

202. Alex. Naumann: Reaktionen in nichtwäßrigen Lösungen¹⁾.

VII. In Benzonnitril.

(Eingegangen am 15. April 1914.)

[Nach Versuchen von Joh. Bapt. Kämmerer²⁾: Mercurichlorid, Kobaltobromid, Silbernitrat; von Aug. Bertges³⁾: Cadmiumchlorid, Cadmiumbromid, Cadmiumjodid, Mercuricyanid; von Friedr. Becker⁴⁾: Mercuribromid, Mercurijodid.]

Das von Kahlbaum, Berlin, bezogene Benzonnitril wurde mit Chlorcalcium getrocknet und der zwischen 190° und 191° überdestillierende Teil benutzt, mitunter wurde auch nach P. Walden unter einem Druck von 22 mm bei 88° überdestilliert. Aufbewahrt wurde es in Glasflaschen, die verschlossen waren durch einen Kork mit eingesetztem Chlorcalcium-Rohr. Es hat nach Drude die Dielektrizitätskonstante 26.

1. Löslichkeit in Benzonnitril.

In der nachfolgenden Zusammenstellung sind die schwerlöslichen Stoffe bezeichnet mit *. Die für wenige Stoffe aufgeführte, quantitative Löslichkeit wurde entsprechend dem früher⁵⁾ beschriebenen Verfahren bestimmt.

Lösliche Stoffe: Aluminiumchlorid, Antimontrichlorid (gelb), *Ammoniumjodid, *Ammoniumsulfocyanid, *Bariumjodid, *Bleijodid, *Cadmiumchlorid, Cadmiumbromid, Cadmiumjodid, Chromtrioxyd, *Chromtrichlorid (gelb), Eisentrichlorid, Eisendichlorid (gelb), Kaliumjodid, Kaliumpermanganat (violettrot), *Kaliumsulfocyanid, *Kaliumcyanid, *Kaliumsilicofluorid, Lithiumbromid, Lithiumjodid, Kobaltchlorid (tiefblau), Kobaltobromid (tiefblau), Kobaltojodid (apfelgrün), *Cuprichlorid (braun), Cuprochlorid (braun), Cupribromid (grün), *Cuprinitrat, *Magnesiumchlorid, *Manganochlorid, *Natriumjodid, Natriumsulfocyanid, *Nickelochlorid (schwach grün), *Nickelobromid (schwach grün), Mercurichlorid, Mercuribromid, Mercurijodid, *Mercuriojodid, Mercuricyanid, *Mercurisulfocyanid, Mercurinitrat, *Mercuronitrat, Silbernitrat, Wismuttrichlorid, Stannoehlorid.

Brom löst sich reichlich mit braunroter Farbe. Aus dieser Lösung entweicht beim Stehen an der Luft ziemlich rasch nahezu alles Brom und die Flüssigkeit wird fast farblos. Jod ist in größeren Mengen mit braunroter Farbe löslich. Auch hier entweicht beim Stehen an der Luft fast sämtliches Jod. Schwefel löst sich bei gewöhnlicher Temperatur wenig, bei höherer Temperatur bedeutend mehr. Beim Erkalten und bei langsamem Verdunsten

¹⁾ Fortsetzung von B. 47, 247 [1914].

²⁾ Dissertation, Gießen 1910.

³⁾ In unveröffentlichter Ausarbeitung.

⁴⁾ Dissertation, Gießen 1913.

⁵⁾ B. 47, 248 [1914].

scheidet er sich ab in kleinen Kryställchen in der gleichen rhombischen Form wie aus Schwefelkohlenstoff.

Bei 18° lösen 100 g Benzonitril: 0.06332 g Cadmiumchlorid; 0.857 g Cadmiumbromid; 1.6295 g Cadmiumjodid; 1.093 g Quecksilbercyanid; ungefähr 105 g Silbernitrat.

Unlösliche Stoffe: Ammoniumchlorid, -bromid, -nitrat, -dichromat; Bariumchlorid, -bromid, -nitrat; Bleichlorid, -bromid, -nitrat; Cadmiumcyanid; Calciumchlorid, -bromid, -nitrat; Ferrioxyd, Ferrihydroxyd; Kaliumchlorid, -bromid, -nitrat, -carbonat, -dicarbonat, -chromat, -dichromat, -chlorat, -sulfat, -ferricyanid, -ferrocyanid, -kobaltinitrit, Dikaliumorthophosphat; Kobalto-sulfid, -sulfat; Cuprisulfat; Lithiumchlorid, -nitrat; Manganosulfat; Natriumchlorid, -bromid, -nitrat, -hydroxyd, -sulfat, -sulfid, -carbonat, -tetraborat, Dinatriumorthophosphat; Nickelonitrat; Mercurchlorid, Mercurbromid, Mercurisulfat; Silberchlorid, -bromid, -jodid; Strontiumchlorid, -bromid, -nitrat.

2. Krystallverbindungen mit Benzonitril, Solvate.

Den aufgestellten Formeln liegen analytische Bestimmungen der Bestandteile des gebundenen Salzes zugrunde.

$\text{CdCl}_2, 2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CN}$. Fein zerriebenes Cadmiumchlorid war nach mehrstündigem Schütteln mit Benzonitril im Thermostaten bei 18° in eine voluminöse, weiße Masse übergegangen, welche nach dem Trocknen auf einen Tonteller und durch Pressen zwischen Fließpapier in ein feines Pulver obiger Zusammensetzung überging. Das Solvat ist löslich in Benzonitril und in Methylalkohol; es verwittert an der Luft.

$\text{CdBr}_2, 2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CN}$ wurde wie das vorige Solvat erhalten, mit entsprechenden Eigenschaften.

$\text{HgCl}_2, 2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CN}$. Mercurichlorid löst sich unter schwacher Erwärmung reichlich zu einer klaren Flüssigkeit. Aus ihr scheiden sich nach kurzer Zeit nadelförmige Krystalle aus. Die Lösung läßt sich leicht übersättigen. Durch Abkühlen und Schütteln bilden sich dann plötzlich von einem Punkte aus strahlenförmig seideglänzende Krystalle, die bei längerem Stehen in der Lösung noch wachsen. Größere wasserklare, prismatische, optisch zweiachsige Krystalle erhält man durch langsames Verdunsten einer weniger konzentrierten Lösung. Die Krystalle lösen sich auch in Alkohol. Sie verwittern leicht an der Luft und gaben bei 45° im Vakuumexsiccator durch öfteres Auspumpen das Benzonitril fast vollständig ab.

$3\text{HgBr}_2, 2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CN}$. Hat man unter Erwärmen Mercuribromid gelöst, so scheiden sich beim Erkalten weiße Krystalle aus, welche die ganze Flüssigkeit durchwachsen und aufgesaugt hatten. Nach dem Trocknen auf einem Tonteller und Abpressen zwischen Fließpapier erscheinen sie unter dem Mikroskop als sechsseitige Säulen. Man erzielt große Krystalle bei ganz langsamem Verdunsten einer nicht zu

konzentrierten Lösung. Die Verbindung verwittert an der Luft durch allmähliche Abgabe von Benzonnitril. Beim Erhitzen entweicht Benzonnitril, aber auch Mercuribromid verflüchtigt¹⁾ sich mit, selbst schon beim Auflösen in Wasser auf dem Wasserbad, worauf bei der Analyse zu achten ist.

Mercurijodid löst sich in der Wärme sehr leicht zu einer gelben Flüssigkeit. Beim Erkalten scheiden sich strahlenförmig glänzende, rein gelbe Kryställchen aus, welche allmählich rot werden. Bezüglich einer Krystallverbindung von Mercurijodid-Kaliumjodid mit Benzonnitril siehe unter 3, 4a.

Mercuricyanid bildet keine Verbindung mit Benzonnitril, auch nicht mit Acetonitril. Die aus den Lösungen erzielten Krystallisationen erwiesen sich durch quantitative Quecksilberbestimmungen als Mercuricyanid.

$\text{CoBr}_2, 2\text{C}_6\text{H}_5.\text{CN}$. Frisch entwässertes Kobaltobromid löst sich reichlich mit tiefblauer Farbe. Bei vorsichtigem Eindampfen erhält man eine blaue, sirupdicke Masse, die nach öfterem Absaugen auf dem Tonteller und Pressen zwischen Fließpapier einen staubtrocknen, hellblauen Stoff obiger Zusammensetzung darstellt. Beim Erwärmen schmilzt er zu einer blauen Flüssigkeit, siedet dann unter Abgabe von Benzonnitril und Hinterlassung von Kobaltchlorid. Eine konzentrierte Lösung scheidet bei sehr allmählichem Luftzutritt unter Wasseraufnahme rotbraune, durchsichtige Krystalle aus von der Zusammensetzung $\text{CoBr}_2, 2\text{C}_6\text{H}_5.\text{CN}, 6\text{H}_2\text{O}$.

Silbernitrat bildete kein Solvat. Aus einer konzentrierten Lösung, die auf 100 g Benzonnitril ungefähr 105 g Silbernitrat enthält, scheiden sich bei vorsichtigem Abdampfen bei 60° nadelförmige, wasserklare Krystalle von Silbernitrat aus.

3. Reaktionen in Benzonnitril.

Es wurden nur sorgfältig getrocknete Salze und Gase angewandt, ferner halb-gesättigte Lösungen, soweit es nicht ausdrücklich anders bemerkt wird.

1. Kobaltobromid.

a) Verhalten gegen Halogene. Beim Einleiten von Chlorgas in eine konzentrierte Lösung tritt außer einer geringen Erwärmung keine Erscheinung hervor. Aber bei vorsichtigem Eindampfen setzen sich an der Glaswand kleine Kryställchen an und bei weiterem Abdampfen hinterbleibt ein hellblauer Körper, der außer Kobalt und Chlor nur noch geringe Mengen von Brom enthält und die Eigen-

¹⁾ Vergl. Sculc, Z. a. Ch. 25, 400 [1900] (Fußnote).

schaft des Kobaltochlorids zeigt. Das Chlor hatte also das Brom fast vollständig verdrängt. — Ohne Einwirkung bleiben Brom und Jod.

b) Verhalten gegen Schwefelwasserstoff und gegen Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff selbst in eine konzentrierte Lösung entstand nur ein geringer schwarzer Niederschlag von Kobaltosulfid. Die Wasserstoffionen der freiwerdenden Bromwasserstoffsäure drängen die Dissoziation des Schwefelwasserstoffs und damit seine Schwefelionen soweit zurück, daß keine weitere Fällung von Kobaltosulfid mehr eintreten kann. — Leitet man jedoch trocknes Ammoniakgas in die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung, so tritt eine reichliche Abscheidung ein von schwarzem Kobaltosulfid und von Ammoniumbromid. Die wasserklare Flüssigkeit enthält kein Kobalt mehr. Es bildeten sich soviel Schwefelionen, daß das Löslichkeitsprodukt des Kobaltosulfids überschritten wird. Gleichzeitig entsteht unlösliches Ammoniumbromid.

c) Verhalten gegen Ammoniak. Es entsteht sofort ein blauer Niederschlag. Durch weiteres Einleiten bildet sich schließlich eine rosenrote Verbindung mit einem Stich ins Braune von der Zusammensetzung $\text{CoCl}_2, 4\text{NH}_3$. Sie wird in konzentrierter Salpetersäure und Salzsäure nur schwer angegriffen, löst sich aber leicht in warmen verdünnten Säuren wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure. Beim Erhitzen im einseitig zugeschmolzenen Glasröhrchen färbt sie sich unter Ammoniak-Abgabe zunächst dunkelblau, wird dann flüssig und geht schließlich in reines Kobaltobromid über.

d) Verhalten gegen Cadmiumjodid. Die Farbe schlägt von Blau in Rot um, was auf die Bildung einer Doppelverbindung hindeutet. Beim Eindampfen färbt sich die Lösung grün, und es scheiden sich grüne Kryställchen aus, welche, etwas ausgewaschen und zwischen Fließpapier getrocknet, schwach rosafarben sind. In ihrer roten wäßrigen Lösung sind Cadmium, Kobalt, Brom, Jod nachweisbar.

e) Verhalten gegen Lithiumjodid. Die gesättigte Lösung von Kobaltobromid bewirkt in einer halb-gesättigten Lösung von Lithiumjodid folgende Umsetzung:

CoBr_2 (blau) + $2\text{LiI} = 2\text{LiCl}$ (fein krystallisiert) + CoI_2 (apfelgrün gelöst).

f) Verhalten gegen Mercurichlorid. Bei Zusatz von überschüssigem Mercurichlorid schlägt die Farbe allmählich in Violettrot und schließlich in Rot um, was auf eine Doppelverbindung hinweist. Beim Eindampfen auf dem Uhrglas unter vorsichtigem Erwärmen färbt sich die Lösung wieder blau, wird aber beim Erkalten wieder rot. Durch weiteres Eindampfen scheiden sich kleine, violettrote Kry-

stälchen aus. Beim Trocknen auf einem Tonteller und zwischen Fließpapier werden sie blaßrot. Sie enthalten Quecksilber, Kobalt, Chlor, Brom.

g) Verhalten gegen Silbernitrat. Es erfolgt die Umsetzung:
 $\text{CoBr}_2 \text{ (blau)} + 2\text{AgNO}_3 = 2\text{AgBr (ausgeschieden)} + \text{Co(NO}_3)_2$
 (rot gelöst).

h) Verhalten gegen Natriumsulfocyanid. Auch mit konzentrierten Lösungen entsteht nur ein geringer gallertartiger Niederschlag von Natriumbromid; ungeändert bleibt die Farbe der Lösung, in der also auch Kobaltosulfocyanid entstanden ist.

2. Mercurichlorid.

a) Verhalten gegen Halogene. Beim Einleiten von Chlorgas in die wasserhelle Lösung findet außer der Gelbfärbung durch aufgelöstes Chlor eine sichtbare Einwirkung nicht statt; ebenso bei Zusatz einer Lösung von Brom oder von Jod in Benzonitril. Die Halogene entweichen schon beim Stehen an der Luft fast vollständig. Die Abdampfrückstände enthalten nur Quecksilber und Chlor.

b) Verhalten gegen Schwefel. Beim Vermischen mit einer Lösung von Schwefel in Benzonitril findet keine Einwirkung statt, auch nicht beim Erwärmen und nicht bei Anwendung konzentrierter Lösungen. (Vergl. das abweichende Verhalten von Silbernitrat gegen Schwefel unter 9b).

c) Verhalten gegen Schwefelwasserstoff. Leitet man sehr langsam Schwefelwasserstoff in die mit einer licht-undurchlässigen Hülle umgebene Mercurichlorid-Lösung, so entsteht nach kurzer Zeit unter geringer Erwärmung und unter Entweichen von Chlorwasserstoff ein weißer, körniger Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgS}^1$. Im Lichte wird er allmählich grau und dann schwarz. Er sublimiert teilweise unter Hinterlassung von schwarzem Mercurisulfid. Einen grauen und dann schwarzen Niederschlag erhält man bei raschem Einleiten von Schwefelwasserstoff.

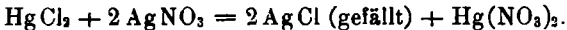
d) Verhalten gegen Kobaltobromid. Siehe 1f.

e) Verhalten gegen Ammoniak. Beim Einleiten von Ammoniak entstand sofort eine weiße Ausscheidung, die bei weiterem Einleiten immer mehr krystallinisch wurde, unter schwacher Erwärmung. Nach Sättigung mit Ammoniak wurde abfiltriert, gut ausgewaschen und möglichst rasch auf einem Tonteller und zwischen Fließpapier von anhaftender Flüssigkeit befreit. Die Verbindung hatte die Zusammen-

¹⁾ Bezüglich dieser Verbindung siehe B. 37, 3602, 3608 Anm. 1, 4335 [1904]; 42, 3794 [1909].

setzung $\text{HgCl}_2, 4\text{NH}_3$ ¹⁾. Der längere Zeit im Vakuumexsiccator und dann im Luftbade bei 45° getrocknete Niederschlag hatte einen Teil des gebundenen Ammoniaks wieder abgegeben.

e) Das Verhalten gegen Silbernitrat folgt der Gleichung:

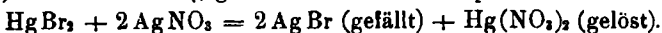


3. Mercuribromid.

a) Verhalten gegen Schwefelwasserstoff. Es entstand ein gelblicher, sehr fein verteilter Niederschlag, der schwer zu filtrieren war. Wurde zu einer Probe des Filtrats etwas Wasser gefügt, so entstand ein weiterer Niederschlag von derselben Farbe, der aber allmählich schwarz wurde. Wurde aber der Schwefelwasserstoff in eine heiße, konzentrierte Lösung eingeleitet, so entstand ein krystallinischer Niederschlag und setzte sich beim langsamen Erkalten am Boden ab. Beim Erwärmen in Benzotrinitril ging er mit prächtiger, gelbroter Farbe in Lösung. Diese gab bei ganz langsamem Abkühlenlassen deutlich ausgebildete, gelbe Kryställchen, die unter dem Mikroskop im polarisierten Lichte Doppelbrechung zeigten. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Schwefelkohlenstoff gewaschen, in dem er kaum löslich ist, und mit Filtrierpapier abgepreßt. Er hatte die Zusammensetzung $\text{HgBr}_2, 2\text{HgS}, 2\text{C}_6\text{H}_5.\text{CN}$ ²⁾. Er ist nur ganz wenig in Salpetersäure löslich, in Königswasser löst er sich unter Bromentwicklung.

b) Verhalten gegen Ammoniak. Es entsteht ein krystallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{HgBr}_2, 2\text{NH}_3$.

c) Das Verhalten gegen Silbernitrat entspricht der Umsetzung:



d) Verhalten gegen Lithiumsulfocyanid. Es tritt keine sichtliche Veränderung der Flüssigkeit ein. (Wäßrige Lösungen geben eine Ausfällung von Lithiumsulfocyanid.)

4. Mercurijodid.

a) Verhalten gegen Schwefelwasserstoff und gegen Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Durch Schwefelwasserstoff ent-

¹⁾ Aus Äthylacetat war die Verbindung $\text{HgCl}_2, 2\text{NH}_3$ wiederholt erhalten worden; B. 37, 3603 [1904] und 43, 315 [1910].

²⁾ Nachdem mehrere Bestimmungsverfahren des Quecksilbers versagt hatten, wurde eine abgewogene Menge mit Ammoniak übergossen. Dabei färbte sie sich langsam schwarz, schneller auf Zusatz von Ammoniumsulfid. Das gebildete lösliche Sulfosalz, $(\text{NH}_4)_2\text{HgS}$ (Treadwell, Analytische Chemie, 4. Aufl., 1907, 2. Teil, S. 123), wurde durch Kochen mit Ammoniumnitrat zersetzt, sodann der entstandene Schwefel mit Natriumthiosulfat ausgekocht, bis sich das schwarze Mercurisulfid abgesetzt hatte, unter vollständig klarer Flüssigkeit.

steht nur eine gelbe Trübung. In der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung bewirkt Ammoniakgas einen schwarzen Niederschlag von Mercurisulfid. (Vergl. das entsprechende Verhalten von Kobaltchlorid und seine ionische Erklärung 1a)).

b) Verhalten gegen Kaliumjodid. Während bei 18° 100 g Benzotrinitril 0.98 g Mercurijodid aufnehmen, wird durch Zusatz von 0.5 g Kaliumjodid zu 10 ccm Benzotrinitril die Löslichkeit auf ungefähr das 20-fache erhöht. Wurde eine solche gesättigte Lösung ganz langsam auf dem Wasserbade eingedampft, so schieden sich nach zwei bis drei Tagen schöne gelbe Krystalle aus. Nach dem Trocknen mit Fließpapier zeigten ¹⁾ sie die Zusammensetzung 2HgI_2 , 1KI , $5\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CN}$.

5. Mercuricyanid.

Verhalten gegen Ammoniak. Weder durch langes Einleiten noch durch Erwärmen konnte eine sichtliche Reaktion erzielt werden.

6. Cadmiumchlorid.

Verhalten gegen Ammoniak. Es entsteht ein weißer, voluminöser Niederschlag unter schwacher Erwärmung. Er gibt bei längerem Stehen und beim Erwärmen Ammoniak ab, löst sich in verdünnten Mineralsäuren und wird durch Wasser zersetzt unter Abcheidung von Cadmiumhydroxyd und Abgabe von Ammoniak. Er hat die Zusammensetzung CdCl_2 , 2NH_3 .

7. Cadmiumbromid.

Verhalten gegen Ammoniak. Der entstehende Niederschlag hat die Zusammensetzung CdBr_2 , 2NH_3 und entsprechende Eigenschaften wie der vorige.

8. Cadmiumjodid.

a) Verhalten gegen Schwefelwasserstoff. Ein lange andauernder Strom erzeugte in einer halb-gesättigten Lösung zunächst einen weißen, an den Glaswänden haftenden Niederschlag, der sich bald gelb färbte. Er hat die Zusammensetzung CdI_2 , 2CdS .

b) Verhalten gegen Ammoniak. Der weiße, krystallinische Niederschlag hat die Zusammensetzung CdI_2 , 2NH_3 . Bei langem Stehen gibt er Ammoniak ab. Er löst sich in Säuren und zersetzt

¹⁾ Für die Quecksilberbestimmung als Mercurisulfid wurde die Verbindung in Wasser gelöst, dem Kaliumjodid zugesetzt worden war zur Verhütung der Verflüchtigung von Mercurijodid mit den Dämpfen von Benzotrinitril und Wasser.

sich mit Wasser unter Abscheidung von Cadmiumhydroxyd neben Abgabe von Ammoniak.

c) Verhalten gegen Kobaltobromid. Siehe 1d.

9. Silbernitrat.

a) Verhalten gegen Halogene. Durch Chlor entsteht Silberchlorid, durch Brom Silberbromid, durch Jodlösung Silberjodid.

b) Verhalten gegen Schwefel. Kalte Lösungen wirken nicht auf einander ein; erwärmte lassen samtbraunes Silberdisulfid¹⁾ entstehen. Vergl. das abweichende Verhalten von Schwefel gegen Mercurichlorid 2b.

c) Verhalten gegen Schwefelwasserstoff. Bei raschem Einleiten in eine konzentrierte Lösung entsteht unter starker Erwärmung eine schwarze Ausscheidung neben Entwicklung von Stickstoffdioxid-Dämpfen. Der Auszug des schwarzen Breies mit warmem Benzonitril liefert beim Abdampfen gelbe Krystalle von Schwefel, der sich durch Oxydation von überschüssigem Schwefelwasserstoff durch die freiwerdende Salpetersäure gebildet hat. Bei langsamem Einleiten in eine halb-gesättigte Lösung bilden sich wenig Stickstoffdioxid-Dämpfe und beim Filtrieren findet sich eine kleine Menge des schwarzen, flockigen Niederschlages von Silbersulfid in dem braun gefärbten Filtrat, das nach einigen Tagen den feinen Körper abgesetzt hat und farblos geworden ist.

d) Verhalten gegen Ammoniak. In der halb-gesättigten Lösung entsteht nach einiger Zeit unter starker Erwärmung ein weißer, körniger Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{AgNO}_3, 2\text{NH}_3$. Er ist leicht löslich in Benzonitril selbst und in Wasser.

e) Verhalten gegen Kobaltochlorid: $2\text{AgNO}_3 + \text{CoCl}_2$ (blau) $= 2\text{AgCl}$ (gefällt) $+ \text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (rot gelöst). Es entspricht also genau demjenigen von Kobaltobromid gegen Silbernitrat (vergl. 1g).

Gießen, 14. April 1914.

¹⁾ Vergl. Hantzsch, Z. a. Ch. 19, 105 [1897].