

welche im Organismus eine Oxydation über das Oxanthrol zum Anthrachinon erleiden dürfte. Im Unnaschen Laboratorium sind Versuche im Gange, welche die Wirkung der Funktionsgruppe klarlegen werden.

Ähnliche Verhältnisse fallen uns beim Salvarsan auf.

Auch hier ist von den vielen aromatischen Arsenpräparaten nur jenes, welches die außerordentlich stark zu innerer Komplexsalzbildung befähigte Gruppe ($-\text{NH}_2$ in *ortho*-Stellung zu $-\text{OH}$) enthält, zu ganz besonders intensiver physiologischer Wirkung auf Kleinlebewesen prädestiniert.

Die Funktionsgruppe im Salvarsan, das reduzierte Arsen ($-\text{As}=\text{}$), gelangt also erst durch die im Kern befindliche innere komplexsalzbildende Gruppe zu besonders intensiver physiologischer Wirkung¹⁾.

Die Verfolgung dieser Ideen, die durch die Arbeiten Unnas über die antipsoriatische Wirkung der verschiedenen Anthracenderivate ins Rollen kamen, ist von Unna, F. Klaus und mir bereits aufgenommen.

Wird die Wichtigkeit der komplexbildenden und innerkomplexbildenden Gruppen noch für viele andere physiologische Prozesse experimentell erbracht, so öffnet sich mit einem Schlag ein neues Feld, und viele biologische Versuche, die sonst nur am lebenden Organismus gepröbt werden konnten, werden sich vielleicht durch chemische Spekulation und anschließende rein chemische Versuche mit Metallen und Metallsalzen durchführen lassen.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium.

**5. Oskar Baudisch, H. Gurewitsch und S. Rothschild:
Über innere Metallkomplexsalze des *p*-Toluolsulfonsäure-(*o*-[nitroso-hydroxylamino]-phenyl)-esters.**

II. Mitteilung über Nitroso-arylhydroxylamine.

(Eingegangen am 1. Dezember 1915.)

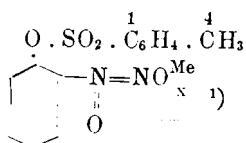
Das Ammoniumsalz des *p*-Toluolsulfonsäure-(*o*-[nitroso-hydroxylamino]-phenyl)-esters wurde schon früher von Baudisch und Karzeff²⁾ beschrieben. Es dient zur Darstellung in der im Folgenden beschriebenen Salze als Ausgangsmaterial.

¹⁾ Siehe die Arbeit von P. Ehrlich und P. Karrer über »Arseno-Metallverbindungen«, B. 48, 1634 [1915].

²⁾ B. 45, 1164 (1912).

Auf eine Eigentümlichkeit bezgl. seiner Wasserlöslichkeit muß noch hingewiesen werden. Das reine Ammoniumsalz ist in reinstem destilliertem Wasser sehr leicht löslich. Enthält das Wasser aber nur Spuren anorganischer Salze, so trübt sich die Lösung. Klare Lösungen des Salzes in destilliertem Wasser geben mit gewöhnlichem Wasser eine dicke Fällung; die die Härte des Wassers ausmachenden Salze werden dabei quantitativ als voluminöser Niederschlag ausgefällt.

Alle im Folgenden beschriebenen Metallsalze von der allgemeinen Formel:



zeigen eine auffallende leichte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und nur das Kupfersalz macht dabei eine Ausnahme.

In Wasser sind sie alle so gut wie unlöslich. Während einige Salze, wie z. B. Blei, Lanthan, Nickel sich leicht in Krystallen abscheiden, stellen die anderen bloß mikrokristallinische Pulver dar.

Alle Salze besitzen die Fähigkeit, neue Moleküle zu binden, was aus der Veränderung der Farbe oder Löslichkeit beim Zusammenbringen mit Säuren, Basen oder Neutralsalzen zu ersehen ist.

Im experimentellen Teil sind bei einigen Salzen solche Versuche näher beschrieben worden.

Es wurde speziell darauf geachtet, ob nicht zwischen den Metallen, deren Trennung in der analytischen Chemie Schwierigkeiten macht, wie z. B. Kobalt und Nickel, auffallende Löslichkeitsunterschiede der Komplexsalze zu konstatieren sind.

Das Kobaltsalz ist in Toluol in der Kälte schwer löslich, während sich das Nickelsalz darin leicht löst. Allein dieser Unterschied genügt nicht, um z. B. die beiden Komplexsalze dadurch quantitativ von einander zu trennen.

Zur Herstellung von Molekülverbindungen ist aber noch ein neuer Weg offen, um derartige Trennungen schließlich doch ausführen zu können.

Die Aceton-Lösung des Kobaltsalzes gibt mit einer wäßrigen Cyankalium-Lösung eine dunkelbraune Fällung, die in verdünnter Salzsäure mit hellgelber Farbe löslich ist, während das Nickelsalz

¹⁾ $\text{Me}^{\text{x}} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Cr}^{\text{III}}, \text{UO}_2^{\text{II}}, \text{Pb}^{\text{II}}, \text{Bi}^{\text{III}}, \text{Hg}^{\text{II}}, \text{Ce}^{\text{IV}}, \text{La}^{\text{III}}, \text{Th}^{\text{IV}}, \text{Al}^{\text{III}}, \text{Cd}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}$. Über die Konstitution der Salze siehe E. Bamberger und O. Baudisch, B. 42, 3568 [1909].

in dieser Lösung mit Cyankalium nur eine Entfärbung, aber keine Fällung gibt.

Durch diese Angabe soll nur auf die Mannigfaltigkeit der Versuchsmöglichkeiten hingewiesen werden, die schließlich für die analytische Chemie wertvolle Resultate zeitigen können.

Experimenteller Teil.

Kobaltsalz.

Eine kalte wässrige Lösung des Ammoniumsalzes wurde mit einer solchen von Kobaltnitrat versetzt (Ammoniumsalz zu Kobaltnitrat wie 5 : 3), wodurch das Kobaltsalz sich in schwach rosa gefärbten Flocken ausscheidet. Das ausgeschiedene Kobaltsalz wurde abgesaugt, in Chloroform gelöst und mit niedrig siedendem Ligroin versetzt. Dabei trat teilweise Verharzung ein. Die harzigen bzw. klebrigen Teile wurden abermals in Chloroform gelöst und mit viel Ligroin gefällt. Dieser Vorgang wurde 2—3-mal wiederholt. Man erhielt dann das Kobaltsalz als schwach rosa gefärbtes Krystallpulver.

Das Co-Salz ist in Chloroform mit schwach gelbroter Farbe leicht löslich. Beim Einleiten von Salzsäure-Gas wird die Lösung momentan blaugrün und es scheidet sich ein Niederschlag aus. Stickoxydgas verändert die klare Chloroformlösung zunächst nicht, bei längerem Stehen wird sie jedoch trübe. Die Benzol-Lösung gleicht in ihrer Farbe der Chloroform-Lösung. Beim Einleiten von HCl-Gas entfärbt sie sich unter Abscheidung eines weißen Niederschlages.

In Toluol ist das Co-Salz in der Kälte schwer löslich, bei schwachem Erwärmen erhält man eine blutrote Lösung, deren Farbe beim Erhitzen in Grün umschlägt. Setzt man das Erwärmen weiter fort, so tritt Zersetzung ein unter gleichzeitiger Ausscheidung eines braungelben Niederschlages. Leicht löslich ist das Co-Salz in Aceton und zwar mit schwach gelber Farbe; diese schlägt beim Einleiten von Stickoxydgas in Grün um, ohne daß eine Trübung eintritt oder ein Niederschlag entsteht. Bei längerem Stehen wird die grüne Lösung wieder gelb. Leitet man in die Aceton-Lösung Salzsäuregas ein, so nimmt dieselbe unter Erwärmung eine grüne Färbung an, die immer dunkler wird, doch fällt auch hier nichts aus.

Kalilauge bewirkt keine Veränderung, dagegen gibt Kaliumnitrit eine milchweiße Fällung.

Die Lösung des Co-Salzes in Essigester ist rötlich-gelb. Einleiten von HCl-Gas bewirkt eine zuerst blaue, dann grüne Färbung. Leitet man in die Aceton-Lösung Stickoxydgas, so wird die Farbe anfangs dunkelgrün, später etwas heller, dabei bleibt die Lösung vollkommen klar. Schwefelwasserstoff erzeugt einen schwarzen Niederschlag.

In Ammoniak löst sich das Salz mit schwach gelber, in Pyridin mit tiefroter Farbe. Beim Erhitzen der Pyridin-Lösung tritt unter teilweiser Zersetzung Trübung ein und es scheidet sich ein braungelber Niederschlag aus. In verdünnter Salzsäure ist das Salz in der Kälte schwer löslich, leichter löst es sich beim Erwärmen mit blaugrüner Farbe, die um so tiefer wird, je mehr man die Temperatur steigert. Bei andauerndem Erwärmen tritt jedoch Zersetzung ein, die sich durch Abscheidung eines Öles und durch das Auftreten eines stechenden Geruches bemerkbar macht. In Alkohol ist das Co-Salz leicht, dagegen in Äther sehr schwer löslich. Die Analyse des durch wiederholte Umfällung gereinigten Salzes ergab folgende Werte:

0.0902 g Sbst.: 6.6 ccm N (18°, 728 mm). — 0.1175 g Sbst.: 0.0125 g CoO. — 5.350 mg Sbst.: 9.10 mg CO₂, 1.89 mg H₂O¹⁾.

C₂₆H₂₂O₁₀N₄S₂Co. Ber. N 8.30, Co 8.76, C 46.36, H 3.27.

Gef. » 8.05, » 8.35, » 46.39, » 3.95.

Nickelsalz.

Die Darstellung des Nickelsalzes geschieht in derselben Weise, wie diejenige des Kobaltsalzes. Auch hier empfiehlt es sich, als Ausgangsmaterialien Ammoniumsalz und Nickelnitrat im Verhältnis 5:3 zu nehmen.

Das rohe Nickelsalz wurde in Chloroform aufgenommen, und die filtrierte klare Lösung mit niedrig siedendem Ligroin versetzt. Dabei schied sich ein Teil des Salzes in harziger, klebriger Form ab. Die darüberstehende klare Flüssigkeit wurde abgegossen, das Harz abermals in Chloroform gelöst und mit Ligroin versetzt. Dieser Vorgang wurde so oft wiederholt, bis alles in Lösung gegangen war. Aus den vereinigten Chloroform-Ligroin-Lösungen schied sich beim Stehen das Nickelsalz in Form schöner, grüner Krystalle aus.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Nickelsalzes sind in vielen denjenigen des Co-Salzes analog. In Benzol löst es sich leicht mit schwach grüner Farbe. Wird die Lösung erwärmt, so tritt deutliche Gelbfärbung ein, die jedoch beim Abkühlen wieder verschwindet. Versetzt man eine Benzollösung mit Ligroin, so scheidet sich eine kleine Menge Harz aus, ganz ähnlich, wie dies beim Versetzen einer Chloroformlösung mit Ligroin der Fall war, doch ist die Menge des Harzes bei der Benzollösung bei weitem nicht so beträchtlich.

Leitet man in die schwach grüne Benzollösung HCl-Gas ein, so tritt momentan Trübung ein, und nach kurzer Zeit beginnt sich ein weißer Niederschlag abzuscheiden.

¹⁾ Mikroanalyse nach Pregl.

In Toluol ist das Nickelsalz zum Unterschiede vom Kobaltsalz bereits in der Kälte löslich, und zwar mit grüner Farbe. In Xylol löst es sich in der Kälte äußerst schwer, leicht dagegen in der Wärme. Die Lösung ist grüngelb und wird in der Hitze olivgrün, beim Abkühlen bildet sich ein rötlichbrauner Niederschlag. Äußerst leicht löst sich das Salz in Aceton mit grüner Farbe. Leitet man in diese Lösung HCl-Gas, so entsteht eine weiße Fällung. Ebenso gibt Kaliumnitrit einen weißen Niederschlag, der sich in Essigsäure mit grüner Farbe löst.

Ammoniumrhodanat reagiert mit der Aceton-Lösung nicht. In Essigester löst sich das Nickelsalz spielend leicht mit schwach grüner Farbe. Salzsäuregas bewirkt hier eine äußerst reichliche weiße Fällung. Stickoxydgas wirkt auf die Lösung entfärbend, dagegen zeigt Kohlenoxyd keine Reaktion. Schwefelwasserstoff erzeugt einen schwarzen Niederschlag.

In Ammoniak löst sich das Salz farblos und fällt auf Zusatz von Wasser unverändert aus. Auch in Pyridin löst es sich leicht. Die Lösung in Alkohol ist nahezu farblos. Gegen verdünnte Salzsäure verhält sich das Nickelsalz genau so wie das Kobaltsalz. In der Kälte löst es sich schwer, beim Erwärmen wird die Flüssigkeit gelb und die Abscheidung eines Öles sowie das Auftreten eines stechenden Geruches deuten auf eingetretene Zersetzung.

Heiße Natronlauge erzeugt Fällung von Nickelhydroxyd. Das Kobalt wie das Nickelsalz müssen in einem gutschließenden Vakuum-exsiccator aufbewahrt werden.

0.0888 g Sbst.: 6.6 ccm N (19°, 725 mm). — 0.1188 g Sbst.: 0.0124 g NiO.

$C_{26}H_{22}O_{10}N_4S_2Ni$. Ber. N 8.32, Ni 8.72.

Gef. » 8.11, » 8.20.

Eisen-Salz.

Die Darstellung des Eisensalzes unterscheidet sich im Prinzip in keiner Weise von derjenigen des Kobalt- und Nickelsalzes.

Eine Lösung des Ammoniumsalzes wurde mit etwas weniger als der berechneten Menge einer konzentrierten Eisennitratlösung (auf 3 Mol. Ammoniumsalz 1 Mol. Eisennitrat) versetzt und der entstehende Niederschlag abgesaugt.

Das schmutziggelbe Rohprodukt wurde in Benzol gelöst und mit Ligroin versetzt. Die klare Flüssigkeit goß man von dem abgeschiedenen Harz ab, löste letzteres in wenig Benzol und versetzte abermals mit Ligroin. Aus den vereinigten klaren Lösungen schied sich das Eisensalz in Gestalt gelber Krystalle aus, die sofort analysenrein waren.

Das Eisensalz löst sich in Chloroform mit tiefroter Farbe. Leitet man in die Lösung Stickoxydgas, so trübt sie sich ein wenig. Beim Stehen nimmt die Trübung ab, gleichzeitig scheidet sich ein reichlicher

Niederschlag aus; bei längerem Stehen ist die Trübung nunmehr unbedeutend, die Lösung nahezu farblos. Die Benzollösung ist rotgelb und entfärbt sich beim Einleiten von Salzsäuregas. Läßt man die mit Salzsäuregas gesättigte Lösung einige Zeit stehen, so nimmt sie eine hellgelbe Farbe an und wird ganz klar.

Sehr leicht löst sich das Eisensalz in Aceton mit roter Farbe. Durch Einleiten von Stickoxydgas hellt sich die Farbe auf, ohne daß Trübung oder Fällung eintritt. Schwefeldioxyd und Koblenoxyd rufen keine Veränderung hervor. Leitet man in die Acetonlösung Salzsäuregas ein, so entfärbt sie sich unter starker Erwärmung; beim Abkühlen nimmt die Flüssigkeit weinrote Farbe an.

Auch in Essigester löst sich das Eisensalz sehr leicht mit roter Farbe. Salzsäuregas entfärbt die Lösung zunächst vollkommen, bei längerem Stehen wird sie jedoch gelb.

Leitet man in die Essigester-Lösung Stickoxydgas ein, so schlägt die rote Farbe in Hellgelb um. Kohlenoxyd verursacht keine Veränderung, auch Schwefelwasserstoff bewirkt keine Fällung.

0.1180 g Sbst.: 0.0094 g Fe_2O_3 .

$\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{O}_{15}\text{N}_6\text{S}_3\text{Fe}$. Ber. Fe 5.72. Gef. Fe 5.57.

Chromsalz.

Zur Darstellung des Chromsalzes wird eine Lösung des Ammoniumsalzes mit einer konzentrierten Lösung von Chromsulfat versetzt (auf 3 Mol. Ammoniumsalz fast 2 Mol. Chromsulfat) und in der Kälte $\frac{1}{2}$ Stunde stehen gelassen. Das Chromsalz scheidet sich als schmutziggrauer Niederschlag aus, der abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen wird. Zur Reinigung löst man das Salz am besten in Benzol und versetzt mit viel Ligroin. Die klare Flüssigkeit wird von der abgeschiedenen Schmiede abgegossen, letztere abermals in wenig Benzol gelöst und mit Ligroin versetzt. Aus den vereinigten klaren Lösungen scheidet sich das Chromsalz beim Stehen in grauen Krystallen aus, die mit wenig Ligroin gewaschen und in gut schließendem Vakuumexsiccator aufbewahrt werden. Das Chromsalz muß gleich analysiert werden, da es sich schon nach einem Tage zersetzt.

Das Chromsalz ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1018 g Sbst.: 7.7 ccm N (20°, 726 mm).

$\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{O}_{15}\text{N}_6\text{S}_3\text{Cr}$. Ber. N 8.62. Gef. N 8.21.

Uranylsalz.

Eine Lösung des Ammoniumsalzes wird mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Uranylnitrat versetzt (5:3). Man läßt in der Kälte stehen, saugt den sich ausscheidenden gelben Niederschlag ab und trocknet ihn auf Tonplatten im Exsiccator. Zur Reinigung löst man das Salz in Chloroform, da es aber darin nur schwer löslich ist, muß man die erhaltene orangefarbene Lösung filtrieren und den ungelösten Rückstand mit neuen Portionen Chloroform

behandeln, bis alles in Lösung geht. Hierauf versetzt man mit Ligroin. Das Uraniylsalz scheidet sich dabei fast quantitativ ab, was daran zu erkennen ist, daß die Chloroformlösung sich vollkommen entfärbt.

Zur Analyse wird das Salz im Exsiccator getrocknet.

Das Uraniylsalz ist intensiv gelb gefärbt, es löst sich in Chloroform in reinem Zustande leicht, in Benzol ebenso, in Toluol ist es schwer löslich, in Aceton ist es leicht löslich mit gelber Farbe, ebenso in Essigäther. Die Lösungen werden mit HCl-Gas entfärbt, beim Stehen jedoch nach und nach wieder gelb.

0.0824 g Sbst.: 4.9 ccm N (20°, 729 mm).

$C_{26}H_{22}O_{10}N_4S_2UO_2$. Ber. N 6.33. Gef. N 6.47.

Bleisalz.

Zur Darstellung des Bleisalzes vereinigt man konzentrierte wäßrige Lösungen von Ammoniumsalz und Bleinitrat in der Kälte und läßt einige Zeit stehen. Es ist vorteilhaft, das Ammoniumsalz im Überschuß anzuwenden (2.2 Mol. Ammoniumsalz auf 1 Mol. $Pb(NO_3)_2$). Man saugt dann ab und trocknet im Exsiccator. Zur Reinigung löst man das Salz in Chloroform, filtriert und versetzt die klare Lösung mit Ligroin. Nach mehrstündigem Stehen erhält man das Bleisalz in schönen, weißen Krystallchen, die im Exsiccator getrocknet werden.

Das Bleisalz löst sich in Chloroform und krystallisiert aus dieser Lösung beim Versetzen mit Ligroin in schönen, weißen Krystallen. Leitet man in die Chloroformlösung Stickoxydgas, so bildet sich eine Trübung, die sich beim Stehen vermindert. Auch aus Benzol läßt sich das Salz umkrystallisieren. Man bekommt feine, seidenglänzende, sternförmig gruppierte Nadelchen.

Aus Alkohol läßt es sich ebenfalls umkrystallisieren und es bilden sich die gleichen Krystalle wie aus Benzol. Äußerst leicht löslich ist das Salz in Aceton und Essigester. Leitet man in letztere Lösung Stickoxydgas ein, so entsteht keine Veränderung, dagegen gibt Salzsäuregas einen weißen Niederschlag, der sich in Wasser leicht löst. Schwefelwasserstoff gibt eine schwarze Fällung. In Alkohol löst sich das Bleisalz ziemlich leicht. In Aceton leicht löslich. In Äther schwer löslich.

Beim Einleiten von Stickoxyd in eine Lösung des Pb-Salzes in Essigäther bleibt diese ohne Veränderung ganz klar.

0.1539 g Sbst.: 0.2144 g CO_2 , 0.0433 g H_2O . — 0.1580 g Sbst.: 0.2188 g CO_2 , 0.0499 g H_2O . — 0.1787 g Sbst.: 11.1 ccm N (19.5°, 721 mm).

$C_{26}H_{22}O_{10}N_4S_2Pb$. Ber. C 38.02, H 2.68, N 6.82.
Gef. » 37.99, » 3.15, » 6.72.

Wismutsalz.

Zur Darstellung des Wismutsalzes ist es unbedingt erforderlich, eine gesättigte Wismutnitratlösung anzuwenden. Man verfährt daher folgendermaßen:

Das Ammoniumsalz wird in möglichst wenig Wasser gelöst und gut gekühlt. Dann setzt man zu der berechneten Menge Wismutnitrat so viel Wasser hinzu, daß ein kleiner Teil des Nitrats ungelöst bleibt. Die Lösung filtriert man möglichst rasch in die Ammoniumsalzlösung, saugt den entstehenden Niederschlag rasch ab und trocknet ihn durch Abpressen auf einem Tonteller. Zur Reinigung wird das getrocknete Rohprodukt in Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt. Man erhält das Wismutsalz als schwach gelbes Krystallpulver.

Das Wismutsalz ist in Benzol leicht löslich mit tiefgelber Farbe. Ebenso löst es sich in Chloroform und Toluol tiefgelb; leitet man in eine der zwei letztgenannten Lösungen Schwefeldioxydgas, so wird die Farbe etwas heller, doch bleibt die Flüssigkeit klar. In Aceton ist das Salz außerordentlich leicht löslich; ebenso leicht löst es sich in Essigester mit heller Farbe, die auch durch Schwefeldioxyd nicht verändert wird. Auch die grün gefärbte alkoholische Lösung wird durch Schwefeldioxyd nicht verändert. Das Bi-Salz ist in Äther im Verhältnis zu anderen organischen Lösungsmitteln mit schwach gelber Farbe schwer löslich.

0.1056 g Sbst.: 0.0222 g Bi_2O_3 . — 0.1051 g Sbst.: 7.1 ccm (21°, 733 mm).

$\text{C}_{35}\text{H}_{33}\text{O}_{13}\text{N}_6\text{S}_3\text{Bi}$. Ber. Bi 18.46, N 7.44.

Gef. » 18.84, » 7.56.

Quecksilbersalz.

Zu einer kalten konzentrierten Lösung des Ammoniumsalzes läßt man eine ebensolche Lösung von Quecksilberchlorid zufließen. Auch in diesem Falle empfiehlt es sich, einen Überschuß von Ammoniumsalz anzuwenden, doch ist dies nicht unbedingt erforderlich. Der entstehende weiße Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, und durch Abpressen auf Tonplatten getrocknet. Man reinigt das Salz am besten durch Umkristallisieren aus Chloroform (beim Verreiben verhältnismäßig leicht löslich). Durch Zusatz von Ligroin zu der Chloroformlösung erhält man die Verbindung in weißen Krystallen. In zwei oder drei Tagen sind die Krystalle gelb, später bekommen die Krystalle gelbgrüne Farbe.

Das Salz löst sich in Chloroform mit gelber Farbe ziemlich leicht. Leitet man in die Lösung Schwefeldioxyd ein, so erhält man eine Fällung. In Benzol löst sich das Salz schwer und fällt auf Zusatz von Ligroin wieder aus. Merkwürdigerweise ist das so umgefällte Salz in Benzol leicht löslich. Die Acetonlösung ist grün gefärbt und gibt mit Schwefeldioxyd einen grauen Niederschlag, dabei bleibt die

Flüssigkeit grün. Einen ähnlichen grauen Niederschlag erhält man durch Einleiten von Schwefeldioxyd in die gelb-gefärbte Acetonlösung des Salzes. In Alkohol und Äther löst es sich schwer, in letzterem mit grüner Farbe.

0.1002 g Sbst.: 6 cem N (23°, 725 mm).

$C_{26}H_{22}O_{10}N_4S_2Hg$. Ber. N 6.87. Gef. N 6.59.

Cersalz.

4.7 g reines Ammoniumsalz werden in 30 ccm Wasser gelöst, dazu 2-3 Tropfen Ammoniak gegeben und auf 0° abgekühlt. Zu dieser Lösung gibt man eine solche von 1.2 g Cernitrat in 20 ccm Eiswasser auf einmal hinzu und säuert mit Metaphosphorsäure an.

Das ausgeschiedene gelbe Cersalz wird abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet.

Man fällt es aus Benzol, worin es sich tiefrot löst, mit Ligroin (Sdp. 50-80°) um.

Es ist in der Kälte in Benzol, Chloroform, Aceton- und Essigester leicht löslich. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Ligroin. Schwer löslich in Äther.

0.2127 g Sbst.: 0.0262 g CeO_2 , 0.0213 g Ce. — 0.1114 g Sbst.: 8.1 cem N (16°, 718 mm).

$C_{13}H_{11}O_5N_2S_4^{Ce}$. Ber. Ce 10.21, N 8.25.
Gef. » 10.01, » 7.95.

Lanthansalz.

2 g Ammoniumsalz wurden in 50 ccm Wasser gelöst, auf 0° abgekühlt, und diese Lösung mit einer solchen von 0.5 g Lanthannitrat in 20 ccm Wasser versetzt. Man säuert nun mit Metaphosphorsäure (verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure) an, saugt den ausgefallenen Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser von der anhaftenden Säure frei und trocknet ihn dann auf Ton.

Das innere komplexe Lanthansalz kann man durch Lösen in Chloroform oder Essigäther und Fällen mit Ligroin leicht reinigen.

Man erhält so das Lanthansalz als schneeweißes, flockiges Pulver. Löst man das reine Lanthansalz in Essigäther auf und versetzt die Lösung mit etwas Ligroin, so lässt sich das Salz durch Auskristallisieren in schönen weißen, nadelförmigen Krystallen mit silberglänzender Oberfläche erhalten.

Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich das komplexe Lanthansalz leicht in Benzol, Chloroform, Aceton und Essigäther. In warmem Alkohol ist es sehr schwer löslich, desgleichen löst es sich in warmem und kaltem Äther nur spurenweise. Unlöslich ist es in Ligroin und Wasser.

Zur Analyse des Lanthansalzes ist zu bemerken, daß beim Verglühen der Substanz Lanthansulfat gebildet wird, das in der Glühhitze sehr beständig ist.

Die Analysenwerte fallen dann meist etwas zu hoch aus. Um richtige Analysen zu erhalten, muß man den Glührückstand in verdünnter Säure auflösen und mit Ammoniak fällen.

Auch bei den anderen Salzen der seltenen Erden empfiehlt es sich, den vorbeschriebenen Weg einzuschlagen.

0.1064 g Sbst.: 7.4 ccm N (18°, 734 mm). — 0.0979 g Sbst.: 0.0153 g La₂O₃, 0.01304 g La.



Thorsalz.

3 g reines Ammoniumsalz vom Schmp. 119° wurden in 100 ccm Wasser gelöst und die eventl. filtrierte klare Lösung mit zwei Tropfen Ammoniak versetzt. Zu dieser Lösung fügt man eine solehe von 1 g Thornitrat in ca. 20 ccm Wasser und säuert hierauf mit verdünnter Salzsäure (Schwefelsäure, Metaphosphorsäure usw.) vorsichtig an.

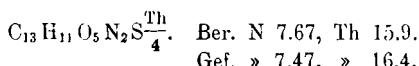
Das ausgeschiedene, schneeweisse, innere komplexe Thorsalz wird abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen, bis das Waschwasser neutral reagiert und auf Ton getrocknet.

Bei diesem wie auch bei allen Salzen gleicher Konstitution ist ein Überschuß des Ammoniumsalzes notwendig.

Zum Zwecke der Reinigung ist es nötig, das Salz zweimal umzufällen. Man löst das Salz in Chloroform oder Benzol auf und fällt die klare, auf 0° abgekühlte Lösung mit Ligroin (Sdp. 60—80°).

Das innere komplexe Thoriumsalz des *p*-Toluol-sulfonsäure-(*o*-[nitroso-hydroxylamino]-phenyl)-esters ist leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in Ligroin und in Wasser.

0.090 g Sbst.: 6.1 ccm N (17°, 722 mm). — 0.2764 g Sbst.: 0.0514 g ThO₂, 0.0453 g Th.



Aluminiumsalz.

0.3 g Aluminiumnitrat wurden in 10 ccm Wasser gelöst und mit einer wässrigen Lösung von 2 g Ammoniumsalz versetzt. Da die Flüssigkeit sauer reagiert, ist es unnötig, anzusäuern, wie dies in den früheren Fällen beschrieben wurde.

Das Aluminiumsalz fällt quantitativ aus und wird abgesaugt. Zur Reinigung löst man das trockne Salz zunächst bei gewöhnlicher Temperatur in Chloroform, fällt mit Ligroin aus, läßt nun in Benzol und fällt wiederum mit mitteisiedendem Ligroin.

Gegenüber den früher erwähnten Salzen besitzt es eine viel größere Beständigkeit.

In Chloroform, Aceton, Essigäther und Benzol in der Kälte leicht löslich. In Methylalkohol in der Kälte unlöslich und in der Wärme teilweise löslich. Ebenso in Xylol und Äther. Unlöslich in Ligroin und Wasser.

Als Fällungsmittel dient Ligroin. Mit Eisenchlorid kann man das Salz in das entsprechende Eisensalz überführen.

0.1183 g Sbst.: 9.4 ccm N (17°, 720 mm). — 0.2421 g Sbst.: 0.0158 g Al_2O_3 , 0.0083 g Al.



Cadmiumsalz.

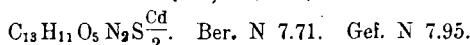
Auch dieses Salz wurde wie die vorhergehenden dargestellt. Eine wässrige Lösung von 2.5 g des Ammoniumsalzes des *p*-Toluolsulfonsäure-(*o*-[nitroso-hydroxylamino]-phenyl)-esters versetzt man in einer solchen von 0.7 g Cadmiumnitrat in 40 ccm Wasser und säuert mit Metaphosphorsäure an.

Hierbei fällt das Cadmiumsalz aus, das nach dem Absaugen zur Reinigung in Essigäther aufgelöst und mit mittelsiedendem Ligroin ausgefällt wird.

Das Salz ist bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich in Benzol, Chloroform, Essigäther und Aceton; spurenweise in Alkohol und Äther. Unlöslich ist es in Wasser und Ligroin.

Das geeignete Krystallisationsmittel ist Essigäther.

0.1192 g Sbst.: 8.6 ccm N (18°, 730 mm).



Kupfersalz.

Eine Lösung von 5 g Ammoniumsalz des *p*-Toluolsulfonsäure-(*o*-[nitroso-hydroxylamino]-phenyl)-esters in 100 ccm Wasser wird mit 2–3 Tropfen Ammoniak versetzt, filtriert und eine gleichfalls auf 0° gekühlte Lösung von 1,2 g Kupferacetat hinzugefügt. Man muß dabei einen Überschuß von Kupferacetat vermeiden, da dieser die Reinheit des Präparates stark beeinträchtigt und die Analysen unrichtige Werte ergeben.

Man erhält so ein graublaues Salz, das zur Reinigung in Chloroform gelöst und mit Ligroin wieder ausgefällt wird.

In Chloroform in der Kälte und in der Wärme schwer löslich mit blauer Farbe. In Benzol in der Kälte nicht löslich, in der Wärme nur Spuren. In Essigäther kalt und warm sehr schwer löslich. In Aceton in der Wärme schwer löslich mit schwach blauer Farbe. Unlöslich in Wasser und Ligroin.

0.26789 g Sbst.: 0.0305 g CuO.

