

Monaten durch Erhitzen von Toluylendiamin mit Essigsäureanhydrid erhaltenen Verbindung identisch.

Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure in der Kälte erhält man aus diesem Körper leicht das Nitrodiacettoluylendiamin, welches auch beim Kochen schwerlöslich in Wasser, Alkohol und Aether ist und daraus in feinen, mikroskopischen Nadeln krystallisirt.

Die Verbindung schmilzt bei  $240^{\circ}$  noch nicht; kochende Natronlauge verwandelt sie in einen in Alkohol leicht löslichen Körper, welcher entweder das Nitromonacettoluylendiamin oder das Nitrotoluylendiamin ist.

Ueber diese Verbindung werde ich der Gesellschaft weitere Mittheilung machen.

### 5. Christian Hansen: über Aethylverbindungen des Thallium.

(Vorläufige Mittheilung, eingegangen Ende Decbr. 1869, vorgelesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Eine Reihe von Versuchen, diese Körper nach Analogie der Darstellung der bekannten Aethylverbindungen anderer Metalle zu erhalten ergaben sämmtlich ein negatives Resultat. Ich versuchte die Aethylverbindungen des Thallium zu erhalten:

1. Durch Einwirken von Zinkaethyl auf Thalliumchlorür.
2. Durch Einwirken von Jodaethyl auf metallisches Thallium.
3. Durch Einwirken von Zinkaethyl auf metallisches Thallium.
4. Durch Einwirken von Jodaethyl auf eine Legirung von Thallium und Natrium im Verhältniss von 6 Th. auf 1 Th.

Der Umstand, dass Thalliumchlorür auf Zinkaethyl nicht einwirkt, schien mir in der Unlöslichkeit dieser Verbindung in der Flüssigkeit zu liegen. Ich versuchte die von Nicklès beschriebene \*) Verbindung von Thalliumtrichlorid mit Aether anzuwenden. Diese Verbindung, nach Nicklès von der Formel  $TlCl^3, 2C^4H^5O HCl + 2HO^{**}$ , erhält man, indem man trocknes Chlorgas in wasserfreien Aether leitet, in welchem Thalliumchlorür suspendirt ist. Das Thalliumchlorür löst sich und es bildet sich eine an der Luft rauchende, gelbe, bei längerem Stehen braun werdende Flüssigkeit. Aus dem Verhalten dieser Lösung glaube ich annehmen zu dürfen, dass sie Thalliumtrichlorid in Lösung enthält, zugleich sind darin aber stets reichliche Mengen organischer, chlorhaltiger Körper, ohne Zweifel Produkte der Einwirkung von Chlor auf den Aether.

Zinkaethyl wirkt auf diese Lösung sehr heftig und unter starker Erhitzung ein. Ich versetzte dieselbe, bei beständiger Abkühlung, mit einer ätherischen Lösung von Zinkaethyl, bis keine Einwirkung mehr

\*) Compt. rend. LVIII. 537.

\*\*\*) C = 6.

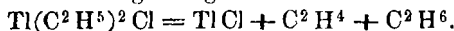
stattfand. Die Versuche, aus dem Produkt, einer klaren, bräunlichen Flüssigkeit, das Thalliumtriäthyl, welches ich darin vermuthete, zu erhalten, scheiterten an der Schwierigkeit, dasselbe von den chlorhaltigen Zersetzungsprodukten des Aethers zu trennen.

Bei der Destillation der Flüssigkeit ging, nachdem der Aether entfernt war, ohne dass ein constanter Siedepunkt beobachtet werden konnte, von 110—170° eine an der Luft rauchende (von Chlorwasserstoffentwicklung) Flüssigkeit über; alle Fractionen derselben enthielten Thallium, aber die höher siedenden am reichlichsten.

Ich habe daher, und zwar mit gutem Erfolge, versucht, aus dem in dem Produkt vermutheten Thalliumtriäthyl erst das Thalliumäthylchlorür zu erhalten. Dieser letzte Körper bildet sich leicht beim Schütteln des directen Produkts der oben genannten Einwirkung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, wobei man vortheilhaft zuletzt gelinde erwärmt. Wenn der Aether abdestillirt war, so hatten sich meist schon reichliche Mengen einer weisslichen rahmähnlichen Krystallmasse abgeschieden, von der durch vorsichtiges Verdampfen der wässrigen Lösung noch mehr erhalten wurde. Diese Substanz ist nach der Reinigung durch wiederholte Krystallisation reines

#### Thalliumdiäthylchlorür $Tl(C^2H^5)^2Cl$ .

Dasselbe ist ein in heissem Wasser, Aether und Alkohol löslicher, in seideglänzenden Schuppen krystallisirender Körper. Er färbt sich am Lichte fast genau wie Chlorsilber (übrigens verhält sich reines Thalliumchlorür, meiner Beobachtung zufolge, ähnlich). Beim langsamen Erhitzen bis 225° findet kein Schmelzen, sondern nur Verkohlung der Substanz statt. Beim plötzlichen Erhitzen explodirt der Körper unter Bildung von Thalliumchlorür und einem Gase. Da die Natur dieses Gases für die Zusammensetzung der Verbindung von Wichtigkeit schien, so habe ich dasselbe analysirt, indem ich die Erhitzung in einem geschlossenen Rohr ausführte. Die Analyse des entstandenen Gases ergab, dass es ein Gemenge von Aethylen und Aethylwasserstoff war. Die Zersetzung erfolgt darnach nach der Gleichung:



Eine Analyse der krystallisirten, über Schwefelsäure im luftleeren Raum getrockneten Verbindung ergab Folgendes.

Aus 0,3085 Gramm Substanz wurden erhalten 0,1620  $CO^2$  und 0,0905  $H^2O$ ; dieselbe wurde mit chromsaurem Blei verbrannt.

In 0,1654 Gramm Substanz war enthalten 0,02018 Cl — nach der Methode von Carius bestimmt.

Hieraus ergibt sich Folgendes.

	Gefunden	Berechnet für $Tl(C^2H^5)^2Cl$
Kohlenstoff . . . .	16,30	16,13
Wasserstoff . . . .	3,40	3,36
Chlor . . . . .	12,20	11,93
Thallium . . . . .	—	68,58

Die Bestimmung des Thallium ergab keine sicheren Resultate Ich versuchte es als schwefelsaures Salz zu bestimmen, erhielt jedoch statt 68,58 Proc. — 71,29 Proc. Ich hoffe im weiteren Verlauf dieser Arbeit eine bessere Methode zur quantitativen Bestimmung des Thallium ansfindig machen zu können.

Aus dem Thalliumdiäthylchlorür erhielt ich durch Zerlegung mit schwefelsaurem Silber in wässriger Lösung das

Schwefelsaure Thalliumdiäthyl  $(\text{TI}[\text{C}^2\text{H}^5]^2)\text{SO}^4$ .

Es ist eine in Wasser, Aether und Alkohol lösliche Substanz, aus diesen Flüssigkeiten in Blättchen krystallisirend.

Ich bestimmte die Schwefelsäure in der Verbindung und erhielt aus 0,3945 Gramm 0,1484 schwefelsaures Baryum, woraus sich ein Gehalt von 12,69 Proc. ergibt. Die Berechnung ergibt für die Verbindung nach obiger Formel 12,90 Proc.

Ebenso erhielt ich durch Zerlegung mit salpetersaurem Silber in wässriger Lösung das

Salpetersaure Thalliumdiäthyl —  $\text{TI}(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{NO}^3$ , ein Körper, welcher sich in seinen Eigenschaften genau der vorigen Verbindung anschliesst. Ausgezeichnet ist er vor der vorigen Verbindung durch raschere Zersetzung beim Erhitzen.

Die Analyse ergab in 0,2260 Gramm Substanz — 0,0645  $\text{CO}^2$  und 0,1160  $\text{H}^2\text{O}$ . Die Substanz wurde mit chromsaurem Blei verbrannt.

Hieraus ergibt sich:

	Gefunden	Berechnet für $\text{TI}(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{NO}^3$
Kohlenstoff . . . .	3,14	3,08
Wasserstoff . . . .	15,00	14,81

Ich bin mit der weiteren Untersuchung der Aethylverbindungen des Thallium beschäftigt und hoffe aus dem Thalliumdiäthylchlorür das Thalliumtriäthyl rein und auch die übrigen Verbindungen zu erhalten. Selbstverständlich müssen auch über die Molekulargrösse der hier genannten Verbindungen noch weitere Versuche entscheiden.

Carius' Laboratorium zu Marburg. December 1869.

## 6. J. Schoras: Vorlesungs-Versuche.

(Eingegangen am 29. Decbr. 1869 und 3. Januar 1870, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

### I. Ueber einige Wirkungen der Sonnenstrahlen.

Um die Reductionsfähigkeit der Oxalsäure auf Metallchloride nachzuweisen, kocht man bekanntlich eine mit Oxalsäure versetzte Goldchloridlösung, wodurch sich das Gold metallisch ausscheidet; man führt