

charakteristische Geruch dieses Esters nicht zu bemerken. Dagegen rochen die bei ca. 300° übergehenden Antheile unangenehm stechend.

Aus den angeführten Thatsachen folgt, dass sich als einziges Umwandlungsproduct der *o*-Methyl-*p*-oxybenzoësäureester isoliren lässt, dass also das Ausgangsmaterial nur δ -Ketonsäureester enthält.

Mit ganz dem gleichen Resultate verlief die Umwandlung des «neutralen» Methylcyclohexenoncarbonsäureesters, wie auch der ursprünglichen, keiner Behandlung mit Natronlauge unterworfenen Präparate.

Der *o*-Methyl-*p*-oxy-benzoësäureäthylester erwies sich nach mehrmaligem Umlösen aus Ligroïn als bromfrei. Er schied sich in Form weisser feiner Nadelchen vom Schmp. 92—93° ab, welche mit alkoholischem Eisenchlorid eine schwache gelbbraune Färbung lieferten. Der Ester besitzt also alle von Claisen¹⁾ angegebenen Eigenschaften.

0.1599 g Subst.: 0.3883 g CO₂, 0.0943 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₃. Ber. C 66.67, H 6.67.

Gef. » 66.23, 6.59.

Zu seiner weiteren Charakterisirung wurde der Ester durch Kochen mit verdünnter Natronlauge verseift. Die so gewonnene Säure wurde zweimal aus Wasser umkrystallisirt. Sie schied sich in warzenförmig angeordneten Nadelchen ab, welche lufttrocken 1/2 Mol. Krystallwasser enthielten und keine Eisenchloridreaction gaben. Die bei 100° getrocknete Substanz schmolz bei 177°. Die Säure ist also identisch mit *o*-Methyl-*p*-oxy-benzoësäure.

0.4467 g lufttrockne Subst. verloren bei 100° 0.0263 g H₂O.

C₈H₈O₃ + 1/2 H₂O. Ber. H₂O 5.59. Gef. H₂O 5.88.

174. H. Ley: Ueber Quecksilbernitroform; ein Beitrag zur Constitution von Salzlösungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 20. Februar 1905.)

Dem Quecksilbernitroform kommt aus dem Grunde ein weitergehendes Interesse zu, weil es das erste Salz ist, bei welchem zwei Zustände nachgewiesen werden konnten, die sich durch die verschiedene Bindung des Metalles unterscheiden. Wie früher²⁾ dargelegt, kann Quecksilbernitroform auftreten:

¹⁾ Ann. d. Chem. 297, 46 [1897].

²⁾ H. Ley und H. Kissel, diese Berichte 32, 1357 [1899]. In dieser Arbeit ist ein Druckfehler stehen geblieben; S. 1366 ist Benzotrinitril unter die Rubrik »schwach gelb« zu setzen.

1. als undissocierte Quecksilber-Kohlenstoff-Verbindung: $\frac{\text{Hg}}{2} \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_3$, in indifferenten, organischen Medien, wie Aether, Benzol;

2. als dissociirtes Quecksilber-Sauerstoffsalz: $\frac{\text{Hg}}{2} \text{O} \cdot \text{NO} \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_2$, in dissociirenden Medien, besonders in Wasser.

Beide Zustände sind durch die verschiedene Farbe ihrer Lösungen scharf unterschieden: die undissocierte Quecksilber-Kohlenstoff-Verbindung enthaltenden Lösungen sind farblos, während die wässrigen, das Ion $[\text{O} \cdot \text{NO} \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_2]'$ enthaltenden Lösungen intensiv gelb gefärbt sind.

In der vorliegenden Untersuchung sind zunächst verschiedene, nicht wässrige Lösungen des Salzes näher untersucht und daraus weitere Schlüsse auf den Zustand der wässrigen Lösung dieses Stoffes gezogen werden.

Zunächst wurden eine Anzahl von Lösungsmitteln auf ihre Fähigkeit, das Salz mit mehr oder weniger gelber Farbe zu lösen, untersucht; hiernach kam die schon in der vorigen Arbeit gegebene Tabelle nicht unwesentlich ergänzt werden.

Quecksilbernitroform wird gelöst

	farblos:	schwach gelb:	stark gelb:
von:	Aether, Benzol u. Homologen, Essigester, Oxalester, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Milchsäure.	Alkoholen, aliphatischen Ketonen, Essigsäure, Dichlorsäure, Nitrilen.	Pyridin. Wasser.

Die Farbintensität alkoholischer Lösungen nimmt mit zunehmender Kohlenstoffzahl des Alkohols ab, geht also den dielektrischen Constanten der Alkohole parallel. Bei einer colorimetrischen Prüfung mit Hilfe des Dubosq'schen Apparates wurden $\frac{1}{32}$ -äquivalente Lösungen untersucht und beobachtet, bei welchen Schichthöhen gleiche Farbintensität auftritt.

Die Schichten verhielten sich:

bei Methyl- und Aethyl-Alkohol wie 19:47.

bei Wasser und Methylalkohol wie 1.4:45.

1. Lösung in Pyridin.

Dass das Salz in wässriger Lösung beträchtlich elektrolytisch dissociirt sein muss, wurde früher durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit bewiesen. Wie jetzt festgestellt wurde, besitzt auch eine Lösung von Quecksilbernitroform in Pyridin, dem nach neueren Untersuchungen gegenüber einigen Salzen eine starke, dissociirende Kraft zukommt, eine beträchtliche elektrische Leitfähigkeit.

Das für diese Messungen benützte Pyridin war ein reines Kahlbaum-
sche's Präparat und wurde nach dem Trocknen über Kali zwei Mal destillirt.
Für seine Eigenleitfähigkeit fand ich erheblich kleinere Werthe als die in
der Litteratur¹⁾ angegebenen. Wahrscheinlich ist die Leitfähigkeit des reinen
Pyridins bei 25° sehr viel kleiner als 0.5×10^{-7} ; kleine Mengen von Wasser
erhöhen die Leitfähigkeit bedeutend.

Für die intensiv gelb gefärbten Lösungen des Quecksilbernitro-
forms in Pyridin ergab sich:

$$v^2): 16.2 \quad \Lambda = 13.6.$$

$$v: 69.4 \quad \Lambda = 16.0 \text{ (rec. } \Omega).$$

B-im Abdunsten der gelben Pyridinlösung bleibt eine Verbindung
aus Quecksilbernitroform und Pyridin zurück, die wegen ihrer Zer-
setzlichkeit nicht näher untersucht wurde. Es gelang jedoch, eine
analoge Verbindung mit Triäthylamin darzustellen. Wird die farb-
lose, ätherische Lösung von Quecksilbernitroform mit einer ätherischen
Lösung von Triäthylamin versetzt, so fällt eine gelbe, in Nadeln kry-
stallisirende Verbindung aus, welche nach der Analyse aus gleichen
Molekülen Salz und Amin zusammengesetzt ist:

$$0.36 \text{ g Subst.} : 0.1458 \text{ g HgS.}$$



Die Verbindung zeichnet sich durch auffallende Beständigkeit aus
und kann selbst aus heissem Wasser umkrystallisirt werden, ohne
dass wesentliche Mengen von Base entweichen; durch Natronlauge
wird die Verbindung gespalten.

2. Lösung in Benzonnitril.

Auch Benzonnitril ist nach Versuchen von Lincoln u. A. für
manche Salze ein gutes Dissociierungsmittel; die Lösung des Queck-
silbernitroforms in Benzonnitril zeigte jedoch nur ein minimales Leit-
vermögen. Die spezifische Leitfähigkeit des von Kahlbaum bezo-
genen und durch Destillation gereinigten Lösungsmittels betrug bei 25°
ca. 0.8×10^{-7} . Für die Lösung des Quecksilbersalzes in Benzonnitril
ergab sich:

$$v: 6.7 \quad \Lambda = 0.020.$$

$$v: 10.4 \quad \Lambda = 0.022.$$

Dieser Befund, dass Lösungen des Salzes in Benzonnitril gegen-
über Pyridinlösungen nur verschwindende Leitfähigkeit und gleichzeitig
nur g-ringe Färbung aufweisen, ist wohl nur so zu deuten, dass die

¹⁾ Lincoln, Journ. Phys. Chem. 3, 469; Carrara und Levi, Gazz.
chim. 32, II, 44. Die Versuche über Eigenleitfähigkeit reiner Lösungsmittel
werden fortgesetzt.

²⁾ v bedeutet überall Liter.

Umwandlung der Metall-Kohlenstoff- in die Metall Sauerstoff-Form durch Pyridin weitgehend, durch Benzonitril fast gänzlich erfolgt. Die Umwandlung, durch welche erst das Ionenmaterial geliefert wird, muss natürlich der Dissociation des Salzes vorausgehen. In diesem Falle ist also die »dissociirende Kraft« des Mediums von ihrer »umlagernden Kraft« gegenüber dem gelösten Salze zu trennen.

3. Die wässrige Lösung des Quecksilbernitroforms besitzt, wie ich schon mit Kassel gefunden habe, eine beträchtliche Leitfähigkeit.

Eine Wiederholung der Messungen bestätigte die früher gefundenen Werthe:

Äquivalente Leitfähigkeit des $\frac{\text{Hg}}{2} \text{C}(\text{NO}_2)_3$ in Wasser bei 25°

v	16	32	64	128	256 (Liter)
A	38.5	53.2	75.3	100.3	126

Nitroform ist in wässriger Lösung eine sehr starke Säure ¹⁾, die mit den stärksten organischen Säuren, wie Trichloressigsäure, zu vergleichen ist. Wäre nun Quecksilbernitroform ein Sauerstoffsalz von eindeutiger Constitution, so sollte man erwarten, dass es ähnliche Dissociationsverhältnisse wie Quecksilbertrichloracetat aufweisen würde, denn nach einem früheren Befunde ²⁾ geht die Leitfähigkeit und damit auch annähernd die elektrolytische Dissociation der Mercuri-Sauerstoffsalze denjenigen der freien Säuren parallel.

Es gelang nicht, das Mercurisalz der Trichloressigsäure in dem für Leitfähigkeitsmessungen erforderlichen reinen Zustande herzustellen; es wurde deshalb die Messung auf indirectem Wege vorgenommen, indem zunächst die äquivalente Leitfähigkeit des Systems $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 + \text{CCl}_3.\text{CO}_2\text{Na}$ (unter I der Tabelle) ermittelt und von dieser die Leitfähigkeit des Natriumperchlorats (II) abgezogen wurde. Da Mercuriperchlorat, wie anscheinend alle Metallperchlorate, zu den äusserst stark dissociirten Salzen gehören, wird die obige Differenz (III) mit grosser Annäherung die Leitfähigkeit des Mercuritrichloracetats darstellen. Es soll hervorgehoben werden, dass der Widerstand des Ge-

¹⁾ Hantzsch und Rinckenberger, diese Berichte 32, 628 [1899].

²⁾ Diese Berichte 32, 1361 [1899]. Diese Thatsache wurde in der ersten Arbeit über diesen Gegenstand so gedeutet, dass derartige Salze beträchtlich hydrolytisch gespalten sind. Nach neueren Beobachtungen verhalten sich jedoch manche Schwermetalle in Bezug auf die Salzbildung ähnlich wie Wasserstoff selbst, sodass das Salz einer schwachen Säure auch weniger elektrolytisch dissociirt ist als das Salz einer stärkeren Säure. Bei Mercurisalzen wird neben beträchtlicher Hydrolyse auch die Beeinflussung der Dissociation des Salzes durch die Natur des Anions in Betracht kommen. Siehe auch H. Ley und K. Schaefer, Zeitschr. für physikal. Chem. 42, 691.

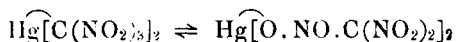
misches selbst nach mehrstündigem Stehen der Lösungen keine wesentliche Aenderung erleidet.

Tabelle.

	v:	32	64	128	256
I. $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 + \text{NaCO}_2 \cdot \text{CCl}_3$		186.4	212.2	242.4	280.8
II. NaClO_4		111.4	114.9	117.7	120.0
III. $\text{Hg}(\text{CO}_2 \cdot \text{CCl}_3)_2$		75.0	97.3	124.7	160.8

Nach diesen Zahlen ist besonders in den concentrirteren Lösungen Quecksilbernitroform weit weniger dissociirt als das Trichloracetat, das Salz einer ungefähr gleich starken Säure. Wäre Mercurinitroform wie Mercuritrichloracetat normal dissociirt, so sollte nach einer Schätzung $\frac{1}{32}$ für Ersteres in der Nähe von 90 liegen. Die Abweichung von der obigen Regel lässt sich am einfachsten so deuten, dass auch in der wässrigen Lösung ein Gleichgewichtszustand zwischen der Quecksilber-Sauerstoff- und Quecksilber-Kohlenstoff-Form vorhanden ist, wobei die Letztere auch in wässriger Lösung, ähnlich wie in der Lösung des Benzonnitrils als Nichtelektrolyt anzusehen ist. Thatsächlich sind auch die Lösungen von Quecksilbernitroform ungleich schwächer gefärbt als die Lösungen eines Alkalinitroforms. Man kann sich sehr leicht überzeugen, dass eine $\frac{1}{32}$ -äquivalente Lösung von Mercurinitroform sofort tief gelb wird, wenn man etwas Kaliumchlorid hinzufügt, wodurch Kaliumnitroform und undissociirtes Quecksilberchlorid gebildet werden. Eine colorimetrische Untersuchung ergab, dass die Schichthöhen zweier $\frac{1}{32}$ -äquivalenter Lösungen von Quecksilber- und Kalium-Nitroform bei gleicher Farbintensität sich etwa verhalten wie 3.6 : 1.

Es hat ein Interesse, den Gleichgewichtszustand:



näher zu untersuchen; eine Complication findet aber deshalb statt, weil die Quecksilber-Sauerstoff-Form, wie auch schon früher hervorgehoben, etwas hydrolytisch gespalten ist. Da eine genauere Messung der Hydrolyse dieses Salzes auf Schwierigkeiten stösst, so ist von einer Untersuchung des obigen Gleichgewichtes vorläufig Abstand genommen worden.

Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, dass auch in den Mercurisalzlösungen gewisser tautomer reagirender Säuren, z. B. der salpetrigen Säure, der Nitramine u. a., wie bei Quecksilbernitroform Gleichgewichte zwischen zwei Salzformen anzunehmen sind. Zuzufolge früherer

¹ H. Ley und H. Kissel, diese Berichte 32, 1363 [1899].

Untersuchungen an Mercurinitrit und an dem Mercurisalz des Methylnitramins sind diese Salze in wässriger Lösung nachweislich elektrolytisch und hydrolytisch dissociirt; hiernach ist jedoch nur das alleinige Bestehen der Quecksilber-Stickstoff-Form ausgeschlossen, nicht aber ein Gleichgewicht zwischen einem Metall-Stickstoff- und Metall-Sauerstoff-Salz.

Der Nachweis derartiger Gleichgewichte hat mit Rücksicht auf das Problem der Alkylierung der Metallsalze tautomer reagirender Säuren ein erhöhtes Interesse.

175. H. Erdmann: Berichtigung zum »Sechsten Bericht der Commission für die Festsetzung der Atomgewichte«¹⁾.

(Eingegangen am 6. Februar 1905.)

Auf die Frage des Internationalen Atomgewichtsausschusses, der die Internationalen Atomgewichte für 1905 wie in den früheren Jahren auf beide gegenwärtig üblichen Grundlagen bezieht²⁾:

»Soll der unterzeichnete Ausschuss ganz neutral vorgehen und beide Parteien anerkennen, oder soll er einen Parteistandpunkt einnehmen und nur eine von ihnen vertreten?«

erwidert die Commission für die Festsetzung der Atomgewichte³⁾: diese Frage sei bereits erledigt. Bei einer Vorfrage hätten sich ausser den 4 Mitgliedern des engeren Ausschusses nur 5 Mitglieder der grossen Commission durch besondere Zuschrift zu einem ganz neutralen Standpunkte bekannt, während 16 Mitglieder ihre Stimmhaltung theils ausdrücklich erklärt, theils durch Nichtbeantwortung der von dem Gesellschaftscomité ausgehenden Vorfrage bekundet haben. Diesen insgesamt 25 neutralen Mitgliedern stünden aber 34 gegenüber, die eine Aenderung des status quo wünschen. Unter diesen 34 Mitgliedern der grossen Internationalen Commission ist auch mein Name genannt.

Diese Statistik ist, soweit mein Votum in Betracht kommt, unrichtig.

Auf das Rundschreiben, welches die Commission für die Festsetzung der Atomgewichte am 30. Juni 1904 versandte⁴⁾, habe ich

¹⁾ Diese Berichte 38, 13 [1905].

²⁾ Bericht des Internationalen Atomgewichtsausschusses, diese Berichte 38, 10 [1905].

³⁾ Dasselbst S. 21.

⁴⁾ Diese Berichte 38, 13 [1905].