Lösung scheidet sich dann eine einheitliche, blätterige Krystallmasse aus, die vollständig ausgetrocknet wird. Zerrieben ist das Salz schwach gelblich weiß, wird jedoch an der Luft allmählich etwas dunkler.

1. 0,2459 g Substanz gaben 0,3636 CO₂ und 0,0870 H₂O.
2. 0,3082 g Substanz gaben 0,0840 Fe₂O₃.
3. 0,4400 g Substanz verloren bei 100° 0,0634 H₂O.

Berechnet auf C ₆₈ H ₃₂ O ₂₁ Fe ₅ + 12 H ₂ O:	Gefunden:
C = 40,49	40,33%
H = 3,85	3,95%
Fe = 19,28	19,08%
H ₂ O = 14,87	14,28%

Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Königlichen
Technischen Hochschule Danzig.

Die Aufklärung der Salicylsäure-Eisenchloridreaktion.

Von M. Claasz.

(Eingegangen den 30. VI. 1915.)

Versetzt man eine wässrige Lösung von Salicylsäure mit verdünntem Eisenchlorid, so entsteht eine tief dunkelvioletten Färbung, die man kurz die Salicylsäure-Eisenreaktion nennt, weil auch andere Ferrisalze diese Färbung hervorrufen. Die dabei entstehenden Verbindungen lassen sich nicht isolieren, denn beim Eindunsten der Lösungen, selbst über Schwefelsäure im Vakuum, zerfallen sie in ihre Bestandteile.

Weder der Verlauf der Reaktion, noch die Zusammensetzung des violetten Körpers sind bekannt. Man nimmt an¹⁾, daß diese Verbindung eine ähnliche, wenn nicht gleiche Zusammensetzung hat, als das aus neutraler Lösung, also aus Natriumsalicylat und Eisenchlorid sich bildende schwarzviolette Eisensalicylat. Dieses Salz ist in der vorangehenden Abhandlung²⁾ als das Ferrisalz einer Ferrisalicylwasserstoffsäure erkannt und beschrieben. Danach müßte in saurer Lösung, also aus Salicylsäure und Eisenchlorid — wobei ja Salzsäure frei wird — die freie Säure dieses Salzes, die Ferrisalicylo-

¹⁾ Hopfgartner, M. 29, 693 (1908). Weinland und Herz, A. 400, 243 (1913).

²⁾ Seite 349.

wasserstoffsäure entstehen. Daß das in der Tat der Fall ist, soll in nachstehendem gezeigt werden.

Es wurde schon (l. c.) darauf hingewiesen, daß die Ferri-salicylowasserstoffsäure

der Ferricyanwasserstoffsäure

an die Seite zu stellen ist, wenn auch ein Teil des Anions hier trimolekular und die Zahl der Säurereste nur fünf ist, weil ein Säurerest zweibasische Funktion hat.

Zerlegt man diese komplexe Säure, so hätte man

In mineralsaurer Lösung werden an Stelle von vier Salicylsäurereste solche der stärkeren Mineralsäure treten und im Falle der Anwendung von Eisenchlorid werden die Komponenten sein

oder als Komplex geschrieben

Der violette Körper der Salicylsäure-Eisenreaktion würde also eine Ferrisalicylochlorwasserstoffsäure sein, in der das Verhältnis von Eisen : Salicylsäure : Salzsäure wie 3 : 3 : 6 oder wie 1 : 1 : 2 ist, was experimentell nachgewiesen werden soll.

1. Einwirkung von Eisenchlorid auf Salicylsäure.

Versetzt man Salicylsäure in wässriger Suspension mit Eisenchlorid in molekularem Verhältnis, so entsteht eine klare violette Lösung. Verwendet man mehr Salicylsäure bei gleichem Volumen Wasser, so bleibt der Ueberschuß an Salicylsäure ungelöst und scheidet sich, auch nach dem Erhitzen, beim Erkalten wieder ab.

Vergleicht man beide Lösungen kolorimetrisch¹⁾, so zeigen sie vollkommen gleiche Farbintensität, woraus folgt, daß beide

¹⁾ Mir diente dazu das Kolorimeter von Stamer.

Lösungen gleiche Mengen des violetten Körpers enthalten, daß ferner dieser Körper in der Siedehitze beständig ist, und daß schließlich Eisenchlorid sich mit Salicylsäure nur in molekularem Verhältnis, also 1 : 1 verbinden.

2. Einwirkung verdünnter Salzsäure auf Ferridisalicylat.

Löst man Ferridisalicylat¹⁾

in verdünnter Mineralsäure, so wird die Lösung unter Abscheidung von reichlich Salicylsäure tief violett. Der Verlauf dieser Umsetzung wurde quantitativ²⁾ verfolgt derart, daß auf 1 Mol Ferrisalz 1—4 Mol Salzsäure in der Siedehitze einwirkten. Das Ergebnis zeigt folgende Tabelle:

	1.	2.	3.	4.
3,3 g Ferridisalicylat = $\frac{1}{100}$ Mol	20 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-Salz- säure + 80 Wasser = $\frac{1}{100}$ Mol	40 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-Salz- säure + 60 Wasser = $\frac{2}{100}$ Mol	60 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-Salz- säure + 40 Wasser = $\frac{3}{100}$ Mol	80 ccm $\frac{1}{2}$ -N.-Salz- säure + 20 Wasser = $\frac{4}{100}$ Mol
Rückstand	2,2	0,5	0,4	0,2
Abgeschiedene Sali- cylsäure ³⁾	0,7	1,4	1,5	1,8
Gleiche Farben- intensität des vio- letten Filtrats bei Schichtdicke von	100 mm	50 mm	45 mm	44 mm
Das violette Filtrat ist nach dem Aus- schütteln mit Aether	violett	violett	mißfarbig, schmutzig braun- violett	mißfarbig, schmutzig braun
Färbung des Aethers	farblos	farblos	gelblich	gelb
Aetherrückstand . .	—	—	Salicylsäure	Salicylsäure

¹⁾ Vorangehende Abhandlung Seite 356.

²⁾ Die Wägungen sind mit einer gewöhnlichen Hornwage vorgenommen.

³⁾ Molekulargewicht 138.

$\frac{1}{100}$ Mol = 3,3 g Ferridisalicylat setzt sich zusammen aus zweimal 1,38 g (rund 1,4 g) Salicylsäure und 0,56 Eisen. Bei molekularer Umsetzung müßte $\frac{1}{100}$ Mol Salzsäure 1,4 g Salicylsäure abspalten. Es werden aber nur 0,7 g Salicylsäure frei. Die Abspaltung von 1,4 g Salicylsäure, also eines Salicylsäurerestes, erfordert demnach $\frac{2}{100}$ Mol Salzsäure. Wirken $\frac{3}{100}$ oder $\frac{4}{100}$ Mol Salzsäure ein, so wird die Menge der abgespaltenen Salicylsäure nicht vermehrt, d. h. die Loslösung des zweiten Salicylsäurerestes, also eine vollständige Spaltung in Salicylsäure und Eisenchlorid findet nicht statt. Das besagt, daß die Umsetzung sich nach folgender Gleichung vollzieht,

daß das Verhältnis von Eisen : Salicylsäure : Salzsäure gleich 1 : 1 : 2 ist, und daß zweifellos dieses violette Eisenchloridsalicylat komplexer Natur sein muß.

Auch die Menge der in Lösung gegangenen violetten Verbindung ist bei $\frac{1}{100}$ Mol Salzsäure nur halb so groß als bei $\frac{2}{100}$, $\frac{3}{100}$ oder $\frac{4}{100}$ Mol Salzsäure. Sie erreicht mit $\frac{2}{100}$ das Maximum, nimmt aber auch bei mehr Salzsäure, selbst in der Siedehitze, weder ab noch zu. Wohl aber wirkt Aether bei Anwesenheit überschüssiger Salzsäure zerstörend auf sie ein. Die violette Farbe verschwindet und die Komponenten, Eisenchlorid und Salicylsäure lassen sich durch Aether ausschütteln. Das bedeutet aber nichts anderes, als den Uebergang der Eisen-Salicylsäurereaktion in die Eisen-Phenolreaktion, denn erstere ist gegen Aether durchaus beständig, letztere wird durch ihn sofort zerstört. Ueberschüssige Säure löst also das Karboxyl vom Eisen und dieses bleibt nur noch mit Phenolsauerstoff verbunden.

3. Einwirkung von Silbernitrat auf Ferrodisalicylat.

Ferrodisalicylat $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{COO})_2\text{Fe}]$ setzt sich mit Schwermetallsalzen zu Salicylaten dieser Metalle um. Die Fällungen sind meistens quantitativ. So fällt Bleinitrat Bleisalicylat. Die anfangs farblose Mutterlauge wird an der Luft bald braun. Ebenso fällt Silberacetat auch Silbernitrat farblores Silbersalicylat, die Mutterlauge wird bei ersterem ferriacetatrot. Setzt man aber Silbernitrat im Ueberschuß zu und erwärmt kurze Zeit, so entsteht eine intensiv violette Mischung, aus der ein Gemisch von Silbersalicylat und metallischem Silber ausfällt.

Diese Reaktion wurde quantitativ verfolgt, wobei sich folgendes ergab:

3,6 g Ferrodisalicylat = $\frac{1}{100}$ Mol	1,7 g AgNO_3 = $\frac{1}{100}$ Mol	3,4 g AgNO_3 = $\frac{2}{100}$ Mol
Farbe der Mutter- lauge	an der Luft braun werdend	sofort tief violett
Niederschlag . . .	2,4 g Silbersalicylat = $\frac{1}{100}$ Mol	Gemisch ¹⁾ von 2,4 g Silbersalicylat und 1 g metallisches Silber = je $\frac{1}{100}$ Mol

Ferrosalicylat ist äußerst leicht oxydabel. Es verliert leicht einen Phenolwasserstoff und geht in Ferrisalz über; es wirkt daher stark reduzierend. Silbernitrat wird zu Metall reduziert.

Die Reaktionsgleichung

ist beweiskräftig für die zweifache Bindung des Eisenatoms an einen Salicylsäurerest, denn es ist nach den im Abschnitt 2 erwähnten Beobachtungen ausgeschlossen, daß das freiwerdende Molekül Salpetersäure eine der Bindungen auflöst. Erst wenn mehr Salpetersäure zugesetzt wird, treten beim Ausschütteln mit Aether dieselben Erscheinungen wie beim Chlorid auf.

Ist also Eisen an Salicylsäure zweifach gebunden und ist das zweite Molekül Mineralsäure Bestandteil des Moleküls, so bleibt für eine Verbindung der Formel

¹⁾ Aus dem Gemisch wurde das Silbersalicylat wiederholt mit heißem Wasser ausgezogen und analysiert.

0,337 g Substanz gaben 0,1484 Ag.

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3 \text{ Ag}$:

Ag = 44,08

Gefunden:

44,02%

nur die Annahme der Komplexbildung

übrig. Für einen Komplex spricht ferner die auffallende Beständigkeit gegen überschüssige verdünnte Mineralsäuren in der Hitze. Es bleibt dagegen dahingestellt, ob auch hier, ebenso wie in neutraler Lösung, der in der Klammer stehende Teil des Anions trimolekular ist, was eine Verdreifachung der Formel zur Folge hätte. Ein Grund zu der Annahme, daß die Umsetzung in saurer Lösung nach anderen Grundsätzen sich vollzieht, ist schwer einzusehen. Der violetten Verbindung, die bei der Salicylsäure-Eisenreaktion entsteht, kommt daher die Formel

zu.

Der oben hervorgehobene Unterschied in dem Verhalten zwischen der rotvioletten Salicylsäure- und der blauvioletten Phenoleisenreaktion gegen Aether, sowie die Zerstörung der ersteren durch Aether in Gegenwart überschüssiger Mineralsäure, ließen es wünschenswert erscheinen, die Versuche auch nach dieser Richtung hin auszudehnen.

Phenol verbindet sich mit Eisenchlorid nur im Verhältnis von 3 : 1. Bei 3 Mol Phenol erreicht die violette Färbung ihr Maximum

	1.	2.	3.	4.
100 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-FeCl ₃ = $\frac{1}{100}$ Mol	100 ccm $\frac{1}{10}$ -N.- Phenol = $\frac{1}{100}$ Mol	200 ccm $\frac{1}{10}$ -N.- Phenol = $\frac{2}{100}$ Mol	300 ccm $\frac{1}{10}$ -N.- Phenol = $\frac{3}{100}$ Mol	400 ccm $\frac{1}{10}$ -N.- Phenol = $\frac{4}{100}$ Mol
Jede Mischung auf 500 ccm aufgefüllt, zeigte gleiche Far- benintensität bei einer Schichtdicke von	150 mm	100 mm	50 mm	50 mm

Ob die nach der Umsetzungsgleichung

freiwerdende Salzsäure zur Komplexbildung verbraucht wird, ist anzunehmen, wenn auch nicht nachweisbar, fest steht, daß das

Eisen hier nur an Phenolsauerstoff gebunden ist, und darin besteht zwischen beiden violetten Verbindungen eine gewisse konstitutionelle Verschiedenheit, die die Veranlassung zu dem verschiedenen Verhalten gegen Aether ist.

Wenn nun aber Hantzsch und Desch¹⁾ aus dem Umstande, daß die Methylsalicylsäure

nicht mit Eisenchlorid reagiert, Salicylaldehyd und Salicylsäuremethylester aber Farbenreaktionen geben, den Schluß ziehen, daß in dem violetten Körper der Salicylsäure-Eisenreaktion das Eisen nur phenolartig gebunden ist und ihm daher die Konstitution einer „Ferrisalicylsäure“

zukommen lassen, so ist diese Auslegung mit meinen Befunden nicht vereinbar.

Ueber das Methylrot und verwandte Azokombinationen.

Von E. Rupp.

(Eingegangen den 13. VII. 1915.)

Das Bedürfnis nach einem möglichst allgemein verwendbaren alkalihochempfindlichen Indikator hatte im Verein mit den Herren K. Seegers²⁾ und R. Loose³⁾ zu Untersuchungen über den planmäßigen Aufbau neuer Indikatorsubstanzen geführt. Insbesondere wurde auf Grund theoretischer Erwägungen versucht, das Phenolphthalein- und Dimethylaminoazobenzol-Molekül durch Einführung negativer Substituenten alkaliempfindlicher zu machen. Wir gelangten so u. a. zu Polyhalogenphenolphthaleinen, welche

¹⁾ A. 323. 20 (1902).

²⁾ Ueber den Aufbau neuer Indikatoren, Dissertation, Marburg 1907 und Apotheker-Zeitung 1907, No. 71.

³⁾ Ueber indikationsfähige Azokombinationen, Dissertation, Marburg 1909.