

entweder liegt eine reine zweibasische Verbindung vor, oder es wird durch Hydrolyse aus einer zweibasischen Verbindung etwas Säure freigemacht, die dann auch größere Mengen einbasischen Salzes in Lösung hält.

370. Bruno Emmert: Über die Verbindungen des Pyridins und Picollins mit metallischem Natrium.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 13. August 1914.)

Anderson¹⁾, Weidel²⁾, Ahrens³⁾, Heuser und Stoehr⁴⁾ haben beobachtet, daß bei der Einwirkung von Natrium auf Pyridin, α -Picolin oder Chinolin dunkelgefärbte Massen entstehen, die sich unter dem Einfluß von Luft und Feuchtigkeit in ein kompliziertes Gemisch nicht gefärbter Substanzen verwandeln. Aus diesem Gemisch konnte neben größeren Mengen der angewandten Basen der Hauptsache nach γ, γ' -Dipyridyl, beziehungsweise γ, γ' -Dipicolyl oder Dichinolyl gewonnen werden. Ferner wurden Hydrierungsprodukte des Dipyridyls, wie Dipyridin, $C_{10}H_{10}N_2$, und Hexahydro- γ, γ' -dipyridyl isoliert. Über die Zusammensetzung der primär aus Natrium und Pyridin, Picolin oder Chinolin sich bildenden Verbindungen ist bis jetzt noch nichts bekannt geworden. Auch sind sie, da bei ihrer Darstellung nicht unter genügendem Luftabschluß gearbeitet wurde, noch niemals in auch nur annähernd reinem Zustande erhalten worden.

Bringt man völlig trockenes, reines Pyridin in einer Glasstöpsel- flasche, die dadurch etwa zur Hälfte angefüllt wird, mit Natrium zusammen und verdrängt vor dem Schließen die Luft durch reinen Stickstoff, so bedeckt sich bei Zimmertemperatur das Natrium in wenigen Minuten mit einer anfänglich gelbroten, später braunroten Schicht. Von dieser lösen sich bald Schlieren ab, welche allmählich die Flüssigkeit rot färben. Nach etwa einer Stunde macht die rote Färbung einem dunklen Grün Platz. Im Verlauf von ein bis zwei Tagen hat sich das Natrium in eine schwarzgrüne Masse verwandelt. Vermischt man das Pyridin mit Äther, so treten dieselben Reaktionen, nur viel langsamer, ein. Während der ganzen Reaktion ist keine Spur einer Wasserstoffentwicklung zu bemerken. Werden auf ein Molekül Natrium zwei Moleküle Pyridin genommen, so ist das Produkt von

¹⁾ A. 154, 270 [1870].

²⁾ M. 2, 491 [1881]; 3, 851 [1882].

³⁾ B. 21, 2929 [1888].

⁴⁾ J. pr. [2] 42, 429 [1890]; 44, 404 [1891].

gleichförmiger Beschaffenheit und völlig trocken, wird mehr Pyridin verwandt, z. B. drei oder vier Äquivalente, so bleibt die Masse durch überschüssiges Pyridin dauernd feucht. Wird dagegen nur ein Äquivalent Pyridin angewendet, so kann bei starkem Schütteln stellenweise metallisches Natrium freigelegt werden. Die Substanz verbindet sich so energisch mit Sauerstoff, daß sie sich, falls sie nicht durch überschüssiges Pyridin naß ist, beim Öffnen oder Zertrümmern des Gefäßes sofort unter lautem Geknatter entzündet. Die Selbstentzündlichkeit geht verloren, wenn die Natrium-Pyridin-Verbindung während ihrer Entstehung durch öfteres, wenn auch nur kurzes Öffnen des Gefäßes mit Luft in Berührung kommt. Aus diesem Grunde wurde die Selbstentzündlichkeit von früheren Autoren noch nicht festgestellt. Zur Darstellung von reinem Pyridin-Natrium wurde Natriumpulver mit einem großen Überschuß von Pyridin behandelt und das überschüssige Pyridin im Vakuum sorgfältig abdestilliert. Nach einer im experimentellen Teil näher beschriebenen Methode wurde dabei ermittelt, daß sich ein Atom Natrium mit zwei Molekülen Pyridin vereinigt.

α -Picolin gibt bei seiner Einwirkung auf Natrium ähnliche Erscheinungen wie Pyridin. Es treten zuerst rote, dann aber dunkelblaue Färbungen auf. Das Endprodukt ist von schwarzblauer Farbe und ebenfalls selbstentzündlich. Auch hier sind zwei Moleküle Picolin an ein Atom Natrium gebunden.

Über die Konstitution der besprochenen Verbindungen läßt sich bis jetzt noch schwer eine bestimmte Annahme machen. Am wahrscheinlichsten erscheint mir die Deutung, daß das Natrium eine Reihe von Koordinationsstellen besitzt und der Stickstoff des Pyridinkerns mit einer Nebervalenz an das Natriumatom gebunden ist, was der Formel $\text{Na} \begin{matrix} \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \\ \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \end{matrix}$ entspräche.

Unter diesem Gesichtspunkte ließe sich auch die Ammonium-Natrium-Verbindung $\text{Na} \cdot 5\text{NH}_3$ betrachten, deren Existenz von Ruff und Zedner¹⁾ wahrscheinlich gemacht wurde. Analog wäre für die Metallketyle die Formel $\begin{matrix} \text{R} \\ \text{R} \end{matrix} \text{CO} \dots \text{K}$ anzunehmen. Allerdings glauben Schlenk und Thal²⁾ solche Formeln für die Metallketyle ablehnen zu müssen; doch scheint der hierfür von ihnen angeführte Grund nicht absolut zwingend zu sein. Schlenk und Thal nehmen nämlich an, daß das bei der Bildung von Metallketyl aus Natriumalkoholat

¹⁾ B. 41, 1948 [1908]; Z. a. Ch. 70, 49 [1911].

²⁾ B. 46, 2840 [1913].

und Benzophenon als Zwischenprodukt gedachte Natriumbenzpinakonats nur nach dem Schema



zerfallen könne.

Die Bildung des γ, γ' -Dipyridyls aus Pyridin-Natrium ließe sich so erklären, daß bei der Einwirkung des Luftsauerstoffs gleichzeitig mit dem Natriumatom auch γ -ständige Wasserstoffatome der Oxydation anheimfallen, und daß sich darauf Pyridinkerne, welche schon vorher durch ein Natriumatom gekettet waren, mit einander verbinden. Die von Anderson, wie von Weidel und Russo beobachteten Hydrierungsprodukte des Dipyridyls, wie Dipyridin und Hexahydro- γ, γ' -dipyridyl, entstehen wohl bei den Arbeitsbedingungen der genannten Autoren so, daß der aus noch unverbrauchtem, metallischem Natrium und Wasser entstehende Wasserstoff die Reduktion schon fertigen Dipyridyls bewirkt.

Die Arbeit wird besonders auch zur Klärung dieser Frage fortgesetzt.

Experimentelles.

Ermittlung der Zusammensetzung des Pyridin-Natriums.

Ein Rundkolben von 200 ccm Inhalt, der durch Schliff mit einem nach abwärts gebogenen Glashahn verbunden war, wurde zunächst auf 15 mm evakuiert und gewogen. Dann wurde im Kolben durch Schütteln von 0.7—1 g Natrium unter heißem, absolut trockenem Xylol Natriumpulver hergestellt. Das Xylol wurde durch mehrmalige Dekantation durch Petroläther ersetzt und dieser durch den Glashahn im Vakuum völlig abgedampft. Der wieder auf 15 mm Druck evakuierte Kolben wurde gewogen, und so das Gewicht des Natriumpulvers ermittelt. Es wurde nun der äußere Schenkel des Glashahns zur Verdrängung der darin befindlichen Luft mit Pyridin angefüllt und darauf durch ihn 50—100 g Pyridin in den Kolben gesaugt. Um zu vermeiden, daß bei längerem Stehen Spuren von Luft in den evakuierten Kolben durch die Schliche treten, wurde reiner Stickstoff bis zur Ausgleichung des inneren mit dem äußeren Druck eingefüllt. Der so vorbereitete Kolben wurde auf die Schüttelmaschine gesetzt. Schon nach einigen Stunden war das Natrium zu einem so feinen Staub zerfallen, daß es sich kaum mehr absetzte. Nach 48-stündigem Schütteln wurde der Hahn des Kolbens mit einer Vorlage verbunden, welche konzentrierte Schwefelsäure enthielt und durch ein langes Chlorcalciumrohr mit der Vakuumpumpe verbunden war. Nachdem zunächst die Vorlage sorgfältig mit Wasserstoff gefüllt worden war, wurde auf 15 mm evakuiert und der Hahn, der Reaktionsgefäß und Vorlage verband, geöffnet. Bei 40° Wasserbadtemperatur ging das überschüssige Pyridin rasch

über, und es hinterblieb die schwarzgrün gefärbte Pyridin-Natrium-Verbindung. Nach etwa 2 Stunden wurde der Kolben gewogen und dann noch mehrere Stunden bei 40–60° evakuiert, wobei jedoch kein in Betracht kommender Gewichtsverlust mehr eintrat.

0.7835 g Na ergaben 6.1083 g Sbst. — 0.7182 g Na ergaben 5.8072 g Sbst.

$C_{10}H_{10}N_2Na$. Ber. Na 12.70. Gef. Na 12.83, 12.37.

Um das im Kolben befindliche Pyridin-Natrium unschädlich zu machen, wurde der Kolben mehrmals evakuiert, und darauf durch den Hahn langsam Luft eingesaugt, bis sich die ganze Substanz in eine schwach gelbliche Masse verwandelt hatte. Hierbei ist große Vorsicht nötig, da selbst bei allmählichem Luftzutritt öfters Feuererscheinungen auftreten, und sich der Kolben stark erwärmt. Bemerkt sei noch, daß das Natrium nach der Zersetzung größtenteils als Natriumsuperoxyd vorliegt. Wenigstens trat auf Zusatz von Permanganat und Schwefelsäure zu dem Kolbeninhalte starke Sauerstoffentwicklung ein.

Ermittlung der Zusammensetzung des α -Picolin-Natriums.

Hier wurde ganz wie oben verfahren, nur betrug die Wasserbadtemperatur während der Destillation 50–60°.

0.9868 g Na ergaben 8.6878 g Sbst.

$C_{12}H_{14}N_2Na$. Ber. Na 11.00. Gef. Na 11.36.

371. Rudolf Schenck und E. Breuning: Über den elektrische Leitfähigkeit bewirkenden Bestandteil der Phosphorluft. II

[Mitteilung a. d. Institut für physikal. Chem. a. d. Kgl. Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 25. Juli 1914.)

Die Tatsache, daß Luft, welche mit weißem Phosphor in Berührung gestanden hat, elektrische Leitfähigkeit besitzt, hat eine große Zahl experimenteller Untersuchungen veranlaßt. Diese haben ergeben, daß es sich um ein kompliziertes Phänomen handelt, und wir müssen gestehen, daß wir über den auffälligen Ionisierungsprozeß, welcher sich bei keinem andren chemischen Reaktionssystem in gleicher Stärke zeigt, und seinen Mechanismus auch heute noch nur unvollkommen unterrichtet sind.

Wir verzichten darauf, die große Literatur, welche über diesen Gegenstand vorhanden ist, im einzelnen wieder zu besprechen, verweisen vielmehr auf die gute Zusammenstellung der älteren Arbeiten