

303. M. Gomberg und L. H. Cone: Ueber Triphenylmethyl.

[IX. Mittheilung.]

(Eingegangen am 4. Mai 1904.)

Im Folgenden soll über einige physikalische Constanten des Triphenylmethyls berichtet werden. Nach der Beschreibung seiner Reindarstellung folgen die Angaben über die Löslichkeitsverhältnisse, Schmelzpunkt, Verhalten des Kohlenwasserstoffs bei der Destillation unter vermindertem Druck und die Resultate der Bestimmungen des Molekulargewichts und des Leitvermögens. Im Anschlusse daran theilen wir dann einige Schlussfolgerungen bezüglich der Constitution des Triphenylmethyls mit.

I. Darstellung.

Da das Triphenylmethyl in feuchtem Zustande ausserordentlich leicht durch den Luftsauerstoff oxydirt wird, muss die Reaction in einem besonderen Apparate vorgenommen werden, in der Atmosphäre eines indifferenten Gases. Wir geben zunächst eine Beschreibung des Apparates, den der Eine von uns zusammengestellt hat, und der allen Bedingungen recht zweckmässig entspricht.

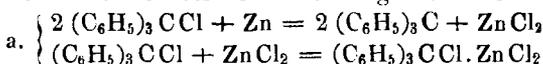
A (Fig. 1 auf S. 2034) ist eine gewöhnliche Drechsel'sche Flasche, an die zwei Dreiwegehähne angeschmolzen sind. Man giebt 20 g Triphenylchloromethan hinein und löst sie in 100 ccm trockenem Benzol auf. Dann fügt man 10 g feine Zinkspähne hinzu und hält die Flasche geneigt, damit sich das Zink an der Gefässwand festsetzt. Zur Verdrängung der Luft leitet man nun einen raschen Strom trockner Kohlensäure hindurch und schliesst dann die Hähne.

Nach wenigen Stunden ist das Zink fest zusammengesintert unter Bildung eines syrupösen Doppelsalzes von Zinkchlorid und Triphenylchloromethan; nun wird die Flasche wieder aufrecht gestellt und 5—10 Tage sich selbst überlassen. Durch diese Anordnung wird beständig eine neue und grosse Oberfläche des Zinks exponirt. Die Reaction beginnt sofort, wenn das Zink mit der Lösung des Triphenylchloromethans in Berührung kommt, und zerfällt in zwei Prozesse:

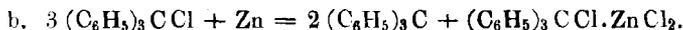
1. Bildung von Triphenylmethyl durch Abspaltung von Chlor aus Triphenylchloromethan, und

2. Bildung eines schweren, zähen, unlöslichen Doppelsalzes von Zinkchlorid mit intactem Triphenylchloromethan.

Die Reaction liesse sich also folgendermaassen deuten:



oder



Offenbar betheiligen sich nach dieser Reaction nur 2 Dritttheile des angewandten Triphenylchlormethans an der Bildung des Triphenylmethyls.

Nachdem die Reaction beendigt ist, verbindet man *A* mit dem Apparate *B*, wie es die Figur 1 zeigt. *B* wird dann wiederholt evacuirt und mit trockner Kohlensäure gefüllt und abermals entleert. Dann stellt man die Hähne *C* und *b* so ein, dass die in *A* befindliche Flüssigkeit in den luftverdünnten Raum *B* hineingezogen werden kann.

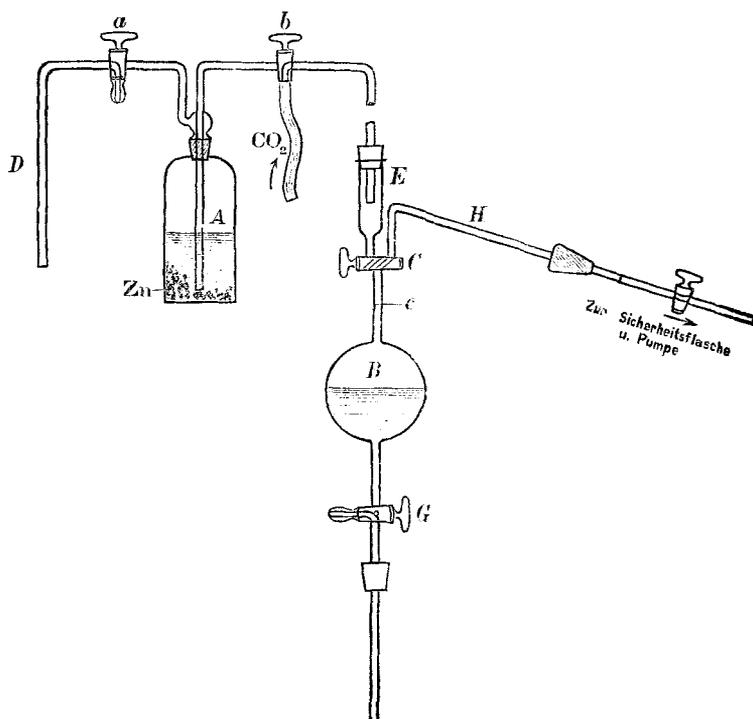


Fig. I.

Um das in *A* befindliche Zink, sowie das unlösliche syrupöse Doppelsalz von den letzten Spuren von Triphenylmethyl zu befreien, führt man noch etwas Benzol über *D* und *A* nach *B*. Dann entfernt man den Theil *A* des Apparates, wickelt um die untere Hälfte von *B* einen Gummischlauch, durch den man Wasserdampf leitet, und destillirt das Benzol unter vermindertem Druck ab. Ist alles Benzol übergegangen, so löst man *B* von der Vorlage ab und lässt durch den Trichter *E* 50 ccm Aceton hineinfließen. Durch heftiges Schütteln lassen sich

dann die Klumpen von Triphenylmethyl zertrümmern. Dann füllt man *B* mit Kohlensäure und lässt bis zum Abkühlen des Acetons stehen. Weiterhin verbindet man mit einer evacuirten Saugflasche durch den Gummizapfen unter *G* und kann nun durch geringe Drehung von *G* das Aceton absaugen, während die krystallinische Masse in *B* zurückbleibt. Durch den Trichter *E* führt man von neuem kaltes Aceton in *B* hinein, um den Körper auszuwaschen, und saugt dann wie vorher wieder ab. Wird der Raum *B* abwechselnd evacuirt und mit trockner Kohlensäure gefüllt, so lässt sich das Triphenylmethyl innerhalb einer Stunde vollständig trocknen. Ist dieses einmal erreicht, dann ist der Körper auch relativ beständig und kann sogar, ohne weitergehende Oxydation zu erleiden, eine Zeit lang der Luft ausgesetzt werden.

Das so erhaltene Product ist schon sehr rein und darf für die meisten Zwecke ohne weiteres benutzt werden. Immerhin haben wir es für die noch zu beschreibenden Untersuchungen noch besonders gereinigt, und zwar folgendermaassen: Das oben beschriebene trockne Product, das sich in *B* befindet, löst man in warmem Chloroform und fügt warmen Petroläther durch *E* hinzu. Bei langsamem Abkühlen der Lösung scheidet sich dann das Triphenylmethyl in Gestalt feinkörniger Krystalle ab. Bei einiger Vorsicht lassen sich jedoch auch Klumpen von Krystallen erhalten, die mehrere Millimeter lang sind. Die Flüssigkeit wird dann wie oben durch *G* abgesogen, während die Krystalle selbst nachfolgend noch mit Ligroin gewaschen werden. Vollständiges Austrocknen erzielt man leicht wie oben, indem man *B* abwechselnd evacuirt und mit gut getrockneter Kohlensäure füllt. Feilt man dann den Apparat bei *C* auf, so lassen sich in einem Strom von Kohlensäure durch *G* hinein die Krystalle leicht bei *C* herausbringen.

Auf diese Weise dargestellt, sind die Krystalle zunächst fast farblos, mitunter auch opak, ohne dem freien Auge besondere Structur zu zeigen. Dagegen erhält man fast regelmässig schöne, grosse und gut ausgebildete Formen bei der Einwirkung von Zink auf Triphenylchlormethan in Acetonlösung. Dabei muss jedoch das Aceton vollständig frei sein von Wasser und Methylalkohol, und das Triphenylchlormethan darf keine Salzsäure enthalten. Taucht man einen Zinkstreifen in eine Acetonlösung, welche etwa 10 pCt. reines Triphenylchlormethan enthält, so färbt sich die Lösung sofort gelb, und innerhalb einer halben Stunde haben sich zahlreiche Krystalle auf dem Metalle abgesetzt. Dieselben wachsen dann weiter, und nach Verlauf mehrerer Stunden findet man grosse, durchsichtige Individuen mit deutlich ausgebildeten Winkeln und Flächen. Behandelt man dagegen entsprechende Lösungen in Essigester oder Aethyläther auf die nämliche Weise, so

bestehen die abgeschiedenen Krystalle nicht mehr aus reinem Triphenylmethyl, sondern aus Triphenylmethyl plus Lösungsmittel¹⁾.

Löslichkeitsverhältnisse. Das auf die beschriebene Weise dargestellte Triphenylmethyl ist zunächst fast farblos; es nimmt jedoch beim Stehen ziemlich rasch hellgelbe Farbe an und wird allmählich dunkler, besonders bei inniger Berührung mit der Luft. Es ist fast vollständig unlöslich in Petroläther, Monochloressigester und Chlorkohlensäureester, nur sehr wenig löslich in Chlorbenzol und Benzylchlorid, sowie, in der Wärme, in Aethyl- und Methyl-Alkohol. Es ist mässig löslich in Kohlenstofftetrachlorid und Toluol in der Kälte, merklich löslich in der Wärme. Ebenfalls ziemlich gut löst es sich in Aethyljodid und Aethylenbromid, während es sich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff sowohl in der Wärme, als auch in der Kälte mit der grössten Leichtigkeit löst.

Beim Reinigen aus Toluol erzielt man wunderschöne Krystalle, die sich jedoch, wie die Analyse ergab, als toluolhaltig erwiesen. Diese Thatsache scheint im Einklang zu stehen mit der ähnlichen Beobachtung, die der Eine von uns²⁾ früher machte, dass nämlich Triphenylmethyl und Benzol sich mit einander verbinden.

Lösungen des Kohlenwasserstoffes von verschiedener Concentration zeigten, im polarisirten Lichte untersucht, erwartungsgemäss keine activen Eigenschaften. Wie sich Triphenylmethyl-Abkömmlinge mit

3 verschiedenen Gruppen, z. B. Phenyl-tolyl-chlorphenyl, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$,

in dieser Beziehung verhalten würden, bleibt noch zu ermitteln³⁾.

Schmelzpunkt. Die Schmelzpunktsbestimmung des Körpers ist offenbar bei Gegenwart eines indifferenten Gases vorzunehmen. Mehrere Bestimmungen, mit beträchtlichen Mengen (2—3 g) ausgeführt, ergaben in der Regel von einander abweichende Werthe. Immerhin gelingt es, auf folgendem Wege gute Resultate zu erzielen:

Ein langes Schmelzpunktröhrchen wird U-förmig gebogen und im Kohlen säurestrom zu wenigen Millimetern mit Triphenylmethyl beschiekt. Das eine Ende schmilzt man dann rasch zu, während man das andere in eine lange, haarfeine Capillare auszieht, die man nun ihrerseits gleichfalls zuschmilzt. Wir wählten die Capillare so lang, dass sie deutlich aus dem Schmelzpunktsapparate herausragt. Dann befestigt man das Röhrchen am Thermometer in der Weise, dass der ellenbogenförmige, die Substanz führende Theil dicht an die Quecksilberkugel anliegt.

Hat die Temperatur des Heizbades eine gewisse Höhe (ca. 80—90°) erreicht, so bricht man das obere Ende der Capillare ab, um den Gasdruck

¹⁾ Diese Berichte 34, 2728 [1901]. ²⁾ Diese Berichte 35, 1825 [1902].

³⁾ Vergl. VIII. Mittheilung, S. 1626.

aufzuheben. War die Capillare genügend fein, dann findet, auch bei weiterem, langsamem Ansteigen der Temperatur, keine Diffusion von Sauerstoff in das Röhrchen hinein statt.

Der Schmelzpunkt, wie wir ihn unter Verwendung reinsten Materials beobachteten, war nicht scharf. Er erstreckt sich über 2 Gradtheile und liegt zwischen 145—147°. Wir fanden auch, dass das durch Krystallisation erzielte Product nicht wesentlich verschieden schmilzt von dem durch blosses Auswaschen mit Aceton gereinigten, wie es in pulverförmigem Zustande erhalten wird. Die Krystalle, die sich aus Triphenylchlormethan in Acetonlösung auf Zink niederschlagen, zeigen den Schmelzpunkt zwischen 144—147°. Der Körper schwärzt sich unmittelbar vor dem Schmelzen und schmilzt dann unter Rothfärbung.

Destillation. In der Hoffnung, einen noch höheren Grad der Reinheit zu erzielen, versuchten wir die Destillation des Triphenylmethyls unter vermindertem Druck — bislang jedoch ohne günstiges Resultat, da es sich noch bei Anwendung des uns zur Verfügung stehenden Druckminimums von 19 mm zersetzt. Wir beobachteten, dass bei 208° (Bad über 300°) beträchtliche Mengen an Triphenylmethan übergingen, zugleich mit einer gelblichen Flüssigkeit und Dämpfen. Dieses Triphenylmethan war, zwei Mal aus Benzol gereinigt, farblos und schmolz bei 77—79°. Es erscheint nicht ausgeschlossen, dass bei hinreichendem Vacuum günstigere Resultate erzielt werden.

II. Molekulargewicht.

Bei der Wahl des als Atmosphäre dienenden indifferenten Gases war dessen Löslichkeit im betreffenden Lösungsmittel zu berücksichtigen. Kohlensäure, da relativ leicht löslich in vielen organischen Lösungsmitteln, war zu verwerfen, wie der Eine von uns a. a. O. zeigte¹⁾. So fanden wir z. B., dass der Gefrierpunkt von Benzol nach ganz kurzer Berührung mit einer Kohlensäureatmosphäre um 0.5° erniedrigt wird²⁾. Nach den nöthigen Versuchen erwies sich Stickstoff als zweckmässigstes Medium. Wir stellten ihn dar aus Luft, die wir durch zwei mit concentrirter alkalischer Pyrogallollösung gefüllte Drechsel-sche Flaschen leiteten und dann über eine erhitzte, 40 ccm lange Kupferspirale zogen. Der so präparirte Stickstoff enthielt nie mehr als 2 pCt. fremde Gase, die späterhin vor der Verwendung noch fast vollständig entfernt wurden. Auf alle Fälle war das Gas frei von Sauerstoff.

¹⁾ Journ. Am. chem. Soc. 23, 498 (Fussnote) [1901].

²⁾ Vergl. Garelli und Halciola, Chem. Centralblatt 75, 872 [1904].

Wir verwendeten mit bestem Erfolge den von Beckmann¹⁾ vor kurzem als recht zweckmässig beschriebenen, elektrisch-mechanischen Rührer, insbesondere deshalb, weil er den Ausschluss von Sauerstoff sehr erleichtert.

Zur Ausführung des Versuches verfahren wir folgendermaassen: In den das Thermometer führenden Gummizapfen bohrt man seitlich ein enges Loch, sodass das Erstere immer noch vollkommen frei, ohne die Wandung zu berühren, in das Gefäss hineinragt. Durch dieses Loch führt man einen Arm eines T-Rohres, den zweiten verbindet man mit dem Trockenapparate, und den dritten, mit Hahn versehenen, mit der Saugpumpe. Das für die Lösung bestimmte Gefäss wurde sorgfältig gereinigt, der gebräuchliche Beckmannsche Zwei-Ring-Rührer eingesetzt und der Thermometer und T-Rohr tragende Zapfen in seiner Lage mit Wachs befestigt. Dann lagerten wir das Gefäss in den Ring eines Magneten, der seinerseits auf einer Asbestplatte ruhte. Das Bad liess sich an seinem Stativringe gleitend auf- und abwärts bewegen, je nachdem die Lösung zum Gefrieren oder Auftauen gebracht werden sollte.

Kamen hochsiedende Flüssigkeiten zur Verwendung, wie etwa Nitrobenzol, so evacuirten wir vorher, und füllten dann den Gefässraum über der Flüssigkeit mit Stickstoff. Bei der Anwendung von Benzol vertrieben wir die Luft zunächst durch Stickstoff und liessen dann das Benzol durch den seitlichen Arm einströmen, während Stickstoff durch den Seitenarm des T-Rohrs passirte. Bevor das Gas in den Apparat gelangte, führten wir es nochmals durch alkalische Pyrogallollösung, sowie zum Trocknen durch Schwefelsäure, Aetzkalk und Chlorcalcium. So behandelt, erwies es sich bei der Analyse als hinreichend frei von Sauerstoff bezw. anderen Beimengungen.

Der Einfluss des Gasdruckes, auf den Beckmann²⁾ im allgemeinen hingewiesen hat, machte sich sehr bald bemerkbar. Durch einige Vorversuche stellten wir denselben im Grossen und Ganzen ein für alle Mal fest. Wir fanden, dass einer Zunahme des Gasdruckes im Gefäss um 6 mm ein Ansteigen des Quecksilberfadens unseres Thermometers entsprechend ungefähr 0.001^o gleichkommt. Schliesst man nun, unter Verwendung des Beckmann'schen Rührers, das Gefäss bei Zimmertemperatur luftdicht ab und lässt dann zum Gefrieren des Benzols erkalten, so kann man eine Druckabnahme im Gefässinneren um 25 mm Quecksilber feststellen. Oeffnet man weiterhin bei der gleichen Gefrierpunkttemperatur und fägt nun den in Frage stehenden Körper hinzu, so arbeitet man fast bei Atmosphärendruck, auf den sich die nächste Temperaturablesung bezieht. Dementsprechend fanden wir in einem blinden Versuch Abweichungen der Gefrierpunktserniedrigung für das reine Lösungsmittel um etwa 0.002^o, gegenüber constanten Messungen bei Atmosphärendruck. Diesen Verhältnissen wäre also bei genaueren Versuchen Rechnung zu tragen. Während dieses in der Luftatmosphäre leicht geschieht, indem man am Seitenarme des Gefässes einen Hahn anbringt, durch dessen Drehung sich die Druckdifferenz ausgleichen lässt, hielten wir bei unseren Versuchen

1) Zeitschr. für physikal. Chem. 44, 169 [1903].

2) Zeitschr. für physikal. Chem. 44, 180 [1903].

während der ganzen Reihe der Ablesungen den Druck im Gasometer selbst constant, und erzielten auf diese Weise recht befriedigende Resultate.

Zur Verwendung kam das Triphenylmethyl dabei in Form kleiner Tabletten, die wir unter möglichstem Luftausschluss herstellten. Wir brachten es direct von dem oben beschriebenen Gefässe B in ein Röhrchen von 1 cm innerem Querschnitte, das in steter Verbindung mit einem Kohlensäure-Entwickler stand, sodass beim Oeffnen und Schliessen stets nur Kohlensäure hineingelangte. Dann kam der Körper rasch zum Stempel und von da in den mit Kohlensäure gefüllten Exsiccator, wo er sich Tage lang in recht reinem Zustande aufbewahren liess.

Aus Vergleichsrücksichten wählten wir verschiedene Lösungsmittel: 1. Benzol und Naphtalin, 2. Nitrobenzol, 3. Dimethylanilin, 4. *p*-Bromtoluol und 5. Phenol.

Das Benzol wurde sorgfältig fractionirt und das Naphtalin wiederholt sublimirt. Das Nitrobenzol bereiteten wir aus Kahlbaum's thiophenfreiem Benzol. Es wurde getrocknet und drei Mal sorgfältig fractionirt, wobei nur der innerhalb 0.4° constant siedende Antheil zur Verwendung kam. Nach den von G. Ampolla und Carlinfanti¹⁾ gesammelten Beobachtungen beträgt die Constante dafür 69.07. Das gleichfalls von Kahlbaum stammende Dimethylanilin wurde mit grösster Sorgfalt fractionirt und die von G. Ampolla und C. Rimatori²⁾ gefundene Constante 58 dafür zu Grunde gelegt. Das *p*-Bromtoluol stellten wir uns aus Kahlbaum's Toluidin nach der Sandmeyer'schen Reaction her. Es wurde des öfteren fractionirt, bis das vollständig farblose Product durchaus einheitliche Krystallform zeigte. Wir nahmen die von Paterno³⁾ dafür gefundene Constante 82.2 an. Das herangezogene Phenol schliesslich war vollkommen wasserfrei und destillirte im Vacuum innerhalb eines Grades. Seine Constante ist 72. Dass die zur Beobachtung verwendeten Lösungsmittel den erforderlichen Grad von Reinheit besaßen, geht aus Versuchen hervor, welche für Naphtalin in Nitrobenzol den Werth 129, in *p*-Bromtoluol 136.5, für Benzol in Dimethylanilin 77.4 ergaben.

Die für das Molekulargewicht des Triphenylmethyls weiter unten angeführten Werthe sind nicht vollkommen übereinstimmend für die verschiedenen Lösungsmittel, sondern weichen zum Theil beträchtlich von einander ab. Besonders stark abweichend waren die zu niedrigen Werthe mit Naphtalin. Die ziemlich hoch liegende Schmelztemperatur (80°) desselben scheint möglicher Weise partielle Zersetzung des Körpers zu involviren. Phenol erwies sich als ziemlich unbequemes Lösungsmittel wegen seines Impfbedürfnisses. Bei den von uns gewählten Versuchsbedingungen liessen sich die Impfkristalle nur schwie-

¹⁾ Gazz. chim. Ital. 26, II, 76 [1896]. ²⁾ ibid. 27, I, 51 [1897].

³⁾ ibid. 26, II, 1 [1896].

rig einführen. Dazu kam noch als weitere Schwierigkeit die, dass der Gefrierpunkt desselben aus nicht bekannten Gründen beständig nach der ersten Zugabe von Triphenylmethyl sank. Das bei der Anwendung von Phenol mitgetheilte Resultat bezieht sich also auf die erstmalige Lösung des Kohlenwasserstoffs in demselben. Dagegen lieferten Benzol, *p*-Bromtoluol und Nitrobenzol möglichst übereinstimmende Resultate. Das aus *p*-Bromtoluol erzielte Mittel (495.6) steht etwas höher als der Durchschnitt der anderen Beobachtungswerthe. Dieses *p*-Bromtoluol lässt sich wegen seines Gefrierpunktes (ca. 25°) bequem bei Zimmertemperatur handhaben, ohne dass man viel Vorsichtsmaassregeln nöthig hätte, um Constanz der Badtemperatur zu erhalten. Sowohl Nitrobenzol mit dem Mittelwerthe 487, als auch Benzol mit dem Werthe 491.6 erwiesen sich als recht brauchbare Lösungsmittel. Nur wenig tiefer als diese Mittelwerthe stellt die aus Dimethylanilin erhaltene Durchschnittszahl 474.9, die übrigens deshalb nichts Auffälliges an sich hat, weil auch von anderen Beobachtern¹⁾ bei anderen Substanzen die aus Dimethylanilin gefundenen Molekulargewichtswerthe von einander abwichen und zumeist niedriger ausfielen als die berechneten.

Was das zur Bestimmung verwendete Material anbelangt, so nahmen wir in der Regel ganz frisch bereitetes Triphenylmethyl. Auf keinen Fall hatte es länger als zwei Tage im Exsiccator in einer Kohlensäureatmosphäre gestanden. So wurden z. B. bei 7 Proben die Darstellung des Körpers und seine Molekulargewichtsbestimmung am gleichen Tage ausgeführt. Auf diese Weise konnten wir Lösungen gefrieren lassen, die nur äusserst geringe Spuren an Peroxyd aufwiesen und dieses auch nur in den allerconcentrirtesten Lösungen, die untersucht wurden. Die Tabelle auf S. 2041 gestattet eine Uebersicht der ausgeführten Beobachtungen. Man erkennt, dass dem in der Lösung enthaltenen Triphenylmethyl nicht der einfache, sondern fast genau der für die doppelte Molekularformel berechnete Werth zukommt (486). Zur weiteren Verfolgung der Frage, ob dem Körper auch im Entstehungszustande die doppelte Formel zuzuschreiben wäre, führten wir eine besondere Versuchsreihe durch und zwar an einer Lösung von Triphenylchlormethan, aus der bei Gegenwart von metallischem Silber Triphenylmethyl in Freiheit gesetzt wurde. Dabei war die Gefrierpunkts-Erniedrigung dieser Lösung zu vergleichen mit der Depression der nun neuen Lösung, welche in fortlaufenden Zeitintervallen, zufolge Aufnahme stetig sich vergrössernder Mengen von Triphenylmethyl, immer mehr und mehr abnehmende Depression aufweisen sollte, die nach Beendigung der

¹⁾ Ampolla und Rimatori, Gazz. chim. Ital. 27, I, 53 [1897].

Reaction nur die Hälfte des anfänglichen Depressionswerthes sein musste. Selbstverständlich war dabei vorauszusetzen, dass sich nur dimolekulares Triphenylmethyl als einziges Product bildet.

Tabelle der gefundenen Molekulargewichte.
Ber. für $(C_6H_5)_3C = 243$.

Reihe	Lösungsmittel	Alter der Substanz in Tagen	Gramm Lösungsmittel	Gramm gelöstes Triphenylmethyl	Δ	M. gef.
1.	Benzol	< 1	24.53	0.5994	0.267 ⁰	457.3
				1.1320	0.469	491.9
2.	Benzol	< 1	12.36	0.3080	0.248	490.6
				0.7760	0.586	532.5
3.	Naphtalin	< 1	15.90	0.4931	0.519	412.1
4.	Nitrobenzol	1	15.90	0.2330	0.208	486.5
				0.6914	0.594	505.6
5.	Dimethylanilin	< 1	12.82	0.1822	0.191	431.6
				0.4204	0.413	460.4
6.	<i>p</i> -Bromtoluol	2	15.67	0.6489	0.630	465.0
				0.2665	0.274	509.5
7.	Naphtalin	2	18.30	0.4972	0.517	504.5
				0.8057	0.828	510.4
8.	<i>p</i> -Bromtoluol	< 1	21.30	0.4552	0.421	407.6
				0.8607	0.776	418.1
9.	Nitrobenzol	1	17.02	1.1400	1.026	419.5
				0.5102	0.401	487.3
10.	Benzol	< 1	13.10	0.9556	0.762	484.0
				1.1850	1.463	478.1
11.	Dimethylanilin	< 1	11.58	0.4902	0.419	474.8
				0.8914	0.752	481.1
12.	Phenol	1	12.50	0.3801	0.297	488.4
				0.7964	0.625	486.3
				1.1850	0.915	494.4
				0.3861	0.385	502.3
				0.7040	0.682	515.4
				0.3050	0.370	474.8

Mittelwerth = 477

Unserem Vergleich legten wir die Formel zu Grunde:

$$x = \frac{(\Delta - \Delta') \cdot 2 \cdot 100}{\Delta}$$

wobei x die Umwandlungszahl der einfachen Triphenylchlormethan-Moleküle in das dimolekulare Triphenylmethyl in Procenten, Δ die anfängliche, durch Triphenylchlormethan bewirkte Depression, und Δ'

die nach dem Zusatz von Silber in gegebenen Zeitpunkten beobachtete neue Depression bedeutet. Wir führten diese Versuche, wegen des verhältnissmässig schnelleren Verlaufes der Reaction, in Nitrobenzol aus, nachdem wir uns erst durch einen blinden Versuch überzeugt hatten, dass der Gefrierpunkt dieser Substanz durch die Anwesenheit von molekularem Silber kaum verändert wird. Die in den beiden folgenden Tabellen enthaltenen Werthe zeigen unsere Resultate, die wir unter Benutzung anderer Lösungsmittel noch einigermaassen zu vervollständigen hoffen. Wir fanden, dass die Geschwindigkeit der Reaction in verschiedenen Lösungsmitteln von vielen wechselnden Versuchsbedingungen (Oberfläche des Silbers, Schnelligkeit des Rührens, Versuchstemperatur u. s. w.) beträchtlich beeinflusst wird.

Tabellen in welchen die Depressionsabnahme einer Triphenylchlormethanlösung durch entstehendes Triphenylmethyl gezeigt wird.

A.

0.4586 g Triphenylchlormethan, gelöst in 20.03 g Nitrobenzol, ergaben
 $\Delta = 0.567^{\circ}$.

Molekulargewicht von $(C_6H_5)_3CCl$: Ber. M 278. Gef. M 279.

Versuchs-Temperatur	g anwesen-des Silber	Zeit-Interv. in Minuten	Δ'	Molekular-Gew. gef.	pCt. Um-wandlung
—	—	—	0.567 ^o	279	0.0
22 ^o	0.5	11	0.543 ^o	291.4	8.5
22 ^o	0.5	66	0.507 ^o	312	21.2
45 ^o	0.5	116	0.469 ^o	337.3	35.3
45 ^o	0.5	195	0.419 ^o	377.6	52.2
45 ^o	1.0	225	0.327 ^o	483.9	84.6
45 ^o	1.0	255	0.311 ^o	508.6	90.3

B.

0.8161 g Triphenylchlormethan gelöst in 16.94 g Nitrobenzol ergaben:
 $\Delta = 1.197^{\circ}$.

Molekulargewicht von $(C_6H_5)_3CCl$. Ber. M 278. Gef. M 277.9.

Versuchs-Temperatur	g anwesen-des Silber	Zeit-Interv. in Minuten	Δ'	Molekular-Gew. gef.	pCt. Um-wandlung
—	—	—	1.197 ^o	277.9	0.0
10 ^o	0.7	11	1.029 ^o	323.4	28.1
13 ^o	0.7	26	0.984 ^o	338.1	35.6
13 ^o	0.7	70	0.889 ^o	374.2	51.5
18 ^o	0.7	110	0.799 ^o	413.9	66.5
18 ^o	0.7	140	0.734 ^o	453.3	77.4
50 ^o	0.7	155	0.724 ^o	459.6	79.0
50 ^o	1.2	190	0.642 ^o	513.3	92.7
50 ^o	1.7	225	0.647 ^o	514.3	91.9

Die in Columne (5) verzeichneten Werthe des beobachteten je-maligen Molekulargewichtes der Mischung sind umgerechnet auf die abgewogene Menge angewandten Triphenylchlormethans. Auf Triphenylmethyl bezogen, beträgt jeder einzelne Werth nur 87.4 pCt. davon. Der Endwerth für Triphenylmethyl wäre sonach für Tabelle A: 444.5 und für Tabelle B: 453.

Als bemerkenswerthestes Resultat ergibt sich demnach, dass dem Triphenylmethyl in Lösung die doppelte Molekularformel zukommt, auch im Zustande seiner Entstehung. Die bereits früher von dem Einen von uns¹⁾ gelegentlich ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen schlossen schon seiner Zeit die Annahme der doppelten Formel nicht ganz aus; immerhin erschienen sie nicht ausreichend, um eine Aenderung der früher adoptirten Formel zu involviren, welche mit den damals vorliegenden Thatsachen am besten im Einklang stand. Wir wollen am Schlusse dieser Mittheilung nochmals auf diese Verhältnisse zurückgreifen.

III. Leitfähigkeit.

Vor einiger Zeit wurde²⁾ auf das Leitvermögen gewisser Salze des Triphenylmethyls, u. a. der Halogenverbindungen, in bestimmten, ionisirenden Lösungsmitteln aufmerksam gemacht. Die in Frage stehenden Körper verhalten sich genau wie Elektrolyte und in besonders ausgeprägtem Maasse bei Anwendung von flüssigem Schwefeldioxyd als Lösungsmittel. Weiterhin konnte Walden³⁾ auch ein beträchtliches Leitvermögen an Lösungen von Triphenylmethyl selbst, das aus diesem Laboratorium herrührte, nachweisen. Da die genannte Probe nicht besonders frisch war, so dürfte die gefundene Unstetigkeit seiner Resultate auf diesen Umstand zurückzuführen sein. In der That konnten wir an sorgfältig gereinigtem Material, das keine Spur an Peroxyd enthielt, sehr übereinstimmende Leitfähigkeitswerthe beobachten, die innerhalb der Versuchsfehler liegen.

Der von Walden beschriebenen Zelle gaben wir die aus Figur II auf S. 2044 ersichtliche Form. Die Elektroden befinden sich am gleichen Y-Rohr, haben eine Oberfläche von 1×1.5 cm und stehen 0.8 cm von einander entfernt. Die Verbindung geschieht durch einen Tropfen Quecksilber, auf den Boden jeder der beiden Arme gebracht, in welchen von oben sorgfältig isolirte Drähte eintauchen. Die herausragenden Drahtenden sind in

¹⁾ Diese Berichte 34, 2731 [1901].

²⁾ Walden, *ibid.* 35, 2018 [1902]; Gomberg, *ibid.* 35, 2405 [1902].

³⁾ Zeitschrift für physikal. Chem. 43, 443 [1903].

enge Glasröhren eingeschmolzen, die nun ihrerseits, mit Quecksilber gefüllt, die äussere Leitung bilden. Die Elektroden selbst waren nur ganz oberflächlich platinirt. Die Capacität der Zelle wurde mit $\frac{1}{100}$ -KCl bei 25° bestimmt.

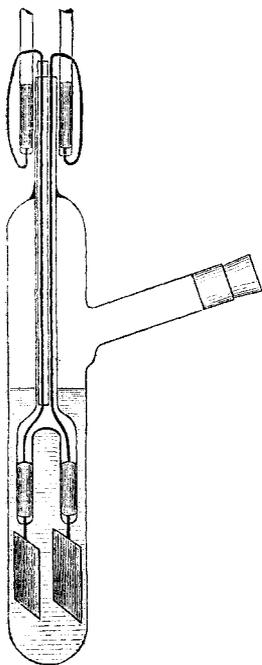


Fig. II.

Die aus dem Handel stammende schweflige Säure wurde vor dem Gebrauche durch Schwefelsäure und Phosphorpenoxyd sorgfältig getrocknet und dann direct in der Zelle condensirt. Das angewandte Volumen wurde dann nach Walden's¹⁾ Vorgang aus dem Gewichtsunterschied gefunden und die Messungen selbst sämmtlich bei 0° ausgeführt. Damit der den Seitenarm der Zelle abschliessende Gummizapfen dem inneren Gasdruck besser Widerstand leisten konnte, zogen wir ein Stück Gummischlauch darüber und verbanden ihn mit dem Seitenarm durch Ligaturen, sobald Temperatur-Erhöhung eintrat.

Die Ausführung des Versuches gestaltete sich dann wie folgt: Eine sorgfältig gereinigte Probe Triphenylmethyl wurde in kleinen Antheilen in Röhren eingeschmolzen, die mit Kohlensäure gefüllt waren und etwa 1 mm inneren Querschnitt besaßen. Das Gewicht dieser Proben liess sich leicht auf 0.1 mg ermitteln. Hierauf condensirten wir ca. 25 ccm schweflige Säure in der Zelle, bestimmten die Gewichtszunahme und stellten das Gefäss dann in einen mit fein zerkleinertem Eise und destillirtem Wasser gefüllten Thermostaten, bis constantes Leitvermögen eingetreten war. Der erste Zusatz an Triphenylmethyl erfolgte in der Kältemischung (ca. -18°), worauf die Zelle in den Thermostaten zurückgelangte, bis zum Eintreten constanter Ablesungen, was etwa 15 Minuten dauerte. Die nachfolgenden Zusätze geschahen dann unter denselben Bedingungen, bis zu dem Punkte, an dem sichtbare Mengen von Peroxyd auftraten. Schon der erste Zusatz von Triphenylmethyl (nur etwa 0.8 mg) ertheilte der Lösung deutlich gelbe Farbe, die bei weiterem Eintragen immer dunkler wurde.

Um die erzielten Werthe zu controlliren, führten wir in einer besonderen Versuchsreihe einige Messungen durch, aus denen sich der Einfluss der während des Oeffnens absorbirten Luftfeuchtigkeit, sowie der zugleich mit dem Triphenylmethyl eingeführten Kohlensäure ergab. Wir fanden in diesem blinden Versuch, dass nach 5-maligem Oeffnen der Zelle und Einführen der gleichen Menge Kohlensäure das spezifische Leitvermögen des Schwefeldioxyds von 0.4 (10^{-6}) auf nur 0.7 (10^{-6})

Um die erzielten Werthe zu controlliren, führten wir in einer besonderen Versuchsreihe einige Messungen durch, aus denen sich der Einfluss der während des Oeffnens absorbirten Luftfeuchtigkeit, sowie der zugleich mit dem Triphenylmethyl eingeführten Kohlensäure ergab. Wir fanden in diesem blinden Versuch, dass nach 5-maligem Oeffnen der Zelle und Einführen der gleichen Menge Kohlensäure das spezifische Leitvermögen des Schwefeldioxyds von 0.4 (10^{-6}) auf nur 0.7 (10^{-6})

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 39, 518 [1901].

stieg, sodass also weder die Luftfeuchtigkeit, noch die eingeführte Kohlensäure im Vergleich zu anderen Factoren ins Gewicht fielen.

Die beobachteten Werthe sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt und beziehen sich auf frisch bereitetes Material von grösster Reinheit, dessen Schmelzpunkt vor jeder Bestimmung controllirt wurde.

Leitvermögen von Triphenylmethyl in flüssiger schwefliger Säure bei 0°. $M = 243$.

(4 verschiedene Versuchsreihen).

I		II		III		IV	
v	μ	v	μ	v	μ	v	μ
2138	39.59	—	—	1188 ^{*)}	32.98	7420	39.03
461	32.50	519	40.87	—	—	3478	42.27
230	31.97	242	31.98	—	—	1171	41.53
165	28.89	160	25.64	137 ^{*)}	22	708	36.51
137	26.79	123	24.68	70	14.93	462	33.75
98	22.15	—	—	52.7	12.08	210	25.55
66	17.14	66.8	15.03	36.1	8.72	108.5	16.00
42	11.97	45.4	11.40	28.7	7.44	—	—
24	8.24	23.75	7.20	20	5.40	—	—

^{*)} v = Volumen in Litern bezogen auf 1 Gramm-Molekül Substanz.

μ = Molekulares Leitvermögen.

Am besten erkennt man den Zusammenhang aus den bestehenden Curven für die Versuchsreihen I, III und IV (Fig. III auf S. 2046), denen die Werthe 486 einerseits und 243 andererseits als Molekulargewichtszahlen des Triphenylmethyls zu Grunde liegen. Curve IV bezieht sich auf sehr verdünnte Lösungen und fällt mit Curve III auch der Richtung nach zusammen, mit Ausnahme des Anfangsstückes, das zwischen die Punkte (*) für die ersten beiden Beobachtungswerthe in III fällt. Weitergehende Uebereinstimmung der Curven, bei grösserer Verdünnung, war von vornherein nicht zu erwarten, doch zeigen sie immerhin deutlich das für anorganische Leiter geltende Gesetz der Leitfähigkeitszunahme mit wachsender Verdünnung. Der Maximalwerth liegt bei 40 und bezieht sich auf eine Verdünnung von über 1000 Litern. Die für die Leitfähigkeitscurven der beiden substituirten Ammoniumsalze angeführten Werthe stammen von Walden und Centnerszwer¹⁾). Vergleicht man nach Walden's Vorgang die

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 39, 528 [1901].

Leitfähigkeit des Triphenylmethyls mit Monoäthylammoniumchlorid und der entsprechenden Benzylverbindung, und legt dabei die von uns gefundenen Werthe zu Grunde, so erkennt man die weitgehende Analogie in Bezug auf das Leitvermögen wohl sofort.

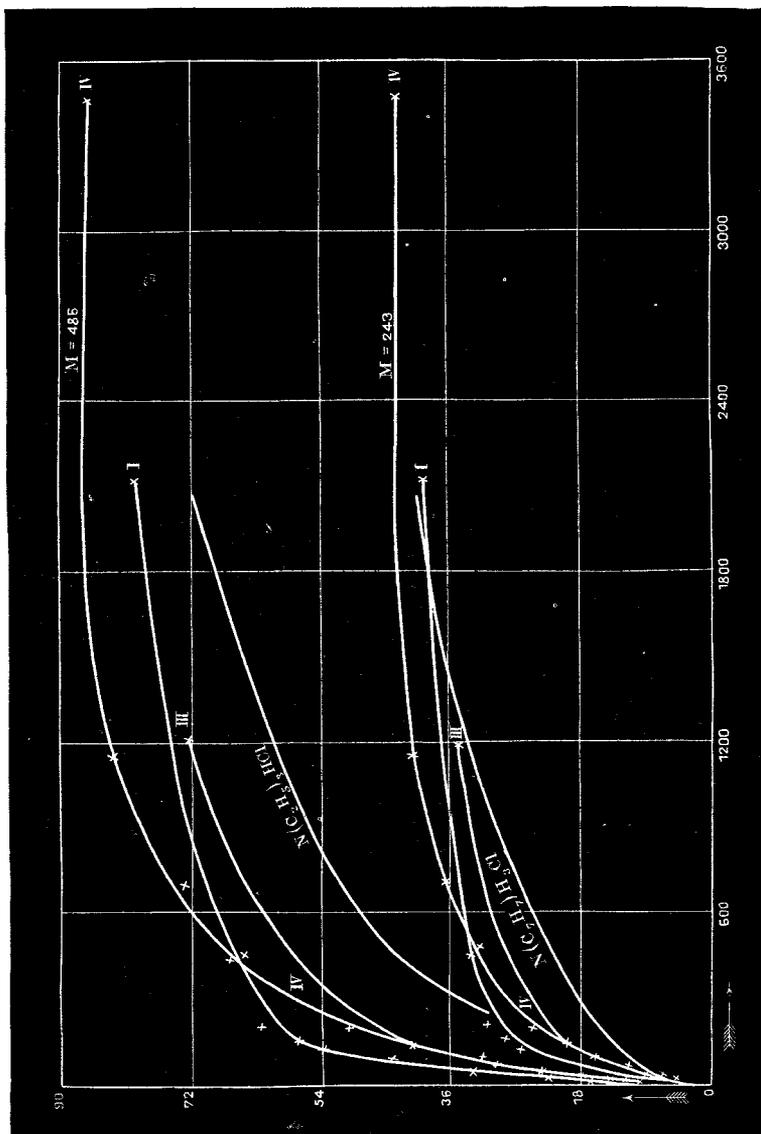


Fig. III.

IV. Schlussfolgerungen.

Das im Vorstehenden gesammelte Thatsachenmaterial wäre nun also in Einklang zu bringen mit einer entsprechenden Formel für die Constitution des Triphenylmethyls. Dass ihm im dimolekularen Zustande nicht die Formel des Hexaphenyläthans zukommt, zeigt die folgende Uebersicht:

Hexaphenyläthan.	Triphenylmethyl.
1. Molekulargewicht 486.	1. Molekulargewicht 486.
2. Schmp. 225°.	2. Schmp. 145—147°.
3. farblos in festem Zustande; Lösungen farblos.	3. farblos in festem Zustande, Lösungen gelb.
4. sehr stabil, indifferent: lässt sich beliebig lange an der Luft aufbewahren — typischer gesättigter Kohlenwasserstoff.	4. sehr unbeständig. a) wird von benzolischer Jodlösung zersetzt unter Bildung von Triphenyljodmethan, $(C_6H_5)_3C.J.$ b) geht an der Luft fast unmittelbar über in das Peroxyd: $(C_6H_5)_3C.O.O.C(C_6H_5)_3.$
5. fast unlöslich in flüssiger, schwefeliger Säure; Nichtleiter.	5. löslich in flüssiger, schwefeliger Säure; starker Leiter.

Ebenso muss es zweifelhaft erscheinen, ob Triphenylmethyl ein »Isomeres« des Hexaphenyläthans ist im gebräuchlichen Sinne des Begriffes »isomer«. In Isomeren des Hexaphenyläthans sollten erwartungsgemäss die beiden Triphenylreste durch Kohlenstoffbindungen mit einander verkettet sein. Andererseits aber sprechen die vorliegenden Thatsachen gegen die Annahme, diese Kohlenstoffbindung liesse sich so leicht aufsprengen, wie es doch beim Triphenylmethyl der Fall ist. Hier zeigt es sich ja, dass unter dem Einflusse des Luftsauerstoffes, verdünnter Jodlösung, Aether- und Ester-Verbindungen Former entstehen, in denen entweder nur ein einziger Triphenylmethyl-Rest nachweisbar ist, oder aber Formen, die zwei solcher Reste enthalten, die dann jedoch nicht in directer Bindung mit einander stehen. Will man nach alledem im Sinne der dimolekularen Auffassung Constitutionsformeln aufstellen, so kämen 3 Klassen in Betracht:

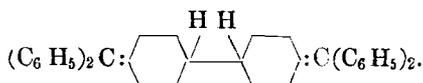
1. Im Sinne der Hexaphenyläthan-Formel, in der zwei Triphenylmethylreste durch zwei Methan-Kohlenstoffatome mit einander verbunden erscheinen, und die wir oben besprochen.

2. In dem Sinne, dass die vierte Valenz des Methan-Kohlenstoffatoms des einen Triphenylmethylrestes in Verbindung steht mit einem Kohlenstoffatom eines der Phenylreste des zweiten Triphenylmethyl-

restes, ähnlich wie im Tetraphenylmethan, das ja die gleiche Beständigkeit¹⁾ zeigt wie Hexaphenyläthan.

3. In dem Sinne endlich, dass zwei Phenylreste in directer Bindung mit einander stehen.

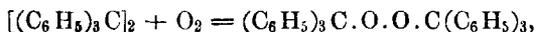
Die Frage nach der Constitution eines der Klasse 3 angehörigen Körpers wurde unlängst von Heintschel²⁾ aufgeworfen und im Sinne folgender Formel beantwortet:



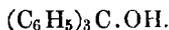
Unter Hinweis auf das von dem Einen von uns³⁾ darüber Angelegte scheint uns das Verhalten des Triphenylmethyls nicht dieser Formel zu entsprechen. Weiterhin sollte man bei der Oxydation eines der Auffassung 3 entsprechenden Dihydro-Diphenyl-Chinon-Derivates das entsprechende Chinon,



erwarten. In unserem Falle jedoch trennen sich selbst bei gelindesten Oxydation die beiden Triphenylmethylgruppen, wie man auch immer deren Bindung angenommen haben mag. So liefert Triphenylmethyl bei Luftoxydation das Peroxyd, nach der Gleichung:



und unter dem Einflusse anderer Oxydationsmittel, wie Bleisuperoxyd, Kaliumbichromat etc., Triphenylcarbinol:



Vergleicht man nach alledem nun die Eigenschaften des Triphenylmethyls mit denen anderer bekannter Verbindungen, mögen sie gesättigt oder ungesättigt sein, so scheint ein genaues Analogon der Bindungsverhältnisse nicht vorzuliegen. Eine Auffassung im Sinne der Thiele'schen »Partialvalenzen«⁴⁾ oder Werner's⁵⁾ »Haupt- und Neben-Valenzen« könnte vielleicht auch hier Platz greifen. Andererseits freilich ist die Einführung des Begriffes der Dreiwerthigkeit des Kohlenstoffes die nächstliegende Annahme, und es steht mit ihr das gesammte chemische Verhalten des Triphenylmethyls in vollem Einklang. Geht man zum Triphenylmethyl im Lösungszustande über, so käme man dann zu der Auffassung, dass je 2 Triphenylmethyl-

¹⁾ Gomberg, diese Berichte 30, 2046 [1897]; Ullmann und Münzhuber, diese Berichte 36, 409 [1903].

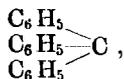
²⁾ Diese Berichte 36, 320, 409 [1903].

³⁾ Diese Berichte 37, 1643 [1904].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 306, 87; 308, 213 [1899]. ⁵⁾ Ibid. 322, 268 [1902].

Moleküle associirt erscheinen, jedoch ohne Vermittelung irgend welcher bestimmter Kohlenstoff-Valenzen. Derartige Associationserscheinungen stehen erfahrungsgemäss nicht vereinzelt da und liessen sich an Körpern des flüssigen und gasförmigen Zustandes beobachten. Sie lassen sich nach Brühl¹⁾ und Abegg²⁾ zurückführen auf die Anwesenheit von Atomen mit ungesättigten Valenzen. So finden die Associationsvorgänge beim Wasser, den Nitrilen und organischen Säuren befriedigende Erklärung, und auch die Associirung der Triphenylmethylmoleküle, die ja in hohem Grade ungesättigt sind, liesse sich so am einfachsten interpretiren. Weiterhin geht das Associationsvermögen, welches Lösungsmittel gegen Elektrolyte zeigen, nach Nernst³⁾ Hand in Hand mit ihrem Vermögen, associirte Moleküle aus einander zu sprengen, und es erklärt sich dann, nach Abegg⁴⁾, dass Association vornehmlich in nicht-wässrigen Lösungen begünstigt wird, d. h. Lösungen, die entweder gar kein oder nur geringes Ionisierungsvermögen besitzen. Da nun den für unsere Molekulargewichtsbestimmungen angewandten Lösungsmitteln kein merkliches Ionisierungsvermögen zukommt, so scheint also auch von dieser Seite her die Association des Triphenylmethylmoleküls begünstigt zu werden, die ja bereits nach den vorhergegangenen Erörterungen über den ungesättigten Charakter derselben zu erwarten stand.

Wenn nun also die chemischen Reactionen des Triphenylmethyls die Annahme unabhängiger, individueller Moleküle nahe legen, entsprechend der Formel



so wird sie auch durch die physikalischen Erscheinungen gerechtfertigt, die zwanglos mit der Annahme der dimolekularen oder associirten Form für den Zustand der Lösung in Einklang stehen. Darauf fussend, wäre dann ein Gleichgewichtszustand der monomolekularen Form einerseits und der dimolekularen oder associirten Form andererseits anzunehmen, in der Weise, dass der monomolekulare Zustand ausserordentlich stark zurücktritt. Die Ergebnisse der Gefrierpunktsdepression lassen auf keine wahrnehmbaren Mengen an monomolekularem Triphenylmethyl schliessen.

Doch lassen die bei höherer Temperatur vorgenommenen Gefrierpunktsbestimmungen möglicherweise auf die Anwesenheit dissociirter Triphenylmethylmoleküle schliessen, womit die bei 79–80° in Naph-

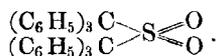
¹⁾ Diese Berichte 28, 2866 [1895].

²⁾ Sammlung chem. Vorträge 8, 247 [1903].

³⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 13, 535 [1894]. ⁴⁾ loc. cit.

talın erhaltenen Molekularwerthe 412 — 420 in Einklang zu stehen scheinen. Alle Reactionen des Triphenylmethyls, sei der Betrag der einfachen Moleküle auch noch so klein, lassen sich so in befriedigender Weise erklären; denn unter dem Einflusse des Luftsauerstoffs oder verdünnter Jodlösungen reagirt die monomolekulare Form, und der dadurch gestörte Gleichgewichtszustand wird nach und nach durch weitere Dissociation des dimolekularen in das monomolekulare Triphenylmethyl wieder hergestellt, bis schliesslich alles in Reaction getreten ist.

Was nun endlich das ausgeprägte Leitvermögen des in flüssigem Schwefeldioxyd gelösten Triphenylmethyls anbelangt, so kämen zwei Annahmen in Betracht: Walden¹⁾ hält es für wahrscheinlich, dass Schwefligsäure-Anhydrid in Reaction tritt mit Triphenylmethyl, unter Bildung eines Körpers von der Form



Ein derartiger Körper wäre, gemäss den basischen Functionen des Triphenylmethyls, als echtes Salz aufzufassen und müsste im Stande sein, sich zu ionisiren, entsprechend: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}'$ und SO_2'' .

Zur näheren Prüfung dieser Frage wäre die Leitfähigkeit in einem basischen oder neutralen Lösungsmittel zu untersuchen. Allerdings hat sich bis jetzt noch kein solches auffinden lassen, denn in flüssigem Ammoniak ist Triphenylmethyl nach Walden unlöslich, und nach unseren Beobachtungen löst es sich auch nicht in Amylamin.

Als zweite Annahme könnte man sich dann vorstellen, dass die paarweise angeordneten Einzelmoleküle des Triphenylmethyls entgegengesetzte Ladungen aufnehmen, sodass also die eine Hälfte positiv, die andere dagegen negativ geladen wäre, in derselben Weise, wie es Walden²⁾ annimmt für Jod in Sulfurylchlorid und Brom in flüssigem Schwefeldioxyd.

Diese Lösungen sind ja ebenfalls gute Leiter. Zur weiteren Prüfung wären dann vielleicht Molekulargewichtsbestimmungen von Triphenylmethyl in flüssigem Schwefeldioxyd auszuführen, wonach die erzielten Werthe erwartungsgemäss niedriger als 486 sein müssten. Indessen hat Kahlenberg³⁾ nachgewiesen, dass die nach der Siedepunktmethode erhaltenen Dissociationswerthe nicht mit den aus Leitfähigkeitsbestimmungen resultirenden Zahlen übereinstimmen, die sich auf ein und dasselbe Lösungsmittel beziehen.

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 43, 443 [1903].

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 43, 415 [1903].

³⁾ Journ. physic. Chem. 5, 361 [1901].

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].