

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.)

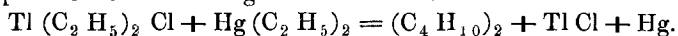
(Eingegangen am 9. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

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-

fel sein. Das Gas kann wohl nur Butan oder ein Gemenge von Aethylen und Aethan, oder wahrscheinlicher Beides sein; vorwiegend muss es aber Butan sein, da es sich im einfachen zugeschmolzenen Rohre von etwa 30 Cbc. Inhalt im Volum von 2—3 Cbc. zur Flüssigkeit condensirt hatte, die keinen so sehr niederen Siedepunkt haben kann. Es ist überhaupt wohl wahrscheinlich, dass hier ein Austausch der Aethylgruppen beider angewandter Verbindungen und keine blosse Zersetzung vorliegt, da ja beide weit über der angewandten Temperatur noch beständig sind. Das Resultat ist:



Der beschriebene Versuch beweist offenbar, dass das Thalliumdiäthylchlorür sein Chloratom überhaupt nicht gegen Alkoholradicale austauscht; wir haben daher noch die Einwirkung von metallischem Thallium auf Quecksilberdiäthyl geprüft. Es ist zunächst zu bemerken, dass schon Hr. Hansen versucht hatte, durch Einwirkung von Thallium auf Zinkäthyl oder von Thallium oder dessen Legirung mit Natrium auf Jodäthyl ein Thalliumäthyl zu erhalten, aber stets mit negativem Erfolge, indem in allen drei Fällen (und gleichviel, ob mit Aether verdünnte Flüssigkeiten angewandt wurden, oder nicht) ein mit leuchtender Flamme brennbares Gas (C_2H_4 und C_2H_6 ?) neben Thallium und Zink oder Jodthallium oder diesem und Jodnatrium entstehen.

Quecksilberdiäthyl wurde mit Thallium in kleinen Stücken im geschlossenen Rohre erhitzt. Unter 150° trat keine Einwirkung ein, bei 160 — 170° fand allmählig die Abscheidung von Quecksilber statt, sodass das Thallium nach vielstündigem Erhitzen in ein weiches Amalgam verwandelt wurde. Zugleich verminderte sich das Volum der Flüssigkeit, und bei dem Erkalten und Aufblasen des Rohrs entwichen bedeutende Mengen mit leuchtender Flamme brennenden Gases, wahrscheinlich C_2H_4 und C_2H_6 . Die nach einem letzten Aufblasen noch im Rohr zurückgebliebene kleine Menge schwach gebräunter Flüssigkeit zeigte sich frei von Thallium. — Genau dasselbe Resultat ergab sich, als das Quecksilberdiäthyl mit etwa dem gleichen Volum Aether vermischt angewandt wurde; nur trat dann die Einwirkung noch langsamer ein.

Die hier mitgetheilten Versuche zur Darstellung von Thalliumtriäthyl möchten wohl Alles erschöpfen, was sich an analoge bekannte Darstellungen anschliesst. Demnach können die negativen Resultate in allen diesen Versuchen noch nicht als Beweis gelten, dass das Thalliumtriäthyl nicht existire, sondern nur, dass dessen Darstellung mit aussergewöhnlichen Schwierigkeiten verbunden ist, welche wahrscheinlich ihren Grund in dem nachtheiligen Einflusse einer hohen Temperatur haben. Wir glauben, dass es gelingen wird, diese höhere Temperatur zu vermeiden durch Anwendung einer anderen Thalliumdiäthylverbin-

ding, z. B. des Hydroxydes, indem das Thalliumdiäthylchlorür und -jodür ja auch in anderen Reactionen (Verhalten gegen Silberoxyd) eine aussergewöhnliche Beständigkeit zeigen. Wir werden, um diese Vermuthung zu prüfen, neue Mengen jener Verbindungen darstellen.

96. A. Welkow: Aluminium-Platinchlorid.

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

Die Eigenschaft des Aluminiums, nach der allgemeinen Formel $Al_2Cl_6 + 2MCl$ Doppelchloride zu bilden, veranlasste mich, die Darstellung des Aluminium-Platinchlorids ¹⁾ zu versuchen.

Durch Auflösen von Aluminium in Salzsäure erhielt ich eine Lösung von reinem Aluminiumchlorid, welcher eine genügende Menge Platinchlorid zugesetzt wurde. Die concentrirte Lösung lieferte beim Eindampfen über Schwefelsäure schon nach einigen Tagen schön ausgebildete, bis einen halben Zoll lange, orangegelbe, säulenförmige Krystalle.

Die krystallographischen Beziehungen hat auf mein Ansuchen Hr. A. Schrauf gütigst einer Untersuchung unterzogen, und er theilt mir Folgendes mit:

Beobachtete Flächen: $a(100) - B(010) - M(100) - N(210) - R(310) - m(\bar{1}10) - n(2\bar{1}0) - r(310) - d(101) - \tau(112) - \pi(3\bar{2}3) - \sigma(3\bar{1}1)$.

Parameterverhältniss = $a : b : c = 1 : 0.6418 : 0.5373$

$$\xi = 92^\circ$$

$$\eta = 91^\circ 35'$$

$$\zeta = 90^\circ 50'$$

Krystallsystem: triclin.

Messungen bei $13^\circ C$. wegen hygroskopischer Eigenschaft der Substanz auf 1° unsicher. Die Formen der Substanz werden meist durch die dominirenden Flächen $N R m d$ begrenzt. Eine der optischen Hauptschwingungsaxen ist nahe parallel der Krystallaxe Z , d. h. parallel den Kanten des verticalen Prismas.

Winkel der Normalen, berechnet:

$aB = 89^\circ 7'$	$nd = 68^\circ 27'$
$a(\bar{1}01) = 63^\circ$	$M\pi = 79^\circ 56'$
$B\sigma = 66^\circ 47'$	$m\tau = 65^\circ 35'$
$B\pi = 62^\circ 26'$	$m\sigma = 41^\circ 8'$
$B\tau = 69^\circ 45'$	$aM = 56^\circ 41'$

¹⁾ Hr. Fürst Salm-Horstmar hat vor etwa 15 Jahren in einer Notiz mitgetheilt, dass er durch Zusammenbringen der Lösungen von salzsaurem Thonerde mit Platinchlorid citronengelbe Krystalle erhalten hat. Von einer Analyse oder Zusammensetzung ist Nichts berichtet. Pogg. Annal. XCIX. 638. Journ. f. pr. Ch. LXX. 121.