

Das γ -Pyridon-diphenylmethid löst sich beim Erwärmen in Wasser, wobei sich stark alkalische Lösungen bilden. Zu der bis auf ein kleines Volumen eingedampften Lösung wurde konz. Jodwasserstoffsäure zugesetzt. Nach dem Erkalten fielen gelbliche Krystalle aus, die nach dem Umlösen aus Alkohol bei 159–161° schmolzen und das Jodmethylat des Diphenyl- γ -pyridyl-methans darstellten. Alkoholische Lösungen der Substanz schieden nach dem Zusatz von Ätzkali gelbe Nadelchen des γ -Pyridon-diphenylmethids vom Schmp. 112–113° aus.

87. Walter Hieber und Fritz Sonnekalb:

Äthylendiamin-Verbindungen von Thallium(III)-halogeniden. (Zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Ringschluß und „spezifischer Affinität“).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 30. Januar 1928.)

Ringförmig konstituierte Komplexverbindungen sind bekanntlich — in Erweiterung der Baeyerschen Spannungs-Theorie — im Vergleich mit ganz entsprechenden Verbindungen nicht-cyclischer Struktur — durch relativ große Beständigkeit oder Bildungs-Leichtigkeit ausgezeichnet. Energetisch kann diese Stabilitäts-Erhöhung durch eine Zunahme der „spezifischen Affinität“¹⁾ infolge der Ringbildung gedeutet werden: ein koordinativ zweiwertiges Molekül wird vermittelt zweier Nebenvalenzen an ein und dasselbe Zentralatom stärker gebunden als zwei Moleküle eines Addenden, der die gleiche „aktive“, d. h. die Nebenvalenz betätigende Gruppe nur einmal (pro Molekül) enthält²⁾.

Hierbei ist die — jedenfalls in diesen Fällen statthafte — vereinfachte Annahme gemacht, daß große Stabilität direkt auf erhebliche chemische Kräfte schließen läßt, andere physikalische Einflüsse — z. B. die Gitterkräfte im kristallisierten Zustand — also gegenüber diesen in erster Annäherung vernachlässigt werden dürfen.

Ausgehend von derartigen energetischen, in sterischen Verhältnissen begründeten Anschauungen ist es z. B. möglich, Äthylendiamin-Verbindungen mit 5-gliedrigem Nebenvalenz-Ring von Metallsalzen zu erhalten, deren Ammoniakate unter gleichen Bedingungen — z. B. in wäßriger Lösung — gar nicht existieren. Ein solcher Fall liegt beim dreiwertigen Thallium vor.

Während Thallihalogenide durch wäßriges Ammoniak augenblicklich unter Abscheidung von Hydroxyd völlig zersetzt werden, gewinnt man unter gleichen Bedingungen mit Äthylendiamin einheitliche Verbindungen, die je nach dem Mengenverhältnis der Komponenten 1, 2 und 3 Mol. Diamin enthalten: TlCl_3 , 3 en, 3 H_2O ; TlCl_3 , 2 en, 1 H_2O ; TlCl_3 , 1 en, 1 H_2O ³⁾. Durch Umsetzung mit Kaliumbromid und -jodid entstehen hieraus die

¹⁾ vergl. hierzu W. Biltz, Naturwiss. **13**, 500 [1925]; Biltz und Grimm, Ztschr. anorgan. Chem. **145**, 63 [1925].

²⁾ Dies gilt — übertragen — auch für das Zustandekommen und die Beständigkeit innerer Komplexsalze; vergl. W. Hieber und F. Leutert, B. **60**, 2304 [1927].

³⁾ en = Äthylendiamin.

Äthylendiamin-Verbindungen des Thalliumbromids und -jodids: TlBr_3 , 3 en, 3 H_2O ; TlBr_3 , 2 en; TlJ_3 , 1 en.

Erst in verd. Lösung und in der Wärme werden die Substanzen zersetzt. Die Jodidverbindung stellt wirklich ein Derivat des dreiwertigen Thalliums dar, während vom gewöhnlichen Thalliumjodid, TlJ_3 , nicht einwandfrei feststeht, ob es sich um ein Thallijodid handelt oder auch, ähnlich wie beim Kalium, um ein Perjodid des einwertigen Thalliums, TlJ_2 . Es liegt eine ähnliche Stabilitäts-Erhöhung infolge Komplexbildung vor, wie sie bei dem an sich nicht existierenden CuJ_2 bekannt ist, das erst durch den Eintritt von NH_3 unter Bildung des $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]_2$ stabilisiert wird⁴⁾. Die Molekulargewichts-Bestimmung in Nitrobenzol läßt auf eine nur geringe Dissoziation der Verbindung schließen. Eine völlige Abtrennung der Jodatome durch das Diamin findet somit nicht statt; es befindet sich vielmehr mindestens ein Teil des Jods neben diesem in derselben Koordinationssphäre: $[\text{Tl en J}_2]\text{J}$. Bei der Chlorid- und Bromid-Verbindung mit 3 en liegen dagegen normale Einlagerungs-Verbindungen mit koordinativ sechswertigem Thallium vor: $[\text{Tl en}_3]\text{X}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Die Affinität des Diamins zum Metall-Ion steht somit — ähnlich wie bei den Ammoniakaten der Silberhalogenide⁵⁾ — in starker Abhängigkeit von der Natur der Anionen, die die Anlagerung der Addenden wesentlich beeinflussen⁶⁾.

Von Interesse sind noch die Pyridin-Verbindungen der Thallium-(III)-halogenide⁷⁾, für die betreffend Entstehung und Zusammensetzung dasselbe gilt; bekanntlich ist die Affinität der Metalle gegen Pyridin-Stickstoff stets stark ausgeprägt.

Beschreibung der Versuche.

TlCl_3 , 3 Äthylendiamin, 3 H_2O : Versetzt man eine wäßrige Lösung von Thallchlorid mit 10–20-proz. Äthylendiamin, so wird zunächst in geringer Menge Thallhydroxyd ausgefällt, das sich jedoch bei weiterem Zusatz des Diamins rasch wieder löst. Beim Eindunsten kristallisiert die Verbindung aus. Besser erhält man sie direkt aus einer konz. wäßrig-alkoholischen Lösung des TlCl_3 , 4 H_2O beim Versetzen mit etwas mehr als 3 Mol. 20-proz. Äthylendiamin-Lösung. Zugabe von absol. Alkohol vermehrt die Ausbeute beträchtlich. Nicht-hygroscopische, feine Nadelchen, die sich völlig klar in Wasser lösen; erst nach einiger Zeit tritt, insbesondere bei großer Verdünnung, unter Abscheidung von Hydroxyd Hydrolyse ein. Sogar Ammoniak fällt aus der konz. wäßrigen Lösung des Salzes erst nach einigem Stehen, leichter beim Erwärmen, Hydroxyd. Beim Trocknen im Exsiccator verliert die Verbindung, wie auch die unten erwähnten, allmählich sämtliches Krystallwasser.

Zur Thallium-Bestimmung wird mit Ammoniak zersetzt, das Hydroxyd abfiltriert, in Salpetersäure gelöst und schließlich als Jodür zur Wägung gebracht.

0.3423 g Sbst.: 0.2075 g TlJ , 0.2683 g AgCl .

TlCl_3 , 3 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, 3 H_2O . Ber. Tl 37.47, Cl 19.50. Gef. Tl 37.36, Cl 19.39.

⁴⁾ W. Biltz, Ztschr. anorgan. Chem. **148**, 214 [1925], **166**, 275 [1927]; F. Ephraim, B. **46**, 3746 [1913], **52**, 950 [1919].

⁵⁾ Messungen von Biltz, Ztschr. anorgan. Chem. **114**, 174 [1920].

⁶⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **130**, 133 [1923]; Naturwiss., I. c.

⁷⁾ B. **35**, 1110 [1902].

TlCl_3 , 2 Äthylendiamin, 1 H_2O : Zu 2 Mol. 20-proz. Äthylendiamin wird 1 Mol. $\text{TlCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ in wäßrig-alkoholischer Lösung gegeben. Zur Vermeidung der leicht eintretenden Hydrolyse fügt man zu der Lösung des Thalliumsalzes einige Tropfen verd. Salpetersäure. Es fällt sofort ein weißes, körniges Pulver aus. Die Substanz ist nicht hygroskopisch.

0.3002 g Sbst.: 0.2210 g TlJ , 0.2815 g AgCl .

TlCl_3 , 2 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, 1 H_2O . Ber. Tl 45.5, Cl 23.7. Gef. Tl 45.4, Cl 23.2.

TlCl_3 , 1 Äthylendiamin, 1 H_2O : Beim Zutropfen von 1 Mol. einer 20-proz. wäßrigen Lösung von Äthylendiamin zu 1 Mol. einer verd. alkohol. Lösung von $\text{TlCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ fällt bei Zugabe der letzten Anteile das Salz als weißes Pulver aus. Nach längerem Stehen scheiden sich aus der überstehenden klaren Flüssigkeit noch wohlausgebildete, vierkantige Krystalle ab.

0.2683 g Sbst.: 0.2273 g TlJ , 0.2918 g AgCl .

TlCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, 1 H_2O . Ber. Tl 52.55, Cl 27.3. Gef. Tl 52.36, Cl 26.9.

TlBr_3 , 3 Äthylendiamin, 3 H_2O : Versetzt man eine konz. wäßrige Lösung von TlCl_3 , 3 Äthylendiamin, 3 H_2O mit einer konz. Lösung von Kaliumbromid, so fallen nach kurzem Stehen feine, farblose Nadeln aus, die an der Luft durchaus beständig sind.

0.1972 g Sbst.: 0.1656 g AgBr , 0.0960 g TlJ .

TlBr_3 , 3 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, 3 H_2O . Ber. Tl 30.1, Br 35.27. Gef. Tl 30.0, Br 35.7.

TlBr_3 , 2 Äthylendiamin: Wird die vorhergehende Verbindung in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit absol. Alkohol versetzt, so scheidet sich ein körniges Krystallpulver ab. Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich, erleidet aber nach kurzer Zeit Hydrolyse.

0.2013 g Sbst.: 0.1178 g TlJ , 0.2010 g AgBr .

TlBr_3 , 2 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$. Ber. Tl 36.19, Br 42.52. Gef. Tl 36.06, Br 42.49.

TlJ_3 , Äthylendiamin: Aus einer wäßrig-alkoholischen Lösung der Verbindung TlCl_3 , 3 en, 3 H_2O fällt überschüssiges Kaliumjodid einen ziegelrot- bis bronzefarbenen Niederschlag. Feinkörniges, nicht-hygroskopisches Pulver. Die Verbindung ist in Alkohol, Nitro-benzol und heißem Äthylendiamin löslich. Unter dem Mikroskop zerrissene, unregelmäßige Tafeln. Der ganz auffallende Wechsel in der Farbe des Äthylendiamin-Thalliumjodids, das je nach den Krystallisations-Bedingungen fast reingelb bis dunkelzinnberrot erscheint, ist lediglich auf verschiedene Teilchengröße zurückzuführen.

Die Bestimmung des Thalliums geschieht als TlJ , das auf Zusatz von schwefliger Säure ausfällt; im Filtrat wird das übrige Jod als AgJ bestimmt.

0.421 g Sbst.: 0.2154 g TlJ , 0.4626 g AgJ .

TlJ_3 , $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$. Ber. Tl 31.7, J 59.3. Gef. Tl 31.6, J 59.4.

Molekulargewichts-Bestimmung in Nitro-benzol, das nach Hansen⁸⁾ vorbereitet wurde ($K = 8.1$): 0.255 g Sbst. in 24.0 g Nitro-benzol: $\Delta = 0.146^\circ$.

Ber. Mol.-Gew. 644.7. Gef. Mol.-Gew. 589.5 (Dissoz.-Grad: 0.093 in 1-proz. Lösung).

⁸⁾ Ztschr. physikal. Chem. 48, 593 [1904]; E. Beckmann, l. c. 60, 385 [1907].