. Außerdem wurde auch noch eine Verbindung von Natriumacetat mit 2 Molekülen Brenzcatechin und 1 Molekül Essigsäure aufgefunden. Alle diese Verbindungen sind als Aquosalze aufzufassen, deren Wassermoleküle durch Brenzcatechin und außerdem in den neueren Fällen auch durch Alkohol oder Essigsäure ersetzt sind. Hiernach ist z. B. die Calciumchlorid-Brenzcatechin-Alkoholverbindung Hexa-aquo-calciumchlorid, in welchem die 6 Wassermoleküle durch 4 Moleküle Brenzcatechin und 2 Moleküle Alkohol ersetzt sind. Zur Bildung von Verbindungen mit Neutralsalzen sind übrigens nicht nur Brenzcatechin, Hydrochinon und Pyrogallol, sondern auch einwertige Phenole befähigt. Es gelang nämlich Weinland und Denzel die Bereitung einer Verbindung von Kaliumacetat mit 2 Molekülen Phenol.

Aus einer außergewöhnlich umfangreichen Mitteilung, welche Ernst Weitz<sup>13)</sup> über die Stickstoffverbindungen des Goldes veröffentlicht hat, kann nur folgendes kurz hervorgehoben werden. Das aus Goldchlorid durch überschüssiges Ammoniak gefällte Chlorid-Knallgold ist ein Gemisch von zwei Stoffen, denen nach dem Trocknen die Zusammensetzung  $Au_2O_3 \cdot 3NH_3$  (Sesquiamminaurioxyd) und  $Cl(NH_2)Au \cdot NH \cdot Au(NH_2)_2Cl$  (Diamidoimidoaurichlorid) zukommt. Aus einer stark Ammoniumchlorid enthaltenden Lösung entsteht hingegen das einheitliche und nicht explosive Diamidogoldchlorid,  $(NH_2)_2AuCl$ . Durch Behandlung mit wässrigem Ammoniak wird dem Chlorid-Knallgold und dem Diamidogoldchlorid Halogen unter Ausbildung bestimmter Gleichgewichtszustände entzogen, und es entsteht schließlich das einheitliche Sesquiamminaurihydroxyd,  $2Au(OH)_3 \cdot 3NH_3$ , welches beim scharfen Trocknen in das Sesquiamminaurioxyd,  $Au_2O_3 \cdot 3NH_3$ , übergeht. Durch Erhitzen mit Wasser wird aus dem Sesquiamminaurihydroxyd das stärker explosive Monoamminaurihydroxyd,  $Au_2O_3 \cdot 2NH_3$ , gewonnen, durch trockenes Erhitzen hingegen, unter Reduktion zu einwertigem Gold, das ebenfalls explosive Diamminaurioxyd,  $\frac{3}{2}Au_2O \cdot 2NH_3$ . Die Einwirkung von Ammoniak auf Goldchloridlösung führt bei Gegenwart von viel Ammoniumnitrat zu dem Tetramminaurinitrat,  $[Au(NH_3)_4](NO_3)_3$ , aus welchem sich dann die Salze von anderen Sauerstoffsäuren herstellen lassen; von dem Nitrat leiten sich auch Doppelnitrate von der Formel  $[Au(NH_3)_4](NO_3)_3 \cdot NO_3Me$  ab. Bei der gewaltsamen Zersetzung der Tetramminauriverbindungen, in welchen das Ammoniak sehr fest gebunden ist, entstehen Nitrat, Sulfat usw. enthaltende Analoge des Chlorid-Knallgoldes. Die Tetramminaurisalze der Halogenwasserstoffsäuren (außer Fluorwasserstoffsäure) und ihrer Verwandten sind — wenigstens in Lösung — nicht existenzfähig, sondern zerfallen vollständig unter Bildung von halogenhaltigem Knallgold, d. h. von Gemischen von Sesquiamminaurihydroxyd und von Diamidoimidoauriverbindungen. Die wichtigsten Umsetzungen der Verbindungen sind durch das folgende Schema wiedergegeben:

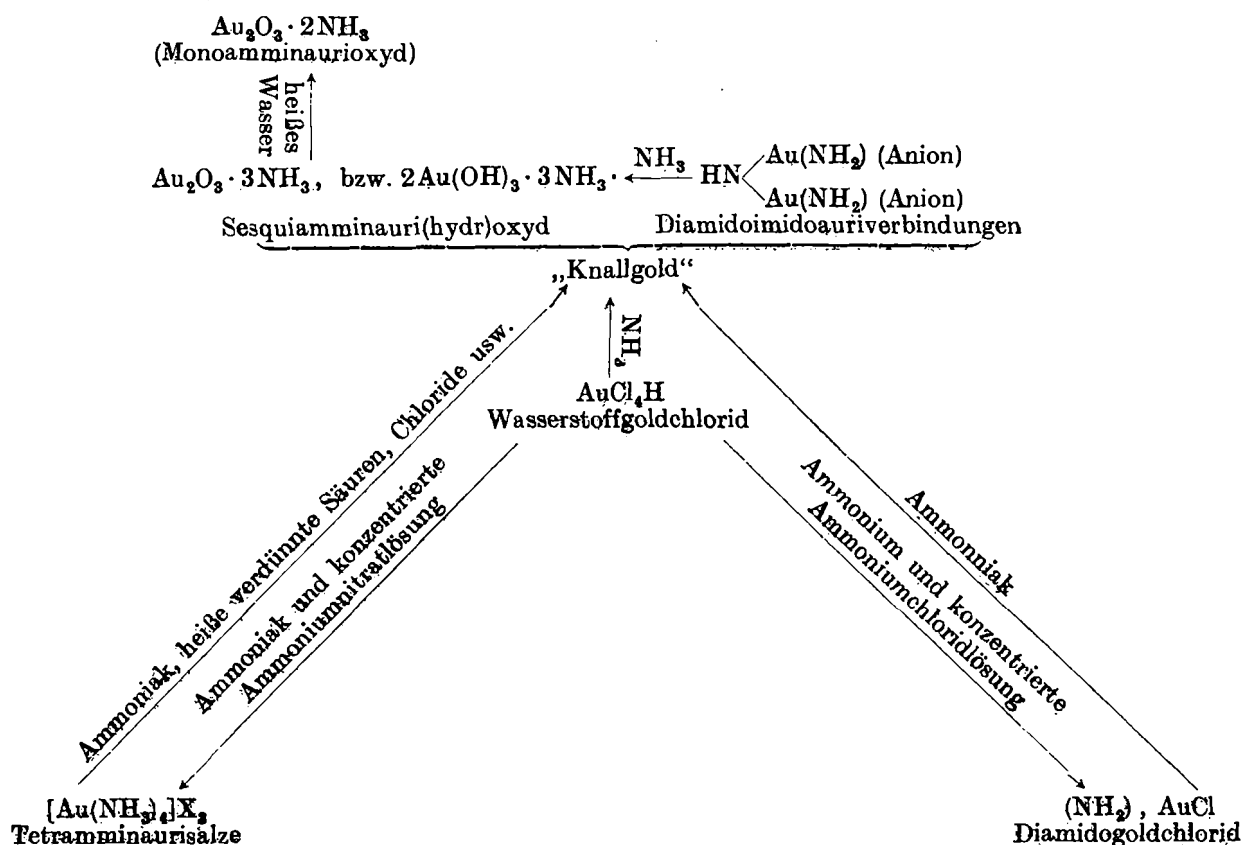
<sup>9)</sup> Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 24, I, 435 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 23.

<sup>10)</sup> Z. anorg. Chem. 90, 361 und 370 [1914]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 528 u. 529.

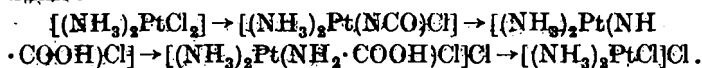
<sup>11)</sup> Z. anorg. Chem. 92, 81 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 703.

<sup>12)</sup> Ber. 47, 2990 [1914]; Angew. Chem. 28, I, 142 u. 143 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 9.

<sup>13)</sup> Liebigs Ann. 410, 117 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 1284.



Durch Einwirkung von Ammoniak auf Ammoniumhexachloroplatineat bei Abwesenheit von Wasser im Rohr bei gewöhnlicher Temperatur erhielten L. Tschugajew und N. Wladimirow<sup>14)</sup> ein Gemisch von zwei Verbindungen, die sich durch Krystallisation trennen lassen. Die schwerer lösliche Verbindung ist das Chlorid der Base von Drechsel und Gerdes,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ , die leichter lösliche ein Chlorid von der Zusammensetzung  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ , welches der komplexen Base  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{OH})_3$  entspricht, und in welchem nur drei Chloratome ionisiert sind. — Leo Alexandrovitch Tschugajew<sup>15)</sup> berichtete über ein neues Verfahren zur Bereitung von Chloro- und Bromotriaminoplatohalogeniden. Eine zu weitgehende Einwirkung von Ammoniak auf cis-Dichlordiaminoplatin läßt sich vermeiden, wenn man statt des freien Ammoniaks durch Hydrolyse freigemachtes anwendet; hierfür sind, wie gefunden wurde, die Salze der Cyansäure sehr geeignet. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich in folgendem Sinne:



Von sonst bekannt gewordenen Untersuchungen, deren Ergebnisse sich in einem so kurzen Berichte<sup>16)</sup> leider nicht besprechen lassen, sind folgende noch zu nennen: R. F. Weinland und Hermann Neff<sup>17)</sup> arbeiteten über die Verbindungen des Eugenols und Vanillins mit Eisen, Arthur Rosenheim, Richard Schnabel und Robert Bilecki<sup>18)</sup> berichteten über die Einwirkung von Titanetetrachlorid auf sauerstoffhaltige Basen, G. Rossi<sup>19)</sup> beschrieb Versuche über die komplexen Nickel- und Kobaltcyanide, und Arthur Rosenheim und Eitel Dehn<sup>20)</sup> veröffentlichten Untersuchungen über

die Cyanide des Wolframs und Molybdäns. A. Gutbier hat seine Studien über Halogenosalze fortgesetzt und mit M. Wißmüller<sup>21)</sup> über Hexachloroplumbeate, mit F. Engeroff<sup>22)</sup> über Hexabromoseleneate, mit L. Mehler, N. Pfanner und O. Edelhäuser<sup>23)</sup> über Hexabromoosmeate, mit L. Mehler<sup>24)</sup> über Hexachloroosmeate, mit Berta Ottenstein<sup>25)</sup> über Hexachloroirideate, mit F. Krauß<sup>26)</sup> über Chlorosalze des Rutheniums und mit D. Hoyer mann<sup>27)</sup> über Verbindungen von Iridechlorid mit organischen Basen berichtet. Wilhelm Biltz<sup>28)</sup> hat mit Bruno Fetkenheuer<sup>29)</sup> über Ammoniakverbindungen der Halogenide des zweiwertigen Kobalts gearbeitet. Walter Peters<sup>30)</sup> beschrieb Versuche über Addition von aliphatischen Aminen an Metallsalze, und G. Spacu<sup>31)</sup> endlich ließ eine Mitteilung über komplexe Eisensalze erscheinen.

Auf dem Gebiete der komplexen Säuren ist im Berichtsjahre verhältnismäßig sehr fleißig gearbeitet worden. Von den diesbezüglichen Untersuchungen sind die folgenden kurz zu besprechen.

Arthur Rosenheim und Hermann Schwer<sup>32)</sup> stellten fest, daß die 12-Wolframborsäure nach der Werner-Miölatischen Hypothese als neunbasische Heteropolysäure von der Formel:  $\text{H}_9[\text{B}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] + 28\text{H}_2\text{O}$  aufzufassen ist, und daß die Molybdänsäurealuminat-, -chromite und -ferrite Salze von ebenfalls neunbasischen Säuren sind, die der allgemeinen Formel:  $\text{H}_9[\text{Me}^{\text{III}}(\text{MoO}_4)_6]$  entsprechen. Analog sind auch die komplexen Molybdänate des dreiwertigen Kobalts von Friedheim und Keller und diejenigen des Rhodiums von Barbieri konstituiert.

<sup>21)</sup> J. prakt. Chem. [2] 90, 491 [1914]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 35.

<sup>22)</sup> Z. anorg. Chem. [2] 89, 307 [1914]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 294.

<sup>23)</sup> Z. anorg. Chem. 89, 313 [1914]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 295.

<sup>24)</sup> Z. anorg. Chem. 98, 333 [1914]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 297.

<sup>25)</sup> Z. anorg. Chem. 89, 344 [1914]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 299.

<sup>26)</sup> J. prakt. Chem. [2] 91, 103 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 474.

<sup>27)</sup> Z. anorg. Chem. 89, 340 [1914]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 298.

<sup>28)</sup> Z. anorg. Chem. 89, 134 [1914]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 247.

<sup>29)</sup> Z. anorg. Chem. 89, 97 [1914]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 246.

<sup>30)</sup> Z. anorg. Chem. 89, 191 [1914]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 304.

<sup>31)</sup> Ann. scient. Univ. Jassy 9, 117 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 349.

<sup>32)</sup> Z. anorg. Chem. 89, 224 [1914]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 353.

<sup>14)</sup> Compt. rend. 160, 840 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 781.

<sup>15)</sup> J. Chem. Soc. 107, 1247 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 1176.

<sup>16)</sup> Vgl. Fritz Ephraim, Fortschritte der Chemie, Physik und physikal. Chemie 10, 209 u. 243 [1914].

<sup>17)</sup> Arch. Pharm. 252, 600 [1914]; Angew. Chem. 28, II, 161 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 134.

<sup>18)</sup> Ber. 48, 447 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 1366.

<sup>19)</sup> Gazz. chim. ital. 45, I, 6 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 976.

<sup>20)</sup> Ber. 48, 1167 [1915]; Angew. Chem. 28, I, 154 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 394.

Arthur Rosenheim hat früher bei der Systematisierung der Heteropolysäuren nach der Werner-Miولاتischen Hypothese diejenigen Verbindungsreihen, in deren Anionen sämtliche Sauerstoffatome der Stamm-anionen  $(\text{XO}_3)^m$  oder  $(\text{XO}_4)^n$  durch Metallsäureradikale ersetzt sind, als „Grenzreihen“ bezeichnet. Auf Grund ihrer Untersuchungen über ungesättigte Molybdänsäurearsenate und -phosphate schlagen Arthur Rosenheim und Adele Traube<sup>33)</sup> nun vor, diese, wie z. B. die 12-Molybdänsäurearsenate,  $\text{R}_7[\text{As}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ , als „gesättigte Grenzreihen“ zu bezeichnen, während Verbindungsreihen von derselben Basizität, bei welchen aber nur ein Teil der Sauerstoffatome durch Metallsäureanionen ersetzt ist, wie z. B. die 10-Molybdänsäurearsenate,  $\text{R}_7[\text{As}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_5\text{O}]$ , als „ungesättigte Grenzreihen“ gekennzeichnet werden sollen. Verbindungsreihen, welche nicht die höchste Basizität, die dem Zentralatom möglich ist, besitzen, wie z. B. die 9-Molybdänsäurearsenate,  $\text{R}_{12}[\text{As}_2(\text{Mo}_2\text{O}_7)_5\text{O}_2]$ , sollen in Zukunft als „ungesättigte Reihen“ bezeichnet werden. Die ungesättigten Heteropolysäuren und -salze entstehen aus den gesättigten Grenzverbindungen durch hydrolytischen Abbau. Bei der Aufstellung von Formeln für diese ungesättigten Verbindungen ist man im wesentlichen auf theoretische Folgerungen aus den Formeln für die gesättigten Reihen angewiesen. Da die 12-Molybdänsäurearsenate die Formel  $\text{R}_7[\text{As}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$  haben, wären für die 10-Molybdänsäurearsenate die Formeln: I.  $[\text{As}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_4(\text{MoO}_4)_2]^{VII}$ , II.  $[\text{As}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_5\text{O}]^{VII}$ , III.  $[\text{As}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_5\text{OH}]^{VI}$  möglich. Die erste Formel scheidet aus, weil die  $\text{Mo}_2\text{O}_7$ -Gruppe nur durch Alkali, nicht durch Wasser hydrolytisch gespalten wird; ebenso kann Formel III — abgesehen davon, daß sie neben Formel II als tautomere Form möglich sein könnte — nicht gelten, da siebenbasische Verbindungen dieser Reihe hergestellt worden sind. Durch weitere Abspaltungen von Molybdänsäure kommt man zu den tautomeren 8-Molybdänsäurearsenaten IV.  $[\text{As}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_4\text{O}_2]^{VII}$  und V.  $[\text{As}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_4(\text{OH})_2]^{V}$ . Der Formel V entsprechen die von Gibbs, Pufahl, sowie Friedheim, Meschoirer und Mach beschriebenen Ammonium- und Kaliumsalze  $(\text{NH}_4)_5 \cdot [\text{As}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_4(\text{OH})_2] + 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{K}_5[\text{As}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_4(\text{OH})_2] + 5\text{H}_2\text{O}$ . Bei noch weiter folgender Abspaltung von Molybdänsäure scheint ein vollständiger Zerfall der substituierten Anionen  $(\text{AsO}_4)^{VII}$  unter Bildung von Derivaten des Typus  $(\text{AsO}_4)^{III}$  einzutreten. Wesentlich komplizierter konstruiert sind die Verbindungen mit einer ungeraden Zahl von Molybdänsäuregruppen, da bei diesen mehrkernige Metallamine anzunehmen sind mit einer „Brückenbindung“ zwischen den beiden Kernen, welche innerhalb des Kerns anzunehmen ist. Die von Miولاتi formulierten mehrkernigen Formeln, bei welchen die Brücke außerhalb des Kerns in der „zweiten Sphäre“ liegt, verlangen unter Aufrechterhaltung der Koordinationszahl eine Änderung der Basizität.

Auf Grund von Untersuchungen, über welche Wilhelm Prandtl<sup>34)</sup> berichtet, sind die Vanadinwolframate nach ihrer Bildung, Zusammensetzung und ihren Eigenschaften als Verbindungen von Vanadaten mit Wolframat aufzufassen, wie das früher schon von C. Friedheim betont worden ist. In Gemeinschaft mit Hans Hecht untersuchte Prandtl die Einwirkung von Essigsäure auf die Lösungen von Wolframsäure in Kali- und Natronlauge, bzw. Ammoniak und stellte fest, daß bei alkalischer Reaktion die farblosen Monovanadate,  $\text{Me}_3^IV\text{VO}_4$ , bei neutraler Reaktion die farblosen Trivanadate,  $\text{Me}_3^IV\text{V}_3\text{O}_9$ , bei schwach saurer Reaktion die gelbroten Hexavanadate,  $\text{Me}_4^IV\text{V}_6\text{O}_{17}$ , und bei stark saurer Reaktion die gelbroten bis bräunroten sauren Hexavanadate,  $\text{Me}_3^IV\text{HV}_6\text{O}_{17}$ , und  $\text{Me}_3^IV\text{H}_2\text{V}_6\text{O}_{17}$  entstehen. Vanadatwolframate können nicht aus alkalischen, wohl aber aus neutralen und sauren Lösungen erhalten werden. — Wilhelm Prandtl<sup>35)</sup> hat sich ferner eingehend mit der Konstitution der Wolframate beschäftigt und zeigt, daß diese bei der Hydrolyse, bzw. bei der Einwirkung von Wasserstoffion Analogien zu den Vana-

daten und Molybdaten zeigen. Prandtl schlägt infolgedessen eine Veränderung der bisher gebräuchlichen Nomenklatur in folgendem Sinne vor: Die sog. normalen Wolframate,  $\text{Me}_3^IV\text{WO}_4$ , sind als „neutrale Monowolframate“ zu bezeichnen; sie gehen durch Hydrolyse zunächst in „saure Monowolframate“,  $\text{Me}^IV\text{HWO}_4$ , über. Die durch weitere Abspaltung von Base, d. h. bei der Einwirkung von Säuren entstehenden „Parawolframate“,  $3\text{Me}_2^IV\text{O} \cdot 7\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , sind den Paramolybdaten analog und aus diesem Grunde als Verbindungen von 1 Molekül Triwolframat mit 4 Molekülen saurem Monowolframat, z. B.  $\text{K}_2\text{H}_4\text{W}_3\text{O}_{12} \cdot 4\text{KHWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  statt  $3\text{K}_2\text{O} \cdot 7\text{WO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , aufzufassen. Die das Endprodukt der Einwirkung von Säuren darstellenden Metawolframate,  $\text{Me}_2^IV\text{O} \cdot 4\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  sind als „Hexawolframate“ aufzufassen, indem man die empirische Formel mit  $1\frac{1}{2}$  multipliziert, z. B.  $\text{K}_3\text{HW}_6\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  statt  $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

In einer weiteren Mitteilung beschäftigt sich Wilhelm Prandtl<sup>36)</sup> mit Verbindungen, welche Molybdänsäure und selenige Säure enthalten, und die er gemeinschaftlich mit W. von Blochin bearbeitet hat. Säuert man alkalische Lösungen, welche Molybdänsäure und selenige Säure enthalten, schwach mit Essigsäure oder Salpetersäure an, oder versetzt man Alkaliparamolybdatlösungen mit einem Überschuß von seleniger Säure, so kristallisieren 2,5-Selenitmolybdate der Formel  $2\text{Me}_2^IV\text{O} \cdot 2\text{SeO}_2 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  aus, welche nach ihrer Bildung und Zusammensetzung, sowie nach ihrem Verhalten den Molybdat-sulfiten von Arthur Rosenheim analog sind. Das Ammonium-2,5-selenitmolybdat geht bei längerem Stehen in der Mutterlauge in ein Salz der 2,8-Selenitmolybdatreihe,  $3\text{Me}_2^IV\text{O} \cdot 2\text{SeO}_2 \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  über. Die Selenitmolybdate dieser beiden Reihen sind offenbar saure Salze, welche durch Hydrolyse von basischeren entstehen; mit zunehmender Basizität steigt die Löslichkeit der Salze und das Bestreben, in Selenit und Molybdat zu zerfallen. Säuert man andererseits alkalische Lösungen von Molybdänsäure und seleniger Säure stark mit Salpetersäure an, so färbt sich die Lösung gelb, und es fällt ein voluminöser, hellgelber Niederschlag aus, welcher in überschüssiger Salpetersäure im allgemeinen unlöslich ist und der Zusammensetzung  $1\frac{1}{2}$  bis  $2\frac{1}{2}$   $\text{Me}_2^IV\text{O} \cdot 2\text{SeO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  entspricht. Wenn die Lösung hierbei Molybdänsäure im Überschuß enthält, wird dabei fast die gesamte selenige Säure gefällt; ist dagegen selenige Säure im Überschuß vorhanden, so löst sich der Niederschlag ganz oder teilweise beim Stehen mit überschüssiger Salpetersäure auf; in Lösungen, die viel selenige Säure enthalten, entsteht mit Salpetersäure überhaupt keine Fällung; aus diesen Lösungen können Hexamolybdat-selenite kristallisieren, welche auf 6 Moleküle Molybdänsäure 6 oder 7 Moleküle selenige Säure enthalten. Wilhelm Prandtl faßt die 2,5-Selenitmolybdate als Derivate der Paramolybdate,  $3\text{Me}_2^IV\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , auf, in welchen 2 Moleküle Molybdänsäure durch 2 Moleküle selenige Säure ersetzt sind. Es ist bemerkenswert, daß es weder durch selenige Säure, noch durch schweflige Säure oder Phosphorsäure gelingt, mehr als 2 Moleküle Molybdänsäure zu ersetzen, wohl aber 1 Molekül Molybdänsäure durch 1 Molekül selenige Säure. Wilhelm Prandtl schließt daraus, daß in den Paramolybdaten 2 Molybdänsäuregruppen eine andere Rolle spielen, als die anderen 5, und glaubt, annehmen zu müssen, daß die von A. Werner, A. Miولاتi und A. Rosenheim vertretenen Ansichten über die Konstitution der heteropolysauren Salze unzulänglich sind. Die 2,8-Selenitmolybdate scheinen durch eine Anlagerung von Trimolybdat an 2,5-Selenitmolybdat zu entstehen.

O. Hauser und A. Levite<sup>37)</sup> stellten fest, daß Titan auch mit Phenolen, welche keine Carboxylgruppen enthalten, welche also keine ausgesprochenen Säuren sind, komplexe Anionen von großer Beständigkeit zu bilden vermag, welche die Träger der roten Färbung sind. Es gelang, sehr beständige Verbindungen von Titansäure mit einigen mehrwertigen Phenolen nachweisen zu können, und zwar namentlich mit solchen, welche mindestens zwei benach-

<sup>33)</sup> Z. anorg. Chem. 91, 75 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 977.

<sup>34)</sup> Z. anorg. Chem. 92, 198 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 525.

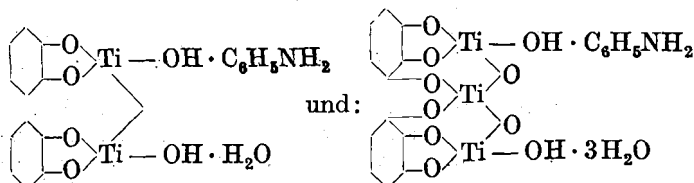
<sup>35)</sup> Ber. 48, 692 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 1364.

<sup>36)</sup> Z. anorg. Chem. 93, 45 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 1282.

<sup>37)</sup> Ber. 48, 213 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 672.

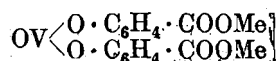


barte Oxygruppen enthalten. Die große Beständigkeit des Komplexes geht daraus hervor, daß auf Zusatz von Ammoniak aus den wässerigen Lösungen keine Titansäure abgeschieden werden kann, und daß auch die charakteristische Färbung unverändert bleibt — beides im Gegensatz zu den immerhin auch schon beständigen Dtitansalicylaten. Neben der großen Beständigkeit ist noch die relativ große Acidität auffallend, welche ausreicht, um schwache organische Basen, wie Pyridin und besonders Anilin, in verdünnter wässriger Lösung zu binden. Die Analyse der Anilinsalze der Verbindungen der Titansäure mit Brenzcatechin und Pyrogallol führte zur Erkenntnis, daß diesen Verbindungen die folgenden Strukturformeln:

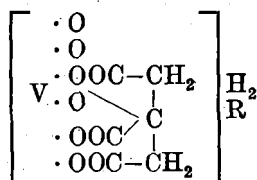


zukunft. Wie in den komplexen Titanphenol- bzw. naphtholcarbonsäuren tritt das Titan auch in diesen Verbindungen als sechswertige Oxytitangruppe auf; dagegen unterscheiden sie sich von den Titanphenolcarbonsäuren dadurch, daß bei ihnen die salzbildenden Hydroxylgruppen direkt an Titan gebunden sind. Dementsprechend sind diese Verbindungen im Gegensatz zu den Titanphenolcarbonsäuren als Phenoltitansäuren aufzufassen.

Wie G. A. Barbieri<sup>38)</sup> berichtet, ist das Vanadylradikal VO < imstande, den Wasserstoff der phenolischen Hydroxyle zu ersetzen. Die mit Salicylsäure entstehenden komplexen Verbindungen der allgemeinen Formel:



sind im Gegensatz zu den sonst bekannten Vanadylsalzen in festem Zustande weiß oder gelb, in Lösung grün. Das Thalliumsalz ist wasserfrei, ein Beweis dafür, daß das in den übrigen Verbindungen enthaltene Wasser kein Konstitutionswasser ist. Die Vanadylsalicylate sind ziemlich stabil, können aus Wasser umkrystallisiert werden und werden sogar von schwachen Basen nicht zerlegt. Diese Beständigkeit, die mit derjenigen der komplexen Tartrate vergleichbar ist, deutet auf das Vorliegen von Nebenvalenzbindungen zwischen organischem Radikal und Metall im Sinne der A. Wernerschen Anschauungen hin. — G. A. Barbieri<sup>39)</sup> fand ferner, daß sich aus der Lösung von Ammoniummetavanadat in Citronensäure eine gut krystallisierende komplexe Verbindung  $[\text{V}(\text{O}_2)(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6)]\text{H}_2\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ausscheidet, und daß auch andere Salze der Vanadinsäure in dem gleichen Sinne zu reagieren vermögen. Die Konstitution dieser Salze ergab sich aus der Beobachtung, daß sich Vanadinsäure in Bernsteinsäure nicht löst, wohl aber in vielen Alkoholen unter Esterifikation, und daß sie namentlich mit tertiären Alkoholen beständige Verbindungen zu liefern imstande ist. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß die Bindung der Vanadinsäure an die Citronensäure auf Kosten der alkoholischen Hydroxylgruppen erfolgt, und daß sich bei den Citrovanadaten die drei Koordinationsvalenzen des Zentralatoms mit den drei Carboxylen der Citronensäure absättigen können, wie das Formelbild:

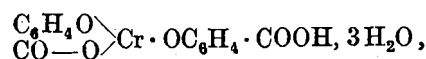


anzeigt. Für die Richtigkeit dieser Annahme spricht die Tatsache, daß es auch gelang, ein neutrales Silbersalz von der Zusammensetzung  $[\text{V}(\text{O}_2)(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6)]\text{Ag}_3$  darzustellen. —

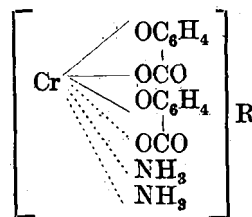
<sup>38)</sup> Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 23, II, 408 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 733.

<sup>39)</sup> Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 24, I, 724 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 179.

Chromalaun und Alkalisalicylat reagieren den Befunden nach, über welche G. A. Barbieri<sup>40)</sup> ebenfalls Mitteilung gemacht hat, unter Bildung einer Chromisalicylsäure,

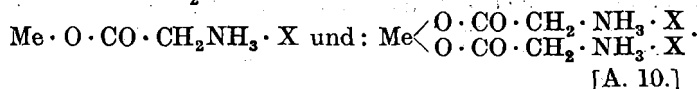


welche den schon bekannten Ferrisalicylaten entspricht, und deren Ammoniakderivate von besonderem Interesse sind. Die Säure liefert eine Verbindung mit 3 Molekülen Ammoniak. Von diesen ist eines als Form von Ammonium vorhanden, denn es läßt sich durch Alkalimetalle oder Silber ersetzen; die beiden anderen Ammoniakmoleküle müssen dagegen mittels sekundärer Valenzen an das Chrom gebunden sein, da sie bei den doppelten Umsetzungen unverändert bleiben. Da die Koordinationszahl des Chroms 6 ist, da ferner das Chrom in der Regel koordinativ gesättigte Verbindungen liefert, und da schließlich das Silbersalz wasserfrei ist, Wasser also nicht zu dem komplexen Anion gehört, muß für die Salze die nachstehende Formel an-



genommen werden, in welcher R ein einwertiges Metall bedeutet. Die Ammoniakderivate gehören somit zu den Tetracidodiamminsalzen und sind nach der A. Wernerschen Nomenklatur als Disalicylatodiamminchromate zu bezeichnen.

P. Pfeiffer<sup>41)</sup> endlich hat mit Fr. Wittka und J. von Modelski die Neutralsalzverbindungen der Aminosäuren und Polypeptide studiert und die Frage nach der Konstitution der Neutralsalzverbindungen erörtert, die zur Gruppe der Molekülverbindungen der Alkali- und Edelalkalisalze gehören. Was die Bindung des Metallatoms des Salzes an die organische Komponente betrifft, so ist dieses entweder mit einem der beiden Sauerstoffatome oder aber mit dem Stickstoffatom der Aminosäure verknüpft. Letztere Anschauung, nach welcher Metallammoniakate der Formel  $\text{X}_n\text{Me}(\dots\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH})_m$  vorliegen würden, kann nicht richtig sein. Bei den Neutralsalzverbindungen muß also das Metallatom an den Sauerstoff der Aminosäure gebunden sein, und so ergeben sich für Verbindungen mit  $\text{MeX}$  und  $\text{MeX}_2$  die Konstitutionsbilder:



## Über Eisencyanfarben.

Von LAURENZ BOCK.

(Eingeg. 1./3. 1916.)

Die im Fabrikbetriebe hergestellten Eisencyanfarben werden bezeichnet als Pariserblau, Berlinerblau und Stahlblau. Wissenschaftlich macht man nur die Unterschiede zwischen Berlinerblau und Turnbullsblau.

Der Unterschied zwischen Pariserblau und Berlinerblau liegt bei vielen Blaufabriken in der Reinheit der betreffenden Farben, die wiederum von den Ausgangsmaterialien abhängt. Während man für die reineren Pariserblausorten nur reines krystallisiertes Ferrocyankalium oder -natrium verwendet, kann man für die meist trüberen Berlinerblaus je nach zu erzielenden Qualitäten schon von den rohen Ferrocyanalcaliumlaugen ausgehen. Billigere Pariserblau-Zwischensorten lassen sich noch herstellen aus dem Ferro-

<sup>40)</sup> Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 24, I, 605 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 186.

<sup>41)</sup> Ber. 48, 1289 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 591.