

trat kohlensaures Kali oder Soda gesetzt, bis aller Kalk ausgefällt ist. Die klare Lösung wird eingedampft. *)

Die so nach 1) oder 2) erhaltene Salzmasse wird mit ihrem doppelten bis dreifachen Gewicht festen Aetzkalis oder Natrons in wenig Wasser gelöst und auf 180 bis 260° C. während einer Stunde oder so lange erhitzt bis eine in Wasser gelöste Probe, mit Säure übersättigt, einen reichlichen Niederschlag von Alizarin giebt. Man löst alsdann die Gesamtmasse in Wasser, versetzt mit Säure, sammelt das ausgeschiedene Alizarin auf einem Filter und süsst mit Wasser aus. **)

An Stelle von Mangansuperoxyd können andere Oxydationsmittel, wie Bleisuperoxyd, Chromsäure, Salpetersäure, benutzt werden, wendet man Chromsäure an, so muss man den nicht reducirten Theil derselben vor dem Kalkzusatz durch schweflige Säure zu Chromoxyd verwandeln. Bei Anwendung von Salpetersäure dampft man das Oxydationsgemisch so weit ab, bis die Salpetersäure zum grössten Theil verjagt ist.

208. C. Rammelsberg: Ueber die Stellung des Thalliums in der Reihe der Elemente.

Es ist schwer, die Stelle des Thalliums in der Reihe der Elemente zu bestimmen. Ist es ein Alkalimetall oder reiht es sich naturgemässer dem Blei oder einem anderen zweiwerthigen Metalle an?

Trotzdem das Thallium selbst mehr dem Blei als dem Kalium gleicht, ist sein Hydroxyd doch ein wahres ätzendes Alkali und die Salze, welche dasselbe mit den Säuren bildet, sind nur den Salzen der übrigen Alkalien, vor allen aber den Kaliumsalzen vergleichbar. Zwar unterscheiden sie sich von denselben durch ein sehr grosses V.-G. und im Allgemeinen durch geringere Löslichkeit in Wasser, allein sie sind ihnen isomorph, und dies ist jedenfalls eine sehr wichtige Thatsache. Schon durch mehrfache Beobachtungen festgestellt, ist sie kürzlich durch die Arbeit von Lamy und Descloizeaux in grösserem Umfange bestätigt worden, und ich habe noch in der

*) Die wissenschaftliche Ausarbeitung der aus Anthracen und aus Anthrachinon entstehenden Sulfosäuren behalten wir uns für eine spätere ausführliche Publikation vor. G. & L.

**) Bei dem Schmelzen der Anthrachinonbisulfosäuren mit Kali nimmt die Masse zunächst eine schön blaue Farbe an, welche erst bei höherem Erhitzen in die violette Farbe des alizarinsäuren Kalis übergeht. Diese blaue Färbung rührt von dem Kalisalz einer in Wasser löslichen Sulfosäure her, die wir in Uebereinstimmung mit Perkin als $C_{14}H_6 \begin{cases} O_2 \\ SO_3H \\ OH \end{cases}$ zusammengesetzt ansehen. Wir behalten uns auch hierüber genauere Angaben vor.

letzten Sitzung meine eigenen Erfahrungen über die Isomorphie der Thalliumphosphate denen der genannten hinzugefügt. *)

Dem zu Folge haben gleiche Form: die Nitrate, Perchlorate, Sulfate, die Doppelsulfate der Magnesiumreihe und die Alaune, die Phosphate, die Quadroxalate, die Tartrate und die Ferrocyanüre (von Tl. und von Rb.), denen sich in Zukunft wohl noch mehrere anreihen werden.

Soviel aber mir bekannt ist, sind die Jodate und Perjodate des Thalliums noch unbeschrieben; ich theile daher meine Erfahrungen über diese Salze hier mit, welche sich nicht blos auf die gewöhnlichen, dem Thalliumoxyd (Tl^2O) oder dem Hydroxyd ($HTlO$) entsprechenden beschränken, sondern auch die mittelst des Sesquioxyds Tl^2O^3 darstellbaren umfassen. Ich werde die letzteren als Dithalliumsalze unterscheiden.

Thalliumjodat ist ein weisses, in Wasser unlösliches, selbst in Salpetersäure schwer lösliches, wasserfreies Salz. Die Analyse bestätigt die Formel $TlJO^3$. Beim Erhitzen entwickelt es Sauerstoff und Jod und hinterlässt einen alkalischen, das Glas angreifenden Rückstand von TlJ und Tl^2O .

Dithalliumjodat, aus dem braunen Sesquioxyd durch Erhitzen mit einer Auflösung von Jodsäure, ist ein grau-braunes, krystallinisches Salz, gegen Wasser und HNO^3 sich gleich dem vorigen verhaltend, durch Alkalien leicht zersetzbar. Den Analysen zu Folge ist es ein normales Jodat: $TlJ^6O^{18} + 3aq$.

Thalliumperjodat. Durch Vermischen der Lösungen von $HTlO$ und $H^5J^6O^8$ oder von einem löslichen Thalliumsalz und halb überjodsaurem Kali entsteht ein weisser Niederschlag, der aber bald gelb wird und nach dem Trocknen ein roth-gelbes Pulver bildet. Durch sein Verhalten gegen Säuren und Alkalien überzeugt man sich, dass dieser Körper kein Perjodat, sondern ein Gemenge von Thalliumjodat und Dithalliumjodat ist. Die Ueberjodsäure wird also zu Jodsäure reducirt, das Thallium aber höher oxydirt. Das Thallium verhält sich mithin gegen Ueberjodsäure wie Eisen, Mangan und Kobalt, deren Perjodate, den niederen Oxyden entsprechend, aus gleichem Grunde nicht existiren, wie ich früher gezeigt habe. **)

Dithalliumperjodat, auf synthetischem Wege dargestellt, ist hellbraun und unlöslich. Von den Alkalien wird es zersetzt. Obwohl bei Gegenwart freier Ueberjodsäure entstanden, ist es doch ein basisches Salz, aber die Analysen lassen, bei der Schwierigkeit der Thalliumbestimmung, einigen Zweifel, ob es ein Neuntel Perjodat $Tl^3J^2O^{16} + 30aq$ oder selbst noch etwas basischer ist.

*) S. Ber. No. 6, S. 276.

**) Pogg. Ann. Bd. 184, S. 528.

Die nachfolgenden Versuche sind hauptsächlich in der Erwartung angestellt worden, krystallisirte Thalliumverbindungen zu erhalten, deren Form mit anderen analogen verglichen werden könnte.

Vermischt man die Lösung eines Thalliumsalzes mit unterchlorigsaurem Natron und freiem Alkali, so schlägt sich braunes Thalliumsesquioxyd, TlO_3 , nieder. Dies löst sich leicht und ohne Chlorentwicklung in Chlorwasserstoffsäure zu einer farblosen Flüssigkeit, welche nach Zusatz von Chlorkalium oder Chlorammonium beim Verdunsten ausgezeichnete Krystalle von Doppelchloriden liefert.

Kalium-Dithalliumchlorid, $\left. \begin{matrix} 6 \text{KCl} \\ \text{TlCl}_6 \end{matrix} \right\} + 4 \text{aq}$ u. Ammonium-

Dithalliumchlorid, $\left. \begin{matrix} 6 \text{AmCl} \\ \text{TlCl}_6 \end{matrix} \right\} + 4 \text{aq}$ bilden grofse, farblose, durchsichtige Krystalle, welche wie Combinationen von Würfel, Oktaëder und Granatoëder aussehen, jedoch viergliedrig sind. Sie weichen in den Winkeln sehr wenig ab. Für das Hauptoktaëder ist $a : c = 1 : 0,795$, der Endkantenwinkel $= 116^\circ 12'$, der Seitenkantenwinkel $= 96^\circ 44'$. Die Salze werden vom Wasser, auch beim Kochen, nicht zersetzt.

Kalium-Dithalliumbromid, aus TlBr , Wasser, Brom und Bromkalium erhalten, bildet weniger gute, gelblich gefärbte Krystalle, gleich den vorigen, welche sich nicht genau messen lassen, doch aber regulär zu sein scheinen, was auch durch die Form der analogen Jodverbindung bestätigt wird. Sie sind $\left. \begin{matrix} 3 \text{KBr} \\ \text{TlBr}_6 \end{matrix} \right\} + 3 \text{aq}$.

Kalium-Dithalliumjodid erhält man aus TlJ , Jod und einer Auflösung von Jodkalium. Schöne, stark glänzende, schwarze Krystalle, reguläre Oktaëder mit Würfelflächen. Sie sind roth durchscheinend und geben ein rothes Pulver. Ich fand sie $= \left. \begin{matrix} 3 \text{KJ} \\ \text{TlJ}_6 \end{matrix} \right\} + 3 \text{aq}$. Sie werden von Wasser unter Abscheidung von TlJ und Jod theilweise zersetzt.

Das braune Sesquioxyd löst sich auch in Oxysäuren, wengleich etwas schwer auf. Erwärmt man zu stark, so entwickelt sich Sauerstoff und es entsteht etwas Thalliumsalz. Diese Dithalliumsalze, die von Strecker u. A. untersucht sind, werden von Wasser leicht und vollständig zersetzt, und das abgeschiedene braune Oxyd ist, wie ich mich beim Sulfat überzeugt habe, kein basisches Salz.

Es ist mir nicht gelungen, das Sulfat und das Nitrat in bestimmbareren Krystallen zu erhalten, nur das Acetat, welches nach Willm ein basisches Salz wäre, habe ich messen können. Es sind farblose zweigliedrige Krystalle, die schon an der Luft sich bräunen. Doch verdienen diese Salze ein weiteres Studium.

Man kann wohl kaum anders, als das Thalliumatom (204) einwerthig nehmen. Da aber die zwei Atome im Molekül der Dithallium-

verbindungen sechswerthig und doch offenbar unter sich verbunden sind, so würde hier das einzelne Atom als vierwerthig zu denken sein.

Wenn die spezifische Wärme nicht für $Tl = 204$ spräche, so würde die Isomorphie kein Hinderniss sein, die doppelte Zahl zu wählen, die monatomen Verbindungen, als $TlCl^2$, TlO , H^2TlO^2 , TlN^2O^6 u. a. w. zu betrachten, denn die isomorphe Vertretung eines zweiwerthigen Elementes durch 2 At. H oder eines anderen einwerthigen ist ein Factum. Erwägt man aber das Verhalten der Ueberjodsäure zu dem niederen Oxyd, und das des Wassers zu den Oxysalzen des höheren (Dithalliumsulfat und Dimangansulfat zeigen genau gleiches Verhalten), so reiht sich letzteres als Tl^2O^3 den übrigen R^2O^3 naturgemäss an, während es als TlO^3 abnorm wäre.

Die ausserordentlich mannigfachen Beziehungen des Thalliums zu den übrigen Elementen müssen noch vollständiger geprüft werden, vor allem wäre es wichtig, über die Molekulargrösse des Metalls und seiner Chloride etc. durch Bestimmung der Dampfdichte factische Aufschlüsse zu erlangen.

109. Victor Meyer: Zur Synthese aromatischer Säuren.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Vor Kurzem theilte ich der Chemischen Gesellschaft eine Methode zur Synthese aromatischer Säuren*) mit, welche auf dem Verhalten der aromatischen Sulfosäuren beim Schmelzen ihrer Kalisalze mit ameisensaurem Natron beruht. Ich zeigte, dass die Benzolsulfosäure auf diese Weise in Benzoësäure, die Sulfobenzoësäure in Isophthalsäure übergeführt wird und folgerte aus dem letzteren Umstande, dass die Stellung der Seitenketten in den Ortho-Derivaten der Benzoësäure 1,3, nicht aber, wie bisher angenommen wurde, 1,2 sei, und dass demnach die Glieder der Meta- (Salicyl-) Reihe, da die Para-Derivate bekanntlich die Stellung 1,4 haben, die Seitenketten in benachbarter Stellung enthalten müssen.

Bei der Wichtigkeit, welche dieser Frage besonders für die so häufig untersuchte Salicylsäure beigelegt werden muss, schien es geeignet, die benachbarte Stellung der Seitenketten in der Salicylsäure durch einen direkten Versuch zu beweisen. Da indessen die der Meta-Stellung entsprechende Modifikation der Sulfobenzoësäure nicht bekannt ist, so versuchte ich, die oben erwähnte Reaktion des ameisensauren Natrons auch auf Chlorsubstitutionsprodukte auszudehnen. Indem ich das Kalisalz der Meta-Chlorbenzoësäure (Chlorsalicylsäure) mit ameisensaurem Natron schmolz, hoffte ich, das Chlor derselben durch die Carboxylgruppe ersetzen zu können, um auf diese Weise von der

*) Diese Berichte III. 112.