

20. C. Frommüller: Ueber einige Doppelsalze des Thalliumcyanürs (Tl CN) und ein neues Thalliumcyanürcyanid.

(Eingegangen am 25. Decbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bezüglich des Cyanthalliums Tl CN (cfr. diese Berichte VI, S. 1178) bleibt mir noch nachzutragen, dass dasselbe beim Kochen seiner Lösung mit Schwefel leicht in Rhodanthallium übergeht. Der ungelöste Schwefel färbt sich rothbraun, indem eine geringe Menge Schwefelthallium gebildet wird. Das entstandene Rhodanthallium scheidet sich aus der filtrirten Lösung in schönen, weissen, atlasglänzenden Blättchen aus. Da dasselbe schon von Carstanjen durch Fällen eines Thalliumsalzes mit Rhodankalium dargestellt ist (J. B. 1867, 281), habe ich mich begnügt, diese neue Entstehungsweise zu constatiren und durch einige qualitative Versuche die Sulfo-cyansäure nachzuweisen.

Von den Doppelverbindungen, welche das Cyanthallium mit anderen Metalcyanüren bildet, wurden das Silber-, Zink-, Quecksilber- und Kobaltsalz näher untersucht. Alle diese Salze wurden einfach durch Auflösen der betreffenden Cyanmetalle in einer Lösung von Thalliumcyanür dargestellt.

Cyansilberthallium, Tl CN Ag CN.

Die Analyse der Verbindung gab zu obiger Formel gut stimmende Resultate:

	Gefunden.	Berechnet.
C	6.55	6.59
N	7.69	7.69
Ag	30.17	29.67
Tl	55.56	56.04.

Leicht in Wasser lösliche, wasserfreie, weisse Krystalle. Die Form des Silbersalzes lässt sich auch unter dem Mikroskop nicht deutlich erkennen. Hie und da sind einzelne Stäbchen wahrnehmbar und, wie es scheint, kleine Würfel. 100 Theile Wasser lösen bei 16° C. 7.4 und bei 0° 4.7 Theile des Salzes. Die Verbindung zeigt eine viel grössere Beständigkeit als das Cyanthallium. Die Lösung derselben, die intensiv alkalisch reagirt, lässt sich auf dem Wasserbad eindampfen, ohne Zersetzung zu erleiden; eingeleitete CO₂ scheidet selbst nach längerer Einwirkung nur ganz geringe Spureu Cyansilber daraus ab. Stärkere Säuren zerlegen das Doppelsalz unter Abscheidung von Cyansilber und Bildung der betreffenden Thalliumsalze. Kaliumhydroxyd bringt keine Fällung hervor. Beim Erhitzen schmilzt das Cyansilberthallium unter Bräunung und Gasentwicklung, die dickflüssige Masse bläht sich stark auf und es bleibt ein schwarzer poröser Rückstand.

Cyanzinkthallium, $\text{Tl}_2 \text{C}_2 \text{N}_2 \text{Zn C}_2 \text{N}_2$.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden.	Berechnet.
C	8.38	8.31
N	9.66	9.70
Zn	11.39	11.24
Tl	70.63	70.71.

Die Verbindung krystallisirt in wasserfreien, weissen Krystallen, deren Form sich unter dem Mikroskop deutlich erkennen lässt. Sie sind tesseral hemiedrisch: $\frac{O}{2}, \frac{O}{2} \infty O, \infty O \infty, \frac{O}{2} \infty O \infty$ wurden scharf ausgebildet wahrgenommen. Leicht in Wasser löslich. 100 Theile OH_2 lösen bei 31°C . 29.6 Theile, bei 14°C . 15.2 und bei 0°C . 8.7 Theile Thalliumzinkcyanür. Die Lösung reagirt alkalisch und riecht nach Blausäure. Durch CO_2 wird dieselbe nur langsam zersetzt. Stärkere Säuren schlagen, in geringer Menge zugesetzt, Cyanzink nieder, das sich im Ueberschuss wieder löst. Beim Erhitzen decrepitirt das Salz und schmilzt dann bei gesteigerter Temperatur unter vollständiger Zersetzung.

Cyanquecksilberthallium, $\text{Tl}_2 \text{C}_2 \text{N}_2 \text{Hg C}_2 \text{N}_2$.

Die Analyse der gut getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

	Gefunden.	Berechnet.
C	6.78	6.74
N	7.87	7.86
Hg	27.94	28.08
Tl	57.09	57.30.

Wasserfreie, warzenförmige, farblose Krystalle, regulär, unter dem Mikroskop vorwaltend $\infty O \infty$, dann $\infty O \infty . O$, auch O allein, wahrscheinlich aber hemiedrisch, indem Tetraederformen vorhanden zu sein scheinen. 100 Theile OH_2 lösen bei 10°C . 10.3 und bei 1°C . 7.9 Theile der Verbindung. Die Lösung reagirt alkalisch. Schwefelwasserstoff fällt daraus die Metalle, Salzsäure scheidet weisses Chlorthallium ab. Beim Erhitzen decrepitirt das Salz ziemlich stark, es entwickeln sich Quecksilberdämpfe und Cyangas, während ein braunschwarzer Rückstand bleibt.

Kobaltidcyanthallium, $(\text{CN})_{12} \text{Co}_2 \text{Tl}_6$.

Wurde, ganz analog dem Kobaltidcyankalium durch Zusammenbringen von Kobaltoxydul, Thalliumoxydul und Blausäure dargestellt. Das Gemenge wurde längere Zeit auf dem Wasserbad gelinde erwärmt, wobei schwache Gasentwicklung eintrat, von dem Ungelösten abfiltrirt und eingedampft. Die Verbindung schießt in schwach gold-

lich gefärbten Krystallkrusten an, die nach einmaligem Umkrystallisiren chemisch rein waren.

	Gefunden.	Berechnet.
C	8.65	8.70
N	10.13	10.15
Co	7.68	7.13
Tl	73.81	74.00.

Die Krystallform der Verbindung ist auch unter dem Mikroskop nicht zu erkennen. Man erblickt meistens farrenkrautartige Zusammenschüssungen, nur selten kleine Körner, welche wie die Winkel, unter denen jene Zusammenschüssungen stattfinden, auf reguläre Formen hindeuten. 100 Theile Wasser lösen bei 19.5° C. 10 Theile, bei 9.5° C. 5.9 Theile und bei 0° C. 3.6 Theile Kobaltidcyanthallium. Die Verbindung giebt, wie zu erwarten, alle Reactionen des Kobaltidcyankaliums. Salpetersäure und Schwefelsäure zerlegen das Salz in Kobaltidcyanwasserstoffsäure und die entsprechenden Thalliumoxydulsalze. Beim Erhitzen wird es vollständig zerstört.

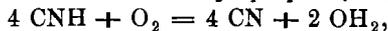
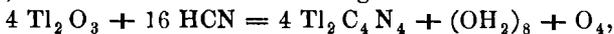
Thalliumcyanürcyanid, $Tl_2 C_4 N_4$.

Da sich das Thalliumcyanür durch directe Vereinigung von Thalliumoxydul und Blausäure hatte darstellen lassen, lag es nahe die Einwirkung von Blausäure auf Thalliumoxyd zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurde feuchtes, aus Thalliumchlorür mittelst unterchlorigsaurem Natrium dargestelltes Thalliumoxyd mit etwa 20procentiger Blausäure übergossen und längere Zeit in der Kälte stehen gelassen. Das Oxyd löste sich allmählig unter schwacher Gasentwicklung vollständig auf. Der überschüssige Cyanwasserstoff wurde auf dem Wasserbade abdestillirt, die Salzlösung filtrirt und in Glasschalen unter der Luftpumpe eingedampft, da sie sich beim Concentriren auf dem Wasserbade bald bräunt und Zersetzung eintritt. Nach einigen Tagen bildeten sich prachtvolle, farblose Krystalle, deren Analyse zu der Formel $Tl_2 C_4 N_4$ gut stimmende Resultate ergab.

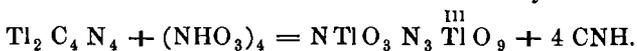
	Gefunden.	Berechnet.
C	9.41	9.37
N	11.16	10.93
Tl	79.50	79.68.

Der chemische Vorgang bei der Bildung von $Tl_2 C_4 N_4$ aus $Tl_2 O_3$ und HCN ist ein ziemlich complicirter. Die frei werdenden Gase bestehen aus CN und CO_2 ; da dieselben keinen N enthalten, muss eine entsprechende Menge Ammoniak entstanden sein. Es ist jedoch unmöglich, dasselbe in der Auflösung des Thalliumsalzes nachzuweisen, da Letzteres schon für sich allein beim Erwärmen mit Kaliumhydroxyd reichliche Mengen desselben liefert. Ein Theil des Sauerstoffs des Thalliumoxyds wirkt also oxydirend auf den Cyan-

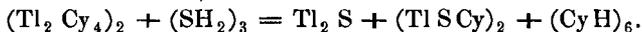
wasserstoff ein, wobei zum Theil Cyan und zum Theil durch eine weiter fortschreitende Oxydation, unter Mitwirkung der Elemente des Wassers, Kohlensäure und Ammoniak gebildet werden.



Ein Thalliumtricyanid $\text{ Tl C}_3 \text{ N}_3$ kann deshalb nicht existiren. Die Verbindung $\text{ Tl}_2 \text{ C}_4 \text{ N}_4$ hat folgende Eigenschaften: farblose, stark glänzende, wasserfreie Krystalle, theils mehr tafelförmig, theils stark verzerrte Doppelpyramiden darstellend, die mit Leichtigkeit mehrere Millimeter lang werden. Hr. Moesta in Marburg hatte die Güte die Messung der Krystalle auszuführen. Das System ist das rhombische; die Grundpyramide hat eine Mittelkante von $126^\circ 8'$ und die Polkanten haben die Winkel von $99^\circ 3'$ und $100^\circ 55'$. Die Krystalle sind in der Regel mit ungleicher Centraldistanz ausgebildet, indem dieselben auf einer Pyramidenfläche während der Bildung auflagen, welche sich dadurch kennzeichnet, dass sie in Dreiecksform gestreift erscheint. Das Thalliumcyanürcyanid ist leicht in Wasser löslich. 100 Theile OH_2 lösen bei 30° C. 27.3 Theile, bei 12° C. 15.3 und bei 0° C. 9.7 Theile. Die Lösung reagirt neutral und zersetzt sich bei länger fortgesetztem Erwärmen unter Bräunung. Es entsteht dabei ameisen-saures Thallium, kohlen-saures Thallium und Ammoniak. Ebenso zersetzt sich das äusserlich trockne Salz beim längeren Aufbewahren, da die Krystalle geringe Mengen Wasser eingeschlossen enthalten. Beim Erhitzen auf $125\text{--}130^\circ \text{ C.}$ schmilzt die Verbindung, unter stürmischer Entwicklung von Cyan. Eine schwarzbraune Masse bleibt zurück. Das Thalliumcyanürcyanid verhält sich chemisch wie eine Verbindung von Thalliumoxyd- und Oxydulsalz. Selbst verdünnte Säuren zersetzen es unter Freiwerden von Cyanwasserstoff.



Kalilauge und aufgeschwemmtes Quecksilberoxyd fällen gallertartiges Thalliumoxydhydrat, Thalliumoxydul bleibt gelöst. Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Schwefelthallium, $(\text{ Tl}_2 \text{ S})$, zugleich bildet sich hierbei Rhodanthallium, das durch überschüssigen Schwefelwasserstoff nicht zersetzt wird, Blausäure wird frei:



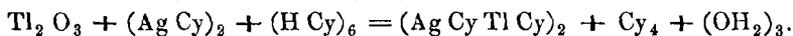
Das Rhodanthallium entsteht namentlich reichlich, wenn man die Lösung des Thalliumcyanürcyanids während des Einleitens des Schwefelwasserstoffs erwärmt.

Besteht das Salz $\text{ Tl}_2 \text{ C}_4 \text{ N}_4$ aus einer Verbindung von $\text{ Tl C}_3 \text{ N}_3$ und Tl CN , so ist es wahrscheinlich, dass auch Doppelsalze existiren, worin das Thalliumcyanür durch ein anderes Cyanmetall ersetzt ist. Die Darstellung derartiger Verbindungen scheint jedoch nicht zu ge-

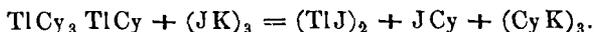
lingen. Eine Lösung von Thalliumcyanürcyanid bringt mit den Salzen der meisten Schwermetalle charakteristisch gefärbte Niederschläge hervor; dieselben bestehen jedoch aus den einfachen Cyanüren der betreffenden Metalle, indem das Thalliumcyanürcyanid vollständig zersetzt wird, z. B.



Das Cyansilber ist in diesem Falle durch geringe Mengen mit niedergefallenen Thalliumoxydhydrates bräunlich gefärbt. Löst man Thalliumoxyd mit Cyansilber gemengt in Blausäure auf, so entsteht Thalliumsilbercyanür, indem Cyangas frei wird:



Wendet man statt Cyansilber Cyankalium an, so bildet sich unter Cyanentwicklung Thalliumcyanürcyanid; das zugesetzte Cyankalium tritt nicht in die Reaction ein. Interessant ist die Einwirkung von Jodkalium auf $\text{TI}_2 \text{Cy}_4$. Versetzt man eine Auflösung desselben mit Jodkaliumlösung, so entsteht sofort ein gelber Niederschlag von Thalliumjodür, während die Flüssigkeit einen starken Geruch von Jodcyan zeigt. Die Entstehung von Jodcyan wird durch die Unbeständigkeit des Thalliumtrijodids ermöglicht:



Vergleicht man die Cyanverbindungen des Thalliums mit denen der anderen Metalle, so ergibt sich, dass das Thalliumcyanür und dessen Doppelverbindungen eine überraschende Aehnlichkeit mit den entsprechenden Salzen der Alkalimetalle besitzen, dass sich hingegen eine dem Thalliumcyanürcyanid ähnliche Verbindung nicht in der Reihe der Cyanmetalle auffinden lässt. Das Thallium spielt also auch in dieser Beziehung, wie in seinem chemischen Verhalten überhaupt, eine doppelte Rolle.

Frankfurt a. M., December 1877.

21. G. Schultze: Ueber Benzerythren.

(Eingegangen am 17. Januar.)

Unter den Kohlenwasserstoffen, welche sich beim Durchleiten von Benzol durch eine glühende Röhre bilden, erwähnte ich seiner Zeit auch einen bei 266° schmelzenden Körper. Als ich nun bei einer Diphenyldarstellung in grösserem Maassstabe auf denselben fahndete, erhielt ich zwar wiederum eine nach den Diphenylbenzolen siedende Substanz, fand jedoch, dass der Schmelzpunkt derselben bedeutend höher lag. Bei genauerer Untersuchung erwies sich nun auch das aus früheren Jahren aufgehobene bei 266° schmelzende Präparat noch mit