

Zink neben dem leicht löslichen, amorphen β -oxybuttersauren Zinksalze erhalten. Das gleichzeitige Entstehen der Säuren der α - und β -Substitutionsreihe aus der festen Crotonsäure beweist für Letztere die Structurformel $\text{CH}_3\text{---CH}=\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, da eine Säure von der Formel $\text{CH}_2=\text{CH}\text{---CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ nur β - und γ -, dagegen keine α -Derivate liefern kann. Der isomeren flüssigen Isocrotonsäure müsste danach die Structurformel $\text{CH}_2=\text{CH}\text{---CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ zukommen, die jedoch wegen stetiger Beimengung von fester Crotonsäure kaum durch die Untersuchung der Additionsprodukte der Haloïdwasserstoffsäuren bewiesen werden kann. Ein bei möglichst niedriger Temperatur ausgeführter Oxydationsversuch mit übermangansaurem Kalium führte bei der Isocrotonsäure bis jetzt auch noch zu keinen entscheidenden Resultaten. Die Oxydationsprodukte bestanden aus Kohlensäure, Oxalsäure und Essigsäure, enthielten dagegen keine Malonsäure und keine Propionsäure.

94. F. C. Hartwig: Verbindungen des Thalliums mit Alkoholradicalen.

(Mitgetheilt von L. Carius.)

(Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.)

(Eingegangen am 16. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In Folgendem erlaube ich mir, auf Wunsch des Herrn Hartwig eine kurze Mittheilung über eine Untersuchung zu machen, über die er selbst demnächst ausführlich berichten wird. — Das Thallium gehört schon zu den besser gekannten Elementen, auch sein Atomgewicht ist nach den Bestimmungen der spec. Wärme von Regnault festgestellt. Dagegen fehlt es an der sichern Ermittlung der Moleculargrösse der Verbindungen des Thalliums, da weder die chemischen Eigenschaften desselben so grosse Analogien mit denen anderer Metalle zeigen, um einen solchen Schluss zuzulassen, noch das Gasvolumgewicht einer Thalliumverbindung bisher ermittelt ist. Die bekannten Analogien des Thalliums mit Blei einer- und Kalium andererseits lassen aber wohl vermuthen, dass die Ermittlung des Gasvolumgewichtes einer Verbindung desselben, nämlich einer solchen mit Alkoholradicalen, gelingen möchte. Dieses ist der Grund, weshalb ich die Untersuchung solcher Verbindungen des Thalliums zuerst durch Hrn. Chr. Hansen (vergl. diese Berichte 1870, 9) und, da derselbe sie nicht beendete, durch Hrn. Hartwig veranlasste ¹⁾.

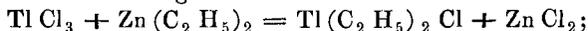
¹⁾ Das kostbare Material zu diesen Arbeiten, nahe 500 Gr. sehr reines Thallium, verdanke ich der ausserordentlichen Freundlichkeit des Hrn. Professor Dr. Carstanjen in Leipzig, und ich benutze diese Gelegenheit, demselben dafür öffentlich meinen aufrichtigen Dank zu sagen.

L. Carius.

Chr. Hansen versuchte zuerst, die dem Thalliumchlorür entsprechende Aethylverbindung, $\text{Tl C}_2 \text{H}_5$, zu erhalten, aber stets mit negativem Erfolge, so durch Einwirkung von Zinkäthyl auf metallisches Thallium, oder auf Thalliumchlorür (hier entsteht metallisches Thallium, Chlorzink, Chloräthyl und brennbare Gase), oder von Jodäthyl auf Thallium oder dessen Legirung mit Natrium (es entsteht Thalliumjodür oder Jodnatrium und ein Gas, welches wohl Aethylen und Aethan sein wird). Dagegen waren Hansen's Versuche sofort erfolgreich, als er Zinkäthyl auf Thalliumtrichlorid einwirken liess; er stellte auf diesem Wege das Thalliumdiäthylchlorid und daraus das schwefelsaure und salpetersaure Thalliumdiäthyl dar.

Hr. Hartwig hat bezüglich der Darstellung dieser Verbindungen zunächst dieselben Erfahrungen gemacht, ist dann ebenfalls vom Thalliumdiäthylchlorür ausgegangen, dessen Darstellung er etwas änderte, und hat den Weg gefunden, dieses und die zahlreichen Abkömmlinge leicht und völlig rein¹⁾ darzustellen.

Thalliumdiäthylchlorür, $\text{Tl}(\text{C}_2 \text{H}_5)_2 \text{Cl}$. Als Ausgangspunkt für die Darstellung dieser Verbindungen dient die Lösung von Thalliumtrichlorid in Aether, wie sie nach dem Vorgange von Niclés²⁾ durch Einwirkung von Chlor auf in reinem und trockenem Aether vertheiltes Thalliumchlorür erhalten und nach Hartwig durch Einleiten von Kohlensäure bei höchstens 35^0 von Chlor, Chlorwasserstoff und den niedrig siedenden Produkten der Einwirkung des Chlors auf Aether befreit wird. Eine solche Lösung giesst man langsam zu reinem Zinkäthyl, welches mit dem doppelten Volum Aether gemischt ist und in kleinem Ueberschuss bleibt. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



es bildet sich nicht Thalliumtriäthyl als erstes Produkt, wie Hansen glaubt, sondern direct Thalliumdiäthylchlorür, welches sich sofort als rahmähnliche Masse abscheidet und durch Abwaschen mit kaltem und Krystallisation aus kochendem Wasser gereinigt wird. Die Verbindung krystallisirt in schönen, atlasglänzenden Schuppen, ist schwer löslich, nicht unveränderlich am Lichte und zeigt ein sehr charakteristisches Verhalten beim Erhitzen; sie verändert sich nämlich nicht bis 190^0 ; dann aber zersetzt sie sich plötzlich unter schwacher Verpuffung zu Thalliumchlorür und einem brennbaren Gase ($\text{C}_2 \text{H}_4$ und $\text{C}_2 \text{H}_6$?).

Die Analyse des Thalliumdiäthylchlorürs, sowie der Derivate desselben bietet bezüglich der Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff keine Schwierigkeit, sowie auch Chlor etc. leicht und

¹⁾ Die von Hansen dargestellten Präparate sind, wie Hartwig fand, nicht absolut rein gewesen.

²⁾ Compt. rend. 58, 537.

sicher durch Oxydation im geschlossenen Rohr mit Salpetersäure bei Gegenwart von salpetersaurem Silber bestimmt werden (Thallium bleibt dabei vollständig als salpetersaures Salz in Lösung). Dagegen bietet eine genaue Bestimmung des Thalliums immerhin einige Schwierigkeiten dar; die besten Resultate erhielt Hr. Hartwig durch Fällung mit Jodkalium aus concentrirter, durch kohlensaures Natrium neutralisirter Lösung des Oxydationsproduktes durch Salpetersäure (meist im Becherglase erzeugt) unter Zusatz von etwas schwefliger Säure, Waschen des Jodthalliums mit Alkohol und Trocknen bei 105°. So wurden z. B. erhalten:

	Gefunden.	Berechnet für $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$.
Kohlenstoff	15.74	16.13
Wasserstoff	3.55	3.36
Chlor	11.84	11.93
Thallium	68.89	68.58
		<hr/> 100.00.

Aus dem Thalliumdiäthylchlorür lassen sich durch doppelte Umsetzung mit Silberverbindungen in wässriger Lösung im Allgemeinen die Salze des Thalliumdiäthyls leicht darstellen. So hat Hr. Hartwig erhalten:

Schwefelsaures Thalliumdiäthyl, $\text{S}[\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{O}_4$, ein sehr leicht lösliches, in meist sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirendes Salz, welches bei 205° mit schwacher Explosion und Knall zersetzt wird.

Phosphorsaures Thalliumdiäthyl, $\text{P}[\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3\text{O}_4$. Das in Wasser und Alkohol leicht lösliche Salz ist in Wasser in der Wärme erheblich weniger löslich, als in der Kälte; es krystallisirt in Nadeln und verpufft ziemlich heftig bei 189°.

Das salpetersaure Salz $\text{N Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_3$ ist schon von Hansen (obwohl nicht völlig rein) erhalten worden; es ist schwer löslich und explodirt bei 236° heftig und mit Feuererscheinung.

Essigsäures Thalliumdiäthyl, $\text{C}_2\text{H}_3[\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{O}_2$, ist in Wasser und Alkohol ziemlich löslich, krystallisirt beim Erkalten der Lösung in harten, feinen Nadeln und unterscheidet sich auffallend durch sein Verhalten beim Erhitzen; allerdings zersetzt es sich bei recht raschem Erhitzen auch explosionsartig, wie die andern Thalliumdiäthylverbindungen, bei vorsichtigem Erhitzen aber schmilzt es bei 212° mit geringer Schwärzung und destillirt dann, wie es scheint, grösstentheils ohne Zersetzung bei 245° über.

Thalliumdiäthyljodür, $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}$. Hr. Hartwig hat diesen Körper dargestellt durch Vermischen der Lösungen äquivalenter Mengen des schwefelsauren Salzes und von Jodbarium und Ausziehen der mit kaltem Wasser gewaschenen Fällung von schwefel-

saurem Barium und Thalliumdiäthyljodür mit kochendem Wasser, woraus sich das Letztere beim Erkalten in weissen, seidenglänzenden Blättchen ausscheidet. Die Verbindung ist sehr schwer löslich; 1000 Th. Wasser lösen bei gew. Temp. nur etwa 1 Th.; sie zersetzt sich unter Verpuffung bei 195°.

Einen auffallenden Unterschied zeigen das Thalliumdiäthylchlorür und -jodür gegenüber den Verbindungen von Zinn, Quecksilber oder Blei mit Alkoholradicalen und Chlor oder Jod in ihrem Verhalten gegen Silberoxyd. Während bekanntlich die Letzteren durch Silberoxyd bei Gegenwart von Wasser leicht ihr Chlor oder Jod abgeben und so die entsprechenden Oxyde oder Hydroxyde entstehen, geben Thalliumdiäthylchlorür und -jodür diese Reaction nicht; es entsteht bei Digestion derselben mit frisch bereitetem Silberoxyd unter Wasser weder in der Kälte, noch beim Erwärmen auf dem Wasserbade Chlor-silber und Thalliumdiäthylhydroxyd. Dieser Umstand erklärt sich auch nicht etwa aus der geringen Löslichkeit dieser Körper; denn, wenn auch das Jodür sehr schwer in kaltem Wasser löslich ist, so löst sich doch das Chlorür leicht genug (100 Th. kaltes Wasser 2.76 Th.). Indessen gelingt es doch leicht, das

Thalliumdiäthylhydroxyd, $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$, darzustellen und zwar aus dem schwefelsauren Salze durch Zerlegung mit Bariumhydroxyd; das Filtrat vom schwefelsauren Barium enthält das Thalliumdiäthylhydroxyd, welches direct daraus rein erhalten wird. Thalliumdiäthylhydroxyd ist leicht löslich in Wasser und zwar in der Kälte auffallend (doppelt) leichter, als in der Wärme; es krystallisirt in haarförmigen, seidenglänzenden Nadeln, zersetzt sich bei 211° explosionsartig, langsam erhitzt aber schon früher allmählig.

Die Lösung des Thalliumdiäthylhydroxydes bläut intensiv das rothe Lakmuspapier, und bei Neutralisation mit Säuren bilden sich die Salze, wie sie im Vorigen beschrieben wurden, sodass hieraus, wie aus der Analyse die Formel $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$ folgt. Merkwürdig ist das Verhalten des Thalliumdiäthylhydroxydes gegen Kohlensäure; man kann diese Letztere in anhaltendem Gasstrom in die Lösung desselben einleiten, ohne dass nachweisbare Mengen eines kohlen-sauren Salzes gebildet würden, das Thalliumdiäthylhydroxyd ist völlig unverändert geblieben und wird als solches aus der Lösung wiedergewonnen. Die Zusammensetzung und der allgemeine Charakter der Verbindungen des Thalliums mit Alkoholradicalen ist durch die mitgetheilten Resultate des Hrn. Hartwig zweifellos. Ebenso ist darnach höchst wahrscheinlich, dass ein Thalliumtriäthyl von der Zusammensetzung $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ existiren wird. Die Darstellung dieses Körpers erscheint aber grade so erwünscht, weil derselbe voraussichtlich die zur Ermittlung des Gasvolum-Gewichtes erforderlichen Eigenschaften besitzen wird. Hrn. Hartwig's Versuche zu diesem

Zwecke waren folgende: Thalliumtrichlorid in ätherischer Lösung zu grossem Ueberschuss von Zinkäthyl gesetzt, bildet stets allein Thalliumdiäthylchlorür und Chlorzink, aber kein Thalliumtriäthyl. Schon Hansen stellte diesen Versuch an und schloss aus dem Umstande, dass die vom abgeschiedenen Thalliumdiäthylchlorür getrennte und gewaschene ätherische Lösung Thallium enthielt, es sei Thalliumtriäthyl gebildet. Dieser Thalliumgehalt jener Lösung hat aber nach Hrn. Hartwig allein seinen Grund in einer gewissen Löslichkeit des Thalliumdiäthylchlorürs in Aether.

Thalliumdiäthylchlorür und Zinkäthyl geben kein Thalliumtriäthyl, sondern bei 110—150° metallisches Thallium, Chlorzink und Gas (C_2H_4 und C_2H_6 ?). Ebenso verhält sich Thalliumdiäthyljodür.

95. L. Carius und C. Frommüller: Ueber Darstellung von *Thalliumtriäthyl*.

(Aus dem chemischen Institute der Universität Marburg.)

(Eingegangen am 9. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die in der vorhergehenden Notiz mitgetheilten Versuche des Hrn. Hartwig sind zur Entscheidung der Frage über das Thalliumtriäthyl nicht ausreichend, und da Hr. Hartwig zunächst verhindert wurde, so haben wir dieselben vervollständigt. Wir haben Quecksilberäthyl angewandt, in der Meinung, dasselbe eigne sich durch leichtern Austausch seiner Bestandtheile hier besser.

Thalliumdiäthylchlorür und Quecksilberdiäthyl, beide in vollkommen reinem und trockenem Zustande, wurden in geschlossenem Rohre zusammengebracht. Bei mässig erhöhter Temperatur tritt keine Einwirkung ein, wohl aber bei 150—160°, wo die Zersetzung in wenigen Stunden beendet ist. Das erkaltete Rohr enthält eine dem Volum des angewandten Quecksilberdiäthyls nicht ganz gleiche Menge einer dünnen Flüssigkeit und eine starke Ausscheidung einer grauen Substanz, mit Quecksilberkugeln gemischt. Beim Aufblasen des Rohrs entwich die tropfbare Flüssigkeit vollständig und heftig als Gas, doch nicht so plötzlich, um nicht ein deutliches Sieden der Flüssigkeit wahrnehmen zu lassen. Das Gas brannte mit russender, stark leuchtender Flamme und besass einen schwachen, brenzlichen Geruch. Die erwähnte graue Ausscheidung wurde mit Wasser erwärmt, wobei sie sich zum Theil auflöste; aus der Lösung krystallisirte beim Erkalten Thalliumchlorür; der unlösliche Rückstand bestand allein aus metallischem Quecksilber.

Ueber die stattgefundenene Reaction und die Natur des Gases, dessen Analyse leider versäumt wurde, kann hier noch wohl ein Zwei-