

186. V. Kohlschütter und P. Sazanoff: Zur Kenntnis der Metallnitroverbindungen.

(Eingegangen am 8. Mai 1911.)

Während des letzten Jahres sind mehrere Arbeiten erschienen¹⁾, die sich mit den Produkten der Einwirkung von Stickoxyd auf gewisse Metallsalze beschäftigen und verschiedentlich Versuche berühren, die vor längerer Zeit von Kohlschütter und Kutscheroff²⁾ und neuerdings von uns angestellt wurden.

Die Stickoxyd- oder Nitroverbindungen, um die es sich handelt, kennt man beim Eisen in Form tiefbrauner Lösungen seit langem, und man wußte dort auch einiges über ihre Natur und ihr Verhalten. Beim zweiwertigen Kupfer wurden sie von Kohlschütter und Kutscheroff aufgefunden und ihre Bildung zugleich auf bestimmte chemische Bedingungen zurückgeführt. In einer Reihe sorgfältiger Untersuchungen hat nun Manchot³⁾ vor allem die genaue Zusammensetzung dieser Verbindungen zu ermitteln versucht; er hat auch ihre Konstitution erörtert und hat weiterhin die schon länger bekannten, intensiv gefärbten Lösungen, die durch Stickoxyd in eisen- und kupferhaltiger konzentrierter Schwefelsäure entstehen, entschieden als Metallstickoxydverbindungen angesprochen, während diese von Sabatier⁴⁾ und besonders Raschig⁵⁾ als Salze der blauen »Nitrosulfosäure« den sogen. Schwefelstickstoffsäuren zugeordnet wurden. Manchot ist mit Recht der Ansicht, daß diese Lösungen als Beweis für die Existenz der Nitrosulfosäure nicht herangezogen werden können; es wird jedoch ebenfalls mit Recht von Raschig zurückgewiesen, daß er deren Existenz überhaupt in Frage zu stellen scheint, da diese mit vielen anderen und, wie wir glauben, besseren Gründen belegt werden kann.

Wir hatten die Untersuchung der Kupfer- und Eisen-Nitrosoverbindungen in der Zwischenzeit insofern mit veränderten Zielpunkten wieder aufgenommen, als uns wesentlich die eigentümliche Lichtabsorption ihrer Lösungen interessierte. Für deren Erforschung war aber die Kenntnis der chemischen Verhältnisse eine unerläßliche Voraussetzung. So kam es, daß wir beim Erscheinen der Arbeiten von Manchot bereits im Besitz der meisten darin mitgeteilten und noch

¹⁾ Manchot und Huttner, A. **372**, 153 [1910]; Manchot, A. **372**, 179 [1910]; A. **375**, 308 [1910]; Z. Ang. **23**, 2113 [1910]; Raschig, Z. Ang. **23**, 2241 [1910].

²⁾ B. **37**, 3044 [1904]; **40**, 873 [1907]. ³⁾ Vergl. A. **350**, 368 [1906].

⁴⁾ Bl. [3] **17**, 782 [1897]. ⁵⁾ Z. Ang. **18**, 1303 [1905].

einiger weiterer Tatsachen waren, deren Ermittlung vielfach nur die Ergänzung der früheren Versuche von Kutscheroff bedeutete; auch die Beziehung der Metallstickoxydverbindungen zu den Raschigschen Säurelösungen hatten wir in Betracht gezogen.

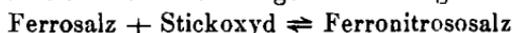
Da wir uns in experimenteller Hinsicht in allem Wesentlichen mit Manchot in Übereinstimmung befinden, sind wir der Mühe einer ausführlichen Wiedergabe unserer Versuchsergebnisse überhoben. Wir müssen aber doch noch einmal auf den Gegenstand eingehen, weil wir in einzelnen Punkten zu einer etwas abweichenden Auffassung geführt worden sind, ein möglichst klares Bild von dem chemischen Charakter der behandelten Systeme aber für unsere sonstige Untersuchung wichtig ist.

Die optischen Beobachtungen, sowie einige allgemeinere Folgerungen daraus sollen später in anderem Zusammenhang mitgeteilt und hier nur soweit herangezogen werden, als sie Schlüsse auf die Natur der Nitroverbindungen zulassen.

Dementsprechend werden im Folgenden eine Reihe von Tatsachen der Chemie der Ferro- und Cupri-Nitroverbindungen, wie sie sich aus Manchots und unseren Arbeiten ergeben, kurz zusammengestellt und an der Hand dieses Materials ihre mutmaßliche Konstitution, sowie ihre Beziehungen zu einander und zu der Nitrosulfosäure diskutiert.

I. Ferroverbindungen.

1. Die für die Beurteilung aller Verhältnisse maßgeblichste und bereits von den bekanntesten analytischen Verfahren her geläufige Erfahrung ist, daß sich die Verbindungen in Lösung nach dem Schema



in einem Dissoziationsgleichgewicht befinden, das

erstens sich durch Änderung der Konzentrationen der Komponenten nach dem Massenwirkungsgesetz verschiebt und

zweitens mit steigender Temperatur nach links verlegt wird, da die Bildung der Nitroverbindung ein relativ stark exothermer Vorgang ist¹⁾.

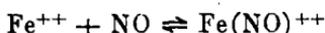
2. Weiter ist wichtig, daß sämtliche einfache Ferrosalze bis in ziemlich hohe Verdünnung hinauf Stickoxyd absorbieren; daß die auf ein Atom aufgenommene Menge sogar mit der Verdünnung etwas zunimmt und diese Zunahme in den verschiedenen Salzlösungen den gleichen Gang zeigt. Man wird daraus zu schließen haben, daß es vorwiegend oder ausschließlich die Fe^{++} -Ionen sind, die in den reinen Salzlösungen die Bindung des Stickoxyds übernehmen. Damit stimmt

¹⁾ Gay, C. r. 89, 410.

auch überein, daß durch Aufnahme von Stickoxyd die Leitfähigkeit der Ferrosalzlösungen offenbar infolge Verminderung der Beweglichkeit des Kations durch Anlagerung von Stickoxyd einen Rückgang erfährt¹⁾.

3. Die Menge Stickoxyd, die von den Ferrosalzen aufgenommen werden kann, ist in maximo 1 Mol. Stickoxyd auf 1 Atom Eisen, ein Betrag, der unter gewöhnlichen Umständen bei weitem nicht erreicht wird. Bei Temperaturerhöhung wird das gebundene Stickoxyd kontinuierlich, ohne Zwischenstufe wieder abgegeben, so daß Verbindungen in anderem molekularen Verhältnis in der Lösung nicht existieren dürften. Es ist das Verdienst Manchots, dieses Verhältnis unter mannigfacher Variation der Bedingungen festgestellt zu haben.

4. Durch Absorption von Stickoxyd nehmen die Eisensalzlösungen eine intensiv braune Färbung an. Die Lichtabsorption ist namentlich charakterisiert durch einen breiten Absorptionsstreifen im Gelb (zwischen 605 und 565 $\mu\mu$, bei 0.04-n. Fe-Gehalt). Man geht wohl kaum zu weit, wenn man schließt, daß sich der reversible Dissoziationsvorgang



in dieser Bande manifestiert.

Das Auftreten der starken Lichtabsorption ermöglicht zugleich eine einfache Bestätigung dafür, daß das Stickoxyd von den Eisenkationen gebunden wird, da nach der Nernstschen Überschichtungsmethode im Stromgefälle eine Wanderung der gefärbten Zone nach der Kathode beobachtet werden kann.

5. Der Zusatz kleinerer Mengen von Säuren oder Salzen zu den Ferrosalzlösungen bewirkt einen geringen Rückgang der Absorptionfähigkeit für Stickoxyd, wahrscheinlich durch normale Beeinflussung der Ionisation. Mit steigender Konzentration von Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure nimmt indessen die Menge aufgenommenen Stickoxyds beträchtlich zu, ohne jedoch den Wert von 1 Stickoxyd auf 1 Eisen zu überschreiten. Gleichzeitig ändert sich die Farbe der Lösungen. Die Bande im Gelb verschwindet allmählich, und der ganze Charakter der Lichtabsorption wird ein anderer.

Die vermehrte Bindung von Stickoxyd in saurer Lösung ist nicht durch eine Reduktionswirkung der Ferrosalze bedingt, so wie etwa Chromosalze Stickoxyd zu Ammoniak und Hydroxylamin reduzieren²⁾. Das Stickoxyd kann durch Erwärmen oder durch Evakuieren vollständig wieder ausgetrieben werden, und der Titer der Ferro-

¹⁾ Vergl. Zimmermann, M. 26, 1277 [1905].

²⁾ Kohlschütter, B. 37, 3054 [1904].

salzlösung ist unverändert. Es wird also auch diese größere Menge Stickoxyd durch das Eisen-Salz in einem Dissoziationsgleichgewicht festgehalten; aber die veränderte Lichtabsorption zeigt, daß nicht nur die Lage des Gleichgewichts verschoben ist, sondern daß das System von andersartigen Komponenten gebildet wird. Überführungsversuche lehren wiederum, daß es sich nunmehr um Anionen handelt, da die farbgebende Substanz nach der Anode wandert.

Wir können danach die folgenden charakteristisch lichtabsorbierenden Bestandteile oder reversiblen Vorgänge unterscheiden:

1. $\text{Fe}^{++} + \text{NO} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{NO})]^{+}$
2. $(\text{FeCl}_{2+x})^x + \text{NO} \rightleftharpoons [\text{FeCl}_{2+x}(\text{NO})]^x$
3. $(\text{FeBr}_{2+x})^x + \text{NO} \rightleftharpoons [\text{FeBr}_{2+x}(\text{NO})]^x$
4. $(\text{Fe}(\text{SO}_4)_{1+x})^x + \text{NO} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SO}_4)_{1+x}(\text{NO})]^x$

und weiterhin aussagen, daß die Beständigkeit der Nitroverbindungen der komplexen Anionen größer ist als die des Kations; das Gleichgewicht der Stickoxyd-Bindung durch Ferrosalz verschiebt sich nach rechts, wenn Gelegenheit geboten wird, daß Stickoxyd zusammen mit anderen negativen Resten an das Eisenatom tritt.

6. Leichter noch als durch Überführung des Eisens in komplexe Säuren läßt sich das Bindevermögen für Stickoxyd steigern durch Anwendung organischer Lösungsmittel. Schon bei gewöhnlichen Bedingungen wird glatt 1 Mol. Stickoxyd auf 1 Atom Eisen aufgenommen, aber diese Menge kann auch nicht überschritten werden. Für den Effekt mag zum Teil die größere Löslichkeit des Stickoxyds im reinen Lösungsmittel und die dadurch höhere Konzentration desselben in der Lösung im Sinne der Massenwirkung bestimmend sein, zum Teil die geringere Dissoziationskraft der Lösungsmittel. In den Lösungen sind aber, wie sich aus der Beobachtung der Absorptionsspektren mit Sicherheit ergibt, je nach dem Lösungsmittel verschiedene Verbindungen vorhanden.

Stickoxydhaltige Lösungen von FeCl_2 in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Essigester usw. unterscheiden sich optisch nicht wesentlich von der stark salzsauren Lösung; solche in Ameisensäure, Pyridin u. a. zeigen den charakteristischen Absorptionsstreifen der wäßrigen Lösungen im Gelb.

Man muß also schließen, daß in ersteren wesentlich die Stickoxydhaltigen komplexen Anionen, in letzteren Stickoxydhaltige Kationen die Lichtabsorption bestimmen.

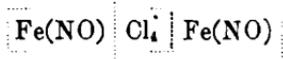
Bekanntlich ist in der Tat gerade bei Metallchloriden die Auto-komplexbildung in den Alkoholen, in Aceton usw. sehr ausgeprägt. Elektrolysiert man eine äthylalkoholische Ferrochlorid-Stickoxyd-Lösung im U-Rohr mit etwas wasserhaltigem, angesäuertem Alkohol

überschichtet, so schiebt sich eine scharfe, tiefgrüne Zone in den farblosen Anodenraum hinein, während an der Trennungsfäche im Kathodenraum die braune Farbe der wäßrigen Lösung auftritt und gegen die Kathode hin wandert.

Der Strom nimmt also die folgende Trennung vor:



und man könnte schließen, daß die beiden oben aufgestellten Typen von Nitroverbindungen als Ionen nebeneinander vorhanden sind. Jedoch haben wir den oben dem Kation zugesprochenen Absorptionsstreifen in dem Spektrum der alkoholischen Lösung nicht gefunden. Zur Erklärung kann vielleicht angenommen werden, daß in dem Doppelmolekül eine Art »kondensierten Komplexes« vorliegt, wie er häufiger vorkommen scheint, dergestalt, daß bei dem symmetrischen Aufbau des Salz-moleküls keiner seiner Bestandteile ausgesprochen den Charakter als Anion oder Kation erhält, was etwa durch die Schreibweise



ausgedrückt werden kann¹⁾. Eine andere Deutung, die dahin geht, daß der reversible Vorgang, der mit jener Bande in Zusammenhang gebracht wurde, durch Verschiebung des Gleichgewichts oder durch Bindung des Kations im Molekül unwirksam gemacht wird, ist durch das Verhalten der Pyridinlösung ausgeschlossen. Diese Lösung zeigt, wie erwähnt, das Spektrum der Stickoxyd-haltigen Kationen, obwohl ebenfalls ein volles Mol. Stickoxyd aufgenommen wird. Der Unterschied ist aber, daß das Molekulargewicht von FeCl_4 in Pyridin nur wenig unter dem normalen Wert liegt²⁾; es hat also höchstens eine geringe elektrolytische Dissoziation, aber keine Assoziation zu Doppelmolekülen stattgefunden, die Stickoxyd-Aufnahme muß daher durch die undissoziierten Moleküle erfolgen. Da die beobachtete Lichtabsorption die des Kations ist, ist es offenbar gleichgültig, ob das Kation tatsächlich elektrolytisch abdissoziiert ist, und dies entspricht allem, was in neuerer Zeit — besonders durch die Arbeiten von Hantzsch — bekannt geworden ist: einfache, elektrolytische Dissoziation ruft keine wesentliche Änderung im Absorptionsspektrum hervor.

¹⁾ Kohlschütter und Brittlebank (A. 349, 267 Anm.) haben einen solchen kondensierten Komplex, bei dem gewisse Moleküle oder Reste eines komplexen Salzes beiden Salzbestandteilen (Ionen) gemeinsam angehören, gelegentlich aus der Koordinationslehre abgeleitet. Hier liegt für die Existenz derartiger Systeme ein unabhängiges Argument vor.

²⁾ Schmuljow (bei Werner), Z. a. Ch. 15, 21.

II. Cuprerverbindungen.

1. Gegenüber den Ferroverbindungen tritt in der Cupreihe als wichtiger Unterschied hervor, daß die Absorptionsfähigkeit für Stickoxyd unter einfachen Bedingungen nur bei einer beschränkten Zahl von Salzen zu beobachten ist. Das Nähere über die Bildungsbedingungen findet sich bereits vollständig in der Publikation von Kohlschütter und Kutscheroff, in der auch die zunächst rein empirische Regel aufgestellt wurde, daß grüne und braune Lösungen Stickoxyd meist aufnehmen, blaue dagegen nicht. Diese Regel hat auch weiterhin Bestätigung gefunden.

Die erstgenannte Klasse wird gebildet von den stark autokomplexen Lösungen von Chlorid und Bromid in Wasser bei hoher Konzentration, in Alkoholen, Aceton usw., die sämtlich komplexe, metallhaltige Anionen enthalten oder höchstens Kationen, in denen noch negative Reste am Metall gebunden sind¹⁾.

Aus diesen Tatsachen folgt, daß bei den Cupri-Salzen die eben gekennzeichneten Ionen die Träger der Stickoxyd-Bindung sind.

Infolgedessen wirkt Zusatz von Salzsäure durch Vermehrung der Komplexbildung steigernd auf die Stickoxyd-Absorption, wenn auch nicht im gleichen Betrage wie beim Eisen, und es entspricht dem das analoge Verhalten der schwefelsauren Kupferlösungen, über welche das Nähere der Publikation von Manchot entnommen werden kann.

2. Im übrigen besteht zwischen Ferro- und Cuprerverbindungen unzweifelhafte Analogie.

Auch bei diesen ist der Vorgang der Stickoxydbindung umkehrbar und führt zu einem Gleichgewicht, das sich im selben Sinne mit Druck und Temperatur verschiebt.

Die Grenze der Stickoxyd-Aufnahme hat Manchot ebenfalls zu 1 Mol. Stickoxyd auf ein Atom Kupfer bestimmt; sie wird aber weniger leicht erreicht, als beim Eisen, d. h. die Kupferverbindungen sind unbeständiger als die des Eisens.

Ein weiterer wichtiger Vergleichspunkt besteht in der äußerst intensiven Lichtabsorption, die durch Anlagerung von Stickoxyd an das Metallsalz hervorgerufen wird. Die spektralen Verhältnisse liegen etwas weniger einfach, doch lassen sich ebenfalls bestimmte Erscheinungen bestimmten Bestandteilen oder ihren Dissoziationsgleichgewichten zuordnen.

Infolge der starken Färbung ist es auch leicht möglich, durch Bestimmung der Wanderungsrichtung zu bestätigen, daß die Anlagerung in den konzentrierten wäßrigen, den stark salz- oder schwefel-

¹⁾ Vergl. B. 37, 1167 [1904]; außerdem Hantzsch, B. 41, 4328 [1908].

sauren und alkoholischen Lösungen im metallhaltigen Anion, bei Lösungen in Eisessig und Ameisensäure aber im Kation erfolgt.

Wir haben danach in der Cuprireihe die folgenden Verbindungen bzw. Vorgänge, die die charakteristische Lichtabsorption bedingen:

1. $(\text{CuCl}_{2+x})^x + \text{NO} \rightleftharpoons [(\text{CuCl}_{2+x})(\text{NO})]^x$.
2. $(\text{CuBr}_{2+x})^x + \text{NO} \rightleftharpoons [(\text{CuBr}_{2+x})(\text{NO})]^x$.
3. $[\text{Cu}(\text{SO}_4)_{1+x}]^x + \text{NO} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{SO}_4)_{1+x}(\text{NO})]^x$.
4. $(\text{CuCl})^{\cdot} + \text{NO} \rightarrow [(\text{CuCl})\text{NO}]$.

3. Alles in allem ergibt sich, daß die Kupfer-Nitrosoverbindungen denen des Eisens vollständig an die Seite zu stellen sind; nur ist die Fähigkeit des Cupri-Atoms zur Bindung von Stickoxyd geringer als die des Eisens und bedarf, um unter gewöhnlichen äußeren Bedingungen überhaupt wirksam zu werden, erst jener chemischen Voraussetzungen, die beim Eisen nur eine beträchtliche Steigerung des Bindevermögens bedingen, nämlich der Komplexbildung mit negativen Resten.

Das Bindevermögen für Stickoxyd ist also hier eine ausgesprochen konstitutive Eigenschaft, und wir haben schon früher die Stickoxydbindenden Bestandteile ziemlich präzise bezeichnet. Die Ansicht, daß auch beim Eisen konstitutive Verhältnisse eine Rolle spielen können, hat sich Manchot, nachdem er sich erst ablehnend dagegen verhalten hatte, jetzt wohl zu eigen gemacht, wenn er die Wirkung von Schwefelsäure und Salzsäure für Ferro- und Cuprerverbindungen darauf zurückführt, »daß sich Komplexe bilden, in welche Schwefelsäure bzw. Salzsäure-Moleküle als Bestandteile eintreten«.

Während er jedoch in diesen Fällen den Parallelismus zwischen Kupfer und Eisen anerkennt, reißt er ihn auseinander, indem er annimmt, daß in den Ferro-Nitrosoverbindungen dreiwertiges Eisen enthalten ist, und daß sie Analoga der basischen Ferrisalze sind:



Ganz abgesehen davon, daß diese Auffassung konsequenterweise zur Annahme von dreiwertigem Kupfer führen würde, müssen wir gestehen, daß uns für den Wert dieser Schematisierung das volle Verständnis fehlt. Der Vergleich mit dem Ferriiodid, das leicht Jod abspaltet, würde involvieren, daß Stickoxyd als Ion analog J^{\cdot} auftreten kann, denn diese Reaktion verläuft nach folgendem Schema:



Die Einführung von Stickoxyd in Salzmoleküle ist aber die Anlage eines »Neutralteiles« (im Sinne der Theorie von Abegg und Bodländer), bei der es sich höchstens um die Inanspruchnahme

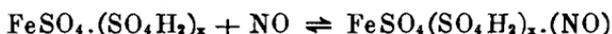
einer »Nebenvalenz« (im Sinne Werners) handeln kann. Das geht unter anderem unzweideutig hervor aus den Untersuchungen K. A. Hofmanns¹⁾ über die Eisenpentacyanverbindungen, in denen ein Molekül Stickoxyd Moleküle wie Ammoniak, Wasser u. a. im Komplex ersetzt, ohne dessen Wertigkeit als ionogener Bestandteil zu ändern, während dagegen die Nitrogruppe als einwertiges negatives Ion wirkt.

III. Beziehung der Metallnitrosoverbindungen zur Nitrosisulfosäure.

Es bedarf nun noch die Beziehung einzelner Glieder der beiden aufgestellten Reihen von Nitrosoverbindungen zu der Nitrosisulfosäure von Raschig einer kurzen Besprechung. Diese Säure, die nach der Theorie von Raschig als Zwischenprodukt im Bleikammerprozeß eine Rolle spielt, wird in Form einer intensiv blauen, sehr zersetzlichen Lösung durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf nitrose Säure erhalten. Viel beständiger als die freie Säure sollen ihr Kupfer- und Eisensalz sein, so daß die Säure in Form dieser Salze auch durch direkte Einwirkung von Stickoxyd auf Eisen- und Kupfer-haltige Schwefelsäure erhalten werden kann.

Letztere Darstellung entspricht der Bildungsweise von Lösungen, deren farbgebende Substanzen oben unter die Metallnitrosoverbindungen eingeordnet wurden. Es kann nicht geleugnet werden, daß sie diesen nach Bildungsweise und Verhalten näher stehen, als jener hypothetischen Säure, für deren Existenz von Raschig in der Tat viele durchaus plausible Argumente angeführt worden sind, die sich aber nicht aus Stickoxyd und Schwefelsäure direkt bildet, sondern nur im Sinne $H_2SO_4 \cdot N \rightarrow H_2SO_4 + NO$ zerfällt.

Die Bildung der Kupfer- und Eisen-Stickoxyd-Lösungen in Schwefelsäure ist dagegen ein reversibler Prozeß, dessen Gleichgewicht im Sinne der Gleichung



stark nach rechts verschoben liegt.

Dies allein würde kein Einwand gegen die Annahme einer direkten Bildung von Salzen der Nitrosisulfosäure sein, da Raschig ganz richtig hervorhebt, daß Natriumsulfit mit Stickoxyd zu stickoxydschwefligsaurem Salz zusammentritt, Schwefeldioxyd aber mit Stickoxyd nicht die entsprechende Säure bildet, und noch viele ähnliche Fälle angeführt werden könnten.

Maßgebend aber ist für uns, daß die optische Untersuchung keinerlei Anhaltspunkt dafür liefert, daß in den schwefelsauren Kupfer-

¹⁾ A. 312, 1 [1900].

und Eisen-Lösungen der Schwefelsäurerest die Bindung von Stickoxyd wie in der Nitrosisulfosäure veranlaßt. Das Absorptionsspektrum der letzteren ist total verschieden von dem der Cupri- und Ferro-Stickoxyd-Lösungen. Man müßte aber erwarten, daß sich die charakteristischen Banden der Säure H_2SO_5N die doch wohl durch ihr Anion bedingt werden, in den Salzlösungen wiederfinden, wenn man nicht eine intramolekulare Umlagerung bei der Salzbildung annehmen will, die aber erst chemisch begründet werden müßte.

Anders scheint es zu sein mit den Ferri-Stickoxyd-Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure, die Manchot beschrieben hat. Deren Absorptionsspektrum ist nach unseren Beobachtungen, die wir freilich noch nicht als abgeschlossen betrachten können, nicht ganz identisch mit dem der analogen Ferro-Lösung, obwohl beide bei vergleichbaren Konzentrationen dem Auge gleich erscheinen, und es ist möglich, daß in ihm Banden der Nitrosisulfosäure neben solchen der Ferronitrososchwefelsäure vorhanden sind. Wir sind daher der Meinung, daß die schwefelsauren Cupri- und Ferro-Stickoxyd-Lösungen zu den Metallnitrosoverbindungen zu zählen sind, während wir die Frage hinsichtlich der Ferri-Verbindung vorläufig offen lassen.

Beachtenswerter als die eben besprochene Ansicht Raschigs scheint uns sein Gedanke, daß die gleichzeitige Gegenwart von Kupfer oder Eisen und Schwefelsäure günstig auf die Bindung von Stickoxyd wirkt, ohne daß wir uns sofort speziellere Vorstellung über die Art dieses Zusammenwirkens machen möchten. Auch Manchot hat die Frage aufgeworfen, ob etwa die vermehrte Stickoxyd-Absorption infolge Entstehung von Verbindungen, in welchen Metallsalz, Stickoxyd und Chlorwasserstoff bzw. Schwefelsäure zu einem Komplex vereinigt sind, durch die Fähigkeit von Salzsäure bzw. Schwefelsäure, sich mit Stickoxyd zu verbinden, bedingt wird.

Er hat infolgedessen bei der Temperatur der flüssigen Luft Salzsäure auf Stickoxyd einwirken lassen und dabei eine intensiv dunkelrot gefärbte Verbindung erhalten, die schon vorher von Briner und Wroczyński¹⁾ beschrieben worden ist. Auch uns ist, als wir Gelegenheit hatten, die Substanz zu sehen²⁾, sofort der Gedanke gekommen, daß die Bildung der eigentümlichen Verbindung mit den Metallnitrosoverbindungen und ihrer charakteristischen Lichtabsorption in Zusammenhang zu bringen sein könnte.

Näheres darüber zu ermitteln, dürfte mit unseren gegenwärtigen Methoden nach der ganzen Art der Systeme kaum möglich sein.

1) Z. a. Ch. 63, 49 [1909].

2) Versammlung der Schweiz. Chem. Ges. in Biel, 26. Februar 1910.

Doch glauben wir, daß auch ohne dies in den Metallnitroverbindungen nunmehr ein Material vorliegt, das hinreichend vorbereitet ist, um mit einiger Berechtigung bei Untersuchungen verwertet zu werden, die darauf abzielen, eine Beziehung bestimmter chemischer Tatsachen zu Erscheinungen herzustellen, in denen sich nach den neueren Theorien über die Konstitution der Materie der Aufbau einer Verbindung besonders offenbart.

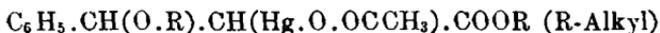
Bern, Anorganisches Laboratorium.

**187. Walther Schrauth, Walter Schoeller
und Richard Struensee: Über Ätherverbindungen der
β-Phenyl-hydracrylsäure (β-Phenyl-β-oxypropionsäure).**

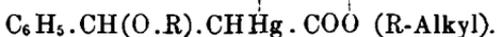
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 2. Mai 1911.)

Im vorletzten Heft dieser Berichte (S. 1048 ff.) haben wir eine Reihe von Quecksilberverbindungen beschrieben, die durch Behandlung von Zimtsäureestern mit Quecksilberacetat in alkoholischen Lösungsmitteln gewonnen werden und als Ester von α-Acetatquecksilber-β-phenyl-alkyläther-hydracrylsäuren (β-Phenyl-β-alkoxy-α-acetatquecksilber-propionsäuren) bezeichnet werden können. Die neuen Verbindungen, denen die allgemeine Formel



zukommt, sind leicht verseifbar, und man erhält nach dem Ansäuern der alkalischen Lösungen mit Schwefelsäure die inneren Anhydride der entsprechenden α-Oxyquecksilber-β-phenyl-alkyläther-hydracrylsäuren (β-Phenyl-β-alkoxy-α-oxyquecksilber-propionsäuren) der allgemeinen Formel



Es lag nun der Gedanke nahe, in diesen Verbindungen den Quecksilberrest durch Wasserstoff zu ersetzen, um so die quecksilberfreien β-Phenyl-alkyläther-hydracrylsäuren (β-Phenyl-β-alkoxypropionsäuren) bzw. ihre Ester zu erhalten, die bisher, soweit uns bekannt ist, in der Literatur nicht beschrieben worden sind.

Nachdem wir festgestellt hatten, daß durch die Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren mit dem Quecksilber auch die Alkoxygruppen vollständig oder doch wenigstens teilweise abgespalten wurden, und daß ferner bei der Behandlung der Acetatquecksilber-esterverbindungen in alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff unter dem