

Zum Beweis dafür, dass meine Methode auch für diejenigen Tellurverbindungen, welche in saurer Lösung vorliegen, in gleichem Maasse brauchbar ist, habe ich noch 2 Bestimmungen des Tellurdioxydes ausgeführt, welches ich mir durch Erhitzen reinster Tellursäure im Platintiegel darstellte.

Zur Analyse wurde das Tellurdioxyd in reiner, stark verdünnter Salzsäure gelöst und nach der eben beschriebenen Methode mit Hydrat-zhydrat behandelt.

Analytische Belege:

1. 0.7793 g TeO₂: 0.6234 g Te = 79.99 pCt. Te } ber. für TeO₂:
2. 0.3990 » » 0.3184 » » = 79.80 » » } 79.90 pCt. Te.

Erlangen, August 1901.

417. M. Gomberg: Ueber das Triphenylmethyl.

[III. Mittheilung ¹⁾.]

(Eingegangen am 5. August 1901.)

In den über diesen Gegenstand früher von mir veröffentlichten Mittheilungen wurde berichtet, dass durch die Einwirkung von Metallen auf Triphenylchlormethan in Abwesenheit von Luft ein stark ungesättigter Kohlenwasserstoff erhalten wurde, in welchem ich einen Fall von dreiwertigem Kohlenstoff annahm. Dieser Kohlenwasserstoff, Triphenylmethyl, vereinigt sich mit Leichtigkeit mit dem atmosphärischen Sauerstoff und liefert dabei das Triphenylmethylperoxyd, (C₆H₅)₃C.O.O.C(C₆H₅)₃; er verbindet sich auch mit Jod, wodurch Triphenyljodmethan entsteht. Es wurde in den meisten Fällen nur mit der Lösung des Kohlenwasserstoffes, die durch die Einwirkung von Zink auf Triphenylchlormethan in Benzol dargestellt wurde, gearbeitet. Die Behauptung von Norris ²⁾, dass in dieser Reaction das Metall die Abspaltung nicht von Chlor, sondern von Chlorwasserstoffsäure bewirkt, beruht, wie in einer ausführlichen Mittheilung von mir gezeigt wurde, auf einem Irrthum. Ich habe nachgewiesen ³⁾, dass auch bei Anwendung von Essigester anstatt Benzol als Lösungsmittel, keine Entwicklung von Wasserstoff stattfindet, wenn der Ester absolut trocken ist. Die Anwesenheit von Spuren von Feuchtigkeit oder von Alkohol in den Lösungsmitteln hydrolysiert das sehr empfindliche Triphenylchlormethan, indem Triphenylcarbinol oder dessen Aethyläther und Chlorwasserstoffsäure entstehen. Diese Säure wirkt, auch

¹⁾ Erste Mittheilung, diese Berichte 33, 3150 [1901]; zweite Mittheilung, Am. Chem. Journ. 25, 317.

²⁾ Am. Chem. Journ. 25, 117.

³⁾ Am. Chem. Journ. 25, 320.

wenn sie sehr verdünnt ist und keine elektrolytische Leitfähigkeit in diesem Lösungsmittel zu besitzen scheint¹⁾), doch sehr energisch unter Bildung von Chlorzink und Wasserstoff auf das Metall ein, wie schon Zechini²⁾ für andere organische Solventien gezeigt hat. Die Ausbeute an dem Kohlenwasserstoff ist, wie sich aus einer Reihe von quantitativen Versuchen ergeben hat, um so grösser, je trockner das angewandte Lösungsmittel und je kleiner die Menge des entwickelten Wasserstoffes ist. Diese zwei Factoren, der Kohlenwasserstoff und der Wasserstoff, verdanken demnach ihre Entstehung zwei ganz verschiedenen, ja sogar entgegengesetzten Ursachen. Es wurde durch Controllversuche festgestellt, dass Chlorwasserstoffsäure in trockenem Benzol auf Quecksilber nicht einwirkt. Es konnte aber keine Spur von dieser Säure nachgewiesen werden, wenn Triphenylchlormethan mit Quecksilber anstatt mit Zink behandelt wurde, und doch war der ungesättigte Kohlenwasserstoff in sehr reicher Ausbeute erhalten worden.

Ich habe die Einwirkung von Metallen auf Triphenylchlormethan weiter verfolgt und bin dabei zu manchen unerwarteten Resultaten gelangt.

I. Verbindung des Kohlenwasserstoffes mit Aether.

Es ist unmöglich, den Aether und die Reagentien so vollkommen trocken zu erhalten, dass die Reaction ohne Bildung von wenigstens einer Spur von Wasserstoff verläuft. Wenn man in eine absolut-ätherische Lösung von Triphenylchlormethan einen Zinkstreifen einbringt, so tritt die Reaction schon bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Augenblicken ein. Die Lösung wird gelb, und ein schwarzer, harziger Körper, der eine Verbindung des Triphenylchlormethans mit Chlorzink darstellt, scheidet sich aus. Nach einer kurzen Zeit fangen kleine Krystalle an, sich auf dem Zink und an den Wänden des Gefässes zu bilden, die schnell zu grossen, durchsichtigen, gelben Krystallen wachsen³⁾. Dieser krystallinische Körper zeigte alle Eigenschaften

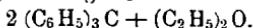
¹⁾ Vergl. Kablukoff, Zeitschr. für physikal. Chem. 4, 429.

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 27, 186.

³⁾ Die Anwesenheit von kleinen Mengen Wasser oder Alkohol in dem Aether verhindert das Auftreten des harzigen Productes. Bei längerem Stehen, 3–4 Wochen, wird das harzige Doppelsalz durch das vorhandene Zink ganz zerstört, während die krystallinische Masse fast farblos wird. Eine ähnliche oder selbst eine identische Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von Zink auf eine Benzollösung von Triphenylchlormethan (diese Berichte 33, 3153) [1901]. Es ist mir nicht gelungen, diese Verbindung im krystallinischen Zustande zu erhalten; aber viele andere, schön krystallisirende Körper von ähnlicher Natur haben die ausserordentliche Neigung des Triphenylchlormethans und besonders des Tritolylchlormethans, zur Bildung von Verbindungen mit Halogensalzen der Metalle als eine Thatsache festgestellt.

des ungesättigten Kohlenwasserstoffes: er absorbirt Sauerstoff mit grosser Begierde unter Bildung des Triphenylmethylperoxydes und vereinigt sich auch mit Jod. Dieser Körper ist identisch mit demjenigen, der durch die Einwirkung von Zink auf Triphenylchlormethan in Benzol und Fällung der concentrirten Benzollösung mittels absoluten Aethers erhalten wird. Elementaranalysen von verschiedenen Substanzproben gaben aber immer einen um 2—3 pCt. zu niedrigen Kohlenstoffgehalt. Ich habe mir dann einen Apparat eingerichtet, in welchem alle Operationen — das Verdampfen des Benzols unter vermindertem Druck, das Ausfällen mittels Aethers, das Filtriren und sorgfältige (15 — 20 Mal) Waschen und das Trocknen an der Saugpumpe unter Zuführung von Kohlendioxyd — in demselben Gefässen ausgeführt wurden. Da keine Gummistopfen und kein Gummischlauch benutzt wurden, so war eine Oxydation durch den atmosphärischen Sauerstoff absolut ausgeschlossen. Durch die Resultate der Analysen wurde nunmehr festgestellt, dass hier wirklich ein sauerstoffhaltiger Körper vorliegt, nämlich eine Verbindung des Kohlenwasserstoffes mit Aether. 20 g Triphenylchlormethan geben etwa 7 g dieser Verbindung in reinem Zustande. Die folgenden Analysen wurden mit verschiedenen Präparaten ausgeführt.

0.2884 g Sbst.: 0.9488 g CO₂, 0.1900 g H₂O. — 0.2375 g Sbst.: 0.7832 g CO₂, 0.1560 g H₂O. — 0.2447 g Sbst.: 0.8060 g CO₂, 0.1585 g H₂O.



Ber. C 89.93, H 7.21.

Gef. » 89.72, 89.94, 89.83, » 7.37, 7.35, 7.25.

Diese Verbindung kann in grossen, durchsichtigen Krystallen oder als ein krystallinisches Pulver erhalten werden. Der Körper ist fast ganz farblos, wird aber schnell gelblich. Sogar die Lösung der farblosen Krystalle ist gelb. Diese Aetherverbindung ist in ihrem Verhalten gegen Sauerstoff und Halogene von dem ungesättigten Kohlenwasserstoff selbst nicht zu unterscheiden. Sie giebt den Aether im Vacuum über Schwefelsäure nur langsam ab, aber schnell beim Erwärmen. Eine Probe wurde in einem Platinschiffchen in einer Glassröhre bei 60—70° in einem Kohlendioxydstrom 2 Stdn. lang erhitzt und der Verlust an Gewicht bestimmt. Der entweichende Aether konnte leicht durch den Geruch wahrgenommen werden, und mehrere Tröpfchen desselben wurden auch in einem an die Röhre angeschmolzenen U-Röhrchen verflüssigt.

0.9430 g Sbst.: Gewichtsverlust bei 70° 0.1090 g.

Ber. Verlust an Aether 13.22. Gef. 11.56.

Das hinterbliebene, amorphe, gelbe Pulver lieferte nunmehr bei der Elementaranalyse die folgenden Resultate:

0.1620 g Sbst.: 0.5520 g CO₂, 0.1020 g H₂O.

(C₆H₅)₃C. Ber. C 93.76, H 6.24.

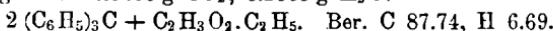
Gef. » 92.93, » 7.05.

Diese amorphe Substanz zeigte in derselben Weise wie die kry-stallinische Aetherverbindung in ihrem Verhalten gegen Sauerstoff und Jod die Eigenschaften des ungesättigten Kohlenwasserstoffes. Sie schmolz bei ungefähr 95° . Es bleibt noch zu ermitteln, ob die auf diese Weise erhaltene Substanz das reine Triphenylmethyl darstellt, oder ob sie noch irgend welche Zersetzungspoducte desselben enthält.

II. Verbindung des Kohlenwasserstoffs mit Essigester.

Metalle reagiren sehr leicht auf eine Essigesterlösung des Triphenylchlormethans. Wenn ein Zinkstreifen in die Lösung der Halogenverbindung eingebracht wird, so wird die Lösung sofort gelb, und bald scheiden sich auf dem Zink und an den Wänden des Gefäßes grosse, gelbe Krystalle aus. Diese Krystalle sind nicht, wie früher angenommen wurde¹⁾, Triphenylmethyl selbst, sondern eine Verbindung desselben mit Essigester. Die Bildung des harzigen Doppel-salzes bleibt bei diesem Verfahren ganz aus, weil das Salz in Essigester löslich ist. In viel reinerem Zustande kann man dieselbe Essigesterverbindung erhalten, wenn man die concentrirte Benzollösung des ungesättigten Kohlenwasserstoffs mit Essigester behandelt, gerade so wie es bei der Aetherverbindung beschrieben wurde. Der Körper scheidet sich alsbald in grossen Krystallen oder als krystallinisches Pulver aus. Für die Analyse wurden die auf die letztgenannte Weise bereiteten Krystalle fünfzehn Mal mit Essigester gewaschen und an der Saugpumpe in einem Kohlendioxydstrom getrocknet.

0.3160 g Sbst.: 1.0180 g CO_2 , 0.2080 g H_2O .



Gef. » 87.86, » 7.37.

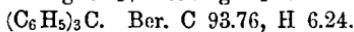
Dieser Körper ist im frischen Zustande farblos, wird aber schnell gelb. Er ist in Benzol und in Schwefelkohlenstoff sehr leicht, in Essigester und in Aether nur wenig löslich. Er verliert den Ester bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuumexsiccator nur langsam, aber leicht beim Erwärmen.

1.1170 g Sbst. Gewichtsverlust bei 100° 0.1575 g.

Ber. Verlust an Essigester 15.50. Gef. 14.10.

Die hinterbliebene, gelbe, amorphe Substanz ergab nunmehr die folgenden Zahlen:

0.2135 g Sbst.: 0.7250 g CO_2 , 0.1322 g H_2O .



Gef. » 92.61, » 6.93.

Dieser Rückstand schmolz bei 125° , also um 30° höher als der entsprechende Rückstand aus der Aetherverbindung. Er absorbierte

¹⁾ Am. Chem. Journ. 25, 320.

Sauerstoff- und Jod. Ob die vorliegende Substanz das reine Triphenylmethyl darstellt, bin ich noch nicht in der Lage zu entscheiden.

Was die Natur der oben beschriebenen Additionsproducte betrifft, so kann zur Zeit darüber noch nichts entschieden werden. Es sind schon mehrere mit Aether krystallisirende Verbindungen bekannt, z. B. Pseudoleukanilin¹⁾, Uranylchlorid²⁾ und Tellurtetrachlorid³⁾. Ob auch in den hier angeführten Fällen der Aether und der Essigester als Krystalläther und Krystallessigester anzusehen sind, muss noch durch weitere Versuche festgestellt werden. Die ausserordentliche Begierde des ungesättigten Kohlenwasserstoffs, Sauerstoff aufzunehmen, sowie die nicht ganz ausgeschlossene Möglichkeit, dass der Sauerstoff als vierwertig fungiren kann⁴⁾, rechtfertigt einigermaassen die Vermuthung, dass hier vielleicht Verbindungen von der Constitution



vorliegen. Weitere ausführliche Versuche in dieser Richtung werden mit verschiedenen Sauerstoffderivaten angestellt werden.

III. Der ungesättigte Kohlenwasserstoff.

Der Kohlenwasserstoff selbst wurde in krystallinchem Zustande auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt: (1) aus Aceton und (2) aus ameiseusaurem Aethylester.

1. Eine concentrirte Benzollösung des aus 20 g Triphenylchlor-methan dargestellten Kohlenwasserstoffs wurde mit 100 g Aceton behandelt und gelinde erwärmt. Der Kohlenwasserstoff schied sich auf einmal in kleinen farblosen Krystallen ab. Diese wurden von der Flüssigkeit abgetrennt, mehrmals mit Aceton gewaschen und in einem Kohlendioxydstrom getrocknet. Die Ausbeute betrug 5 g. Wie vollkommen diese und die vorher beschriebenen Verbindungen auf diese Weise getrocknet werden können, zeigt der folgende Versuch:

1.1655 g der Verbindung wurden in einem Kohlendioxydstrom bei 110° zwei Stunden lang erhitzt. Der Verlust an Gewicht betrug nur 0.0025 g. Die Elementaranalyse der bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Substanz ergab die Zahlen:

0.3005 g Sbst.: 1.0245 g CO₂, 0.1758 g H₂O.

(C₆H₅)₃C. Ber. C 93.74, H 6.26.

Gef. » 93.14, » 6.51.

¹⁾ E. Fischer und Zeigler, diese Berichte 13, 673, [1880].

²⁾ Regelsberger, Ann. d. Chem. 227, 122.

³⁾ Rust, diese Berichte 30, 2828 [1897].

⁴⁾ Vergleiche u. a. Kanonnikow, Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 33, 197.

Der Kohlenwasserstoff ist farblos, nimmt aber nach kurzer Zeit eine gelbe Farbe an. Er ist äusserst ungesättigt: seine Lösungen werden durch den atmosphärischen Sauerstoff rasch zum Triphenylmethylperoxyd oxydiert; er reagiert energisch mit Jod. Der Schmelzpunkt liegt bei 125—128°.

2. Eine aus 20 g Triphenylchlormethan dargestellte concentrirte Benzollösung des Kohlenwasserwasserstoffs wurde mit 60 g ameisensaurem Aethyl behandelt. Ueber Nacht bildeten sich schöne, farblose, fast einen Centimeter lange Krystalle. Diese wurden mit dem Ester gewaschen und auf die übliche Weise in einem Kohlendioxydstrom getrocknet. 0.8820 g, zwei Stunden auf 100° erhitzt, zeigten eine Verminderung an Gewicht von nur 0.0035 g..

0.2618 g Sbst.: 0.8953 g CO₂, 0.1577 g H₂O.

(C₆H₅)₃C. Ber. C 93.74, H 6.26.

Gef. » 93.27, » 6.69.

Der Körper schien mit dem aus Aceton erhaltenen vollständig identisch zu sein.

Molekulargewicht des Kohlenwasserstoffs.

Die Bestimmung wurde in einer sauerstofffreien Atmosphäre mittels der kryoskopischen Methode ausgeführt.

I. Triphenylmethyl (aus Aceton).

Lösungsmittel: Naphtalin; K = 69.

Naphtalin: 17.92 g. — Kohlenwasserstoff: 0.5650 g. — Erniedrigung des Gefrierpunktes: 0.630°.

Mol.-Gewicht. Ber. 243. Gef. 330.

II. Triphenylmethyl (aus ameisensaurem Aethyl).

Lösungsmittel: Naphtalin; K = 69.

Naphtalin: 15.86 g. — Kohlenwasserstoff: 0.5500 g. — Erniedrigung des Gefrierpunktes: 0.643°.

Mol.-Gewicht. Ber. 243. Gef. 372.

Ob das etwas zu hohe Molekulargewicht auf eine Polymerisation hindeutet, muss noch durch weitere Versuche festgestellt werden.

IV. Bildung des Peroxyds.

Eine Reihe von quantitativen Versuchen hat ergeben, dass sich die Bildung des Triphenylmethylperoxyds direct aus Triphenylchlormethan, Zink und Sauerstoff bis zu 73—78 pCt. der theoretischen Menge vollzieht. Es wurde auch bewiesen¹⁾, dass Wasser bei dieser

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 25, 328.

Reaction nicht aufgenommen wird, da eine mittels Natrium getrocknete Benzollösung des Kohlenwasserstoffs von der durch Chlorcalcium, Schwefelsäure und Phosphorperoxyd geleiteten Luft vollkommen zum Peroxyd oxydiert wird. Die Isolirung des Kohlenwasserstoffs in reinem Zustande bietet nun eine Gelegenheit, den Verlauf dieses Oxydationsprozesses genauer zu verfolgen. Eine Probe des mittels Aceton krystallisierten Kohlenwasserstoffs wurde in Benzol gelöst und der Wirkung der Luft ausgesetzt. Das Benzol wurde dann bei gewöhnlicher Temperatur verdampft und der Rückstand im Vacuum-Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrocknet.

0.4717 g Kohlenwasserstoff gaben 0.5077 g Oxydationsprodukte.

Gewinn an Gewicht für die Bildung des Peroxyds. Ber. 6.59. Gef. 7.63.

Die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs ist demnach grösser, als die für die Bildung des Peroxyds erforderliche. Neben dem krystallinischen Peroxyd bildet sich auch ein gelbes Öl, welches leicht mittels Äther von dem Ersteren getrennt werden kann. Demgemäß lieferte der gesammelte Oxydationsrückstand 0.4350 g (86.5 pCt. der theoretischen Menge) Triphenylmethylperoxyd und 0.0638 g auf dem Wasserbade getrocknetes Öl. Bei dieser Trennungsoperation trat also ein Verlust von 0.0090 g Substanz ein. Das aus ameisen-saurem Äthyl krystallisierte Triphenylmethyl, in der oben beschriebenen Weise behandelt, gab fast genau dieselben Resultate: 0.9612 g Kohlenwasserstoff absorbierten 0.0733 g Sauerstoff, was 7.62 pCt., anstatt den von der Theorie verlangten 6.59 pCt. entspricht.

Die Absorption von etwas mehr als der für die Bildung des Peroxyds erforderlichen Quantität Sauerstoff deutet auf die Bildung eines Körpers hin, der reicher an Sauerstoff ist als das Peroxyd. Das von dem Peroxyd in den beiden oben beschriebenen Versuchen mittels Äther getrennte Öl wurde sorgfältig erst auf dem Wasserbade und dann bis zu constantem Gewicht über Schwefelsäure getrocknet; es gab die folgenden Zahlen bei der Elementaranalyse:

0.1415 g Sbst.: 0.4373 g CO_2 ; 0.0800 g H_2O .

Gef. C 84.20, H 6.97, O 8.83.

Nach der Gesammtmenge des absorbierten Sauerstoffs zu rechnen, sollte man erwarten, dass das Öl etwa 14 pCt. Sauerstoff enthält. Der geringere Sauerstoffgehalt, wie auch der Verlust von etwa 10 mg an Substanz in einem jeden der beiden Versuche, macht es nicht unwahrscheinlich, dass vielleicht auch einige, bei der Wasserbadhitze flüchtige, an Sauerstoff reichere Körper als das für die Analyse benutzte Öl entstehen. Es ist ja auch möglich, dass der Verlauf des Oxydationsprozesses von der Natur des gebrauchten Lösungsmittels abhängig ist.

Wie beständig das Triphenylmethyl ist, zeigt der folgende Versuch: eine Schwefelkohlenstofflösung von 0.8735 g ungesättigtem Kohlenwasserstoff, aus ameisensaurem Aethylester krystallisiert und längere Zeit auf 100° erhitzt, absorbierte 6.37 pCt. Sauerstoff und lieferte dabei 85.5 pCt. der von der Theorie verlangten Menge des Peroxyds. Die durch das Erwärmen verursachte gelbe Farbe deutet demnach nicht auf eine tiefe innere Zersetzung des Kohlenwasserstoffs hin.

Diese Untersuchung wird fortgesetzt werden, und ich bitte, mir dieses Arbeitsgebiet für die nächste Zeit überlassen zu wollen.

Ann Arbor, Michigan. Juli 1901.

418. O. Brunck: Ueber einige krystallisierte, metallische Verbindungen des Aluminiums.

(Eingegangen am 26. Juli 1901.)

Krystallisierte Verbindungen des Aluminiums mit anderen Metallen wurden von verschiedenen Forschern dargestellt, namentlich von Wöhler und seinen Schülern, von Calvert und Johnson, Tissier und Anderen, in der Regel durch Reduction der wasserfreien Chloride oder Sulfide der betreffenden Metalle mit überschüssigem Aluminium. Bei Versuchen zur Darstellung von Aluminium-Legirungen, die neuerdings ja erhöhtes Interesse gewonnen haben, wurde beobachtet, dass der erhaltene Metallregulus vielfach eine stark ausgeprägte krystalline Structur besass. Durch Behandlung mit verdünnter Säure oder auf andere Weise konnte eine ganze Reihe krystallisirter Metallverbindungen von constanter Zusammensetzung isolirt werden, die in Folgendem kurz beschrieben werden mögen.

Kupfer-Aluminium, $Cu_4 Al_9$.

Schmilzt man gleiche Gewichtstheile Kupfer und Aluminium zusammen, so erhält man einen spröden, silberweissen Regulus, der ganz von grossen Krystallen durchsetzt ist. Arbeitet man mit nicht zu kleinen Mengen und giesst in dem Augenblicke, wo die Schmelze beginnt zu ersticken, den noch flüssigen Theil derselben aus, so erhält man prachtvolle, mehrere Centimeter lange, spießige Krystalle von silberweisser Farbe und starkem Glanz; sie sind spröde wie Glas. Von Salpetersäure werden sie nur schwierig angegriffen; Salzsäure zersetzt sie unter Zurücklassung von Kupfer; leicht löslich in Königswasser.

Spec. Gewicht: 4.118 (reducirt).

$Cu_4 Al_9$. Ber. Cu 51.05, Al 48.95.

Gef. » 50.98, » 49.02.