

das Product unzersetzt bei 58°, statt bei 52°, wie von Rupe angegeben. In der Wärme zeigt der Ester einen sehr angenehmen Geruch.

0.1528 g Sbst.: 0.3641 g CO₂, 0.0820 g H₂O.

C₉H₁₀O₃. Ber. C 65.02, H 6.08.

Gef. » 64.99, » 5.96.

Zur Verseifung wurden 2.6 g Substanz etwa 1 Stunde mit 5 ccm 25-procentigen methylalkoholischen Kalis gekocht, dann wurde der Alkohol verdampft und die klare, wässrige Lösung des Rückstandes mit Salzsäure angesäuert. Aether entzog dieser Flüssigkeit nahezu 2 g Mandelsäure, die sowohl für sich als im Gemisch mit einem Kahlbaum'schen Controllpräparat bei 118° schmolz.

0.1 g der durch Verseifen erhaltenen Säure brauchte bei Gegenwart von Phenolphthalein 6.62 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH, während sich 6.58 ccm berechnen.

Berlin, I. chem. Inst. der Universität; 11. April 1904.

414. H. Euler: Ueber Complexbildung. II. Pyridincomplexe.

(Eingegangen am 25. Juni 1904.)

Feste complexe Verbindungen des Pyridins sind mit Salzen folgender Metalle dargestellt¹⁾: Calcium, Zink, Cadmium, Quecksilber, Platin, Palladium, Silber, Gold²⁾, Blei, Kobalt, Nickel, Kupfer und Mangan. Dieselben enthalten 1—2 Moleküle Pyridin auf je ein Aequivalent Metall; hierbei ist von den Doppelsalzen, also von den Verbindungen zwischen Metallsalzen und Pyridinsalzen abgesehen.

Das chemische Verhalten zeigt, dass nicht alle von diesen Verbindungen in Lösung stabil sind. Genauere Resultate über die Beständigkeit der Pyridincomplexe liefert die vorliegende Mittheilung.

Die Stabilität der Complexe ist, wie in früheren Mittheilungen durch Constanten ausgedrückt. Wenn auch erinnert werden muss, dass denselben die der Formel

$$K = \frac{[Me][Py]^n}{[MePy_n]}$$

entsprechende einfache Bedeutung wohl nicht zukommt³⁾, so stellen diese Constanten doch quantitative Vergleichswerthe dar, welche gegebenenfalls leicht umgerechnet werden können. Diese Constanten bezw. die Concentration der Metallionen sind wie früher aus Löslich-

¹⁾ Vergl. F. Reitzenstein, Zeitschr. für anorg. Chem. 18, 256 [1898] und H. Grossmann, diese Berichte 37, 1253 [1904].

²⁾ Compt. rend. 136, 1557 [1903].

³⁾ s. Diese Berichte 37, 1711 [1904] u. ff.

keitsbestimmungen bezw. aus den elektromotorischen Kräften von Concentrationselementen berechnet worden. In Bezug auf die Angaben der folgenden Tabellen gilt das in diesen Berichten 36, 2881 [1903] Gesagte.

A. Silberpyridin-Complexe. Die Messungen der Tabelle 1 beziehen sich auf Nitrate.

Tabelle 1.

a	c	d	e	
freies [Pyridin]	⁺⁺ [AgPy ₂]	P Volt	[Ag ⁺]	$K = \frac{e \times a^3}{c}$
0.75	0.02	0.274	$1.8 \cdot 10^{-6}$	$5.0 \cdot 10^{-5}$
0.40	0.16	0.180	$7.1 \cdot 10^{-5}$	$7.1 \cdot 10^{-5}$
0.16	0.04	0.132	$4.6 \cdot 10^{-4}$	$7.5 \cdot 10^{-5}$

Löslichkeitsbestimmungen wurden an Silberoxyd und Silberchlorid ausgeführt.

Tabelle 2.

Subst. u. Temp.	Concentrationen		K
	freies Pyridin	⁺⁺ AgPy ₂	
Ag ₂ O 18°	0.98	$2.02 \cdot 10^{-2}$	$5.1 \cdot 10^{-5}$
AgCl 18°	1.00	$2.30 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$
AgCl 25°	0.99	$2.65 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$

Als Gesamtmittel der obigen und zahlreichen analogen Messungen wird für den Complex AgPy₂⁺ die Zerfallsconstante $K_{18} = 4 \cdot 10^{-5}$ gefunden.

Aus den bei 18° und 25° angestellten Löslichkeitsbestimmungen zeigt sich, wie der Pyridincomplex AgPy₂⁺ mit steigender Temperatur zerfällt. Der Temperaturcoefficient der Constante K beträgt etwa 7 pCt. pro Grad und ist also ein wenig kleiner als derjenige für Silbermethylamin und Silberäthylamin¹⁾ ermittelte.

Die Leitfähigkeit einer mit Silberoxyd gesättigten 1-n. Pyridinlösung beträgt bei 18° $K = 0.00265$. Die molekulare Leitfähigkeit der Silberbase in dieser Lösung ist also $\Lambda_{18} = 132$. Wie mit Ammoniak, Methyl- und Aethyl-Amin verbindet sich Silberoxyd

¹⁾ Diese Berichte 36, 2878 [1903].

mit dem äusserst schwach basischen Pyridin, also zu einer starken Base.

In mehrfacher Hinsicht bemerkenswerth ist das Nitrat des Silberpyridins, AgPy_2NO_3 . Dasselbe ist von Jörgensen¹⁾ beschrieben worden, welcher folgende Angaben macht: Löst man Silbernitrat in wenig Wasser und versetzt mit 4 Mol. Pyridin, so entsteht kein Niederschlag, auch Zusatz von Weingeist bringt keinen solchen hervor; versetzt man aber mit reichlich Aether, so entsteht ein sehr voluminöser, schneeweisser Niederschlag von oftmals centimeterlangen, dünnen Nadeln. Das Salz ist luftbeständig, schmilzt bei 87° und verliert bei 100° 2 Mol. Pyridin.

Jörgensen hat hier offenbar mit einer Uebersättigungserscheinung zu thun gehabt; ich habe die Uebersättigung noch bei keinem Salz so auffallend gefunden, wie beim vorliegenden, das zum Studium dieses Phänomens ein besonders geeignetes Material zu sein scheint.

Ferner liegt hier der seltene Fall vor, dass ein derartiges complexes Metallaminsalz schwerer löslich ist als das entsprechende einfache Salz. Da ein solcher Fall meines Wissens noch nicht sicher untersucht ist, habe ich zunächst einige Löslichkeits-Bestimmungen gemacht.

Tabelle 3.

Temp. 18°

Lösung	I	II	III	IV
Erhalten durch Mischung von	30 cem 1-n. Py 10 cem 1-n. AgNO_3	30 cem 1-n. Py 12 cem 1-n. AgNO_3	30 cem 1-n. Py 15 cem 1-n. AgNO_3	30 cem 1-n. Py 30 cem 1-n. AgNO_3
Normalität vor Krystallisation	0.75 Py 0.25 AgNO_3	0.714 Py 0.286 AgNO_3	0.666 Py 0.333 AgNO_3	0.50 Py 0.50 AgNO_3
Normalität des Silbers nach d. Krystallisation	0.211	0.213	0.214	0.145

Die Löslichkeit des Silberpyridinnitrates erhöht sich mit steigen-der Temperatur um etwa 2–3 pCt. pro Grad.

Bei sämmtlichen Versuchen schied sich das gleiche Salz, AgPy_2NO_3 , ab.

Krystalle aus Lösung I. Ber. Ag 32.0. Gef. Ag 32.8.

» » » IV. » » 32.9. » » 33.17.

Die Ausscheidung dieses Salzes ist besonders bei Lösung IV be-achtenswerth, wo ein Analogon zu dem früher von A. Reychler²⁾ vermutheten Salz, $\text{AgNH}_3\cdot\text{NO}_3$, hätte auftreten können, um so mehr,

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 33, 502.

²⁾ Diese Berichte 16, 990, 2420 und 2425 [1883].

als — im Gegensatz zu Ammoniak — bei Anwesenheit gleicher Äquivalente Pyridin und Silbernitrat das Löslichkeitsproduct $\text{Ag} \times \text{OH}$ nicht überschritten wird, also kein Silberoxyd ausfällt. Die Verhältnisse liegen also hier ganz wie die beim Ammoniak von Kurilow¹⁾ und neuerdings von Reychler²⁾ gefundenen. Ein Radical R. Ag (wenn $\text{R} = \text{NH}_3$, Py u. dergl.) scheint sich nicht oder nur in äusserst geringer Menge zu bilden³⁾; dieses Resultat wird auch durch Messungen an Concentrationselementen bestätigt.

Im Anschluss an die Messungen über die Stabilität des Silberpyridincomplexes wurde noch an Concentrationsketten der Gehalt an freien Silberionen in solchen Lösungen untersucht, welche gleichzeitig Ammoniak und Pyridin enthalten. Es schien nicht ganz ausgeschlossen, dass sich gemischte Ammoniak-Pyridin-Silbercomplexe von noch höherer Stabilität als die reinen Ammoniakcomplexe bilden.

Tabelle 4.

Versuch	Zusammensetzung der Lösungen I	Lösung II	P Volt	$[\text{Ag}]^+$
1	$\begin{cases} 0.50\text{-}n. \text{Py} \\ 0.50\text{-}n. \text{NH}_3 \\ 0.02\text{-}n. \text{AgNO}_3 \end{cases}$	0.10- <i>n.</i> AgNO_3	0.416	$6.5 \cdot 10^{-3}$
2	$\begin{cases} 1.00\text{-}n. \text{NH}_3 \\ 0.02\text{-}n. \text{AgNO}_3 \end{cases}$	»	0.456	$1.2 \cdot 10^{-9}$
3	$\begin{cases} 0.25\text{-}n. \text{Py} \\ 0.50\text{-}n. \text{NH}_3 \\ 0.25\text{-}n. \text{AgNO}_3 \end{cases}$	»	0.259	$3.1 \cdot 10^{-6}$
4	$\begin{cases} 0.75\text{-}n. \text{NH}_3 \\ 0.25\text{-}n. \text{AgNO}_3 \end{cases}$	»	0.330	$1.9 \cdot 10^{-7}$

Der Vergleich von Versuch 1 mit 2 und von 3 mit 4 zeigt, dass der Complex $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ nicht nur erheblich stabiler ist als AgPy_3^+ , sondern auch als AgNH_3Py^+ .

B. Zink-Pyridin-Complex. Die Messungen wurden an den Sulfaten in Gegenwart von 0.01-*n.* Schwefelsäure vorgenommen, als Lösung I wurde eine 0.05-*n.* Zinksulfatlösung angewandt; es wurde angenommen, dass dieselbe 0.021-*n.* in Bezug auf Zinkionen ist.

¹⁾ Bull. Acad. St. Pétersbourg 17, 149; Chem. Centralblatt 1903 II, 97.

²⁾ Journ. de Chim. Phys. 1, 345 [1903].

³⁾ Das von Reychler beschriebene Nitrit AgNH_3NO_2 ist als Ammoniumsalz der silbersalpetrigen Säure aufzufassen (AgNO_2NH_4).

Wegen der Unsicherheit dieses Werthes¹⁾ sind in folgender Tabelle die Reihen e und f nicht genauer berechnet worden; auch seien hier, ebenso wie beim Cadmium, nur diejenigen Messungen mitgetheilt, welche an relativ concentrirten Pyridinlösungen erhalten wurden²⁾. Auch in diesen ergibt sich für den Complex die empirische Formel ZnPy_2 . Vermuthlich besitzt derselbe auch in Lösung die Zusammensetzung $\text{ZnPy}_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

Tabelle 5.

a	c	d	e	f
freies [Pyridin]	ZnPy_2	P Volt	Zn	$K = \frac{e \times a^2}{c}$
0.98	0.0075	0.043	$7.2 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-2}$
1.98	0.0075	0.064	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-2}$
1.96	0.014	0.054	$3.1 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-2}$

C. Cadmium-Pyridin-Complex. Auch hier arbeitete man mit den Sulfaten und schaltete die complexen Lösungen gegen eine 0.05-n. Cadmiumsulfatlösung. Die Dissociation derselben ist bekanntlich noch unsicherer als diejenige des Zinksulfates; es wurde mit dem Ionengehalt 0.02 gerechnet. Die empirische Formel des Complexes in Lösung ist CdPy_2 .

Tabelle 6.

a	c	d	e	f
freies [Pyridin]	CdPy_2	P Volt	Cd	$K = \frac{e \times a^2}{c}$
0.85	0.025	0.046	$5.4 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$
0.98	0.0075	0.058	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-2}$
1.70	0.025	0.060	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-2}$

D. Nickel-Pyridin-Complex. Die untersuchten Sulfate wurden gegen eine 0.1-n. Nickelsulfatlösung gemessen; es wurde aus der Leitfähigkeit der Letzteren berechnet, dass dieselbe 0.04-n. in Bezug

¹⁾ Vergl. M. T. Godlewski, Bull. de l'Acad. de Cracovie II, Mars 1903.

²⁾ Auch dann war der Zusatz einer kleinen Menge Schwefelsäure nothwendig, um das Ausfallen von Zinkhydroxyd zu verhindern; alle complexen Lösungen waren 0.01-n. in Bezug auf Schwefelsäure. Beim Cadmium war ein solcher Zusatz nicht nöthig.

auf Nickelionen ist. Auch hier ist nach der empirischen Formel NiPy_2 in Lösung das Salz $\text{NiPy}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4$ anzunehmen.

Tabelle 7.

a	c	d	e	f
freies [Pyridin]	$^{++}$ [NiPy ₂]	P Volt	$^{++}$ Ni	$K = \frac{c \times a^2}{c}$
0.96	0.013	0.050	$7.8 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-2}$
0.98	0.0075	0.056	$4.9 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-2}$
1.98	0.0075	0.076	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-2}$

Zur Zusammenfassung seien die Constanten der untersuchten Pyridinmetallcomplexe und diejenigen der entsprechenden Ammoniakverbindungen neben einander gestellt; für die zweiwerthigen Metalle sind die Quadratwurzeln aus den Zerfallsconstanten angegeben.

Tabelle 8.

Metall	Pyridin K	Ammoniak K
Ag	$\text{AgPy}_2 \ 4 \cdot 10^{-5}$	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2 \ 5 \cdot 10^{-8}$
Ni	$\text{NiPy}_2 \ 2.5 \cdot 10^{-1}$	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_4 \ 1.1 \cdot 10^{-5}$
Cd	$\text{CdPy}_2 \ 1.4 \cdot 10^{-1}$	$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4 \ 3.2 \cdot 10^{-4}$
Zn	$\text{ZnPy}_2 \ 2.8 \cdot 10^{-1}$	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4 \ 1.6 \cdot 10^{-3}$

Das Pyridin bildet mit allen untersuchten Metallionen Complexe von viel geringerer Stabilität als das Ammoniak. Es darf hieraus wohl der Schluss gezogen werden, dass das Gleiche für die übrigen Metalle, z. B. für die Platinmetalle, gilt, bei welchen Untersuchungen nach obigen Methoden schwerer ausführbar sind.

Als Resultat ergibt sich also, dass schon ein geringer (berechenbarer) Ueberschuss von freiem Ammoniak hinreichen muss, um — soweit nicht Nebenreactionen eintreten — in kürzerer oder längerer Zeit, das Pyridin aus gelösten Platinpyridinverbindungen zu verdrängen. Aus der geringeren Stabilität der Pyridincomplexe lassen sich denn auch zahlreiche Thatsachen ableiten, welche S. M. Jörgensen über Platinpyridinverbindungen bekannt gemacht hat.

Stockholm's Högskola.