

## Ueber die Verbindungen der Erdmetalle mit organischen Radicalen;

von *W. Hallwachs* und *A. Schafarik*.

Der eine von uns hat nachgewiesen, daß die bisher angenommene Homologie des Vanadins mit Molybdän und Scheel in den Atomvolumen des Vanads und seiner Verbindungen keine Bestätigung findet; wohl aber fanden sich Andeutungen, die es als möglich erscheinen lassen, daß das Vanad zum Tellur in einem ähnlichen Verhältnisse stehe, wie das Arsen zum Brom (nach Dumas' scharfsinniger Parallele der Arsenreihe mit der Reihe der Halogene). Um eine Stütze für diese Ansicht zu gewinnen, schien es vor Allem nöthig, das Verhalten des Metalles gegen Jodäthyl zu studiren, und es ist natürlich, daß dabei der Gedanke entstand, noch andere leichte Metalle in dieser Richtung zu behandeln. Die beiden Genannten haben sich zu dieser Arbeit verbunden, und erlauben sich hier eine vorläufige Anzeige von den ersten, höchst interessanten Resultaten derselben zu geben, da bei den großen experimentalen Schwierigkeiten, die hier zu überwinden sind, die genaueren Details nur langsam vorrücken können.

Metallisches *Magnesium*, grob zerkleinert und mit seinem gleichen Volum *vollkommen* entwässerten Jodäthyls in eine starke Glasröhre eingeschmolzen, greift schon bei gewöhnlicher Temperatur das Jodäthyl an und setzt Jodmagnesium ab; bei  $+ 100^{\circ}$  geht die Zersetzung ziemlich schnell vor sich; bei  $+ 150$  bis  $180^{\circ}$  sind 5 Grm. Jodäthyl in einem Tage zersetzt; das Magnesium ist in eine weiße Masse verwandelt, die Flüssigkeit verschwunden. Beim Oeffnen der Röhre entweicht mit Heftigkeit Gas und die weiße Masse

liefert erhitzt ein farbloses, flüchtiges Liquidum, welches penetrant zwiebelartig riecht, bei der kleinsten Spur hinzutretender Luft weisse Wolken von Magnesia absetzt und an der Luft erwärmt dichte weisse Dämpfe verbreitet, aber sich nicht von selbst entzündet. Es besteht wahrscheinlich aus freien Kohlenwasserstoffen mit Spuren von *Aethylmagnesium*; die Hauptmenge des letzteren ist offenbar in der weissen Masse mit Jodmagnesium verbunden, denn diese behält auch noch nach anhaltendem und starkem Erhitzen die Eigenschaft, Wasser mit explosionsartiger Heftigkeit zu zersetzen, wobei bedeutende Erhitzung eintritt und ein penetrant riechendes Gas entwickelt wird.

Fein zerschnittenes Aluminiumblech mit seinem doppelten Volum Jodäthyl eingeschmolzen greift letzteres erst über  $+ 100^{\circ}$  an; bei  $+ 180^{\circ}$  geht die Zersetzung sehr rasch; in zwei Tagen sind 5 Grm. Jodäthyl zersetzt und in ein dickes syrupähnliches Liquidum verwandelt, trübe durch einen grauen Schlamm (Silicium- und Eisengehalt des käuflichen Aluminium). Beim Oeffnen der Röhre entweicht wenig Gas, aber jeder Tropfen des Liquidums verbrennt an der Luft mit prachtvoller Feuererscheinung und unter Bildung weisser, brauner und violetter Dämpfe. Zugleich fliegen Flocken von Thonerde-Pompholix herum. Der Röhreninhalt im Kohlensäurestrom abdestillirt, liefs ein schweres, farbloses Oel von ungemein hohem Siedepunkt übergehen, welches wahrscheinlich *Aethylaluminium* ist und ebenfalls Wasser auf das Heftigste zersetzt. Es ist leicht einzusehen, dafs auch, wenn kein Aluminiumjodür ( $AlJ$ ) gebildet wird, das Aethylaluminium doch eben so gut  $Al_2Aet_3$  als  $AlAet$  (vielmehr  $Al_2Aet_2$ ) sein kann.

Pulverförmiges Vanadin (aus  $VCl_3$  durch Wasserstoff reducirt) greift Jodäthyl bei  $+ 180^{\circ}$  nur langsam an und liefert ein tief rothes Liquidum, dessen nähere Untersuchung bis

jetzt an Mangel des Materials scheiterte. Es ist von entscheidender Wichtigkeit, ob hier AetVJ (analog Telluräthyljodür) oder Aet<sub>3</sub>VJ (analog Riche's Met<sub>3</sub>WJ) entsteht.

Phosphor, Selen (beide amorph), sowie Tellur greifen das Jodäthyl leicht und rasch an, liefern auch wohl nur die schon bekannten Verbindungen; Bor und Silicium haben dagegen noch keine bestimmten Resultate geliefert, wiewohl nicht zu zweifeln ist, dafs auch hier entsprechende Verbindungen existiren. Eben so gedenken wir Beryllium und Zirkonium in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen.

Wenn zwar auch nach den Entdeckungen der letzten Jahre (wir erinnern nur an Stannäthyl und Plumbäthyl) höchst wahrscheinlich geworden, dafs alle Elemente in Verbindung mit organischen Radicalen darstellbar seien: so ist es doch überraschend, die Metalle der so höchst trägen und feuerfesten Erdoxyde durch Aethyl in volatile, brennbare, ja selbstentzündliche Liquida verwandelt zu sehen, deren Atomvolumina und Dampfdichten gewifs zu weiteren Aufschlüssen über die bis jetzt so räthselhafte moleculare Natur der anderthalbatomigen Radicale führen werden, und gerade darum erscheint es unbedingt nöthig, neben Aluminium auch Beryllium, Zirkonium, Eisen und Chrom zu untersuchen. Zwar wissen wir durch Frankland, dafs Eisen auf Jodäthyl auch bei + 200° nicht einwirkt, und für Chrom ist nach Analogie dasselbe zu erwarten; aber Cahours und Hofmann's Meisterarbeit über die Phosphorbasen hat uns in dem Aethylzink ein Mittel von vielleicht unbeschränkter Anwendbarkeit gelehrt, das diese Schwierigkeit verschwinden macht.

Um die Wichtigkeit der hier zu erwartenden Resultate nur anzudeuten, genügt es, darauf aufmerksam zu machen, dafs die Einwirkung des Zinkäthyls auf Uranylchlorür (U<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl) einen äthylhaltigen Körper von der Formel U<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Aet geben wird, dessen Eigenschaften die Controverse über die Uranyl-

frage entscheiden müssen. Ist das Uransesquioxid in der That Uranyloxyd, so wird obige Verbindung als Verbindung zweier Radicale, als Uranyläthylür, indifferent sein (in dem Sinne wie Zinkäthyl); sind aber die Sauerstoffatome des Uranoxydes gleichartig (wenn auch nicht gleichwerthig), so wird die Verbindung  $U_2O_2Aet$  als *Base* auftreten. Eben so wird die Einwirkung von Zinkäthyl auf Chlorchromsäure einen Körper  $CrO_2Aet$  geben, der indifferent ist, wenn die Chromsäure in der That die Constitution  $\begin{matrix} CrO_2 \\ CrO_2 \end{matrix} \} O_2$  hat, sauer dagegen, eine wahre *äthylirte Chromsäure*, wenn alle drei Sauerstoffatome der Chromsäure (sei es auch ungleichmäfsig) zu ihrer Acidität beitragen.

Es ist von selbst verständlich, dafs an der Stelle des Zinkäthyls bei allen diesen Versuchen das Aluminiumäthyl, wegen seiner geringen Flüchtigkeit und wegen seiner schärfer ausgesprochenen electropositiven Eigenschaften, mit dem grössten Vortheil wird angewandt werden können.

Göttingen am 6. December 1858.

---

## Ueber die Constitution des Scammoniums;

von Dr. *Franz Keller* in Speyer.

---

Wiederholte Untersuchungen dieses von mir in Band CIV, S. 63 ff. dieser Annalen als Glucosid erkannten Harzes führten mich zu dem Resultate, dafs die dort beschriebenen Zersetzungsproducte keine reinen Substanzen waren, und setze ich im Nachstehenden andere, durch bessere Methoden erhaltene, scharf characterisirte an deren Stelle.