

zusetzen. Als solche hat sich mir die filtrirte Hefeabkochung bewährt, und bei Zusatz derselben gährt auch die reinste Galactose, welche herzustellen mir möglich war, mit Bierhefe vollständig ¹⁾).

Agricultur-chemisches Laboratorium d. Universität Göttingen.

282. Wilhelm Lang: Einwirkung von Pyridin auf Metallsalze.

[Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Naumann zu Giessen.]

(Eingegangen am 3. Mai.)

Die Fällbarkeit einiger Metallsalze durch Pyridin ist von Anderson ²⁾ beobachtet worden. Ausser den Platinpyridinsalzen hat er jedoch die Producte der Einwirkung nicht genauer untersucht. Unterdessen hat Jörgensen ³⁾ zur Aufklärung der Constitution analoger Ammoniakverbindungen eine Reihe von Rhodium- und Platinpyridinsalzen, zwei Silberpyridinnitrate: $(Ag, 2 Pyr) \cdot NO_3$ und $(Ag, 3 Pyr)NO_3$, ein Cupridipyridinsulfat $(Cu, 4 Pyr)SO_4$ und ein Cupridipyridindithionat: $(Cu, 4 Pyr) \cdot S_2O_6$ dargestellt und untersucht.

Das Verhalten des Pyridins zu anorganischen Salzen ist im wesentlichen zweierlei Art. Während aus wässerigen Lösungen von Ferrichlorid, Ferrosulfat, Aluminiumsulfat, Chromichlorid und -sulfat durch Pyridin das Metall als Hydroxyd ausgefällt wird, bildet die Mehrzahl der übrigen Metallsalze mit Pyridin Doppelverbindungen. Im Nachfolgenden theile ich Darstellung, Zusammensetzung und Eigenschaften einer Reihe solcher von mir näher untersuchter Metallpyridinsalze mit.

Zinkchloridpyridin.

Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Zinkchlorid mit Pyridin im Ueberschuss bildet sich sofort unter Wärmebildung ein voluminöser, weisser Niederschlag eines Salzes, das sich in siedendem, pyridinhaltigem Wasser löst und beim Erkalten in mehrere centimer-

¹⁾ Stone hat in Lösungen der früher von uns benutzten Galactose auch mittelst reingezüchteter Hefe (und Nährlösung) Gährung hervorgerufen, worüber bald näher berichtet werden soll, doch möchte ich den oben aufgeführten Ausspruch einstweilen auf gewöhnliche gute Bierhefe beschränken.

²⁾ Transactions of the Royal Society of Edinburgh, Vol. XXI, Part. IV.

³⁾ Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen. Journ. für prakt. Chemie [2], 27, 478 ff. Zur Constitution der Platinbasen. Journ. für prakt. Chemie [2], 33.

langen, weissen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt, die sich unter dem Mikroskop als faserige Aggregate erwiesen. Das Salz wurde mit pyridinhaltigem, kaltem Wasser ausgewaschen, zwischen Fliesspapier sorgfältig abgepresst und im Exsiccator über Schwefelsäure behufs der Analyse getrocknet.

Zink und Chlor wurden gewichtsanalytisch nach bekannten Methoden bestimmt.

Zur Bestimmung des Pyridins wurde folgendes maassanalytische Verfahren als geeignet erkannt. Eine abgewogene Menge Substanz wurde in überschüssiger Normalsalzsäure gelöst, Dimethylanilinoorange als Indicator zugesetzt und dann mit Fünftelnormalpyridinlösung zurücktitrirt. Die weinrothe Farbe der sauren Lösung geht bei dem geringsten Ueberschuss von Pyridin in goldgelb über. Der Farbenumschlag schien schärfer zu sein, als mit überschüssiger Pyridinlösung versetzt und mit Normalsalzsäure zurücktitrirt wurde. Es ist zu titriren, bis zur rein weinrothen Farbe, und der Indicator ist in äusserster Verdünnung anzuwenden. Ausser Dimethylanilinoorange erwies sich keiner der gebräuchlicheren Indicatoren als geeignet.

Die Analysen führten zu der Formel: $ZnCl_2, 2C_5H_5N$.

	Gefunden	Berechnet
Zink	22.2	22.16 pCt.
Chlor	23.9	24.06 »
Pyridin	53.6	53.78 »
	99.7	100.00 pCt.

Das Zinkchloridpyridin löst sich in siedendem Alkohol und krystallisirt bei langsamem Erkalten im Wasserbad oder besser in einer dicken Umhüllung von Watte in schön ausgebildeten, kurzen, glasglänzenden Prismen mit domatischen und pinakoidalen Flächen aus. Mit kaltem Alkohol lässt es sich auswaschen, weil es sich nur schwer darin löst. Der gelöste Theil des Salzes scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten des Alkohols ebenfalls in deutlichen, rundum ausgebildeten, wasserhellen Krystallen aus.

Beim Auswaschen mit kaltem oder beim Kochen mit wiederholt erneuertem Wasser zersetzt sich das Salz unter Freiwerden von Pyridin und Bildung eines basischen Zinkchlorids. Wird jedoch die auf das Salz einwirkende Wassermenge nicht erneuert, so geht die Zersetzung nur so weit vor sich, bis das Wasser eine gewisse Menge Pyridin enthält, wie auch der Umstand beweist, dass sich das Salz mittelst pyridinhaltigen Wassers unzersetzt umkrystallisiren und auswaschen lässt.

Das Zinkchloridpyridin ist bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft verhältnissmässig beständig. Nur langsam treten Spuren von Verwitterung auf, indem die vorher wasserhellen, durchsichtigen Kry-

stalle weiss- und undurchsichtig werden. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° wurde kaum eine Gewichtsabnahme wahrgenommen und selbst bei 130 — 160° verlor das Salz sein Pyridin nur sehr langsam, wie aus einer weiter unten gegebenen Zusammenstellung zu ersehen ist.

Das Chlorzink ist vermöge seiner Eigenschaft, mit Pyridin eine in Alkohol beständige Verbindung zu bilden, ein einfaches Mittel, um denaturirten Spiritus von Pyridin vollständig zu befreien. Wird eine zur Bildung des Metallpyridinsalzes hinreichende Menge gepulverten Chlorzinks in denaturirten Spiritus eingebracht und umgeschüttelt, so verschwindet der Pyridingeruch sofort. Der grösste Theil des Zinkchloridpyridins fällt aus, ein geringer Theil bleibt in dem kalten Alkohol gelöst. Beim Destilliren aber geht der Alkohol vollkommen pyridinfrei über.

Das Zinkchloridpyridin löst sich in Salzsäure und krystallisirt beim Eindampfen der Lösung als weisses Doppelsalz $\text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl})$, das durch Spuren von anhaftender Salzsäure schwach gelblich gefärbt ist. Es wurde eine Chlorbestimmung ausgeführt, die zu obiger Formel führte.

	Gefunden	Berechnet
Chlor	38.42	38.64 pCt.

Das Doppelsalz löst sich schwer in kaltem Alkohol, dagegen leicht in kaltem Wasser und in siedendem Alkohol. Aus letzterem krystallisirt es beim Erkalten in rein weissen, glasglänzenden, zu unregelmässigen Büscheln gruppirten Nadeln. Eine Chlorbestimmung ergab 38.46 pCt. Chlor, (berechnet 38.64 pCt.).

Kupferchloridpyridin.

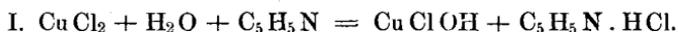
Aus einer alkoholischen Lösung von Kupferchlorid wurde mittels Pyridin ein in prachtvoll grünlichblauen, seideglänzenden Nadeln krystallisirtes Salz gefällt. Es löst sich in siedendem Alkohol mit grüner Farbe und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in schön ausgebildeten Nadeln, die sich mit kaltem Alkohol auswaschen lassen, da sie sich nur schwer darin lösen. Die Analysen der gereinigten und getrockneten Substanz, die in derselben Weise ausgeführt wurden, wie die des Zinkchloridpyridins, führten zu der Formel: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

	Gefunden	Berechnet
Kupfer	21.43	21.64 pCt.
Chlor	24.01	24.24 »
Pyridin	54.38	54.12 »
	<hr/> 99.82	<hr/> 100.00 pCt.

Das Kupferchloridpyridin löst sich in Pyridin, in pyridinhaltigem Wasser und in wässrigem Ammoniak mit tiefblauer Farbe. Durch kaltes, rascher durch heisses Wasser, wird es zersetzt, indem sich unter

Freiwerden von Pyridin ein blassgrün gefärbter, pulveriger Niederschlag von basischem Kupferchlorid ausscheidet, dessen Analysen die Zusammensetzung $\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{CuO}$ mit 3—4 Molekülen Wasser ergaben. (Der Wassergehalt ist abhängig von der Temperatur, bei der das basische Salz getrocknet wurde.)

Wird eine wässrige Lösung von Kupferchlorid mit einer nicht genügenden Menge von Pyridin versetzt, so scheidet sich basisches Kupferchlorid aus, wie beim Zersetzen des schon gebildeten Kupferchloridpyridins durch Wasser. In überschüssigem Pyridin löst sich aber das basische Salz mit tiefblauer Farbe unter Bildung der oben beschriebenen Pyridinverbindung. Die beiden hier statthabenden Vorgänge finden im Wesentlichen ihren Ausdruck in den Gleichungen:



Ist kein Ueberschuss von Pyridin in der Lösung, so findet der durch die zweite Gleichung versinnlichte Vorgang in umgekehrter Richtung statt, aber auch hier, wie bei dem Zinkchloridpyridin, nur so lange, bis der Gehalt des Pyridins in der Lösung eine gewisse Grösse erreicht hat. Wir haben also hier ein Beispiel einer Dissociation mit Umsetzung bei der die Anreicherung der einen Componente in der Lösung der Zersetzung ein Ziel setzt, oder dieselbe bei Anwesenheit in genügender Menge überhaupt verhindert. Man kann annehmen, dass in einer wässrigen Lösung des Kupferchloridpyridins die beiden Umsetzungen, die durch die Gleichung II. — nach vorwärts und rückwärts gelesen — zum Ausdruck gebracht werden, gleichzeitig nebeneinander herlaufen unter Erzeugung eines beweglichen Gleichgewichtszustandes.

Das Verhalten des Kupferchloridpyridins an der Luft ist dem des entsprechenden Zinksalzes ganz ähnlich. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es beständig, verliert bei 100° ebenfalls nur Spuren von Pyridin, giebt dasselbe aber bei höheren Temperaturen noch langsamer ab als das Zinksalz. Bei 150 — 160° ist das letztere schon geschmolzen, während das Kupfersalz noch vollkommen pulverig ist. Erst gegen 180 — 190° backt es zusammen und schmilzt schliesslich zu einer schwarzen Flüssigkeit.

In Salzsäure löst sich das Kupferchloridpyridin mit hellblauer Farbe. Beim Eindampfen färbt sich die Lösung grün und es hinterbleibt, wenn völlig zur Trockne verdampft ist, ein in dunkelgelben Prismen krystallisirendes Doppelsalz, das behufs der Analyse zur völligen Befreiung von Salzsäure aus Wasser umkrystallisirt wurde. Die Analyse führte zu der Formel $\text{CuCl}_2 \cdot 2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl})$. Es wurde auch hier nur der Chlorgehalt bestimmt.

	Gefunden	Berechnet
Chlor	38.67	38.79 pCt.

Beim Auflösen in siedendem Alkohol verwandelt sich das Doppelsalz unter Salzsäureverlust in das oben beschriebene Kupferchloridpyridin von der Formel $\text{CuCl}_2, 2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$.

Kupfersulfatpyridin.

Versetzt man eine wässrige Lösung von Kupfersulfat mit Pyridin in geringer Menge, so fällt ein schwerer, pulveriger, blassgrüner Niederschlag eines basischen Kupfersulfats aus, das sich in überschüssigem Pyridin mit tiefblauer Farbe löst. Beim Schütteln dieser Lösung mit Alkohol fiel ein blaues, in mikroskopisch kleinen Nadeln krystallisiertes Salz nieder, das aber seiner dichten Beschaffenheit wegen durch Auswaschen mit kaltem Alkohol von mechanisch anhaftendem Pyridin nicht völlig zu reinigen war. Um deshalb ein deutlicher krystallisirendes und somit leichter auswaschbares Salz zu erhalten, wurde der Alkohol vorsichtig über die tiefblaue Lösung geschichtet und diese ruhig sich selbst überlassen. Auf diese Weise mischte sich der Alkohol nur allmählich mit dem Wasser der Lösung und das Salz krystallisirte langsam in himmelblauen Nadeln von besonders starkem Seidenglanz aus. Dasselbe wurde mit kaltem Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die Analysen führten zu der Formel $\text{CuSO}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Es sind also in dem krystallisirten Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$) 2 Moleküle Wasser durch ein Molekül Pyridin vertreten.

	Gefunden	Berechnet
Cu	21.66	21.65 pCt.
SO ₄	33.12	32.85 »
C ₅ H ₅ N	26.56	27.04 »
H ₂ O	17.65	18.46 »
	<hr/> 98.99	<hr/> 100.00 pCt.

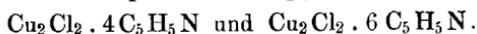
Das Kupfersulfatpyridin verwittert schon im Exsiccator etwas, indem es sich oberflächlich durch Bildung von wasserfreiem Kupfersulfat weiss färbt. Daher bleibt auch der durch die Analysen gefundene Wasser- und Pyridingehalt hinter dem theoretisch geforderten etwas zurück. Bei 100° verliert das blaue Kupfersulfatpyridin sein Krystallwasser, färbt sich hellgrün und büsst dabei nur wenig von seinem schönen Glanz ein. Beim Liegen an der Luft nimmt es durch Wasseraufnahme seine ursprüngliche hellblaue Farbe wieder an. Das grüne, wasserfreie Salz ist wohl identisch mit der Verbindung, die Jörgensen¹⁾ erhielt, als er sein Cupridipyridinsulfat $(\text{Cu}_4\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{SO}_4$

¹⁾ Zur Constitution der Platinbasen, Journal für pract. Chemie [2], 33.

einige Stunden auf 100° erhitzte. Dasselbe verlor dabei leicht drei Moleküle Pyridin und wurde schön hellgrün. Auf 150° bis 160° erhitzt verliert es sehr langsam alles Pyridin und lässt weisses wasserfreies Kupfersulfat zurück. Ein gleiches Verhalten wurde bei dem hier beschriebenen Salz beobachtet.

Das Kupfersulfatpyridin löst sich in kaltem Wasser mit dunkelblauer Farbe, und es schlägt sich langsam unter Freiwerden von Pyridin basisches Kupfersulfat nieder. Sehr rasch geht die Zersetzung vor sich beim Erwärmen der wässrigen Lösung. Ebenso zersetzt es sich in siedendem Alkohol, während es in kaltem ziemlich beständig ist. Der Grad der Zersetzung ist hier, wie bei den vorher beschriebenen Salzen abhängig von dem Pyridingehalt der Lösung.

Kupferchlorürpyridin,



Versetzt man festes Kupferchlorür bei Luftabschluss mit Pyridin in geringem Ueberschuss, so entsteht eine so bedeutende Reactionswärme, dass das Pyridin siedend heiss wird und das Kupferchlorür mit dunkelgrüner Farbe löst. Die Lösung zeigt im auffallenden Lichte einen grünlich goldenen Schiller und ist nur in den dünnsten Schichten durchsichtig. Beim Erkalten der Lösung krystallisirten grünlich gelbe, durchsichtige, gross ausgebildete Krystalle des regulären Systems von vorwiegend octaëdrischer Ausbildung. Eine häufig vorkommende Combination ist: Octaëder mit Würfel und Rhombendodekaëder. An der Luft werden die Krystalle unter Pyridinverlust und Oxydation rasch trüb, undurchsichtig, dunkelgrün bis grauschwarz. Zur Analyse wurde eine Probe der Krystalle sehr rasch aber sorgfältig zwischen Fliesspapier abgepresst, in ein vorher gewogenes Wiegeröhrchen mit eingeriebenem Stöpsel gebracht, wieder gewogen und analysirt. Schon im geschlossenen Wiegeröhrchen dissociirt sich das Salz, indem sich Pyridin in feinen Tröpfchen an den Wänden niederschlägt. Als die abgewogene Substanz mit verdünnter Salpetersäure übergossen wurde, schied sich zunächst weisses Kupferchlorür ab, das sich beim Erwärmen oxydirte und mit blauer Farbe löste. In dieser Lösung wurde der Chlorgehalt des Salzes titrimetrisch bestimmt.

Gefunden	Berechnet
	für $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
Chlor 13.83	13.78 pCt.

Um krystallographisch noch genauer bestimmbare Krystalle zu erhalten, wurde eine zweite Menge Kupferchlorür in einem verschlossenen Kölbchen mit Pyridin in grösserem Ueberschuss versetzt und durch Erwärmen gelöst. Die Lösung unterschied sich nicht von der vorigen, aber beim Erkalten derselben schied sich ein in mehrere

Centimer langen, grünlich gelben, durchsichtigen Nadeln krystallisirtes Salz aus, dessen Analyse die Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 6 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ergab:

	Gefunden	Berechnet
Chlor	10.55	10.53 pCt.

Die Nadeln verloren noch rascher Pyridin, als die regulären Krystalle. Die dunkelgrüne Lösung färbt sich an der Luft durch Oxydation rasch blau und scheidet basisches Oxydsalz ab. Durch Kohlendioxyd wird sie ebenfalls unter Blaufärbung zersetzt. Sie absorbiert Kohlenoxyd ebenso begierig, wie eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung. Eine Probe der concentrirten Lösung nahm leicht das 16 bis 20fache Volum Kohlenoxyd auf. Durch Wasserzusatz wird letzteres nicht abgeschieden, wohl aber beim Erwärmen der Lösung, die es beim Erkalten wieder rasch aufnimmt.

Cadmiumchlorid- und Cadmiumjodidpyridin.

Aus einer alkoholischen Lösung von Cadmiumchlorid wurde mittelst Pyridin ein in mikroskopisch kleinen, weissen, seideglänzenden Nadeln krystallisirendes Salz gefällt. Dasselbe löst sich fast gar nicht in siedendem Alkohol, leichter in siedendem Wasser unter theilweiser Zersetzung in Cadmiumchlorid und Pyridin. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt der unzersetzte Theil des Salzes in deutlichen Nadeln mit scharf ausgebildeten basischen Endflächen aus. Die Analysen des Salzes, die in derselben Weise wie die des Zinkchloridpyridins ausgeführt worden sind, ergaben die Formel $\text{CdCl}_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

	Gefunden	Berechnet
Cadmium	43.04	32.82 pCt.
Chlor	20.67	20.77 »
Pyridin	46.13	46.41 »
	<hr/> 99.84	<hr/> 100.00 pCt.

Aus einer wässrigen Lösung von Cadmiumjodid fällt Pyridin einen dichten, breiförmigen Niederschlag, der sich in siedendem Wasser löst und beim Erkalten in mehrere Centimeter langen, weissen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt, die zu büschel- bis garbenförmigen Gruppen geordnet sind. Die Krystalle sind so spröde und zerbrechlich, dass sie beim Abpressen zwischen Fliesspapier vollständig in Pulver zerfallen. Eine Analyse des Salzes ergab 48.6 pCt. Jod (berechnet für $\text{CdJ}_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 48.4 pCt.).

Zur Prüfung der Beständigkeit obiger Metallpyridinsalze bei höherer Temperatur wurden einige der oben beschriebenen

Verbindungen erst im Wasserbad, dann im Luftbad nach einander verschieden hohen Temperaturen ausgesetzt und die jeweiligen Gewichtsverluste durch Wägung festgestellt. Dieselben sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt und zwar berechnet in Procenten des Pyridingehalts:

Name und Formel des Salzes	Pyridinverlust, in Procenten des Pyridingehalts der Salze.				
	9 Stunden bei etwa 100°	26 Stunden bei 120—130°	26 Stunden bei 140—150°	26 Stunden bei 150—160°	14 Stunden ober- und unterhalb 160°
Zinkchloridpyridin $ZnCl_2 \cdot 2C_5H_5N$	0.4 pCt. weiss, undurchsichtig	11.7 pCt. zusammengebacken	43.7 pCt. zu einer klaren, durchsichtigen, gelblichen Flüssigkeit geschmolzen	62.3 pCt.	64.8 pCt.
Kupferchloridpyridin $CuCl_2 \cdot 2C_5H_5N$	0.9 pCt.	52.5 pCt. gran- bis grünlich gelb, oberflächlich etwas weiss, lockeres Pulver	56.4 pCt.	72.6 pCt.	75.0 pCt.
Kupfersulfatpyridin (wasserfrei) $CuSO_4 \cdot C_5H_5N$	Spur	5.6 pCt. verliert nur langsam Farbe und Glanz,	17.4 pCt. lockeres Pulver	41.5 pCt.	44.8 pCt.
Cadmiumchloridpyridin $CdCl_2 \cdot 2C_5H_5N$	23.9 pCt. weiss, glanzlos, bis zuletzt noch lockeres, nadelförmiges Kristallpulver.	49.8 pCt. (etwa 1 Molekül)	50.6 pCt. (etwa 1 Molekül)	69.6 pCt.	75.5 pCt.

Wie aus obiger Zusammenstellung zu ersehen ist, verliert das Cadmiumchloridpyridin ziemlich leicht 1 Molekül Pyridin. Dann tritt ein längerer Stillstand in der Zersetzung ein. Selbst nach 26 stündigem Erhitzen auf 140 — 150⁰ findet nur eine ganz unbedeutende weitere Gewichtsabnahme statt. Erst bei sehr langdauerndem oder höherem Erhitzen geht auch das zweite Molekül Pyridin weg. Ganz ähnlich ist das Verhalten des Kupferchloridpyridins, nur tritt es in der Tabelle weniger augenfällig hervor.

Quecksilberchloridpyridin.

Eine wässrige Lösung von Quecksilberchlorid wurde mit Pyridin im Ueberschuss versetzt. Es schied sich sofort unter beträchtlicher Wärmeentwicklung ein so voluminöser Körper aus, dass die ganze Lösung zur Gallerte erstarrte. Aus siedendem Alkohol und Wasser lässt sich das Salz umkrystallisiren. Zu diesem Zwecke wurde der gallertige Niederschlag mit stets erneuertem Wasser aufgekocht, die Lösung durch den Siedetrichter filtrirt und in verschiedenen Fractionen aufgesammelt. Beim Erkalten der Lösungen zeigte sich ein ganz augenfälliger Einfluss des Pyridingehaltes der Lösung auf Form und Gruppierung der Krystalle. Aus der ersten Lösung waren fast decimeterlange, sehr biegsame weisse, seidenglänzende Nadeln ausgeschieden, die zu concentrisch strahligen Gruppen vereinigt sind. Mit dem Abnehmen des Pyridingehaltes der Lösung werden die Krystalle feiner und die Gruppen dichter, moosartig und schliesslich klein warzenförmig. Die Krystalle sind hier nur unter dem Mikroskop als feine Haare zu erkennen, die unregelmässig zu Knäueln geballt erscheinen. Durch Umkrystallisiren unter Pyridinzusatz lassen sich aus den letzten Fractionen Krystalle der ersten erhalten. Die Analysen des Salzes führten zu der Formel $\text{HgCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

	Gefunden	Berechnet
Quecksilber	57.24	57.17 pCt.
Chlor	19.80	20.23 »
Pyridin	22.80	22.60 »
	<hr/> 99.84	<hr/> 100.00 pCt.

Das Salz ist in wässriger Lösung ziemlich stark dissociirt in Quecksilberchlorid und Pyridin. Schon in der zweiten Fraction war neben freiem Pyridin so viel freies Quecksilberchlorid in Lösung, dass auf Zusatz von weiterem Pyridin ein dichter Niederschlag entstand. Während sich das Salz im Wesentlichen und zunächst in Pyridin und Quecksilberchlorid zersetzt, erhält man bei längerem Kochen mit Wasser unter Umständen ein in glänzenden, goldgelben Blättchen oder in dunkelbroncefarbenen Sternchen krystallisirendes Salz. Es sind

wohl basische Quecksilbersalze, deren nur zufällige Bildung aber ihre Zusammensetzung nicht ermitteln liess.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Quecksilberchloridpyridin an der Luft beständig. Dagegen verlor eine Probe desselben, etwa neun Stunden lang auf 100° C. erhitzt, schon 56.2 pCt. und eine andere, ebensolange auf $100\text{--}110^{\circ}$ erhitzt, 77.4 pCt. seines Pyridins.

Einwirkung des Pyridins auf Merkursalze.

Gegen Merkursalze zeigt das Pyridin ein eigenthümliches Verhalten. Aus einer Lösung von Merkuronitrat schlägt Pyridin sofort metallisches Quecksilber nieder, die Lösung enthält nur noch Merkurisalz, und nach einiger Zeit scheiden sich aus derselben prachtvoll ausgebildete, wasserhelle, prismatische Krystalle mit scharfen Endflächen aus, die sich nach einer qualitativen Prüfung als Merkurinitratpyridin erwiesen. Andere Merkursalze z. B. Merkuorchlorid, -bromid und -jodid zeigen ein entsprechendes Verhalten.

Beim Uebergiessen der gepulverten Salze oder rascher beim Erhitzen derselben mit reinem oder wässrigem Pyridin scheidet sich sofort metallisches Quecksilber ab, und beim Erkalten der Lösungen krystallisiren in weissen Nadeln die Merkurverbindungen des Pyridins, die durch Behandlung mit Kalilauge sogleich gelbes Merkurioxyd liefern. Die Merkursalze zerfallen also in Gegenwart von Pyridin sofort in Quecksilber und Merkurisalz, z. B. $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 = \text{Hg} + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, und letzteres bildet mit Pyridin ein Merkuripyridinsalz. Diese Thatsache erinnert an die Zersetzung des Merkuorchlorids durch Salzsäure oder des Merkurjodids durch Jodkalium in Quecksilber und Merkurisalz.

Vielleicht lassen sich diese Vorgänge durch die Annahme eines in der Lösung der schon zum Theil in Quecksilber und Merkurisalz dissociirten Merkursalze herrschenden Gleichgewichtszustandes erklären, der dadurch bedingt ist, dass die Zahl der in der Zeiteinheit sich zersetzenden und wieder neubildenden Moleküle eine gleiche ist. Wird nun mit der Wegnahme des Merkurisalzes durch Pyridin bzw. Salzsäure oder Jodkalium das Gleichgewicht gestört, so ist die Veranlassung zur Abscheidung metallischen Quecksilbers gegeben.

Calciumchloridpyridin.

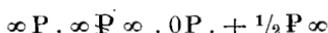
Wasserfreies Calciumchlorid nimmt unter bedeutender Erhitzung und Volumvergrößerung drei Moleküle Pyridin auf unter Zerfallen in ein weisses lockeres Pulver.

	Gefunden	Berechnet
Chlor	22.1	20.4 pCt.
Pyridin	66.3	68.1 »

Das abgepresste Salz zersetzt sich an der Luft sehr rasch unter Pyridinverlust.

Verbindungen des Kobaltchlorürs, Ferrosulfats und Nickelsulfats mit Pyridin.

Krystallisirtes Kobaltchlorür löst sich in Pyridin in der Kälte schwer, in der Hitze sehr leicht mit tiefblauer bis violetter Farbe. Beim Erkalten wird die Lösung erst violett, dann roth und erstarrt zu einer rothen Krystallmasse. Die Krystalle sind unter dem Mikroskop als sehr scharf und vollkommen ausgebildete, kurze, monokline Prismen zu erkennen. Als häufig vorkommende Combination wurde beobachtet:



Das Salz löst sich in Wasser mit rother Farbe, giebt mit Kalilauge einen blauen Niederschlag von Kobaltohydroxyd und ist somit als ein Kobaltochloridpyridin anzusprechen. Nach einer Analyse des rasch abgepressten Salzes enthält dasselbe auf ein Molekül Co_2Cl_4 8 bis 10 Moleküle Pyridin. An der Luft färbt es sich unter raschem Pyridinverlust erst blau und dann weiss. In einer Atmosphäre von Pyridindämpfen hält sich das Salz unverändert.

Während eine wässrige Lösung von Ferrosulfat auf Zusatz von Pyridin Ferrohydroxyd ausfallen lässt, bildet das krystallisirte Salz mit concentrirtem Pyridin bei Luftabschluss behandelt ein Ferrosulfatpyridin von citronengelber Farbe.

Ebenso nimmt krystallisirtes Nickelsulfat beim Erwärmen unter Volumvergrößerung und Zerfallen in ein blassgrünes Pulver Pyridin auf, verliert dasselbe aber, wie die letztbeschriebenen Salze schon sehr leicht an der Luft.

Betreffs der Constitution obiger Salze möge es genügen, auf die sehr ausführlichen Auseinandersetzungen Jörgensen's (am eingangs a. O.) hinzuweisen, worin derselbe der Ansicht Blomstrand's über die Constitution der Metallammoniaksalze beipflichtet auf Grund seiner Untersuchungen über einige von ihm dargestellte entsprechende Pyridinsalze. Besonders widerlegt er darin schon durch das blosse Vorkommen dieser Pyridinverbindungen die frühere Auffassung der Metallammoniaksalze als Ammoniumverbindungen, in denen Wasserstoff durch Metall oder bei höherem Ammoniakgehalt ausserdem durch das Radical Ammonium vertreten sei. Nach ihm sind in den Metallammoniak- bzw. -pyridinsalzen das Metall und der Rest des Salzes durch die beiden freien Werthigkeiten des fünfwerthigen Stickstoffs verknüpft.

Kommt den von mir dargestellten Metallpyridinsalzen eine gleiche Constitution zu, so muss eine grössere Anzahl von Isomeren möglich sein, deren Darstellung mir aber bis jetzt noch nicht gelungen ist.