

einem anderen organischen Lösungsmittel genügend löslich, so ist die beschriebene Methode nicht anwendbar. Man kann in diesem Falle den aus Kaliumperchlorat und organischer Komponente bestehenden Niederschlag auf einem Papierfilter abfiltrieren, durch Abrauchen mit verd. Schwefelsäure und Verglühen alles Kaliumsalz in Kaliumsulfat überführen und aus diesem auf Kaliumperchlorat, bzw. Überchlorsäure umrechnen. Dieses Verfahren enthält jedoch so viele Fehlerquellen, daß es gegen die früher üblichen Verfahren, soweit diese anwendbar sind, keine Vorteile bietet; immerhin sind Fälle denkbar, in denen man zu diesem Verfahren seine Zuflucht nehmen muß.

Breslau, Chemisches Institut der Universität.

71. F. Arndt und P. Nachtwey:

Reinisolierung von Pyridin über das Perchlorat. Pyridin, Ammoniak und Indicatoren. Pyridinium-perchlorat als saure Ursubstanz.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 29. Januar 1926.)

Das in der voranstehenden Mitteilung erwähnte Pyridinium-perchlorat ist ausgezeichnet krystallisierbar und in kaltem Wasser verhältnismäßig schwer löslich. 100 ccm der bei 16° gesättigten Lösung enthalten 9.49 g, noch geringer ist die Löslichkeit in überchlorsäure-haltigem Wasser, so daß sich das Salz beim Versetzen von Pyridin mit 20-proz. Überchlorsäure schon weitgehend ausscheidet. Das Salz schmilzt, nach schwachem Sintern, bei 288° ohne Zersetzung, ist daher leicht rein identifizierbar. Kleine Mengen krystallisiert man besser aus Alkohol um; 100 ccm der bei 19° gesättigten absolut-alkoholischen Lösung enthalten 0.4543 g; bei 95-proz. Alkohol 1.2007 g.

Im bisherigen Schrifttum findet sich das Pyridinium-perchlorat erwähnt in einer Tabelle von V. Cordier¹⁾, welche den mikroskopischen Nachweis organischer Basen mittels Überchlorsäure betrifft; nähere Angaben fehlen dort, insbesondere über die Homologen des Pyridins. Das Wesentliche ist nun, daß die genannte Schwerlöslichkeit und Krystallisierbarkeit des Perchlorats nur für das einfache Pyridin gilt, nicht dagegen für seine Homologen. Einzeln untersucht wurden von uns Kahlbaumsches α -Picolin, ein käufliches Gemisch von β - und γ -Picolin, sowie käufliches α , α' -Lutidin: Diese ergeben nicht einmal mit 70-proz. Überchlorsäure Niederschläge. Das gleiche muß aber auch von allen in technischem Rohpyridin vorkommenden Homologen gelten; denn aus allen Fraktionen von technischem Rohpyridin erhielten wir mit 70-proz. Überchlorsäure entweder überhaupt keine Krystallisation oder größere oder kleinere Mengen von reinem Pyridinium-perchlorat. Die Ausfällung als Perchlorat gibt daher ein Mittel, um Pyridin vollkommen selektiv von seinen Homologen zu trennen.

Bekanntlich läßt sich vollkommen homologen-freies Pyridin durch Fraktionierung nicht gewinnen; bei Laboratoriums-Fraktionierung von ent-

¹⁾ V. Cordier, M. 43, 530 [1922].

wässertem Rohpyridin zeigt sich, selbst mit dem sonst so gut wirkenden Golodetz-Aufsatz, um den Siedepunkt des Pyridins (115°) überhaupt kein Haltepunkt, und selbst das durch Kolonnen-Fraktionierung isolierte Pyridin ist nicht homologen-frei. Die Gewinnung von völlig reinem Pyridin geschah vielmehr bisher durch Wegoxydation der Homologen, oder durch Krystallisation der Quecksilber(2)-chlorid-Doppelsalze, des Ferrocyanids oder besser der Zinkchlorid-Additionsverbindung. Letztere Methoden sind jedoch nicht vollkommen selektiv, solche Additionsverbindungen mit Zinkchlorid sind auch von den Homologen beschrieben²⁾; allerdings sind diese etwas weniger gut krystallisierbar, so daß es aus stark angereichertem Pyridin bei richtigem Arbeiten gelingt, die reine Zinkchlorid-Pyridin-Verbindung, und aus dieser reines Pyridin zu erhalten. Sicherheit auf Anrieb in dieser Beziehung besteht aber nicht, wie folgende Versuche zeigen:

Reines Pyridin wurde in üblicher Weise in die Zinkchlorid-Additionsverbindung übergeführt, diese aus pyridin-haltigem Wasser umkrystallisiert und getrocknet; Schmelzpunkt 208—210°. Durch kräftiges Erhitzen wurde das Pyridin ausgetrieben, wobei das erste Mal etwas Zinkchlorid mit überging; bei nochmaliger Destillation ging das Pyridin frei von Zinkchlorid über; Sdp.₇₄₀, beginnend bei 108°, steigend bis 114°, nicht höher. Das Pyridin war also etwas wasser-haltig, aber homologen-frei. Nunmehr wurde eine bei 122—125° siedende Fraktion von entwässertem technischen Rohpyridin (das ist die erste, pyridin-reichste Hauptfraktion) in gleicher Weise behandelt, die umkrystallisierte Zinkchlorid-Verbindung war schön krystallisiert, zeigte aber nach Sintern bei 190° Schmp. 198—200°, das daraus gewonnene Pyridin zeigte Sdp.₇₄₀, beginnend bei 108°, steigend bis 119,3°; es war also noch homologen-haltig.

Zur praktischen Gewinnung von reinem Pyridinium-perchlorat aus homologen-haltigem Pyridin verwendet man nicht die teure käufliche wäßrige Überchlorsäure, sondern wäßrige Salzsäure und technisches Natriumperchlorat.

Wird reines Pyridin mit der äquivalenten Menge 6-n. Salzsäure versetzt und mit dem Doppelten des Salzsäure-Volumens an 6-n. Natriumperchlorat-Lösung bei ca. 15° stehen gelassen, der Niederschlag abgesaugt und erst mit wenig 20-proz. Überchlorsäure, dann mit absol. Alkohol nachgewaschen und getrocknet, so beträgt die Ausbeute an Pyridinium-perchlorat 93—95% d. Th. Die angegebenen Konzentrations-Bedingungen sind so gewählt, daß das Löslichkeitsprodukt von Natriumchlorid nicht überschritten wird; der Niederschlag ist chlorid-frei. Ferner wurde ein Gemisch von reinem Pyridin mit der gleichen Menge einer bei 145—155° siedenden Fraktion von Rohpyridin³⁾ bis zum Verschwinden des basischen Geruches mit 6-n. Salzsäure und dem doppelten Volumen an 6-n. Natriumperchlorat-Lösung versetzt und in gleicher Weise aufgearbeitet; die Ausbeute an Pyridinium-perchlorat betrug ca. 80% d. Th. Ein Gemisch aus 1 Tl. Pyridin und 4 Tln. der obigen Fraktion ergab eine Ausbeute von ca. 42% an Pyridinium-perchlorat. In jedem Falle war der Schmelzpunkt der des Pyridinium-perchlorates. Man sieht, daß ein reichlicher Gehalt an Homologen die Ausfällung des Pyridins als Perchlorat zurückdrängt; immerhin kann das angegebene Verfahren einen ungefähren Anhalt über den Pyridin-Gehalt der einzelnen Fraktionen geben.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von reinstem Pyridin dient also entweder ein durch Kolonnenfraktionierung bereits stark angereichertes Pyridin, z. B. das Pyridin „rein“ von Kahlbaum, dessen Siedepunkt wir

²⁾ Monari, Rev. chim. med. farm. 2, 190 und J. 1884, 629; Lachowitz-Bandrowski, M. 9, 516 [1888]; Stöhr, J. pr. [2] 45, 31.

³⁾ Diese ist als pyridin-frei zu betrachten, da schon die vorhergehende Fraktion 140° bis 145° mit 70-proz. Überchlorsäure keinen Niederschlag mehr gab.

zu 112—117^o fanden, Hauptmenge 115—115,5^o, oder vordestilliertes technisches Rohpyridin. In letzterem Falle empfiehlt es sich, das technische Produkt zunächst mit Kaliumhydroxyd annähernd zu entwässern, da sonst der Siedepunkt, infolge Bildung niedrigsiedender Gemische mit Wasser, zu wenig Anhaltspunkte über die Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen gibt. Von dem entwässerten Rohpyridin verwendet man die bis 130^o übergehende Fraktion; die höheren Fraktionen würden, auch wenn noch etwas Pyridinium-perchlorat aus ihnen zu gewinnen ist, zu viel Natriumperchlorat verbrauchen. In jedem Falle versetzt man mit 6-n. Salzsäure bis zum Verschwinden des basischen Geruches, fügt dann etwas mehr als das dem Salzsäure-Volumen gleiche Volumen an 6-n. Natriumperchlorat-Lösung hinzu, läßt einige Stunden in der Kälte stehen, saugt scharf ab, wäscht mit wenig eiskaltem Wasser oder etwas 20-proz. Überschlorsäure nach und trocknet bei ca. 110^o. Infolge der hier gewählten größeren Chlorid-Konzentration enthält der Niederschlag zunächst ein wenig Natriumchlorid, welches aber, soweit es nicht schon durch das Nachwaschen entfernt wird, bei der Aufarbeitung nicht stört. Derartige Versuche wurden von uns in größerem oder kleinerem Maßstabe mit Pyridinsorten verschiedener Herkunft ausgeführt und ergaben stets reines Pyridinium-perchlorat. In einigen Fällen lag der Schmelzpunkt 2—3^o niedriger, was aber auf anhaftende Spuren hygroskopischer Mutterlaugensubstanz zurückzuführen und durch Waschen mit Alkohol und nochmaliges Trocknen zu beseitigen war.

Die Freimachung des Pyridins aus dem Perchlorat kann nach zwei Methoden geschehen:

1. Man versetzt das Perchlorat mit der äquivalenten Menge 50-proz. Natronlauge; es entsteht eine homogene Flüssigkeit, indem das entstandene Natriumperchlorat und das Wasser sich in dem Pyridin lösen; beim Destillieren auf dem Wasserbade unter vermindertem Druck bei gut gekühlter Vorlage gehen Pyridin und Wasser zusammen als niedrig siedendes Gemisch über. Der reichliche Wassergehalt muß durch wiederholtes Behandeln mit festem Kaliumhydroxyd entfernt werden, worin der Nachteil dieser Methode liegt. Freimachen mit festem Natriumhydroxyd hat sich nicht bewährt.

2. Man bringt das trockne Pyridinium-perchlorat in einen Destillationskolben und leitet unter Außenkühlung einen Strom von trockenem Ammoniakgas hindurch, den man so regelt, daß durch einen mit konz. Ammoniaklösung gefüllten Blasenähler hinter dem Kolben nur ein langsamer Strom austritt. Unter starker Erwärmung setzt sich das Ammoniakgas mit dem Perchlorat um, wobei der Kolbeninhalt allmählich breiig-flüssig wird. Das gebildete Ammoniumperchlorat hat einen ähnlichen Brechungsindex wie Pyridin, erscheint daher in der Flüssigkeit durchsichtig; noch vorhandenes Pyridinium-perchlorat ist daneben zu erkennen. Man unterbricht die Ammoniak-Behandlung, wenn noch ein Bruchteil des Pyridinium-perchlorats vorhanden ist, dann wird langsam bis auf etwa 60^o erwärmt, wobei das in der Kälte im Pyridin gelöste überschüssige Ammoniak teilweise sich mit dem noch vorhandenen Pyridinium-perchlorat umsetzt, teilweise in Blasen entweicht; zuletzt wird bei 60^o kurze Zeit ein Luftstrom durchgeleitet. Zur sicheren Entfernung von Ammoniakspuren kann man nachträglich noch etwas Pyridinium-perchlorat zufügen, nötig ist dies aber nicht (siehe unten). Nun wird auf dem Wasserbade unter vermindertem Drucke abdestilliert; das Destillat enthielt bei unseren Versuchen stets noch etwas Wasser, was sich

daran zu erkennen gibt, daß ein Teil bei Atmosphärendruck unter 115° überdestilliert. Durch längeres Stehen über gepulvertem Kaliumhydroxyd wird der größte Teil des Wassers entfernt, ein dann noch auftretender Vorlauf wird für sich mit Kaliumhydroxyd oder besser mit Bariumoxyd getrocknet. Auf diese Weise gelingt es, das Pyridin aus dem Perchlorat fast restlos zu gewinnen. Bei allen Versuchen mit Rohpyridin verschiedener Herkunft zeigte das so gewonnene Pyridin in wasserfreiem Zustande einen innerhalb $1/10^{\circ}$ konstanten Siedepunkt. Sdp. 739.5 114.2° ; Sdp. 755 115.0° . Ein Ansteigen des Siedepunktes im letzten Anteil wurde niemals beobachtet. Das Pyridin ist also homologen-frei. $D_4^{30} = 0.9819$; $D_4^{25} = 0.9765$. Schmp. -39° bis -40° .

Auf Grund des bisherigen Schrifttums ließ sich der Einwand erheben, daß das nach dem zweiten Verfahren freigemachte Pyridin Ammoniak enthalten müsse. Barthe⁴⁾ gibt nämlich an, daß sich Pyridin von Ammoniak durch Destillation nicht befreien lasse, daß reines Pyridin Lackmus nicht bläue, eine Bläuung von Lackmus vielmehr auf Ammoniak-Gehalt zurückzuführen sei; er habe sich überzeugt, daß das Pyridin, welches die Chemiker vor ihm in Händen gehabt hätten, $1-2\%$ (!) Ammoniak enthalten habe. Diese Angaben sind zum Teil in das Lehrbuch von Meyer-Jacobson⁵⁾ übergegangen. Hiernach war ein Ammoniak-Gehalt nicht nur in dem nach 2, sondern auch in dem nach 1 freigemachten Pyridin zu erwarten, letzteres infolge Mitfallens von Ammoniumperchlorat aus dem ammoniak-haltigen Rohpyridin. Diese Besorgnis schien uns anfangs um so berechtigter, als das nach obigen Verfahren gewonnene Pyridin in wäßriger Lösung sowohl Lackmuslösung wie Lackmuspapier bläut, letzteres allerdings nicht mit voller Stärke. Eine nähere Untersuchung der Frage hat jedoch die Angaben von Barthe nach keiner Richtung bestätigt. Um zunächst unabhängig von der Lackmusreaktion über den Ammoniak-Gehalt Aufschluß zu erhalten, wurden folgende Versuche angestellt:

Nachweis von Ammoniak in homologen-freiem Pyridin: 1 g Pyridin wird mit 10 ccm Wasser und 12 ccm 2-n. Cadmiumchlorid-Lösung versetzt, von dem abgeschiedenen dicken Brei der Additionsverbindung abgesaugt, und zu 10 ccm des Filtrates 20 ccm 2-n. Natriumcarbonat-Lösung hinzugegeben, vom abgeschiedenen Cadmiumcarbonat abfiltriert und zu 2 ccm dieses Filtrates 1 ccm Neßlers Reagens (3.2 g Quecksilber(2)-chlorid, 10—12 g Kaliumjodid, 80 ccm Wasser, 120 ccm 30-proz. Kalilauge) hinzugesetzt: Mischung bleibt zunächst vollkommen blank, erst nach längerem Stehen tritt eine schwach gelbliche Opalescenz auf, die sich nach etwa 10-stdg. Stehen als minimaler gelblicher Hauch zu Boden setzt. Dieses Versuchsbild wird im Folgenden als „negativer Befund“ bezeichnet. Sollte die Trübung oder der Niederschlag stärker sein, so sind die Reagenzien zu prüfen, oder unter Umständen ist in einem anderen Raume zu arbeiten.

Nummehr wurde zu 1 g Pyridin 0.1 ccm $n/10$ -Ammoniaklösung zugesetzt, was einem Ammoniak-Gehalt des Pyridins von 0.017% entspricht, und dann wie oben verfahren. Beim Zusatz des Neßlerschen Reagens trat sofort die typische bräunlich-gelbe Trübung auf, die sich nach mehrstündigem Stehen in hellbräunlichen Flocken zu Boden setzte, deren Menge etwa das Zehnfache wie beim obigen Versuch beträgt. Bei Zusatz von mehr Ammoniaklösung ist Trübung und Niederschlag entsprechend stärker. Man kann also auf diese Weise noch einen Ammoniak-Gehalt im Pyridin von 0.01—0.02% mit Sicherheit erkennen; ein Pyridin, das einen im obigen Sinne negativen Befund ergibt, enthält also sicher erheblich weniger als 0.01% Ammoniak, d. h. es ist praktisch ammoniak-frei.

4) Barthe, Bl. [3] 33, 659—61; C. 1905, II 259.

5) Meyer-Jacobson, Lehrbuch II, 3, 793 [1920].

Verwendet man Zinkchlorid statt des Cadmiumchlorids, so gelingt die Ausscheidung des Pyridins nicht so vollständig, man erhält daher auch bei ammoniak-freiem Pyridin mit Neßlers Reagens stets eine gelblich-weiße Trübung, die sich in Krystallfitterchen zu Boden setzt. Ein Ammoniak-Gehalt von obiger Größenordnung wird jedoch auch hier in gleicher Weise erkannt, woraus folgt, daß bei der Ausfällung des Pyridins als Zinkchlorid-Additionsverbindung kein Ammoniak in den Niederschlag geht.

Einen im obigen Sinne negativen Befund ergab bei unseren Versuchen jedes Pyridin, welches in wasserfreiem Zustande bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck destilliert worden war.

Reines Pyridin wurde bei 0° mit Ammoniak gesättigt, dann langsam bis auf etwa 60° erwärmt und nach Aufhören der Ammoniak-Entwicklung Luft durchgeleitet. Schon jetzt ergab das Pyridin bei obiger Probe nur noch einen schwach positiven Befund, nach der Destillation einen negativen.

Wenn also Barthe behauptet, daß sich Pyridin durch Destillation wohl von seinen Homologen, nicht aber von Ammoniak befreien lasse, so ist festzustellen, daß gerade das Umgekehrte der Fall ist. Auch gibt Barthe den Siedepunkt seines Pyridins zu 116—118° an, hat also gar kein reines Pyridin in Händen gehabt.

Das Gesagte gilt jedoch nur von wasserfreiem Pyridin. Bekanntlich bildet Pyridin mit etwa 3 Mol. Wasser⁶⁾ ein konstant bei 92—93° siedendes Gemisch, welches also bei der Destillation jedes stark wasserhaltigen homologen-freien Pyridins als erste Fraktion auftritt. Dies Gemisch wurde bei 0° mit Ammoniak gesättigt; bei langsamem Erwärmen entweicht viel Ammoniak, bei nachfolgender Destillation gingen die ersten Tropfen von 80° an, größere Mengen von 85° an über, Haltepunkt bei 93°, dann langsames Steigen bis 95°; der Vorlauf (80—93°) roch sehr stark nach Ammoniak, die Hauptfraktion 93—95° ergab bei obiger Probe stark positiven Befund, zeigte jedoch keinen deutlichen Ammoniak-Geruch mehr. Nunmehr wurde ein Gemisch von gleichen Molen Pyridin und Wasser zunächst als solches destilliert; etwa die Hälfte ging mit Sdp.₇₃₈ 92—95°, die andere Hälfte bei 95—115° über. Das gleiche Gemisch wurde bei 0° mit Ammoniak gesättigt, langsam erwärmt und dann destilliert; Sdp.₇₃₈ wieder bei 80° beginnend, ca. 10% der gesamten Menge gingen bis 92° über, Destillat von intensivem Ammoniak-Geruch. 2. Fraktion 92—95°, ca. 20% der Gesamtmenge, kein deutlicher Ammoniak-Geruch, Ammoniak-Probe stark positiv; 3. Fraktion: weitere 30%, Sdp. 95—100°; 4. Fraktion: Rest, Sdp. 100—115,5°; Ammoniak-Probe in letzterem negativ. Bei der Destillation von ammoniak- und wasser-haltigem Pyridin geht also praktisch alles Ammoniak mit den wasserhaltigen Vorläufen über.

Die oben erwähnte Bläuung von Lackmus in wäßriger Lösung tritt auch bei jedem Pyridin ein, das bei der obigen Ammoniak-Probe negativen Befund gab, auch bei Pyridin, welches aus der reinen Zinkchlorid-Additionsverbindung isoliert war und in welchem daher, nach dem Obigen, ein Ammoniak-Gehalt ausgeschlossen ist; auch Behandeln mit sekundärem Magnesiumphosphat (Kahlbaum), welches nach Barthe die Lackmusbläuung aufheben soll, änderte an diesem Verhalten nichts.

Im übrigen ist Bläuung von Lackmüstinktur durch wäßrige Pyridinlösungen auch theoretisch zu erwarten. Das Umschlagsintervall von Lackmuslösung wird zu p₁ 5—8 angegeben. Die Basizitätskonstante des Pyridins wird unter anderen⁷⁾ von Lundén⁸⁾ bei 25° zu 10^{-8,64}, von Kolthoff⁹⁾ bei

⁶⁾ Literatur siehe Meyer-Jacobson, Lehrbuch II, 3, 791, Fußnote 15 [1920].

⁷⁾ Goldschmidt, Salcher, Ph. Ch. **29**, 115 [1899]; Constam, White, Am. Soc. **29**, 42, 49 [1903]; Veley, Soc. **93**, 2137 [1908]; s. auch Landolt-Börnstein, Physik. chem. Tabellen [1923] II, 161.

⁸⁾ Lundén, Journ. de Chim. phys. **5**, 574—608 [1907]; C. **1908**, I 787.

⁹⁾ Kolthoff, Der Gebrauch von Farbenindicators, 1925, 2. Aufl., S. 217.

15^0 zu $10^{-8.90}$ angegeben. Aus letzterem Wert berechnet sich für eine wäßrige $n/_{10}$ -Pyridinlösung ein Wasserstoff-Exponent $p_H = 9.33$, also weit außerhalb des blauen Endes des angegebenen Umschlagsintervalles von Lackmustinktur.

Von der Richtigkeit der Voraussetzung dieser Überlegung suchten wir uns durch folgende Versuche zu überzeugen. Es wurde der p_H -Wert einer wäßrigen¹⁰⁾ $n/_{10}$ -Lösung von Pyridinium-perchlorat untersucht. Diese Lösung rötet Methylorange ausgesprochen, jedoch wird durch Säurezusatz die Rötung noch etwas stärker. Da das Umschlagsintervall von Methylorange zwischen 3.1 und 4.4 liegt, so muß der p_H der untersuchten Lösung etwas größer als 3.1 sein; eine obere Grenze ließ sich durch Messung im Doppelkeil-Colorimeter von Bjerrum-Arrhenius mit Brom-phenolblau als Indicator zu etwa 3.4 festlegen. (Gerade das hier in Frage kommende Gebiet für $p_H = 2.5 - 3.4$ läßt sich mit dem Apparat mangels eines geeigneten Indicators nicht messen.) Aus dem obigen (Kolthoffschen) Werte der Basizitätskonstante des Pyridins berechnet sich der p_H einer $n/_{10}$ -Pyridinsalzlösung zu 3.2¹¹⁾. Es besteht also kein Grund, an der Richtigkeit des obigen Wertes für die Basizitätskonstante des Pyridins zu zweifeln. Die von uns benutzten Lackmuslösungen waren: Lackmustinktur nach Kubel-Tiemann und nach May (beide frisch von Kahlbaum bezogen), ferner nach der Mohrschen Vorschrift bereitete Lackmuslösung. Durch Vergleich mit Puffergemischen nach Sørensen¹²⁾ (aus $1/_{20}$ -mol. Boraxlösung und $n/_{10}$ -Salzsäure) hatten wir die Grenze für die endgültige Bläuung (bei 10 Tropfen der Lackmuslösung auf 10 ccm Flüssigkeit) bei der Kubel-Tiemannschen zu $p_H = \text{ca. } 8.7$, bei der Mayschen zu $p_H = \text{ca. } 8.5$ gefunden. Dieselbe endgültige Bläuung wird auch durch wäßrige $n/_{10}$ -Pyridinlösung bewirkt. Eine einfache Rechnung zeigt aber, daß schon ein äußerst kleiner Bruchteil der äquivalenten Säuremenge genügt, um den p_H -Wert der Pyridinlösung in das Umschlagsintervall der Lackmuslösung zu bringen. Folgender Versuch bestätigte dies:

40 ccm $n/_{10}$ -Salzsäure wurden mit 20 Tropfen Lackmustinktur (Kubel-Tiemann) versetzt, und eine ca. $n/_{10}$ -Natronlauge zwecks Einstellung zufließen lassen; Umschlagsintervall des Indicators begann bei 39 ccm, beendet bei 41.4 ccm Lauge. 0.9909 g reines Pyridin wurden mit 40 ccm derselben $n/_{10}$ -Salzsäure und 20 Tropfen Lackmustinktur versetzt; Lösung zeigte bereits Intervallfarbe. Bei Titration mit der Lauge auf gleiche Bläuung wie oben wurden 40.85 ccm verbraucht. Die auf das Pyridin entfallende Differenz beim Laugenverbrauch der beiden Versuche liegt also fast innerhalb der hier recht weiten Fehlergrenzen. Ein wirklicher Ammoniak-Gehalt würde sich durch eine Vergrößerung dieser Differenz geltend machen können. Trotzdem erscheint es aber nicht angängig, hierauf eine Ammoniak-Bestimmung im Pyridin zu gründen, wie Barthe es angibt, schon deshalb nicht, weil der Umschlag der Lackmustinktur bekanntlich sehr wenig scharf ist und sogar bei ein und derselben Lösung infolge des Dichroismus weitgehend von der Beleuchtung abhängt. Im übrigen ist „Lackmus“ überhaupt kein chemisch klar definierter Begriff; vielleicht ist ein Teil der Bartheschen Befunde hierauf zurückzuführen.

¹⁰⁾ Für alle folgenden Versuche wurde „Leitfähigkeitswasser“ von Kahlbaum verwendet.

¹¹⁾ Hieraus folgt, daß die bekannte Titration von Pyridin mit Säure und Methylorange richtige Werte geben muß, wenn die Konzentration beim Endpunkt der Titration etwa $1/_{10}$ -Normalität entspricht. Für eine n -Pyridinsalz-Lösung berechnet sich dagegen der p_H zu etwa 2.5; bei Titration in n -Konzentration würde also der Endpunkt der Methylorange-Rötung schon vor dem Äquivalenzpunkt eintreten, d. h. man würde zu wenig Pyridin finden.

¹²⁾ Sørensen, *Bio. Z.* **21**, 177 [1909].

Während für eine reine $n/_{10}$ -Pyridinlösung aus der Basizitätskonstante des Pyridins bei 15° ein $p_H = 9.33$ folgt¹³⁾ und durch die obigen Lackmuslösungen tatsächlich ein $p_H > 8.7$ angezeigt wird, gibt diese Pyridinlösung mit Phenol-phthalein nur eine ganz schwache, wenn auch deutliche Rosafärbung. Da aber das Umschlagsintervall von Phenol-phthalein zwischen p_H 8.2 und 10 liegt, so müßte ein p_H von 9.33 schon eine recht starke Rotfärbung bewirken. Eine $1/_{20}$ -mol. Boraxlösung, deren p_H nach Sörensen 9.24 ist (was wir im Doppelkeil-Colorimeter von Bjerrum-Arrhenius mit Thymolblau als Indicator sehr genau bestätigt fanden¹⁴⁾), zeigt tatsächlich solche starke, wenn auch nicht endgültige Rotfärbung von Phenol-phthalein. Von den oben erwähnten Puffergemischen nach Sörensen zeigt das für $p_H = 8.29$ vorgeschriebene eine etwas schwächere, das für $p_H = 8.51$ vorgeschriebene eine etwas stärkere Rötung als die $n/_{10}$ -Pyridinlösung; für diese wird also von Phenol-phthalein ein p_H von etwa 8.4 angezeigt, von Kresolrot im Doppelkeil-Colorimeter sogar nur von 8.26. Es muß angenommen werden, daß es sich hier um einen, durch Einwirkung des freien Pyridins auf den Indicator bewirkten, „Basenfehler“ handelt, ähnlich dem „Eiweißfehler“ oder „Alkaloidfehler“ vieler Indicatoren. Hierfür spricht auch, daß die Rotfärbung einer mit Phenol-phthalein versetzten $n/_{10}$ -Pyridinlösung bei weiterem Zusatz von Pyridin noch mehr zurückgeht, ebenso auch die Rotfärbung der $1/_{20}$ -mol. mit Phenol-phthalein versetzten Boraxlösung auf Pyridinzusatz zurückgeht, wenn auch nicht auf den Betrag der reinen Pyridinlösung. Dieser durch freies Pyridin bewirkte „Basenfehler“ macht sich aber nur innerhalb des Umschlagsintervalls des Phenol-phthaleins geltend: Versetzt man 10 ccm $n/_{10}$ -Pyridinlösung mit einem kleinen Tröpfchen $n/_{10}$ -Natronlauge, wodurch der p_H der Lösung zwischen 10 und 11 gebracht wird, so tritt die volle Rötung des Phenol-phthaleins auf. Dies steht ja auch in Einklang mit der bekannten Tatsache, daß sich Pyridinsalze starker Säuren mit Natronlauge und Phenol-phthalein scharf titrieren lassen, wie dies in der voranstehenden Abhandlung für Pyridinium-perchlorat belegt wurde.

Hieraus und aus den eingangs erwähnten Eigenschaften des Pyridinium-perchlorats folgt, daß Pyridinium-perchlorat als saure Ursubstanz dienen kann, welche vor den sonst vorgeschlagenen den Vorteil hat, daß sie in jedem Laboratorium außerordentlich leicht und sicher rein dargestellt werden kann: Man versetzt käufliches Pyridin (bei sehr homologenreichem Rohpyridin den niedriger siedenden Anteil) mit käuflicher 20-proz. Überchlorsäure, krystallisiert den mit wenig Wasser nachgewaschenen Niederschlag aus Alkohol um, trocknet bei ca. 100° und kontrolliert den Schmelzpunkt. Eine Veränderung des Präparats an der Luft oder beim Aufbewahren wurde nicht beobachtet. Eine Einwaage des Präparats wird in Wasser gelöst und nach Zusatz von Phenol-phthalein mit der einzustellenden Lauge in der Siedehitze in üblicher Weise auf Rötung titriert.

Außer den auf Prozente Überchlorsäure ausgerechneten Titrationen der voranstehenden Abhandlung dienen folgende Einstellungen als Beleg:

Einstellung einer $n/_{10}$ -Salzsäure gegen reine Soda mit Methylrot: 0.2210, 0.1602 g Na_2CO_3 , Verbrauch an HCl: 41.8, 30.3 ccm, also Faktor: 0.9975, 0.9976; mit Phenol-

¹³⁾ Zusatz bei der Korrektur: Potentiometrisch wurden bei 17° Werte zwischen 9.4 und 9.5 gefunden.

¹⁴⁾ ebenso auch potentiometrisch.

phthalein in der Siedehitze: 0.1560, 0.1994 g Na_2CO_3 , Verbrauch an HCl : 29.5, 37.7 ccm, also Faktor: 0.9978, 0.9980. Faktor der Salzsäure, Mittelwert: 0.9978.

Einstellung einer ca. n_{10} -Natronlauge gegen diese Salzsäure mit Methylrot: 20.0, 40.0, 40.0 ccm NaOH verbrauchten HCl : 19.4, 38.9, 38.9 ccm, also Faktor der NaOH : 0.9679, 0.9704, 0.9704.

Einstellung der n_{10} -Natronlauge gegen reines Pyridinium-perchlorat: 0.3285, 0.2574, 0.6363 g Pyridinium-perchlorat verbrauchten an NaOH : 18.9, 14.8, 36.6 ccm, also Faktor: 0.9682, 0.9688, 0.9684.

Das Verfahren zur Reinisolierung von Pyridin über das Perchlorat ist zum D. R.-P. angemeldet.

72. Richard Anschütz:
Über das Auftreten von Funken beim Krystallisieren
von Schwefelkohlenstoff.

(Eingegangen am 23. Januar 1926.)

Der zu der Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft vom 14. Dezember 1925 von Hrn. Kollegen W. Biltz (Hannover) eingesandte Nachruf auf Hrn. Dr. Karl Asbrand enthält eine Beschreibung des Unglücksfalles, dessen Opfer unser begabter junger Kollege geworden ist. Danach hat er die tödliche Verletzung davongetragen bei der Explosion eines „mit Hilfe von flüssiger Luft bereiteten Kältebades von Schwefelkohlenstoff-Schnee“, das „infolge einer nicht mit Sicherheit festgestellten Initialwirkung“ explodierte.

Dies veranlaßt mich, eine Beobachtung mitzuteilen, die ich bei der Vorführung der Erstarrung von mit flüssiger Luft abgekühltem Schwefelkohlenstoff mehrfach gemacht habe, der sich in einem dünnwandigen Reagensglase befand. Während z. B. Alkohol, mit flüssiger Luft abgekühlt, in eine harte, durchsichtige Masse übergeht, die allmählich kleine Sprünge durchsetzen, krystallisiert der Schwefelkohlenstoff unter vernehmbarem Knistern, wobei ich öfter kleine Fünkchen in der Masse überspringen sah. Meist sprengte der erstarrende Schwefelkohlenstoff das Reagensglas. Es hatte den Anschein, als ob sich der Schwefelkohlenstoff beim Übergang in den festen Aggregatzustand ausdehnt wie das Wasser. Rohe, in dieser Richtung von mir in kleinem Maßstab unternommene Versuche hatten jedoch kein entscheidendes Ergebnis.

Ich halte es für meine Pflicht, auf die Funkenbildung beim Krystallisieren des Schwefelkohlenstoffes aufmerksam zu machen, selbst auf die Gefahr hin, daß diese Tatsache bereits durch eine mir entgangene Veröffentlichung bekannt sein sollte.

Darmstadt, den 22. Januar 1926.
