

Samarium-oxychlorid, SmOCl , aus dem Sulfat durch Schmelzen mit Magnesiumchlorid gewonnen und mit Essigsäure ausgewaschen, ist fast farblos und zeigt nur in dicker Schicht einen schwach gelblichen Ton. Unter dem Mikroskop erscheinen die seideglänzenden Schüppchen optisch einachsig, wahrscheinlich tetragonal. Die Doppelbrechung ist schwach und von negativem Charakter. Entwicklung und Spaltbarkeit nach der Basis.

0.1193 g Sbst.: 0.1028 g Sm_2O_3 . — 0.0818 g Sbst.: 0.0562 g AgCl.

SmOCl . Ber. Sm_2O_3 86.33, Cl 17.36.
Gef. » 86.17, » 17.02.

Da das Samarium zu den verhältnismäßig schwach gefärbten Erden gehört und die Absorptionsstellen überwiegend im brechbareren Teil des Spektrums liegen, erscheint das reflektierte Licht ziemlich arm an Linien. Charakteristisch dürften sein:

$$\lambda = 564.5, 478.5, 462, 453.5.$$

Weitere Versuche zur Darstellung krystallisierter Aluminate und Silicate mit Hilfe der Magnesiumchlorid-Schmelze sind im Gange.

34. Alex. Naumann:

Reaktionen in nichtwässrigen Lösungen¹⁾.

(Eingegangen am 9. Januar 1914.)

VI. In Acetonitril.

[Nach Versuchen von Adam Schier²⁾].

Das von Kahlbaum-Berlin bezogene Acetonitril roch stark nach Acetamid. Es wurde deshalb 3—4 Wochen in gut verschlossenen Destillierkolben mit reichlichem Phosphorpentoxyd zusammengebracht zur Rückverwandlung von durch Wasser entstehendem Amid in Nitril. Die bei der Destillation konstant bei 81.6° übergehenden Teile wurden für die Untersuchungen verwandt. Das wasserfreie Acetonitril hat schwachen, rein ätherischen Geruch. Es wurde aufbewahrt in Glasflaschen, die verschlossen waren durch einen Kork mit eingesetztem Chlorcalcium-Phosphorpentoxyd-Rohr.

1. Löslichkeit in Acetonitril.

a) Qualitative Bestimmungen.

Die Salze wurden entwässert durch Erhitzen oder im Vakuum-exsiccator. Die Lösung geschah in gut getrockneten Reagenröhren, der Nachweis durch Eindampfen kleiner Mengen auf dem Uhrglas oder durch Reaktionen des betreffenden Salzes.

¹⁾ Fortsetzung von B. 43, 321 [1910].

²⁾ Verhalten einiger Salze zu und in Acetonitril. Dissertation, Gießen 1913. — Nur die Angaben über Quecksilbercyanid sind von Aug. Bertges.

Tabelle I.
Grad der Löslichkeit und Nebenerscheinungen.

Stoff	Grad der Löslichkeit	Farbe der Lösung	Stoff	Grad der Löslichkeit	Farbe der Lösung
Li Br	leicht lösl.	farblos ²⁾	Hg Cl ₂	leicht lösl.	farblos
NaI	löslich	»	Hg Br ₂	löslich	»
NaSCN	»	» ³⁾	Hg I ₂	wenig lösl.	»
KI	»	» ⁴⁾	Hg(CN) ₂	leicht lösl.	»
KSCN	leicht lösl.	» ³⁾	Cd Cl ₂	löslich	»
KMnO ₄	löslich	violett	Cd Br ₂	»	»
NH ₄ Br	spurw. lösl.	farblos	Cd I ₂	leicht lösl.	gelb
NH ₄ .SCN	leicht lösl.	» ⁴⁾	Sn Cl ₂	löslich	farblos ²⁾
NH ₄ .NO ₃	wenig lösl.	»	Sn Cl ₄	»	»
Ca(NO ₃) ₂	spurw. lösl.	»	Bi Cl ₃	leicht lösl.	»
Cu Cl ₂	wenig lösl.	braun ²⁾	Bi Br ₃	löslich	gelb
Cu Br ₂	leicht lösl.	schw.-grün	Bi I ₃	wenig lösl.	rotgelb
Cu ₂ Cl ₂	»	farblos ¹⁾	Ag NO ₃	leicht lösl.	farblos
Cu ₂ Br ₂	löslich	» ¹⁾	Cl	»	gelb
Cu ₂ I ₂	wenig lösl.	hellgelb	Br	»	rot
AlCl ₃	löslich	farblos	I	»	dunkelrot
Zn Cl ₂	leicht lösl.	» ⁵⁾	HCl	»	farblos ²⁾
Fe Cl ₃	»	blutrot ²⁾	HBr	»	gelb
Fe Br ₃	»	» ²⁾	HI	»	»
Fe Cl ₂	»	farblos	NH ₃	»	farblos
Fe Br ₂	»	»	H ₂ S	»	»
Co Cl ₂	löslich	blau ²⁾	SO ₂	»	»
Co Br ₂	»	» ²⁾			

Bemerkenswert ist das Verhalten von Ammoniumnitrat und von Calciumchlorid. Die völlig getrockneten Salze sind nur wenig löslich in Acetonitril. Bei Zusatz weniger Tropfen Wasser teilt sich die Lösung in eine obere leicht bewegliche Schicht und in eine untere ölige, wiewohl Acetonitril und Wasser in jedem Verhältnis mischbar sind. Eine solche Schichtenbildung tritt sofort ein beim Lösen von nicht völlig trockenem Salz, das reichlicher aufgenommen wird. Weiterer Salzzusatz vermehrt die untere Schicht auf Kosten der oberen⁶⁾.

b) Quantitative Bestimmungen.

Das Lösungsmittel wurde in Schüttelgläser mit zweifachem, eingeschlifftem Verschuß gebracht und darauf das zerriebene, voll-

¹⁾ Eine farblose Lösung entsteht nur aus frisch hergestelltem, weißem Salz. Käufliche Präparate geben trübe, braungrüne Lösungen infolge teilweiser Oxydation. Das gleiche Aussehen nehmen die farblosen Lösungen an nach kurzem Stehen an der Luft.

²⁾ Lösung erfolgt unter Erwärmen. ³⁾ unter starker Abkühlung.

⁴⁾ unter Abkühlung. ⁵⁾ unter starker Erwärmung.

⁶⁾ Andre Schichtenbildungen von Salzen mit organischen Lösungsmitteln, wie Methylal, bei Gegenwart von Wasser oder auch von Halogenwasserstoff werden bei späterer Gelegenheit erwähnt werden.

kommen getrocknete Salz zugegeben in großem Überschuß behufs rascher Sättigung und Verhinderung von Übersättigung. Die festverschlossenen Gläser wurden auf eine Welle gespannt, die in einem großen Wasserthermostaten durch einen Motor gedreht wurde. Die Temperatur wurde genau auf 18° gehalten. Je nach dem Löslichkeitsgrad des Salzes wurde 2—6 Stunden geschüttelt und die eingetretene Sättigung durch die Beständigkeit der Konzentration erwiesen.

Das Überfüllen der Lösung in Wäggläserchen, die ebenfalls auf 18° gehalten wurden, geschah bei gut absetzenden Lösungen durch Abhebern, bei den meisten durch Filtrieren. Dabei wurde auch die Zimmertemperatur auf ungefähr 18° gehalten. Da die Lösungen sehr rasch, in 0.1—0.3 Minuten, durchs Filter gingen und der Siedepunkt des Acetonitrils 81.6° beträgt, so sind die Fehler durch Verdunsten nicht erheblich.

Die Löslichkeitsbestimmungen erfolgten teils durch Verdunsten des Lösungsmittels und Wägen des Rückstandes, teils durch analytische Bestimmung des Salzes. Die nachstehend aufgeführten Werte sind das Mittel von je zwei Bestimmungen.

Tabelle II.

Gehalt der gesättigten Lösungen: 1 g Acetonitril löst bei 18°

0.0161 g Cu Cl ₂ ¹⁾	0.1131 g KSCN ³⁾
0.2443 » Cu Br ₂ ¹⁾	0.0752 g NH ₄ .SCN ²⁾
0.1333 » Cu ₂ Cl ₂ ^{1) 2)}	0.0408 g Co Cl ₂ ¹⁾
0.0386 » Cu ₂ Br ₂ ^{1) 2)}	2.9 » Ag NO ₃ ^{2) 3)}
0.0352 g Cu ₂ I ₂ ²⁾	0.0958 » Hg(CN) ₂ ²⁾

¹⁾ bestimmt durch Abdampfen.

²⁾ durch Gewichtsanalyse.

³⁾ durch Maßanalyse.

⁴⁾ Dies ist ein Annäherungswert. Das durch Einleiten von Schwefeldioxyd in konzentrierte Cuprichlorid-Lösung frisch hergestellte, rein weiße Cuprochlorid wurde unter Ausschluß von Luft öfters mit Eisessig und schließlich mit Alkohol und mit Äther ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Es löste sich reichlich in Acetonitril zu farbloser Flüssigkeit. Doch schon nach 1—2 Minuten trat an der Luft durch Oxydation Trübung ein unter Braungrün-Färbung. Die Löslichkeit des reinen Cuprochlorids vor Eintritt der Trübung übertrifft den obigen Zahlenwert. Das Cuprobromid verhält sich entsprechend. Das frisch hergestellte Salz ist blaß-grünlich, seine anfänglich helle Lösung trübt sich weniger rasch. Behufs Maßanalyse wurde der eingeeengten Lösung viel Silbernitrat und wenig verdünnte Salpetersäure zugesetzt, langsam erhitzt unter Umrühren und das überschüssige Silbernitrat nach dem Erkalten zurückfiltriert.

⁵⁾ Dies ist ebenfalls ein Mindestwert. Denn die völlige Sättigung der dickkölgigen Lösung ist selbst nach Tagen nicht genau erreicht.

2. Krystallverbindungen mit Acetonitril, Solvate.

Viele Salze gehen mit Acetonitril Molekularverbindungen ein, indem sie eine bestimmte Anzahl Moleküle als Krystall-Acetonitril aufnehmen, entsprechend dem Krystall-Wasser. Diese Solvate verwittern meistens sehr schnell. Weil sie aber fast ausschließlich bei gewöhnlicher Temperatur erhalten wurden, so ist ihr Bestehen auch in den Lösungen und ein Einfluß auf die Reaktionen nicht abzuweisen.

Doch seien sie hier nur kurz aufgeführt, weil sie im Verein mit andren Krystallverbindungen von Salzen mit verschiedenen organischen Stoffen in übersichtlicher Zusammenfassung abgehandelt werden sollen. Die aufgestellten Formeln gründen sich auf analytische Bestimmungen.

$\text{CuCl}_2, 2\text{CH}_3.\text{CN}$ scheidet sich ab in hellblauen, sehr hygroskopischen Flocken aus einer konzentrierten Lösung von Cuprichlorid in Acetonitril.

$\text{CuCl}_2, 1\text{CH}_3.\text{CN}$ ist eine hellbraune, amorphe Masse, die sich beim Stehen von Cuprichlorid in einer Atmosphäre von Acetonitril bildet.

CuBr_2 , ohne Krystall-Acetonitril, scheidet sich bei $20-25^\circ$ aus als schwarze, graphitartige Blättchen. Ebenso krystallisiert es aus Wasser ohne Krystallwasser.

$\text{CuBr}_2, 1\text{CH}_3.\text{CN}$ scheidet sich bei 0° aus als dunkelgrüne, rhombische Kryställchen, die an der Luft sofort verwittern unter Schwärzung.

$\text{CuI}_2, 2\text{CH}_3.\text{CN}$, an der Luft schnell verwitternd, scheidet sich aus beim Verdunsten des Lösungsmittels, das nur wenig Cuprojodid aufnimmt, in hellgelben Krystalltäfelchen. Ein selbst großer Überschuß von amorphem Kupferjodid wandelt sich vollständig um in grobkrystallinisches Solvat vorstehender Zusammensetzung in 8—10 Stunden.

$\text{CaCl}_2, 1\text{CH}_3.\text{CN}$. Vollkommen wasserfreies Calciumchlorid ist nicht nachweisbar löslich, war aber in Acetonitril zuerst flockig und dann nach 2 Tagen zu einer fein krystallinischen Verbindung geworden, die sehr leicht verwittert und an der Luft innerhalb 1—2 Minuten durch Wasseraufnahme naß wurde.

$\text{Ca}_2\text{NO}_3, 1\text{CH}_3.\text{CN}$ bildet sich in gleicher Weise, wird aber schneller krystallinisch und hat eine geringere Verwitterungsspannung.

$\text{ZnCl}_2, 2\text{CH}_3.\text{CN}$. Zinkchlorid bildet in Acetonitril unter starker Erwärmung einen weißen, voluminösen Brei. Die abgepreßte Verbindung schmilzt zu einer rot-grün fluoreszierenden Flüssigkeit, hält aber bei 120° noch Acetonitril fest.

$\text{CoCl}_2, 3\text{CH}_3.\text{CN}$ scheidet sich beim Verdunsten der Lösung im Exsiccator in dunkelblauen Krystallen aus, die an der Luft schnell verwittern unter Abgabe von Acetonitril und Aufnahme von Wasser, wobei sie rot werden und zerfließen.

$\text{Hg}(\text{CN})_2$ bildete keine Verbindung mit Krystall-Acetonitril.

3. Reaktionen in Acetonitril.

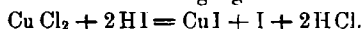
Wo es nicht ausdrücklich anders bemerkt wird, sind stets nur sorgfältig getrocknete Salze und Gase angewendet worden und für die Anstellung der Reaktionen halbgesättigte Lösungen.

1. Cuprichlorid.

a) Verhalten gegen Chlorwasserstoff. Es zeigt sich keinerlei Änderung der Lösung.

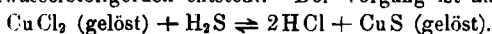
b) Verhalten gegen Bromwasserstoff. Die braune Farbe schlägt in die grüne des Cupribromids um.

c) Verhalten gegen Jodwasserstoff. Die braune Farbe schlägt in die rote des Cuprojodids um nach dem Vorgang:



Das Jod kann durch Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt werden.

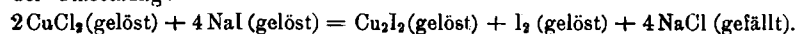
d) Verhalten gegen Schwefelwasserstoff. Es steigen Salzsäuredämpfe auf. Die braune Lösung entfärbt sich durch die auch reduzierende Wirkung des Schwefelwasserstoffs unter Trübung durch Schwefel. Eine sonstige Fällung tritt nicht ein; selbst bei stundenlangem Einleiten, aber eine gelbe Trübung von Schwefel. Trocknes Cuprisulfid löst sich nicht auf in Acetonitril, wohl aber, wenn in die Aufschwemmung Chlorwasserstoff eingeleitet wird, wobei Schwefelwasserstoffgeruch entsteht. Der Vorgang ist also umkehrbar:



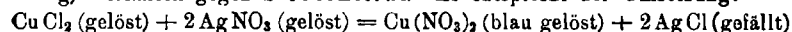
Da Cuprisulfid für sich völlig unlöslich ist, muß es als irgend eine komplexe Verbindung gelöst sein. Auf Zusatz von wenig Wasser findet Färbung und dann Ausscheidung von Cuprisulfid statt.

e) Verhalten gegen Ammoniak. Beim Einleiten in eine konzentrierte Lösung entsteht zunächst ein grüner Niederschlag, der bald grau, graublau und schließlich himmelblau wird und dann die Zusammensetzung $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ ¹⁾ hat. Der Vorgang ist von starker Wärmeentbindung begleitet. An der Luft geht das Himmelblau sofort oberflächlich in Violett über und dann in umgekehrter obiger Farbenfolge schließlich in Grün, welche Farbe der bekannteren beständigeren Verbindung $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ zukommt. Die tiefblaue, wäßrige Lösung der frisch hergestellten Verbindung scheidet beim Kochen Kupferhydroxyd aus, das bald in Kupferoxyd übergeht.

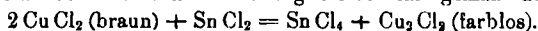
f) Verhalten gegen Natriumjodid oder Kaliumjodid. Es entspricht der Umsetzung:



g) Verhalten gegen Silbernitrat. Es entspricht der Umsetzung:



h) Verhalten gegen Stannochlorid. Es tritt Entfärbung ein bei überschüssigem Stannochlorid und die Lösung bleibt klar gemäß dem Vorgang:



i) Verhalten gegen Schwefeldioxyd. Es findet keine Reduktion statt, die in Wasser glatt erfolgt.

k) Verhalten gegen Lithiumbromid. Die braune Cuprichlorid-Lösung gibt mit der farblosen Lithiumbromid-Lösung eine violettrote Flüssigkeit-

¹⁾ Diese Verbindung ist auch aus einer Lösung in Methylal erhalten worden, nach einer demnächstig folgenden Mitteilung. Über die verschiedenen Verbindungen $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ siehe auch B. 42, 3793 [1909]; 37, 3604, 4330 [1904].

keine grüne Cupribromid-Lösung entsteht, auch kein Niederschlag von unlöslichem Lithiumchlorid. Man muß also auf die Bildung von Molekular- oder komplexen Verbindungen schließen, die in Acetonitril löslich sind und an sich unlösliche Komponenten festhalten oder sich nicht bilden lassen.

l) Verhalten gegen Cadmiumbromid. Die braune Cuprichlorid-Lösung und die farblose Cadmiumbromid-Lösung geben eine rotgelbe Flüssigkeit.

m) Verhalten gegen Mercurichlorid. Es entsteht eine gelbgrüne Flüssigkeit.

n) Verhalten gegen Kaliumsulfocyanid. Es entsteht eine blutrote Färbung, die beim Einleiten von Chlorwasserstoff in Gelb übergeht, obwohl Cupri- (und auch Cupro-)Sulfocyanid in Acetonitril völlig unlöslich sind.

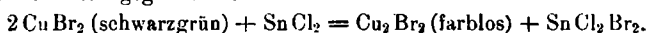
2. Cupribromid.

a) Verhalten gegen Halogenwasserstoff. Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff zeigen keine Einwirkung. Jodwasserstoff gibt Cuprojodid und Jod, die in Lösung bleiben.

b) Verhalten gegen Schwefelwasserstoff. Es entspricht demjenigen des Cuprichlorids (s. 1d). Die schwarzgrüne Lösung wird ebenfalls entfärbt. Ebenso verschwindet in Acetonitril aufgeschwemmtes Cuprisulfid beim Einleiten von Bromwasserstoff, durch Bildung von Cupribromid entsteht eine grüne Lösung. Diese bleibt aber grün. Der in diesem Falle gebildete Schwefelwasserstoff reicht nicht aus zur entfärbenden Reduktion.

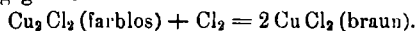
c) Verhalten gegen Ammoniak. Es entspricht demjenigen des Cuprichlorids (siehe 1e). Die beständigere grüne Verbindung $\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ entsteht ebenfalls aus den ammoniak-reicheren durch Verdunsten.

d) Verhalten gegen Stannochlorid:



3. Cuprochlorid.

a) Verhalten gegen Chlor:



b) Verhalten gegen Chlorwasserstoff. Die sich bald trübende (vergl. eingangs unter »Löslichkeit«), farblose Lösung von reinem, weißem Cuprochlorid wird beim Einleiten von Chlorwasserstoff olivengrün.

c) Verhalten gegen Schwefelwasserstoff. Zum Verständnis der beobachteten Erscheinungen sei vorausgeschickt, daß Cuprosulfid ebensowenig wie Cuprisulfid in Acetonitril löslich ist. Leitet man aber in eine Aufschwemmung von Cuprosulfid in Acetonitril Chlorwasserstoff ein, so entsteht ebenfalls (vergl. 1d) eine klare Auflösung, die auch bei langem Einleiten von Schwefelwasserstoff klar bleibt. Demgemäß würde eine farblose klare Lösung von frisch vorbereitetem Cuprochlorid keinen Niederschlag geben mit Schwefelwasserstoff. Es entsteht aber an der Luft, auch beim Abschluß von Feuchtigkeit, ein mit der Zeit immer stärker werdender Niederschlag. Er erklärt sich durch die sofort eintretende Oxydation von Cuprosalz, die ja durch Trübung der Lösung sich auch kundgibt (vergl. eingangs unter Löslichkeit). In dem Maße, in welchem sich Oxyde des Kupfers bilden, entsteht durch

Umsatz mit dem eingeleiteten Schwefelwasserstoff Wasser und dieses verursacht die Fällung von Sulfiden des Kupfers (vergl. auch 1d). Leitet man dann Chlorwasserstoff ein, so findet eine teilweise Auflösung statt. Dementsprechend löst sich das künstliche Cuprochlorid nicht farblos, sondern dunkelbraungrün, unter Abscheidung eines schwarzen Schlammes und gibt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag von Kupfersulfiden.

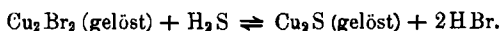
d) Verhalten gegen Kaliumsulfocyanid. Es fällt ein weißer Niederschlag aus, der aus einer Mischung von Cuprosulfocyanid und Kaliumchlorid besteht, die beide in Acetonitril unlöslich sind. Die Fällung ist jedoch nicht vollständig, wohl infolge der Bildung von Doppelverbindungen. Die Flüssigkeit erscheint matt weinrot durch teilweise Oxydation zu Cuprisalz (vergl. 1n).

4. Cuprobromid.

a) Verhalten gegen Brom:



b) Verhalten gegen Schwefelwasserstoff. Es entsteht kein Niederschlag, was sich daraus erklärt, daß die frisch hergestellte farblose Lösung von Cuprobromid sich viel langsamer oxydiert als die entsprechende Cuprochloridlösung.

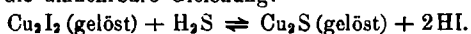


Leitet man nämlich zu einer Aufschwemmung von Cuprosulfid in Acetonitril trocknen Bromwasserstoff, so findet völlige Auflösung statt. Auf Wasserzusatz fällt aus der farblosen Lösung schwarzes Cuprosulfid (vergl. auch 3c).

c) Verhalten gegen Kaliumsulfocyanid. Es entspricht demjenigen des Cuprochlorids. Die Flüssigkeit erscheint matt rosa, ebenfalls infolge teilweiser Oxydation.

5. Cuprojodid.

a) Verhalten gegen Schwefelwasserstoff. Es tritt keine Fällung ein. Auch hier gilt die umkehrbare Gleichung:



b) Verhalten gegen Ammoniak. Die gesättigte Lösung gibt einen Niederschlag, dessen Farbe von Grau durch Blaugrün in Graubraun übergeht. Dieser färbt sich beim Abpressen an der Luft sofort schokoladenbraun durch Wasseraufnahme.

c) Verhalten gegen Mercurijodid. Beide Salze sind einzeln für sich wenig löslich, zusammen lösen sie sich in Acetonitril sehr reichlich. Die hellgelbe, dickkölige Lösung scheidet beim Verdunsten im evakuierten Exsiccator große, hellgelbe, nadelförmige Krystalle aus von der Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{I}_2, 2\text{HgI}_2, 6\text{CH}_3.\text{CN}$, die in verschlossenen Gläschen sich lange Zeit halten. An der Luft liefern sie unter Gewichtsverlust die stark rote Verbindung $\text{Cu}_2\text{I}_2, 2\text{HgI}_2^1$). In Wasser sind sie unlöslich, zersetzen sich aber unter

¹⁾ Diese Verbindung ist auf andren Wegen schon dargestellt worden von Hess, von Lenoble, von Meusel.

Abscheidung von Cuprojodid und Mercurijodid. Sie lösen sich leicht in wäßriger Natriumthiosulfat-Lösung unter lebhaftem Umherschwirren durch Ablösung des Krystall-Acetonitrils. — Aus Propionitril wurde die entsprechende Verbindung $\text{Cu}_2\text{I}_2, 2\text{HgI}_2, 6\text{C}_2\text{H}_5.\text{CN}$ erhalten.

d) Verhalten gegen Kaliumsulfoeyanid. Es findet keine Farbänderung statt, weil Cuprojodid sehr beständig ist gegen Oxydation (vergl. 3 d und 4 c). Es fällt aber auch kein Niederschlag aus. Im Gegenteil erhöhen beide Salze gegenseitig ihre Löslichkeit bis zu dickölgiger, hellgelber Flüssigkeit, was auf Bildung von verwickelten Verbindungen hinweist. Doch scheiterten alle Bemühungen, die Lösung zum Krystallisieren zu bringen. Das für sich unlösliche Cuprosulfoeyanid bildet mit Natriumjodid in Acetonitril ebenfalls eine ölige Lösung, die sich an der Luft trübt und auf Wasserzusatz Cuprosulfoeyanid ansfallen läßt.

6. Kobaltochlorid.

a) Verhalten gegen Schwefelwasserstoff. Es entsteht nur eine ganz geringe Trübung. Auch nachträgliches Einleiten von Chlorwasserstoff ändert weder die Trübung noch die blaue Farbe der Lösung.

b) Verhalten gegen Ammoniak. Es entsteht ein rosa Niederschlag.

c) Verhalten gegen Wasser. Außer dem wasserreichen Kobaltochlorid löst sich auch das krystallisierte mit dunkelblauer Farbe. Vermehrter Wasserzusatz erzeugt Rosafärbung.

7. Ferrichlorid.

a) Verhalten gegen Chlorwasserstoff. Die blutrote Farbe der konzentrierten Lösung schlägt in Hellgelb um.

b) Verhalten gegen Schwefelwasserstoff. Es scheidet sich Schwefel aus, ein Niederschlag entsteht nicht, die Lösung wird hellgelb.

c) Verhalten gegen Stannochlorid. Die Lösung wird vollständig entfärbt, auch die durch die folgende Reaktion (d) entstehende.

d) Verhalten gegen Kaliumferrocyanid. Die stark verdünnte, gelbe Lösung wird blutrot.

8. Wismuttrichlorid.

a) Verhalten gegen Schwefelwasserstoff. Es entsteht ein rotbrauner Niederschlag, der in Chlorwasserstoff löslich ist.

b) Verhalten gegen Ammoniak. Es entsteht ein weißer Niederschlag, wohl eine Doppelverbindung mit Ammoniak.

c) Verhalten gegen Stannochlorid. Es zeigt sich keine Änderung.

9. Zinkchlorid.

a) Verhalten gegen Schwefelwasserstoff. Es entsteht ein weißer Niederschlag, der sich beim Einleiten von Chlorwasserstoff farblos auflöst.

10. Stannochlorid.

a) Verhalten gegen Schwefelwasserstoff. Es entsteht ein grünbrauner Niederschlag, der durch Chlorwasserstoff erbsgelb wird.

Weitere Reaktionen des Stannochlorids siehe unter 1h, 2d, 7c und d.

Die auffallend reichen Besonderheiten der Reaktionen in Acetonitril geben den Anlaß der vorstehenden, wie seither kurz gedrängten, schematischen Aufführung der Einzelbeobachtungen folgen zu lassen eine bündige Übersicht über die hervorstechendsten Abweichungen von gewohnten Umsetzungen unter Hinweisung auf sich aufdrängende Erklärungen.

Die Austreibung durch Schwefelwasserstoff von Chlorwasserstoff aus Cuprichlorid (siehe 1d), von Bromwasserstoff aus Cupribromid (2b) und aus Cuprobromid (4b), von Jodwasserstoff aus Cuprojodid (5d) kann in der geringen Ionisation auch der Halogenwasserstoffe in Acetonitril ihren Grund haben

Aber auffälliger treten hervor: die Nichtausscheidung von Cuprisulfid durch überschüssigen Schwefelwasserstoff in Cuprichlorid-Lösung und die Lösung von Cuprisulfid beim Einleiten von Chlorwasserstoff (1d); die in gleichem Sinne verlaufenden Erscheinungen bei Cupribromid (2b); das gleiche Verhalten von Cuprosulfid in Acetonitril beim Einleiten von Chlorwasserstoff (3c); von Bromwasserstoff (4b); ferner das Nichtausfallen des für sich ganz unlöslichen Lithiumchlorids aus Cuprichlorid-Lösung nach Zusatz von Lithiumbromid-Lösung (1i); einige Farbänderungen (1l, m, n).

Dazu kommen noch: die Nichtausfällung von Kupfercyaniden aus einer Lösung von Cuprichlorid durch eine Lösung von Kaliumsulfocyanid, wiewohl Kupfersulfocyanide in Acetonitril völlig unlöslich sind (1n); die nur teilweise Fällung des unlöslichen Cuprosulfocyanids und des unlöslichen Kaliumchlorids beim Zusammenbringen von Lösungen von Cuprochlorid und von Kaliumsulfocyanid in Acetonitril (3d); ebenso das entsprechende Verhalten von Cuprobromid gegen Kaliumsulfocyanid-Lösungen (4c); noch augenscheinlicher nicht nur das gänzliche Ausbleiben eines Niederschlags beim Mischen von Lösungen von Cuprojodid und von Kaliumsulfocyanid, sondern auch die bedeutende gegenseitige Erhöhung der Löslichkeit dieser Salze in Acetonitril, sowie ferner die Auflösung des an sich in Acetonitril unlöslichen Cuprosulfocyanids durch Natriumjodid-Zusatz zu öligem Flüssigkeit, die auf Wasserzusatz Cuprosulfocyanid ausfallen läßt (5d).

Die hervorgehobenen beobachteten Erscheinungen sind hier durch mindestens eines der folgenden drei Merkmale gekennzeichnet: 1. Verhinderung der Ausfällung an sich unlöslicher Verbindungen; 2. gegenseitige Erhöhung der Löslichkeit; 3. Auskrystallisieren komplexer Verbindungen. Sie weisen auf das Bestehen komplexer Verbindungen in und mit Acetonitril hin von verwickelterer Zusammensetzung als diejenige der oben beschriebenen Solvate und Ammoniakverbindungen der Salze.

Eine solche komplexe Verbindung wurde gelegentlich erhalten von der Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{I}_2, 2\text{HgI}_2, 6\text{CH}_3\text{.CN}$. Die beiden Salze erhöhen gegenseitig ihre für sich geringe Löslichkeit sehr bedeutend bis zu gelber dickölgiger Flüssigkeit. Diese schied beim Abdunsten obige Krystalle aus (siehe 5c). — In einem andren Falle konnte ein Auskrystallisieren nicht erzielt werden, wiewohl Cuprojodid und Kaliumsulfocyanid ihre Löslichkeit in Acetonitril ebenfalls bis zu ölgiger Flüssigkeit gesteigert hatten (siehe 5d).

Selbstverständlich werden rein chemische Mittel nicht ausreichen zur Erforschung des Wesens von Lösungen beschriebener Art. Den Einzelfällen wird die physikalisch-chemische Forschung zu Leibe gehen müssen. Die Ermittlung optischer, elektrischer und thermischer Eigenschaften, von Dampfspannungen, Gefrierpunkten, Dichten, Oberflächenspannungen usw., wird dem Ziele näher bringen.

Gießen, 8. Januar 1914.

35. Franz Fischer und Oskar Prziza: Über die elektrolytische Reduktion von unter Druck gelöstem Kohlendioxyd und Kohlenoxyd.

(Eingegangen am 2. Januar 1914.)

Wir berichten hier nur über die Hauptergebnisse unserer Arbeit, welche sich in Idee und Apparatur an die über die elektrolytische Reduktion unter Druck gelösten Sauerstoffes¹⁾ aufs engste anlehnt. Über Einzelheiten gibt die eben erwähnte Arbeit und die Dissertation Prziza (Berlin 1913, Technische Hochschule) Auskunft.

A. Versuche mit Kohlendioxyd.

Untersuchungen über die elektrolytische Reduktion von bei Atmosphärendruck hergestellten Lösungen von Kohlendioxyd sind bereits von A. Coehn und St. Jahn²⁾, ferner von R. Ehrenfeld³⁾ ausgeführt worden. Erstere erhielten beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine gesättigte Kaliumsulfat-Lösung an amalgamierten Kupferkathoden Formiat mit 50 % Stromausbeute, an amalgamiertem Zink mit fast 100 % — nach der Gleichung: $2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{K}^+ + 2\text{e}^- = \text{KHCO}_2 + \text{KHCO}_3$.

¹⁾ Franz Fischer und Otto Prieß, B. 46, 698 [1913].

²⁾ Coehn und Jahn, B. 37, 2836 [1904].

³⁾ Ehrenfeld, B. 38, 4138 [1905].