

Über die Metallverbindungen des Pyridins und die Elektrolyse des Pyridins.

Von

LUDWIG PINCUSOHN.

Die ersten genaueren Angaben über Pyridinsalze stammen aus dem Jahre 1858 von TH. ANDERSON,¹ dem Entdecker des Pyridins. Er fand, daß das Pyridin große Neigung habe, Doppelsalze zu bilden, die meist leicht krystallisierten und das Metalloxyd in einem solchen Zustande enthielten, daß es durch überschüssiges Pyridin nicht gefällt wurde.

Ein Golddoppelsalz erhielt er durch Zusatz von Goldchlorid zu einer Lösung von salzsaurem Pyridin als citronengelbes, krystallinisches Pulver, das sich aus heißem Wasser in gelben Nadeln umkrystallisieren ließ. Das Salz entsprach der Formel $C_5H_5N.HCl.AuCl_3$. Wurde Pyridin in beträchtlichem Überschuss zu Zinksulfat gesetzt, so erfolgten Abscheidungen von Zinkoxyd. Bei Zusatz einer zur Neutralisation ungenügenden Menge von Salzsäure erfolgte Klarwerden der Flüssigkeit; durch rasches Umrühren fiel ein Doppelsalz aus. Auch Kupfersulfat bildete ein Doppelsalz. Daß auch Mangan, Nickel, Eisenoxydul Doppelsalze bilden dürften, wird von ANDERSON erwähnt, näher untersucht hat er diese Salze nicht.

Ein Platindoppelsalz der Formel $C_{10}H_5N.HCl.PtCl_2$ erwähnt ANDERSON bereits in einer Arbeit des Jahres 1855: „Vorläufige Notiz über die Zersetzung der Platindoppelsalze der organischen Säuren.“²

Im Jahre 1883 beschrieb dann S. M. JÖRGENSEN³ verschiedene Rhodiumverbindungen, denen er Formeln wie $Cl_4[Rh_2.8C_5H_5N]Cl_2$, $Cl_4[Rh_2.8C_5H_5N].2NO_3$, $Cl_4[Rh_2.8C_5H_5N]SO_4$ unterlegt. Im Jahre

¹ *Transact. Roy. Soc. Edinburgh* [4] 21, 571.

² *Lieb. Ann.* 96, 199.

³ *Journ. pr. Chem.* (1885) [2] 27, 478.

1886 beschrieb derselbe¹ verschiedene Platinopyridinsalze. Für solche Salze stellte er z. B. die folgenden Formeln auf:



Auch Silber- und Kupfersalze sind von JÖRGENSEN dargestellt und analysiert worden.² Ausser dem Salz der Formel $(\text{Ag}\cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{NO}_3$ wurde noch ein anderes $(\text{Ag}\cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{NO}_3$ erhalten, das sich als unbeständig erwies und leicht in das erstere überging. Von Kupfersalzen nennt JÖRGENSEN ein Cupriddipyridinsulfat $(\text{Cu}\cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{SO}_4$, und das Cupriddipyridindithionat $(\text{Cu}\cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{S}_2\text{O}_6$.

W. KÖNIGS und R. GEIGY³ erwähnen qualitativ einige Metallsalze des Pyridins. Nach ihren Angaben giebt Pyridin selbst in stark verdünnter wässriger Lösung mit Quecksilberchlorid eine krystallisierende Verbindung, die sich in kochendem Wasser löst und beim Erkalten in langen weissen Nadeln ausscheidet; ebenso entsteht bei derselben Verdünnung mit Cadmiumchlorid nach mehrstündigem Stehen eine krystallisierende Verbindung, die sich in Bezug auf Löslichkeit in Wasser wie die Quecksilberverbindung verhält. Ebenso mit Quecksilberjodid. Sehr schwer löslich ist der Niederschlag, den Phosphorwolframsäure in einer sauren Lösung von Pyridin hervorruft. Analysen wurden nicht ausgeführt.

Doppelsalze aus Metallsalz und Pyridinsalz stellte MONARI⁴ her. Aus Quecksilberchlorid und salzsaurem Pyridin erhielt er ein Doppelsalz der Formel $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{HCl}\cdot 2\text{HgCl}_2$. Aus Pyridin und Quecksilberchlorid erhielt er $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot 3\text{HgCl}_2$, und entsprechend $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{CdJ}_2$ und $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\cdot\text{ZnCl}_2$.

WILHELM LANG⁵ teilt die anorganischen Basen nach ihrem Verhalten zu Pyridin in zwei Teile. Aus der wässrigen Lösung der einen wie Eisenchlorid, Eisenoxydulsulfat, Aluminiumsulfat, Chromchlorid, Chromsulfat wird das Metall durch Pyridin als Hydroxyd gefällt; die Mehrzahl der übrigen Metalle bildet mit Pyridin Doppelverbindungen.

Unter den Salzen, die LANG erhielt, ist zuerst das Zinkchloridpyridin zu nennen $(\text{ZnCl}_2\cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$. Beim Versetzen der wässrigen

¹ *Journ. pr. Chem.* (1886) [2] **33**, 504.

² l. c. S. 502.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1884) **17**, 594.

⁴ *Rev. chim. med. farm.* **2**, 190.

⁵ *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1888) **21**, 1578.

Lösung von Zinkchlorid mit einem Überschufs von Pyridin entstand ein Niederschlag, der aus siedendem, pyridinhaltigem Wasser in Centimeter langen, weissen, seideglänzenden Nadeln krystallisierte, die sich unter dem Mikroskop als faserige Aggregate erwiesen. Das Salz löste sich auch in siedendem Alkohol und krystallisierte bei ganz langsamem Erkalten in kurzen glasglänzenden Prismen mit domatischen oder pinakoïdalen Flächen. Wurde das Salz in Chlorwasserstoffsäure gelöst, so bildete sich beim Eindampfen das schwach gelblich gefärbte Doppelsalz $\text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl})$, welches in kaltem Alkohol schwer löslich war.

Kupferchloridpyridin ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) wurde durch Versetzen der alkoholischen Lösung von Kupferchlorid mit Pyridin erhalten. Grünblaue, seidenglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 185° . Beim Eindampfen färbte sich die Flüssigkeit grün; es hinterblieben dunkelgelbe Prismen des Doppelsalzes $\text{CuCl}_2 \cdot 2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl})$, das aus Wasser umkrystallisiert werden konnte, beim Auflösen in siedendem Alkohol aber wieder in das einfache Salz ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) zurückverwandelt wurde.

Kupfersulfatpyridin ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). LANG versetzte die wässrige Lösung von Kupfersulfat mit wenig Pyridin und erhielt einen Niederschlag, der sich in überschüssigem Pyridin mit tiefblauer Farbe löste. Beim Schütteln fiel das Doppelsalz in blauen mikroskopischen Nadeln aus. Aus Alkohol krystallisierte es in schönen himmelblauen Nadeln von starkem Seidenglanz.

Kupferchlorürpyridin erhielt LANG in zwei Modifikationen mit verschiedenem Pyridingehalt: $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ und $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 6\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Aus einer alkoholischen Lösung von Cadmiumchlorid wurden mit Pyridin Nadeln von Cadmiumchloridpyridin gefällt. Die Verbindung ($\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) krystallisierte in charakteristischen Nadeln.

Aus einer wässrigen Lösung von Cadmiumjodid erhielt er $\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Die Mehrzahl der genannten Salze ist nach LANG'S Angaben sehr beständig und giebt das Pyridin verhältnismässig schwer ab. So verliert z. B. Kupfersulfatpyridin in 9 Stunden bei 100° nur eine Spur Pyridin, bei $120\text{--}130^\circ$ in 2 Stunden 5.6 %, in derselben Zeit bei $140\text{--}150^\circ$ 17.4 % Pyridin. LANG stellte noch ein Quecksilberchloridpyridin $\text{HgCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ her, ein entsprechendes Nitrat der Formel $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; ferner Verbindungen des Calciumchlorids, Kobaltchlorürs, des Ferrosulfates und des Nickelsulfates mit Pyridin.

LADENBURG¹ (Über Pyridin- und Piperidinbasen) beschrieb ausführlich das schon erwähnte Quecksilberchlorid-Pyridinchlorhydrat ($C_5H_5N.HCl.2HgCl_2$), das er zur Reinigung und Charakterisierung des Pyridins als sehr geeignet empfiehlt. Ein hergestelltes Platindoppelsalz war in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich, ein Golddoppelsalz — kleine Prismen — war auch in heißem Wasser schwer in Lösung zu bringen.

Ein Quecksilbersalz der Formel $C_5H_5N.HgCl_2$ erhielt auch HERMANN THOMS,² und zwar nicht wie LANG, aus wässriger, sondern aus alkoholischer Pyridinlösung.

LACHOWICZ und BANDROWSKI³ stellten ein Zinkdoppelsalz der Formel $(2C_5H_5N).ZnCl_2 + 2H_2O$ her.

ARTHUR M. COMBEY und F. W. SMITH⁴ (Silicotetrafluorides of certain bases) ließen Siliciumtetrafluorid auf verschiedene Basen einwirken. Indem sie Siliciumtetrafluorid in eine Lösung von Pyridin in Benzol leiteten, erhielten sie als voluminösen Niederschlag, der mit Benzol gewaschen und dann getrocknet wurde, ein Salz der Formel $(C_5H_5N)_2SiF_4. (3C_5H_5N).(SiF_4)_2$ wurde durch Sublimation des ersteren erhalten.

A. CLASSEN und B. ZAHORSKY⁵ erhielten durch Umsetzung des gelben Ammonsalzes $2PbCl_4.5NH_4Cl$ mit heißer Pyridinlösung gelbe Nadeln von Bleitetrachloridpyridinchlorhydrat $(2PbCl_4.5C_5H_5N.HCl)$. Außerdem wurden die Salze $3PbCl_2.4C_5H_5N$ und $3PbCl_2.4C_5H_5N.HCl$ dargestellt.

Endlich hat noch STANISLAUS v. LASCYNSKI⁶ einige Pyridinsalze beschrieben: Lithiumchloridpyridin ($LiCl.2C_5H_5N$) und Jodsilberpyridin.

Über die Elektrolyse des Pyridins hat im April 1896 FELIX B. AHRENS⁷ eine Arbeit veröffentlicht, deren Resultate auch schon in das vorher erschienene Lehrbuch desselben⁸ aufgenommen sind. Wird Pyridin in etwa der zehnfachen Menge 10 %iger Schwefelsäure gelöst und in einer von 10 %iger Schwefelsäure umgebenen Thonzelle

¹ *Lieb. Ann.* (1888) 247, 5.

² *Pharm. Centralh.* 29, 317—319.

³ *Monatsh. Chem.* 9, 510—517.

⁴ *Amer. chem. Journ.* 10, 294.

⁵ *Diese Zeitschr.* 4, 101—110.

⁶ *Inaug.-Diss.* 1894.

⁷ *Zeitschr. Elektrochemie* (1896) 2, Heft 26.

⁸ AHRENS, *Handbuch der Elektrochemie.*

mit einer Bleikathode und einer Stromdichte $ND_{100} = 12$ Ampère elektrolysiert, so beobachtet man bei normalem Verlauf längere Zeit gar keine Wasserstoffentwicklung; erst allmählich nimmt dieselbe zu und wird schliesslich sehr stürmisch. Die Temperatur steigt bis gegen 55° . Wird die Reaktion nicht zu früh unterbrochen, so gelingt es, fast alles Pyridin zu reduzieren und etwa 95% der Theorie an Piperidin zu gewinnen. Die Reduktion kann ohne Schaden ohne Diaphragma ausgeführt werden. Auffälligerweise versagte nach längerem Gebrauch der Bleiplatten als Kathoden die Reaktion häufig gänzlich, es trat dann gleich nach Stromschluss heftige Wasserstoffentwicklung und keine oder nur geringe Reduktion ein. Wurde das Pyridin in konz. Schwefelsäure gelöst und im Kathodenraum der Stromwirkung ausgesetzt, so konnte nur Schwefelabscheidung und Schwefelwasserstoffentwicklung, sonst aber keine Reaktion festgestellt werden. Wurde aber die Lösung von Pyridin in konz. Schwefelsäure mit etwas Wasser verdünnt an einer Platinkathode mit niedrigen Stromdichten elektrolysiert, so zeigte sich bald eine Steigerung der Spannung, als deren Ursache sich ein brauner Überzug auf der Kathode herausstellte. Derselbe wurde ab und zu abgestrichen und die Elektrolyse so lange fortgesetzt, bis sich kein Niederschlag mehr auf dem Platinbleche abschied. Diese Substanz wurde ausgewaschen, getrocknet und zerrieben. Sie stellte so ein hellbraunes, amorphes Pulver dar, das in gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, sowie in Säuren und Alkalien unlöslich war. Es wurde ohne jede Reinigung analysiert. Aus den gefundenen Zahlen konstruierte AHRENS die Formel $C_7H_{16}N.SO_4$, ohne freilich zu leugnen, daß diese des Beweises noch sehr bedürftig, und das Entstehen eines solchen Körpers durch nichts begründet wäre. AHRENS erhielt diesen Körper nur zweimal, spätere Versuche waren in dieser Hinsicht völlig fruchtlos. Er meint, daß die Bildung dieses Körpers hauptsächlich von der Konzentration der Schwefelsäure abhängt.

Das D.R.-P. 90308 Kl. 12 von E. MERCK in Darmstadt (Verfahren zur Darstellung von Piperidin aus Pyridin [und von Dihydrochinolin aus Chinolin]) enthält dieselben Angaben wie die AHRENS'sche Arbeit mit geringfügigen Änderungen, z. B. ist für ND_{100} hier nicht 12 Amp. sondern 10 Amp. angegeben.

Um Pyridin als solches in seinen Verbindungen direkt zu bestimmen, sind verschiedene Titrationsmethoden vorgeschlagen worden.

Die ältere ist von K. E. SCHULZE¹ angegeben worden. Als Indikator dient Eisenchlorid, aus welchem durch Pyridin rotbraunes Eisenoxydhydrat gefällt wird. Mit Normalschwefelsäure wird dann bis zum völligen Verschwinden des Niederschlages zurücktitriert.

LANG giebt folgende Methode an: Eine abgewogene Menge der pyridinhaltigen Substanz wird in überschüssiger Normalsäure gelöst, Dimethylanilinorange als Indikator zugesetzt und mit $\frac{1}{5}$ -norm. Pyridinlösung zurücktitriert. Die weinrote Färbung der sauren Lösung geht beim geringsten Überschufs von Pyridin in goldgelb über. Der Farbenumschlag erschien schärfer, als mit überschüssiger Pyridinlösung versetzt und mit Normal-Salzsäure zurücktitriert wurde. Der Indikator soll in äußerster Verdünnung angewendet werden. Außer dem oben genannten erwies sich kein Indikator als geeignet.

Es wurde nun, in Anlehnung an CLASSEN und ZAHORSKY, versucht, ein Bleichloridpyridin herzustellen. Zu diesem Zweck wurde siedendes Pyridin mit Bleichlorid versetzt und dann filtriert. Im Filtrat schieden sich nach einigem Stehen weisse Nadeln aus, die abgesaugt und getrocknet wurden. Das Salz war an der Luft sehr zerfielslich und roch deshalb stark nach Pyridin. Es wurde infolgedessen möglichst schnell analysiert. Zur Pyridinbestimmung wurde das Pyridin direkt mit $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure titriert. Als Indikator diente Methylorange. Versuche, die mit Lackmus angestellt wurden, ergaben ein abweichendes und, wie sich herausstellte, falsches Resultat. Das Blei wurde elektrolytisch bestimmt. Das Salz entsprach der Formel $4\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

	Gefunden:	Berechnet:
Pb	61.18 %	61.26 %
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	17.79 „	17.62 „

Bleinitratpyridin. Kochendes Pyridin wurde mit reinem, festem Bleinitrat versetzt, bis sich nichts mehr löste. Hierbei erwies sich Bleinitrat als ziemlich leicht in Pyridin löslich. Es wurde dann durch ein Heißwasserfilter filtriert. Das Filtrat enthielt reichliche Mengen von Blei und Pyridin und gab bei Zusatz von Wasser einen starken weissen Niederschlag, der nicht genauer untersucht wurde. Nach kurzem Stehen schied sich aus dem Filtrat ein weisses Salz ab, das abgesaugt und im Exsiccator über Schwefelsäure ge-

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 3391.

trocknet wurde. Es zeigte eine deutliche kleinkrystallinische Struktur. An der Luft war es, wie das vorhergehende Salz, leicht zersetzlich unter Verlust von Pyridin. Es wurde daher möglichst schnell zur Analyse gebracht. Diese ergab die Formel $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

	Gefunden:	Berechnet:
Pb	42.63 %	42.42 %
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	32.16 „	32.38 „

Bleijodidpyridin wurde hergestellt, indem Bleijodid zu siedendem Pyridin gesetzt wurde, so lange noch etwas in Lösung ging. Die Lösung erfolgte sehr schwierig, durch andauerndes Kochen gelang es, etwas gröfsere Mengen gelöst zu erhalten. Es wurde vom überschüssigen Bleijodid abfiltriert; im Filtrat schieden sich weifse Kryställchen des Salzes aus, die nicht quantitativ analysiert wurden.

Meine weiteren Versuche bezogen sich nun darauf, Verbindungen von Metallsalzen mit Pyridinsalzen herzustellen.

Zu diesem Zwecke wurden als Ausgangsmaterial erst die einfachen, schon von ANDERSON (s. oben) beschriebenen Pyridinsalze hergestellt.

Pyridinchlorhydrat wurde erhalten, indem Pyridin mit Salzsäure übersättigt und dann abgedampft wurde. Die zurückbleibende krystallinische Masse wurde aus heifsem Alkohol umkrystallisiert. Es bildeten sich weifse Tafeln, die aber an der Luft leicht zerfliefslich waren und darum stets im Exsiccator aufbewahrt wurden.

Zur Herstellung von Pyridinnitrat erwies sich das von ANDERSON angegebene Verfahren als nicht praktisch, dieselbe gelang jedoch durch Übersättigen von Pyridin mit gewöhnlicher Salpetersäure und Abdampfen. Das Salz wurde in schön ausgebildeten, bis 10 cm langen Nadeln erhalten, die dann aus heifsem Alkohol sehr leicht umkrystallisiert wurden. Das Salz ist nicht zersetzlich.

Auch bei der Herstellung des schwefelsauren Pyridins versagte die Vorschrift ANDERSON's, ein neutrales Gemisch von Pyridin und Schwefelsäure auf dem Wasserbade abzdampfen. Es konnte auf diesem Wege trotz vielfacher Versuche keine krystallinische Masse erhalten werden. Gute Resultate wurden dagegen erzielt, wenn in konz. Schwefelsäure unter ständigem Umrühren immer kleine Mengen von Pyridin eingetragen wurden, bis die ganze Lösung krystallinisch erstarrt war. Es war angebracht, durch Umgeben des Gefäfses mit einer Kältemischung jede gröfsere Erwärmung zu vermindern. Die ausgeschiedene krystallinische Masse wurde aus heifsem Alkohol

umkrystallisiert; sie war leicht zerfließlich und mußte deshalb im Exsiccator aufbewahrt werden.

Doppelsalze des Pyridinchlorhydrates.

Bleichloridpyridinchlorhydrat.

Pyridinchlorhydrat wurde in Wasser gelöst und hierzu Bleichlorid gesetzt, bis sich nichts mehr löste. Es wurde filtriert und stehen gelassen. Es schieden sich bald Krystalle aus, die abgesaugt und getrocknet wurden, zuletzt im Exsiccator über konz. Schwefelsäure. Das trockene, völlig geruchlose Salz repräsentierte feine, glänzende, weiße Nadeln; auch beim längeren Stehenlassen an der Luft trat keine Zersetzung ein. Bei der Analyse wurde Blei elektrolytisch bestimmt; Chlor gewichtsanalytisch und maßanalytisch (Rhodanammonmethode nach VOLHARD). Zur Bestimmung des Pyridins, das hier an eine Säure gebunden ist, mußte dasselbe erst aus seinem Salze freigemacht werden. Zu diesem Zwecke wurde ein ähnlicher Apparat benutzt, wie er zur Bestimmung des Ammoniaks in Ammonsalzen üblich ist. Durch Kochen mit Kalilauge wird das Pyridin aus seiner Verbindung ausgetrieben; es destilliert über und wird in Vorlagen durch eine abgemessene überschüssige Menge $\frac{1}{10}$ -norm.-Salzsäure, die mit Methylorange als Indikator versetzt ist, absorbiert. Sobald alles Pyridin übergegangen ist, wird die Reaktion unterbrochen, die überschüssige Normal-Salzsäure mit $\frac{1}{10}$ -norm.-Kalilauge zurücktitriert, und daraus das Pyridin berechnet. Die Methode gab, wie durch viele Versuche festgestellt wurde, zuverlässige Resultate.

Für das Bleichloridpyridinchlorhydrat wurde die Formel $2\text{PbCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ ermittelt.

	Gefunden:	Berechnet:
Pb	58.29 %	58.36 %
Cl	25.27 „	25.14 „
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	11.26, 11.28 %	11.19 „

Trotz wiederholter Versuche gelang es nicht, ein Bleichloridpyridinchlorid der Formel $3\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$ (s. oben CLASSEN und ZAHORSKY) zu erhalten.

Eisenchloridpyridinchlorhydrat.

Eine Lösung von Pyridinchlorhydrat wurde mit überschüssigem festen Eisenchlorid versetzt, vom nicht gelösten abfiltriert und stehen

gelassen. Es schieden sich bald Krystalle aus, die mit kaltem Wasser ausgewaschen, abgesaugt, zwischen Fliesspapier abgepresst und endlich im Exsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet wurden. Im trockenen Zustande zeigte das Salz schöne, seiden-glänzende, gelbbraune Nadeln, die sich unter dem Mikroskop als Aggregate kleiner Kryställchen erwiesen. Es zersetzte sich an der Luft ebenso wenig wie die vorherbeschriebene Verbindung. Das Salz entsprach der Formel $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Die Analysen, bei denen Eisen als Oxydhydrat, die anderen Bestandteilen nach den oben beschriebenen Methoden bestimmt wurden, ergaben:

	Gefunden:	Berechnet:
Fe	15.42, 15.43 %	15.44 %
Cl	44.17 %	44.01 „
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	32.44 „	32.64 „

Baryumchloridpyridinchlorhydrat.

Die wässrige Lösung von Pyridinchlorhydrat wurde mit Baryumchlorid versetzt und filtriert. Im Filtrat schieden sich weisse Krystalle aus, die abgesaugt und getrocknet wurden. Die gut ausgebildeten Krystalle erwiesen sich als luftbeständig; sie waren glänzend, farblos und durchscheinend. Das Salz löste sich sehr leicht in heissem, schwerer in kaltem Wasser; auch in verdünnten Mineralsäuren war es leicht löslich. Durch Analyse wurde für das Salz die Formel $(\text{BaCl}_2)_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ermittelt.

	Gefunden:	Berechnet:
Ba	54.05, 54.17 %	54.29 %
Cl	32.54 %	32.76 „
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	10.28 „	10.44 „

Magnesiumchloridpyridinchlorhydrat

wurde auf gleiche Weise hergestellt. Das Salz war ausserordentlich voluminös und zerfliesslich. Beim Stehen an der Luft zerfloß die ursprünglich gut charakterisierte krystallinische Masse vollständig, wobei Pyridin entwich. Die Bestandteile des Salzes wurden infolge der grossen Unbeständigkeit nur qualitativ festgestellt.

Silberchloridpyridinchlorhydrat,

weisse, kleinkrystallinische Masse.

Aus Pyridinchlorhydrat mit Manganchlorür (MnCl_2) konnten zwei Salze dargestellt werden.

Manganchlorürdipyridinchlorhydrat

wurde erhalten, indem die wässrige Lösung von Pyridinchlorhydrat mit reinem Manganchlorür versetzt wurde, und dann, wie oben beschrieben, vom ungelösten abfiltriert, und die im Filtrat ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und getrocknet wurden. Das Salz war gelb gefärbt. Es löste sich leicht in Wasser und Alkohol, verlor aber hierbei seine Färbung, die in rosa überging. In Äther war es unlöslich. Es gelang nicht, das Salz unverändert umzukrystallisieren. Sein Schmelzpunkt liegt bei $170\text{--}175^\circ$. Dem Salz ist die Formel $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$ zuzuschreiben.

	Gefunden:	Berechnet:
Mn	15.53 %	15.41 %
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	43.95 „	44.25 „

Manganchlorürpyridinchlorhydrat.

Manganchlorür (MnCl_2) und Pyridinchlorhydrat wurden im Verhältnis ihrer Molekulargewichte in Wasser gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade abgedampft. Der feste Körper, welcher hierbei zurückblieb, wurde getrocknet, in Alkohol gelöst und filtriert. Im Filtrat schieden sich bald Krystalle aus, die abgesaugt und getrocknet wurden. Das mattrosa gefärbte Salz zersetzte sich, wie auch das vorige, beim Stehen an der Luft nicht. Es konnte, entgegen dem oben beschriebenen, aus Wasser und Alkohol unverändert umkrystallisiert werden. Durch die Analyse wurde dafür die Formel $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$ festgestellt.

	Gefunden:	Berechnet:
Mn	22.65 %	22.73 %
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	32.48 „	32.64 „

Doppelsalze des Pyridinnitrat.

Silbernitratpyridinnitrat.

Zu seiner Darstellung wurde eine Lösung von Pyridinnitrat in Wasser mit Silbernitrat versetzt, auf dem Wasserbade abgedampft, und der zurückbleibende feste Körper in heißem Wasser gelöst. Es wurde filtriert, die sich aus dem Filtrat leicht ausscheidenden Krystalle abgesaugt und getrocknet; endlich wurde das Salz aus

heißem Alkohol umkrystallisiert. Es war leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Das Salz bildete schön ausgeprägte, seidenglänzende Nadeln, zum Teil von sehr beträchtlicher Länge. Unter dem Mikroskop konnte man häufig garbenförmige Zusammenlagerungen beobachten. Das Salz war an der Luft nicht zersetzlich. Wurde es in einem Porzellantiegel über dem Bunsenbrenner erhitzt, so fand leicht Reduktion statt; es erfolgte die Bildung eines deutlichen Silberspiegels.

Das Salz entsprach der Formel $5\text{AgNO}_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HNO}_3$.

	Gefunden:	Berechnet:
Ag	42.16 %	42.32 %
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	18.72 „	18.57 „

Uranylnitratpyridinnitrat

wurde durch Abdampfen einer Lösung der beiden Komponenten auf dem Wasserbade als fester, amorpher Körper gewonnen, der dann in heißem Wasser gelöst wurde und daraus beim Stehenlassen leicht auskrystallisierte. Die abgessaugten und getrockneten Krystalle wurden noch aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Sie zeigten gelbe Färbung, waren gut ausgebildet und zersetzten sich beim Stehen an der Luft nicht. Das Salz löste sich leicht in Wasser und Alkohol, dagegen war es in Äther unlöslich. Unter dem Mikroskop sah man hübsch ausgebildete Nadeln, die federförmig angeordnet waren. Das Salz entsprach der Formel: $\text{UrO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gemäß den Analysenresultaten:

	Gefunden:	Berechnet:
Ur	27.83 %	27.97 %
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	27.48 „	27.62 „

Kupfernitrattpyridinnitrat

wurde genau wie das vorhergehende Salz dargestellt und ebenfalls aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Die blauen Krystalle waren gut ausgebildet. Sie waren löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. An der Luft zeigte das Salz sich beständig. Bei mikroskopischer Untersuchung sah man lange prismatische Nadeln, die besonders häufig garbenförmige Anordnung zeigten. Das Salz wurde nur qualitativ untersucht.

Zur Herstellung des

Bleinitratpyridinnitrat

wurde die wässrige Lösung des Pyridinnitrates mit festem Blei-

chlorid in reichlicher Menge versetzt, sodann vom ungelösten abfiltriert und stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden nach der üblichen Methode behandelt. Die gelben Krystalle waren an der Luft ziemlich leicht zersetzlich und rochen deshalb nach Pyridin. Für das Salz wurde die Formel: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HNO}_3$ festgestellt.

	Gefunden:	Berechnet:
Pb	43.51 %	43.64 %
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	16.87 „	16.75 „

Bei längerem Stehen an der Luft ging Pyridin fort; zurück scheint schliesslich einfaches Bleinitrat (PbN_2O_6) zu bleiben. Dieses Resultat ergibt sich aus mehreren ausgeführten Bleibestimmungen des Salzes, das längere Zeit frei an der Luft gelegen hatte. Die Ergebnisse waren:

	Gefunden:		Berechnet
	I.	II.	für $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$:
Pb	59.48 %	60.92 %	62.42 %

Die erste Analyse wurde früher ausgeführt. Es ist leicht ersichtlich, dass der Bleigehalt einer Grenze, nämlich dem Bleigehalt des einfachen Nitrates zustrebt. Die letzten Reste Pyridin scheinen schwierig aus dem Salze heraus zu gehen, da die Zersetzung, welche anfangs sehr schnell erfolgte, später so langsam weiterging, dass in der That reines Bleinitrat nicht erhalten wurde.

Kobaltnitratpyridinnitrat

wurde hergestellt, indem ungefähr 2 Teile Kobaltnitrat mit 3 Teilen Pyridinnitrat in Wasser gelöst, abgedampft, der feste Rückstand mit heissem Wasser aufgenommen, filtriert und stehen gelassen wurde. Es schieden sich im Filtrat schöne rote Krystalle aus, die abgesaugt und getrocknet wurden. Das Salz erwies sich als beständig; auch bei längerem Liegen an der Luft wurde es nicht zersetzt. Formel: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HNO}_3$.

	Gefunden:	Berechnet:
Co	9.65 %	9.54 %
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	39.07 „	38.98 „

Strontiumnitratpyridinnitrat

wurde leicht aus Strontiumnitrat und Pyridinnitrat erhalten. Es bildete ein weisses, in gut ausgebildeten Formen krystallisierendes

Salz, das völlig geruchlos war, sich auch an der Luft nicht zersetzte. Es entsprach der Formel: $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HNO}_3$.

	Gefunden:	Berechnet:
Sr	24.66 %	24.75 %
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	22.50 „	22.35 „

Doppelsalze des Pyridinsulfates.

Nickelsulfatpyridinsulfat.

Nickelsulfat und Pyridinsulfat wurden in Wasser gelöst und die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in heißem Wasser aufgenommen und filtriert. Im Filtrat schieden sich grüne Krystalle aus, die abgesaugt, zwischen Fließpapier abgepreßt und endlich im Exsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet wurden. Das Salz war vollkommen geruchlos; beim Stehen an der Luft konnte keine Zersetzung durch Pyridinabgang wahrgenommen werden, doch verwitterte das Salz leicht an der Oberfläche, indem es einen Teil seines Krystallwassers verlor. Formel: $3\text{NiSO}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

	Gefunden:	Berechnet:
Ni (Mittel)	17.58 %	17.47 %
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	15.71 „	15.86 „

Nickel wurde sowohl gewichtsanalytisch wie auch elektrolytisch aus ammoniakalischer Lösung bestimmt.

Kobaltsulfatpyridinsulfat

wurde auf analoge Weise wie das vorhergehende Salz erhalten. Es bildete einen roten, mikrokristallinen Körper ohne ausgeprägten Charakter. Es war, wie das obige, völlig geruchlos und liefs beim Stehen an der Luft kein Pyridin fortgehen. Formel: $4\text{CoSO}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

	Gefunden:	Berechnet:
Co	23.63 %	23.84 %
SO_4	49.24 „	49.35 „
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	8.20 „	8.12 „

Auch hier wurde das Kobalt elektrolytisch aus ammoniakalischer Lösung unter Zusatz von schwefelsaurem Ammon abgeschieden.

Es wurde versucht, Doppelsalze des Bleisulfates und des Baryumsulfates zu erhalten. Es war dies aber nicht möglich.

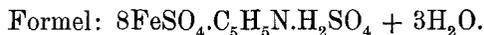
Zinksulfatpyridinsulfat.

Es wurden zu diesem Zwecke die Komponenten in Wasser gelöst und auf dem Wasserbade abgedampft. Aus der filtrierten Lösung des so gebildeten festen Körpers schieden sich weiße Krystalle aus, die abgesaugt und getrocknet wurden. Die zuerst durchsichtigen, glänzenden Krystalle verwitterten leicht beim Liegen an der Luft; sie wurden undurchsichtig und glanzlos. Pyridin ging jedoch hierbei nicht fort. Durch eine an auserlesenen, frischen Krystallen ausgeführte Analyse wurde für das Salz die Formel: $3\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ermittelt.

	Gefunden:	Berechnet:
Zn	15.72 %	15.87 %
SO ₄	40.47 „	40.29 „
C ₅ H ₅ N	13.20 „	13.27 „

Eisenoxydulsulfatpyridinsulfat.

Reines Eisensulfat und Pyridinsulfat wurden in viel heißem Wasser gelöst, ein Teil des Wassers abgedampft und dann filtriert. Es schieden sich im Filtrat langsam durchsichtige weiße Krystalle aus, die ähnlich dem einfachen Eisensalz krystallisierten. Diese wurden abgesaugt, zwischen Filtrierpapier abgepresst und getrocknet. An der Luft veränderte sich das Salz sehr leicht; es fing an, an der Oberfläche zu verwittern und nahm einen fast körnigen Habitus an. In Alkohol und Wasser war es leicht löslich.



	Gefunden:	Berechnet:
Fe	23.39 %	23.18 %
SO ₄	44.49 „	44.72 „
C ₅ H ₅ N	4.04 „	4.09 „

Doch dürfte es, infolge der sehr komplizierten Formel, dahingestellt bleiben, ob man es hier mit einem einheitlichen Körper zu thun hat.

Aluminiumsulfatpyridinsulfat

wurde auf ähnliche Weise wie die vorhergehenden Verbindungen hergestellt. Es bildete eine weiße, glanzlose, mikrokristallinische Masse, die schon bei längerem Liegen an der Luft zerfloß, bedeutend schneller bei etwas erhöhter Temperatur zu einer klebrigen Masse, die stark nach Pyridin roch. Es war leicht löslich in Wasser

und Alkohol und wurde auch aus letzterem unverändert umkrystallisiert.

Das Salz entsprach der Formel: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$.

	Gefunden:	Berechnet:
Al	4.73 %	4.65 %
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	27.20 „	27.29 „

Kupfersulfatpyridinsulfat

Es wurden zur Synthese die Mengen der Komponenten im Verhältnis der Molekulargewichte gewählt. Das Salz bildete blaue, gut ausgebildete, dem einfachen Kupfersulfat ähnliche Krystalle, die in Wasser sehr leicht löslich waren, und deshalb nur schwierig, nachdem man sie mehrere Tage hatte stehen lassen, sich aus der Lösung ausschieden. Aus Alkohol konnten sie gut umkrystallisiert werden. Das Salz war vollständig geruchlos und zerfloß an der Luft nicht. Dagegen fing es bei längerem Liegen an der Luft an, durch Krystallwasserabgang etwas zu verwittern. Es bildete sich eine weisse Schicht an der Oberfläche, wie bei dem einfachen Kupfersalz. Es dürfte daher wohl auch das Doppelsalz in wasserfreiem Zustande farblos sein.

Das Salz hatte die Formel: $3\text{CuSO}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

	Gefunden:	Berechnet:
Cu	19.63 %	19.33 %
SO_4	39.47 „	39.28 „
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	8.20 „	8.08 „

Im allgemeinen hat man also in den Metaldoppelsalzen des Pyridinchlorhydrates, des Pyridinnitrates und des Pyridinsulfates gut charakterisierte krystallinische Verbindungen vor sich. Die meisten derselben sind an der Luft durchaus beständig, nur einige verwittern oder zerfliessen und geben dabei auch Pyridin ab. Zum größten Teil sind diese Körper daher auch geruchlos.

Die zuerst beschriebenen Verbindungen dagegen, in denen einfach Pyridin an ein Metallsalz angelagert ist, sind recht unbeständig. Sie verlieren leicht ihr Pyridin oder einen grossen Teil davon und riechen daher ziemlich stark.

Für diese letzteren Salze wurde auch eine neue Herstellungsmethode ausgeführt. Es stellte sich heraus, dafs in den wässerigen Lösungen der einfachen Pyridinsalze (Pyridinchlorhydrat etc.) Metall-

oxyde zum Teil leicht löslich sind. Um einige Beispiele anzuführen, gelang es, das schon beschriebene

Bleichloridpyridin

auf folgende Weise darzustellen. In die wässrige Lösung des Pyridinchlorhydrates wurde reichlich Bleioxyd eingetragen, das sich ziemlich leicht löste. Es wurde abfiltriert; im Filtrat waren große Mengen Pyridin und Blei nachzuweisen. Beim Stehenlassen schieden sich Krystalle des oben beschriebenen Salzes aus.

Ebenso konnte das

Bleinitratpyridin

durch Lösen von Bleioxyd in Pyridinnitrat leicht erhalten werden. Dagegen gelang auf demselben Wege die Synthese des Bleisulfatpyridins nicht.

Zum Schlusse der rein chemischen Untersuchungen wurde noch versucht, einige der noch nicht dargestellten einfachen Pyridinsalze zu erhalten.

Pyridinphosphat.

Reine Phosphorsäure von ungefähr Syrupkonsistenz wurde bis zur neutralen Reaktion mit Pyridin versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft, bis sich ein dicker schwerbeweglicher Syrup gebildet hatte. Trotz aller Versuche gelang es im Anfang nicht, einen festen Körper zu erhalten; erst nach sehr langem Stehen erstarrte er zu einer amorphen Masse, die sich aber als ziemlich beständig erwies, an der Luft nur in geringem Maße zerfloß und nicht nach Pyridin roch. Es gelang nicht, durch Umkrystallisieren die Verbindung krystallinisch zu erhalten.

Das Salz entsprach der Formel: $2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

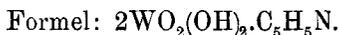
	Gefunden:	Berechnet:
H_3PO_4	66.66 %	66.89 %
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	26.87 „	26.96 „

Um das

Pyridinwolframat

darzustellen, wurden berechnete Mengen von Pyridinsulfat und Natriumwolframat in Wasser gelöst. Beim Zusammenbringen der beiden klaren Lösungen bildete sich ein starker weißer Niederschlag, der auf der Saugpumpe abfiltriert und mit ca. 50 % kaltem Alkohol ausgewaschen wurde. Er war unlöslich in Alkohol, leicht löslich

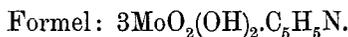
in heißem, schwerer in kaltem Wasser. Aus heißem Wasser konnte er umkrystallisiert werden, behielt jedoch hierbei denselben mikrokristallinischen Habitus.



	Gefunden:	Berechnet:
W	63.50 %	63.56 %
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	13.35 „	13.64 „

Pyridinmolybdat

endlich wurde hergestellt, indem Molybdänsäure mit Natronlauge versetzt wurde, die Lösung des so gebildeten Natriummolybdates filtriert und mit einer filtrierten Lösung von Pyridinsulfat oder Pyridinacetat versetzt wurde. Der weiße Niederschlag, welcher hierbei ausfiel, wurde abgesaugt und mit verdünntem Alkohol nachgewaschen. Das Salz war in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich.



	Gefunden:	Berechnet:
Mo	51.17 %	50.97 %
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	14.07 „	13.98 „

Elektrochemischer Teil. Ich beabsichtigte, nach Wiederholung der AHRENS'schen Versuche auf denselben weiterzubauen; durch die abweichenden Ergebnisse aber, die ich erhielt, wurde ich gezwungen, mich mit diesen Versuchen eingehender zu beschäftigen.

Als Zersetzungsgefäß benutzte ich ein kleines, rundes Elementenglas, als Diaphragma eine runde Thonzelle. Die Elektroden wurden bei den ersten Versuchen aus Blei gewählt, die Anode von der Höhe der Flüssigkeitsschicht umgab rings die Thonzelle; in dieser hatte die Kathode, ein Bleiblech von ca. 34 qcm Oberfläche, Platz gefunden. In der Thonzelle befand sich eine Lösung von 1 Teil Pyridin in 10 Teilen 10%iger Schwefelsäure, um die Zelle herum eine 10%ige Schwefelsäurelösung, genau den AHRENS'schen Angaben entsprechend.

Versuch I. $\text{ND}_{100} = 12$ Amp. Die Pyridinsulfatlösung im Kathodenraum zeigte anfangs eine Temperatur von 20° C. Gleich zu Beginn der Elektrolyse zeigte sich lebhaftere Wasserstoffentwicklung, die sehr bald zunahm. Die Temperatur im Kathodenraum stieg dabei zuerst langsam auf 30°, dann sehr schnell bis 80° und

wieder langsam bis fast 100°, wo sie dann konstant bis zum Ende der Elektrolyse blieb.

Die Stromstärke (J), die zuerst 4 Amp. betrug, nahm langsam ab. Sobald die Temperatur stieg, zeigten sich auch starke Schwankungen des Ampèremeters, die sich regelmäfsig in kurzen Zwischenräumen wiederholten. Indessen nahm die Flüssigkeit in der Thonzelle, wohl hauptsächlich durch Verdunstung infolge der starken Wärmeentwicklung, langsam ab. Nach ca. $3\frac{1}{2}$ Stunden war J auf 0.3 Amp. gefallen. Es wurde nun ausgeschaltet. An der Kathode befand sich ein dichter brauner Überzug, der wohl mit dem von AHRENS beschriebenen identisch war. Er erwies sich als unlöslich in allen Lösungsmitteln und zeigte durchaus kein charakterisiertes Aussehen, liefs sich aber leicht trocknen und zu einem hellbraunen Pulver verreiben. Dieser Körper dürfte wohl als Verharzung aufgefaßt werden. In der geringen, im Kathodenraum zurückgebliebenen Flüssigkeit konnte kein Piperidin nachgewiesen werden.

Versuch II. Die Bedingungen waren genau wie bei I gewählt. $ND_{100} = 12$ Amp. Es wurden in kurzen Zwischenräumen Beobachtungen angestellt, und zwar von der Temperatur im Kathodenraume (t) und der Stromstärke (J). Die erhaltenen Resultate waren folgende:

Anfang 12²⁰.

Zeit	t	J	Zeit	t	J
12 ³⁰	36.5 ⁰	4.58	1 ¹⁸	97 ⁰	3.22
12 ³⁶	39 ⁰	4.58	1 ²³	98 ⁰	3.2
12 ⁴⁸	43.2 ⁰	4.56	1 ²⁶	98.5 ⁰	3.1
12 ⁵⁸	46.5 ⁰	4.56	1 ³³	99 ⁰	3.0
1 ³	54 ⁰	4.25	1 ³⁵	99.3 ⁰	2.8
1 ⁸	75 ⁰	3.6	1 ³⁷	99.3 ⁰	2.7
1 ¹³	89.5 ⁰	3.4			

Hier wurde ausgeschaltet. An der Kathode zeigte sich wieder der erwähnte braune Körper; die Flüssigkeit war hellbraun gefärbt. Piperidin war nur in sehr geringen Mengen neben Pyridin nachzuweisen. Während der Elektrolyse nahm die Wasserstoffentwicklung konstant zu und wurde schliesslich sehr heftig.

Versuch III. Die Lösungen erhielten dieselbe Konzentration, wie bei I und II. Um sich möglichst weit von den Bedingungen zu entfernen, die AHRENS als Ursache falscher Resultate angiebt, wurde die Stromdichte auf das doppelte, d. h. 24 Amp. erhöht.

Der Versuch ergab im wesentlichen dasselbe Resultat wie die früheren. Es trat sofort nach Stromschluss Wasserstoffentwicklung auf, die bald stärker und endlich sehr heftig wurde. Die Temperatur stieg in 25 Minuten von 20° auf 79°, die Stromstärke nahm ständig ab. Als Resultat zeigte sich an der Kathode wieder der braune Überzug, der auch früher erhalten worden war. In der schwach gefärbten Kathodenflüssigkeit war neben großen Mengen unveränderten Pyridins nur wenig Piperidin nachzuweisen, wie sowohl durch den Geruch, wie auch durch die sehr empfindliche Reaktion mit Benzoylchlorid — es bildet sich festes Benzoylpiperidin, während mit Pyridin keine Verbindung entsteht — nachgewiesen wurde.

Versuch IV. AHRENS giebt an, daß auch zu starke Konzentration der Schwefelsäure ein Hinderungsgrund für den glatten Verlauf der Reaktion sei. Es wurde deshalb hier eine nur 6%ige Schwefelsäure angewendet. ND_{100} war = 20 Amp.

Anfang 4²⁵.

Zeit	<i>t</i>	<i>J</i>
4 ³⁰	40°	7.1
4 ³⁸	75°	7.4
4 ³⁶	88°	7.6
4 ³⁹	95°	6.4
4 ⁴⁴	99°	4.4
4 ⁴⁸	100°	2.4

Die Wasserstoffentwicklung wurde außerordentlich heftig. Ein Ampèremeter, das zur Messung des Polarisationsstromes nach Unterbrechung des Hauptstromes an der Zersetzungszelle angeschaltet war, zeigte zuerst 3.5 Amp., fiel aber bald auf 0.4 Amp. Zur Messung der Spannung des Polarisationsstromes wurde nach Unterbrechung des Hauptstromes ein Voltmeter angeschaltet; dieses zeigte ca. 1.2 Volt. Das Endresultat war das gleiche wie bei den vorhergehenden Versuchen: auch hier wurde der beschriebene braune Körper erhalten.

Versuch V. Zu Elektroden wurde hier Kohle verwendet. Die Kathode war ein Stab von 34 qcm Oberfläche, als Anode dienten zwei Platten, die zu Seiten der Thonzelle angebracht waren. Die Schwefelsäure wurde wieder 10%ig verwendet, da sich durch schwächere Konzentration kein Vorteil ergeben hatte. Auch wurde

wieder mit der Stromdichte $ND_{100} = 12$ Amp. gearbeitet. Die Elektrolyse verlief folgendermaßen:

Zeit	t	J
12 ¹⁸	24 ⁰	4.3
12 ⁸⁴	44 ⁰	4.35
12 ⁴⁰	46 ⁰	4.35
12 ⁵⁰	50 ⁰	4.37
1	53 ⁰	4.4
1 ³⁵	100 ⁰	3.4
1 ⁵⁵	100 ⁰	3.2

Eine Probe des braunen Rückstandes, der sich auch hier an der Kathode gebildet hatte, wurde mit Natronlauge stark gekocht, um eine event. darin befindliche Base abzuscheiden. Dann wurde mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten auf dem Uhrglase blieb ein weißer Körper zurück, der in Essigsäure leicht gelöst wurde und so mit Molybdänsäure einen Niederschlag gab. Die Hauptmenge der braunen Substanz wurde mit Natronlauge stark gekocht: es schied sich ein feinkrystallinischer Körper ab. Es wurde noch einmal erhitzt und filtriert; im Filtrat krystallisierte der Körper wieder aus. Ein Versuch, ihn im Fraktionierkölbchen mit Wasserdämpfen überzutreiben, gelang nicht; es destillierte nur eine gelblich bräunliche Flüssigkeit. Leider gelang es nicht, den weißen Körper, der nur in sehr geringer Menge erhalten worden war, zu analysieren: er wurde beim Filtrieren vom Papier aufgenommen, und es war nicht möglich, ihn wieder herauszubekommen.

Spätere Versuche, den Körper wieder darzustellen, verliefen ganz fruchtlos.

Versuch IV. Die Anordnung des Versuches wurde im wesentlichen beibehalten. Auch die Konzentration der Schwefelsäure war wieder zu 10% genommen worden. Als Kathode diente dieses Mal ein Platinblech; das Arbeiten mit einem solchen bietet besonders in betreff auf Sauberkeit große Annehmlichkeiten; auch ist nicht einzusehen, weshalb es hindernd auf die Bildung von Piperidin wirken könnte. Es wurde mit sehr hohen Stromdichten (25—30 Amp.) gearbeitet. Demgemäß war die Reaktion auch sehr heftig; sofort nach Stromschluß trat heftige Wasserstoffentwicklung ein, und in

kurzer Zeit bildete sich der braune Überzug an der Kathode. In ungefähr 5 Minuten sank die Stromstärke, die zuerst = 10 Amp. genommen worden war, auf 2—3 Amp. Es wurde dann ausgeschaltet, der reichhaltig gebildete braune Überzug von der Kathode abgestrichen, und der Prozess begann aufs neue, indem das Ampèremeter nach Einschaltung sofort wieder auf die frühere Höhe stieg, um in kurzer Zeit, infolge des neu gebildeten Überzuges auf 2 Amp. zu sinken. So wurde der Prozess häufig wiederholt, und es gelang infolge dessen, eine stattliche Quantität dieses Körpers zu gewinnen. Er zeigte wieder dieselben Eigenschaften, wie die früher beschriebenen. Er war unlöslich in Wasser, Alkalien, Säuren, Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin, Benzol, Petroläther. Es gelang nicht, aus ihm irgend welche charakterisierte chemische Verbindung zu gewinnen.

Dagegen zeigte die braune Flüssigkeit, die sich in dem Kathodenraum gebildet hatte, interessante Eigenschaften. Es gelang, aus der filtrierten, klaren Flüssigkeit durch Zusatz von Kalilauge einen gelbbraunen krümeligen Körper zu fällen. Dieser Körper, der abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet wurde, erwies sich als unlöslich in kaltem und heißem Wasser, in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Pyridin. Löslich war er in der heißen Lösung von Pyridinsulfat, ebenso in heißer konzentrierter Säure, besonders Schwefelsäure. Infolge dieser Eigenschaft wurde der Körper als Base oder Gemisch mehrerer Basen angesprochen. Ein Teil der Base wurde versuchsweise in das leicht lösliche schwefelsaure Salz verwandelt, mit Kalilauge die Base ausgefällt, und versucht, dieselbe, oder wenigstens ihren Hauptbestandteil mit Wasserdämpfen überzutreiben. Dies gelang aber nicht. Aus dem Filtrat der Base gelang es noch durch festes Kali, etwas abzuscheiden, doch war die Menge der zuerst erhaltenen gegenüber sehr unbedeutend. Der Rest des Filtrates wurde destilliert. Im Destillat fand sich Pyridin, mit minimalen Mengen Piperidin vermischt.

Versuch VII. Es wurden wieder Bleielektroden verwandt. Abweichend von den vorigen Versuchen wurde so geschaltet, daß die außerhalb der Thonzelle befindliche Bleiplatte von ca. 125 qcm wirksamer Oberfläche Kathode war. Die Stromdichte ND_{100} wurde ungefähr = 8 Amp. genommen. Zur Vermeidung zu starker Erwärmung wurde mit kaltem Wasser gekühlt. Beobachtet wurde die Stromstärke J , die Badspannung E , die Temperatur t .

Zeit	<i>J</i>	<i>E</i>	<i>t</i>
4 ¹²	10.3	7.1	42°
4 ¹⁸	10.3	6.75	49°
4 ²⁵	10.3	6.5	52°
4 ³⁰	10.6	6.5	54°
4 ⁴⁰	10.6	6.75	57°
4 ⁵⁰	10.0	8.5	59°
5	9.3	13.25	62.5°
5 ¹⁰	9.0	13.5	63°

Als Resultat ergab sich wieder der braune Körper. Aus der abfiltrierten Kathodenflüssigkeit wurde wiederum die Base, hier als etwas hellerer flockiger Niederschlag abgeschieden. Die Reaktionen, welche sie nach dem Trocknen gab, waren die gleichen. Beide Körper wurden im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt; hierbei wurde ihre Färbung dunkler, ihr Volum kleiner, dafür aber ihre Konsistenz fester. Sie verbreiteten einen merkwürdigen Geruch, der vielleicht dem des Coniins etwas ähnlich war.

Versuch VIII. Die Bedingungen wurden wie bei den vorigen Versuchen gewählt. Gekühlt wurde mit Eis. Der Versuch begann um 11³⁵ und wurde über fast drei Stunden ausgedehnt. Die dabei angestellten Beobachtungen waren die folgenden:

Zeit	<i>J</i>	<i>E</i>	<i>t</i>
11 ³⁸	9.7	6.6	15°
11 ⁴⁶	9.1	6.0	28°
11 ⁵⁴	9.7	6.1	34°
12 ⁶	9.7	6.1	39°
12 ¹³	9.0	6.1	41.5°
12 ²³	9.0	6.2	40°
12 ³⁹	9.6	6.7	42°
12 ⁵³	9.65	7.1	42.5°
1 ²	9.6	8.7	44°
1 ¹⁶	9.5	10.8	49.5°
1 ³⁵	9.2	13.5	56.5°
1 ⁴²	9.2	12.8	58°
1 ⁴⁹	8.8	17.1	64°
2 ²	8.6	17.5	68°
2 ⁷	7.4	19.0	69°
2 ¹³	7.0	21.2	67°

2²⁵ wurde ausgeschaltet.

Die Resultate waren die gleichen, wie bei den vorhergehenden Versuchen. Auch hier wurde aus der Kathodenflüssigkeit die Base ausgefällt. Von der Ansicht ausgehend, daß der gebildete gelbbraune Körper außer der Base noch Verunreinigungen enthalte, wurde versucht, denselben zu reinigen. Es wurde zu diesem Zweck ein lösliches Salz, z. B. das Sulfat oder Acetat dargestellt. Durch Alkali fiel der Körper wieder im gleichen Habitus aus. Das Auswaschen des Körpers gestaltete sich sehr schwierig: bei Anwendung einer Wirtt'schen Saugplatte trat bald Verstopfung der Poren des Papiers ein; ebenso gelang die Filtration durch Glaswolle sehr schlecht. Es wurde daher zur Entfernung des gebildeten Kalisalzes häufig mit heißem Wasser ausgekocht und dieses abdekantiert.

Eine Reinigung der Base gelang auch nicht, wenn die Lösung des Salzes mit Tierkohle gekocht wurde; es wurde dadurch nicht der geringste Fortschritt erzielt. Ebenso wenig gelang es, durch andere Salze oder Trennungsmethoden den erhaltenen Körper zu reinigen oder zu zerlegen.

Versuch IX wurde unter den gleichen Bedingungen wie der vorhergehende ausgeführt; das Resultat war absolut analog. Die ausgefällte Base wurde in ihr lösliches salzsaures Salz übergeführt, und nun versucht, zu ihrer Charakterisierung Doppelsalze herzustellen. Durch Platinchlorid, Pikrinsäure, Quecksilberchlorid, gelbes Blutlaugensalz wurden in der Lösung ganz leicht starke Niederschläge, charakteristisch gefärbt, erzielt. Die Verbindungen, die in Lösung waren, zeigten beim Trocknen sehr starke Neigung zur Verharzung. Es dürften Verbindungen von sehr hoch zusammengesetzten Polymeren des Pyridins oder eines anderen Körpers der Reihe sein. Als letztes Mittel wurde der Weg gewählt, die Base selbst zu analysieren. Sie wurde im Achatmörser leicht zu einem braunen, etwas glänzenden Pulver verrieben, und eine Verbrennung sowie eine Stickstoffbestimmung ausgeführt. Die erhaltenen Resultate führten zu der Zusammensetzung C_5H_7NO .

	Gefunden:	Berechnet:
C	61.70 %	61.86 %
H	7.51 „	7.22 „
N	13.93 „	14.43 „
O (Diff.)	16.86 „	16.49 „
	<hr/> 100.00 %	<hr/> 100.00 %

Da der analysierte Körper zweifellos Verunreinigungen enthielt, kann die berechnete Formel nicht als sicher hingestellt werden.

Versuch X. Die Anordnung war die gleiche, wie bei den früheren Versuchen, die Kathode umgab rings die Thonzelle, in der sich die Anode befand und hatte eine der letzteren zugekehrte Oberfläche von 350 qcm. Die Konzentrationsbedingungen waren die von AHRENS angegebenen. Der Versuch wurde während 8 Tagen ununterbrochen im Gange erhalten. Den Strom lieferten vier hintereinandergeschaltete Akkumulatoren. Die Stromstärke betrug im Anfang 5 Amp., sank aber am Ende bis auf 1.8 Amp. ND_{100} war also im Mittel = 1 Amp. Die Spannung fiel von 4.9 auf 3.3 Volt. Die Gasentwicklung, welche gleich anfangs auftrat, blieb während der Dauer des Versuches mäfsig stark; die Temperatur hielt sich ziemlich konstant.

Bei diesem Versuche bildete sich der braune Körper an der Kathode nicht, ebenso wenig konnte aus der Flüssigkeit durch Kalilauge eine Base ausgefällt werden. Zur Untersuchung auf Piperidin wurde ein Teil der Kathodenflüssigkeit mit Benzoylchlorid versetzt. Es schieden sich Krystalle einer Benzoylverbindung aus. Diese wurden in Äther aufgenommen und die Lösung im Scheidetrichter zu wiederholten Malen mit verdünnter Säure, Kalilauge und Wasser gewaschen. Aus der ätherischen Lösung schieden sich beim Verdunsten Krystalle aus, welche die Bildung einer sekundären Base des Piperidins oder eines seiner Derivate anzeigten. Doch war ihre Menge im Vergleich zum angewandten Flüssigkeitsquantum so gering, daß nur ein kleiner Teil des Pyridins durch die Elektrolyse reduziert worden war.

Im allgemeinen entsprechen also meine Resultate durchaus nicht den Angaben von AHRENS. Piperidin erhielt ich bei meinen Versuchen gar nicht oder nur in geringer Menge, während AHRENS 95% der Theorie erhielt. Der braune Körper, der sich bei den Versuchen von AHRENS nur zweimal bildete und den dieser vergeblich wiederherzustellen suchte, zeigte sich bei mir nach jeder Elektrolyse (mit Ausnahme der letzten, wo mit sehr geringer Stromdichte gearbeitet wurde); es scheint jedoch nicht möglich zu sein, aus ihm ein fassbares Produkt zu isolieren. Außerdem gelang es mir, aus der Kathodenflüssigkeit eine Base auszufällen, die AHRENS gar nicht erwähnt. Ferner stimmen meine Versuche in mehreren unwesentlicheren Angaben, wie Temperatur, Gasentwicklung, mit den AHRENS'schen nicht überein. Auch indem ich mich von den Bedingungen, die nach den Angaben von AHRENS leicht zu Fehlern Veranlassung geben können, möglichst entfernte, konnte ich seine

Resultate nicht erreichen. Es scheint also, daß bei den AHRENS'schen Versuchen gewisse nicht näher untersuchte Umstände obwalteten, von deren Vorhandensein wohl AHRENS selbst kaum Kenntniss hatte, da er in seinen Arbeiten nichts darüber angiebt.

Versuch XI. Da es möglich ist, mit Hilfe des elektrischen Stromes Salpetersäure bei Anwesenheit von Metall zu Ammoniak zu reduzieren (es beruht darauf eine quantitativ analytische Methode zur Bestimmung der Salpetersäure¹) machte ich mit Pyridin einen ähnlichen Versuch, in der Hoffnung, Piperidin zu erhalten. Zur Elektrolyse wurde das Doppelsalz des Pyridinnitrates mit Kupfernitrat benutzt. Als Zersetzungsgefäß diente eine CLASSEN'sche Platinschale, die spiralförmige Anode befand sich zur Sicherheit in einem Thoncylinder, der in der Mitte der Schale stand. ND_{100} war = 0.5 Amp., die Dauer der Elektrolyse 14 Stunden. Das Kupfer schied sich schlecht und schwammig ab. Die Temperatur stieg auf 55° ; die Gasentwicklung war mäfsig. Das Resultat war ein negatives; es konnte in der Zersetzungsflüssigkeit kein Reduktionsprodukt des Pyridins nachgewiesen werden.

Vorstehende Arbeit wurde im S.-S. 1896 und im W.-S. 1896/97 im elektrochemischen Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule Berlin-Charlottenburg auf Anregung des Herrn Prof. Dr. G. v. KNORRE ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer für das Interesse, welches er mir bei Anfertigung dieser Arbeit entgegengebracht hat, an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

¹ VORTMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 2798.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. März 1897.
