

3. Cuminaldoxim.

Auch das Anticuminaldoxim, dessen Schmelzpunkt von Westenberger¹⁾ mit 52°, später von Goldschmidt mit 58° angegeben wird²⁾, aber durch Umkristallisiren aus Ligroin auf 61° erhöht werden kann, giebt bei der Abscheidung aus wässrigen Lösungen Präparate, welche den niedrigeren Schmelzpunkt von 48° zeigen. Dieses beruht wohl ebenfalls auf dem Gehalt an mechanisch anhaftendem Wasser.

Aus wasserfreiem Oxim konnte von Hrn. Fickendey nur in einem einzigen Falle, mit einem spurenhaft verunreinigten Präparate, eine bei 35° schmelzende, krystallinische Abscheidung erzielt werden.

Wie weit die Darstellbarkeit von dritten Modificationen bei anderen Aldoximen und bei Ketoximen möglich ist, muss noch durch die beabsichtigte Fortsetzung der Versuche entschieden werden.

Besondere chemische Derivate haben die neuen Modificationen bis jetzt nicht mit Sicherheit ergeben.

Bis auf weiteres erscheint es daher am einfachsten, dieselben als monotrope Modificationen zu betrachten, wie solche von mir kürzlich bei Methylenjodid beobachtet und bei dem Benzophenon längst bekannt sind.

Dass diese Modificationen bei tautomer reagirenden Körpern auftreten, von welchen bisher nur zwei Formen, aber drei Ester bekannt sind, wird immerhin das Interesse für dieselben erhöhen.

459. V. Kohlschütter und M. Kutscheroff: Zur Kenntniß der Metallnitrosoverbindungen.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

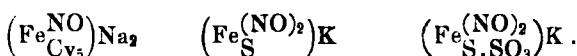
(Eingegangen am 28. Juli 1904.)

Unter Metallnitrosoverbindungen verstehen wir eine Anzahl die NO-Gruppe enthaltender, salzartiger Stoffe, die grösstentheils durch direkte Einwirkung von Stickoxyd auf Metallsalze entstehen. Die Bezeichnung ist der organischer NO-Derivate nachgebildet, die Verbindungen selbst aber unterscheiden sich von Letzteren völlig dadurch, dass sie ebensowenig wie das Stickoxyd selbst eine der charakteristischen Nitrosoreactionen geben.

Die bekannteste Klasse dieser Verbindungen ist die der Ferro-nitrososalze, deren braune Lösungen jeder Chemiker beim Nachweis von Salpetersäure mit Eisenvitriol und ähnlichen Reactionen unter den

¹⁾ Diese Berichte **16**, 2994 [1883]. ²⁾ Diese Berichte **23**, 2175 [1890].

Händen gehabt hat. Die Verbindungen befinden sich in der Lösung in einem Dissociationsgleichgewicht, wie schon daraus hervorgeht, dass sie das aufgenommene Stickoxyd beim Erwärmen wieder vollständig abgeben. So alltäglich aber die Erscheinung ihrer Bildung ist, so wenig weiss man über ihre Natur und Zusammensetzung. Versuche von Thomas¹⁾, der u. a. durch Einwirkung von Stickoxyd auf festes Ferrochlorid u. s. w. leicht zersetzbare Körper erhielt, können in dieser Hinsicht nur unvollkommenen Aufschluss geben. Allerdings kennt man einige Eisennitrosoverbindungen, bei denen Zusammensetzung und Constitution genau ermittelt sind. Dazu gehört in erster Linie das durch Hofmann's schone Arbeiten²⁾ seiner Natur nach aufgeklärte Nitroprussidnatrium, sowie die von Hofmann und Wiede³⁾ untersuchten Salze der Eisennitroso-Sulfosäure und -Thiosulfosäure. Diesen Verbindungen kommen die folgenden Formeln zu:



Sie enthalten jedoch das Eisen in der Ferriform und nehmen unter den sonstigen anorganischen Nitrosoverbindungen durch ihre grosse Beständigkeit eine Ausnahmestellung ein, ohne dass indessen die Nitrosogruppe in ihnen auf die bei organischen Nitrosoverbindungen anwendbaren Reagentien anspricht. Eine gemeinsame Eigenhümlichkeit an ihnen ist, dass die NO-Gruppen mit Eisenatomen im negativen Salzbestandtheil vereinigt sind. Wir vermuteten, dass hierin der Grund für die Beständigkeit der Verbindungen liege, und dass auch sonst vielleicht besondere Constitutionsverhältnisse die Bildung von Metalinitrosoverbindungen begünstigen oder überhaupt ermöglichen.

Ein einfacher Versuch scheint diese Vermuthung zu bestätigen. Die Menge des von einer Ferrochloridlösung absorbirten Stickoxyds liess sich durch Zusatz von Salzsäure bei gleicher räumlicher Concentration für FeCl_3 fast auf das Doppelte steigern. Eine salzaure Lösung von Ferrochlorid enthält aber zweifellos das Eisen grösstenteils in Form von Anionen einer Ferrochlorwasserstoffsäure. Nachdem neuerdings⁴⁾ das Vorhandensein complexer, metallhaltiger Anionen gerade auch in den Lösungen gewöhnlicher Ferrosalze selbst bei beträchtlicher Verdünnung erwiesen wurde, wird man dem Zusammenhang zwischen der Grösse der Stickoxydabsorption und dieser Complexbildung nachgehen müssen. Ganz ein-

¹⁾ Ann. Chim. et Phys. [7] 13, 145.

²⁾ Ann. d. Chem. 812, 1.

³⁾ Vergl. Hofmann und Wiede, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 8, 318; 9, 300; 11, 288.

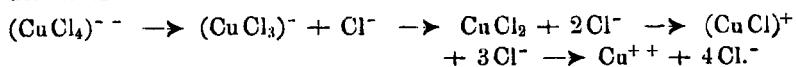
⁴⁾ Abegg, Zeitschr. f. Elektr. 10, 77.

heitlich liegen die Verhältnisse bei den Ferrosalzlösungen nicht, da sicher stickoxydhaltige Kationen entstehen können, wie sich durch qualitative Ueberführungsversuche erkennen liess. Die begonnene Untersuchung wird hierüber weiteres Licht verbreiten. Ein Fall, in welchem besondere constitutive Verhältnisse die Bedingung zur Bildung sind, konnte indessen schon jetzt mit Sicherheit festgestellt werden in einer neuentdeckten Klasse von Nitrososalzen, nämlich den

Cuprinitrosoverbindungen.

Vor einiger Zeit theilte der Eine von uns eine Reihe von quantitativen Ueberführungsversuchen mit¹⁾, aus denen hervorging, dass bei der Elektrolyse concentrirter Kupferchloridlösungen ein Theil des Kupfers von der Kathode weg wandert. Die Menge des zur Anode geführten Kupfers nimmt mit der Verdünnung rasch ab, und die erst negativen Ueberführungszahlen für Kupfer werden bald normaler Weise positiv. Der Aenderung in den Wanderungsverhältnissen geht die bekannte Farbenänderung von grün nach blau parallel²⁾.

Die Erklärung ist die, dass in den concentrirten Salzlösungen eine Selbstcomplexbildung eintritt, derart, dass zunächst das Cuprisalz einer Cuprichlorwasserstoffsäure mit dem Anion (CuCl_4)^{- -} entsteht. Dieses Anion ist nur beständig bei Gegenwart eines Ueberschusses an Chlorionen; mit zunehmender Verdünnung zerfällt es in folgender Weise:



Da in den complicirten Systemen, die hiernach diese concentrirten Lösungen darstellen, die Concentrationsbestimmung einzelner Bestandtheile nach den üblichen Methoden kaum ausführbar ist, waren wir bemüht, eine chemische Reaction zu finden, durch die sich der eine oder andere Bestandtheil eventuell in ein heterogenes Gleichgewicht einführen liesse.

¹⁾ Diese Berichte 37, 1153 [1904].

²⁾ Anmerkung. Nachträglich wurde ich darauf aufmerksam gemacht, dass schon vorher Donnan gemeinschaftlich mit Bassett und Fox (Journ. chem. Soc. 81, 939 [1902]) das Problem der Farbenänderung bei den Kobalchloridlösungen in analoger Weise gelöst und bei dieser Gelegenheit den qualitativen Nachweis von kupferhaltigen Anionen zur Erklärung derselben Erscheinung bei den Kupferchloridlösungen benutzt hatte. Ich bedaure, die Arbeit der englischen Forscher übersiehen zu haben. Meine Versuche ergaben sich indessen aus ganz anderem Zusammenhang, und die von mir ausgeführten Messungen waren insofern nicht überflüssig, als sie ungefähr das Concentrationsgebiet, in welchem die einzelnen Complexe vorwiegend existirten, feststellen sollten.

Eine solche Reaction scheint sich in der Einwirkung von Stickoxyd auf die Kupferchloridlösungen darzubieten.

Stickoxyd löst sich in concentrirten Kupferchloridlösungen auf, indem sich deren dunkelsmaragdgrüne Farbe in nn durchsichtiges Schwarzgrün ändert.

Wir benutzten zu unseren Versuchen ein birnenförmiges Ostwaldsches Absorptionsgefäß, das durch eine Bleicapillare an die ebenso mit einem Glasgasometer verbundene Gasbürette angeschlossen war. In dem Absorptionsgefäß waren zwei Elektroden eingeschmolzen, die eine Messung der Leitfähigkeit vor und nach der Absorption gestatteten. Diese Anordnung hat gleichzeitig den Vortheil, dass man den Sättigungspunkt scharf daran erkennen kann, dass eine weitere Änderung der Leitfähigkeit nicht mehr eintritt. Die specifische Leitfähigkeit der Cuprisalzlösung vor und nach der Sättigung mit Stickoxyd findet sich in Spalte 4 und 5 der folgenden Tabelle.

Tabelle 1.
 CuCl_2 in Wasser.

No.	1 Mol CuCl_2 gelöst in L	absorbirt L NO	Spec. Leitfähigkeit		Farbe der NO-Lösung
			vor der Abs. $10^4 \cdot k$	nach der Abs. $10^4 \cdot k'$	
1	0.231	0.120	715	660	dunkelgrün schwarz
2	0.277	0.098	878	778	
3	0.371	0.052	912	834	

Die Menge des aufgenommenen Stickoxyds ist nicht sehr gross und nimmt mit der Verdünnung rasch ab. Die Absorption findet nur statt in dem Concentrationsgebiet, in welchem auch die abnormalen Wandlungsverhältnisse zu constatiren waren, d. h. in grünen Lösungen; sie hört vollständig auf, noch ehe das Gebiet normaler Dissociation erreicht ist. Schon daraus kann geschlossen werden, dass die Fähigkeit der Cuprichloridlösung, Stickoxyd zu absorbiren, mit der Selbstcomplexbildung in Zusammenhang steht. Dass es speciell die kupferhaltigen Anionen sind, welche die Aufnahme von Stickoxyd bewirken, geht daraus hervor, dass Zusatz von Chloriden bei gleichem CuCl_2 -Gehalt der Lösungen die absorbirte Menge vermehrt, da ja nach obigen Entwickelungen ein Ueberschuss von Chlorionen die Bildung der complexen Anionen begünstigen muss. Ganz besonders ist daher auch die Lösung der Kupferchlorwasserstoffsäure selbst, die man durch Auflösen von CuCl_2 in starker Salzsäure erhält, zur Absorption von Stickoxyd geneigt. Wird eine solche Lösung mit Wasser ver-

dünnt, so nimmt in Folge des Zerfalles der complexen Anionen die Absorption ebenfalls noch rasch ab. Benutzt man zur Verdünnung jedoch starke Salzsäure, so ergeben sich folgende Verhältnisse:

Tabelle 2.
 CuCl_2 in concentrirter Salzsäure.

No.	1 Mol CuCl_2 ge- löst in L	absorbirt L NO	No.	1 Mol CuCl_2 ge- löst in L	absorbirt L NO	Farbe der NO-Lösung
1	0,389	0.801	6	7.499	3.931	dunkelgrünschwarz
2	0,410	0.933	7	12.500	3.606	
3	0,840	2.838	8	18.750	3.153	
4	1,230	3.426	9	28.650	1.976	
5	2.462	3.989				

Die durch ein Mol CuCl_2 absorbirte Menge Stickoxyd steigt, während das Verhältniss von $\text{HCl} : \text{CuCl}_2$ in der Lösung zunimmt, mit der Verdünnung bis zu einem Maximum, um dann langsam zu fallen. Die olivgrüne oder gelbe Lösung wird durch Aufnahme von Stickoxyd dunkelschwarzgrün. Die Lösung ist beim Stehen an der Luft relativ beständig; beim Verdünnen mit Wasser entweicht jedoch stürmisch Stickoxyd, während intermediär eine tief indigoblaue Farbe der Lösung austritt. Wird die concentrirte Lösung, mit verdünnter Salzsäure überschichtet, im U-Rohr elektrolysiert, so verschiebt sich die schwarzgrüne Zone nach der Anode. Es ist also das Stickoxyd zweifellos durch die kupferhaltigen Anionen aufgenommen worden.

Noch deutlicher werden die Verhältnisse bei Benutzung alkoholischer Lösungen.

Lösungen von Salzen in Alkoholen verhalten sich im allgemeinen wie concentrirte Lösungen in Wasser. Die Selbstcomplexbildung, die in wässriger Lösung erst bei hoher Concentration merklich eintritt, erfolgt, wie schon aus älteren Versuchen von Hittorf und neueren von Carrara¹⁾ hervorgeht, bei sehr viel grösserer Verdünnung in Methylalkohol und wiederum bei geringerer Concentration als in diesem in Aethylalkohol.

Die hellgrünen Lösungen von Kupferchlorid in den Alkoholen absorbiren, indem sie sich bei höherem Kupfergehalt undurchsichtig blauschwarz, bei geringem blauviolett färben, ziemlich viel Stickoxyd.

Die Molekulargrösse von CuCl_2 in Alkohol weist, wie u. a. von Ley²⁾ festgestellt wurde, noch in hohen Verdünnungen auf die Bildung von Doppelmolekülen hin. In den concentrirten Lösungen ist diese

¹⁾ Chem. Centralblatt 1903, II, 176. Gazz. chim. 33, I, 241.

²⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 22, 77.

natürlich noch viel beträchtlicher. Die Lösungen zeigen eine nur geringe molekulare Leitfähigkeit. Man wird daher zuerst hauptsächlich elektrolytisch wenig dissociirte Moleküle (CuCl_4Cu) anzunehmen haben. Beim Verdünnen spalten sie sich allmählich stärker in die Ionen Cu^{++} und $(\text{CuCl}_4)^-$, von denen die Letzteren auch langsam der nicht elektrolytischen Dissociation verfallen.

Tabelle 3.
 CuCl_2 in Methylalkohol.

No.	1 Mol CuCl_2 ge- löst in L	absorbirt L NO	Spec. Leitfähigkeit		Mol. Leit- fähigkeit der CuCl_2 - Lösung "	Farbe der NO-Lösung
			vor der Abs. $10^5 \cdot k$	nach der Abs. $10^6 \cdot k'$		
1	1.600	3.3	500	539	8.22	dunkelblauschwarz
2	8.220	5.6	215	234	17.72	
3	20.50	6.15	125	140	25.65	
4	82.25	4.9	51	59	42.35	blauviolet

Tabelle 4.
 CuCl_2 in Aethylalkohol.

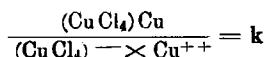
No.	1 Mol CuCl_2 ge- löst in L	absorbirt L NO	Spec. Leitfähigkeit		Mol. Leit- fähigkeit der CuCl_2 - Lösung "	Farbe der NO-Lösung
			vor der Abs. $10^5 \cdot k$	nach der Abs. $10^6 \cdot k'$		
1	1.50	8.7	933	1207	1.43	dunkelblauschwarz
2	3.84	12.38	448	814	1.72	
3	12.8	15.43	166	402	2.13	
4	38.41	18.15	89	250	3.44	
5	76.83	18.05	60	170	4.67	
6	192.10	15.92	32	95	6.11	blauviolet

Die Menge des durch ein Mol CuCl_2 in diesen Lösungen absorbierten Stickoxyds nimmt mit der Verdünnung zuerst zu und fällt dann langsam.

Es sind eben auch hier die kupferhaltigen Anionen, die das Stickoxyd aufnehmen; im selben Maasse, als sie durch elektrolytische Dissociation von $(\text{CuCl}_4)\text{Cu}$ entstehen, steigt die Absorption, um erst mit ihrem überwiegenden Zerfall wieder zu sinken.

Das wird bestätigt durch den Gang der molekularen Leitfähigkeit bei der Verdünnung und die Änderung der specifischen während der Absorption. Die spezifische Leitfähigkeit der wässrigen Kupferchloridlösung nahm, wie aus Tabelle 1 ersichtlich, durch die Sättigung mit Stickoxyd ab. Von einer Deutung dieses Ergebnisses wurde oben ab-

gesehen, da sie bei der hohen Concentration der Lösung wohl in keinem Fall als einwandsfrei gelten könnte. In den alkoholischen Lösungen steigt die Leitfähigkeit durch Aufnahme von Stickoxyd. Man wird das so erklären müssen, dass durch Vereinigung mit Stickoxyd in dem durch den Ausdruck:



gegebenen System (CuCl_4) -Ionen entfernt werden und in neue Stickoxyd-haltige Anionen übergehen; durch Bildung neuer (CuCl_4) -Ionen stellt sich das Gleichgewicht wieder her, sodass die Gesammtzahl an Ionen vermehrt wird.

Etwas andere Verhältnisse weist eine Kupferchlorid-Aceton-Lösung auf. Die molekulare Leitfähigkeit einer solchen ist auch bei hoher Concentration grösser, als die einer alkoholischen Lösung und nimmt beim Verdünnen langsam zu¹⁾. Gleichzeitig sind noch bei grosser Verdünnung Doppelmoleküle das Normale. Offenbar sind die Moleküle $(\text{CuCl}_4)\text{Cu}$ von vornherein in grösserer Menge in Ionen $(\text{CuCl}_4)^{-}$ und Cu^{++} gespalten, und Verdünnung bewirkt in der Hauptsache nur eine Vermehrung dieser Ionenspaltung. In Uebereinstimmung mit dem bisher Beobachteten, nimmt daher die Absorption von Stickoxyd durch CuCl_2 mit der Verdünnung fortgesetzt zu.

Tabelle 5.
 CuCl_2 in Aceton.

No.	1 Mol CuCl_2 ge- löst in L	absorbirt L NO	Spec. Leitfähigkeit		Mol. Leit- fähigkeit der CuCl_2 - Lösung	Farbe der NO-Lösung
			vor der Abs. $10^6 \cdot k$	nach der Abs. $16^6 \cdot k'$		
1	4.667	14.04	2210	1630	2)	blauviolet
2	29.16	24.01	547	176		
3	58.33	24.60	269	116		
4	291.6	40.99	58	25		
5	583.2	67.22	29	23		
6	1166.4	81.96				

1) Vergl. diese Berichte 37, 1171 [1904].

2) Die aus den Daten der Tabelle berechneten Werthe für die molekulare Leitfähigkeit würden nicht den richtigen Gang bei der Verdünnung erkennen lassen. Die Leitfähigkeit der Acetonlösung nimmt mit der Zeit zu. Vergl. dazu diese Berichte 37, 1170 [1904]. Die Durchführung der Versuchsreihe nahm längere Zeit in Anspruch, als dass der störende Einfluss dieser Erscheinung hätte vermieden werden können.

Die Leitfähigkeit nimmt, anders wie in den alkoholischen Lösungen, während der Absorption beträchtlich ab. Die Erklärung kann nur sein, dass sich Stickoxyd, wie vorher, an die Anionen anlagert, denn sonst würde die Absorption nicht mit zunehmender Ionenspaltung zunehmen; dass aber die neugebildeten Anionen mit Cu-Ionen zu wenig dissociirten Molekülen zusammentreten, wodurch im Ganzen eine Veränderung der Ionencconcentration in der Lösung bewirkt wird.

Die bisher beobachteten Erscheinungen bei der Absorption von Stickoxyd durch CuCl_2 -Lösungen weisen übereinstimmend darauf hin, dass metallhaltige Anionen die Aufnahme von Stickoxyd bedingen.

Gleichwohl wird man sich vor falschen Verallgemeinerungen hüten müssen, insofern die Natur des Lösungsmittels eine Rolle zu spielen scheint.

Das Verhalten der hellgrünen Lösung von CuCl_2 in 98-proc-tiger Ameisensäure ergibt sich aus der folgenden Tabelle.

Tabelle 6.
 CuCl_2 in 98-proc. Ameisensäure.

No.	1 Mol CuCl_2 ge- löst in L	absorbiert L NO	Spec. Leitfähigkeit		Farbe der NO-Lösung
			vor der Abs. $10^5 \cdot k$	nach der Abs. $10^5 \cdot k'$	
1	27.9	12.76	140	103	rothviolett
2	56.0	18.17	116	88	
3	140	14.34	100	81	
4	280	18.68	94	78	
5	1400	27.29	87	76	

Die grüne Lösung in Ameisensäure enthält wahrscheinlich vorwiegend Kationen (CuCl)⁺. Bei der Elektrolyse einer solchen durch Stickoxyd gefärbten Lösung wandert die farbige Schicht zur Kathode.

Wir haben die verschiedensten Kupfersalze in den verschiedensten Lösungsmitteln auf ihre Absorptionsfähigkeit für Stickoxyd untersucht und keinen Fall constatiren können, in welchem wir eine Anlagerung von Stickoxyd an Cu-Ionen annehmen müssten.

Als allgemeine Erscheinung ergab sich, dass blaue Lösungen niemals Stickoxyd absorbierten, grüne oder braune dagegen in fast allen Fällen. Die Letzteren enthalten aber komplexe, metallhaltige Anionen oder höchstens Kationen, an denen noch negative Reste gebunden sind¹⁾. Sämtliche Lösungen geben beim Stehen an der Luft

¹⁾ Vergl. diese Berichte 37, 1167 [1904].

oder Verdünnen mit Wasser ihr Stickoxyd mehr oder weniger rasch wieder ab. Die ursprünglichen Lösungen weisen dann keine Veränderungen auf. Auf feste Kupfersalze wirkt Stickoxyd nicht ein.

Tabelle 7.
 CuCl_2 in Eisessig.

No.	1 Mol CuCl_2 ge- löst in L	absorbirt L NO	Farbe
1	252	51.77	
2	504	39.67	rothviolet
3	1269	81.6	

Tabelle 8.
 CuBr_2 in Wasser.

No.	1 Mol CuBr_2 ge- löst in L	absorbirt L NO	Spec. Leitfähigkeit		Farbe der NO-Lösung
			vor der Abs. $10^4 \cdot k$	nach der Abs. $10^4 \cdot k'$	
1	0.37	0.515	1061	897	
2	0.62	0.120	1167	1000	
3	0.925	0.000	—	—	dunkelbraun

Tabelle 9.
 CuBr_2 in Aethylalkohol.

No.	1 Mol CuBr_2 ge- löst in L	absorbirt L NO	Spec. Leitfähigkeit		Farbe der NO-Lösung
			vor der Abs. $10^6 \cdot k$	nach der Abs. $10^6 \cdot k'$	
1	2.625	16.02	2148	2189	dunkelbraun
2	5.25	19.26	1228	1489	
3	13.12	20.51	636	875	
4	43.74	21.13	233	437	
5	131.2	22.23	109	218	tiefblau
6	262.5	23.46	56	140	
7	656.1	30.46	44	76	

Die mitgetheilten Messungen sollten zu einer allgemeinen Orientirung in diesem Gebiet verhelfen. Wir werden den Gegenstand weiter bearbeiten und hoffen, namentlich durch genaueres Studium der alkoholischen Lösungen, auch die Formeln der Cuprinitrosoverbindungen zu ermitteln.