

Zur weiteren Ausführung von Messungen suchen wir noch nach einigen basischen oder neutralen Lösungsmitteln.

Nitromethan ergab negative Resultate; Nitrobenzol etwas brauchbarere Werthe, während sich die Nitrile als unzweckmässig erwiesen, da sie sich mit Triphenylmethyl verbinden ¹⁾.

Keine der beiden angeführten Annahmen vermag jedoch vorläufig in vollständig befriedigender Weise die merkwürdige Thatsache zu erklären, dass Triphenylmethyl, ein Kohlenwasserstoff, eine mit vielen Salzen vergleichbare Leitfähigkeit besitzt.

Zum Schlusse sprechen wir der Carnegie Institution unseren besten Dank aus für die zur Ausführung dieser Arbeit bewilligten Mittel.

Ann Arbor, Michigan April 1904.

304. R. J. Meyer und A. Bertheim: Alkylverbindungen des Thalliums.

[I. Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Bertheim.)

Im Jahre 1870 hat zuerst Hansen²⁾ eine kurze Mittheilung über Aethylverbindungen des Thalliums veröffentlicht. Ihr folgte im Jahre 1874 eine ausführlichere Arbeit von Hartwig³⁾. Seitdem ist der Gegenstand nicht wieder bearbeitet worden, obwohl die von Hartwig erhaltenen interessanten Resultate zu einer eingehenderen experimentellen Untersuchung anregen.

Hartwig stellte fest, dass durch Einwirkung von Zinkäthyl auf eine ätherische Lösung von wasserfreiem Thallchlorid, $TlCl_3$, das schön krystallisirende, in Wasser schwer lösliche Thalliumdiäthylchlorid, $Tl(C_2H_5)_2Cl$, erhalten wird. Dieses verhält sich in jeder Beziehung wie ein stark complexes binäres Salz. Durch doppelte Umsetzung mit den entsprechenden Silbersalzen gewinnt man leicht das Sulfat, Phosphat, Nitrat, Acetat; ferner aus dem Sulfat durch Umsetzung mit Baryumjodid das Jodid. Die freie Base, das Thalliumdiäthylhydroxyd, $Tl(C_2H_5)_2OH$, kann nach Hartwig nicht durch Einwirkung von Silberoxyd auf die Halogenverbindungen erhalten werden; sie soll dagegen durch Zersetzung des Sulfats mit Baryum-

¹⁾ Diese Berichte 36, 3928 [1903].

²⁾ Diese Berichte 3, 9 [1870].

³⁾ Diese Berichte 7, 298 [1874]; Ann. d. Chem. 176, 256 [1875].

hydroxyd entstehen. Als besonders bemerkenswerth wird angeführt, dass die stark alkalische Lösung der Base mit Kohlensäure kein Carbonat bildet. Wir werden im Folgenden zeigen, dass diese Angaben, soweit sie die Hydroxylverbindung betreffen, irrthümlich sind. Hartwig hat zweifellos die freie Base überhaupt nicht in Händen gehabt, sondern nur das Carbonat, welches sich mit grösster Leichtigkeit durch Anziehen von Kohlensäure aus der Luft bildet. — Alle diese Verbindungen zersetzen sich beim Erhitzen an der Luft explosionsartig.

Weitere Versuche von Hartwig, sowie von Carius und Frömmüller¹⁾, die darauf hinzielten, auch die dritte Valenz des Thalliumatoms durch Alkyl abzusättigen, verliefen durchaus ergebnisslos. Hierdurch unterscheidet sich also das Thallium typisch von seinen beiden Nachbarn im periodischen System, dem Quecksilber und dem Blei, die unter geeigneten Bedingungen erschöpfend alkyliert werden; offenbar ist dieses abweichende Verhalten des dreiwertigen Thalliums durch seine schwach basische Natur bedingt; im Zusammenhang hiermit steht, dass von dem in derselben Gruppe befindlichen negativeren Aluminium nur Trialkylverbindungen erhalten werden; von diesem Gesichtspunkte aus wäre die Darstellung und das Studium der noch unbekanntesten Alkylverbindungen der mittleren Glieder der dritten Gruppe, das Galliums und Indiums, von grossem Interesse.

Unsere vorliegende erste Mittheilung über Thalliumalkylverbindungen dient zunächst zur Ergänzung der citirten Arbeit von Hartwig und zur Richtigstellung einiger seiner Angaben; ausserdem werden eine Reihe neuer Verbindungen der Methyl-, Aethyl-, und Propylreihe, sowie das Diphenylthalliumbromid beschrieben.

Neue Darstellung der Dialkylthalliumverbindungen mittels der Magnesiumalkylhaloide. Die ausserordentliche Fruchtbarkeit der sogenannten Grignard'schen Reaction liess erwarten, dass dieselbe in vielen Fällen sich auch für die Darstellung der metallorganischen Verbindungen verwerten lassen würde; thatsächlich ist dies, seitdem wir diese Arbeit begonnen haben, mehrfach mit Erfolg geschehen; die Alkylverbindungen des Zinns²⁾, des Siliciums³⁾, des Bleis und des Quecksilbers⁴⁾ sind dadurch ausserordentlich leicht zugänglich geworden. Auch die Einwirkung von Thalli-

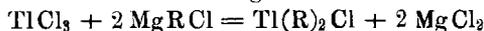
¹⁾ Diese Berichte 7, 302 [1874].

²⁾ W. J. Pope u. G. J. Peachey, Proc. chem. Soc. 19, 290 [1903]; P. Pfeiffer u. K. Schnurmann, diese Berichte 37, 319 [1904].

³⁾ Fred. Stanley Kipping, Proc. chem. Soc. 20, 15 [1904]; W. Dilthey u. F. Eduardoff, diese Berichte 37, 1139 [1904].

⁴⁾ P. Pfeiffer u. P. Truskier, diese Berichte 37, 1125 [1904].

chlorid auf Magnesiumalkylhaloide in ätherischer Lösung geht, wie wir fanden, im Sinne der Gleichung:



energisch, und bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln, mit guter Ausbeute vor sich. Hierdurch wird die Benutzung der so un bequem zu handhabenden und kostspieligen Zinkalkyle überflüssig. Was nun die Wahl des Halogens betrifft, so ist man in allen Fällen an die Anwendung des Thalliumchlorids gebunden, weil das Bromid sehr schwer zugänglich ist und ausserordentlich leicht der Reduction unterliegt¹⁾, während das Jodid wahrscheinlich überhaupt nicht existenzfähig ist. Wir haben ferner die Beobachtung gemacht, dass auch von den Alkylhaloïden die Chloride am geeignetsten sind: sie ergeben bei der Einwirkung auf TlCl_3 die besten Ausbeuten und von vorn herein ein sehr reines Reactionsproduct.

Auch die Bromide sind gut verwendbar; doch hat man damit zu rechnen, dass bei der Einwirkung von Magnesiumalkylbromid auf TlCl_3 das Hauptproduct der Reaction, das schwer lösliche Thalliumdialkylbromid, mit dem gleichzeitig entstehenden, etwas leichter löslichen Chlorid verunreinigt ist. Ganz ungeeignet sind die Alkyljodide; sie wirken zwar äusserst energisch auf Thallchlorid ein, die Reaction vollzieht sich jedoch unter Jodabscheidung und Reduction des grössten Theiles des angewandten Thalliums zu Thalliumjodür.

Zur Darstellung einer ätherischen Lösung von wasserfreiem Thalliumchlorid, TlCl_3 , verfuhr Hartwig in der Weise, dass er Thalliumchlorür, TlCl , in Aether suspendirt, chlorirte; man erhält so eine Lösung, die ölige Chlorirungsproducte des Aethers enthält und von diesen nach Hartwig's Angabe mittels Durchleitens von Kohlensäure bei 35° befreit werden soll. Dieses Verfahren ist seiner Natur nach unrationell, da ein erheblicher Theil des Lösungsmittels mit in Reaction tritt; auch vollzieht sich die Chlorirung nur sehr langsam. Thomas²⁾ hat nun neuerdings gezeigt, dass das wasserfreie Thallchlorid in Substanz durch Entwässern des Tetrahydrats im Vacuum unzersetzt erhalten werden kann. Aber auch dieser Weg erwies sich als nicht gangbar, da die völlige Entwässerung einigermaassen erheblicherer Mengen des Hydrates bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Monate in Anspruch nehmen würde, während bei Steigerung der Temperatur allmählich Reduction zu Chlorürchlorid eintritt. Schliesslich fanden wir, dass es garnicht erforderlich ist, vom wasserfreien Chlorid auszugehen. Es wurden etwa 400 g Thalliumchlorür³⁾ unter Wasser

¹⁾ Vergl. R. J. Meyer, Z. anorgan. Chem. 24, 353 [1900].

²⁾ Compt. rend. 135, 1051 [1902].

³⁾ Aus reinem, von Blei befreitem metallischem Thallium dargestellt.

auf dem Wasserbade mit Chlorgas behandelt, bis Lösung eingetreten war. Die Lösung des Chlorids wurde unter zeitweiligem Einleiten von Chlor auf dem Wasserbade concentrirt, bis beim Abkühlen reichliche Krystallisation des Tetrahydrats erfolgte. Man liess gestört krystallisiren, saugte schnell ab und bewahrte die Krystalle über Schwefelsäure auf. Die Mutterlauge ergab weitere Mengen des Salzes. Von diesem Tetrahydrat wurden 38.3 g ($\frac{1}{10}$ Molekül) in 240 ccm absolutem, mit Chlorcalcium und dann mit Natrium getrocknetem Aether gelöst und die ätherische Lösung mit entwässertem Kupfersulfat getrocknet. Letzteres färbt sich nach zwölfstündigem Stehen stark blau. Eine so getrocknete Lösung des Thallchlorids kann direct zur Alkyllirung verwendet werden.

Das Grignard'sche Reagens wurde durch Einwirkung von 1 Mol. des Halogenalkyls auf 1 Mol. Magnesium — in Form von Spähnen — dargestellt und zwar wurden im allgemeinen 2.4 g Magnesium ($\frac{1}{10}$ Mol.) mit 40 ccm absoluten Aethers übergossen und die berechnete Menge des Halogenalkyls zugefügt; die Reaction setzt bei den Methyl- und Aethyl-Haloïden nach kurzer Zeit sehr stürmisch ein, sodass Kühlung erforderlich ist; bei den kohlenstoffreicheren Alkylen setzt man zur Einleitung der Reaction eine minimale Menge Jod oder besser 2—3 Tropfen Jodmethyl zu. In jedem Falle erhitzt man, wenn die stürmische Einwirkung nachgelassen hat, solange am Rückflusskühler zum gelinden Sieden, bis das Magnesium völlig gelöst ist.

Zur Ausführung der Alkyllirung wird die ätherische Thallchloridlösung, enthaltend ein Mol.-Gew. $TlCl_3$, in Eiswasser gekühlt und die Lösung des Magnesiumalkylhaloïds (4 Mol. $MgRX$, d. h. das doppelte der berechneten Menge) in kleinen Portionen unter kräftigem Umschütteln zugegeben¹⁾.

Die Reaction vollzieht sich zuerst sehr heftig unter starker Wärmeentwicklung; nachdem alles eingetragen ist, lässt man einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen, giesst dann das Reactionsproduct in gekühlte, stark verdünnte Salzsäure ein, saugt das abgeschiedene Product, welches bei guter Leitung der Operation fast farblos aussehen soll, ab und wäscht es erst mit angesäuertem Wasser, dann mit Alkohol und Aether aus.

Da die so entstehenden Thalliumdialkylhalogenverbindungen in Wasser und in Alkohol sehr schwer löslich sind, so lassen sich grössere Mengen derselben aus diesen Lösungsmitteln nicht gut umkrystallisiren; viel leichter lösen sie sich dagegen in basischen Flüssigkeiten, in Kalilauge, in Ammoniak und in Pyridin, ohne dass Zer-

¹⁾ Man darf nicht umgekehrt verfahren, weil sich sonst ein grosser Theil des Thalliumchlorids der Reaction entzieht.

setzung eintritt. Kocht man z. B. ihre Lösung in concentrirter Kalilauge beliebig lange, so scheiden sie sich beim Erkalten unverändert wieder aus. Zur Reinigung des Rohproductes wird dasselbe zuerst mit verdünntem Ammoniak angerieben und dann unter Zusatz von concentrirtem Ammoniak durch Erhitzen in Lösung gebracht. Beim Erkalten scheiden sich dann die Verbindungen in sehr reinem Zustande in Form glänzender Blättchen oder aus verdünnteren Lösungen in feinen Nadeln ab; aus den Mutterlaugen gewinnt man durch Eindampfen weitere Mengen der Salze. Geringere Quantitäten, besonders der Chloride, kann man auch aus Alkohol umkrystallisiren. Was schliesslich die Ueberführung der Halogenverbindungen in einander betrifft, so kann dieselbe, gemäss der vom Chlorid über das Bromid zum Jodid stark abnehmenden Löslichkeit, einfach durch doppelte Unsetzung ihrer Lösungen mit Kalium-Bromid oder -Jodid geschehen. Andererseits lassen sich natürlich sämtliche Salze auch aus den Carbonaten oder den freien Basen durch Einwirkung der betreffenden Säuren erhalten. Ein sehr bequemer Weg, speciell zur Darstellung der reinen Chloride, führt ausserdem über die Sulphydrate, welche durch Einwirkung von Schwefelammonium auf die ammoniakalische Lösung der Halogenverbindungen direct gefällt werden.

Analyse der Thalliumdialkylverbindungen. Zur Thalliumbestimmung werden die Verbindungen mit rauchender Salpetersäure vorsichtig zersetzt; die Lösung wird dann auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand unter Zusatz einiger Tropfen schwefliger Säure mit Wasser aufgenommen und die auf 100—200 ccm verdünnte Lösung mit überschüssigem Jodkalium bei 90° gefällt. Nach dem Erkalten wird das Thalliumjodür auf dem Gooch-Tiegel abgesaugt, mit einer Mischung von 4 Volumen absoluten Alkohols und einem Volumen Wasser ausgewaschen, bei 160—170° getrocknet und gewogen. Die Halogenbestimmungen wurden nach Carius ausgeführt. Die Verbrennungen machten zunächst viel Schwierigkeiten, weil die Substanzen schon bei niedriger Temperatur — durchschnittlich gegen 200° — explosionsartig verpuffen und Gase entwickeln, die sich leicht der völligen Oxydation entziehen; aus diesem Grunde muss die Substanz, von der man zweckmässig nicht mehr als 0.2 g anwendet, in einer langen Schicht von Bleichromat vertheilt und die Verbrennung so langsam als möglich geleitet werden. Trotz aller Vorsichtsmaassregeln ergibt aber das Resultat leicht ein geringes Deficit an Kohlenstoff und Wasserstoff.

Nach dem vorstehend Gesagten können die von uns dargestellten Verbindungen im Folgenden kurz behandelt werden.

Thalliumdimethylbromid, $\text{Tl}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$. Zur Darstellung der Lösung des Magnesiummethylbromids wurden 4.8 g Magnesium mit

100 ccm absoluten Aethers in einem mit langem Rückflusskühler versehenen Kolben durch Kältemischung stark abgekühlt und der Inhalt eines 20 g enthaltenden Röhrchens mit Methylbromid, dessen ausgezogene Spitze nach dem Abbrechen durch einen Seblauch mit dem durch den Kühler führenden Einleitungsrohr verbunden wurde, durch gelindes Erwärmen mit lauwarmem Wasser langsam in die ätherische Lösung hineindestillirt. Die Reaction verläuft bei starker Kühlung ruhig bis zur Auflösung des Magnesiums. Die Einwirkung der so erhaltenen Lösung von Magnesiummethylbromid auf die Thallchloridlösung vollzieht sich wie oben angegeben. Es wurden 9.8 g des Bromids in sehr reinem Zustande erhalten, d. h. 62.5 pCt. der theoretischen Ausbeute. Um eventuell vorhandenes Chlorid in Bromid überzuführen, wurde unter Zusatz von etwas Natriumbromid aus verdünntem Ammoniak umkrystallisirt. Man erhielt so das reine Bromid in rein weissen, silberglänzenden Blättchen, die sich oberhalb 275° unter Verpuffung zersetzen.

$\text{Tl}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$. Ber. Tl 64.97, Br 25.48.
Gef. » 65.30, » 25.60.

Thalliumdimethyljodid, $\text{Tl}(\text{CH}_3)_2\text{J}$, direct aus der Mutterlauge vom Bromid durch Fällung mit Jodkalium erhalten und aus Ammoniak umkrystallisirt, bildet rein silberweisse Blättchen.

$\text{Tl}(\text{CH}_3)_2\text{J}$. Ber. Tl 56.51, J 34.98.
Gef. » 56.46, » 35.79.

Der Zersetzungspunkt des Jodids liegt bei 264—266°.

Thalliumdimethylsulphydrat, $\text{Tl}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$. Die ammoniakalische Lösung des aus Ammoniak umkrystallisirten Bromids wurde in überschüssiges, gelbes Schwefelammonium eingegossen; war das Bromid völlig rein¹⁾, so fällt ein völlig weisses Sulfid aus, während es anderenfalls bräunlich bis violet gefärbt ist. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen; er neigt zur Bildung colloïdaler Lösungen und läuft daher leicht durch das Filter.

$\text{Tl}(\text{CH}_3)_2\text{SH}$. Ber. S 11.99. Gef. S 11.94²⁾.

¹⁾ Der erste Anschuss des aus Ammoniak krystallisirenden Bromids scheint stets unreiner zu sein, als die aus der Mutterlauge krystallisirenden Antheile, da er bei der Umsetzung mit Schwefelammonium ein gefärbtes Sulfid giebt. Wahrscheinlich enthält er Spuren schwer löslichen Thalliumbromürs beigemischt.

²⁾ Die Schwefelbestimmung geschah durch Zersetzen des Sulfids mit verdünnter Schwefelsäure, Auffangen des entwickelten Schwefelwasserstoffs in ammoniakalischer Silbernitratlösung und Reduction des abgeschiedenen Schwefel-silbers zu Silber. Hierzu vergl. auch die Analyse des Diäthylsulphydrats.

Das Sulfhydrat zersetzt sich nach dem Trocknen beim Erhitzen unter Feuererscheinung, ebenso beim Eintragen in rauchende Salpetersäure. Verdünnte Salpetersäure löst es unter Abscheidung von Schwefel, verdünnte Schwefelsäure sowie Essigsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff; Chlorwasserstoffsäure löst wegen der Schwerlöslichkeit des entstehenden Chlorids nur langsam.

Thalliumdimethylchlorid, $\text{Tl}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$. Das Sulfhydrat wurde in Essigsäure gelöst, der Schwefelwasserstoff durch Kochen entfernt und die Lösung in verdünnte Chlorwasserstoffsäure eingegossen. Das Chlorid scheidet sich in glänzend weissen, schimmernden Blättchen ab.

$\text{Tl}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$. Ber. Cl 13.17. Gef. Cl 13.28.

Der Zersetzungspunkt des Chlorids liegt oberhalb 280° .

Thalliumdiäthylchlorid, $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Die Einwirkung des Aethylchlorids auf das Magnesium wurde in derselben Weise geleitet, wie beim Methylbromid angegeben wurde; nur geht die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht von statten, sondern sie erfolgt erst nach langem Kochen unter Zusatz von etwas Methyljodid. Dies durch Einwirkung auf ätherische TlCl_3 -Lösung erhaltene Chlorid ist schon von Hartwig auf anderem Wege dargestellt worden; es gleicht der entsprechenden Methylverbindung in allen Stücken, ist aber etwas schwerer löslich als jene. Sein Zersetzungspunkt liegt bedeutend tiefer, nämlich bei $205-206^\circ$.

Talliumdiäthyljodid, $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}$, wurde aus der Lösung des Chlorids durch Fällung mit Jodkalium erhalten und aus Pyridin umkrystallisirt; auch dieses Salz ist bereits von Hartwig aus Thalliumdiäthylsulfat und Baryumjodid gewonnen worden; es ist in Wasser, Alkohol und auch in Ammoniak sehr schwer löslich. Sein Zersetzungspunkt liegt bei $185-187^\circ$, also bedeutend tiefer als der des Chlorids.

Thalliumdiäthylbromid, $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$. 4.8 g Magnesium ($\frac{1}{5}$ Mol.) wurden mit 21.8 g Aethylbromid in 80 ccm Aether in Reaction gebracht und zu der ätherischen Lösung von 19.2 g $\text{TlCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\frac{1}{20}$ Mol.) zugegeben; das in Chlorwasserstoffsäure eingetragene und aus Ammoniak unter Zusatz von Natriumbromid umkrystallisirte Product gleicht dem Chlorid und Jodid; seine Löslichkeit liegt zwischen der dieser Salze; dagegen liegt sein Zersetzungspunkt viel höher als der der beiden anderen Halogenide, nämlich oberhalb 270° .

$\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$. Ber. Tl 59.66, Br 23.39.

Gef. » 60.13, » 24.05, 23.88.

Thalliumdiäthylsulfhydrat, $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SH}$, wird aus der Lösung von ganz reinem, aus Alkohol umkrystallisirtem Chlorid oder

Bromid mit Schwefelammonium als weisser Niederschlag gefällt und verhält sich wie die entsprechende Methylverbindung.

$\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{.SH}$. Ber. Tl 69.15, S 10.85.

Gef. » 69.55, » 10.54 1).

Thalliumdiäthylhydroxyd, $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{.OH}$. Wie bereits in der Einleitung angegeben, hat schon Hartwig versucht, die freie Diäthylbase aus dem Chlorid durch Einwirkung von Silberoxyd zu gewinnen; jedoch ohne Erfolg. Dagegen will er dieselbe durch Zersetzen des Sulfats mit Barytwasser erhalten haben. Da er nun aber zur Entfernung des überschüssigen Barytms, wie er selbst angiebt, Kohlensäure einleitet, so ist die aus dem Filtrate krystallisirende Substanz, die er als Thalliumdiäthylhydroxyd ansprach und beschrieb, thatsächlich das Carbonat der Base gewesen. Hartwig's befremdende und widerspruchsvolle Beobachtung, dass die von ihm dargestellte angebliche Base sich nicht mit Kohlensäure verbindet, findet unter diesen Umständen ihre sehr natürliche Erklärung. Hierzu kommt, dass die analytischen Werthe für das Hydroxyd und das Carbonat sich nicht allzusehr von einander unterscheiden. — Die relativ grosse Festigkeit mit der das Halogen in den Chloriden haftet, macht es erklärlich, dass dieselben durch Silberoxyd nur schwer zersetzt werden; dagegen konnten wir feststellen, dass die Eliminirung des Halogens mit Silberoxyd aus dem Bromid leicht und aus dem Jodid sehr leicht von statten geht; andererseits zeigte sich, dass, wenn man die Einwirkung nicht unter sorgfältigstem Luftabschluss vornimmt, nicht die freie Base, sondern stets direct ihr Carbonat erhalten wird. Die Base zieht nämlich mit solcher Begierde Kohlensäure aus der Luft an, dass sie im Verlaufe der zu ihrer Isolirung nothwendigen Operationen quantitativ in das Carbonat übergeht.

Nach vielen vergeblichen Versuchen zur Darstellung der Base, hat sich schliesslich folgendes Verfahren als erfolgreich erwiesen: 6.4 g Thalliumdiäthyljodid wurden mit ca. 300 ccm ausgekochtem Wasser und aus 20 g²⁾ Silbernitrat bereitetem Silberoxyd unter Einleiten von Wasserdampf so lange gekocht, bis eine Probe des Filtrats sich als halogenfrei erwies. Die Filtration geschah dann derart, dass man die Lösung mittels kohlenstoffreier Luft aus dem Kolben durch ein

1) Zur Tl-Bestimmung wurde die Substanz, da sie sich mit rauchender Salpetersäure explosiv zersetzt, zuerst durch Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure in Chlorid übergeführt und dieses dann in der angegebenen Weise mit Salpetersäure behandelt. — Ein neutrales Sulfid $[\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{S}$ würde 73.38 pCt. Tl und 5.76 pCt. S erfordern.

2) Dieser grosse Ueberschuss ist nothwendig, sonst verläuft die Reaction unvollständig.

mit einem Wattefilter versehenes Glasrohr hindurch in einen mit absteigendem Kühler und Vorlage versehenen Fractionirkolben hinüberdrückte, nachdem dieser Apparat vorher ebenfalls mit kohlenstofffreier Luft gefüllt worden war. Danach destillirte man die klare Lösung bis zu einem kleinen Volumen im Wasserstoffstrome ab¹⁾, wobei man sich zuletzt eines Glycerinbades bediente. (Temperatur 125—130°.) Beim Erkalten im Wasserstoffstrome erstarrt dann der Rückstand zu einer weissen krystallinischen Masse, die im Kolben schnell zerkleinert und im Vacuum über Phosphorpentoxyd und Natronkalk getrocknet wird.

$\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{.OH}$. Ber. Tl 73.12, C 17.20.
Gef. » 72.65, 72.48, » 16.55²⁾

Die Base löst sich ausserordentlich leicht in Wasser und Alkohol. Die Lösung reagirt gegen Lakmus sehr stark alkalisch, fühlt sich seifig an, zieht Kohlensäure aus der Luft an und fällt Metallsalzlösungen in Form der Hydroxyde; sie verhält sich also vollkommen wie eine Alkalilauge. Im Gegensatz zu ihren Salzen schmilzt die Base bei 127—128° und zersetzt sich erst bei höherer Temperatur.

Thalliumdiäthylcarbonat, $[\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{CO}_3$. Wie erwähnt, kann man das Carbonat leicht durch Kochen des Bromids oder besser noch des Jodids mit Silberoxyd unter Zutritt von Luft gewinnen. Es scheidet sich aus der wässrigen Lösung beim Eindampfen in glänzenden Nadeln ab und kann aus Alkohol umkrystallisirt³⁾ oder auch aus der alkoholischen Lösung mit Aether gefällt werden. Seine Eigenschaften stimmen ungefähr mit denen überein, die Hartwig der freien Base zuschreibt. Die wässrige Lösung reagirt alkalisch; die Löslichkeit ist in heissem Wasser geringer als in kaltem, was vielleicht auf die Bildung eines basischen Carbonates in der Hitze zurückzuführen ist. Säuren zersetzen leicht unter Kohlensäure-Entwicklung und Bildung der betreffenden Salze.

$[\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{CO}_3$. Ber. Tl 69.86, CO_3 10.27⁴⁾, C 18.49⁵⁾, H 3.42.
Gef. » 70.08, 69.21, » 10.01, » 17.48, » 3.76.

Das Carbonat zersetzt sich bei 204°.

¹⁾ Trübt sich hierbei die Flüssigkeit, so muss sie noch einmal unter Luftabschluss filtrirt werden.

²⁾ Die Kohlenstoffbestimmung wurde durch »nasse Verbrennung« mit Chromsäure und Schwefelsäure ausgeführt. Die erhaltenen, etwas zu niedrigen Werthe dürften durch einen geringen Wassergehalt der Base zu erklären sein.

³⁾ Auf diese Weise kann das Carbonat leicht von dem beigemischtem, unzersetzten Halogenid befreit werden.

⁴⁾ Durch Säure austreibbare Kohlensäure.

⁵⁾ Gesamtkohlenstoff durch Verbrennung ermittelt.

Thalliumdiäthylidicarbonat, $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2.\text{HCO}_3$. Sättigt man die Lösung des Carbonats in der Kälte mit Kohlensäure, so fällt auf Zusatz von Alkohol das Dicarbonat als weisses Krystallpulver aus. Die wässrige Lösung reagirt schwach alkalisch; beim Eindampfen derselben scheidet sich neutrales Carbonat ab.

$\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2.\text{HCO}_3$. Ber. Tl 63.16, CO_3 18.58.

Gef. » 62.68, » 17.90.

Thalliumdipropylchlorid, $\text{Tl}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}$. 2.4 g Magnesium ($1/10$ Atom) wurden mit 7.85 g Normalpropylchlorid in 40 ccm Aether unter Zusatz von 2 Tropfen Jodmethyl in Reaction gebracht und in die Thallchloridlösung eingetragen. Das Rohproduct (70—80 pCt. der theoretischen Ausbeute) wurde aus Ammoniak umkrystallisirt. Silberglänzende Blättchen, deren Zersetzungspunkt bei 198—202° liegt. Aus der Lösung erhält man leicht das Bromid und das Jodid. Bemerkenswerth ist die relativ schwere Löslichkeit des schön krystallisirenden Nitrates. Das Jodid zersetzt sich bei 183—185°. Das Sulfhydrat gleicht den in der Methyl- und der Aethyl-Reihe erhaltenen Sulfhydraten.

$\text{Tl}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}$. Ber. Tl 62.68, Cl 10.90.

Gef. » 62.23, » 11.09.

Thalliumdipropylhydroxyd, $\text{Tl}(\text{C}_3\text{H}_7)_2.\text{OH}$. Die Darstellung dieser Base aus dem Jodid mit Silberoxyd wurde in derselben Weise geleitet, wie bei der entsprechenden Aethylverbindung. Es gelang bisher nicht, die propylirte Base in reinem Zustande zu gewinnen. Beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösung im Wasserstoffstrome scheidet sie sich in öligem Zustande ab, ohne beim Erkalten zu erstarren. Dieses Oel ist leicht in das Nitrat und das Jodid überführbar und dürfte im wesentlichen aus der freien Base bestehen; wahrscheinlich wird man dieselbe durch Eindampfen ihrer Lösung unter vermindertem Druck in reinem Zustande gewinnen können.

Thalliumdiphenylbromid, $\text{Tl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}$. Da Chlorbenzol auf Magnesium nicht reagirt, wurde eine Lösung von Phenylmagnesiumbromid (aus 2.4 Mg, 15.7 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, 40 ccm Aether) mit der Lösung von Thallchlorid in Reaction gebracht. Das Thalliumdiphenylbromid zeichnet sich durch eine ausserordentlich schwere Löslichkeit und grosse Beständigkeit aus. In wässrigem Ammoniak und in Kalilauge ist es fast unlöslich, dagegen kann man es aus alkoholischem Ammoniak oder aus Pyridin umkrystallisiren. Es bildet feine, weisse Nadeln, die sich oberhalb 270° zersetzen. Das so erhaltene Product ist aber niemals frei von dem entsprechenden Chlorid, sodass wir vorläufig von der Mittheilung der analytischen Werthe absehen. Die Phenylverbindung ist selbst gegen rauchende Salpetersäure ausserordentlich

widerstandsfähig; sie wird bei mehrstündigem Erhitzen auf 300° im zugeschmolzenen Rohre nicht vollkommen zersetzt.

In den Thalliumalkylverbindungen vom Typus $Tl(R_2)X$ ist die Natur des dreiwertigen Thalliums, wie sie in seinen einfachen Verbindungen charakteristisch zu Tage tritt, vollkommen verdeckt. Typisch für die einfachen Thallisalze ist ihre ungemein geringe Widerstandsfähigkeit gegen die spaltende Wirkung des Wassers; Thallchlorid ist schon in concentrirter wässriger Lösung weitgehend hydrolysiert, Thalli-Nitrat und -Sulfat werden selbst durch die geringsten Spuren von Wasser unter Abscheidung des Hydroxyds zerlegt. Zwar finden sich auch bei den einfachen Thallisalzen Andeutungen von stärkerer Complexbildung, so besonders bei den neuerdings von Rabe und Steinmetz¹⁾ näher studirten Oxalaten und Doppeloxalaten, doch ist auch bei diesen die dissociirende Tendenz bei weitem stärker ausgebildet als die associirende. Im Gegensatze hierzu sind die Thalliumalkylverbindungen gegen Wasser und sogar gegen starke Alkalilauge durchaus beständig; in den Lösungen fungirt Tl^{III} nicht mehr als Ion, sondern bildet mit den beiden Alkylen ein einwerthiges Radical von stark positiver Natur, das bei allen Umsetzungen als solches erhalten bleibt. Seine Verbindungen sind dementsprechend durchaus vergleichbar mit denen der Alkalimetalle resp. denen des einwerthigen Thalliums und zwar erstreckt sich diese Aehnlichkeit nicht nur auf die starke Basicität der Hydroxyde $Tl(R_2)OH$, die in jeder Beziehung dem Thallohydroxyd, $Tl.OH$, gleichen, sondern auch in gewissen Grenzen auf die Löslichkeitsverhältnisse und das Aussehen der Salze. Wir sind mit der Messung der elektrischen Leitfähigkeit und der Gefrierpunktserniedrigung der gelösten Thalliumdialkylsalze beschäftigt; die bisher erhaltenen Resultate zeigen, dass der Gang der elektrolytischen Dissociation dem anderer binärer, stark dissociirter Elektrolyte parallel geht. Weitere Versuche sollen der Entscheidung der Frage dienen, ob die Verbindungen $Tl(R_2)X$ zur Doppelsalzbildung befähigt sind, d. h. ob der Complex $Tl(R_2)'$ als Kation das einwerthige Thallium resp. die Alkalimetalle in Doppelsalzen vertreten kann. Schliesslich möge erwähnt werden, dass Versuche, das Thalliumchlorür, $TlCl$, zu alkyliren, erfolglos waren, insofern Magnesiumalkylhaloide reducirend, unter Abscheidung von schwammförmigem Thallium, einwirkten. Während bekanntlich bei der Alkylierung des Bleidichlorids unter allen Umständen Alkylderivate des vierwerthigen Bleis entstehen, ist also beim Thallium ein solcher

¹⁾ Diese Berichte 35, 4447 [1902]; Zeitschr. für anorgan. Chem. 37, 88 [1903].

Valenzwechsel durch Alkylierung nicht zu realisiren. Will man schliesslich für die Thatsache, dass eine der drei Valenzen des Thalliums nur durch einen stark positiven oder negativen Rest, aber nicht durch Alkyl ersetzt werden kann, nach Analogien suchen, so erinnert dieses Verhalten am ehesten an die Kakodylverbindungen, wengleich eine so ungewöhnliche Beständigkeit, wie sie dort dem Arsencomplex eigen ist, bei den entsprechenden Thalliumverbindungen nicht erwartet werden kann.

Wissenschaftl. Chem. Laborat. Berlin N.

305. Felix B. Ahrens und Richard Gorkow: Ueber Steinkohlentheerbasen¹⁾.

[Aus dem landw.-technolog. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 16. Mai 1904.)

α, β^1 -Dimethyl-pyridin.

Die Fraction 160 — 165° eines Steinkohlentheerbasengemisches, die nach vielfachen Fractionirungen erhalten war, wurde mit verdünnter Salzsäure neutralisirt und zu einer wässrigen Sublimatlösung (1:40) fliessen gelassen. Es schied sich alsbald ein pulveriges, schwach gelb gefärbtes Doppelsalz aus, das in reinem Wasser so gut wie unlöslich, in kochendem Wasser schwer löslich war; durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure wurde die Löslichkeit sehr erhöht. Das Salz schmolz nach dem Umkrystallisiren bei 162—164°.

0.202 g Sbst.: 0.1572 g HgS.

$C_7H_9N.HCl.6HgCl_2$. Ber. Hg 67.1. Gef. Hg 67.4.

Durch Destillation mit Kalilauge wurde aus dem Quecksilberdoppelsalz die Base gewonnen. Sie stellte nach dem Trocknen über Kali eine bei 159—160° (corr.) siedende, farblose, lutidinartig riechende Flüssigkeit dar.

0.1262 g Sbst.: 0.3624 g CO_2 , 0.0928 g H_2O . — 0.1154 g Sbst.: 13.4 ccm N (28°, 761 mm).

C_7H_9N . Ber. C 78.42, H 8.46, N 13.1.

Gef. » 78.32, » 8.10, » 13.0.

Das Aurochlorat krystallisirt aus heissem Wasser in goldgelben Krystallen.

0.0996 g Sbst.: 0.044 g Au.

$C_7H_9N.HAuCl_4$. Ber. Au 44.10. Gef. Au 44.17.

¹⁾ Diese Berichte 28, 795 [1895] und 29, 2996 [1896].