

Direktor Dr. S. Flexner, und im Physikalischen Institut der Universität Manchester, Direktor Prof. W. L. Bragg, Abteil. Dr. Bradley, zu Ende geführt. Den oben genannten Herren, besonders Hrn. Prof. Baudisch, bin ich zu großem Dank verpflichtet.

Manchester, im März 1929.

## 229. F. Oberhauser und J. Schormüller: Das Verhalten des Bromcyans und der Blausäure gegenüber Eisensalzen (Beitrag zur Theorie der Oxydationsprozesse).

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 16. April 1929.)

Versuche zur Darstellung von Additionsprodukten des Bromcyans an Antimonpentachlorid, Cupro- und Cupribromid, Phosphortribromid und -chlorid blieben ergebnislos. Dagegen gelang es zum erstenmal beim Eisen, Additionsprodukte ein und desselben Elementes in zwei Oxydationsstufen nebeneinander darzustellen und zum Teil auch ineinander umzuwandeln. Vergleicht man die Oxydationswirkung des Bromcyan-Moleküls mit der des Sauerstoff-Moleküls, so kommt man zu experimentellen Ergebnissen, die einen interessanten Beitrag liefern zu der von Bach<sup>1)</sup>, Engler<sup>2)</sup> und Manchot<sup>3)</sup> entwickelten Theorie der Oxydation.

Den folgenden Versuchen zufolge ist das Bromcyan-Molekül wegen der unsymmetrischen Natur seines Aufbaues sehr geeignet, primäre Oxydationsvorgänge zu verfolgen, weil ja die beiden Komponenten des Bromcyan-Moleküls verschieden sind und sich daher über ihren Verbleib leicht eine Entscheidung treffen läßt. Gleich den für FeSO<sub>4</sub>, NO von Manchot aufgezeigten Verhältnissen wird hier die Oxydation des Eisen(II)-bromides zum Eisen(III)-bromid differenziert durch die Existenz einer Zwischenstufe von Eisen(II)-bromid mit Bromcyan. In erster Reaktion bildet sich der Additionskörper, der dann beim Erhitzen die oben erwähnte Zersetzung erleidet. Erhitzt man FeBr<sub>2</sub> mit überschüssigem Bromcyan, so bildet sich ein Körper der Formel Fe<sub>3</sub>Br<sub>8</sub>, 3 BrCN, (CN)<sub>2</sub>, der bei tensimetrischem Abbau in das reine Bromid Fe<sub>3</sub>Br<sub>8</sub> übergeht.

Das in der Literatur unter dem Namen Ferribromid angeführte Produkt erwies sich stets als ein Ferri-ferro-bromid der Formel Fe<sub>3</sub>Br<sub>8</sub>, wie auch neuere Arbeiten von Weinland<sup>4)</sup> zeigten. Es reagiert schon bei gewöhnlicher Temperatur oder beim schwachen Anwärmen mit Bromcyan unter Bildung des Körpers Fe<sub>3</sub>Br<sub>8</sub>, 4 BrCN.

Während aus FeBr<sub>2</sub> oder Fe<sub>3</sub>Br<sub>8</sub> durch Behandeln mit Bromcyan auf keine Weise das reine Ferribromid zu erhalten war, gelang es, über Fe<sub>3</sub>Br<sub>8</sub>, 4 BrCN zu einer Additionsverbindung des gesättigten FeBr<sub>3</sub> an Bromcyan zu gelangen, ausgehend von der Erwägung, daß Fe<sub>3</sub>Br<sub>8</sub> in der Verbindung mit Bromcyan als maskiert zu betrachten ist und so zur Ferribromid-Bildung mehr neigen sollte als Fe<sub>3</sub>Br<sub>8</sub> an sich.

<sup>1)</sup> Bach, Compt. rend. Acad. Sciences **124**, 951; Chem.-Ztg. **1897**, 398, 436.

<sup>2)</sup> Engler, B. **33**, 1997 [1900], **30**, 1669 [1897]; Ztschr. anorgan. Chem. **29**, 7.

<sup>3)</sup> Manchot, A. **314**, 177 [1900].

<sup>4)</sup> Weinland, Ztschr. anorgan. Chem. **173**, 49 [1928].

Zum Vergleich mit diesen Bromcyan-Eisenhalogeniden wurde ein Additionsprodukt von Blausäure an  $\text{Fe}_3\text{Br}_8$  der Formel  $\text{Fe}_3\text{Br}_8 \cdot 5\text{HCN}$  dargestellt, das in seinen Eigenschaften weitgehende Analogie mit der entsprechenden Bromcyan-Verbindung zeigt und interessante Ausblicke gestattet auf gegenseitige Vertretbarkeit von Bromcyan, Blausäure und Dicyan im Molekül der Additionskörper, weiterhin den Valenz-Anspruch dieser Liganden klärte.

Im Falle der Bromcyan-Additionsprodukte stellt die Verbindung des reinen Ferri-Eisens  $3\text{FeBr}_3 \cdot 4\text{BrCN}$  die höchste Stufe der erhaltenen Körper dar und zeigt in der Neigung, allmählich Brom abzuspalten, diese Übersättigung deutlich. Im Vergleich damit ist  $\text{Fe}_3\text{Br}_8 \cdot 4\text{BrCN}$  die koordinativ gesättigte Verbindung, befriedigt also alle Residual-Affinitäten am vollkommensten.

Ein Vergleich der beiden Additionsprodukte  $\text{Fe}_3\text{Br}_8 \cdot 4\text{BrCN}$  und  $\text{Fe}_3\text{Br}_8 \cdot 5\text{HCN}$  erweist die größere Bedeckungsfähigkeit des Bromcyan-Moleküls gegenüber dem Blausäure-Molekül. Diese Tatsache zeigt sich präzisiert in der Existenz des Körpers  $\text{Fe}_3\text{Br}_8 \cdot 3\text{BrCN} \cdot (\text{CN})_2$ . Hier treten an Stelle des fehlenden Bromcyan-Moleküls zwei Cyangruppen in den Komplex, derart, daß hierdurch die alte Stabilität der Verbindung  $\text{Fe}_3\text{Br}_8 \cdot 4\text{BrCN}$  erhalten bleibt. Die Verhältnisse finden wohl eine Erklärung, hergeleitet von Gesichtspunkten, wie sie Fajans<sup>5)</sup> und andere in der Deformations-Theorie entwickeln, wonach die Kraftfeld-Wirkung der Halogene mit ihrer zunehmenden Größe abnimmt, so daß das Gegen-Ion weniger deformiert wird.

Die Farbe der Verbindungen wird mit steigender Addition immer intensiver. Ausgehend vom hellgefärbten  $2\text{FeBr}_2 \cdot \text{BrCN}$  vertieft sie sich über das tombakglänzende  $\text{Fe}_3\text{Br}_8 \cdot 3\text{BrCN} \cdot (\text{CN})_2$ , das tiefbraune  $\text{Fe}_3\text{Br}_8 \cdot 4\text{BrCN}$  bis zu dem fast schwarzen  $3\text{FeBr}_3 \cdot 4\text{BrCN}$ . Sämtliche Verbindungen sind gut krystallisiert zu erhalten.

### Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Bromcyan auf Eisen(II)-bromid.

Zur Darstellung des Additionskörpers wurde 1 Mol. Eisen(II)-bromid mit 3 Molen Bromcyan im Kolben unter Feuchtigkeits-Ausschluß kurze Zeit auf  $60^\circ$  erwärmt, das Reaktionsgemisch in kaltem Wasser abgeschreckt und mit absolut trockenem Schwefelkohlenstoff, der nach der beim Titan-tetrabromid-Bromcyan angebenen Methode<sup>5a)</sup> gereinigt war, mehrmals ausgezogen, wodurch der Überschuß des Bromcyans entfernt wird. Zur Klärung der Frage, ob bei solcher Behandlung kein chemisch gebundenes Bromcyan in Lösung geht, wurde in einem anderen Ansatz das überschüssige Bromcyan mit trockenem Stickstoff entfernt. Gleich ausfallende Analysen zeigten die Beständigkeit des Körpers gegen Schwefelkohlenstoff. Wesentlich zur Darstellung ist das Einhalten der angegebenen Temperatur.

Der Körper ist leicht löslich in Wasser und wesentlich hygroskopischer als Eisen(II)-bromid; an feuchter Luft zerfließt er sofort zu einer braunen Flüssigkeit. Säuren, wie Salz- oder Schwefelsäure, lösen leicht unter schwacher Grünfärbung und Bromcyan-Entwicklung, während Eisen(II)-bromid an sich ziemlich schwer löslich ist. In Äther, Alkohol, Schwefelkohlenstoff,

<sup>5)</sup> C. Fajans, Naturwiss. **11**, 165 [1923].

<sup>5a)</sup> vergl. S. 1437 dieses Heftes.

Tetrachlorkohlenstoff und in anderen gebräuchlichen Solvenzien ist er unlöslich.

Zur Analyse wurde ein Teil der Substanz mit Salzsäure gelöst, Eisen jodometrisch bestimmt. Zur Kontrolle des zweiwertigen Eisens wurde in einer Probe der mit Salzsäure gelösten Substanz nach Manchot und Oberhauser<sup>6)</sup> Eisen direkt titriert. Brom und Bromcyan wurden getrennt bestimmt derart, daß zuerst bei 50—60° mit verdünnter Schwefelsäure im Stickstoffstrom Bromcyan in Ammoniak geleitet und gebildetes Bromid argentometrisch ermittelt wurde. Sodann konnte durch Kaliumpermanganat in der gleichen Substanz, nach Vertreiben des Bromcyans, Brom in Freiheit gesetzt, in angesäuertes Kaliumjodid destilliert und ausgeschiedenes Jod in der Vorlage titriert werden.

1) Fe(II): 0.3770 g Sbst.: 11.64 ccm  $n_{10}$ -Br-KBr. Gef. Fe(II) 17.24. — 2) Fe, Gesamt- 0.5797 g Sbst.: 18.55 ccm  $n_{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Gef. Fe, Gesamt- 17.87. — 0.4423 g Sbst.: 8.10 ccm  $n_{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(BrCN), 33.03 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>. — 0.2995 g Sbst.: 10.82 ccm  $n_{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Fe). — 0.5621 g Sbst.: 20.14 ccm  $n_{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Fe). — 0.6611 g Sbst.: 12.5 ccm  $n_{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(BrCN), 48.69 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

2 FeBr<sub>2</sub>, BrCN. Ber. Br 59.70, BrCN 19.70, Fe 20.70.  
Gef. „ 59.68, 58.86, „ 19.41, 20.04, „ 20.17, 20.01.

#### Thermische Zersetzung des 2 FeBr<sub>2</sub>, BrCN.

Der Körper 2 FeBr<sub>2</sub>, BrCN wurde im geschlossenen, mit Schliff und Hahn versehenen Rohr auf 160° erhitzt. Die Substanz enthielt dann kein Bromcyan mehr. Während das Ausgangsmaterial frei von Ferri-Eisen war, konnte im Reaktionsprodukt rein qualitativ eine erhebliche Menge von Ferri-, neben Ferro-Eisen festgestellt und quantitativ ermittelt werden. Beim höheren Erhitzen des Ferrokörpers hatte dieser also unter Spaltung des Bromcyanmoleküls eine dem freigewordenen Brom entsprechende Oxydation zum Ferrisalz erfahren, während Cyan teils als Gas im Rohr nachgewiesen werden konnte, teils als Polymerisationsprodukt von dunkler Farbe im Reaktionsprodukt blieb.

Zur Analyse wurde in einer Probe das gesamte Eisen ermittelt, ein zweiter Teil im indifferenten Gas in Salzsäure gelöst und Ferri-Eisen jodometrisch bestimmt. Zur Brom-Ermittlung wurde in verd. Ammoniak zersetzt und das gebildete Bromid argentometrisch bestimmt.

0.2837 g Sbst.: 0.0836 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0.3542 g Sbst.: 5.36 ccm  $n_{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0.3864 g Sbst.: 35.69 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>. — 0.3332 g Sbst.: 0.0907 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0.2477 g Sbst.: 22.43 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

Gef. Fe, Gesamt- 20.61, 19.04, Fe(III) 8.45, Fe(II) 12.08, Br 73.82, 72.37. Fe: Br = 2.0:5.0, 2.0:5.2.

#### Einwirkung überschüssigen Bromcyans auf Eisen(II)-bromid.

Bringt man einen Überschuß von Bromcyan im Bombenrohr bei 100° mit Eisen(II)-bromid ca. 3 Stdn. in Reaktion, so tritt Anlagerung und Bildung einer Ferriverbindung ein, dergestalt, daß das auftretende Dicyan im Molekül verbleibt: 3 FeBr<sub>2</sub> + 5 BrCN = Fe<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>, 3 BrCN, (CN)<sub>2</sub>.

Der entstandene Körper kann durch bloßes Erhitzen nicht in das Ferrisalz übergeführt werden. Er löst sich klar in Wasser mit gelber, etwas grünlichiger Farbe. Erhitzt man bei der Darstellung zu stark, so erfolgt bei der Zersetzung mit Wasser nur teilweise Lösung. Im Rückstand bleiben gelbe,

<sup>6)</sup> Manchot und Oberhauser, Ztschr. anorgan. Chem. **139**, 40 [1924].

amorphe Verharzungsprodukte. In trockner Atmosphäre ist der Körper beständig, an feuchter Luft zerfällt er sofort unter intensivem Bromcyan-Geruch. Das bei der Darstellung erhaltene Produkt geht erst nach einiger Zeit in ein bronzeglänzendes, feinkrystallines Aggregat über, das unter dem Mikroskop dichte, ockerfarbene Krystalldrusen von starkem Metallglanz zeigt. Es schmilzt scharf bei  $107-109^{\circ}$  (korr.) unt. Zers.; beim trocknen Erhitzen entweichen Bromcyan und Brom neben einem leicht schmelzenden Sublimat. Der stickstoff-freie Rückstand besteht aus Ferrioxyd. In allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Substanz unlöslich, Wasser zersetzt sie momentan.

#### Darstellung der Verbindung $\text{Fe}_3\text{Br}_8, 3\text{BrCN}, (\text{CN})_2$ .

2.16 g (1 Mol.) Eisen(II)-bromid wurde mit 10.6 g (10 Mol.) Bromcyan im Bombenrohr unter Feuchtigkeits-Ausschluß ungefähr 3 Stdn. auf  $100^{\circ}$  in einem hohen Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten krystallisiert das Produkt aus dem überschüssigen Bromcyan in braunschwarzen Krystallen, die nach 12 Stdn. im strömenden, trocknen Stickstoff den Überschuß an Bromcyan abgegeben hatten.

Zur Analyse wurde mit konz. Ammoniak 12 Stdn. stehen gelassen, auf 300 ccm verdünnt, Eisen jodometrisch, Brom argentometrisch bestimmt. Stickstoff und Kohlenstoff wurden durch Elementaranalyse ermittelt.

0.5127 g Sbst.: 13.07 ccm  $n_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 48.07 ccm  $n_{10}$ - $\text{AgNO}_3$ . — 0.3128 g Sbst.: 16.0 ccm N ( $22^{\circ}$ , 721 mm). — 0.2415 g Sbst.: 0.0418 g  $\text{CO}_2$ . — 0.3769 g Sbst.: 9.46 ccm  $n_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 35.17 ccm  $n_{10}$ - $\text{AgNO}_3$ . — 0.5456 g Sbst.: 0.0911 g  $\text{CO}_2$ . — 0.2540 g Sbst.: 6.36 ccm  $n_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 23.62 ccm  $n_{10}$ - $\text{AgNO}_3$ . — 0.2819 g Sbst.: 14.60 ccm N ( $22^{\circ}$ , 726 mm). — 0.3060 g Sbst.: 0.0551 g  $\text{CO}_2$ .

$\text{Fe}_3\text{Br}_8, 3\text{BrCN}, (\text{CN})_2$ . Ber. Fe 14.29, Br 74.60, N 5.94, C 5.09.

Gef. Fe 14.24, 14.00, 14.02, Br 74.93, 74.58, 74.32, N 5.61, 5.73, C 4.72, 4.56, 4.91.

Atomverhältnis: Ber. Fe:Br:N:C = 3:11:5:5, gef. Fe:Br:N:C = 3.0:11.01:4.83:4.85.

Der Körper stellt im trocknen Medium eine relativ beständige Substanz dar. Eine Gesamtanalyse der mit strömendem Stickstoff behandelten Substanz zeigte nach 6 Stdn. keine Veränderung der Zusammensetzung, erst nach 12 Stdn. war ein Teil des Bromcyans abdissoziiert. Weiterhin erwies sich der Körper gegen eine mehrmalige Behandlung mit Schwefelkohlenstoff als resistent, auch blieb er im Stickstoffstrom bei  $50^{\circ}$  im Heizblock unverändert trotz 6-stdg. Behandlung. Geht man bei der Darstellung des Körpers wesentlich über  $100^{\circ}$ , so resultiert eine durch Zersetzungsprodukte des Bromcyans verunreinigte Substanz, erkennbar an nicht vollkommener Löslichkeit in Wasser.

Bei der so bemerkenswerten Beständigkeit dieses Körpers gegen Versuche, die beiden Liganden Bromcyan und Dicyan abzuspalten, war es von Interesse, festzustellen, welchen Faktoren die Bindung des Dicyans im Molekül zuzuschreiben sei. Zu diesem Zweck wurde versucht, das Dicyan mit Eisen(II)-bromid, Eisen(III)-bromid und Bromcyan in Reaktion zu bringen. Es zeigte sich, daß die Eisenbromide mit Dicyan zu Anlagerungsverbindungen zusammentreten, während Bromcyan wohl beträchtliche Mengen an Dicyan aufnimmt, ohne damit bei Wasserbad-Temperatur in Reaktion zu treten. Die Versuche führen zu dem Schluß, daß die Fixierung des Dicyans in dem Körper  $\text{Fe}_3\text{Br}_8, 3\text{BrCN}, (\text{CN})_2$  nicht so sehr auf das im

Komplex auftretende Bromcyan zurückzuführen ist, vielmehr seine Haftfestigkeit in erster Linie dem Eisenbromid verdankt. Immerhin wird die Anlagerung des Dicyans durch Anwesenheit von Bromcyan bemerkenswert stabilisiert, so daß selbst bei verhältnismäßig starken Eingriffen das Molekül erhalten bleibt. Hierbei entstanden dicyan-reiche, tiefgefärbte und in manchen Fällen labile Anlagerungsprodukte, deren größte Beständigkeit beim  $\text{Fe}_3\text{Br}_8$  erreicht war. Feststellung optimaler Bedingungen der bei  $100^\circ$  durchgeführten Umsetzungen, sowie analytische Verfolgung der Reaktionen sollen späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

#### Tensimetrische Versuche am $\text{Fe}_3\text{Br}_8, 3\text{BrCN}, (\text{CN})_2$ .

Da die Substanz durch Erhitzen bei Atmosphärendruck nicht ohne weitgehende Zersetzung zum  $\text{Fe}_3\text{Br}_8$  abgebaut werden konnte, wurde sie bei konstanter Temperatur im Tensimeter behandelt. Auf diesem Wege konnte Bromcyan wie Dicyan abgespalten und Eisen(III)-bromid in Gestalt des  $\text{Fe}_3\text{Br}_8$ , das in der Literatur als „Ferribromid“ angesprochen wird, isoliert werden. Versuche, durch tensimetrischen Abbau das bisher unbekannte, gesättigte  $\text{FeBr}_3$  zu erhalten, blieben erfolglos, da die zur Zersetzung des Körpers  $\text{Fe}_3\text{Br}_8, 3\text{BrCN}, (\text{CN})_2$  notwendige Temperatur zu hoch liegt, um die Existenz des  $\text{FeBr}_3$  zu ermöglichen.

Der Zersetzungsdruck des  $\text{Fe}_3\text{Br}_8$  wurde für  $100^\circ$  zu 12 mm ermittelt und bei den tensimetrischen Messungen berücksichtigt.

Die Schwierigkeit der Gleichgewichts-Einstellung bei Eisen(III)-Salzen, die Ephraim<sup>7)</sup> gelegentlich der Untersuchungen an Amminverbindungen erwähnt, konnte auch hier beobachtet werden. Zur Messung diente die einfache, von G. H. Hüttig<sup>8)</sup> beschriebene Apparatur.

Der Körper zeigte bei  $100^\circ$  eine Tension von 175 mm. Nach dem Einstellen der Tension des  $\text{Fe}_3\text{Br}_8$  wurde der Versuch unterbrochen. Die Substanz löste sich klar in Wasser; Analysen ergaben auf  $\text{Fe}_3\text{Br}_8$  stimmende Werte.

0.1650 g Sbst.: 16.40 ccm  $n_{10}^{\circ}$ - $\text{AgNO}_3$ , 6.00 ccm  $n_{10}^{\circ}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . — 0.1630 g Sbst.: 16.21 ccm  $n_{10}^{\circ}$ - $\text{AgNO}_3$ , 5.79 ccm  $n_{10}^{\circ}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

$\text{Fe}_3\text{Br}_8$ . Ber. Br 79.20, Fe 20.80. Gef. Br 79.44, 79.48, Fe 19.85, 20.30.

Weitere, bei  $160^\circ$  und  $200^\circ$  ausgeführte Abbauprobversuche führten zu weitgehender Zersetzung des Endproduktes.

#### Einwirkung von Bromcyan auf Eisen(III)-bromid.

Zur Darstellung des Additionsproduktes wurden 8.1 g (1 Mol.) Eisen(III)-bromid mit 6.36 g (6 Mol.) trockenem, über Natrium destilliertem Bromcyan im Kolben unter Feuchtigkeits-Ausschluß schwach angewärmt. Bei  $40-50^\circ$  tritt Reaktion unter Verflüssigung des Substrates ein. Beim Erkalten kristallisiert die Additionsverbindung aus, die durch 12-stdg. Stehenlassen im mit Stickstoff durchströmten Exsiccator über Pentoxyd überschüssiges Bromcyan verliert. Dunkelbraune, grünstichig glänzende Krystallmasse, die unter dem Mikroskop braune, derbe, säulenförmige und scharf ausgebildete Prismen zeigt. Beim Zerreiben färbt sich die Substanz leuchtend ziegelrot, an feuchter Luft erfolgt momentane Zersetzung, wobei intensiver Bromcyan-Geruch auftritt. Wasser löst klar gelb, unter Bromcyan-Abspaltung, ohne daß dabei

<sup>7)</sup> Ephraim, B. 50, 531 [1917], 48, 1775 [1915].

<sup>8)</sup> Hüttig, Ztschr. anorgan. Chem. 114, 161 [1920].

irgendwelche Blaufärbung, durch Komplexbildung hervorgerufen, beobachtet werden kann. Die Lösung enthält Ferro- und Ferri-Eisen. Der reine, trockne Körper schmilzt bei 143–145<sup>0</sup> (korr.) unt. Zers.

Bei der Darstellung ist Erhitzen auf eine höhere als die oben angegebene Temperatur zu vermeiden, da schon bei 100<sup>0</sup> Verharzung der Hauptmasse eintritt. Das Fe<sub>3</sub>Br<sub>8</sub> gibt bei dieser Temperatur merkbare Mengen Brom ab, die Bromcyan zu Tribromcyan polymerisieren, was aus fremden<sup>9)</sup>,<sup>10)</sup>,<sup>11)</sup> wie eigenen Versuchen im Bombenrohr hervorgeht.

Die Substanz wurde mit Ammoniak zersetzt, Eisen jodometrisch, Brom argentometrisch ermittelt, Stickstoff durch Elementaranalyse bestimmt.

0.3731 g Sbst.: 36.30 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>, 9.11 ccm n/10-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0.1879 g Sbst.: 7.10 ccm N (15<sup>0</sup>, 717 mm). — 0.3946 g Sbst.: 37.90 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>, 9.34 ccm n/10-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0.1311 g Sbst.: 5.20 ccm N (16<sup>0</sup>, 719 mm). — 0.5799 g Sbst.: 56.72 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>, 14.04 ccm n/10-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0.1980 g Sbst.: 7.15 ccm N (15<sup>0</sup>, 720 mm).

Fe<sub>3</sub>Br<sub>8</sub>, 4 BrCN. Ber. Br 77.92, Fe 13.60, N 4.55.

Gef. Br 77.76, 77.77, 78.17, Fe 13.63, 13.50, 13.52, N 4.23, 4.43, 4.05.

Atomverhältnis: Ber. Fe:Br:N = 3:12:4, gef. Fe:Br:N = 3.0:12.0:3.90.

Der Körper verliert bei längerer Einwirkung von strömendem Stickstoff langsam Bromcyan, wie Analysen eines 48 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur im trocknen Stickstoffstrom belassenen Produktes zeigten. Dabei zerfällt die tiefbraune, flimmernde Substanz zu einem helleren, feinen Krystallpulver. In allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Substanz unlöslich.

Läßt man auf Fe<sub>3</sub>Br<sub>8</sub>, 4 BrCN trocknes Ammoniak einwirken, so zerfällt der Körper zu einem tiefbraunen, schokoladenfarbenen Pulver, wobei die Substanz stark anschwillt. Sie zeigt starke Ammoniak-Tension und wird an der Luft schnell ockergelb unter Ammoniak-Verlust. Es entstand ein von Biltz<sup>12)</sup> und Ephraim<sup>13)</sup> erwähntes, mit Ammoniumsalzen verunreinigtes Hexammin, das kein Bromcyan mehr enthielt:

0.4744 g Sbst.: 8.9 ccm n/10-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0.2199 g Sbst.: 30.37 ccm n/10-HCl.

Gef. Fe 10.48, NH<sub>3</sub> 23.48. Fe: NH<sub>3</sub> = 1:7.16.

#### Einwirkung von Blausäure auf das Ferribromid Fe<sub>3</sub>Br<sub>8</sub>.

Im Anschluß an die Betrachtungen über Additionsprodukte des Bromcylans an Ferrisalze erwies es sich als theoretisch und zur Aufklärung der Konstitution interessant und notwendig, die Einwirkung von Blausäure auf Ferribromid zu studieren.

Zur Darstellung wurde Fe<sub>3</sub>Br<sub>8</sub> mit großem Überschuß an wasserfreier Blausäure 12 Stdn. unter absolutem Feuchtigkeits-Ausschluß stehen gelassen. Die anfangs stürmische Reaktion wird durch Einstellen des Gefäßes in kaltes Wasser gemildert. Der gebildete Körper löst sich im Überschuß des Cyanwasserstoffs mit intensiv brauner Farbe und krystallisiert daraus in büschelförmig angeordneten, schwarzbraunen Nadeln oder in scharfkantigen Oktaedern. Ein Überschuß an Blausäure wird mit trockenem Stickstoff abgeblasen, die Substanz über Phosphorpentoxyd gestellt. Das

<sup>9)</sup> Meyer und Nabe, Journ. prakt. Chem. [2] **82**, 53 [1909].

<sup>10)</sup> Ponomarew, B. **18**, 3261 [1885]. <sup>11)</sup> Scholl, B. **33**, 1054 [1900].

<sup>12)</sup> Biltz, Ztschr. anorgan. Chem. **83**, 177 [1915].

<sup>13)</sup> Ephraim, B. **48**, 1775 [1915], **50**, 531 [1917].

äußerst hygroskopische Produkt spaltet an der Luft sofort Blausäure ab, löst sich klar in Wasser ohne Komplexbildung mit starkem Geruch nach Blausäure; mit Alkalien erfolgt Berlinerblau-Bildung. Der Körper sintert bei 125° und schmilzt bei 163–165°.

Die rasche und vollständige Abspaltung von Blausäure steht in Parallele zu dem Verhalten der aus Eisen(II)- bzw. Eisen(III)-bromid mit Dicyan erhaltenen Körper.

Zur Analyse wurde Eisen jodometrisch, Kohlenstoff und Stickstoff durch Elementaranalyse, Brom durch Übertreiben aus schwefelsaurer Kaliumpermanganat-Lösung in saure Jodkalium-Lösung bestimmt. Die gefundenen Werte stimmen auf die Verbindung  $\text{Fe}_3\text{Br}_8, 5\text{HCN}$ .

0.2931 g Sbst.: 9.29 ccm  $n_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . — 0.2092 g Sbst.: 14.1 ccm N (16°, 721 mm). — 0.2318 g Sbst.: 19.55 ccm  $n_{10}$ - $\text{AgNO}_3$ . — 0.3468 g Sbst.: 0.0829 g  $\text{CO}_2$ . — 0.6085 g Sbst.: 19.41 ccm  $n_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . — 0.3611 g Sbst.: 24.8 ccm N (16°, 721 mm). — 0.1887 g Sbst.: 16.08 ccm  $n_{10}$ - $\text{AgNO}_3$ . — 0.2175 g Sbst.: 0.0530 g  $\text{CO}_2$ .

$\text{Fe}_3\text{Br}_8, 5\text{HCN}$ . Ber. Fe 17.80, Br 67.87, C 6.36, N 7.42, H 0.60.

Gef. Fe 17.70, 17.81, Br 67.41, 68.10, C 6.51, 6.64, N 7.55, 7.69.

Atomverhältnis: Ber. Fe : Br : C : N = 3 : 8 : 5 : 5, gef. Fe : Br : C : N = 3.0 : 8.01 : 5.07 : 5.07.

#### Additionsverbindung des reinen gesättigten Eisen(III)-bromides an Bromcyan.

Läßt man auf das Additionsprodukt  $\text{Fe}_3\text{Br}_8, 4\text{BrCN}$  die gerade zur Bildung des gesättigten Eisen(III)-bromid-Derivates notwendige Menge Brom im geschlossenen Rohr bei Wasserbad-Temperatur einwirken, so entsteht 3  $\text{FeBr}_3, 4\text{BrCN}$ , ein Derivat des reinen, gesättigten Eisen(III)-bromides.

Erhitzt man 4 g (1 Mol.) des Körpers  $\text{Fe}_3\text{Br}_8, 4\text{BrCN}$  mit 0.5 g Brom im Bombenrohr 2 Stdn. auf 80–90° (Wasserbad), so tritt Anlagerung des Broms ein. Die im Rohr verbleibende, trockne, glänzende, krystalline Substanz wurde 24 Stdn. über Phosphorperoxyd gehalten, sodann kurz im Stickstoffstrom anhaftendes Brom entfernt. Beim Liegen an der Luft zerfallen die groben, tief dunkelbraunen Krystalldrüsen bald zum hellergefärbten  $\text{Fe}_3\text{Br}_8, 4\text{BrCN}$ . Mit Kaliumferricyanid wie mit  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl sind nur Spuren von Ferro-Eisen nachweisbar. Schmelzpunkt im geschlossenen Röhrchen scharf bei 96–98° (korr.) unt. Zers. An der Luft erfolgt momentane Spaltung durch Feuchtigkeit. Durch die bei gewöhnlicher Temperatur merkliche Tension bildet sich im verschlossenen Gefäß beim Aufbewahren stets eine Brom-Atmosphäre aus.

Die Analysen wurden wie beim  $\text{Fe}_3\text{Br}_8, 4\text{BrCN}$  erwähnt ausgeführt. Zur Elementaranalyse wurde die Substanz in verschlossenen, schwer schmelzbaren Röhrchen abgewogen und erst im Verbrennungsrohr geöffnet.

0.2870 g Sbst.: 6.39 ccm  $n_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 28.41 ccm  $n_{10}$ - $\text{AgNO}_3$ . — 0.3375 g Sbst.: 12.8 ccm N (18°, 722 mm). — 0.1542 g Sbst.: 0.0215 g  $\text{CO}_2$ . — 0.4649 g Sbst.: 10.47 ccm  $n_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 40.05 ccm  $n_{10}$ - $\text{AgNO}_3$ . — 0.2763 g Sbst.: 9.3 ccm N (16°, 721 mm). — 0.2608 g Sbst.: 0.0336 g  $\text{CO}_2$ .

3  $\text{FeBr}_3, 4\text{BrCN}$ . Ber. Fe 12.8, Br 79.20, N 4.27, C 3.65.

Gef. Fe 12.44, 12.57, Br 79.12, 79.05, N 4.23, 3.77, C 3.80, 3.51.

Atomverhältnis: Ber. Fe : Br : C : N = 3 : 13 : 4 : 4, gef. Fe : Br : C : N = 3 : 13.3 : 3.96 : 4.08.

Genauere tensimetrische Messungen an den beschriebenen Additionsprodukten sollen noch folgen.