

morphinsäure mit Palladium-Kohle, die bereits vorher mit Wasserstoff gesättigt war, in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Die Wasserstoff-Absorption erfolgte im Anfang sehr lebhaft, verlangsamte sich aber nach einiger Zeit erheblich. Nach 2-stdg. Schütteln war die Wasserstoff-Aufnahme beendet. Im ganzen wurden 35.5 ccm Wasserstoff absorbiert, was der Aufnahme von einem Mol. entspricht. Die wäßrige Lösung wurde nunmehr von der Palladium-Kohle filtriert und das klare Filtrat im Vakuum eingedampft. Es hinterblieb ein Öl, das sehr rasch krystallinisch erstarrte. Aus 96-proz. Alkoholl umkrystallisiert, wurden Stäbchen erhalten, die bei 202° sinterten und bei 217—218° zusammenschmolzen.

0.0953, 0.1127 g Subst. (bei 110° getr.): 0.2103, 0.2487 g CO₂, 0.0620, 0.0742 g H₂O.
C₁₇H₂₅O₄N (339.2). Ber. C 60.14, H 7.43. Gef. C 60.18, 60.19, H 7.23, 7.315.

66. W. Manchot und E. Linckh:

Über die Konstitution und die Absorptionsspektren der Ferro- und Cupri-Stickoxyd-Salze.

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

(Eingegangen am 29. Januar 1926.)

I. Über die Absorptionsspektren und die Konstitution der dissoziierenden Ferro-Stickoxyd-Verbindungen.

In Fortsetzung meiner Studien über die dissoziierenden Ferrostickoxydsalze¹⁾ schien es mir wünschenswert, ihre Absorptionsspektren festzulegen, namentlich auch um ihre Beziehungen zu den Schwefeleisenstickoxydsalzen aufzuklären (vergl. eine folgende Mitteilung).

Schon die direkte Betrachtung der dissoziierenden Ferrostickoxydsalze läßt nach ihrer Farbe drei Reihen von Salzen unterscheiden: braune bis braunschwarze, grüne und rote. Die quantitative Untersuchung dieser Salze und ihrer Dissoziationsgleichgewichte wurde von mir bereits 1906 und 1910 veröffentlicht. Sie wurde unterstützt und bestätigt durch die Isolierung krystallisierter Verbindungen der braunen und roten Reihe, welchen nachher ein Phosphat FeHPO₄, NO und neuerdings das Selenat FeSeO₄, NO + 4H₂O hinzugefügt wurde. Über die Absorptionsspektren hat später Kohlschütter²⁾ in einer Betrachtung, welche sich im wesentlichen, in quantitativer Beziehung durchaus, auf meine Resultate stützt, einige vorläufige und vereinzelt qualitative Angaben gemacht, jedoch ohne Näheres über Konzentration und durchstrahlte Schichtdicke der untersuchten Lösungen.

Wir haben die Absorptionsspektren dieser Verbindungen systematisch untersucht, und zwar bei konstanter Schichtdicke unter Variation der Konzentration. Die erhaltenen Resultate wurden zur Konstruktion der für jede Substanz besonders typischen Lichtabsorptionskurven benutzt. Zur Messung diente ein Krüßscher Universalspektralapparat, dessen Skala auf Wellenlängen geeicht wurde mit Hilfe der Emissionsspektren von K, Na, Li, He. Um mit der vorhandenen Apparatur auszukommen, wurde meist ein und derselbe Trog mit planparallelen Wänden von der Schichtdicke 7 mm für die

¹⁾ A. 350, 368 [1906], 372, 153 [1910]; B. 47 1601, 1614 [1914]; Z. Ang. 23, 2113 [1910], 24, 13 [1911], 25, 1655 [1912]; Z. a. Ch. 140, 22, 37 [1924].

²⁾ B. 44, 1423 [1911].

eingefüllten Lösungen, jedoch bei verschiedenen Konzentrationen benutzt. In einigen Fällen — bei schwach gefärbten Lösungen — haben wir auch einen Trog mit 77 mm Schichtdicke benutzt. Bei der Darstellung der Absorptionskurven ist deshalb das Produkt aus Schichtdicke und Konzentration der

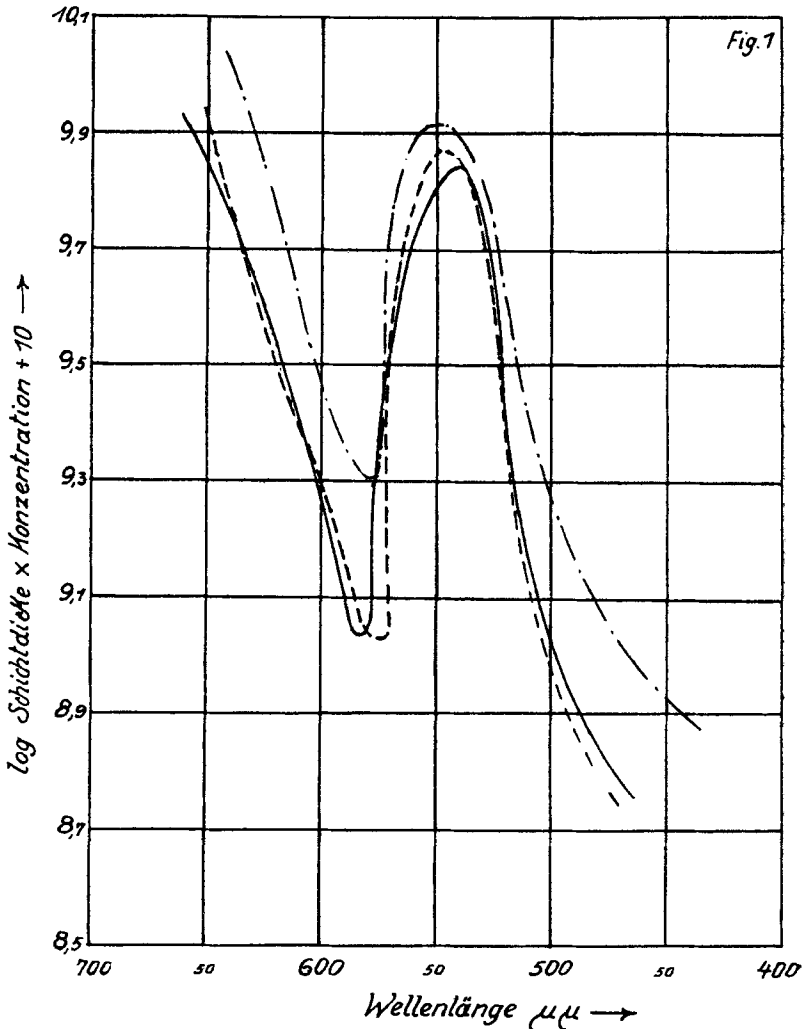


Fig. 1. Braune Ferrostickoxydsalze.
 FeSO_4 , NO in Wasser (ausgezogen).
 FeSeO_4 , NO in Wasser (gestrichelt).
 FeCl_2 , NO in Wasser (strichpunktirt).

Lösung in Gestalt seines Logarithmus + 10 also $\log 7c + 10$ als Ordinate aufgetragen, als Abszisse die Wellenlänge in $\mu\mu$. Natürlich sind die Grenzen der Lichtabsorption nicht überall scharf erkennbar. Die zahlenmäßigen Angaben zu diesen Messungen finden sich in der Dissertation von E. Linckh, München, Techn. Hochschule 1924.

Die benutzten Lösungsmittel waren alle für das sichtbare Spektrum optisch indifferent. Das Absorptionsspektrum einer Lösung ist abhängig von der Natur des Lösungsmittels; denn dieses kann mehr oder weniger auf den gelösten Körper, z. B. unter Komplexbildung, einwirken. Nach Hantzsch³⁾

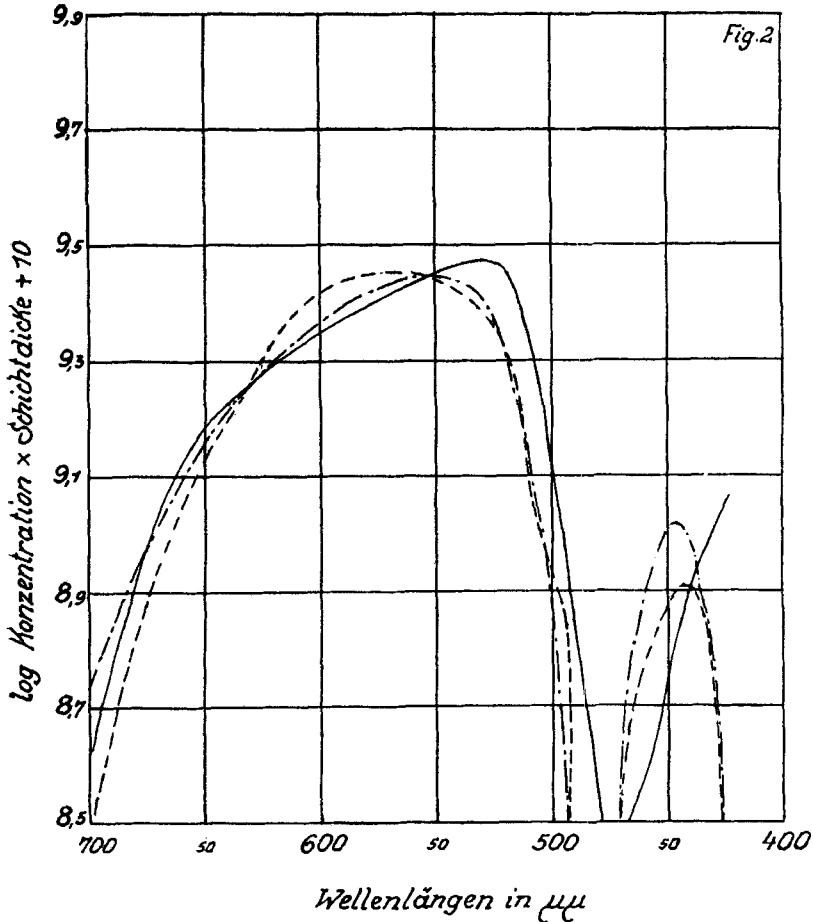


Fig. 2. Grüne Ferrostickoxydsalze.
 FeCl_2, NO in konz. Salzsäure (ausgezogen).
 „ in Alkohol (gestrichelt).
 „ in Essigsäure-äthylester (strichpunktiert).

sind aber bloße Anlagerungen optisch indifferenter Stoffe an ausgesprochen absorbierende Stoffe von unveränderlicher Konstitution dann zu vernachlässigen, wenn wesentliche konstitutive Änderungen mit Hilfe der Absorptionskurven nachgewiesen oder untersucht werden sollen. Ist die Form eines und desselben Körpers in verschiedenen Lösungsmitteln erheblich verschieden, so hat auch eine erhebliche konstitutive Änderung des gelösten

³⁾ B. 50, 1414 [1917].

Körpers stattgefunden. Bleibt die Form der Absorptionskurven im wesentlichen die gleiche, so haben keine oder doch nur unwesentliche Änderungen in der Konstitution des gelösten Körpers stattgefunden.

Die in wäßriger Lösung entstehenden braunen Ferrostickoxydverbindungen FeSO_4 , NO sowie FeSeO_4 , NO und FeCl_2 , NO lassen schon äußerlich wegen ihrer gemeinsamen Farbe Ähnlichkeit der Konstitution vermuten. Dem entspricht auch die vollständige Übereinstimmung der Form und Lage ihrer Lichtabsorptionskurven, welche innerhalb der Versuchsfehler identisch sind. Charakteristisch ist die starke Bande im Gelb und die Durchlässigkeit im Grün (Fig. 1).

Der Träger der braunen Farbe in ihnen ist das Kation FeNO^{++} ; denn wie früher gezeigt⁴⁾, wandert der farbtragende Komplex im elektrischen Feld nach der Kathode. Dieser Komplex wird durch die optisch indifferenten Ionen Cl' , SO_4'' , SeO_4'' nicht verändert. Bei der Umsetzung der Salze mit Laugen wird er in der Form $\text{FeNO}(\text{OH})_2$ niedergeschlagen.

Auffallend ist die vollkommene Ähnlichkeit der Kurven der grünen Verbindungen untereinander (FeCl_2 , NO in Alkohol, Estern wie Essigester, Benzoesäure-ester, Malonester und konz. Salzsäure, Fig. 2). Der farbtragende Komplex muß also in den grünen Lösungen auf gleiche Art aufgebaut sein. An die Stelle der Ester- oder Alkohol-Moleküle im Komplex kann also auch das Molekül HCl treten. Diese grünen Verbindungen enthalten zufolge dem Überführungsversuch ein stickoxyd-haltiges Ferro-Anion⁴⁾.

Andersartig dagegen muß die Konstitution der farbtragenden Komplexe sein in der roten Lösung von FeSO_4 , NO in konz. Schwefelsäure (Fig. 3). Hier liegt also ein besonderer Fall vor. Ähnliche Bewandnis hat es mit der Lösung von FeCl_2 , NO in Pyridin (Lichtabsorptionskurve hier nicht wiedergegeben, vergl. Linckhs Dissertation).

II. Über die Absorptionsspektren und die Konstitution der Kupferstickoxyd-Salze.

Im Zusammenhang mit den vorstehenden und im Anschluß an die früheren Untersuchungen von Manchot über das Bindungsvermögen von Stickoxyd durch Kupfersalze⁵⁾, durch welche unter anderem der Grenzwert des Gleichgewichtes CuX_2 , NO \rightleftharpoons CuX_2 + NO ermittelt worden ist, nahmen wir die Lichtabsorptionskurven von Kupferstickoxydsalzen in konz. Schwefelsäure, Alkohol und Essigsäure-ester auf (Fig. 4). Die Form ist bei allen drei Kurven sehr ähnlich, die Maxima und Minima liegen im Bereich der gleichen Wellenlängen. Diese Lichtabsorptionskurven zeigen somit, daß alle diese Kupferstickoxydverbindungen dem gleichen Typus angehören, und zwar entsprechen sie dem grünen Typus der Ferrostickoxydsalze. Dagegen fehlt hier gänzlich das Analogon der braunen Ferrostickoxydsalze in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß rein wäßrige Lösungen von Cuprisalzen kein Stickoxyd binden, und daß im Gegenteil die Bindung des Stickoxyds durch Cuprisalze außerordentlich durch Gegenwart von Wasser beeinträchtigt wird.

Auffallenderweise und im Gegensatz zum Eisen gehört die Lösung der Kupferstickoxydverbindung in konz. Schwefelsäure zu demselben Typus wie die Lösungen in organischen Lösungsmitteln und in konz. Salzsäure. Man

⁴⁾ B. 47, 1610 [1914].

⁵⁾ A. 375, 308 [1910]; B. 47, 1601 [1914].

muß also annehmen, daß in allen diesen Lösungen die Kupferstickoxydverbindungen gleichartige Konstitution haben, und es wäre denkbar, daß in ihnen das Lösungsmittel überhaupt nicht unter Komplexbildung mitwirkt und die tintenblaue Farbe lediglich der Verbindung CuX_2, NO zukommt. Falls jedoch Komplexbildung mit dem Lösungsmittel die gleichartige Kon-

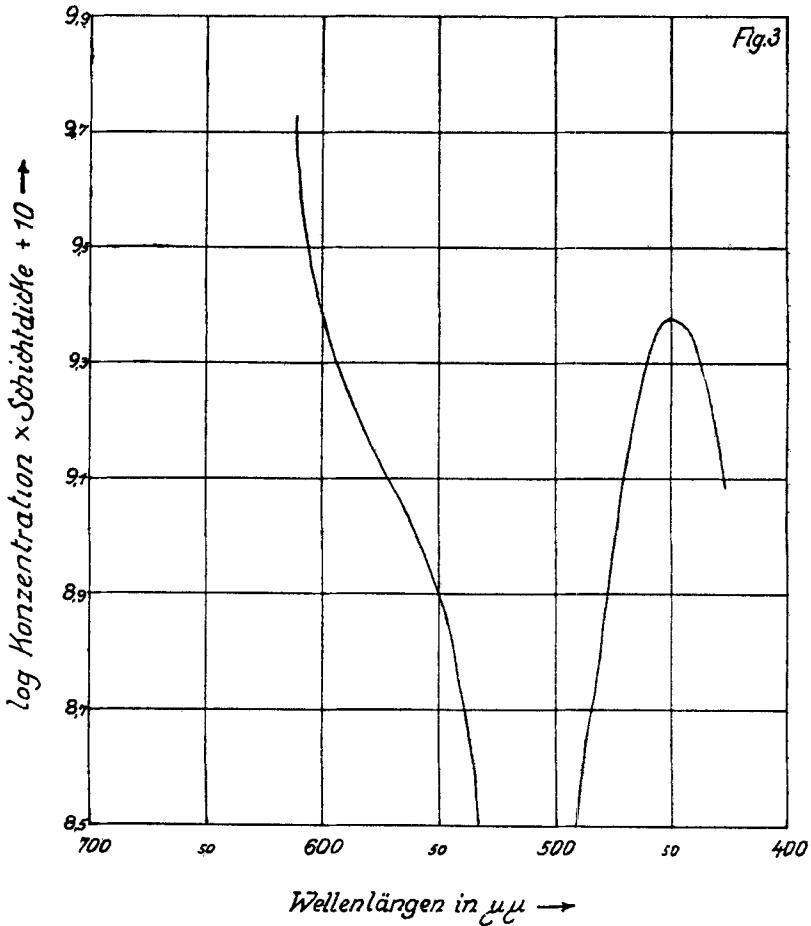


Fig. 3. Rotes Ferrostickoxydsalz.
 FeSO_4, NO in konz. Schwefelsäure.

stitution verursacht, müssen sich Schwefelsäure, Salzsäure, Alkohol und Essigester hier gegenseitig vertreten können. Eigentümlicherweise vermindern die nichtwäßrigen Lösungsmittel die Dissoziation des gebundenen NO außerordentlich stark. Wahrscheinlich spielt hierbei ein Additionsvermögen des NO an diese Lösungsmittel eine unterstützende Rolle, da für HCl eine Verbindung mit NO zweifellos nachgewiesen werden konnte, die bei gewöhnlicher Temperatur, auch in Lösungen, allerdings bereits zerfallen ist⁶⁾.

⁶⁾ A. 375, 314 [1910].

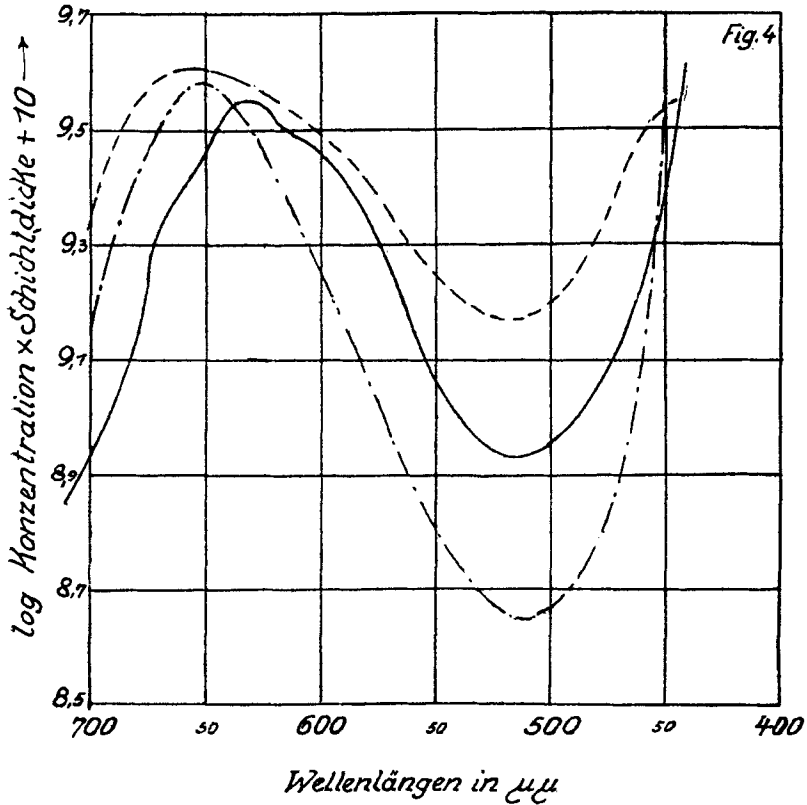


Fig. 4. Kupferstickoxydsalze.

CuSO_4 , NO in konz. Schwefelsäure (ausgezogen).

CuCl_2 , NO in Alkohol (gestrichelt).

CuCl_2 , NO in Essigsäure-äthylester (strichpunktiert).

Beim Kupfer fehlt also außer dem braunen Typus der Ferrostickoxydsalze auch der Typus, welcher durch die rote Ferrostickoxyd-Lösung in konz. Schwefelsäure oder konz. Selensäure repräsentiert wird. Beim Kupfer tritt somit nur eine Reihe von Stickoxyd-Verbindungen auf, welche der grünen Reihe beim Eisen entspricht