

gehalten, da für eine einigermaßen rasche Bildung des an sich früher flüchtigen B_2S_3 erst der Schmelzpunkt des Roh-Aluminiumsulfids erreicht sein muß. Das sich bildende Borsulfid sublimierte und setzte sich in schönen Nadeln im vorderen Teil des Rohres ab. Eine Verunreinigung durch SiS_2 -Krystalle, die aus dem Gefäßmaterial sich bildeten, fand nicht statt, da sich beide Sulfide, ihrer verschiedenen Flüchtigkeit entsprechend, in getrennten Zonen absetzen, und das Borsulfid in die vordersten Teile des Rohres wanderte. Jedoch waren die erhaltenen B_2S_3 -Krystalle teilweise mit Silicium-monosulfid schwach verunreinigt und dabei etwas gelblich gefärbt.

Bleisulfid.

Einen ähnlichen Verlauf nahm die Herstellung von Bleisulfid aus Bleioxyd und Aluminiumsulfid. Angesichts der leichteren Flüchtigkeit des gebildeten Bleisulfids gegenüber der des Siliciumsulfids brauchte die Temperatur nicht über 1150° bis etwas über den Schmelzpunkt des Al_2S_3 gesteigert werden, so daß die Bildung des SiS_2 möglichst hintangehalten wurde. Das entstandene Bleisulfid haftete als schwarzer Beschlag an der Rohrwandung.

Zinksulfid.

Bei etwa 1400° wurden in sonst ganz entsprechender Weise aus Zinkoxyd und dem Rohsulfid weiße bis gelblich gefärbte, gut krystallisierte Sublimate erhalten. Die in der Wurtzit-Form vorliegenden Zinksulfid-Krystalle waren stark mit SiS_2 -Krystallen durchsetzt, die aus der Porzellan-Unterlage stammten, ohne daß etwa Mischkrystalle entstanden waren, wie die mikroskopische Untersuchung ergab. Die Bildung von SiS_2 konnte mangels geeigneten kieselsäure-freien Gefäßmaterials nicht verhindert werden. Bei Benutzung von Graphit-Schiffchen findet von 1100° an Reduktion des ZnO statt. Magnesia reagiert unter teilweiser Bildung von MgS , das sich nicht durch Sublimation entfernen läßt.

Unter bestimmten Bedingungen zeigte die erhaltene Krystallmasse die dem ZnS , Cu -Phosphor eigene, starke, grüne, langanhaltende Phosphoreszenz, die erhalten blieb, wenn man durch Behandeln mit Wasser das Siliciumsulfid zu Siliciumoxyd umsetzte.

269. Erich Tiede und Max Thimann: Über phosphoreszenzfähiges, mit Kohlenstoff aktiviertes Siliciumdisulfid.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Vorgetragen in d. Sitzung am 14. Juni 1926 von Hrn. E. Tiede;
eingegangen am 19. Juni 1926.)

Eines der vielen, noch der Lösung harrenden Probleme der sog. Phosphoreszenz-Chemie ist die Frage, welche Gesetzmäßigkeiten der charakteristischen Wirkung einzelner Elemente in bestimmten Grundsubstanzen als Erreger der Phosphoreszenz zu Grunde liegen. Warum also, um einige Beispiele zu nennen, Bi im CaS und MgS , Cu im BaS und besonders im ZnS , Sm im CaS , SrS und MgS so entscheidende Rollen spielen.

Nur eine äußerst sorgfältige präparative Herstellung der Phosphore kann bei den hier in Frage kommenden, zum Teil in sehr geringen Konzentrationen wirkenden, phosphoreszenz-erregenden Elementen Irrwege ver-

meiden helfen, zumal die bei der Darstellung notwendigen hohen Temperaturen besonders in dem Gefäßmaterial große Fehlerquellen hervorrufen.

Für die in Betracht kommenden Sulfide der 2. Gruppe, die wichtigsten anorganischen Phosphore überhaupt, sind die präparativen Bedingungen im wesentlichen klargestellt. Für das eingangs erwähnte Problem scheint es aber notwendig, auch andere Gruppen des periodischen Systems in den Kreis der Untersuchungen zu ziehen.

In diesem Zusammenhange konnten E. Tiede und Henriette Tomaschek vor einiger Zeit feststellen, daß im leuchtenden Borstickstoff nur Kohlenstoff als Phosphoreszenz-Erreger wirkt¹⁾.

Wir haben uns nun weiter mit geeigneten farblosen Sulfiden außerhalb der zweiten Gruppe befaßt und berichten hier über die Auffindung phosphoreszenzfähigen Siliciumsulfids.

Wir arbeiteten zunächst die verschiedenen, in der Literatur beschriebenen Methoden zur Darstellung des phosphoreszenzfähig bisher nicht erhaltenen SiS_2 nach und fanden dabei das in der voranstehenden Mitteilung erläuterte neue Verfahren der Umsetzung von SiO_2 mit Al_2S_3 . Hierbei beobachteten wir, daß die auf diesem Wege dargestellten Siliciumdisulfid-Proben häufig deutliche Phosphoreszenz-Effekte nach Erregung mit der Eisenbogenlampe zeigten. Von den anderen Verfahren war nur die Umsetzung von Silicium mit Schwefelwasserstoff in phosphoreszenz-chemischer Hinsicht einwandfrei. Die hierbei erhaltenen, ebenfalls gut ausgebildeten, rein weißen Krystalle zeigten keinerlei Lumineszenz-Erscheinungen²⁾.

Da das erregende Element in einem phosphoreszenzfähigen System im Verhältnis zum Grundmaterial stets nur in äußerst geringer Menge vorliegt, so erschien ein direkter Nachweis desselben in den zufällig aktiv erhaltenen Präparaten wenig Erfolg versprechend. Wir versuchten daher, durch systematische Zugabe geringer Mengen der verschiedensten Stoffe zum nichtleuchtenden SiS_2 die Sachlage zu klären. Wir gaben daher ganz im Sinne der ursprünglichen Lenardschen Präparationsweise zu dem aus Silicium und Schwefelwasserstoff erhaltenen Sulfid in vielen Einzelversuchen zunächst geringe Spuren der als gute Erreger bekannten Elemente und dehnten die Versuche über das ganze periodische System aus, wobei wir auch die Präparation selbst mannigfach variierten.

So versetzten wir einmal das fertige SiS_2 mit Fremdmetallen und sinterten die Krystalle bei 1100° in indifferenten Atmosphäre, dann sublimierten wir in einer andern Versuchsreihe SiS_2 unter Zugabe der verschiedensten Stoffe um.

Das Resultat dieser langwierigen Versuche war die überraschende Feststellung, daß ausschließlich bei Anwesenheit von Kohlenstoffverbindungen deutliches Nachleuchten der im Eisenlicht erregten Präparate auftrat. Die Aktivierung gelang aber nur im Stickstoffstrom, indem wir entweder die fertigen Siliciumdisulfid-Krystalle unter Zugabe von Kohlenstoffverbindungen umsublimierten oder bei der Herstellung aus Al_2S_3 und SiO_2 von vorneherein Kohlenstoffverbindungen zusetzten. Bei den notwendigen, sehr hohen Temperaturen (ca. 1250°) wird elementarer Kohlenstoff zur Einlagerung in SiS_2 verfügbar. Die aus Silicium im Schwefel-

¹⁾ Z. a. Ch. **147**, 111 [1925].

²⁾ Für alle Einzelheiten verweisen wir auf die Dissertation von Max Thimann, Berlin 1926.

wasserstoff-Strom gewonnenen Sulfide waren auch bei Kohlenstoff-Zusatz zum Ausgangsmaterial immer inaktiv. Offenbar tritt hier der Kohlenstoff mit dem H_2S zu flüchtigen Verbindungen zusammen und wird so den SiS_2 -Präparaten entzogen. Der Stickstoff dagegen erlaubt als indifferentes Medium die Einbettung des in statu nascendi vorliegenden, auf irgend eine Weise mitgeführten Kohlenstoffs³⁾ in die SiS_2 -Krystalle während der Sublimation. Daß aber nicht etwa auch der Stickstoff selbst aktivierend wirkt, konnten wir dadurch beweisen, daß es gelang, unter Zugabe von organischen Substanzen durch Umsublimieren von SiS_2 im Wasserstoffstrom zu deutlichen, wenn auch abgeschwächten Effekten zu kommen.

Bei der Umsetzung von Al_2S_3 mit SiO_2 im Stickstoff-Strom, wobei wir zuerst Phosphoreszenzfähigkeit des erhaltenen Disulfids beobachtet hatten, war der aus der Zersetzung der geringen, unbeabsichtigten, organischen Verunreinigungen des Materials, der Gummidichtungen usw. stammende Kohlenstoff wirksam eingelagert worden und hatte die schwachen Effekte verursacht. Bei bewußter Zugabe etwa von Weinsäure, Terephthalsäure und zahlreicher anderer organischer Verbindungen, die sie sich früher bei den Arbeiten über Borsäure-Phosphore und Borstickstoff⁴⁾ bewährt hatten, bekamen wir dann außerordentlich verstärkte Leuchterscheinungen.

Nachdem durch die beschriebene systematische Präparation der schlüssige Beweis für die alleinige Wirkung des Kohlenstoffs erbracht worden war, wurde noch versucht, in aktiviertem SiS_2 dieses Element direkt nachzuweisen. Dazu sollte die bei der Entdeckung der Borsäure-Phosphore wesentlich gewesene dunkle Schlieren-Bildung, die schon äußerst geringe Mengen von Kohlenstoff in reinster, geschmolzener Borsäure hervorrufen, dienen. Die Resultate waren unsicher. Die aktiven Siliciumdisulfid-Krystalle sind schneeweiß und von inaktiven nicht zu unterscheiden. Offenbar werden nur an der Grenze der Nachweisbarkeit liegende, ganz außerordentlich geringe Spuren eingelagert, und die starke physikalische Wirkung so geringer Mengen gehört sicher zu den interessantesten Tatsachen der Phosphoreszenz-Chemie. Es läge daher viel näher, im umgekehrten Sinne das Auftreten von Phosphoreszenz am SiS_2 als empfindlichsten qualitativen Nachweis für Kohlenstoff zu verwenden, eine Methode, die man entsprechend bei den Erdalkalisulfiden, z. B. für äußerst geringe Cu-Spuren, vorgeschlagen und benutzt hat⁵⁾. Wir verzichten darum auch vorläufig auf nicht zu beweisende Spekulationen über den Mechanismus der Einbettung im einzelnen, zumal wir bei diesen neuen Phosphoren keine Möglichkeit fanden, experimentell die aufzunehmenden Mengen zu dosieren. Es war für das Resultat ganz unerheblich, ob wir die organischen Zugaben in Spuren oder etwas reichlicher zufügten. Bei der Sublimation erhielten wir immer dieselben Effekte. Die Aktivierung erfolgt gewissermaßen automatisch unter Aufnahme einer ganz bestimmten, von außen nicht zu beeinflussenden Menge des frei gewordenen Kohlenstoffs.

³⁾ Durch Zugabe von Kohle oder Graphit war eine Aktivierung nicht zu erzielen in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen am leuchtenden C-haltigen BN. — SiC setzte sich im H_2S -Strom nicht um.

⁴⁾ vergl. z. B. E. Tiede und H. Tomaschek, Z. a. Ch. **147**, III [1925].

⁵⁾ Luminescenz-Analyse, s. Hdb. d. anorgan. Arbeitsmethoden (Tiede/Richter) Bd. IV, S. 382, im Artikel „Tomaschek“.

Die Zugabe von Schmelzmitteln war bei dem so zersetzlichen Produkt ausgeschlossen, auch Anschmelzen aktiver Präparate führte nur zur Zerstörung der Phosphoreszenz. Es liegen also hier bemerkenswerte Unterschiede gegen die metall-aktivierten Sulfide der 2. Gruppe vor.

Wir erwähnen noch, daß wir alle apparativen und präparativen Maßnahmen in der bei früheren Arbeiten auf diesem Gebiet genugsam beschriebenen besonderen Arbeitsweise ausgeführt haben, um die Beweiskraft unserer Versuche völlig sicher zu stellen. Wir beschränken uns hier auf eine Präparationsvorschrift:

Möglichst weitgehend gereinigtes, auf bekannte Weise hergestelltes Silicium wird mit Schwefelwasserstoff, der gut getrocknet sein muß, bei 1200—1300° in Siliciumdisulfid, das in dem benutzten Porzellan- oder Quarzrohr am Ofenrand sich in feinen weißen Krystallnadeln absetzt, verwandelt. Die sehr zersetzlichen Krystalle müssen trocken und schnell aus dem Rohr entfernt werden, können aber im Exsiccator gut einige Tage aufbewahrt werden.

Sie werden dann mit geringen Mengen einer organischen Verbindung (Zucker, Weinsäure, Phenanthren, Uranin, Terephthalsäure u. a.) verrieben und bei 1200—1300° im Stickstoff-Strom sublimiert.

Man kann auch nach dem in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen Darstellungs-Verfahren die organische Substanz in die Nähe des Aluminiumsulfid-Kieselsäure-Reaktionsgemischs legen und in einem Arbeitsgang das phosphoreszierende Siliciumdisulfid gewinnen. Die Präparate werden zweckmäßig in Quarz- oder Glasröhrchen eingeschmolzen.

Das aktive Sulfid zeigt nach der Erregung vor der Eisenbogenlampe ein helles, grünes, aber schnell abklingendes Nachleuchten, im Schwarz-W. V.-Glas⁶⁾ lebhaft gelbliche Fluoreszenz.

Bisweilen wurde neben dem wohl krystallisierten, grün leuchtenden Präparat ein lockerer Flauch von Sulfid erhalten, der gelb bis orange nachleuchtete und offenbar niedere Sulfide enthielt.

Physikalischer Teil.

Die physikalische Untersuchung der wichtigsten Eigenschaften des neuen SiS₂-C-Phosphors, insbesondere die Lage der den Phosphor erregenden Wellenlängen und die spektrale Verteilung des emittierten Lichtes, konnte mit den uns zur Verfügung stehenden Apparaten nur unvollkommen durchgeführt werden, und wir sind daher Hrn. Geheimrat Lenard, besonders aber Hrn. Privatdozent Dr. Rudolf Tomaschek, zu größtem Dank verpflichtet, da er im Radiologischen Institut in Heidelberg eine genauere Untersuchung unserer Präparate vornahm. Hr. Dr. Tomaschek stellte auch zuerst auf Grund seiner Beobachtungen fest, daß Kohlenstoff, wie früher⁷⁾ bereits von uns vermutet, als Erreger in Frage kommen könnte.

Die optische Untersuchung ergab Folgendes: Siliciumdisulfid-Kohlenstoff zeigt eine grüne Phosphoreszenz, deren Dauer bei Zimmer-Temperatur etwa 1/4 Sekunde beträgt. Die Intensität ist etwa 5 (Lenard-Skala), sehr rasch abfallend. Selbst bei tiefen Temperaturen (— 180°) ist das helle Nachleuchten nicht wesentlich dauernder und klingt etwa innerhalb einer Sekunde ab. Nach dieser Zeit ist kein Nachleuchten sichtbar. Beim Erwärmen tritt aber merkliches gelbgrünes Aufleuchten auf, das oberhalb Zimmer-Temperatur noch etwas heller wird. Die Phosphore scheinen also

⁶⁾ G. Jaeckel, Z. techn. Phys. 7, 302 [1926].

⁷⁾ E. Tiede, D. R. P. 415204 (10. August 1923).

ausgezeichnet durch ein starkes Überwiegen der kürzesten Zentren, neben denen noch Zentren sehr großer Dauer in allerdings sehr geringer Zahl vorhanden sind, während Zentren mittlerer Dauer fast vollständig fehlen. Es dürfte dies mit der guten Krystallausbildung des SiS_2 zusammenhängen, wie ähnliches auch bei den ZnS -Phosphoren beobachtet ist.

Sehr bemerkenswert ist das Emissionsspektrum. Es besteht aus einer gelbgrünen Bande, die von $507-615 \mu\mu$ bei Zimmer-Temperatur reicht. Sie zerfällt in drei sehr deutlich getrennte Teilbanden⁸⁾. Ihre Grenzen sind: b: $615-575$; c: $568-540$; d: $536-507 \mu\mu$.

Namentlich bei -180° tritt die Trennung sehr deutlich auf, ohne daß jedoch eine Auflösung der Teilbanden sich erkennen ließe, obwohl diese schon bei Zimmer-Temperatur Struktur zeigen. Bei -180° tritt noch eine nicht sehr scharf von b getrennte Teilbande a von einiger Helligkeit hinzu. Ihre Lage ist von etwa $620-660 \mu\mu$ reichend. Außerdem ist eine fünfte, kurzwellige Teilbande e: $495-470 \mu\mu$ von sehr geringer Intensität zu beobachten.

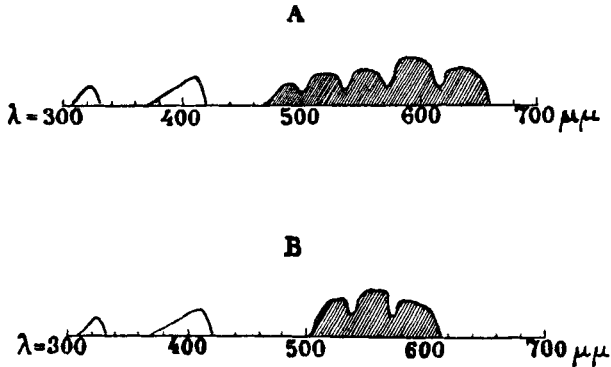


Fig. 1.

Erregungsverteilung \circ und Emissionsbanden \bullet des SiS_2 , C-Phosphors. A: bei -180° ; B: bei Zimmer-Temperatur.

Die Intensitäts-Verhältnisse der Teilbanden verschieben sich mit der Temperatur, wie dies auch sonst bei Teilbanden beobachtet ist⁹⁾. Die Veränderung ist schon qualitativ gut bemerkbar, und zwar ist bei -180° die a- und b-Teilbande relativ viel heller als bei Zimmertemperatur. b dürfte dem absoluten Energiebetrage nach bei -180° c und d übertreffen, während bei Zimmer-Temperatur ihre Intensität so gering ist, daß sie neben c und d eben noch gut erkennbar ist. Diesen Verhältnissen entspricht auch die Verschiebung der Farbe des Nachleuchtens bei tiefen Temperaturen zu grünlich-gelb, gegenüber grün bei Zimmer-Temperatur.

⁸⁾ vergl. R. Tomaschek, Ann. d. Physik **67**, 626 [1922]; auch der BN, C-Phosphor zeigt entsprechende Teilbanden in der Emission.

⁹⁾ Namentlich an Uranin-Borsäure-Phosphoren (E. Tiede und P. Wulff, B. **55**, 591 [1922], und R. Tomaschek, a. a. O., S. 624); bei den Seltenen-Erden-Phosphoren sind die Intensitäts-Schwankungen wesentlich geringer, s. R. Tomaschek, Ann. d. Physik **75**, 572 [1924].

Die Erregungsverteilung reicht merklich in das sichtbare Gebiet. Das Haupterregungsmaximum liegt bei etwa $410 \mu\mu$ und erstreckt sich etwa über $50 \mu\mu$. Außerdem tritt noch ein zweites d_2 -Maximum bei etwa $320 \mu\mu$ auf, das aber bedeutend schwächer ist. Infolge der ziemlich langwelligen Erregungsverteilung sind die Phosphore schon durch Tageslicht und auch durch Glas gut erregbar.

Das gelbrot leuchtende SiS_2 zeigt durchaus das gleiche Emmissionspektrum, wie das grün leuchtende. Nur ist in den Präparaten die relative Helligkeit der einzelnen Teilbanden sehr verschieden. Die für diese Spektralgehend besonders große Farben-Empfindlichkeit des Auges läßt die Verschiebung der Intensität innerhalb der Teilbanden als deutlichen Farbenwechsel erkennen. Die grün und gelb leuchtenden SiS_2 -Phosphore könnten somit in Vergleich gebracht werden zu den ZnS , $\text{Cu-}\alpha$ -Phosphoren, die ebenfalls hellgrüne und manchmal gelbgrüne Emission zeigen, oder zu den CaS , Mn -Phosphoren, für welche ebenfalls ein Schwanken der Farbe beobachtet wird¹⁰⁾.

Die für das grün nachleuchtende Sulfid angegebene Erregungsverteilung gilt auch für das gelbleuchtende; allerdings ist das Maximum bei $410 \mu\mu$ für das gelb leuchtende Siliciumdisulfid nur schwach ausgebildet und tritt nicht so deutlich hervor.

Die Phosphore werden auch durch Kathodenstrahlen schwach erregt. Das Auftreten der charakteristischen Teilbanden in der Emission des SiS_2 -Phosphors bestätigt in schlagender Weise die schon aus der Präparation sichergestellte „Kohlenstoff“-Wirkung, denn solche Teilbanden sind bisher nur in dieser Form bei den Borsäure-Phosphoren mit eingelagerten Kohlenstoff-Verbindungen und beim Borstickstoff-C-Phosphor beobachtet worden.

Wir glauben, durch vorliegende Untersuchung für das eingangs gekennzeichnete Problem der phosphoreszenz-erregenden Elemente einen wichtigen Beitrag deswegen geliefert zu haben, weil die vor kurzem für den leuchtenden Borstickstoff von uns festgestellte entscheidende Rolle des Kohlenstoffs nun im Siliciumdisulfid eine überraschende Parallele findet. Die Verwandtschaft der Elemente Bor, Silicium und Kohlenstoff dürfte, da wir trotz sorgfältiger Bemühungen keinen weiteren Erreger auffinden konnten, hier von wesentlicher Bedeutung für die Phosphoreszenz-Effekte sein.

Da es zugleich gelungen ist, einen „Sulfid“-Phosphor mit Kohlenstoff erstmalig herzustellen, findet man zur Beurteilung der Wirkung der „Schwermetalle“ bei den Sulfid-Phosphoren der 2. Gruppe vielleicht neue Gesichtspunkte, über die in anderm Zusammenhang berichtet werden soll.

Auch die spezifischen Unterschiede der hier in Frage kommenden physikalischen Eigenschaften des Kohlenstoffs und der metallischen Phosphoreszenz-Erreger dürften manche Anregung geben. Der neue „Phosphor“ liegt in bemerkenswert großen, gut ausgebildeten Krystallen vor und dürfte sich deshalb für bestimmte physikalische Untersuchungen eignen; die Beziehungen zwischen Krystallstruktur und Phosphoreszenz sind ja in neuester Zeit mehrfach bearbeitet worden, und es liegt nahe, in diesem Sinne auf die Auffassung vom Phosphoreszenz-Zentrum als Krystallgitter hinzu-

¹⁰⁾ s. R. Tomaschek, *Ann. d. Physik* 65, 199 [1921].

weisen¹¹⁾. Kohlenstoff, dem Silicium verwandt, aber doch genügend gitterfremd, kann als phosphorescenz-erregendes Element in das SiS_2 -Gitter eintreten¹²⁾.

Von den noch nicht untersuchten, farblosen Sulfiden wird eine Prüfung des Borsulfids, für das in der voranstehenden Mitteilung eine neue Darstellungsmethode gegeben ist, nunmehr von Interesse sein.

Für die vorliegende Untersuchung standen auch Mittel des Japan-Ausschusses der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung, wofür wir auch an dieser Stelle Dank sagen.

270. Erich Krause und Aristid v. Grosse: Neue Komplexverbindungen des dreiwertigen Thalliums.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 26. Juni 1926.)

Bei Versuchen, von den Dialkyl-thalliumhalogeniden mit Hilfe des von dem einen von uns aufgefundenen¹⁾ und oft benutzten²⁾ Verfahrens der gemäßigten Bromierung in Pyridin zu Alkylthallium-Verbindungen des noch unbekanntem Typus $\text{R} \cdot \text{TlHal}_2$ zu gelangen, erhielten wir statt der gesuchten andere Körper, deren Vollanalyse die Zusammensetzung TlBr_3 , RBr , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ergab. Für die strukturchemische Deutung dieser Formel bestehen mehrere Möglichkeiten. Die Annahme einer Gruppierung RTlBr_2 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{NBr}_2$, wonach die Alkylgruppe sich direkt am Thallium befände und eine Anlagerungsverbindung des Monoalkylthalliumdibromids an das Brom-Additionsprodukt des Pyridins vorläge, wird den Eigenschaften der Verbindungen nicht gerecht. Es spricht hiergegen besonders, daß durch Alkalien sehr leicht Zersetzung unter Abscheidung von Thallihydroxyd erfolgt, was bei einer metallorganischen Verbindung ganz ungewöhnlich wäre. Es ist vielmehr gewiß, daß die Körper den Komplex TlBr_4 enthalten. Ob man sie nun als Anlagerungsprodukte von Alkyl-pyridiniumbromid an Thallibromid³⁾, also als Alkylpyridiniumtetrabromothalliate, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{R}][\text{TlBr}_4]$, oder als Pyridin-Additionsprodukte von Estern der Thallibromwasserstoffsäure auffassen mag, scheint uns ohne besondere Bedeutung. Auch eine Formel

$\left[\begin{array}{c} \text{Br}_4 \\ \text{Tl R} \\ \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \end{array} \right]$, analog dem Trichloro-tripyridin-thallium (R. J. Meyer⁴⁾),

¹¹⁾ vergl. den zusammenfassenden Bericht von H. Schleede, Naturwiss. **14**, 590 [1926].

¹²⁾ Hingewiesen sei auch besonders auf die Arbeit von H. G. Grimm und A. Sommerfeld: Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit den chemischen Valenzahlen, Z. Phys. **36**, 36 [1926]; vergl. auch die neuesten Arbeiten von A. Smekal, z. B. Phys. Z. **26**, 707 [1925].

¹⁾ E. Krause, B. **51**, 912 [1918].

²⁾ vergl. B. **56**, 1801 [1923], **57**, 533 [1924], **58**, 429 [1925].

³⁾ Entsprechend der von R. J. Meyer (Z. a. Ch. **24**, 321 [1900]) dargestellten Verbindung TlCl_3 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, HCl . Im allgemeinen haben die Verbindungen von TlX_3 mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, HX eine viel kompliziertere Zusammensetzung — s. Renz, B. **35**, 1110, 2768 [1902].

⁴⁾ Z. a. Ch. **24**, 321 [1900].