

## 72. R. Weinland und Alfred Henrichsen: Über mehrkernige Acetato- usw. -Kationen des Bariums und des Cers.

[Aus d. Laborat. für angewandt. Chemie d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 6. Januar 1923.)

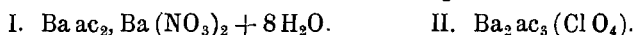
In Gemeinschaft mit R. Stroh<sup>1)</sup> hatte der eine von uns nachgewiesen, daß das Blei mit Essigsäure mehrkernige Kationen zu bilden vermag, wie folgende Perchlorate und Nitrate zeigen:



Derartige Kationen organischer Monocarbonsäuren waren bisher beim dreiwertigen Chrom, Eisen und Mangan beobachtet worden. Wir haben nun untersucht, ob auch das dem Blei in vieler Hinsicht ähnliche Barium derartige Komplexe gibt. Es stellte sich heraus, daß dies in der Tat der Fall ist. Des weiteren fanden wir, daß einer der im periodischen System rechtsstehenden Nachbarn des Bariums, das Cer, ganz hervorragend befähigt ist, solche Kationen zu bilden.

### A. Barium-acetato(formiato)-Kationen.

Vor vielen Jahren erhielt Lucius<sup>2)</sup> aus einer wäßrigen Lösung von Bariumnitrat und Bariumacetat eine Verbindung der Formel I.



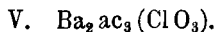
Diese enthält, wie aus dem Folgenden hervorgeht, ein Diacetato-dibarium-Kation. Durch Einwirkung von Überchlorsäure, die sich bei der Abscheidung derartiger Kationen vorzüglich bewährt hatte, auf Bariumacetat in wäßriger Lösung erhielten wir das ausgezeichnet krystallisierende Salz der Formel II.

Das Acetato-Kation dieser Verbindung (s. u.) ist so beständig, daß sie während des Eindampfens der Lösung, welche auf 1 Mol. Bariumacetat bis 1.5 Mol. Überchlorsäure enthalten kann, auf dem Wasserbad vollkommen einheitlich auskrystallisiert.

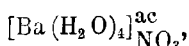
Auf dieselbe Weise, nämlich durch Hinzufügen der Säure, die das Anion der zu erhaltenden Verbindung bilden soll, zu einer Lösung von Bariumacetat, stellten wir das obige Nitrat (I) von Lucius und ferner ein Pikrat (IV) her, welche beide analog zusammengesetzt sind:



Ein dem Perchlorat entsprechendes Chlorat (V) erhält man aus einer Lösung von Bariumacetat und Natriumchlorat:



Dagegen, daß es sich bei dem Nitrat und dem Pikrat um Verbindungen mit Aquo-barium-Kationen, wie



handelt, spricht einmal die Zusammensetzung des Perchlorats und des Chlorats. Da sich ferner beim Bariumacetat Essigsäurereste durch verschiedene Säuren ersetzen lassen, und die dabei entstehenden essigsäure-

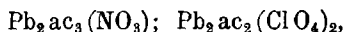
<sup>1)</sup> B. 55, 2219 [1922].

<sup>2)</sup> ac = Rest der Essigsäure,  $\text{CH}_3\text{COO}$ .

<sup>3)</sup> A. 103, 113 [1860].

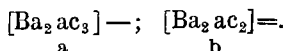
<sup>4)</sup> pikr = Rest der Pikrinsäure.

haltigen Salze selbst in ziemlich stark mineralsaurer Lösung beständig sind, so ist es, namentlich auch im Hinblick darauf, daß die Essigsäure sehr leicht Acetato-Kationen zu bilden vermag, höchst wahrscheinlich, daß allen diesen Verbindungen mehrkernige Barium-acetato-Kationen zugrunde liegen. Hierfür spricht ferner, daß die entsprechenden Bleisalze, in denen ein mehrkerniger Acetatokomplex so gut wie sicher nachgewiesen wurde, sehr ähnlich den hier beim Barium aufgefundenen zusammengesetzt sind, z. B.:

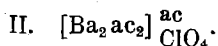


und daß die Ameisensäure mit Barium das analoge Formiato-Kation in deutlichster Weise bildet, s. u.

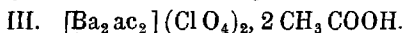
Wie ist aber das Barium-acetato-Kation, das alle diese Verbindungen enthalten, zusammengesetzt? Die Formel des Barium-acetato-perchlorats (II) und des Chlorats (V) weist darauf hin, daß der Komplex 2 At. Barium enthält. Dann fragt es sich, ob das Perchlorat sowie das Chlorat das einwertige Kation a oder das zweiwertige b enthalten:



Im letzteren Falle hätte das Perchlorat folgende Strukturformel:

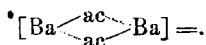


Dann müßte aber der Essigsäurerest des Anions noch ersetzbar sein. In wäßriger Lösung gelingt es nun nicht, auch bei stärkerem Zusatz von Perchlorsäure eine andere Verbindung zu isolieren, als Salz II. Dagegen wurde aus einer Lösung von Bariumacetat und Perchlorsäure in Eisessig ein zweites Perchlorat (III) erhalten, welches doppelt soviel Perchlorsäure besitzt als das erste, und demnach folgendermaßen zu formulieren ist:

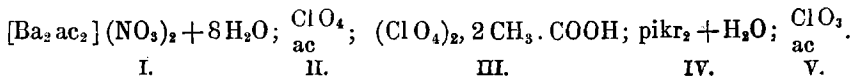


(Wie aus der Formel ersichtlich ist, enthält die Verbindung noch zwei ganze Mol. Essigsäure.)

Hieraus schließen wir, daß allen diesen Salzen dasselbe Dibarium-diacetato-Kation (b) zugrunde liegt. Dies wird bestätigt durch die Tatsache, daß aus dem Perchlorat (II) mittels Pikrinsäure das Pikrat (IV) dieses Diacetato-Kations sich darstellen läßt. Der Zusammenhalt des Komplexes kommt in bekannter Weise durch Brückenbindung der Essigsäurereste mittels der Sauerstoffatome derselben zustande:



Die obigen Salze sind hiernach folgendermaßen zu formulieren:



I.

II.

III.

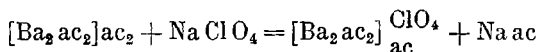
IV.

V.

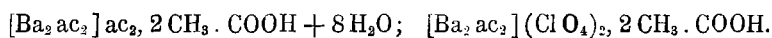
Die Salze sind alle in Wasser leicht löslich, das Pikrat verhältnismäßig am schwersten. In Alkohol sind sie nicht merklich löslich; in Eisessig lösen sich das Perchlorat III und das Pikrat unzersetzt. Sämtliche Verbindungen krystallisieren gut, besonders schöne, große Säulen bildet das Perchlorat III. Es unterscheidet sich jedoch von den übrigen Salzen durch seine Unbeständigkeit. An der Luft verliert es Essigsäure und zerfließt bei längerem Liegen unter Zersetzung. Es ist aus Eisessig unzersetzt umkrystallisierbar, nicht aber aus Wasser, aus welcher Lösung sich das Perchlorat II ausscheidet.

Die übrigen Acetatosalze sind aber sehr beständig. Besonders das Perchlorat-acetat II bildet sich sehr gerne, wie oben schon bemerkt. Die Salze II, IV und V lassen sich aus Wasser unzersetzt umkrystallisieren und verlieren, soweit sie wasserhaltig sind, dieses weder an der Luft noch über Schwefelsäure. Beim trocknen Erhitzen wird das Perchlorat III zuerst matt, indem die Essigsäure entweicht; bei hoher Temperatur explodiert es heftig mit scharfem Knall. Auch das Pikrat explodiert bei hoher Temperatur, die übrigen verpuffen lebhaft.

Da das Perchlorat II auch aus einer neutralen Lösung von Bariumacetat und Natriumperchlorat entsteht und dies nur durch einfache Umsetzung nach

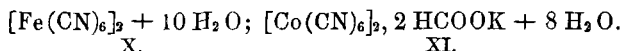
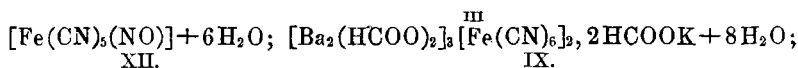
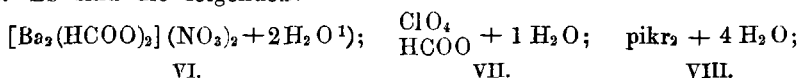


geschehen kann, so muß man annehmen, daß schon das gewöhnliche Bariumacetat den Komplex enthält. Hierbei ist auch zu erwähnen, daß das Perchlorat III dem sauren Bariumacetat analog zusammengesetzt ist:



In beiden Verbindungen haften die Essigsäuremoleküle nur locker. Diese sind wahrscheinlich im Sinne Werners in der zweiten Sphäre als Exo-Essigsäuremoleküle an die Bariumatome mittels Nebenvalenzen der Carbonyl-Sauerstoffatome der Essigsäure gebunden.

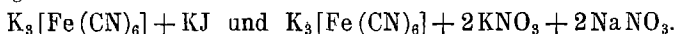
Das analoge Kation bildet aber auch die Ameisensäure mit dem Barium. Dies ergibt sich in diesem Falle mit noch größerer Deutlichkeit daraus, daß von dem Diformiato-dibarium-Kation nicht nur Salze mit einwertigen Säureresten im Anion, sondern auch solche mit zwei- und dreiwertigen komplexen Säuren dargestellt werden konnten, was bei dem Acetato-Kation vermutlich der Löslichkeitsverhältnisse wegen nicht möglich war. Man bekommt die Salze aus wäßrigen Lösungen von Bariumformiat und der betreffenden Säure, bzw. bei den komplexen Säuren von deren Alkalisalz. Es sind die folgenden:



Alle diese Salze sind vorzüglich krystallisiert, z.B. bildet das Formiatonitrat (VI) bis fast 2 cm große Krystalle und das Perchlorat (VII) schöne, etwa erbsengroße Würfel mit abgeschnittenen Ecken. Sie sind alle in Wasser leicht löslich, am schwersten das Pikrat, und sie lassen sich daraus unzersetzt umkrystallisieren. An der Luft sind sie beständig und verlieren auch über Schwefelsäure kein Wasser. Von den in den Verbindungen IX und XI außerhalb des Moleküls geschriebenen Kaliumformiat-Molekülen nehmen wir an, daß sie als Exo-Salzmoleküle an den Ferricyanrest gebunden sind; denn

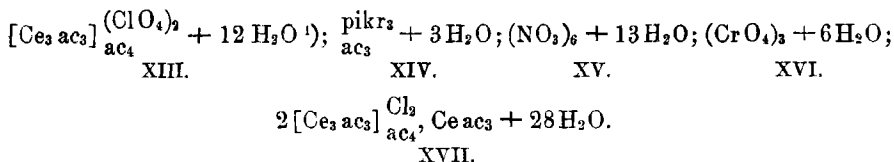
<sup>1)</sup> Dieses Salz wurde bereits früher von Ingenhoes beobachtet, s. B. 12, 1680 [1879].

es ist bekannt, daß die Ferro- und Ferricyanide eine ausgesprochene Neigung besitzen, noch ganze Salz-moleküle zu addieren, es gibt z. B. folgende Verbindungen:



### B. Cer(III)-acetato-Kationen.

Die Cer(III)-acetato-Verbindungen bekommt man auf dieselbe Weise wie diejenigen des Bariums, nämlich durch Einwirkung der betreffenden Säure auf eine Lösung von Ceracetat. Während aber einige Acetato-Salze des Bariums sich auch in neutraler Lösung darstellen lassen, bilden sich die des Cers nur in stark saurer Lösung. Wir erhielten die folgenden Verbindungen, die wir sogleich in den ihnen höchst wahrscheinlich zukommenden Konstitutionsformeln schreiben:



Von diesen Salzen bildet sich das Pikrat-acetat XIV am leichtesten. Beim Eindampfen einer Lösung von Ceracetat und Pikrinsäure scheidet es sich schon in der Hitze vollkommen rein aus. Es bildet große, prächtig orangerot gefärbte Krystalle. Da das Cerpikrat rein gelb ist, so ist die durch den Eintritt der Essigsäure bewirkte Farbänderung zum Rot hin sehr auffallend und deutet schon auf eine Komplexbildung hin. Von diesem Pikrat-acetat lösen sich in 100 g Wasser etwa 2 g.

Das Perchlorat-acetat XIII und das Nitrat XV krystallisieren dagegen nur schwer, sie scheiden sich aus der konz., sirupdicken Lösung erst nach längerem Stehen aus. Sie sind beide auch in Alkohol äußerst leicht löslich und aus Wasser und Alkohol unzersetzt umkrystallisierbar. An der Luft sind sie beständig. Beim Erhitzen auf hohe Temperatur verpufft das Perchlorat lebhaft, ebenso das Pikrat.

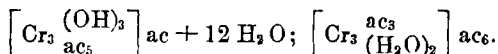
Das mikrokristallinische Chromat XVI erhält man rein nur unter genauer Einhaltung ganz bestimmter Darstellungsbedingungen (s. diese im experimentellen Teil). In Wasser ist es nur ganz wenig löslich, in verd. Mineralsäuren löst es sich leicht. Beim Erhitzen über offener Flamme verglimmt es unter Funkensprühen.

Bei längerem Erhitzen des Nitrats XV auf 100° bis zur Gewichtskonstanz verliert dieses Salz nur 10 Mol. Wasser. Aus den Verbindungen XIII, XIV und XVI entweicht jedoch selbst bei mehrtägigem Erhitzen auf 100° kein Wasser. Von den derart festgebundenen Wassermolekülen muß man annehmen, daß sie zum komplexen Kation gehören. Dieses hält also in den genannten Verbindungen immer mindestens 3 Mol. Wasser fest.

Daß es sich bei allen diesen essigsäure-haltigen Cer-Verbindungen um Salze eines komplexen Cer-acetato-Kations handelt, kann aus den oben bei den Bariumsalzen angeführten Gründen mit ziemlicher Bestimmtheit angenommen werden. Die stöchiometrische Zusammensetzung des Perchlorat-

<sup>1)</sup> Wir haben in diesen Formeln die gesamten Wassermoleküle getrennt geschrieben, obgleich wahrscheinlich eine Anzahl davon zum Kation zu rechnen ist.

acetats:  $\text{Ce}_3\text{ac}_7(\text{ClO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  weist darauf hin, daß dieser Komplex mindestens dreikernig sein muß. Damit reiht er sich an die bekannten Trichromi(ferri)-acetato-Kationen an, aber mit dem Unterschiede, daß er essigsäurereicher ist (s. XV und XVI), als diese, welche gewöhnlich 6 Essigsäurereste enthalten. Indessen gibt es Chromkomplexe, die nur 5 und sogar nur 3 Essigsäurereste im Kation aufweisen, wie die violetten Acetate<sup>1)</sup>



zeigen.

Da nun in dem obigen Nitrat (XV) und im Chromat (XVI) nur 3 Essigsäurereste sich befinden, müssen sie ein Tricer-triacetato-Kation enthalten, analog wie eines der angeführten Chromiacetate, und die Folgerung ist berechtigt, daß dasselbe Kation allen diesen Verbindungen zugrunde liegt. Hieraus ergibt sich die obige einheitliche Formulierung derselben.

Das Chlorid XVII ist, obwohl auch gut kristallisiert, weniger beständig als die übrigen Verbindungen. Es läßt sich aus Wasser nicht unzersetzt umkristallisieren. Beim Liegen an der Luft verwittert es. Bei tagelangem Erhitzen auf 100° bis zur Gewichtskonstanz verliert das Salz 24 Mol. Wasser; es sind also 4 Mol. fester gebunden als die übrigen, und somit zum Komplex zu rechnen. Über die Konstitution dieses verwickelt zusammengesetzten Chlorides läßt sich vorläufig wenig sagen, wir vermuten, daß es auch das Triacetato-cer-Kation enthält, wie es die obige Formulierung zeigt.

### Beschreibung der Versuche.

#### A. Diacetato-dibarium-Verbindungen.

##### II. 2) Perchlorat-acetat<sup>3)</sup>.

Zur Darstellung dieses Salzes löst man 10.2 g ( $\frac{1}{100}$  Mole) Bariumacetat mit 4 g 50-proz. Perchlorsäure ( $\frac{2}{100}$  Molen) in Wasser. Man kann die Lösung offen an der Luft verdunsten lassen, am einfachsten dampft man sie jedoch langsam auf dem Wasserbade ein, wobei sich das Salz schon in der Hitze vollkommen rein abscheidet. Auch aus stärker saurer Lösung erhält man dieselbe Verbindung, z. B. aus 1 Bariumacetat + 1 Perchlorsäure, desgleichen aus neutraler Lösung, z. B. aus 1 Bariumacetat + 1 Natriumperchlorat. Ausbeuten gut. Durchsichtige, rechteckige Platten und Quader.

##### 1. Salz aus Bariumacetat + 0.5 Perchlorsäure.

0.2331 g Sbst.: 0.1971 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1708 g Sbst.: 0.1450 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.2194 g Sbst.: 19.57 ccm  $n_{10}^{\text{H}_2\text{SO}_4}$  und 19.53 ccm  $n_{10}^{\text{KOH}}$ <sup>4)</sup>. — 0.3359 g Sbst.: 0.0842 g  $\text{AgCl}$ <sup>5)</sup>

##### 2. Salz aus Bariumacetat + 1 Perchlorsäure.

0.4012 g Sbst.: 0.3379 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1849 g Sbst.: 19.57 ccm  $n_{10}^{\text{H}_2\text{SO}_4}$  und 19.48 ccm  $n_{10}^{\text{KOH}}$ . — 0.2605 g Sbst.: 0.0719 g  $\text{AgCl}$ .

1) Z. a. Ch. 75, 304, 316 [1912].

2) Die Nummern der Salze sind dieselben wie im allgemeinen Teil.

3) Das oben als I bezeichnete, von Lucius erhaltene Nitrat haben wir nicht erneut analysiert.

4) Die Essigsäure wurde indirekt bestimmt nach Weinland und Stroh, B. 55, 2222 [1922].

5) Die Perchlorsäure wurde durch Erhitzen mit Natriumnitrit bestimmt ebenfalls nach Weinland und Stroh, s. ebenda.

## 3. Salz aus Bariumacetat + 1 Natriumperchlorat.

0.7941 g Sbst.: 0.6420 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.3180 g Sbst.: 24.47 ccm  $n_{10}^{20}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 24.43 ccm  $n_{10}^{20}$ -KOH.

[Ba<sub>2</sub>ac<sub>2</sub>]<sub>ac</sub>ClO<sub>4</sub> (550.8).

Ber. Ba 49.71, Cl 6.43, CH<sub>3</sub>COO 32.25.  
Gef. » 1. 49.76, 49.96, 2. 49.56, 3. 49.79, » 1. 6.2, 2. 6.8, 3. 6.7, » 1. 32.4, 2. 31.7, 3. 32.0.

## III. Di-perchlorat.

Dieses Salz erhält man aus einer Lösung von 15.3 g ( $\frac{2}{100}$  Molen) Bariumacetat in 12 g 50-proz. Perchlorsäure ( $\frac{6}{100}$  Molen) und 25 ccm Eisessig, indem man sie langsam auf dem Wasserbade eindampft, oder auch, wenn man sie an der Luft verdunsten läßt. Man wäscht mit wenig Eisessig, preßt gut auf Filtrierpapier ab und trocknet kurze Zeit über Schwefelsäure. Ausbeute gut. Wasserhelle, große, sehr schöne Prismen.

0.1743 g Sbst.: 0.1144 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1276 g Sbst.: 0.0837 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1958 g Sbst.: 0.0768 g AgCl. — 0.2164 g Sbst.: 6.05 ccm  $n_{10}^{20}$ -KOH<sup>1)</sup>. — 0.1891 g Sbst.: 5.28 ccm  $n_{10}^{20}$ -KOH<sup>1)</sup>.

[Ba<sub>2</sub>ac<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2 CH<sub>3</sub>COOH (710.8).

Ber. Ba 38.60, CH<sub>3</sub> · COOH 16.86, Cl 9.96.  
Gef. » 38.62, 38.60, » 16.78, 16.75, » 9.7.

## IV. Pikrat.

10.2 g ( $\frac{4}{100}$  Mole) Bariumacetat werden mit 4.6 g ( $\frac{2}{100}$  Molen) Pikrinsäure und 30 ccm Eisessig unter Erwärmen in Wasser gelöst. Beim Erkalten oder nach einigem Stehen der Lösung an der Luft scheidet sich das Salz ab. Man wäscht mit wenig Wasser und trocknet über Schwefelsäure. Ausbeute gut. Gelbe, seidenglanzende, sehr feine Säulen, sternförmig aggregiert.

0.3595 g Sbst.: 0.1705 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1320 g Sbst.: 0.0628 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.5629 g Sbst.: 0.2634 g C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH<sup>2)</sup>. — 0.4288 g Sbst.: 0.2002 g C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH.

[Ba<sub>2</sub>ac<sub>2</sub>]pikr<sub>2</sub> + 7 H<sub>2</sub>O (974.8). Ber. Ba 28.19, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O 46.78,  
Gef. » 27.91, 28.00, » 46.73, 46.70.

## V. Chlorat-acetat.

Um dieses Salz zu erhalten, läßt man eine möglichst konzentrierte Lösung von 7.6 g ( $\frac{2}{100}$  Molen) Bariumacetat und 2.1 g ( $\frac{2}{100}$  Molen) Natriumchlorat in Wasser an der Luft oder über Schwefelsäure verdunsten. Die abgeschiedene Krystallmasse wird mit wenig Wasser gewaschen, abgepreßt und über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute gut. Durchsichtige Rhomboeder, meist zu Krusten verwachsen.

<sup>1)</sup> Bestimmung der äußeren Essigsäuremoleküle.

<sup>2)</sup> Die Pikrinsäure wurde durch Ausschütteln der salzsauren Lösung mit Äther bestimmt. Diese Methode ist einfach und schnell ausführbar und liefert bei sorgfältigem Arbeiten ausgezeichnete Resultate. Der hierzu benutzte Äther muß frei von schwerflüchtigen Verunreinigungen sein. Es ist daher nötig, den gewöhnlichen Äther vorher zu rektifizieren. 0.3—0.5 g Sbst. werden in möglichst wenig Wasser (etwa 20 ccm) heiß gelöst, worauf man mit ungefähr 10 ccm konz. Salzsäure versetzt. Nach dem Erkalten spült man mit Äther quantitativ in einen Scheidetrichter und schüttelt mit je etwa 15 ccm Äther die Pikrinsäure aus, bis die Lösung ganz farblos erscheint. Die einzelnen Portionen sammelt man in einem gewogenen Rundkölbchen, verdampft den Äther und trocknet bei 100°.

0.4090 g Sbst.: 0.3529 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.3798 g Sbst.: 0.3275 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.3536 g Sbst.: 0.3059 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.5428 g Sbst.: 0.4680 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.3479 g Sbst.: 0.0944 g AgCl. — 0.4711 g Sbst.: 0.1236 g AgCl.

[Ba<sub>2</sub>ac<sub>2</sub>]<sup>ClO<sub>3</sub></sup><sub>ac</sub> (534.8). Ber. Ba 51.33 Cl 6.62.

Gef. » 50.78<sup>1)</sup>, 50.74<sup>1)</sup>, 50.91<sup>1)</sup>, 50.74<sup>1)</sup>, » 6.7, 6.5.

## B. Diformiato-dibarium-Verbindungen.

### VI. Nitrat.

Zur Herstellung dieses Salzes löst man 13.6 g (<sup>6</sup>/<sub>100</sub> Mole) Bariumformiat mit 5.8 g konz. Salpetersäure von 63% (<sup>6</sup>/<sub>100</sub> Molen) in Wasser und läßt die Lösung offen an der Luft oder über Schwefelsäure verdunsten. Die sich nach einigen Tagen ausscheidenden Krystalle werden mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute gut. Sehr große, prachtvoll ausgebildete Krystalle: abgestumpfte sechseckige Pyramiden; meist Zwillingsbildung.

0.2039 g Sbst.: 0.1691 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.3280 g Sbst.: 0.2736 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1813 g Sbst.: 17.5 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

[Ba<sub>2</sub>(HCOO)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O (524.8). Ber. Ba 48.91, NO<sub>3</sub> 22.14  
Gef. » 48.80, 49.09, » 22.5.

### VII. Perchlorat-formiat.

20.5 g (<sup>9</sup>/<sub>10</sub> Mole) Bariumformiat werden mit 18 g 50-proz. Perchlorsäure (<sup>9</sup>/<sub>10</sub> Molen) in 30 ccm Wasser kalt gelöst. Die Lösung läßt man offen an der Luft oder über Schwefelsäure verdunsten. Es scheidet sich zuerst Bariumformiat ab, von dem man nach einigen Tagen abfiltriert. Aus dem Filtrat krystallisiert das Salz erst nach längerem Stehen aus. Man wäscht mit wenig Wasser und trocknet über Schwefelsäure. Ausbeute mittelmäßig. Glänzende, schön ausgebildete, etwa erbsengroße Krystalle, anscheinend Würfel mit abgeschnittenen Ecken.

0.2668 g Sbst.: 0.2362 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2467 g Sbst.: 0.2183 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1505 g Sbst.: 17.17 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-KMnO<sub>4</sub><sup>2)</sup>. — 0.1859 g Sbst.: 21.11 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-KMnO<sub>4</sub>. — 0.2780 g Sbst.: 0.0772 g AgCl. — 0.5048 g Sbst.: 0.1368 g AgCl.

[Ba<sub>2</sub>(HCOO)<sub>2</sub>]<sup>ClO<sub>4</sub></sup><sub>HCOO</sub> + 1 H<sub>2</sub>O (526.8).

Ber. Ba 52.13, HCOO 25.60, Cl 6.70.

Gef. » 52.10, 52.07, » 25.67, 25.55, » 6.87, 6.74.

### VIII. Pikrat.

Löst man 9.1 g (<sup>4</sup>/<sub>100</sub> Mole) Bariumformiat mit 4.6 g (<sup>2</sup>/<sub>100</sub> Molen) Pikrinsäure heiß in der gerade hinreichenden Menge Wasser, so scheidet sich

<sup>1)</sup> Die Barium-Werte sind, obwohl sie untereinander in sehr guter Übereinstimmung stehen, zu niedrig; sie würden dem Salz + <sup>1</sup>/<sub>3</sub> H<sub>2</sub>O (ber. 50.76) entsprechen. Indessen tragen wir Bedenken, der Verbindung einen solchen Wassergehalt zuzuschreiben.

<sup>2)</sup> Die Ameisensäure wurde durch Oxydation mit <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-KMnO<sub>4</sub> in alkalischer Lösung bestimmt: Man löst 0.2 g Sbst. in etwa 30 ccm Wasser, fügt <sup>1</sup>/<sub>2</sub> g Natriumcarbonat und 50 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-KMnO<sub>4</sub> hinzu und erhitzt 15 Min. auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wird zuerst überschüssige <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Oxalsäure-Lösung und danach 100 ccm verd. Schwefelsäure zugesetzt. Schließlich titriert man die überschüssige Oxalsäure mit <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-KMnO<sub>4</sub> zurück, wobei man nicht über 40° erwärmt. Die Methode liefert trotz der Umständlichkeit gute Ergebnisse.

beim Erkalten das Formiato-Pikrat gut krystallisiert aus. Man wäscht es mit Wasser und trocknet es über Schwefelsäure. Ausbeute gut. Dunkelgelbe, häufig verwachsene Prismen.

0.2537 g Sbst.: 0.1331 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2515 g Sbst.: 0.1313 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.5109 g Sbst.: 0.2634 g C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH. — 0.5982 g Sbst.: 0.3109 g C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH.

[Ba<sub>2</sub>(HCOO)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O)<sub>2</sub> + 4 H<sub>2</sub>O (892.8).

Ber. Ba 30.78,	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> O 51.08.
Gef. » 30.87, 30.72,	» 51.3, 51.7.

### IX. Ferricyanid-Kaliumformiat.

9.1 g (<sup>4</sup>/<sub>100</sub> Mole) Bariumformiat werden mit 13.2 g (<sup>4</sup>/<sub>100</sub> Molen) Kalium-ferricyanid in etwa 50 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst und die Lösung offen an der Luft oder über Schwefelsäure verdunstet. Das Salz scheidet sich nach einigen Tagen ab. Man darf die Krystalle nicht zu lange in der Mutterlauge liegen lassen, da aus dieser bald auch Kalium-ferricyanid auskrystallisiert. Man kann die Ausgangssalze auch in anderen beliebigen Verhältnissen mischen. Das Formiatosalz krystallisiert dabei immer innerhalb einer bestimmten Konzentrationsgrenze aus, während vorher Bariumformiat und nachher Kalium-ferricyanid sich abscheiden. Wegen der sehr verschiedenen Krystallform der drei Salze kann man dies leicht beobachten. Bei überschüssigem Kalium-ferricyanid, wie oben, scheidet sich vorher kein Bariumformiat ab. Man wäscht mit wenig Wasser und trocknet über Schwefelsäure. Ausbeute klein.

Dunkelrote Krystalle, tiefer gefärbt als Kalium-ferricyanid. Kleinere Krystalle erscheinen als viereckige Platten, große haben würfelförmigen Habitus mit vielen einspringenden Ecken und Kanten. Sie krystallisieren meist in zusammenhängenden Massen; doch kann man bei vorsichtigem Krystallisieren auch einzelne bis etwa 4 mm große Krystalle erhalten.

0.9754 g Sbst.: 0.7457 g BaSO<sub>4</sub>, 0.0882 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.1260 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.9804 g Sbst.: 0.7546 g BaSO<sub>4</sub>, 0.0882 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0.1468 g Sbst.: 12.85 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-KMnO<sub>4</sub><sup>1)</sup>. — 0.2982 g Sbst.: 25.89 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-KMnO<sub>4</sub>.

[Ba<sub>2</sub>(HCOO)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, 2 HCOOK + 8 H<sub>2</sub>O (1830.3).

Ber. Ba 45.18,	Fe 6.12,	HCOO 19.74,	K 4.27:
Gef. » 44.99, 45.29,	» 6.29, 6.32,	» 19.69, 19.53,	» 4.20.

### X. Ferricyanid.

Dieses Salz erhält man, indem man 6.8 g (<sup>3</sup>/<sub>100</sub> Mole) Bariumformiat mit 8.4 g (<sup>3</sup>/<sub>100</sub> Molen) Natrium-ferricyanid unter Erwärmen in Wasser löst, die Lösung filtriert und an der Luft verdunsten läßt. Die mit Wasser gewaschene, aus Filtrierpapier abgepreßte Krystallmasse trocknet man über Schwefelsäure. Ausbeute klein. Dunkelrote, kleine Tafeln, krustenbildend.

0.9262 g Sbst.: 0.7697 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.5935 g Sbst.: 0.4899 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.9263 g Sbst.: 0.0820 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0.9974 g Sbst.: 0.0944 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

[Ba<sub>2</sub>(HCOO)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> + 10 H<sub>2</sub>O (1698.1). Ber. Ba 48.54, Fe 6.57.  
Gef. » 48.90, 48.58, » 6.19, 6.62.

<sup>1)</sup> Die Ameisensäure läßt sich auch neben Ferricyanid nach der unter VII angegebenen Methode titrieren.



## XI. Kobalticyanid-Kaliumformiat.

Man löst unter Erwärmen 9.1 g ( $\frac{4}{100}$  Mole) Bariumformiat und 13.2 g ( $\frac{4}{100}$  Mole) Kalium-kobalticyanid in etwa 50 ccm Wasser und filtriert. Im übrigen gilt das bei IX Gesagte. Hellgelbe Krystalle von derselben Form wie die bei IX beschriebenen.

1.3331 g Sbst.: 1.0143 g Ba SO<sub>4</sub>, 0.0877 g Co, 0.1290 g K<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>. — 0.9144 g Sbst. 0.6982 g Ba SO<sub>4</sub>, 0.0588 g Co, 0.0835 g K<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>. — 0.2139 g Sbst.: 18.68 ccm  $\frac{n}{10}$ -KMnO<sub>4</sub> — 0.1681 g Sbst.: 14.83 ccm  $\frac{n}{10}$ -KMnO<sub>4</sub>.

[Ba<sub>2</sub>(HCOO)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, 2 HCOOK + 8 H<sub>2</sub>O (1836.5).

Ber. Ba 44.88, Co 6.42, HCOO 19.60, K 4.26.

Gef. » 44.78, 44.93, » 6.58, 6.43, » 19.65, 19.85, » 4.34, 4.10.

## XII. Nitoprussiat.

Es werden zur Darstellung desselben 14.5 g Bariumformiat und 15.7 g Nitoprussidnatrium in der gerade hinreichenden Menge Wasser heiß gelöst. Man filtriert die Lösung und läßt sie an der Luft verdunsten. Das nach wenigen Tagen ausgeschiedene Salz wird bald abfiltriert, mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Über das Mengenverhältnis der zu mischenden Komponenten gilt auch hier das bei IX Ausgeführte. Die oben angegebenen Mengen sind durch Ausprobieren als die für die Ausbeute günstigsten gefunden worden. Ausbeute gut. Warzenförmige Aggregate, welche aus rotbraunen, blättrigen, durchscheinenden Krystallen bestehen.

0.7300 g Sbst.: 0.4898 g Ba SO<sub>4</sub>, 0.0893 g Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub>. — 0.8502 g Sbst.: 0.5756 g Ba SO<sub>4</sub>, 0.0980 g Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub>. — 0.1996 g Sbst.: 11.51 ccm  $\frac{n}{10}$ -K Mn O<sub>4</sub><sup>1)</sup>. — 0.1748 g Sbst.: 10.19 ccm  $\frac{n}{10}$ -K Mn O<sub>4</sub>.

[Ba<sub>2</sub>(HCOO)<sub>2</sub>][Fe(CN)<sub>5</sub>NO] + 6 H<sub>2</sub>O (688.6).

Ber. Ba 39.91, Fe 8.11, HCOO 13.07.

Gef. » 39.5, 39.8, » 8.6, 8.1, » 12.98, 13.12.

## C. Triacetato-tricer-Verbindungen.

## XIII. Perchlorat-acetat.

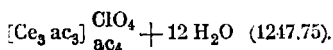
Man löst 6.5 g ( $\frac{2}{100}$  Mole) Ceracetat (Ce(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> + 0.5 H<sub>2</sub>O) mit 4 g 50-proz. Perchlorsäure ( $\frac{4}{100}$  Molen) in Wasser. Die Lösung wird auf dem Wasserbade bis zu Sirupdicke eingedampft, dann läßt man an der Luft stehen. Die Verbindung scheidet sich nach längerer Zeit aus der sehr dickflüssigen Lösung ab. Sie wird abgesaugt und gründlich auf Filtrierpapier abgepreßt. Ausbeute  $\frac{1}{2}$ —1 g. Meist sehr feine, lange, weiße Säulen, strahlenförmig aggregiert. Mitunter erhält man auch derbere Krystalle.

0.1848 g Sbst.: 0.0768 g Ce O<sub>2</sub><sup>2)</sup>. — 0.1142 g Sbst.: 0.0472 g Ce O<sub>2</sub>. — 0.3004 g Sbst.: 0.0716 g Ag Cl. — 0.2026 g Sbst.: 0.0454 g Ag Cl. — 0.2098 g Sbst.: 24.72 ccm  $\frac{n}{10}$ -Oxalsäure und 24.74 ccm  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge<sup>3)</sup>.

1) Um die Ameisensäure nach dem oben unter VII beschriebenen Verfahren bei diesem Salz bestimmen zu können, muß man die Prussidsäure vorher entfernen. Man fällt sie am besten in heißer Lösung mit überschüssigem Cadmiumsulfat und filtriert den Niederschlag nach einem halben Tage ab.

2) Das Cer wurde folgendermaßen als Dioxyd bestimmt: etwa 0.2 g Sbst. werden in neutraler Lösung mit 30 ccm 5-proz. Oxalsäure Lösung heiß gefällt. Der abfiltrierte Niederschlag wird getrocknet und 5—10 Min. auf dem Gebläse erhitzt. Ist die ursprüngliche Lösung der Substanz sauer, so muß die Säure vorher vollkommen entfernt werden. Man darf auch nicht mit Natriumoxalat fällen.

3) Die Prozente Essigsäure wurden bei diesem und den folgenden Salzen nicht mehr wie bei den Barium-acetato-Verbindungen ausgerechnet, da sich aus



Ber. Ce 33.68, Cl 5.68,  $\text{CH}_3\text{COO}$  s. S. 536 Anm. 3.  
Gef. » 33.84, 33.65, » 5.9, 5.54.

#### XIV. Pikrat-acetat.

Dieses Salz erhält man, wenn man eine Lösung von 6.5 g ( $\frac{2}{100}$  Molen) Ceracetat und 2.3 g ( $\frac{1}{100}$  Mol) Pikrinsäure in Wasser an der Luft verdunsten läßt, im Laufe einiger Tage. Schneller, aber weniger gut krystallisiert, bekommt man es durch Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade, wobei es sich schon in der Hitze ausscheidet. Man wäscht mit Wasser und trocknet über Schwefelsäure. Ausbeute etwa 1—2 g. Bei langsamem Verdunsten erhält man bis 1 ccm große, prachtvoll orangerote Krystalle mit stark glänzenden Flächen. Rechteckige Tafeln mit abgeschrägten Kanten.

0.1851 g Sbst.: 0.0632 g  $\text{CeO}_2$ . — 0.2205 g Sbst.: 0.0748 g  $\text{CeO}_2$  — 0.3492 g Sbst.: 0.1588 g  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ . — 0.1963 g Sbst.: 0.0892 g  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ . — 0.1370 g Sbst.: 24.72 ccm  $n_{10}^D$ -Oxalsäure und 24.83 ccm  $n_{10}^D$ -Kalilauge.

$[\text{Ce}_3\text{ac}_3]\frac{\text{pikr}_3}{\text{ac}_3} + 3\text{H}_2\text{O} \quad (1512.7).$  Ber. Ce 27.83,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}$  45.24.  
Gef. » 27.80, 27.62, » 45.28, 45.24.

#### XV. Nitrat.

Zur Darstellung dieses Salzes löst man 6.5 g ( $\frac{2}{100}$  Mole) Ceracetat mit 4 g konz. Salpetersäure von 63% ( $\frac{1}{100}$  Molen) in Wasser, dampft die Lösung auf dem Wasserbade bis zu Sirupdicke ein und läßt an der Luft stehen. Das Acetato-nitrat scheidet sich nach einigen Tagen aus. Man wäscht mit möglichst wenig kaltem Wasser, preßt gut ab und trocknet über Schwefelsäure. Ausbeute etwa 1—2 g. Sechseckige, aufeinandergeschichtete Platten. Schwach rosa gefärbt. (vielleicht durch geringe Verunreinigungen durch andere seltene Erden?).

0.1891 g Sbst.: 0.0789 g  $\text{CeO}_2$ . — 0.1706 g Sbst.: 0.0717 g  $\text{CeO}_2$ . — 0.3588 g Sbst.: 17.31 ccm  $n_{10}^D$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — 0.2394 g Sbst.: 11.62 ccm  $n_{10}^D$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — 0.1755 g Sbst.: 24.74 ccm  $n_{10}^D$ -Oxalsäure und 24.85 ccm  $n_{10}^D$ -Kalilauge.

Bei mehrtägigem Erhitzen auf 100° bis zur Gewichtskonstanz ergaben sich folgende Gewichtsverluste: 0.2227 g Sbst.: 0.0331 g = 14.9%  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.3388 g Sbst.: 0.0528 g = 15.6%  $\text{H}_2\text{O}$ ; ber. für 10  $\text{H}_2\text{O}$ : 14.58%.

$[\text{Ce}_3\text{ac}_3](\text{NO}_3)_6 + 13\text{H}_2\text{O} \quad (1125.7).$  Ber. Ce 34.10,  $\text{NO}_3$  30.15,  
Gef. » 33.97, 34.22, » 29.91, 30.08.

#### XVI. Chromat.

6.5 g ( $\frac{2}{100}$  Mole) Ceracetat und 3 g ( $\frac{1}{100}$  Mol) Kaliumbichromat werden fein zerrieben und mit 10 ccm Wasser übergossen, worauf man einige Zeit bei mäßiger Wärme stehen läßt. Man versetzt hierauf das Gemisch allmählich unter Umrühren mit insgesamt 80 ccm Wasser und 2 ccm Eisessig und erhitzt zum Sieden. Der Niederschlag soll dann rotbraun sein und unter dem Mikroskop gleichmäßig krystallinisch erscheinen. Ist er noch durch amorphes Cerchromat verunreinigt, was man schon an der schmutzig dunkelbraungrünen Farbe erkennt, so wird er abfiltriert und noch einmal mit der

den gleichen bei der Titration verbrauchten Mengen von  $n_{10}^D$ -Säure und -Lauge ergibt, daß es sich um ein Neutralsalz handelt.

gleichen Menge Wasser und Eisessig wie oben in der Siedehitze behandelt. Hierdurch wird er einheitlich. Man wäscht ihn mit Wasser und trocknet ihn über Schwefelsäure. Gelbbraunes Pulver, unter dem Mikroskop bei starker Vergrößerung gelbrote, ineinander verwachsene Krystalle.

0.1595 g Sbst.: 0.0778 g  $\text{CeO}_2$ . — 0.2425 g Sbst.: 0.1176 g  $\text{CeO}_2$ . — 0.1910 g Sbst.: 16.73 ccm  $n_{D}^{20}/_{10}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . — 0.2386 g Sbst.: 20.15 ccm  $n_{D}^{20}/_{10}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . — 0.3399 g Sbst.: 0.0834 g  $\text{CO}_2$ , 0.0623 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1749 g Sbst.: 0.0378 g  $\text{CO}_2$ , 0.0413 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$[\text{Ce}_3\text{ac}_3](\text{CrO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  (1053.7).

Ber. Ce 39.93, Cr  $\text{O}_4$  33.03, C 6.85, H 1.99.

Gef. » 39.7, 39.5, » 33.1, 32.6, » 6.7, 6.4, » 2.1, 2.4.

## XVII. Chlorid-acetat.

Man löst 6.5 g ( $2/_{100}$  Mole) Ceracetat mit 4 g konz. Salzsäure von 36.5% ( $4/_{100}$  Molen) in Wasser, dampft die Lösung zum Sirup ein und läßt an der Luft erkalten. Das Salz muß sich innerhalb eines Tages abgeschieden haben. Ist dies nicht der Fall, so erhitzt man die sirupdicke Lösung noch weiter, bis das Salz in der Kälte nach einigen Stunden auskrystallisiert. Bei sehr langsamem Verdunsten bilden sich andere Chloride, die noch näherer Untersuchung bedürfen. Die Krystalle werden gut abgepreßt und kurze Zeit an der Luft getrocknet. Ausbeute gut. Farblose, etwa 1 mm dicke, kurze Säulen.

0.1563 g Sbst.: 0.0759 g  $\text{CeO}_2$ . — 0.1179 g Sbst.: 0.0540 g  $\text{CeO}_2$ . — 0.2424 g Sbst.: 0.0519 g  $\text{AgCl}$ . — 0.1621 g Sbst.: 0.0352 g  $\text{AgCl}$ .

Bei mehrtägigem Erhitzen auf  $100^\circ$  bis zur Gewichtskonstanz ergaben 0.1775 g Sbst. 0.0297 g Gewichtsverl. = 16.73%  $\text{H}_2\text{O}$ ; ber. für 24 Mol.: 16.42%.

$2[\text{Ce}_3\text{ac}_3]_{\text{ac}}^{\text{Cl}_2}, \text{Ceac}_3 + 28\text{H}_2\text{O}$  (2426.7). Ber. Ce 37.31, Cl 5.39

Gef. » 37.39, 37.29, » 5.30, 5.37.

Die Beschaffung der für diese Untersuchung nötigen Stoffe verdanken wir der Justus-Liebig-Gesellschaft und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.

Würzburg, im Januar 1923.

## 73. Julius v. Braun und Werner Schirmacher: Ungesättigte Reste in chemischer und pharmakologischer Beziehung (IV.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 23. Dezember 1922.)

Aus den in den drei ersten Mitteilungen über diesen Gegenstand<sup>1)</sup> beschriebenen Versuchen kann der sichere Schluß gezogen werden, daß in einem ungesättigten Kohlenwasserstoffrest, wenn er an Halogen, Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff gebunden ist, die  $\beta, \gamma$ -Stellung der Doppelbindung zu diesen vier Elementen ganz allgemein eine besonders lockere Bindung zur Folge hat, und daß Hand in Hand damit vielfach auch die pharmakologischen Wirkungen gewisser Derivate beeinflußt zu werden pflegen. Immer ist das letztere nicht der Fall, wie z. B. ein Vergleich der den Butenrest  $-\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2-$  enthaltenden Stoffe mit analog gebauten, den Allyl- $(\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}_2-)$  und den Cinnamyl- $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2-)$ -Rest enthal-

<sup>1)</sup> B. 51, 79 [1918]; 54, 2081 [1921]; 55, 3536 [1922].