

### 468. Iwan Shukoff: Beitrag zur Kenntniss der metallorganischen Verbindungen.

[Aus dem Breslauer chemischen Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 20. Juli 1905.)

Die vorliegende Untersuchung wurde unternommen, um die Salze der metallorganischen Verbindungen vom physikalisch-chemischen Standpunkte näher kennen zu lernen. Von diesen Salzen giebt es eine verhältnissmässig geringe Anzahl, die in Wasser löslich sind. Es war aber wichtig, die wässrigen Lösungen zu untersuchen, da man aus dem Vergleich mit dem Verhalten der anorganischen Salze sichere Schlüsse ziehen konnte. Unter anderen gehört zu diesen Salzen das von Pfeiffer und Lehnardt<sup>1)</sup> dargestellte Monomethylzinnbromid,  $\text{CH}_3\cdot\text{SnBr}_3$ . Das Salz wurde nach ihren Angaben dargestellt und zwei Mal umkrystallisirt.

Die Analyse ergab 63.7 statt 64.2 pCt. Sn und 31.3 statt 31.8 pCt. Br.

Der Schmp.  $53^\circ$  stimmte vollständig mit dem angegebenen überein. Die Leitfähigkeitsmessungen von  $\text{CH}_3\cdot\text{SnBr}_3$  zeigen, dass es sehr weit hydrolytisch gespalten ist, was man auch aus der stark sauren Reaction der Lösungen entnehmen kann. Durch Leitfähigkeitsmessungen hat schon Bredig die Schwäche der Base  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}\cdot\text{OH}$  nachgewiesen<sup>2)</sup>.

#### Leitfähigkeit von $\text{CH}_3\cdot\text{SnBr}_3$ .

( $\mu$  = molare,  $\lambda$  = Äquivalent-Leitfähigkeit.)

$\nu$	=	10	20	40	80	160	320	640
$\mu$	=	700	756	795	817	843	856	866
$\lambda$	=	233	252	265	272	281	285	289

Von den Versuchen zur Ermittlung, ob  $\text{CH}_3\cdot\text{SnBr}_3$  eine Spaltung unter Bildung von Zinn-Ionen erleidet, wie sie später beim Tl-Salze beschrieben werden, wurde abgesehen, da die Potentialmessungen sehr schwankende Resultate gaben.

Weitere Versuche wurden mit Diäthylthalliumchlorid,  $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ , angestellt. Es wurde mittels der Grignard'schen Reaction nach den Angaben von Meyer und Bertheim<sup>3)</sup> dargestellt und zweimal umkrystallisirt.

Die Analyse ergab 68.4 statt 68.5 pCt. Tl und 11.86 statt 11.9 pCt. Cl.

Nach der Leitfähigkeit erwies sich  $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  als ein starker Elektrolyt, der jedoch in hohen Verdünnungen erheblich hydrolytisch ist:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, I, 1054 [1903].

<sup>2)</sup> Zeitschr. für phys. Chem. 13, 303.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 37, 2051 [1904].

Leitfähigkeit von  $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ .

$\nu$	= 20	40	80	160	320	640	1280	2560.
$\mu$	= 84	93.5	100.4	105.9	111.9	120.3	131.3	149.

Die Messungen wurden bei  $25^\circ$  in einem Cantor'schen Gefäße<sup>1)</sup> ausgeführt.

Bei der Elektrolyse einer Lösung von  $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  zwischen zwei Platinelektroden schied sich an der Kathode metallisches Thallium in Krystallen und ein Gas ab. Es war danach anzunehmen, dass Thallium-Ionen neben dem metallorganischen Kation vorhanden sind und sich aus ihnen durch Dissociation nachbilden. Es entstand die Frage, ob man nicht mittels Potentialmessungen einer Tl-Elektrode die Tl-Ionen ihrer Concentration nach messen könnte. Die Messungen wurden mit einer in ein Glasrohr eingeschmolzenen Platinspitze, welche elektrolytisch mit Tl-Amalgam bedeckt war, nach der Compensationsmethode ausgeführt. Die Temperatur war  $25^\circ$ . Sie gaben folgende, sehr constante Resultate:

0.05-n.  $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ . — Normal-Elektrode 0.750 V.

0.05-n.  $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ . — 0.005-n.  $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  0.029 V.

0.005-n.  $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ . — 0.0005-n.  $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  0.001 V.

0.05-n.  $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ . — 0.0005 n.  $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  0.030 V.

Zwar entsprach der Einfluss der Verdünnung nicht der Nernst'schen Formel, d. h. die gegen einander geschalteten, im Verhältniss 1:10 verdünnten Lösungen zeigten nicht die Differenz 0.059 V, aber das scheint eine noch nicht aufgeklärte Eigenthümlichkeit der Tl-Salze überhaupt zu sein, wie aus Versuchen von J. F. Spencer (erscheint demnächst in der Zeitschr. für anorg. Chem.) hervorgeht<sup>2)</sup>.

Hierauf wurden Messungen der  $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ -Lösung gegen eine bei  $25^\circ$  gesättigte Lösung von  $\text{TlCl}$  vorgenommen.

Die Löslichkeit von  $\text{TlCl}$  bei  $25^\circ$  ist 0.0161-n. Die äquivalente Lösung von  $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  zeigte gegen die Lösung von  $\text{TlCl}$  eine Potentialdifferenz von 0.042 V. Der +-Strom ging zur  $\text{TlCl}$ -Lösung.

0.0161-n.  $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ . — 0.0161-n.  $\text{TlCl}$  0.042 V.

0.0161-n.  $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ . — Normal-Elektrode 0.769 V.

0.0161-n.  $\text{TlCl}$ . — Normal-Elektrode 0.727 V.

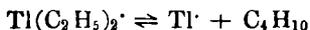
<sup>1)</sup> Zeitschr. für Elektrochem. 9, 922 [1903].

<sup>2)</sup> Dass diese anomalen Resultate nicht auf eine Auflösung der Tl-Elektrode und Bildung einer concentrirten Tl-Ionen-Schicht zurückzuführen sind, zeigt sich aus der Uebereinstimmung dieser Resultate mit den Messungen, die mit einem Elektrodengefäße, wie es von H. Schäfer, Inaug.-Diss., Breslau 1905, Zeitschr. für anorg. Chem. 45 [1905], gebraucht wurde, ausgeführt wurden, wo die Elektrode während der Messung fortwährend von einer frischen Lösung unspült wurde.

Aus diesen Versuchen würde sich die Tl-Ionen-Concentration  
für 0.0161-n. TlCl zu  $10^{-2.07}$ ,  
für 0.0161-n. Tl(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl zu  $10^{-2.73}$

berechnen, falls wir die Nernst'sche Formel für das System Tl-Methylen-Tl-Salzlösung als zutreffend ansehen, dessen man jedoch, wie aus den vorigen Versuchen ersichtlich wird, nicht sicher ist. Aus den Potentialmessungen darf also nur qualitativ geschlossen werden, dass das einwerthige Tl-Alkyl-Kation wie ein Complex-Ion wirkt, das zu etwa  $10^{-2.5}$ , d. h. etwa  $\frac{1}{300}$  seiner Concentration, Tl-Ionen abdissoziiert. Vorausgesetzt ist hierbei natürlich, dass das Potential einer Tl-Metall-Elektrode nur durch die Concentration von Tl<sup>+</sup>-Ionen bestimmt wird. In diesem Sinne ist es jedenfalls bemerkenswerth, dass die Ionen der Tl-Alkylverbindung definirte Potentiale auszubilden vermögen.

Von Interesse war nun die Frage, welches das andere Dissociationsproduct des Tl(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ions ist, d. h. ob ein definirtes Gleichgewicht, etwa im Sinne von



besteht. Um dies zu untersuchen, habe ich eine Tl(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl-Lösung elektrolysiert und das an der Kathode sich abscheidende Gas über Wasser gesammelt. Die qualitative Prüfung zeigte, dass es mit leuchtender Flamme brannte und aus einem Gemisch bestand, in welchem durch Absorption mit Bromwasser ca. 15 pCt. ungesättigter Kohlenwasserstoffe nachweisbar waren. Wegen der kleinen Mengen, die ich zur Verfügung hatte, ist es mir nicht gelungen, eine vollständige Analyse von diesem Gase durchzuführen.

Diese wenigen Resultate theile ich vorläufig mit, da ich an weiteren Untersuchungen auf einige Zeit verhindert bin, hoffe aber, bei nächster Gelegenheit auf die Frage der Dissociation metallorganischer Ionen zurückkommen zu können.

Hrn. Prof. R. Abegg, der mir bei Ausführung dieser Arbeit stets seinen Rath und seine Hülfe gewährte, möchte ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.