

ziation, die Molekulargewichts-Bestimmung, zwischen den Formeln I und II natürlich nicht entscheiden kann. Die Additionsfähigkeit, z. B. gegenüber Brom und Stickstoffdioxyd, die der Stoff besitzt, ist kein Beweis für seine Radikal-Natur, da auch gelockerte Bindungen von diesen Reagenzien aufgespalten werden. Die Prüfung auf Gültigkeit des Beerschen Gesetzes zeigt keine Abweichung. Diese Tatsache würde bedeuten, daß das Radikal vollständig dissoziiert ist. Es bleibt also nur übrig, nach Derivaten zu suchen, die unvollständig dissoziiert sind, um daran die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes zu prüfen.

Ein solches Derivat entsteht bei der Zersetzung der Anisilsäure. Erhitzt man 0.1 g der Säure im Reagensglas einige Sekunden über freier Flamme, so erhält man eine tief blaugüne Schmelze, die beim Abkühlen ihre Farbe vollständig verliert. Löst man die Schmelze in Toluol, so kann man die Abhängigkeit der Farbe von der Temperatur noch schöner beobachten. Die Lösung ist bei Zimmer-Temperatur rein gelb, färbt sich zwischen 50° und 80° grünlich und zeigt beim Kochen ein grünstichiges Blau. Beim Abkühlen geht die Farbe wieder auf gelb zurück. Man kann dieses Farbenspiel beliebig oft wiederholen. Bei 80° zeigt die Lösung eine sehr starke Abweichung vom Beerschen Gesetz. Wir haben es also sicher mit der Lösung eines Radikals zu tun. Die Isolierung des assoziierten Stoffes in krystallinem Zustand ist noch nicht gelungen. Über eine eingehende Untersuchung dieser neuen Klasse von Radikalen hoffe ich später zu berichten.

Münster i. W., Februar 1929.

144. F. Schimmel: Über das Ennea- und Dihydrat des Eisenbromürs.

[Aus d. Chem.-techn. u. Elektrochem. Institut d. Techn. Hochschule Darmstadt.]
(Eingegangen am 8. Februar 1929.)

Da bei einer Reihe von Fabrikationsprozessen das Eisenbromür als Zwischenprodukt auftritt, so ist es von einigem Interesse, seine Hydrate, deren Umwandlungspunkte und Löslichkeiten in Wasser zu kennen.

Bisher waren durch Krystallisation aus wäßriger Lösung nur das Hexahydrat und das Tetrahydrat erhalten worden. Durch Messung der Dissoziations-Spannung der festen Salze glaubte ferner Lescoeur¹⁾, außer einem Hexahydrat, die Existenz eines Di- und Monohydrats nachgewiesen zu haben, die jedoch, weil unsicher, nicht in die Literatur aufgenommen sind. Von den Umwandlungspunkten war derjenige des Hexahydrats in das Tetrahydrat ungefähr bekannt; Volkmann²⁾ gibt hierfür $+47 \pm 2.5^{\circ}$ an. Étard³⁾ nennt einige wenige Löslichkeits-Zahlen im Bereiche von -21° bis $+95^{\circ}$, die jedoch ziemlich stark streuen.

Für die folgenden Untersuchungen diente als Ausgangsmaterial chemisch reines Eisen, das in wäßriger Bromwasserstoffsäure gelöst wurde. Durch

¹⁾ Lescoeur, Ann. Chim. Phys. [7] **2**, 104 [1894]. ²⁾ Volkmann, C. **1894**, II 610.

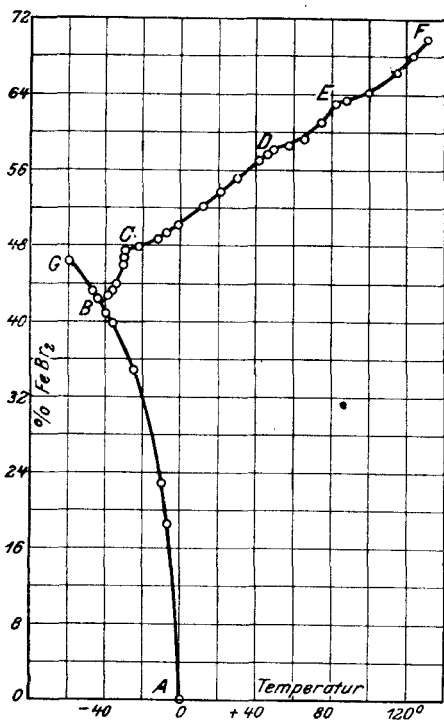
³⁾ Étard, Ann. Chim. Phys. [7] **2**, 1213 [1894].

Krystallisation aus wäßriger Lösung wurden reine Salze erhalten. Die Abwesenheit von Ferri-Ionen und freier Säure ließ sich durch Bestimmung des Eisen- und Brom-Gehaltes erweisen. Zudem verliert die Mutterlauge schon bei ganz geringem Bromid-Gehalt ihre rein grüne Farbe.

Die Eislinie wurde derart bestimmt, daß in etwa 50 ccm Wasser steigende Mengen von Eisenbromür gegeben und alsdann die höchste Temperatur abgelesen wurde, bei der Eis noch als feste Phase zugegen war.

Die Gleichgewichte Eisenbromür-hydrat-Wasser mit Salz als Bodenkörper wurden in der Weise ermittelt, daß die Lösungen mit überschüssigem Salz solange bei gleichbleibender Temperatur gerührt wurden, bis sich in ihnen keine Konzentrations-Änderungen mehr feststellen ließen; oder aber es wurde die Temperatur bestimmt, bei der eine bestimmte Menge Eisenbromür-Hydrat sich gerade in der überstehenden Flüssigkeitsmenge auflöste. Wegen starker Übersättigungs-Erscheinungen war es nicht möglich, durch Abkühlen einer bei höherer Temperatur gesättigten Lösung zu Gleichgewichts-Konzentrationen zu gelangen.

Die Versuche bei Temperaturen von 50° an aufwärts wurden in geschlossenem Gefäß durchgeführt. Zum Probenehmen und Wägen derselben diente eine Pipette, wie sie schon bei Bestimmung der Löslichkeiten des Eisenchlorürs⁴⁾ verwendet worden war; sie wurde durch eine der Bohrungen



des Gummistopfens hindurchgesteckt, der das Versuchsgefäß abschloß. Zur Vermeidung von Oxydationen wurde stets in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre gearbeitet.

Die gefundenen Werte sind in der Tabelle auf S. 965 und graphisch in nebenstehender Figur wiedergegeben. Als Abszisse sind die Temperaturen, als Ordinate die Gewichtsprozent des gelösten FeBr₂ aufgetragen. Die stabilen Gleichgewichte des Systems liegen auf dem Kurvenzug ABCDEF. Längs der Kurve A B befinden sich Eisenbromür-Lösungen steigender Konzentrationen im stabilen Gleichgewicht, längs der Kurve A G, die bis -60° verfolgt wurde, im instabilen Gleichgewicht mit Eis als Bodenkörper.

Die Knickpunkte C und E in der Löslichkeits-Kurve bei +83° und bei -29,3° zeigten, daß außer den beiden bekannten Hydraten oberhalb bzw. unterhalb jener Temperaturen noch andere niedrigere

⁴⁾ F. Schimmel, Ztschr. anorgan. Chem. 176, 285 [1928].

bzw. höhere Hydrations-Stufen vorhanden sein mußten. Zur Definierung der bei tiefen Temperaturen im Intervall von -43.5° bis -29.3° beständigen Hydrat-Stufe wurde eine bei -30° gesättigte Lösung von FeBr_2 in Äther-Kohlensäure unter die Temperatur des eutektischen Punktes abgekühlt. Die sehr starke Übersättigung der Lösung wurde durch längeres intensives Reiben der Gefäßwände aufgehoben und die völlig erstarrte Masse alsdann auf eine Kühlnutsche gegeben. Als Kühlflüssigkeit diente entweder ein Äther-Kohlensäure-Brei, oder auf etwa -45° gekühlter Alkohol. Die Nutsche war mit einem Deckel dicht verschlossen, durch dessen zwei Bohrungen ein Thermometer und ein Kohlensäure-Zuleitungsrohr geführt waren. Letzteres diente einmal zur Fernhaltung der Luft und dann zum Regulieren der Temperatur. Die Säure wurde einem Kippschen Apparat entnommen und mittels einer Kupferrohr-Schlange, die in einer Äther-Kohlensäure-Mischung lag, mehr oder weniger tief gekühlt, je nach ihrer Strömungs-Geschwindigkeit. Die Temperatur ließ sich auf diese Weise bei etwa -40° befriedigend konstant halten. Auf dem Filter blieb bei dieser Temperatur ein rein grünes, feinkrystallines Salz zurück, nachdem das Kryohydrat bei -43.6° geschmolzen und langsam abgesaugt war. Das Eisenbromür wurde noch längere Zeit bei dieser tiefen Temperatur möglichst trocken abgesaugt, dann eine Probe davon in ein tariertes Wägegglas gegeben und analysiert.

$\text{FeBr}_2, 9 \text{ aq.}$ Ber. Fe 14.5, Br 41.8. Gef. Fe 14.2, Br 40.8.

Zur Darstellung des wasser-ärmeren, oberhalb $+83^{\circ}$ bis zum Siedepunkt 132° der gesättigten Lösung beständigen Hydrates wurde eine ge-

| Temp. $^{\circ}$ | g FeBr_2 in 100 g Lösung | Bodenkörper | Temp. $^{\circ}$ | g FeBr_2 in 100 g Lösung | Bodenkörper |
|------------------|---|---|------------------|---|---|
| 0 | 0 | Eis | 7.0 | 49.6 | $\text{FeBr}_2, 6 \text{ aq}$ |
| - 6.1 | 18.5 | .. | - 1.8 | 50.3 | .. |
| - 10.7 | 22.8 | .. | + 12.0 | 52.2 | .. |
| - 25.0 | 35.2 | .. | + 12.5 | 52.3 | .. |
| - 36.5 | 40.0 | .. | + 21.0 | 53.9 | .. |
| - 38.5 | 40.5 | .. | + 30.0 | 55.4 | .. |
| - 40.0 | 41.0 | .. | + 41.8 | 57.2 | .. |
| - 45.0 | 42.7 | .. | + 43.0 | 57.6 | .. |
| - 47.0 | 43.4 | .. | + 46.5 | 58.0 | .. |
| - 60.0 | 46.5 | .. | + 48.5 | 58.4 | .. |
| - 43.6 | 42.25 | Eis + $\text{FeBr}_2, 9 \text{ aq}$ | + 49.0 | 58.45 | $\text{FeBr}_2, 6 \text{ aq} + \text{FeBr}_2, 4 \text{ aq}$ |
| - 39.0 | 43.1 | $\text{FeBr}_2, 9 \text{ aq}$ | + 49.5 | 58.5 | $\text{FeBr}_2, 4 \text{ aq}$ |
| - 37.0 | 43.5 | .. | + 52.0 | 58.6 | .. |
| - 34.6 | 44.1 | .. | + 57.0 | 58.8 | .. |
| - 30.7 | 46.25 | .. | + 65.0 | 59.5 | .. |
| - 30.0 | 47.0 | .. | + 75.0 | 61.5 | .. |
| - 29.3 | 47.65 | $\text{FeBr}_2, 9 \text{ aq} + \text{FeBr}_2, 6 \text{ aq}$ | + 83.0 | 63.3 | $\text{FeBr}_2, 4 \text{ aq} + \text{FeBr}_2, 2 \text{ aq}$ |
| - 28.0 | 47.7 | $\text{FeBr}_2, 6 \text{ aq}$ | + 88.0 | 63.6 | $\text{FeBr}_2, 2 \text{ aq}$ |
| - 22.0 | 48.0 | .. | + 100.0 | 64.8 | .. |
| - 12.5 | 48.7 | .. | + 116.0 | 66.6 | .. |
| - 9.0 | 49.4 | .. | + 124.0 | 68.5 | .. |
| - 8.0 | 49.5 | .. | + 132.0 | 70.2 | .. |

eignete Menge $\text{FeBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ im siedenden Wasserbade längere Zeit erwärmt. Das blaßgrüne Salz wurde abfiltriert und im CO_2 -gefüllten Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

FeBr_2 , 2 aq. Ber. Fe 21.8, Br 62.8. Gef. Fe 21.7, Br 62.5.

Die Kurvenabschnitte B C geben demnach die Gleichgewichte der wäßrigen Lösungen mit dem Enneahydrat, C D diejenigen mit dem Hexahydrat, D E die mit dem Tetrahydrat und endlich F F die mit dem Dihydrat des Eisenbromürs als Bodenkörper wieder. Der kryohydratische Punkt der Lösung wurde durch graphische Interpolation bei $t = -43.6^\circ$ und 42.25% FeBr_2 ermittelt, der Umwandlungspunkt C des Enneahydrates in das Hexahydrat liegt bei 29.3° , der Umwandlungspunkt D des Hexahydrats in das Tetrahydrat bei $+49.0^\circ$ und endlich der Umwandlungspunkt E des Tetrahydrates in das Dihydrat bei $+83^\circ$. Die gesättigte Lösung siedet bei 132° und enthält dann 70.2% FeBr_2 .

Zum Schlusse sei noch erwähnt, daß alle Hydratations-Stufen des Eisenbromürs von rein grüner Farbe sind. Das im Handel als „rötliches, hygroskopisches Pulver“ befindliche Ferrum bromatum verdankt seine Farbe einem mehr oder minder beträchtlichen Ferri-Gehalt.

145. A. Hantzsch: Über Ester der Amino-azobenzol-sulfonsäuren, $\text{R}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$.

(Eingegangen am 15. Februar 1929.)

Die bisher unbekanntenen Helianthin-ester darzustellen, war deshalb von theoretischem Interesse, weil sie die einzigen konstitutiv und daher auch optisch unveränderlichen Derivate dieser Indicatoren sind, so daß sie durch Vergleich ihrer Absorptionsspektren mit denen der freien Indicatoren und ihrer Salze mit Basen und Säuren wichtige Aufschlüsse über deren z. T. noch umstrittene Konstitution ergeben konnten. Von diesen Helianthin-estern konnten wenigstens die Methylester, freilich nur in sehr schlechter Ausbeute, sowohl aus den freien Säuren durch Behandlung mit Diazomethan als auch aus ihren Alkalisalzen durch Dimethylsulfat erhalten werden. Untersucht wurden von den im festen Zustand gelben Helianthinen die einfache Amino-azobenzol-sulfonsäure und die Dimethyl-*o*-toluidinazo-benzol-sulfonsäure; von den roten Helianthinen Mono-, Dimethyl- und Diäthylamino-azobenzol-sulfonsäure.

Alle reagieren mit sehr verschiedener Geschwindigkeit und mehr oder minder glatt, am schlechtesten das Dimethyl-Derivat. Und da wohl die früheren Versuche nur mit diesem wichtigsten Indicator, dem roten Dimethyl-helianthin angestellt wurden, ist es erklärlich, daß diese Ester bisher noch nicht erhalten worden sind. Relativ am besten läßt sich das Diäthyl-helianthin esterifizieren, weshalb diese Versuche zuerst besprochen werden mögen.

Diäthyl-helianthin-methylester, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OCH}_3$: 0.4 g Diäthyl-helianthin wurde in einem mit Bunsen-Ventil verschlossenen Kölbchen mit einer aus 1 ccm Nitroso-methyl-urethan bereiteten Lösung von Diazomethan in etwa 30 ccm Äther übergossen.