Pyridin als Lösungs- und Ionisierungsmittel für anorganische Metallsalze.¹

Von

JOHANNES SCHROEDER.

Inhalt: Einleitung S. 1—3; Ausführung der Untersuchungen. I. Reinigung und Eigenschaften des benützten Pyridins S. 3—6; II. Löslichkeit von Salzen in Pyridin S. 6—7; III. Verhalten von Merkurisalzen zu und in Pyridin S. 7—18; IV. Merkursalze und Pyridin S. 18—19; V. Verhalten von Silbersalzen in Pyridin S. 20—26; VI. Verhalten von Kupferchlorid zu und in Pyridin S. 26—29; VII. Verhalten von Eisensalzen in Pyridin S. 29—32; Hauptergebnisse und Schlussfolgerungen S. 32—36.

Einleitung.

In einer früheren Arbeit² ist eine Reihe von Versuchen mitgeteilt, die in der Absicht angestellt wurden, die Ergebnisse der Ionentheorie auf Lösungen von Metallsalzen in Pyridin anzuwenden. Dabei sollten durch rein chemische Umsetzungen die vermuteten Beziehungen bewiesen und die nach physikalisch-chemischen Methoden erlangten Resultate in wünschenswerter Weise ergänzt werden. Denn trotz der großen Zahl der — besonders von amerikanischen Forschern — veröffentlichten Arbeiten ist es leider auch bis jetzt noch nicht möglich, aus den, nach physikochemischen Methoden erhaltenen Versuchsergebnissen mit Sicherheit auf eine Ionisation der gelösten Salze in nichtwässrigen Lösungen zu schließen, da die Leitfähigkeitsmessungen mit den Resultaten aus den Siede-

¹ Diese Arbeit ist ein Auszug einer im März 1904 fertiggestellten Habilitationsschrift „Chemisches und physikalisch-chemisches Verhalten des Pyridins und von Metallsalzen zu und in Pyridin“. Längerer Aufenthalt im Ausland machte es mir seither unmöglich, die Ergebnisse zur Veröffentlichung kurz zusammenzufassen. J. S.

² SCHROEDER, Reaktionen von Metallsalzen in Pyridin. Diss. Gießen 1901. Im Auszug mitgeteilt von NAUMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 37 (1904), 4609, Z. anorg. Chem. Bd. 44.

punktserhöhungen keine Übereinstimmung zeigen. Den Dissoziationsgrad gelöster Elektrolyte in nichtwässrigen Lösungsmitteln zu berechnen, erscheint einstweilen ausgeschlossen; „die absoluten Größen der Äquivalentleitfähigkeit geben nur eine ganz unsichere Schätzung für den Dissoziationsgrad und besagen, streng genommen, nicht mehr, als daß überhaupt Ionen in einer Lösung vorhanden sind.“

Die meisten chemischen Umsetzungen, die im Gebiete der analytischen Chemie wässriger Lösungen in Betracht kommen, sind Ionenreaktionen, die in unendlich kurzer Zeit zu einem Gleichgewichtszustande führen. Diese Beobachtung berechtigt zu dem Schlusse, „daß überhaupt jede Reaktionsfähigkeit dem Vorhandensein von Ionen zuzuschreiben ist. Einen Beleg dafür hat man darin gesehen, daß die Reaktionen zwischen Nichtelektrolyten meist außerordentlich langsam verlaufen, entsprechend einer unmeßbar kleinen, doch aber nicht völlig fehlenden Dissoziation.“¹

Nach dieser Annahme ist es möglich, die Anwesenheit von Ionen zu erkennen aus der Fähigkeit gelöster Stoffe, sich mit anderen ebenfalls in Lösung befindlichen Stoffen umzusetzen. Die Fällungsreaktionen, die in verschiedenen Lösungsmitteln angestellt worden sind, beweisen, daß in den untersuchten Beispielen ein Zerfall der gelösten Metallsalze — auch in Pyridin — angenommen werden muß.² Über den Grad der Dissoziation können allerdings keine Angaben gemacht werden, doch genügt es einstweilen, wenn überhaupt die Möglichkeit chemischer Umsetzungen auch in den Fällen erwiesen werden kann, wo physikochemische Messungen augenscheinlich versagen oder zu widersprechenden Resultaten führen. Die Annahme, daß — wenn man die chemischen Umsetzungen als Ionenreaktionen auffaßt — die in Pyridin gelösten Salze dissoziiert sein müssen, findet eine Bestätigung in den Leitfähigkeitsmessungen³, die für einige Salze angegeben sind und in der Dielektrizitätskonstanten⁴ des Lösungsmittels selbst. Ihr Wert kommt dem für flüssiges Schwefeldioxyd — in dem eine Ionenspaltung als sicher gilt — so nahe, daß auch dem Pyridin dissoziierende Kraft nicht abgesprochen werden kann.

In vorliegender Arbeit ist versucht worden, das Vorhandensein einer Dissoziation einer weiteren Anzahl Metallsalze qualitativ durch

¹ ABEGG, Theorie der elektr. Dissoziation 1903, S. 109.

² SCHROEDER, Diss., S. 46.

³ S. 7, 9, 20 u. 27.

⁴ ABEGG, l. c. S. 100.

Reaktionen und Molekulargewichtsbestimmungen festzustellen. Zwar sind von WERNER¹ die Molekulargrößen einiger Salze ermittelt worden, aus denen sich ein Zerfall der gelösten Metallsalze nicht erkennen läßt. Die meisten Werte dieses Autors habe ich nachgeprüft, kann sie aber nur teilweise bestätigen, wie auch schon SPERANSKY und GOLDBERG² andere Resultate erhalten haben.

Ausführung der Untersuchungen.

I. Reinigung und Eigenschaften des zu den Versuchen benützten Pyridins.

Das zur Untersuchung nötige Pyridin war von C. A. F. KAHLBAUM-Berlin bezogen. Es ist im Preisverzeichnis der Firma als Pyridin II bezeichnet, demnach nicht frei von homologen Basen, deren Anwesenheit aber, wie aus den späteren Mitteilungen hervorgeht, für den Verlauf der Reaktionen bedeutungslos ist. Um event. noch vorhandenes Wasser zu entfernen, wurde mit festem Kaliumhydrat getrocknet und fraktioniert destilliert. Zu den qualitativen Reaktionen kam die bei 114—116° übergehende Fraktion zur Verwendung; für die Molekulargewichtsbestimmungen wurde diese nochmals destilliert und nur der zwischen 115.4 und 115.8° übergehende Anteil benutzt. Das Destillat hatte das spez. Gewicht 0.9827. Es wurde in dunklen Glasflaschen aufbewahrt.

Um zur Ermittlung der molekularen Siedepunkterhöhung und zur Prüfung der titrimetrischen Bestimmungsmethoden des Pyridins eine Versuchsflüssigkeit größter Reinheit zu haben, wurden 500 g des Pyridins „KAHLBAUM“ fraktioniert. Der Siedepunkt war fast konstant 115°, das spez. Gewicht wie oben.

Zur quantitativen Bestimmung des Pyridins in wässerigen Mischungen, wie auch in seinen Metallsalzdoppelverbindungen sind verschiedene Verfahren vorgeschlagen worden, die, um den Grad der Genauigkeit der einzelnen Bestimmungsmethoden festzustellen und dann auch die Reinheit des Versuchspyridins zu ermitteln, nachgeprüft wurden.

SCHULZE³ gründet seine Bestimmungsmethode des Pyridins auf die Fällbarkeit von Ferrisalzen als Ferrihydroxyd durch wässrige

¹ *Z. anorg. Chem.* **15** (1897), 18.

² Ref.: *Zeitschr. phys. Chem.* **39** (1901), 369.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20** (1887), 3391.

Pyridinlösungen; das ausgeschiedene Ferrihydrat wird dann mit Normalsäure bis zur vollständigen Auflösung titriert und als Endpunkt der Reaktion das Verschwinden des Hydrats angesehen. Die von SCHULZE mitgeteilten Versuchszahlen geben — wenn man auf Prozent umrechnet — so erhebliche Abweichungen, daß die Methode zu genaueren Bestimmungen ungeeignet erschien. Da sich außerdem das Eisenhydroxyd etwas in dem Eisenchlorid zu lösen scheint, so müssen die Resultate zu niedrige Werte ergeben. — Auch die von SCHMIDT¹ vorgeschlagenen Indikatoren Cochenille- und Campecheholz-tinktur, sowie das für die Titration von verdünnten Ammoniaklösungen von BRÜCK² empfohlene Jodeosin, erwiesen sich als nicht brauchbar, da mit allen der Farbumschlag undeutlich ist. Die besten Resultate, die allerdings auch noch bis zu 1% Abweichungen zeigen, erhielt ich nach W. LANGS³ Verfahren, das in einigen Punkten abgeändert wurde. Die abgewogene Menge pyridinhaltiger Substanz wird in kleine Glasflaschen mit eingeschliffenen Stopfen gebracht, mit einem Tropfen sehr verdünnten Methyloranges versetzt und dann mit $n/10$ Salzsäure bis zur deutlichen Rosafärbung titriert. Um den Neutralisationspunkt genau festzustellen, läßt man 1—2 ccm $n/10$ Salzsäure im Überschufs zu und titriert mit Pyridinlösung von bekanntem Gehalte zurück. Nach diesem Verfahren erhielt ich folgende Werte:

Abgewog.	6.9864 g	Pyridin,	Gefund.	6.9200 g	Diff.	— 0.95 %
„	0.2780 „	„	„	0.2760 „	„	— 0.72 „
„	0.2794 „	„	„	0.2765 „	„	— 1.07 „

Nach diesen Ergebnissen, darf das Pyridin „KAHLBAUM“ wohl als chemisch rein angesprochen werden.

Das gewöhnliche Handelspyridin, Pyridin II, und auch der zwischen 115 und 117° übergehende Anteil desselben ergaben zu hohe Werte, die durch die Anwesenheit der Homologen des Pyridins bedingt sind.

Abgewog.	7.566 g	Pyridin,	Gefund.	7.821 g	Diff.	+ 3.44 %
„	6.783 g	„	„	6.873 g	„	+ 1.33 „

Zur Bestimmung der molekularen Siedepunktserhöhung wurde das Pyridin „KAHLBAUM“, in einer anderen Ver-

¹ „Lehrbuch der pharm. Chemie“, 4. Aufl., 1901, S. 1327.

² C. BRÜCK, „Hydrolyse“ . . . , Diss. Gießen 1903.

³ Ber. deutsch. chem. Ges. 21 (1888), 1579.

suchsreihe aber auch das gewöhnliche Pyridin benutzt, ohne daß ein Unterschied in den erhaltenen Werten zu bemerken ist. Ein konstantes Sieden erfordert bei beiden längere Zeit; es dauert bei der reinen Lösung manchmal eine Stunde, bis der Quecksilberfaden auf demselben Skalenteile stehen bleibt und demnach konstante Temperatur anzeigt. Als Beispiel diene folgende Zahlenreihe, deren Glieder in 2 Minuten Zwischenpause mit der Lupe abgelesen wurden. (Die Zahlen bedeuten Skalenteile eines BECKMANNSchen Thermometers.)

Tabelle 1.
Siedepunkt des reinen Pyridins.

I. 0.640	II. 0.770	III. 0.760
0.630	0.750	0.770
0.690	0.760	0.770
0.650	0.745	0.770
0.690	0.750	0.760
0.730	0.760	0.765
0.710	0.765	
0.740	0.760	
0.740	0.770	
0.760	0.740	

Bei der Berechnung des mittleren Siedepunktes wurden die ersten 10 Ablesungen nicht berücksichtigt, aus den anderen ergibt sich als Mittel 0.760.

Die molekulare Siedepunkserhöhung ist bereits von einer ganzen Anzahl Forschern bestimmt, aber nie zu demselben Werte gefunden worden. WERNER¹ gibt die Zahl 30.07 an, die zu hoch zu sein scheint; INNES² findet 29.5; SPERANSKY und GOLDBERG³ nehmen 28.14 an; KAHLENBERG⁴ berechnet 28.8. Diesem Werte kommt meine Zahl 28.5, die mit Diphenylamin und Anthrazen festgestellt wurde, sehr nahe. Sie wird noch bestätigt in einer neuesten Arbeit von CONSTAM und WHITE⁵, die aus der bekannten Formel $\frac{0.02 \cdot T^2}{W}$ für Pyridin 28.4 finden. Zur Berechnung der Molekulargewichte wird daher der Wert $C = 28.5$ zugrunde gelegt.

Um festzustellen, ob Pyridin in reinem Wasser polymerisiert

¹ Z. anorg. Chem. **15** (1897), 19.

² Ref.: Zeitschr. phys. Chem. **37** (1901), 633.

³ Chem. Centrbl. **1901** I, 659.

⁴ Ref.: Zeitschr. phys. Chem. **40** (1902), 116.

⁵ Ref.: Zeitschr. phys. Chem. **47** (1904), 126.

ist, wurde sein Molekulargewicht in Wasser bestimmt. Der erhaltene Wert ist normal, wie aus folgenden Tabellen hervorgeht.

Tabelle 2.

Mol.-Gew. des Pyridins in Wasser.

I. Versuch.

Nr.	Abgewogene Menge Pyridin = G_1	Prozent Gehalt	Depres- sion	Molekular- gewicht	Abgewogenes Lösungsmittel G
1	0.4204	1.024	0.230	82.44	41.02
2	0.7548	1.840	0.400	85.10	—
3	1.1002	2.681	0.570	87.00	—

II. Versuch.

Nr.	G_1	p	A	M.-G.	G
1	0.1903	0.4366	0.110	73.66	43.58
2	0.5248	1.2040	0.270	82.48	—

Hieraus ergibt sich als Mittelwert für das Molekulargewicht des Pyridins 82.13. Diese Zahl stimmt mit dem theoretischen Werte 79.09 genügend genau überein.

Vorläufige Versuche, die noch nicht abgeschlossen sind und über die in einer späteren Arbeit eingehend berichtet werden soll, scheinen ferner zu bestätigen, daß geringe Mengen Pyridin den Dissoziationsgrad von in Wasser gelösten Elektrolyten nur ganz unwesentlich beeinflussen, größere Quantitäten aber zu merkwürdigen Anomalien und Gleichgewichtszuständen führen.

II. Bestimmung der Löslichkeit von Salzen in Pyridin.

Die Salze, deren Verhalten in Pyridin in vorliegender Arbeit untersucht worden ist, waren größtenteils von E. MERCK-Darmstadt oder KAHLBAUM-Berlin bezogen. Leichtzersetzliche Stoffe wurden kurz vor der Verwendung hergestellt.

Ein ausführliches Verzeichnis aller untersuchten Stoffe befindet sich in der zitierten Dissertation.¹ Zur quantitativen Löslichkeitsbestimmung wurde folgende Versuchsanordnung getroffen, die gestattete, zu gleicher Zeit eine größere Zahl von Löslichkeiten bei konstanter Temperatur zu ermitteln.

¹ S. auch NAUMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37** (1904), 4609.

Ein großer viereckiger Kasten aus Zinkblech, der zum Schutz gegen Wärmeabgabe und -aufnahme mit dicken Asbestschichten umkleidet ist und von vier Metallfüßen getragen wird, enthält das Kühlwasser, dessen Temperatur durch kleine Flammen, die unter dem Kasten stehen, lange Zeit auf $1/10^{\circ}$ konstant gehalten werden kann. In diesem Wasser sitzen tangential auf einer drehbaren Achse die Messinghülsen, die zur Aufnahme der Reagierzylinder dienen, in denen die Salzlösungen hergestellt werden sollen. Durch einen Schnurlauf mit einer festen Rolle, die an einer Kante des Blechkastens angebracht ist und von der ein Riemen nach einer Transmission führt, verbunden, wird das ganze System durch einen Elektromotor getrieben und eine fortwährende Bewegung der Lösung bewirkt.

Um jeden Zutritt von Wasser, das die Löslichkeit mancher Salze ganz wesentlich verändert, zu vermeiden, wurden die Gläser mit paraffinierten Stopfen verkorkt und über dem Kork und dem Rand des Glases noch mit einer Gummikappe abgedichtet. Wie häufig beobachtet werden konnte, war ein Durchdringen des Wassers durch die Gummihülse, selbst wenn der Apparat zwölf Stunden lang mit der größten Geschwindigkeit lief, vollständig ausgeschlossen.

Die Sättigung nimmt bei den einzelnen Salzen ganz verschieden lange Zeit in Anspruch. So wurden z. B. für Quecksilbercyanid folgende Zahlen erhalten:

Nach zwei Stunden:

1 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ braucht zur Lösung 1.563 g 1.528 g Pyridin.

Nach drei Stunden:

1 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ braucht zur Lösung 1.533 g 1.555 g Pyridin, woraus sich ergibt, daß schon nach zwei bis drei Stunden die Lösung bei 18° gesättigt war.

III. Verhalten von Merkurisalzen zu und in Pyridin.

Fast alle Merkurisalze sind in Pyridin leicht löslich und für einige sind die physikalisch-chemischen Eigenschaften, Leitfähigkeit und Molekulargröße, wiederholt untersucht worden. Während die Leitfähigkeit der Quecksilbersalze in Wasser zeigt, daß die Halogenverbindungen des Quecksilbers äußerst wenig in Ionen gespalten sind, ist von LINCOLM¹ für das Jodid in Pyridin gute Leitfähigkeit

¹ *Journ. of phys. Chem.* **3** (1899), 457.

ermittelt worden. Auch das Cyanid, dem in wässriger Lösung überhaupt kein meßbares Leitvermögen mehr zukommt und das „als Typus einer durch das Fehlen der elektrolytischen Dissoziation reaktionsunfähig gemachten Verbindung angesehen werden kann“,¹ ist in Pyridin ein, wenn auch schlechter, Elektrolyt.

Den aus Leitfähigkeitsmessungen hergeleiteten Schlüssen widersprechen ohne Ausnahme die Resultate aus den Molekulargewichtsbestimmungen. Dieser Umstand deutet wohl darauf hin, daß die in Pyridin vorliegenden Gleichgewichte wesentlich verwickelter sind, als diejenigen in wässrigen Lösungen und daß doch an eine Wechselwirkung zwischen gelöstem Salz und Lösungsmittel gedacht werden muß. Bestätigt wird dieser Schluss durch das Versuchsergebnis,² „daß weder das OSTWALDSche noch das RUDOLPHSche Verdünnungsgesetz auf nichtwässrige Lösungen anwendbar ist, schon weil die molekularen Leitfähigkeiten oft mit steigender Verdünnung sinken.“

Um ein möglichst vollständiges Bild des Verhaltens der Quecksilbersalze in Pyridin zu erhalten, wurden von allen löslichen Salzen die Molekulargrößen, die Löslichkeit und das Verhalten sowohl gegen das reine Lösungsmittel, als auch gegen gelöste und eingeleitete gasförmige Reagentien untersucht.

A. Quecksilberchlorid und Pyridin.

Verbindung des Quecksilberchlorids mit Pyridin.

Trockenes Quecksilberchlorid erwärmt sich beim Übergießen mit Pyridin stark und geht reichlich in Lösung. Aus der heißen Lösung scheiden sich beim Erkalten bis zu 5—6 cm lange spießförmige Kristalle aus. Sie wurden abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Man erhält durchsichtige Nadeln, die stark nach Pyridin riechen und es leicht abgeben. Schon beim Liegen an der Luft verlieren sie Pyridin und beim vorsichtigen Trocknen im Luftbad bei 35—40° bleibt ein geruchloses weißes Pulver übrig. — In beiden Fällen ergab die qualitative Analyse die Anwesenheit von Quecksilber, Chlor und Pyridin. Die Produkte sind in Wasser unlöslich, lösen sich dagegen leicht in verdünnten Säuren und in Alkohol. Aus einer alkoholischen Lösung umkristallisiert erhält man nichtriechende kurze Nadeln, die sich schon durch den Schmelzpunkt als mit der bei 35—40° getrockneten Substanz identisch erweisen.

¹ OSTWALD, „Analyt. Chemie“, 2. Aufl., 1897, S. 160.

² Zeitschr. f. Elektrochem. 6 (1899—1900), 384.

Quantitativ wurde festgestellt, daß dem lufttrockenen Körper die Formel $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{Pyr}$ zukommt. Seine Zusammensetzung wird, wie aus den folgenden Analysen hervorgeht, durch Umkristallisieren aus Alkohol derart geändert, daß ein Molekül Pyridin verloren geht. Während der Schmelzpunkt der lufttrockenen Substanz bei 103° liegt, schmilzt das umkristallisierte Produkt erst bei ungefähr 180° .

Analysen der lufttrockenen Kristalle:

	I. Analyse	II. Analyse	Berechn. f. $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{Pyr}$
Hg	45.30 %	45.50 %	46.65 %
Cl	15.94 „	15.88 „	16.52 „
Pyr	39.42 „	38.88 „	36.83 „
	100.66 %	100.26 %	100.00 %

Die umkristallisierte Substanz enthielt 19.80 % Chlor und 22.4—23 % Pyridin; das nicht umkristallisierte, bei 40° getrocknete Pulver ergab 57.23 % Quecksilber und 20.8—22 % Pyridin. Die Theorie verlangt für

	$\text{HgCl}_2 \cdot \text{Pyr}$	Gefunden	
Hg	57.18 %	— %	57.23 %
Cl	20.23 „	19.80 „	— „
Pyr	22.59 „	22.4—23.0 „	20.8—22.0 „
	100.00 %		

Diese Verbindung ist von W. LANG¹ im hiesigen Laboratorium auf anderem Wege erhalten worden.

Molekulargewicht des Quecksilberchlorids in Pyridin.

Da die Leitfähigkeitsmessungen auf eine Ionisation der Quecksilbersalze² in Pyridin schließen lassen, so war es von Interesse, die Molekulargrößen der Salze in Pyridin festzustellen. Von WERNER und seinem Schüler SCHMUELOW³ sind zwar schon das Jodid und das Cyanid untersucht worden, doch wurden auch die Werte für diese beiden Salze noch einmal neu bestimmt.

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 21 (1888), 1586.

² Zeitschr. f. Elektrochem. 6 (1899—1900), 384.

³ Z. anorg. Chem. 15 (1897), 20.

Tabelle 3.

Mol.-Gew. des HgCl_2 .

I. Versuchsreihe.

Nr.	g	p	Δ	M.-G.	G
1	0.0427	0.247	0.025	282.1	17.256
2	0.3652	2.116	0.215	280.5	—
3	0.4319	2.503	0.260	274.4	—
4	0.5681	3.294	0.328	286.1	—
5	0.7219	4.180	0.415	287.3	—
6	0.8166	4.730	0.468	288.2	—

II. Versuchsreihe.

Nr.	g	g	Δ	M.-G.	G
1	0.0399	0.240	0.023	300	16.417
2	0.0692	0.420	0.038	316	—
3	0.0717	0.440	0.047	264.9	—
4	0.1808	1.100	0.108	290.8	—

Nach längerem Sieden sublimiert aus der Lösung etwas Chlorid. Bei der 2. Versuchsreihe ist der Siedepunkt aus unerklärlichen Gründen nicht auf die Dauer konstant.

Aus sämtlichen Zahlen berechnet sich das mittlere Molekulargewicht zu 287. Die Theorie verlangt 271.2; die Differenz ist nicht groß genug, als daß mit Sicherheit auf eine Assoziation, Polymerisation oder Ionisation geschlossen werden könnte.

Reaktionen des Quecksilberchlorids in Pyridin.

Zu den Versuchen wurden halbgesättigte Lösungen verwendet. In einigen Fällen erwies es sich, wegen der geringen Löslichkeit der betreffenden Salze in Pyridin, als zweckmäßig, mit konzentrierteren Lösungen zu arbeiten.

Quecksilberchlorid und Halogene. — Chlor, Brom und Jod sind in Pyridin löslich. Die Lösungen von Brom und Jod haben braunrote Farbe. Mit Quecksilberchlorid in Pyridin geben sie keine sichtbare Umsetzung.

Quecksilberchlorid und Chlorwasserstoff. — Die Lösung des Sublimats in Pyridin nimmt gasförmigen Chlorwasserstoff reich-

lich auf und es tritt eine geringe Gelbfärbung der vorher farblosen Flüssigkeit ein. Ein Reaktionsprodukt konnte nicht erhalten werden.

Quecksilberchlorid und Schwefeldioxyd. — Trockenes Schwefeldioxyd wirkt nicht ein. Setzt man zu der mit Schwefeldioxyd gesättigten Lösung des Quecksilberchlorids in Pyridin einige Tropfen Wasser, so beginnt eine Reduktion und es wird Kalomel ausgeschieden, der aber durch das vorhandene Pyridin in Quecksilber und Quecksilberchlorid gespalten wird, so daß als Endprodukte nur metallisches Quecksilber und wenig Chlorid, das in Lösung bleibt, vorhanden sind.

Quecksilberchlorid und Ammoniak. — Selbst in verdünnten Lösungen des Sublimats in Pyridin wird durch trockenes Ammoniakgas sofort ein weißer Niederschlag erzeugt und das Quecksilber vollständig ausgefällt. — Der Niederschlag wurde bei 100° getrocknet. Es resultiert ein mehliges Pulver, das sich in verdünnten Säuren löst. Von Wasser wird es zersetzt und Ammoniumchlorid geht in Lösung, wie nach folgender Gleichung verständlich ist:

Qualitativ sind Quecksilber, Chlor und NH_3 nachweisbar. Zur quantitativen Bestimmung wurde das Quecksilber durch Glühen mit Kalk ausgetrieben; das Chlor wurde als Chlorsilber gewogen und der Ammoniakgehalt titrimetrisch festgestellt.

Quecksilberbestimmung.		Chlorbestimmung.
Abgewogen:	1.7620 g Substanz	0.3447 g Substanz
Gefunden:	1.1515 g Hg	0.3207 g Cl worin 0.07694 g Cl
Entsprechend:	65.35 %	23.10 %

Ammoniakbestimmung.

0.1952 g Substanz liefern eine Ammoniakmenge, die 13.2 ccm $n/10$ Schwefelsäure bindet, entsprechend 11.49 % NH_3 . Dem Produkt kommt demnach die Formel $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ zu.

Berechnet für $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$:		Gefunden:
Hg	65.60 %	65.35 %
Cl	23.22 „	23.10 „
NH_3	11.18 „	11.49 „
<hr/>		<hr/>
100.00 %		99.94 %

Quecksilberchlorid und Schwefelwasserstoff. — Trockener Schwefelwasserstoff scheidet aus verdünnten Lösungen von Quecksilberchlorid in Pyridin in dünnen Flocken einen weißgelben Körper aus, der aber sofort in ein Produkt von schwarzer Farbe übergeht. Leitet man noch weiter Schwefelwasserstoff zu dem schwarzen Niederschlag, so wird seine Farbe heller und es resultiert schließlich eine rote Masse. Dieselbe bildet sich auch, wenn der schwarze Körper längere Zeit in dem schwefelwasserstoffhaltigen Pyridin gelassen wird.

Es war nicht möglich, die zuerst gebildeten gelbweißen Flocken zu isolieren, da sie zu schnell in die schwarze Form übergehen. Wie aber in anderen wasserfreien Lösungsmitteln¹ nachgewiesen ist, wird beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung des Quecksilberchlorids eine weißse Doppelverbindung von der Formel $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgS}$ ausgeschieden, die von überschüssigem Schwefelwasserstoff in Äthylacetat und Aceton nicht verändert wird. In wässriger Lösung und auch in Pyridin wird das Quecksilber aus dem Chlorid durch Schwefelwasserstoff als Schwefelquecksilber quantitativ gefällt, denn sowohl das schwarze wie auch das rote Reaktionsprodukt hat sich als Schwefelquecksilber erwiesen.

Um den schwarzen Niederschlag in größerer Menge zu erhalten, wurde auf folgende Weise verfahren: in eine größere Menge Pyridin, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt war, wurde eine Lösung von Quecksilberchlorid in Pyridin gegossen. Sofort entsteht der schwarze Niederschlag, der möglichst schnell von dem schwefelwasserstoffhaltigen Pyridin zu trennen, mit reinem Pyridin auszuwaschen und bei 100° zu trocknen ist.

Der rote Niederschlag wurde durch Sättigung des in Pyridin gelösten Chlorids mit Schwefelwasserstoff dargestellt. — Qualitativ war bei beiden Produkten nur Quecksilber und Schwefel nachgewiesen, so daß angenommen werden muß, es habe sich das Sulfid einmal in der schwarzen, das andere Mal in der roten Form ausgeschieden. Die quantitativen Analysen ergaben für das schwarze Produkt im Mittel 13.40 % Schwefel; für den roten wurde gefunden 13.73 %. Die Theorie verlangt für HgS 13.77 % S, womit die gefundenen Werte übereinstimmen.

Die Gegenwart von freiem Schwefel und freiem Jod hat auf den Verlauf der Reaktion eine eigentümliche Wirkung. Setzt man

¹ ALEXANDER, „Reaktionen in Äthylacetat“, Diss. Gießen 1899, S. 8.

der Lösung des Quecksilberchlorids in Pyridin einige ccm einer verdünnten Lösung von Schwefel oder Jod in Pyridin zu und leitet dann Schwefelwasserstoff ein, so bildet sich nur die schwarze Modifikation. Dagegen scheint die Anwesenheit von Neutralsalzen die Umsetzung nicht immer in derselben Weise zu beeinflussen. So wurde aus einer Lösung, die Kaliumsulfocyanid enthielt, die rote Modifikation nicht niedergeschlagen, während Lithiumchlorid ihre Bildung nicht verzögert. Auch freier Chlorwasserstoff verhindert die Bildung der roten Modifikation nicht. Die Lösung des Quecksilberchlorids in Pyridin wurde mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt und dann Schwefelwasserstoff eingeleitet: sofort wird rotes Schwefelquecksilber ausgeschieden. In stark wasserhaltigem Pyridin verläuft die Reaktion wie im wasserfreien Lösungsmittel.

Quecksilberchlorid und Sulfocyanammonium. — Wie aus der Unlöslichkeit des Ammoniumchlorids in Pyridin hervorgeht, muß es sich ausscheiden, wenn NH_4^+ -Ionen mit Cl^- -Ionen zusammen treffen. Der Vorgang wird dargestellt durch die allgemeine Gleichung

in der M^+ ein beliebiges Kation, R^- ein Anion bedeutet. Stellt man entsprechende Versuche mit Kalium- oder Silbersulfocyanid an, so ist, da die entsprechenden Chloride löslich sind, eine Umsetzung nicht zu erkennen.

Quecksilberchlorid und Silbersulfat. — Bringt man Lösungen von Sublimat und Silbersulfat in Pyridin zusammen, so wird Quecksilbersulfat ausgeschieden.

Quecksilberchlorid und Zinnchlorür. — Stannochlorid schlägt direkt met. Quecksilber nieder, ohne daß Kalomelbildung zu erkennen ist.

B. Quecksilberbromid und Pyridin.

Verbindung von Quecksilberbromid mit Pyridin.

Aus einer in der Hitze gesättigten Lösung von Quecksilberbromid in Pyridin scheiden sich beim Erkalten lange Nadeln aus. Sie wurden abfiltriert mit wenig Pyridin ausgewaschen und im Exsikkator in einer Pyridinatmosphäre getrocknet. Durch die qualitative Analyse wurde festgestellt, daß eine Doppelverbindung von Quecksilberbromid mit Pyridin sich ausgeschieden hat. Das Pyridin erscheint weniger fest gebunden, wie bei der Doppelverbindung

$\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{Pyr}$, da es schon an der Luft leicht abgespalten wird. Die quantitative Analyse bestätigt für das Produkt die Formel $\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{Pyr}$.

Molekulargewicht von Quecksilberbromid in Pyridin.

Die Bestimmungen des Molekulargewichts von Quecksilberbromid in Pyridin geben durchweg zu hohe Werte. Auch wurde wiederholt beobachtet, daß nach Zugabe neuer Mengen Substanz überhaupt keine Erhöhung des Siedepunktes eintrat, sondern die Temperatur sank. Daraus kann geschlossen werden, daß molekulare Zusammenlagerung von Pyridin mit dem Lösungsmittel wahrscheinlich stattgefunden hat.

Tabelle 4.

Mol.-Gew. des HgBr_2 .

Nr.	<i>g</i>	<i>p</i>	<i>A</i>	M.-G.	<i>G</i>
1	0.1707	0.9526	0.060	452	17.92
2	0.4108	2.2924	0.160	408	—
1	0.5584	3.1927	0.220	413	17.49
2	0.6869	3.9274	0.280	391	—
3	0.8696	4.9720	0.325	436	—
1	0.3130	2.0735	0.145	406	15.13

Es wurden noch zwei weitere Versuchsreihen durchgeführt, die aber auch zu hohe Werte für das Molekulargewicht ergaben. Im Mittel ergibt sich aus sämtlichen Zahlen die Molekulargröße des Quecksilberbromids in Pyridin zu 418, während die Theorie 360 fordert.

Reaktionen des Quecksilberbromids in Pyridin.

Die Umsetzungen zwischen gelösten Metallsalzen und Quecksilberbromid in Pyridin bieten keine neuen Gesichtspunkte. Halogene und Halogenwasserstoffsäuren geben keine Einwirkungsprodukte; durch Stannochlorid wird metallisches Quecksilber ausgeschieden. Schwefelwasserstoff fällt rotes Sulfid, aber schwerer wie in der Lösung des Chlorids und unvollständig.

Quecksilberbromid und Ammoniak.

Trockenes Ammoniak scheidet aus der Lösung von Quecksilberbromid in Pyridin einen weißen Körper aus, der sich rasch zu

Boden setzt. Er wurde abfiltriert, mit Pyridin ausgewaschen und das mechanisch anhaftende Pyridin durch Benzin zu verdrängen gesucht. Das bei 30° getrocknete Produkt ist ein weißes geruchloses Pulver, das in Wasser unlöslich ist, von verdünnten Säuren dagegen leicht gelöst wird.

Qualitativ sind Quecksilber, Brom und Ammoniak nachzuweisen. Es ist demnach eine Doppelverbindung von Quecksilberbromid mit Ammoniak ausgefallen. Übereinstimmende quantitative Analysen konnten bis jetzt noch nicht erhalten werden.

C. Quecksilberjodid und Pyridin.

Verbindung des Quecksilberjodids mit Pyridin.

Aus der konzentrierten Lösung des Quecksilberjodids in Pyridin scheiden sich große wasserklare Kristalle aus, die bis zu 0.7 cm Kantenlänge besitzen. Sie wurden abfiltriert, mit wenig Pyridin nachgewaschen und in einer Pyridinatmosphäre getrocknet. Bei gewöhnlicher Temperatur geben sie an der Luft sehr leicht Pyridin ab, nehmen eine gelbe Farbe an und werden nach einigen Wochen rein rot. Durch Erwärmen kann man diese Reaktion in wenigen Stunden zu Ende bringen. Der rote Rückstand ist Quecksilberjodid.

Die Analysen ergeben, daß sich eine Doppelverbindung $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{Pyr}$ gebildet hat.

Von den drei Doppelverbindungen der Quecksilberhalogenide mit Pyridin zeigt das $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{Pyr}$ das größte Bestreben, sein Pyridin abzuspalten, wie ja schon daraus hervorgeht, daß es stark danach riecht und beim Waschen mit Wasser oder mit verdünnten Säuren das Pyridin vollständig verliert.

Läßt man die Kristalle von $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{Pyr}$ in verdünnten Säuren längere Zeit stehen und erneuert von Zeit zu Zeit die Säure, so erhält man gut ausgebildete Pseudomorphosen von HgJ_2 nach $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{Pyr}$.

GROOS¹ hat die Verbindung $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{Pyr}$ bereits vor Jahren auf andere Weise erhalten.

Molekulargewicht des Quecksilberjodids in Pyridin.

SCHMUELOW² findet für das Molekulargewicht des Quecksilberjodids in Pyridin den Mittelwert 308, während die Theorie 452 ver-

¹ *Archiv d. Pharm.* 228 (1890), 74.

² *Z. anorg. Chem.* 15 (1897), 20.

langt. Aus meinen Versuchen ergibt sich 436. Dabei muß aber bemerkt werden, daß aus einer ganzen Anzahl von Beobachtungen das Molekulargewicht überhaupt nicht berechnet werden konnte, da das Thermometer keinen konstanten Siedepunkt anzeigte, sondern oft unregelmäßig auf- und abschwankte und manchmal sogar „Siedepunktserniedrigung“ eintrat.

Tabelle 5.

Mol.-Gew. des HgJ_2 .

Nr.	<i>g</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	M.-G.	<i>G</i>
1	0.3690	2.1847	0.140	455	16.89
1	0.7987	4.4273	0.280	450	18.04
1	0.1004	0.6275	0.043	416	16.00
2	0.1586	0.9913	0.065	435	—
3	0.2283	1.4270	0.095	428	—
4	0.4244	2.6525	0.180	420	—
1	0.8307	5.3490	0.300	448	15.53

Reaktionen des Quecksilberjodids in Pyridin.

Quecksilberjodid und Ammoniak. — Während aus den Lösungen des Quecksilberchlorids und -bromids Additionsprodukte des betreffenden Quecksilbersalzes mit Ammoniak ausgeschieden werden, wirkt das trockene Gas auf Quecksilberjodid in Pyridin ganz anders ein. Nach längerem Einleiten setzt sich ein rotbrauner Körper in geringer Menge ab, während der größte Teil des Quecksilberjodids in Lösung bleibt. Das Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Es stellt ein braungelbes Pulver dar, das in verdünnten Säuren löslich, in Wasser dagegen unlöslich ist. Im Glasrohr entwickelt sich beim Erwärmen Ammoniak und es bildet sich ein rotes neben einem flüchtigerem weißen Sublimat. Ersteres ist Quecksilberjodid, letzteres Ammoniumjodid. Der Körper enthält also Quecksilber, Jod und Ammoniak. Übereinstimmende quantitative Ergebnisse wurden noch nicht erhalten.

In das Filtrat des Ammoniakniederschlages, das noch HgJ_2 gelöst enthält, wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet. Sofort wird Schwefelquecksilber zuerst schwarz, dann rot ausgeschieden. Die Fällung ist aber nur partiell; durch Zusatz von Wasser wird die Dissoziation der in Betracht kommenden Elektrolyte vergrößert und das Quecksilber vollständig als schwarzes Sulfid niedergeschlagen.

Quecksilberjodid und Schwefelwasserstoff. — Aus der Lösung des Quecksilberjodids scheidet Schwefelwasserstoff zuerst schwarzes, bei längerem Einleiten rotes Sulfid unvollständig aus.

Ein Erklärungsversuch für die unvollständige Fällung wird bei der Besprechung des Quecksilbrcyanids gegeben werden.

D. Quecksilbrcyanid und Pyridin.

Verbindung des Quecksilbrcyanids mit Pyridin.

VARET¹ hat eine Doppelverbindung des Cyanids mit Pyridin erhalten, die analog den Verbindungen der Quecksilberhalogenide mit Pyridin zusammengesetzt ist $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{Pyr}$, und deren Bildung bestätigt werden konnte.

Molekulargewicht des Quecksilbrcyanids in Pyridin.

Ganz abweichend von SCHMIDLOW,² der für Quecksilbrcyanid in Pyridin einen Wert erhält, der kleiner ist wie das theoretisch berechnete Molekulargewicht, sind meine Versuchsergebnisse zu hoch. Eine Erklärung dieses Unterschiedes kann zurzeit nicht mit Sicherheit gegeben werden. Auch bei diesen Versuchen wurde beobachtet, daß nach Zusatz des Quecksilbrcyanids die Temperatur unter den Siedepunkt des reinen Lösungsmittels sank.

Tabelle 6.
Mol.-Gew. des $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

Nr.	<i>g</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	M.-G.	<i>G</i>
1	0.1739	0.9792	0.100	279	17.76
2	0.1827	1.0287	0.110	267	—
3	0.3326	1.8727	0.180	296	—
1	0.3362	1.8761	0.190	283	17.92
2	0.5702	3.1820	0.320	285	—
3	0.7269	4.0563	0.410	284	—

Als Mittelwert ergibt sich die Zahl 282.3, während die Theorie 252.4 verlangt.

¹ Ref. zu *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24** (1891), 303.

² l. c. S. 20.

Reaktionen des Quecksilbercyanids in Pyridin.

Quecksilbercyanid und Ammoniak. — Quecksilbercyanid ist das einzige Quecksilbersalz, in dessen Lösung in Pyridin durch Ammoniak keine Fällung entsteht. Die klare Lösung des Cyanids wird bei längerem Einleiten von Ammoniak augenscheinlich nicht verändert.

Quecksilbercyanid und Schwefelwasserstoff. — Aus der Lösung des Cyanids in Pyridin wird durch Schwefelwasserstoff das Quecksilber unvollständig ausgeschieden, zuerst in der schwarzen, dann in der roten Form.

Das eigenartige Verhalten des Jodids und Cyanids zu Schwefelwasserstoff gegenüber den anderen Halogensalzen des Quecksilbers läßt sich auf folgende Weise ungezwungen erklären.

Leitfähigkeitsmessungen an wässrigen Lösungen der Quecksilbersalze ergeben, daß der Dissoziationsgrad von Chlorid über das Bromid und Jodid nach dem Cyanid hin abnimmt. Wenn nun ein solcher Unterschied schon in wässriger Lösung besteht, so wird er natürlich in organischen Lösungsmitteln, deren Ionisationskraft viel geringer ist als die des Wassers, noch merklicher sein. „Die Wirkung aber, die eine geringe Dissoziation eines löslichen Salzes ausübt, besteht darin, daß aus demselben die Niederschläge schwer löslicher Verbindungen unvollkommener und schwieriger entstehen und daß diese Niederschläge umgekehrt in solchen Reagentien, durch welche dies schwach dissoziierte Salz entsteht, viel löslicher sind, als unter gewöhnlichen Umständen.“

IV. Merkurosalze und Pyridin.

Eine Spaltung der Merkurosalze in Metall und Oxydsalz wurde von LANG¹ beobachtet, als er ihre wässrigen Lösungen mit Pyridin erwärmte. Das Merkurisalz löst sich, während Quecksilber sich ausscheidet. Auch BEHREND² hat diesen Vorgang in wässriger Lösung für das Jodür erwähnt; OGG³ und ABEL⁴ haben dann die Verhältnisse ausführlich untersucht und festgestellt, daß die Reaktion folgendem Gleichgewicht entspricht:

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **21** (1888), 1587.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **11** (1893), 474.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* **27** (1898), 294.

⁴ *Z. anorg. Chem.* **26** (1901), 377 u. f.

Zur Erklärung des Vorganges nimmt LANG eine Dissoziation des Merkurisalzes in Quecksilber und Merkurosalz an, während WERNER¹ die Spaltung nach einer eigens dafür aufgestellten Hypothese zu erklären sucht, auf die hier nur hingewiesen werden kann.

Das bei der Einwirkung von Pyridin auf Merkurosalze sich bildende Quecksilber ist sehr reaktionsfähig. Während Jod, in Pyridin gelöst, Quecksilber beim Stehen nur langsam angreift, verbindet sich das aus Merkurosalzen durch Pyridin abgeschiedene Quecksilber direkt mit Jod zu Merkurijodid, das in Lösung geht. Zur Ausführung des Versuches wurden Merkurosalze mit einer der freiwerdenden Quecksilbermenge äquivalenten Jodmenge innig verrieben und dann mit Pyridin übergossen. Es gingen alle Reaktionsprodukte in Lösung als Merkurisalze, so daß man für die Umsetzung die allgemeine Gleichung aufstellen kann:

Bei Merkurosulfat und -chromat konnte eine Einwirkung des Pyridins nicht wahrgenommen werden. Merkuronitrat wird zersetzt in Merkurinitrat und Quecksilber. Ersteres ist in Pyridin fast unlöslich, verbindet sich aber damit unter bedeutender Volumzunahme zu einem gelben Additionsprodukt.

Nach den Versuchen von FRANÇOIS² wird das Quecksilberjodür nicht nur von Pyridin in der angegebenen Weise zerlegt, sondern auch Anilin, Phenol und Alkohol sind imstande die Spaltung zu bewirken.

Jod, in Pyridin gelöst, kann mit Quecksilber zur Reaktion gebracht werden, wenn man beide in ein Bombenrohr einschmilzt und kräftig durchschüttelt. Dabei wird das Quecksilber in so feiner Form durch die jodhaltige Flüssigkeit geschleudert, daß eine Reaktion eintritt, die unter Wärmeentbindung verläuft. Beim Erkalten scheiden sich Kristalle aus, die sich als mit der vorn³ beschriebenen Doppelverbindung $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{Pyr}$ schon durch die genaue Übereinstimmung des Schmelzpunktes identisch erweisen.

Auch Brom, in Pyridin gelöst, wirkt auf metallisches Quecksilber unter Bildung von löslichem Bromid ein.

¹ *Z. anorg. Chem.* **15** (1897), 5.

² *Compt. rend.* **121** (1897), 253.

³ S. 15.

V. Verhalten von Silbersalzen in Pyridin.

In wässerigen Lösungen seiner Salze bildet das Silber nur einwertige Ionen, ist aber sehr geneigt, sich mit anderen Atomen oder Atomgruppen zu Ionenkomplexen zu vereinigen. Analytisch ist es durch die Schwerlöslichkeit seiner Halogenverbindungen gekennzeichnet, die mit dem Verbindungsgewicht der Halogene zunimmt und erst durch Leitfähigkeitsmessungen genau festgestellt werden konnte. — In diesen beiden Punkten liegt ein wesentlicher Unterschied im Verhalten der Silbersalze in Wasser gegenüber Pyridin als Lösungsmittel. Nicht nur die Halogensalze, sondern auch das Cyanid und Sulfocyanid des Silbers sind in Pyridin verhältnismäßig leicht löslich. Ob aber in Pyridin ein Zerfall in Ionen statt hat, kann bis jetzt nicht mit Sicherheit behauptet werden, da Molekulargewichtsbestimmungen,¹ die aber nicht übereinstimmen², nur für das Nitrat in der Literatur gefunden wurden.

Auch die elektrischen Methoden zur Bestimmung der Dissoziation von gelöstem Silbernitrat lassen darüber im Zweifel, ob eine Ionisation anzunehmen ist. LINCOLM³ findet, daß es in Pyridin gut leitet, KAHLENBERG⁴ dagegen schließt aus Potentialmessungen in der Konzentrationskette

daß die Konzentration der Silberionen unter der Annahme, daß die Lösungstension in beiden Flüssigkeiten dieselbe ist, ungeheuer klein und das Silber als komplexes Ion zugegen sein müßte. Dieser Annahme widersprechen aber die chemischen Umsetzungen von Silbernitrat in Pyridin mit anderen in Pyridin gelösten Metallsalzen. Die Reaktionen erbringen gerade den Beweis, daß eine Ionisation aller in Pyridin gelöster Silbersalze angenommen werden muß, ohne allerdings irgendwelche Schlüsse auf den Dissoziationsgrad zuzulassen. Diesen zu bestimmen, muß einer eingehenden Untersuchung der Leitfähigkeit vorbehalten bleiben, da aus den Resultaten der Molekulargewichtsbestimmungen kein Zerfall in Ionen zu erkennen ist.

¹ *Z. anorg. Chem.* **15** (1897), 23.

² Ref.: *Zeitschr. phys. Chem.* **39** (1902), 369.

³ *Zeitschr. f. Elektrochem.* **6** (1899—1900), 384.

⁴ *Zeitschr. f. Elektrochem.* **6** (1899—1900), 331.

A. Silbernitrat in Pyridin.

Molekulargewicht des Silbernitrats in Pyridin.

SCHMULLOW¹ hat im Mittel das Molekulargewicht des Silbernitrats in Pyridin zu 165.42 gefunden. SPERANSKY und GOLDBERG² geben den Wert 207.5 an. Da die beiden Zahlen stark voneinander abweichen, wurden die Angaben nachgeprüft. Aus den Versuchsdaten folgt eine Bestätigung des zu hohen Wertes der letztgenannten Autoren. Auf eine Dissoziation, die auf diesem Wege zu ermitteln wäre, darf hiernach nicht geschlossen werden.

Tabelle 7.

Mol.-Gew. des AgNO₃.

Nr.	<i>g</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	M.-G.	<i>G</i>
1	0.3384	1.828	0.280	186	18.51
2	0.5053	2.730	0.400	195	—
3	0.7800	4.214	0.570	211	—
1	0.2695	1.708	0.245	199	15.78
2	0.6619	4.293	0.575	208	—
3	0.9456	5.992	0.805	212	—
4	1.1342	7.188	0.955	214	—

Reaktionen von Silbernitrat in Pyridin.

Die Lösung des Silbernitrats in Pyridin bildet eine schwere, dicke Flüssigkeit. Sie ist anfänglich wasserklar, färbt sich aber beim Stehen langsam braun, indem offenbar eine Reduktion des Nitrats stattfindet. Zu den Reaktionen wurden frisch bereitete, verdünnte Lösungen verwendet.

Halogene, Halogenwasserstoffsäuren und Schwefeldioxyd geben mit Silbernitrat in Pyridin keine sichtbare Umsetzung. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung des Silbernitrats erhält man eine ölige Flüssigkeit, eine weitere Einwirkung ist nicht zu erkennen.

Silbernitrat und Ammoniak. — Trockenes Ammoniakgas reagiert nicht sofort mit Silbernitrat in Pyridin. Erst nachdem

¹ S. 20.

² S. 20.

einige Zeit ein langsamer Blasenstrom durch die Lösung gegangen, tritt plötzlich, indem große Mengen Ammoniak absorbiert werden, eine Ausscheidung eines weißen Körpers ein, der sich bei genügend großem Überschuß an Ammoniak teilweise wieder löst.

Um das Reaktionsprodukt rein darzustellen, wurde so lange Ammoniak in die Lösung von Silbernitrat in Pyridin eingeleitet, als noch eine Zunahme des Niederschlages bemerkt werden konnte. Dann wurde abfiltriert, zuerst mit Pyridin, dann mit Benzin ausgewaschen und bei 25° getrocknet, wobei ein weißes Pulver, das schwach nach Ammoniak riecht und sich am Lichte schwärzt, zurückbleibt. In verdünnter HNO_3 u. H_2SO_4 ist der Niederschlag löslich. Beim Erwärmen gibt er sein NH_3 vollständig ab und es hinterbleibt AgNO_3 . — Die quantitative Analyse beweist, daß dem Produkt die Formel $\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ zukommt.

Berechnet für $\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$. . . 52.88 % Ag
Gefunden in dem Produkt . . . 52.71 % Ag

Von solchen komplexen Verbindungen sind noch zwei bekannt, $\text{AgNO}_3 \cdot \text{NH}_3$ und $\text{AgNO}_3 \cdot 3\text{NH}_3$. Letztere erhielt ROSE¹ beim Überleiten von trockenem Ammoniak über festes Silbernitrat.

Silbernitrat und Schwefelwasserstoff. — Gasförmiger Schwefelwasserstoff wird von Silbernitrat in Pyridin reichlich absorbiert und schlägt das Silber als schwarzes Schwefelsilber nieder.

Gefunden: 12.89 % S
Berechnet: 12.93 % S für Ag_2S .

Silbernitrat und Schwefel. — HANTZSCH² hat beobachtet, daß in verschiedenen organischen Lösungsmitteln Schwefel nicht immer in derselben Weise auf Silbernitrat einwirkt. Während in Benzonitril und, wie neuerdings MÜLLER³ nachgewiesen hat, auch in Aceton freier Schwefel aus Silbernitrat sammetbraunes Ag_2S_2 ausscheidet, wird in Pyridin schwarzes Monosulfid niedergeschlagen. Gießt man schwach erwärmte Lösungen von Schwefel in Pyridin mit Silbernitrat in Pyridin zusammen, so geht die Reaktion unter bedeutender Wärmeentwicklung und Bildung brauner Dämpfe von Stickoxyden vor sich.

¹ Pogg. Ann. 20 (1830), 153.

² Z. anorg. Chem. 19 (1899), 104.

³ Diss. Gießen 1904, S. 32. Siehe NAUMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. 37 (1904), 4340.

Silbernitrat und Rhodanide. — Von den in Pyridin löslichen Sulfocyaniden setzt sich Sulfocyankalium unter Bildung eines kräftigen weißen Niederschlages von Kaliumnitrat mit Silbernitrat um.¹ Mit Sulfocyanammonium tritt keine Reaktion ein.

Silbernitrat und Chloride. — Magnesium-, Zink-, Lithium- und Quecksilberchlorid sind ohne Einwirkung auf Silbernitrat in Pyridin. Sr-Ionen bilden mit NO₃-Ionen unlösliches Strontiumnitrat.

Silbernitrat und Bromide. — Von den löslichen Bromiden setzt sich nur das Kupferbromid mit Silbernitrat in Pyridin um, indem Kupfernitrat langsam ausgeschieden wird.

Silbernitrat und Jodide. — Baryumjodid in Pyridin gibt mit Silbernitrat in Pyridin einen Niederschlag von Baryumnitrat; Quecksilberjodidjodkalium eine Ausscheidung von Kaliumnitrat.

Aus diesem Verhalten des Quecksilberjodidjodkaliums gegen Silbernitrat und aus der Umsetzung mit Schwefelwasserstoff, wo, wie bei allen Quecksilberverbindungen, rotes Schwefelquecksilber gebildet wird, muß geschlossen werden, daß die Ionen K⁺ und Hg²⁺ in der Lösung in Pyridin vorhanden sind und somit auch noch ein wenigstens teilweiser Zerfall des HgJ₄²⁻-Anions angenommen werden muß.

Ammonium-, Quecksilber- und Bleijodid reagieren nicht mit Silbernitrat.

B. Silbersulfat in Pyridin.

Silbersulfat löst sich schwer in Pyridin auf. Schon beim Erwärmen der wasserklaren Lösung tritt eine geringe Braunfärbung ein, die auf eine Reduktion des Silbersulfats durch Pyridin deutet. Auch bei längerem Stehen werden konzentrierte Lösungen von Silbersulfat unter Ausscheidung von Silber zerlegt.

Molekulargewicht des Silbersulfats in Pyridin.

Trägt man Silbersulfat in siedendes Pyridin ein, so wird das Salz fast augenblicklich reduziert und eine genaue Bestimmung des Molekulargewichts wird dadurch unmöglich. Es wurde der Wert 347 gefunden, während die Theorie 312 verlangt.

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. **32** (1899), 1003.

Reaktionen des Silbersulfats in Pyridin.

Bei der Einwirkung der Halogene, Halogenwasserstoffsäuren und des Schwefeldioxyds auf Silbersulfat in Pyridin ist eine Umsetzung nicht zu erkennen. — Schwefelwasserstoff schlägt das Silber vollständig als Schwefelsilber nieder. Auch in Pyridin gelöster Schwefel setzt sich mit Silbersulfat beim Erwärmen um, indem schwarzes Schwefelsilber ausfällt.

Silbersulfat und Ammoniak. — Trocken es Ammoniak fällt aus der Lösung des Silbersulfats in Pyridin einen weissen Niederschlag in geringer Menge, entsprechend der Schwerlöslichkeit des Sulfats, aus. Er wurde abfiltriert, mit Pyridin und dann mit Alkohol gewaschen. Das bei 30° getrocknete Reaktionsprodukt stellt ein weisses Pulver vor, das schwach nach Ammoniak riecht und sich am Lichte schwärzt. Beim Erwärmen entweicht Ammoniak in grossen Mengen, die Substanz zerfliesst zu einer dunkelbraunen Schmelze. In verdünnter Salpeter- und Schwefelsäure ist der Niederschlag löslich, in Salzsäure dagegen nicht.

Die qualitative Analyse ergab Silber, Schwefelsäure und Ammoniak. Durch die quantitativen Bestimmungen des Silbers ist bewiesen, dass sich eine Doppelverbindung von Silbersulfat mit Ammoniak gebildet hat, von der Formel $\text{Ag}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$.

0.2236 g Substanz	0.1686 g Substanz	Theoretisch für
0.1272 g Ag	0.0957 g Ag	$\text{Ag}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$
		berechnet
56.75 % Ag	56.88 % Ag	56.78 % Ag

Silbersulfat und gelöste Metallsalze. — Wie schon aus den Löslichkeitstabellen¹ ersichtlich, sind ausser Silbersulfat alle anderen Sulfate in Pyridin so gut wie unlöslich. Es konnte daher von vornherein angenommen werden, dass die löslichen Chloride, Bromide und Jodide der Metalle, deren Sulfate in Pyridin nicht merklich löslich sind, sich mit dem in Pyridin gelösten Silbersulfat unter Ausscheidung des betreffenden unlöslichen Metallsulfats umsetzen. In der Tat scheiden die Chloride des Bleis, Calciums, Strontiums und Magnesiums die entsprechenden Sulfate aus. Von den Bromiden gibt das Quecksilbersalz einen kräftigen Niederschlag von Quecksilbersulfat; Magnesium und Bleibromid bewirken geringe Ausscheidungen; Cer-, Lithium- und Zinkbromid lassen eine Um-

¹ SCHROEDER, Diss. S. 17—19.

setzung nicht erkennen. Die löslichen Jodide des Baryums, Calciums, Quecksilbers und Bleis bilden ebenfalls die unlöslichen Sulfate. Aus K_2HgJ_4 wird nur das Quecksilber niedergeschlagen und Lithium- und Ammoniumjodid reagieren überhaupt nicht.

C. Silbercyanid und Pyridin.

Silbercyanid und -sulfocyanid sind leicht löslich; ihre Lösungen sind farblos, werden aber bei längerem Stehen schwach gelb, da jedenfalls eine Reduktion der Salze durch Pyridin stattfindet. In siedendem Pyridin sind sie so beständig, daß es gelingt, das Molekulargewicht festzustellen. Die mitgeteilten Versuchsdaten geben für beide Salze zu hohe Werte. Auf eine Dissoziation kann daher nicht geschlossen werden.

Tabelle 8.

Molekulargewicht des Silbercyanids.

Nr.	<i>g</i>	<i>p</i>	<i>Δ</i>	M.-G.	<i>G</i>
1	0.1044	0.583	0.07	237	17.92
2	0.2767	1.544	0.20	210	—
1	0.2488	1.403	0.20	200	17.73
2	0.3324	1.875	0.24	228	—

Als Mittelwert ergibt sich aus diesen Zahlen 219. Die Theorie verlangt 134. Eine teilweise Polymerisation erscheint nicht ausgeschlossen.

Tabelle 9.

Molekulargewicht des Silbersulfocyanids.

Nr.	<i>g</i>	<i>p</i>	<i>Δ</i>	M.-G.	<i>G</i>
1	0.0476	0.289	0.05	207	16.45
2	0.1611	0.979	0.16	174	—
3	0.2764	1.719	0.26	184	—
1	0.0892	0.522	0.08	186	17.09

Theoretisch beträgt das Molekulargewicht 166. Die Versuche führen zur Zahl 188. Eine Dissoziation ist also auch hier nicht zu erkennen.

Die Umsetzungen der beiden Salze mit anderen in Pyridin gelösten Neutralsalzen bieten keine neuen Gesichtspunkte. Schwefel-

wasserstoff und freier Schwefel scheiden Schwefelsilber aus, Ammoniak fällt eine weiße Doppelverbindung.

Durch organische Reduktionsmittel, die in Pyridin löslich sind, wie z. B. Pyrogallol und Hydrochinon, werden alle Silbersalze reduziert.

VI. Verhalten von Kupferchlorid zu und in Pyridin.

Verbindung des Kupferchlorids mit Pyridin.

Trockenes braunes Kupferchlorid verbindet sich unter Wärmeentwicklung mit Pyridin zu einem hellgrünen Produkt, aber nur ein kleiner Teil des Chlorids geht in Lösung. Der nicht gelöste Rückstand wurde abfiltriert, bei 70° getrocknet und zur Hälfte aus absol. Alkohol umkristallisiert. Seine Zusammensetzung wird dabei nicht geändert.

Qualitativ sind Kupfer, Chlor und Pyridin nachzuweisen; die quantitativen Bestimmungen bestätigen die Formel $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{Pyr}$.

Analyse der nicht umkristallisierten Substanz.

Cu-Bestimmung		Cl-Bestimmung
Abgewogen	0.2217 g Subst.	0.2919 g Subst.
Gefunden	0.0601 g Cu_2S	0.2821 g AgCl
Enthalten	0.0480 g Cu	0.0698 g Cl
Entsprechend	21.65 %	23.91 %

Umkristallisiertes Produkt.

Cu-Bestimmung		Cl-Bestimmung
Abgewogen	0.2063 g Subst.	0.2984 g Subst.
Gefunden	0.0555 g Cu_2S	0.2901 g AgCl
Enthalten	0.04435 g Cu	0.0718 g Cl
Entsprechend	21.50 %	24.06 %

Berechnet für $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{Pyr}$ an

Cu	21.84 %
Cl	24.24 „
Pyr	53.92 „
	<hr/> 100.00 %

W. LANG¹ hat diese Verbindung bereits auf anderem Wege dargestellt.

Molekulargewicht des Kupferchlorids in Pyridin. — SCHMUJLOW² gibt als Mittelwert 138.32 an, während die Theorie für die Formel CuCl_2 133.92 verlangt. Bei einer Nachprüfung dieser Zahlen konnte trotz wiederholter Versuche bis jetzt eine Erhöhung des Siedepunktes überhaupt nicht festgestellt werden. Eine Erklärung dieses merkwürdigen Verhaltens des Kupferchlorids ist zurzeit noch nicht mit Sicherheit zu geben.

Reaktionen des Kupferchlorids in Pyridin.

LINCOLM³ hat gute Leitfähigkeit des in Pyridin gelösten Kupferchlorids erwiesen. Aus den Molekulargewichtsbestimmungen von SCHMUJLOW kann auf eine Dissoziation nicht geschlossen werden. Die physikalischen Methoden geben also keinen Aufschluss über die Konstitution des Kupferchlorids in der Lösung. Da es aber mit einer ganzen Anzahl anderer Salze in Pyridin sich umsetzt, so muß, wenn man die chemischen Reaktionen als Ionenreaktionen auffaßt, ein Zerfall der Kupferchloridmolekel angenommen werden.

Halogene lassen auf Kupferchlorid in Pyridin eine Einwirkung nicht erkennen. Halogenwasserstoffsäuren und schweflige Säure verwandeln die Lösung des Kupferchlorids in Pyridin in eine dicke ölige Flüssigkeit; Reaktionsprodukte wurden nicht erhalten.

Kupferchlorid und Ammoniak. — Leitet man in Kupferchlorid in Pyridin trockenes Ammoniak ein, so entsteht alsbald ein blauer Niederschlag, der sich rasch absetzt. Er wurde abfiltriert, ausgewaschen und das mechanisch anhaftende Pyridin durch Nachwaschen mit Benzin verdrängt. Das feuchte Produkt wurde hierauf auf Tontellern abgepresst und ein Teil im Exsikkator bei 15°, ein anderer Teil bei 30—40° getrocknet. Aber schon bei dieser Temperatur tritt eine Zersetzung ein; während der bei 15° getrocknete Körper schön dunkelblau aussieht und nach Ammoniak riecht, erhält man bei 30—40° ein hellgrünes geruchloses Pulver. Beide Substanzen sind in verdünnten Säuren leicht löslich. Beim Erhitzen geben sie Ammoniak in großen Mengen ab.

Die quantitativen Bestimmungen beweisen, daß das Reaktionsprodukt eine Doppelverbindung von Kupferchlorid mit Ammoniak

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 21 (1888), 1580.

² Z. anorg. Chem. 15 (1897), 20.

³ Zeitschr. f. Elektrochem. 6 (1899—1900), 384.

ist, der die Formel $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ zukommt. Sie gibt aber leicht 2 Moleküle Ammoniak ab und geht in $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ über. $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ ist dunkelblau, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ hellgrün.

Gefunden		Im hellgrünen
im tiefblauen Niederschlag		Niederschlag
30.50	} im Mittel 30.78 % Cu	37.08 % Cu
29.97		
31.85		
31.55		
30.05		

Berechnet für:

$\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$
31.37 % Cu	37.71 % Cu.

Die Abweichungen von den theoretischen Werten sind aus der Schwierigkeit, die Produkte von Pyridin zu befreien ohne Verluste an Ammoniak zu haben, erklärlich.

Kupferchlorid und Schwefelwasserstoff. — Aus den Lösungen des Kupferchlorids in Pyridin wird durch Schwefelwasserstoff das Kupfer als schwarzes Schwefelkupfer ausgeschieden, löst sich aber mit brauner Farbe im schwefelwasserstoffhaltigen Pyridin etwas auf.

Kupferchlorid und Silbersulfat. — Beim Zusammenbringen von Kupferchlorid in Pyridin mit Silbersulfat in Pyridin wird Kupfersulfat ausgeschieden, während Chlorsilber in Lösung bleibt.

Kupferchlorid und Nitrate. — Bleinitrat in Pyridin gelöst gibt eine Ausscheidung von Kupfernitrat. Gibt man zu der hellblauen Lösung des Kupferchlorids in Pyridin einige Tropfen einer nitrathaltigen Lösung in Pyridin, so schlägt die Farbe in tiefblau um und nach längerem Stehen setzt sich ein dunkelblauer Körper kristallinisch ab. Die überstehende Flüssigkeit ist farblos, ein Beweis, daß alles Kupfer als Nitrat gefällt ist.

Kupferchlorid und Cyanide. — Silber- und Quecksilbercyanid geben nur eine Farbreaktion, da die Umsetzungsprodukte löslich sind.

Kupferchlorid und Rhodanide. — Nach ihrem Verhalten zu in Pyridin gelöstem Kupferchlorid lassen sich die Rhodanide in 2 Gruppen scheiden:

- a) solche, die nur eine Änderung der Farbe der Lösung erkennen lassen, z. B. Sulfocyankalium und -silber;
- b) solche, bei denen ein unlösliches Reaktionsprodukt gebildet wird, das sich ausscheidet z. B. Sulfocyanammonium, aus dem Ammoniumchlorid durch Wechselzersetzung entsteht.

Kupferchlorid und Bromide. — Metallbromide sind in Pyridin in großer Zahl löslich. Sie geben aber alle mit Kupferchlorid in Pyridin nur Farbreaktionen. So wird die hellblaue Lösung des Chlorids mit Calcium-, Cer-, Lithium-, Magnesium-, Silber-, Aluminium- und Bleibromid in Pyridin hellgrün; das Bromid des Quecksilbers zeigt ein abweichendes Verhalten, die hellblaue Farbe schlägt in Tiefblau um.

Kupferchlorid und Jodide. — Ammoniumjodid in Pyridin gelöst, setzt sich mit Kupferchlorid in Pyridin um unter Bildung von unlöslichem Ammoniumchlorid, während Kupferjodid mit rotbrauner Farbe in Lösung bleibt. Von den anderen Jodiden geben Lithium-, Baryum- und Calciumjodid dieselbe Farbreaktion ohne Abscheidung eines Niederschlages. Auch Kaliumquecksilberjodid verhält sich analog, während Quecksilberjodid eine tiefblaue Lösung liefert.

VII. Verhalten von Eisensalzen in Pyridin.

A. Eisenchlorid in Pyridin.

Trägt man wasserfreies Eisenchlorid in Pyridin ein, so geht es sofort in Lösung und man erhält eine rotgelbe Flüssigkeit. Gleichzeitig tritt eine so bedeutende Wärmeentwicklung auf, daß die Bildung einer löslichen Doppelverbindung angenommen werden muß. Die frisch bereitete Lösung des Eisenchlorids in Pyridin sieht rotgelb aus; bei längerem Stehen verfärbt sie sich, wird dunkler und ist nach einigen Wochen in dünnen Schichten rotbraun.

Aus der Lösung des Ferrisalzes in Pyridin wird durch viel Wasser das Eisen als Hydroxyd quantitativ abgeschieden.

Eine Spaltung des Ferrichlorids in Ferrochlorid und Chlor, die in anderen Lösungsmitteln beobachtet wurde,¹ konnte in Pyridin nicht festgestellt werden.

¹ *Compt. rend.* 131 (1900), 275. — SCHULZ, Diss. Gießen 1901, S. 25.

Reaktionen des Eisenchlorids in Pyridin.

Bei den Reaktionen der schon behandelten Metallsalze ist das Verhalten der betreffenden Metallsalze zu Eisenchlorid erwähnt worden. Hier sollen nur noch die Umsetzungen Platz finden, die bisher nicht besprochen sind.

Halogene, Halogenwasserstoffsäuren und Schwefligsäureanhydrid, lassen eine Einwirkung auf Ferrichlorid in Pyridin nicht erkennen.

Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff. — Mit trockenem Schwefelwasserstoff tritt das Ferrisalz nicht in Reaktion; nach stundenlangem Einleiten ist eine Reduktion nicht nachweisbar, es tritt weder eine Änderung der Farbe noch eine Abscheidung von Schwefel ein.

Eisenchlorid und Ammoniak. — In der Lösung des Eisenchlorids in Pyridin vereinigt sich Ammoniak mit dem gelösten Salz zu einer unlöslichen Doppelverbindung, die sich als rotbrauner Niederschlag ausscheidet. Das Reaktionsprodukt wurde von der überstehenden klaren Flüssigkeit, die kein Eisen mehr enthält, abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet; es hinterbleibt ein braungelbes Pulver. Beim Erhitzen schmilzt die Substanz, es sublimieren Eisenchlorid und Ammoniumchlorid und freies Ammoniak entweicht in großen Mengen; als Rückstand erhält man Eisenoxyd.

Beim Kochen mit Wasser geht Chlorammonium in Lösung und Ferrihydrate bleiben ungelöst. Qualitativ sind Eisen als Oxyd, Chlor und Ammoniak nachweisbar; übereinstimmende quantitative Analyse sind bis jetzt nicht erhalten worden, ein Beweis, daß die Zusammensetzung der Doppelverbindung nicht konstant ist.

Eisenchlorid und Kupferchlorür. — In einer verdünnten Lösung von Ferrichlorid wird durch überschüssiges Kupferchlorür das Ferriion zu Ferroion reduziert und ist dann mit Rhodanion nicht mehr nachzuweisen. Setzt man dann wieder Ferriion zu, bis alle Kuproionen oxydiert sind, so kommt die charakteristische Rotfärbung des nichtdissoziierten Sulfocyaneisens zum Vorschein. Eine Ausscheidung des bei der Reduktion entstehenden schwer löslichen Ferrochlorids findet nicht statt, da es — wegen der geringen Löslichkeit des Kuprochlorids — immer hinreichend Pyridin zur Lösung vorfindet.

Eisenchlorid und Stannochlorid. — Stannochlorid ist in Pyridin leicht löslich. Gießt man verdünnte Lösungen von Eisenchlorid und Stannochlorid in Pyridin zusammen, so tritt nur Reduk-

tion des Eisenchlorids ein, ohne daß Ferrochlorid ausfällt. Aus konzentrierten Lösungen dagegen scheidet es sich in großen Mengen aus als hellgelbes Pulver, das sich mit dem Lösungsmittel zu einer Doppelverbindung vereinigt.

Eisenchlorid und Rhodanide. — Nach ihrem Verhalten zu Eisenchlorid in Pyridin lassen sich die löslichen Rhodanide in zwei Gruppen teilen:

- a) Sulfocyansilber und Sulfocyankalium geben nur Farbreaktionen, da die entstehenden Umsetzungsprodukte löslich sind;
- b) Sulfocyanammonium dagegen scheidet unlösliches Chlorammonium aus, während Rhodaneisen mit roter Farbe gelöst bleibt.

B. Eisenchlorür und Pyridin.

Eisenchlorür ist sehr schwer in Pyridin löslich. Die ursprünglich grüngelbe Lösung wird beim Stehen an der Luft oxydiert und es ist dann mit Rhodanion Ferriion nachweisbar. Frisch bereitete Lösungen werden durch Zusatz von Wasser nicht verändert. Nach längerer Zeit, wenn Ferroion in Ferriion übergegangen ist, wird durch Wasser Ferrihydrat gefällt.

Molekulargewicht des Ferrochlorids in Pyridin.

In der erwähnten Arbeit¹ wird von SCHMUJLOW das Molekulargewicht des Ferrochlorids in Pyridin bestimmt und als normal angegeben. Eine Bestätigung der Angaben durch Kontrollversuche konnte seither nicht erfolgen, da bei den ausgeführten Versuchsreihen aus unerklärlichen Gründen überhaupt keine Siedepunkterhöhung erhalten wurde.

Reaktionen des Ferrochlorids in Pyridin.

Die Halogene Chlor, Brom und Jod wirken auf Eisenchlorür in Pyridin wie in wässriger Lösung oxydierend ein. Der Übergang des Ferroions in Ferriion kann schon durch den Farbenwechsel äußerlich wahrgenommen werden, ist aber durch die Reaktion mit Sulfocyanion auf Ferriion noch deutlicher sichtbar zu machen.

Die Halogenwasserstoffsäuren und Schwefligsäureanhydrid lassen eine Einwirkung auf Ferrochlorid in Pyridin nicht erkennen.

¹ Z. anorg. Chem. 15 (1897), 21.

Eisenchlorür und Ammoniak.

Aus der Lösung des Eisenchlorürs in Pyridin wird durch Ammoniak — entsprechend der geringen Löslichkeit des Salzes — in dünnen Flocken ein rotbrauner Körper ausgeschieden. Schon beim Filtrieren färbt er sich dunkler, indem offenbar Oxydation eintritt. Das auf Tontellern in Exsikkatoren getrocknete Produkt ist hellbraun, riecht nach Ammoniak und wird an der Luft dunkelbraun.

Qualitativ sind Eisen als Ferrosalz (Spuren von Ferrisalz sind wohl durch nachträgliche Oxydation als Verunreinigung hinzugekommen), Chlor und Ammoniak nachzuweisen. Es ist also eine Doppelverbindung von Eisenchlorür mit Ammoniak ausgefallen.

Zahlreiche quantitative Analysen ergaben hier, wie auch bei der Doppelverbindung des Ferrichlorids mit Ammoniak, wegen der grossen Unbeständigkeit der Verbindung keine übereinstimmenden Werte, so dass eine Formel zurzeit nicht angegeben werden kann.

Eisenchlorür und Schwefelwasserstoff. — Eisenchlorür wird durch Schwefelwasserstoff in Pyridin nicht angegriffen. Nach mehreren Stunden erst haben sich am Einleitungsrohr geringe Spuren von schwarzem Schwefeleisen abgesetzt.

Eisenchlorür und Rhodanide. — Ammoniumionen sind neben Chlorionen in Pyridin unmöglich. Es setzt sich daher Rhodanammonium mit Ferrochlorid zu unlöslichem Ammoniumchlorid um; die Ionen der anderen löslichen Rhodanide sind neben den Ionen des Eisenchlorürs beständig.

Die in Pyridin löslichen Chloride, Bromide und Jodide geben mit Ferrochlorid keine nennenswerte Reaktion. Ebenso wirken reine Metalle auf Ferrosalz in Pyridin nicht merklich ein.

Zusammenfassung der Hauptergebnisse und Schlussfolgerungen.

I. In vorliegender Arbeit wurde untersucht das Verhalten von

Quecksilberchlorid, -bromid, -jodid und -cyanid;

Silberniträt, -sulfat, -cyanid und -sulfocyanid;

Kupferchlorid;

Eisenchlorid und -chlorür

in Pyridin gegen Reagentien in wasserfreiem Zustande und gegen Lösungen von Metallsalzen in Pyridin.

Ein Unterschied im Verhalten der Metallsalze in Pyridin gegenüber ihren Eigenschaften in wässerigen Lösungen konnte in folgenden Fällen festgestellt werden:

1. Quecksilbersalze.

a) Alle untersuchten Quecksilbersalze vereinigen sich mit zwei Molekülen Pyridin auf ein Molekül Salz zu Metallsalzpyridindoppelverbindungen von der allgemeinen Formel $\text{HgX}_2 \cdot 2\text{Pyr}$.

b) Die Löslichkeit der Quecksilbersalze in Pyridin nimmt zu in der Reihe Chlorid, Bromid, Jodid, Cyanid, das sich am leichtesten löst.

c) Die Molekulargewichtsbestimmungen geben, mit Ausnahme des Wertes für Quecksilberchlorid, für alle Quecksilberverbindungen in Pyridin zu hohe Werte.

d) Die Neigung zur Komplexbildung wächst vom Quecksilberchlorid über -bromid und -jodid bis zum -cyanid, wie aus dem Verhalten gegen Ammoniak hervorgeht.

e) Durch Schwefelwasserstoff wird aus den Lösungen aller Quecksilbersalze in Pyridin das Quecksilber als rotes Schwefelquecksilber ausgeschieden. Die Reaktion ist erklärlich durch die Annahme, daß schwarzes Schwefelquecksilber als die unbeständigere Modifikation in stark schwefelwasserstoffhaltigem Pyridin löslich ist und aus dieser Lösung die beständigere Form des roten Schwefelquecksilbers sich kristallinisch ausscheidet. Gestützt wird diese Erklärung durch die Thatsache, daß in den ammoniakalischen Lösungen des Quecksilberjodids und -cyanids durch Schwefelwasserstoff die rote Modifikation sehr viel schneller ausgeschieden wird, da die Lösungsfähigkeit durch die Bildung von Schwefelammonium vergrößert wird und somit auch die Umkristallisation mit größerer Geschwindigkeit vor sich gehen kann. Daß in diesen schwefelammoniumhaltigen Lösungen Quecksilber und Schwefel, sei es als einfache oder komplexe Ionen vorhanden sind, geht daraus hervor, daß auf Zusatz von Wasser schwarzes Schwefelquecksilber ausfällt.

f) Durch Stannochlorid in Pyridin werden alle löslichen Quecksilbersalze als metallisches Quecksilber gefällt, da Merkursalze in Pyridin nicht beständig sind.

g) Bei den einzelnen Salzen zeigen sich noch folgende Abweichungen:

Quecksilberchlorid

bildet mit Ammoniak eine Doppelverbindung und wird aus seiner Lösung in Pyridin durch Ammoniak vollständig gefällt. Sulfocyanammonium setzt sich unter Ausscheidung von NH_4Cl um. Durch Silbersulfat wird unlösliches Quecksilbersulfat ausgeschieden.

Quecksilberbromid

bildet mit Ammoniak ebenfalls ein Additionsprodukt und wird aus seiner Lösung in Pyridin durch Ammoniak vollständig gefällt.

Quecksilberjodid

wird aus seiner Lösung durch Ammoniak nur höchst unvollständig niedergeschlagen, und aus

Quecksilbercyanid

in Pyridin wird durch Ammoniak keine Doppelverbindung ausgeschieden.

2. Silbersalze.

a) Die Molekulargewichtsbestimmungen für die in Pyridin gelösten Silbersalze lassen eine Ionenspaltung der gelösten Salze nicht erkennen. Die aus den Versuchen erhaltenen Werte sind ohne Ausnahme größer wie die theoretisch für die übliche Molekularformel berechneten.

b) Freier Schwefel wirkt auf alle in Pyridin gelösten Silbersalze¹ in der Wärme unter Bildung von schwarzem Schwefelsilber ein.

c) Gegenüber dem Verhalten der Silbersalze in wässrigen Lösungen wurden in Pyridin folgende abweichende Reaktionen festgestellt:

Silbernitrat.

Aus der Lösung des AgNO_3 schlägt Sulfocyanalkalium KNO_3 nieder.²

Quecksilberjodidjodkalium fällt ebenfalls KNO_3 .

Baryumjodid gibt einen Niederschlag von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.²

Strontiumchlorid scheidet $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ aus.

Ammoniak verbindet sich mit AgNO_3 zu $\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$.

¹ *Z. anorg. Chem.* **19** (1899), 105.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* **32** (1899), 1003.

Silbersulfat.

Aus der Lösung des Silbersulfats in Pyridin wird durch Bleichlorid Bleisulfat, durch Calciumchlorid Calciumsulfat und durch Quecksilberbromid Quecksilbersulfat ausgeschieden.

Ammoniak verbindet sich mit Ag_2SO_4 zu $\text{Ag}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$.

3. Kupferchlorid.

Silbersulfat schlägt aus der Lösung des Kupferchlorids CuSO_4 nieder. Ammoniumsalze setzen sich um unter Bildung von unlöslichem NH_4Cl . Ammoniak verbindet sich mit Kupferchlorid zu $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$.

4. Ferrichlorid.

Durch die Reduktionsmittel Kupferchlorür und Stannochlorid wird Ferrichlorid in Pyridin zu Ferrochlorid reduziert. Von Ammoniak wird alles Eisenchlorid als Doppelverbindung gefällt. Sulfocyanammonium gibt einen Niederschlag von NH_4Cl .

5. Ferrochlorid.

Die Halogene Chlor, Brom und Jod oxydieren Ferrochlorid in Pyridin zu Ferrisalzen. Silbersulfat setzt sich um unter Bildung von unlöslichem FeSO_4 . Sulfocyanammonium gibt einen Niederschlag von NH_4Cl . Ammoniak scheidet alles Ferrochlorid als Doppelverbindung aus.

II. Die molekulare Siedepunktserhöhung für Pyridin wurde zu 28.4 gefunden.

III. Die aus der Beobachtung der Siedepunktserhöhung bestimmten Molekulargewichte geben fast in allen Fällen zu hohe Werte. Auf eine Dissoziation der gelösten Metallsalze, die auf diesem Wege nachweisbar wäre, kann aus den erhaltenen Resultaten nicht geschlossen werden. Vielmehr scheint Grund zu der Annahme vorhanden, daß in der Lösung eine Assoziation von Molekülen des Lösungsmittels mit den Molekülen oder Ionen der gelösten Metallsalze statt hat.

IV. In vielen Fällen verlaufen die Reaktionen zwischen den gelösten Salzen und den angewandten Reagentien wie in wässrigen Lösungen, lassen also auf einen Zerfall der gelösten Salze in Ionen schließen. Auch die in Pyridin anders wie in Wasser verlaufenden Reaktionen liefern den Beweis, daß, wenn man die chemischen Umsetzungen als Ionenreaktionen betrachtet, ein wenigstens teilweiser

elektrolytischer Zerfall der in Pyridin gelösten Metallsalze anzunehmen ist.

V. Das Entstehen der Niederschläge hängt von den Produkten ab, die sich aus den vorhandenen Ionen bilden können. Haben diese Produkte in Pyridin ein kleines Löslichkeitsprodukt, so fallen sie aus, da das Löslichkeitsprodukt dann bald überschritten wird; können dagegen die Ionen nebeneinander in Pyridin bestehen, so tritt keine Ausscheidung ein, sondern es kann in manchen Fällen die Umsetzung zwischen den in Lösung befindlichen Ionen an einer Farbänderung erkannt werden.

VI. Ein wesentlicher Unterschied im Verhalten der in Pyridin gelösten Metallsalze gegenüber ihrem Verhalten in Wasser ist in allen Fällen bemerkbar, wo in den wässrigen Lösungen die Reaktionen unter Mitwirkung des Wassers verlaufen. Auch für Pyridin gilt der für andere Lösungsmittel¹ bewiesene Satz, daß Lösungen von wasserfreien Neutralsalzen in indifferenten wasserfreien Lösungsmitteln neutral reagieren.

VII. Die Angabe,² daß ein manchmal ziemlich beträchtlicher Wassergehalt für den Verlauf der Reaktionen in Pyridin ohne Einfluß ist, konnte wiederholt bestätigt werden. Vielleicht tritt bei dem großen Überschuß des Pyridins eine Assoziation der Wassermolekeln mit Molekülen des Lösungsmittels ein.

Nachdem in dieser Arbeit die Umsetzungen der wichtigsten Salze eingehend untersucht worden sind, erscheint es aussichtslos, noch weitere Reaktionen in Pyridin anzustellen. Es wird nun gelten, durch Leitfähigkeitsmessungen die Beeinflussung des Dissoziationsgrades in Pyridin gelöster Salze, sowie die Änderung der Löslichkeiten bei Wasserzusätzen zu ermitteln und nach dieser Seite hin sind auch bereits Versuche im Gange, über die später berichtet werden soll.

¹ SCHULZ, Inaug.-Diss Gießen 1901. — MÜLLER, Inaug.-Diss. Gießen 1904.

² NAUMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **32** (1899), 1004.