

Geschmolzener Kalk liefert also bei Gegenwart von Silicium im Ueberschuss ein Calciumsilicid von der Formel CaSi_2 , welches identisch ist mit dem von Wöhler auf anderem Wege erhaltenen. Seine Reaction mit Wasser verläuft durchaus verschieden von der des Calciumcarbids; sie vollzieht sich ausserordentlich träge unter Entwickelung von Wasserstoff. Verdünnte Salzsäure greift viel rascher an, es entweicht ebenfalls Wasserstoff, aber es bildet sich nie ein fester Siliciumwasserstoff.

172. Carl Renz: Verbindungen von Thalliumchlorid mit organischen Basen.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 5. März 1902.)

Auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath Ladenburg unternahm ich es, einige Doppelverbindungen des Thalliumchlorids mit organischen Basen zu untersuchen. Bis jetzt sind derartige Verbindungen nur mit Ammoniak und Chlorammonium dargestellt worden; sie haben die Zusammensetzung $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ und $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl}^1$). Das Thalliumchlorid vereinigt sich jedoch auch mit zahlreichen organischen Basen und liefert gut krystallisirende und wohlcharakterisierte Körper. Es verbindet sich sowohl mit den freien Basen, als auch mit ihren Chlorhydraten, entsprechend der Ammoniak- und Chlorammonium-Verbindung.

Die Verbindungen der freien Basen mit Thalliumchlorid entstehen durch Versetzen der alkoholischen Lösung der Basen mit einer Lösung von Thalliumchlorid in absolutem Alkohol oder Aceton.

Die Verbindungen der salzauren Salze der Basen mit Thalliumchlorid entstehen entweder durch Vermischen einer verdünnt salzauren Thalliumchlorid-Lösung mit der salzauren Lösung der Base, oder durch Auflösen der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Verbindungen in verdünnter Salzsäure.

Das zu den Versuchen benutzte Thalliumchlorid wurde nach der von Werther²⁾ angegebenen Methode dargestellt. Dasselbe löst sich in Wasser, Alkohol und Aceton leicht zu einer klaren Flüssigkeit auf. Die salzaure Lösung des Thalliumchlorids gewinnt man durch Zusatz von Salzsäure zu der wässrigen Lösung, wobei sich bisweilen weisse, silberglänzende Blättchen abscheiden, die vor der Benutzung der Lösung abfiltrirt werden müssen und wahrscheinlich mit

¹⁾ Willm., Ann. Chim. [4] 5, 28.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 91, 390.

der von Werther durch Lösen von Thalliumoxyd in Salzsäure erhaltenen Verbindung identisch sind.

Im Allgemeinen möchte ich über die erhaltenen Doppelverbindungen bemerken, dass ihre Eigenschaften von denen des Thalliumchlorids wesentlich verschieden sind. Sie sind recht beständig und garnicht hygroskopisch. Kaltes Wasser wirkt auf die Verbindungen mit den freien Basen unmittelbar zersetzend ein, weit weniger jedoch auf die salzauren Doppelsalze. Bei der Destillation spalten sich dieselben in ihre Bestandtheile. Das Chlor lässt sich leicht durch Jod oder Brom ersetzen. Eine der einfachsten Verbindungen dieser Art, das Thalliumjödidammoniumjöd, ist schon früher von Niklès¹⁾ dargestellt worden. Auch existiren Verbindungen mit zwei verschiedenen Halogenen, z. B. das Thalliumjöd-Pyridinchlorhydrat.

Es wurden näher untersucht:

- Thalliumchlorid-Pyridin,
- Thalliumchlorid-Pyridinchlorhydrat,
- Thalliumjöd-Pyridin,
- Thalliumjöd-Pyridinjödhydrat,
- Thalliumchlorid-Chinolin,
- Thalliumchlorid-Chinolinechlorhydrat,
- Thalliumjöd-Chinolinjödhydrat,
- Thalliumchlorid-Camphylaminchlorhydrat,
- Thalliumchlorid-Atropinchlorhydrat,
- Thalliumchlorid-Hyoscyaminchlorhydrat,
- Thalliumchlorid- β -Naphtylaminchlorhydrat.

Thalliumchlorid-Pyridin, $TlCl_3(C_5H_5N)_3$.

Beim Eingießen von Pyridin in eine alkoholische Lösung von Thalliumchlorid entsteht sofort ein schwerer, glänzend weisser, krystallinischer Niederschlag von Thalliumchlorid-Pyridin. Dasselbe wird abgesaugt und mit absolutem Alkohol, in welchem es allerdings etwas löslich ist, gewaschen. Aus dem Filtrat scheidet sich der beim Waschen gelöste Theil in kleinen, weissen Nadeln ab. Ich bemerke noch, dass es zur Gewinnung des reinen Doppelsalzes nötig ist, dass die alkoholische Lösung keine freie Salzsäure enthält. Das Salz ist an der Luft sehr beständig und nicht hygroskopisch. Durch Wasser wird es sofort unter Abscheidung von Thalliumoxyd zersetzt. In Alkohol ist es, wie schon erwähnt, ziemlich löslich, ebenso in verdünnter Salzsäure.

Ber. C 32.87, H 2.76, N 7.69, Cl 19.42.

Gef. » 33.39, » 3.10, » 7.88, » 19.56.

¹⁾ Journ. de Pharm. [4] 1, 25.

Thalliumchlorid-Pyridinchlorhydrat, $[TlCl_3]_2[C_5H_5N \cdot HCl]_3$.

Wird eine salzaure Thalliumchlorid-Lösung mit einer Lösung von salzaurem Pyridin versetzt, so scheidet sich sofort ein weisser Niederschlag ab, der in überschüssiger Salzsäure löslich ist und sich darans beim Stehen in prächtigen, weissen Krystallen ausscheidet, die in Alkohol und verdünnter Salzsäure löslich sind. Gegen Wasser ist die Verbindung weit beständiger als das Thalliumchlorid-Pyridin. Nach dem Absaugen und Trocknen über Natronkalk ergab die Analyse:

Ber. C 18.6, H 1.87, N 4.35, Cl 32.89.

Gef. » 18.78, 18.87, » 2.11, 2.07, » 4.78, » 32.75.

Das aus einer alkoholischen Lösung von Thalliumchlorid mit Pyridin gewonnene Thalliumchlorid-Pyridin (s. vorige Verb.) löst sich leicht in verdünnter Salzsäure, besonders bei mässigem Erwärmen. Aus der ziemlich gesättigten Lösung scheiden sich bei längerem Stehen prächtige, glänzend weisse, bisweilen mehrere Centimeter lange und zu Büscheln vereinigte Nadeln ab, im Aussehen ähnlich dem Thalliumsulfat. Auch dieses Salz ist leicht löslich in Alkohol und verdünnter Salzsäure. Der abgesaugte und über Natronkalk getrocknete Körper ergab:

Ber. C 18.6, H 1.87, N 4.35, Cl 32.89.

Gef. » 19.0, » 1.99, » 4.01, » 32.98, 32.69.

Während es nun nahe lag, anzunehmen, dass das zuletzt beschriebene Chlorhydrat entsprechend seiner Muttersubstanz die Zusammensetzung $TlCl_3(C_5H_5N \cdot HCl)_3$ besitzen würde, zeigt die Analyse doch, dass sich in beiden Fällen das gleiche Doppelsalz bildet, nämlich $(TlCl_3)_2(C_5H_5N \cdot HCl)_3$. Zur weiteren Controlle wurde noch der Schmelzpunkt beider Verbindungen bestimmt und ergab sich in Ueber-einstimmung für beide Salze zu 130°.

Thalliumjodid-Pyridin, $TlJ_3 \cdot C_5H_5N$.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur reagirt das Thalliumchlorid-Pyridin mit Jodkaliumlösung, indem das Chlor durch Jod ersetzt wird, unter gleichzeitiger Bildung von Chlorkalium. Weit leichter geht der Chlorersatz bei erhöhter Temperatur vor sich. Zur Darstellung des Doppelsalzes wird fein zerriebenes Thalliumchlorid-Pyridin unter Umschütteln in eine kochend heisse, ziemlich concentrirte, überschüssige Jodkaliumlösung eingetragen. Die Umsetzung geht sofort von Statten unter Bildung eines geringen, tief orangerothen Niederschlages, während der grösste Theil des Salzes in der heissen Jodkaliumlösung, die es ziemlich leicht mit rother Farbe aufnimmt, gelöst bleibt. Heiss filtrirt, scheidet sich die Verbindung beim Erkalten des Filtrats in reichlicher Menge als dunkel orangerothes, krystallinisches Pulver aus. In Alkohol ist es leicht mit rother Farbe löslich.

Ber. N 2.11, J 57.33.

Gef. » 2.04, » 57.19.

Das Thalliumjodid-Pyridin löst sich leicht in verdünnter Salzsäure, besonders in der Wärme, mit gelber Farbe auf. Beim Erkalten scheidet sich das Thalliumjodid-Pyridinchlorhydrat in glänzenden Nadeln aus. Dieses Doppelsalz wird noch näher untersucht werden.

Thalliumjodid-Pyridinjodhydrat, $(\text{TlJ}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HJ})_3$.

Auch das Thalliumchlorid-Pyridinchlorhydrat reagiert mit Jodkaliumlösung, und es wird ohne Störung der Doppelverbindung das Chlor in beiden Componenten durch Jod ersetzt. Beim Eintragen von Thalliumchlorid-Pyridinchlorhydrat in eine heisse, ziemlich concentrirte Jodkaliumlösung scheidet sich anfangs die Verbindung als geschmolzene, grünglänzende Masse am Boden des Gefäßes ab. Davon abfiltrirt, fällt das



aus dem tiefroth gefärbten Filtrat beim Erkalten als prächtig zinnoberrothes, krystallinisches Pulver aus, das abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen wurde. In Jodkaliumlösung ist es ziemlich, in Alkohol leicht mit rother Farbe löslich.

Ber. C 10.06, H 1.01, N 2.35.

Gef. » 10.40, » 1.32, » 2.44.

Thalliumchlorid-Chinolin, $\text{TlCl}_3(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_3$,

bildet sich analog der entsprechenden Pyridinverbindung beim Eintragen von Chinolin in eine alkoholische Thalliumchloridlösung. Es ist ein weisses Krystallpulver von der Zusammensetzung $\text{TlCl}_3(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_3$.

Ber. N 6.03, Cl 15.24.

Gef. » 6.00, » 15.30.

Thalliumchlorid-Chinolinchlorhydrat, $\text{TlCl}_3(\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl})_2$, entsteht auf dieselbe Weise wie das entsprechende Pyridin-Doppelsalz und krystallisiert aus verdünnter Salzsäure in schwach röthlich gefärbten Nadeln. Das mehrfach aus Salzsäure umkrystallisierte Product ergab:

Ber. N 4.37, Cl 27.63.

Gef. » 4.82, » 27.59.

Thalliumjodid-Chinolinjodhydrat, $\text{TlJ}_3(\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HJ})_2$,

bildet sich aus dem vorigen Salz durch Jodersatz analog der entsprechenden Pyridinverbindung und krystallisiert aus Alkohol in schönen, rothen Tafeln.

Ber. N 2.55, J 57.74.

Gef. » 2.70, » 57.73.

Thalliumchlorid-Camphylaminchlorhydrat,
 $\text{TlCl}_3(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HCl})_2$,

scheidet sich aus einer salzauren Camphylaminlösung auf Zusatz von salzsaurer Thalliumchloridlösung als schwerer, gelblich-weißer Niederschlag ab, der, in heißer Salzsäure gelöst, daraus in kleinen Nadeln auskrystallisiert.

Ber. N 4.07, Cl 25.70.
 Gef. » 4.30, » 25.51.

Thalliumchlorid-Atropinchlorhydrat, $\text{TlCl}_3\cdot\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3\cdot\text{HCl}$.

Atropin, in verdünnter Salzsäure gelöst, wird mit salzsaurer Thalliumchloridlösung versetzt. Der entstandene weiße Niederschlag wird unter geringem Erwärmen in verdünnter Salzsäure gelöst und krystallisiert daraus in schönen, weißen Nadeln, die auch in Alkohol leicht löslich sind.

Ber. C 32.00, H 3.80, N 2.20, Cl 22.29.
 Gef. » 31.55, » 3.76, » 2.42, 2.55, » 22.41.

Thalliumchlorid-Hyoscyaminchlorhydrat,
 $\text{TlCl}_3\cdot\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3\cdot\text{HCl}$,

entsteht auf dieselbe Weise, wie das Thalliumchlorid-Atropinchlorhydrat und ist ein weißes Krystallpulver.

Ber. C 32.00, H 3.80, N 2.20, Cl 22.29.
 Gef. » 32.01, » 3.97, » 2.56, 2.70, » 22.47.

Bedeutend leichter löslich in Salzsäure sind das Thalliumchlorid-Tropinchlorhydrat und das Thalliumchlorid-Tropidinchlorhydrat, die nicht auskrystallisieren und beim Abdampfen als weiße, krystallinische Massen zurückbleiben.

Thalliumchlorid- β -Naphtylaminchlorhydrat,
 $\text{TlCl}_3(\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HCl})_3$.

Beim Hinzufügen von salzsaurer Thalliumchloridlösung zu einer solchen von salzaurem β -Naphtylamin scheidet sich die obige Verbindung in silberglänzenden Blättchen ab. Zur Reinigung wurde sie aus warmer, verdünnter Salzsäure mehrfach umkrystallisiert.

Ber. C 42.25, H 3.90, N 4.94, Cl 24.96.
 Gef. » 42.31, 42.21, » 3.65, 4.23, » 4.83, » 25.20.

Im Gegensatz zu dem Verhalten des β -Naphtylamins bildet das α -Naphtylamin keine krystallisirende Verbindungen mit Thalliumchlorid. Beim Zusatz einer alkoholischen Thalliumchloridlösung zu einer solchen von α -Naphtylamin in Alkohol bildet sich nach kurzem Stehen eine sehr schön tiefviolet gefärbte Lösung, aus der sich nach mehrtätigem Stehen ein violet gefärbter Niederschlag abscheidet. Beim Vermischen der salzauren Lösungen entsteht eine grüne Färbung, die jedoch wieder verschwindet, während nach längerem Stehen Thallium-

oxyd ausfällt. Die verschiedenen Färbungen röhren wahrscheinlich von Oxydationsproducten des α -Naphtylamins her, indem das Thalliumchlorid hier ähnlich dem Eisenchlorid zu wirken scheint¹⁾.

Anilin und dessen Homologe scheinen mit Thalliumchlorid nur unter weitgehender Zersetzung zu reagiren, und es wurden keine einheitlichen Verbindungen erhalten. Das Verhalten der methylirten und äthylierten Aniline wird noch eingehender untersucht werden.

Da, wie die vorliegenden Versuche zeigen, eine grosse Zahl von Thalliumchloridverbindungen mit organischen Basen existirt, die leicht ausfallen, gut krystallisiren und sich hinsichtlich ihrer Löslichkeit verschieden verhalten, so werden dieselben in vielen Fällen zur Charakterisirung organischer Basen mit Vortheil verwendet werden können.

Ich bin damit beschäftigt, in dieser Richtung weiter zu arbeiten.

173. Arthur Rosenheim und Willy Loewenstein:
Ueber Verbindungen des Antimonpentachlorides mit organischen Säuren.

[II. Mittheilung: Ueber Molekularverbindungen anorganischer Halogenide]²⁾.
(Vorgetr. in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

In der ersten Mittheilung war von Rosenheim und Stellmann gezeigt worden, dass Antimonpentachlorid mit einer grossen Anzahl sauerstoffhaltiger organischer Körper zu theilweise recht beständigen Verbindungen sich vereinigt; es bestand ein offensbarer Parallelismus zwischen diesem Vorgange und den kurz vorher von Baeyer und Villiger beobachteten, auf die Vierwerthigkeit des Sauerstoffes zurückgeföhrten Reactionen. Von den dort beschriebenen Körperklassen wurden zunächst die Verbindungen der Säuren eingehender untersucht, da, wie schon die Vorversuche zeigten, hierbei stöchiometrische Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der entstehenden Körper und der Structur der reagirenden Säure deutlich zu Tage traten, und damit dem Hauptzwecke dieser Versuchsreihen, Aufschlüsse über die Structur der sogenannten »Molekularverbindungen« zu erhalten, am besten gedient war. Die bisher erhaltenen Resultate, an deren Vollständigung noch längere Zeit zu arbeiten ist, seien im Folgenden mitgetheilt.

Die Untersuchung erstreckt sich vorläufig auf die bei der Einwirkung des Antimonpentachlorides auf einige gesättigte Mono- und

¹⁾ Ann. d. Chem. 129, 255.

²⁾ I. Mittheilung: diese Berichte 34, 3377 [1901].