

wünscht ist, eine derartige Frage ohne zwingenden Grund in der Schwebe zu lassen.

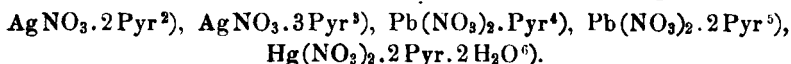
Zu der Abhandlung des Hrn. Acree bemerken wir, dass das jetzt auch von ihm beschriebene Diphenyl-*p*-tolyl-carbinol von uns schon auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt, sehr eingehend untersucht und beschrieben (S. 656, Heft 3) worden ist, was sich aus den Worten, mit denen Hr. Acree uns citirt, in keiner Weise entnehmen lässt. Seine bezüglich der drei Carbinole erhaltenen Resultate stimmen im wesentlichen mit unseren Beobachtungen überein. — Da unsere Arbeit, wie ein Blick in unsere beiden Abhandlungen lehrt, bei allen drei Carbinolen weiter fortgeschritten ist, als die des Hrn. Acree, halten wir uns für berechtigt, die Untersuchung fortzusetzen.

Freiburg (Schweiz), I. Chem. Laboratorium der Universität.

193. Hermann Grossmann: Ueber einige Verbindungen des Pyridins mit Nitraten zweiwerthiger Metalle.

(Eingegangen am 21. März 1904.)

Im Vergleich zu der grossen Zahl von Verbindungen des Pyridins mit Haloïdsalzen sind nur wenige Additionsproducte dieser Base an Nitrate bekannt; auch die Anzahl von Pyridiniumdoppelnitraten ist nur gering¹⁾. Bisher kennt man folgende Additionsverbindungen:



Für die Formel der Additionsverbindung des Pyridins an Kobaltnitrat giebt Reitzenstein⁷⁾ mit Vorbehalt wegen der Inconstanz der analysirten Producte die Formel $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{Pyr}$ an. Nach den Untersuchungen dieses Forschers⁸⁾ bestehen zwischen den Hydraten der Schwermetallsalze und den Additionsproducten, welche Ammoniak und organische Basen bilden, sehr nahe Beziehungen, wie das viel-

¹⁾ Pincussohn, Zeitschr. für anorg. Chem. 14, 389.

²⁾ Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2], 33, 502.

³⁾ loc. cit.; Pyr = C₅H₅N.

⁴⁾ Schmuylow, vergl. Reitzenstein, Zeitschr. für anorg. Chem. 18, 289 Anm.

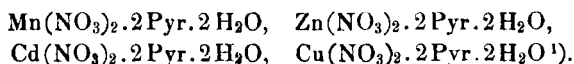
⁵⁾ Pincussohn, Zeitschr. für anorg. Chem. 14, 385.

⁶⁾ Pesci, Gazz. chim. 25, [2], 432.

⁷⁾ Reitzenstein, Zeitschr. für anorg. Chem. 18, 282.

⁸⁾ Reitzenstein, Zeitschr. für anorg. Chem. 18, 256. 259—263.

fach gleichartige Auftreten derselben Verbindungstypen beweist. Ihre theoretische Erklärung findet diese Thatsache auf dem Boden der Werner'schen Coordinationstheorie. Die im Folgenden beschriebenen Verbindungen lassen diesen Zusammenhang, der bei den Nitraten aus den bisherigen Beobachtungen nicht deutlich hervorging, auch hier klar erkennen. Es existirt nämlich eine Reihe analog zusammengesetzter Verbindungen, die gleichzeitig H_2O und $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ enthalten, von der allgemeinen Formel $\left(\text{Me} \begin{matrix} \left(\text{H}_2\text{O}\right)_2 \\ \left(\text{Pyr}\right)_2 \end{matrix}\right) (\text{NO}_3)_2$. Ausser der bereits früher beschriebenen Mercuriverbindung sind dies die folgenden Körper:



Eine ähnliche Reihe von analog gebauten Additionsproducten findet sich bei den Sulfaten des Cadmiums, Nickels, des zweiwerthigen Eisens und Kobalts. Diese bilden wasserhaltige Pyridinverbindungen von der allgemeinen Formel $\text{MeSO}_4 \cdot 3 \text{Pyr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Es sei hier erwähnt, dass es nicht gelang, diese Reihe durch Darstellung der Zink- und Mangan-Verbindung zu vervollständigen.

Die Thatsache, dass bei den Additionsproducten zweiwerthiger Metalle der Grenztypus relativ selten erreicht wird, zeigt sich auch bei den oben erwähnten Verbindungen. Ebenso ist die einzige, von mir dargestellte, reine Pyridinverbindung eine Tetraverbindung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{Pyr}$. Nach dem vorliegenden Beobachtungsmaterial scheint nur bei den Bromiden die Tendenz häufiger dahinzugehen, Hexapyridinsalze zu bilden²⁾.

Im Folgenden sind die neu dargestellten Verbindungen kurz beschrieben, sowie einige Beobachtungen über die Einwirkung von Pyridin auf Kobaltobromid angefügt.

Kupfernitrat-Pyridin, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Eine kalt gesättigte Lösung von Kupfernitrat wurde mit reinem Pyridin im Ueberschuss versetzt. Unter sehr starker Erwärmung bildete sich eine dunkelviolette Lösung, aus welcher nach kurzer Zeit monokline, stark pleochroitische Pyramiden des Additionsproductes

¹⁾ Letztere Verbindung ist kürzlich von Hrn. Pfeiffer (Zürich) mit einem seiner Schüler dargestellt worden. Auch das später beschriebene Kupfernitrat-Tetrapyridin hat Hr. Pfeiffer bereits erhalten. Um eine vorläufige Mittheilung zu vermeiden, bittet mich Hr. Pfeiffer, darauf hinzuweisen, dass über diese Versuche, die sich auch auf die Additions- und Doppel-Verbindung des Kupferbromids beziehen, erst später nach Beendigung der Arbeit im Zusammenhang berichtet werden soll.

²⁾ Grossmann, diese Berichte 37, 564 [1904].

auskrystallisirten. An der Luft ist die Verbindung nicht beständig, die Krystalle büssen ihren Glanz ein und nehmen einen helleren Ton an unter Verlust von Pyridin. Zur Analyse wurde das gut abgepresste Salz in Salzsäure gelöst, das Kupfer, wie gewöhnlich, durch Schwefelwasserstoff gefällt und als Sulfür gewogen. Eine andere Portion wurde zur Bestimmung des Pyridins mit Kalilauge destillirt und das in Salzsäure aufgefangene Pyridin nach Lang¹⁾ mit $\frac{1}{5}$ -n.-Pyridin titirt.

0.4004 g Sbst.: 0.0640 g Cu_2S . — 0.537 g Sbst.: 0.087 g Cu_2S . — 0.403 g Sbst.: 30.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure. — 0.564 g Sbst.: 42.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure.
 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Ber. Cu 12.62, N (Pyridinstickstoff) 11.15.
 Gef. » 12.78, 12.94, » 10.59, 10.60.

Der obigen Pyridinverbindung entspricht das analog zusammengesetzte Ammoniakadditionsproduct $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{NH}_3^2)$.

Einwirkung von Pyridin auf die Nitrate des Cadmiums, Zinks und des Mangans.

Während die Pyridinverbindungen der Haloidsalze dieser Metalle in Wasser schwer löslich sind und sofort beim Eintragen von Pyridin in die wässrigen Lösungen dieser Verbindungen in krystallisirtem Zustande ausfallen, zeichnen sich die Verbindungen der Nitrate durch grosse Löslichkeit in Wasser aus. Sie entstehen in analoger Weise bei der Einwirkung von Pyridin auf wässrige concentrirte Lösungen der Nitrate, krystallisiren jedoch erst nach einiger Zeit über concentrirter Schwefelsäure aus. Concentriren der Lösung durch Erwärmen ist nicht rathsam, da hierdurch leicht die Hydroxyde abgeschieden werden; eine geringe Menge an Hydroxyd bildet sich übrigens auch beim Eintragen des Pyridins in die wässrigen Lösungen, wobei schwache Erwärmung stattfindet, und ist durch Filtriren zu entfernen. Die Lösung des Mangannitratpyridins setzt übrigens auch über Schwefelsäure etwas Braunstein ab, sodass die rosa gefärbten Tafeln dieses Salzes einen braunen Anflug von Mangansuperoxyd zeigen. Zink- und Cadmium-Salz sind äusserlich ganz ähnlich; sie krystallisiren sehr schön in etwas hygroskopischen, farblosen, kurzprismatischen, monoklinen Tafeln, welche Prisma, Pinakoid und Hemidomen erkennen lassen (Schaub). Mangan und Cadmium wurden als Sulfate durch Abrauchen der Salze mit concentrirter Schwefelsäure bestimmt, Zink als Carbonat abgeschieden und als Oxyd gewogen. Pyridin direct nach Lang³⁾ ohne vorherige Destillation titirt. Alle drei Verbindungen sind analog zusammengesetzt, wie die folgenden Analysen zeigen.

¹⁾ Lang, diese Berichte 21, 1578 [1888].

²⁾ Marignac, Ann. min. [5], 12, 23. ³⁾ Lang, loc. cit.

0.596 g Sbst.: 0.292 g CdSO₄. — 0.500 g Sbst.: 0.244 g CdSO₄. — 0.366 g Sbst.: 0.176 g CdSO₄. — 0.288 g Sbst.: 13.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure. — 0.273 g Sbst.: 12.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure. — 0.391 g 17.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure.

Cd(NO₃)₂·2Pyr·2H₂O. Ber. Cd 26.10, N 6.51.

Gef. » 26.42, 26.31, 25.94. » 6.47, 6.54, 6.56.

0.449 g Sbst.: 0.093 g ZnO. — 0.693 g Sbst.: 0.150 g ZnO. — 0.221 g Sbst.: 11.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure. — 0.265 g Sbst.: 13.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure. — 0.482 g Sbst.: 24.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure.

Zn(NO₃)₂·2Pyr·2H₂O. Ber. Zn 17.05, N 7.31.

Gef. » 17.39, 16.65, » 7.30, 7.26, 7.07.

0.274 g Sbst.: 0.110 g MnSO₄. — 0.372 g Sbst.: 0.152 g MnSO₄. — 0.241 g Sbst.: 12.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure. — 0.255 g Sbst.: 13.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure.

Mn(NO₃)₂·2Pyr·2H₂O. Ber. Mn 14.74, N 7.52.

Gef. » 14.63, 14.89, » 7.17, 7.32.

Die allgemeine Formel dieser Verbindungen ist demnach im Sinne der Werner'schen Coordinationstheorie geschrieben $(\text{Me} \left\langle \begin{smallmatrix} 2\text{Pyr} \\ 2\text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \right\rangle)(\text{NO}_3)_2$, Versuche, zu einem constant zusammengesetzten Kobaltnitratpyridin auf gleichem Wege zu gelangen, führten nicht zum Ziele. Es wurden zwar gut krystallisirte Anschüsse, jedoch von wechselnder Zusammensetzung erhalten; ebenso wenig hatten die Versuche mit Nickelnitrat bisher Erfolg. Weitere Versuche über Pyridiniumdoppelnitrate zweierwerthiger Metalle möchte ich mir vorbehalten.

Einwirkung von Pyridin auf Kobaltbromid.

In der Hoffnung, durch Lösen von Kobaltbromid in überschüssigem Pyridin zu der Hexapyridinverbindung CoBr₂·6Pyr zu gelangen, da erfahrungsgemäss Bromide die grösste Tendenz, derartige Verbindungen zu bilden, zeigen, habe ich die folgenden Versuche angestellt, die jedoch nur zur Isolirung einer Tetrapyridinverbindung führten, welche sich den früher dargestellten Verbindungen CoCl₂·4Pyr¹⁾ und Co(SCN)₂·4Pyr²⁾ anschliesst. Reines wasserhaltiges Kobaltbromid CoBr₂·6H₂O wurde in überschüssigem, siedendem Pyridin gelöst; die in der Hitze blaue Lösung ergab beim Erkalten das gut krystallisirte Additionsproduct: Hellrosa gefärbte, rhombische, mikroskopische Täfelchen, in Wasser leicht löslich.

Beim Erwärmen des trocknen Salzes entweicht Pyridin, und es bildet sich eine blaue, bisher noch nicht analysenrein erhaltene Dipyridinverbindung.

¹⁾ Reitzenstein, Ann. d. Chem. 282, 275.

²⁾ Sand, diese Berichte 36, 1443 [1903]; Reitzenstein, Zeitschr. für anorg. Chem. 32, 304.

0.293 g Sbst.: 0.084 g CoSO_4 . — 0.350 g Sbst.: 0.099 g CoSO_4 . —
 0.331 g Sbst.: 0.233 g AgBr . — 0.290 g Sbst.: 21 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure. —
 0.319 g Sbst.: 22.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure.

$\text{CoBr}_2 \cdot 4 \text{Pyr}$. Ber. Co 11.03, Br 29.82, N 10.50.
 Gef. » 10.91, 10.77, » 29.96, » 10.17, 10.04.

Löst man das Additionsproduct in Bromwasserstoffsäure und concentrirt auf dem Wasserbade, so krystallisirt ein Pyridiniumkobaltbromid in grossen, blaugrünen, 6-seitigen, etwas hygroskopischen Platten aus, die aus Wasser, in welchem sie unzersetzt löslich sind, umkrystallisirt werden können. Die Analyse ergab die Formel:



0.260 g Sbst.: 0.073 g CoSO_4 . — 0.4626 g Sbst.: 0.6076 g AgBr . —
 0.383 g Sbst.: 0.1056 g CoSO_4 . — 0.3410 g Sbst.: 23.8 ccm $\frac{1}{10}$ - AgNO_3 . —
 0.797 g Sbst.: 28 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure.

$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 \text{CoBr}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 10.24, Br 55.58, N 4.88.
 Gef. » 10.68, 10.49, » 55.98, 55.89, » 4.93.

Die Existenz dieser beständigen Verbindungen ist insofern von Interesse, als sie die Fähigkeit des Kobaltbromürs zur Doppelsalz- resp. Complex-Bildung, die bei den Verbindungen mit den Alkalibromiden nur schwach entwickelt scheint, deutlich zeigt. Bisher kennt man nur Verbindungen mit Caesiumbromid: $\text{CoBr}_2 \cdot 2 \text{CsBr}$, $\text{CoBr}_2 \cdot 3 \text{CsBr}^1$). Versuche, mit Kalium- und Ammonium-Bromid Doppelsalze darzustellen, führten zu keinem Resultate. Es zeigt sich auch hier wieder die ausserordentliche Wirkung des Pyridiniumions, welches als Kation die Bildung sonst schwierig darstellbarer anionischer Complexe ermöglicht. In concentrirter Lösung dürfte, wie aus der blauen Farbe der Lösung hervorgeht, das Anion » CoBr_4 « vorhanden sein, während beim Verdünnen, wie bei den Kobaltrhodaniden, Spaltung des Complexes vor sich geht, wie der Farbenumschlag von blau in rosafarben beweist. Weitere Versuche über Additionsverbindungen und Doppelsalze des Kobaltbromids mit organischen Basen sind im Gange.

Münster i. W., Chem Institut der Universität.

¹⁾ Campbell, Sill. [3] 48, 418. — Chem. Centralblatt 1895, I, 146.