

164. Wm. Goebbels: Zur Kenntniss der Bleidoppelsalze mit organischen Basen.

[Aus dem anorganischen Laborat. d. techn. Hochschule, Aachen].

(Eingegangen am 3. April; mitgetheilt i. d. Sitzung von Hrn. C. Friedheim).

I. Ueber Bleitetrachlorid.

Nikoljnkina¹⁾ war der Erste, welcher das Bleitetrachlorid in Form einer festen Verbindung als Bleitetrachlorid-Chlorammonium abschied. Er stellte die Verbindung dar, indem er Bleisuperoxyd im geschlossenen Rohr in concentrirter Salzsäure löste und zu der erhaltenen Lösung Chlorammonium hinzufügte; es scheidet sich hierbei das schwer lösliche Bleitetrachlorid-Chlorammonium aus. Nikoljnkina ermittelte nur, dass diese Verbindung Blei und Chlor im Verhältniss 1:4 enthielt, ohne die Zusammensetzung des Doppelsalzes festzustellen. Letzteres stellten nun A. Classen und B. Zahorski²⁾ in grösserem Maassstabe durch Einwirkung von flüssigem Chlor auf Bleichlorid bei Gegenwart von rauchender Salzsäure dar. Die erhaltenen Analysen entsprachen der Formel $2\text{PbCl}_4 \cdot 5\text{NH}_4\text{Cl}$. Ungefähr zur selben Zeit erhielt H. Friedrich³⁾ das genannte Doppelsalz durch Einwirkung von gasförmigem Chlor auf Bleichlorid, bei Gegenwart von rauchender Salzsäure. Er stellte für dasselbe die Formel $\text{PbCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ auf und sprach die Vermuthung aus, dass das von A. Classen und B. Zahorski erhaltene Salz durch Chlorammonium verunreinigt gewesen sei. Da ich nun bei der Einwirkung von Bleitetrachlorid auf eine Lösung von Lutidin in Salzsäure zwei verschiedene Doppelsalze erhielt, von welchen das erstere dem Friedrich'schen, das zweite dem von A. Classen und B. Zahorski erhaltenen Salze entsprach, so lag die Vermuthung nahe, dass auch zwei verschiedene Chlorammoniumdoppelsalze existiren können. Diesbezügliche Versuche haben meine Voraussetzung durchaus bestätigt.

Ausser dem genannten Doppelsalz stellten A. Classen und B. Zahorski das Bleitetrachlorid-Chinolinchlorhydrat, $\text{PbCl}_4 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{NHCl}$, das Bleitetrachlorid-Pyridinchlorhydrat, $2\text{PbCl}_4 \cdot 5\text{C}_5\text{H}_5\text{NHCl}$ (ebenfalls dem oben erwähnten Chlorammoniumdoppelsalz entsprechend) und durch Einwirkung von Brom- und Jodkalium auf Bleitetrachlorid-Chinolinchlorhydrat das entsprechende Tetrajodid und -bromid dar. Auf Veranlassung des Herrn Professor A. Classen habe ich die Fortsetzung dieser Arbeit übernommen.

¹⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. (1885), 207.

²⁾ Zeitschr. anorgan. Chem., Band IV, 1893.

³⁾ Diese Berichte 26, 1434.

Bleitetrachlorid-Picolinchlorhydrat.

Das Bleitetrachlorid wurde erhalten, indem man in 100 Theile rauchende Salzsäure 5 Theile Bleichlorid eintrug und unter Abkühlen Chlor einleitete, bis das Bleichlorid in lösliches Bleitetrachlorid übergegangen war. Zu der erhaltenen dunkelgelben Flüssigkeit wurden auf etwa 300 ccm derselben 10 g durch Salzsäure neutralisirtes Picolin langsam und unter stetem Umrühren hinzugefügt. Nach kurzer Zeit bildet sich ein schön gelber, krystallinischer Niederschlag, welcher mit chlorhaltiger Salzsäure ausgewaschen und auf einer Thonplatte getrocknet wird. Zur Entfernung der Salzsäure setzt man das Trocknen über Natronkalk im Vacuum fort. Das luftbeständige Salz erleidet durch Wasser Zersetzung. Löst man dasselbe in Wasser, so entsteht zunächst eine klare braune Lösung, aus welcher sich nach kurzer Zeit Bleisuperoxyd ausscheidet. Das Bleitetrachlorid verhält sich also Wasser gegenüber wie ein Säurechlorid, indem hierbei die Bleisäure $\text{Pb}(\text{OH})_4$ oder $\text{O} : \text{Pb}(\text{OH})_2$ frei wird.

Die Bleisäure ist vermuthlich in der klaren braunen Lösung enthalten, welche unter Abscheidung von Bleisuperoxyd zersetzlich ist. Salzsäurehaltiges Wasser löst anscheinend das Doppelsalz ohne Zersetzung auf, ohne dass das Salz aus dieser Lösung zurückgewonnen werden könnte. Während, wie H. Friedrich nachgewiesen hat, das Bleitetrachlorid-Chlorammonium durch concentrirte Schwefelsäure unter Abspaltung von Bleitetrachlorid zerlegt wird, ist dies bei dem Picolindoppelsalz nicht der Fall; concentrirte Schwefelsäure scheidet nach und nach Bleisulfat aus.

Die Analyse ergab für das Salz die Formel $3 \text{PbCl}_4 \cdot 7 \text{C}_6\text{H}_7\text{NHCl}$.

Bleitetrachlorid-Lutidinchlorhydrat.

Versetzt man die Lösung des Bleitetrachlorids mit Lutidinchlorhydrat in ziemlichem Ueberschuss, so krystallisirt ein schön gelb gefärbtes Doppelsalz $2 \text{PbCl}_4 \cdot 5 \text{C}_7\text{H}_9\text{NHCl}$ aus, während man eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{PbCl}_4 \cdot 2 \text{C}_7\text{H}_9\text{NHCl}$ erhält, wenn man die für zwei Moleküle berechnete Menge Lutidinchlorhydrat hinzufügt. Der Schmelzpunkt des letzteren Salzes liegt bei 135° , während das erstere Salz bei 132° schmilzt.

Bleitetrachlorid-Collidinchlorhydrat.

Versucht man nach der beim Picolindoppelsalz beschriebenen Methode ein Collidinsalz zu erhalten, so entsteht zwar ein schön krystallinischer Niederschlag, der sich indess beim Absaugen der Mutterlauge bald zersetzt.

II. Bleidichloriddoppelsalze.

Bleidichlorid-Picolinchlorhydrat.

Beim Kochen von krystallisirtem Bleichlorid mit Picolinchlorhydrat löst sich Bleichlorid in ziemlich grossen Mengen auf und scheidet sich

das gebildete Doppelsalz in Form von weissen glänzenden tetragonalen Blättchen aus der abfiltrirten Flüssigkeit ab. Das Doppelsalz kann aus picolinhaltigem Alkohol oder Salzsäure umkrystallisirt werden. Alkohol und Wasser zersetzen dasselbe unter Ausscheidung von Bleichlorid. Die Zersetzung des Doppelsalzes tritt auch bei einer Temperatur von 80—90° ein. Das Salz entspricht der Formel $2 \text{PbCl}_2 \text{C}_6 \text{H}_7 \text{NHCl}$.

Bleidichlorid-Lutidinchlorhydrat.

In siedendem Lutidinchlorhydrat löst sich Bleichlorid in grossen Mengen auf, so dass beim Sättigen der Lösung mit Bleichlorid nach dem Erkalten das Ganze zu einer festen Masse erstarrt. Aus verdünnteren Lösungen krystallisirt das Doppelsalz in kleinen weissen Blättchen aus, welche tetragonale Form besitzen.

Aus der Analyse ergibt sich die Formel $2 \text{PbCl}_2 \cdot \text{C}_9 \text{H}_7 \text{NHCl}$.

Bleibromid-Pyridindoppelsalz.

In kochendem Pyridin löst sich Bleibromid ziemlich schwer auf, in 100 ccm desselben etwa 1.5 g. Beim Erkalten krystallisiren zuerst dünne weisse Nadelchen aus, welche nach mehrstündigem Stehen in der Mutterlauge in mikroskopisch kleine aber gut ausgebildete Rhomboëder sich umgestalten. Um das in Nadelchen krystallisirte Doppelsalz rein zu erhalten, muss die Mutterlauge bald von den Krystallen getrennt werden. Das erhaltene Salz wird zuerst zwischen Filtrirpapier und dann über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet. Durch Umkrystallisiren aus pyridinhaltigem Alkohol kann das Doppelsalz ebenfalls in zwei Formen erhalten werden. Krystallisirt man die Nadeln oder die rhomboëdrischen Krystalle um, so scheiden sich zuerst immer die nadelförmigen Krystalle aus. Die Umwandlung in Rhomboëder geht indess in der alkoholischen Mutterlauge sehr langsam von statten, so dass man noch nach mehrtägigem Stehen Nadelchen neben Rhomboëdern nachweisen kann. Das in Nadeln krystallisirte Salz entspricht der Formel $\text{PbBr}_2 \text{C}_5 \text{H}_5 \text{N}$, während das in Rhomboëdern krystallisirende Salz der Formel $(\text{PbBr}_2 \text{C}_5 \text{H}_5 \text{N})_5 + 2 \text{C}_5 \text{H}_5 \text{N}$ entspricht.

Bleijodid-Chinolin.

Jodblei löst sich beim Kochen mit Chinolin in ziemlicher Menge auf, das gebildete Doppelsalz scheidet sich beim Erkalten in Form von blassgelben Nadeln aus. Dasselbe lässt sich aus chinolinhaltigem Alkohol, freilich mit geringer Ausbeute, reinigen. Die Analyse des Salzes führt zu der Formel $\text{PbJ}_2 \cdot 2 \text{C}_9 \text{H}_7 \text{N}$.

Aachen, den 30. März 1895.