

20 g Chlortetrahydrocarvonylacetessigester und 20 g Chinolin wurden im Oelbade am absteigenden Kühler  $\frac{1}{2}$  Stunde auf 215—220° erhitzt. Dabei destillirten 4.4 g eines Gemisches von Aceton und Acetessigester über. Das Aceton wurde durch Ueberführung in das Acetoxim (Krystallnadelchen vom Schmp. 60°) und der Acetessigester durch Ueberführung in das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon vom Schmp. 127° und weiter in Pyrazolblau identificirt<sup>1)</sup>.

Die nicht übergegangenen Antheile des Reactionsproductes wurden in Aether aufgenommen und dieser ätherischen Lösung die sauren Bestandtheile (ca. 6 g) durch Natronlauge entzogen. Dieselben erwiesen sich der Hauptmenge nach als Carvacrol vom Sdp. 236°.

0.1187 g Sbst.: 0.3470 g CO<sub>2</sub>, 0.0966 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 80.00, H 9.33.

Gef. » 79.73, » 9.04.

Zu seiner weiteren Charakterisirung wurde das Carvacrol nach der Vorschrift von Goldschmidt<sup>2)</sup> in den Carbanilsäureester vom Schmp. 134—135° übergeführt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

### 53. R. J. Meyer und E. Goldschmidt: Salze und Doppelsalze des dreiwerthigen Thalliums.

(Eingegangen am 6. Januar 1903.)

Im Anschluss an die Versuche von R. J. Meyer<sup>3)</sup> über die Halogenverbindungen des dreiwerthigen Thalliums sind wir seit längerer Zeit mit der Bearbeitung der Thalli-Sulfate, -Oxalate und -Acetate beschäftigt. Inzwischen sind von mehreren Autoren theils abgeschlossene, theils vorläufige Mittheilungen über die Sulfate erschienen<sup>4)</sup>, die uns veranlassen, unsere bisher gewonnenen Resultate im kurzen Auszuge an dieser Stelle zu veröffentlichen, obwohl sie noch lückenhaft sind.

Thallisulfate. Charakteristisch für die Sulfate des dreiwerthigen Thalliums ist ihre ausserordentliche Empfindlichkeit gegen

<sup>1)</sup> L. Knorr, diese Berichte **16**, 2597 [1883]; Ann. d. Chem. **238**, 171 [1887].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **26**, 2086 Fussnote 1 [1893].

<sup>3)</sup> R. J. Meyer, Zeitschr. für anorgan. Chem. **24**, 321 [1900].

<sup>4)</sup> Locke, Am. Chem. Journ. **27**, 280 [1902]; Piccini und Fortini, Zeitschr. für anorgan. Chem. **31**, 451 [1902]; Marshall, Proc. Roy. Soc. Edinb. **22**, 596 [1899]; **24**, 305 [1902].

Wasser; sie werden schon beim Verweilen an feuchter Luft in kürzester Zeit unter Abscheidung von braunem Hydroxyd zersetzt; man kann sie daher nur aus saurer Lösung gewinnen. Während nun Strecker<sup>1)</sup> aus der Lösung von  $Tl_2O_3$  in verdünnter Schwefelsäure das neutrale Sulfat  $Tl_2(SO_4)_3 + 7H_2O$  erhielt, konnte Willm<sup>2)</sup> aus einer heiss bereiteten Lösung des Oxyds in mässig concentrirter Schwefelsäure nur basische Sulfate, nämlich  $Tl_2O(SO_4)_2 + 5H_2O$  und  $Tl_2O(SO_4)_2 + 3H_2O$  gewinnen. Marshall (l. c.) gelang es ebenfalls nicht, auf diesem Wege ein neutrales Sulfat zu erhalten; er bestätigt vielmehr das Resultat von Willm, giebt aber dem Salz, da es oberhalb  $100^\circ$  ein Molekül  $H_2O$  zurückhält, die Formel  $Tl(OH)SO_4 + 2H_2O$ .

In dem Bestreben, zunächst einen Säureüberschuss möglichst zu vermeiden, sättigten wir ein bestimmtes Volumen verdünnter Schwefelsäure in der Siedehitze mit  $Tl_2O_3$  ab, bis sich nichts mehr löste. Das Filtrat erwies sich trotzdem als stark sauer und schied beim Eindampfen auf dem Wasserbade reichliche Mengen eines schön krystallisirten Sulfates ab, welches die Zusammensetzung eines sauren Salzes  $Tl_3(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 + 8H_2O$  oder  $HTl(SO_4)_2 + 4H_2O$  zeigte. es charakterisirt sich also als eine Thallischwefelsäure, von der sich die noch zu erwähnenden Alkalidoppelsulfate  $R'Tl(SO_4)_2 + 4H_2O$  direct ableiten.

$HTl(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ . Ber. Tl 43.50,  $SO_4$  40.96,  $H_2O$  15.36.

Gef. » 43.69, » 40.30, » 16.01.

Bei einem anderen Versuche, bei dem die Krystallisation bei niedriger Temperatur erfolgte, wurde das höhere Hydrat  $HTl(SO_4)_2 + 6H_2O$  erhalten. Unter den gekennzeichneten Bedingungen entsteht also als Hauptproduct ein saures Salz; es bleibt noch übrig, unter Variirung der Concentration der Lösung und der Krystallisationstemperatur die Bedingungen festzustellen, bei denen das basische Sulfat von Willm und Marshall und eventuell auch das neutrale von Strecker entstehen. Letzteres konnte Marshall aus Lösung nicht erhalten; wir fanden, dass es im wasserfreien Zustande durch Erhitzen der sauren Sulfate auf  $220^\circ$  vollkommen unzersetzt gewonnen werden kann.

Thallidoppelsulfate. Bei dem Studium der Thallidoppelsulfate ist sowohl von Locke als auch von Piccini und Fortin; der Schwerpunkt auf die Frage nach der Existenz von Thallialaunen gelegt worden. Thatsächlich sollte man nach der Stellung des Thalliums im periodischen System, wo es in der dritten Gruppe als Endglied die Reihe der Alaunbildner Aluminium, Gallium, Indium

<sup>1)</sup> Strecker, Ann. d. Chem. 135, 207 [1865].

<sup>2)</sup> Willm, Ann. chim. phys. [4] 5, 5 [1865].

beschliesst, die Fähigkeit zur Alaunbildung erwarten. Andererseits lehrt die Erfahrung, dass die Fähigkeit, regulär krystallisierende Alkali-Doppelsulfate mit 24 Molekülen Wasser zu bilden, gebunden ist an die dreiwertigen Elemente mit niedrigerem Atomgewicht und schwächerer Basicität in der dreiwertigen Oxydationsstufe. Wir kennen folgende alaubildende Elemente:

Al,	Ti,	Vd,	Cr,	Mn,	Fe,	Co,	Ga,	In
27	48	51	52	55	56	58.8	70	113.4

dagegen bildet weder Gold (197) Alaune, noch sind die Metalle der seltenen Erden (138—173) dazu befähigt; vielmehr sind die Alkali-Doppelsulfate dieser Elemente entweder krystallwasserfrei oder doch bedeutend wasserärmer als die Alaune. Man wird daher auch beim dreiwertigen Thallium mit dem hohen Atomgewicht 204 und seiner entsprechend ziemlich stark basischen Natur von vorn herein nur eine geringe Neigung zur Alaunbildung voraussetzen dürfen. Bei strenger Gültigkeit der angedeuteten Regelmässigkeit sollte in der Gruppe der Elemente Al, Ga, In, Tl mit steigendem Atomgewicht eine successive Steigerung der Maximaltension ihrer Alaune erwartet werden, und, wie es nach den Ausführungen von Piccini und Fortini scheint, prägt sich dies beim Ammoniumindiumalaun deutlich darin aus, dass derselbe schon bei 30° in ein wasserärmeres Hydrat übergeht. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass bei niedrigerer Temperatur auch das Thallium Alaune zu bilden vermag. Bei gewöhnlicher Temperatur entstehen solche nicht, wie wir in Uebereinstimmung mit Locke, Piccini und Fortini, sowie Marshall bestätigen können. Wir haben diese Frage experimentell nicht weiter verfolgt, nachdem Piccini und Fortini (l. c.) sie mit Erfolg in Angriff genommen hatten.

Durch Zusatz von Kaliumbisulfat zu einer Thallisulfatlösung in Schwefelsäure erhielt Strecker ein basisches Doppelsulfat  $Tl_2O(SO_4)_2 \cdot 2K_2SO_4$ ; Marshall giebt demselben auf Grund einer Wasserbestimmung die Formel  $Tl(OH)SO_4 \cdot K_2SO_4$  und zeigt, dass durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure daraus das neutrale Salz  $TlK(SO_4)_2 + 4H_2O$  entsteht; Letzteres soll dann durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure wiederum umgekehrt in das basische Salz übergehen. Dieser auffallende Gegensatz in der Wirkungsweise der beiden Säuren kann offenbar durch die im Vergleich zur Salpetersäure geringere Ionenconcentration der Schwefelsäure erklärt werden. Dann aber muss es nach den Principien des Massenwirkungsgesetzes möglich sein, durch Anwendung eines Ueberschusses von Schwefelsäure dieselbe Wirkung zu erzielen, wie durch die Salpetersäure. Thatsächlich konnten wir feststellen, dass das basische Salz  $Tl(OH)SO_4 \cdot K_2SO_4$  beim wiederholten Auskochen mit viel Schwefelsäure gerade so wie durch Salpetersäure in das neutrale

Salz übergeführt wird; es bleibt dabei ein kaliumärmeres, sehr schwer lösliches basisches Salz im Rückstande, während das neutrale Salz  $\text{Tl}(\text{SO}_4)_2\text{K} + 4\text{H}_2\text{O}$  aus dem Filtrate krystallisirt.

Mit Bezug auf die Ammonium- und Rubidium-Doppelsalze kann auf Marshall's und Piccini's vorläufige Mittheilungen verwiesen werden; wir fanden in Uebereinstimmung mit diesen Autoren, dass die Verbindungen  $(\text{NH}_4)\text{Tl}(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{RbTl}(\text{SO}_4)_2$  wasserfrei oder mit vier Molekülen Wasser krystallisirend erhalten werden, je nach der Temperatur, bei der sie auskrystallisiren. Ausserdem konnten wir die Lithiumsalze  $\text{LiTl}(\text{SO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , sowie das Natriumsalz  $\text{NaTl}(\text{SO}_4)_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  darstellen. Ueber die Caesiumsalze, die mit Bezug auf die Alaunfrage besonderes Interesse verdienen, ist bereits von Locke, sowie von Piccini und Fortini eingehend berichtet worden. Die Neigung zur Bildung basischer Doppelsalze, wie sie beim Kaliumthallsulfat auftreten, konnte bei den anderen Alkalimetallen nicht beobachtet werden.

Thallithallosulfate. Willm erhielt zuerst aus der Lösung von  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  in Schwefelsäure als Nebenproduct ein partiell reducirtes Sulfat der angeblichen Zusammensetzung  $3\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Tl}_2\text{O} \cdot 12\text{SO}_3 + 25\text{K}_2\text{O}$ . Controllirt man aber die Berechnung der Formel nach den von Willm angegebenen Analysenresultaten, so ergibt sich, dass sich mit ihnen viel besser die Formel  $3\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Tl}_2\text{O} \cdot 11\text{SO}_3 + 22\text{H}_2\text{O} = 3\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{Tl}_2\text{SO}_4 + 22\text{H}_2\text{O}$  deckt:

$\text{Tl}_{10}(\text{SO}_4)_{11} + 22\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Tl 58.42,  $\text{SO}_4$  30.24,  $\text{H}_2\text{O}$  11.34.

Gef. von Willm » 58.34, » 30.07, » 11.59.

Den Weg der directen synthetischen Darstellung durch Mischen der Lösungen von Thalli- und Thallo-Sulfat beschrift Lepsius<sup>1)</sup>; er erhielt die Verbindung  $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Tl}_2\text{SO}_4$  in regulären Krystallen und bezeichnet sie deshalb als »wasserfreien Thalliumalaun«. Auch wir gewannen Krystalle der bezeichneten Zusammensetzung, wenn wir molekulare Mengen des Oxyd- und des Oxydul-Sulfates mischten, konnten aber ebensowenig wie Marshall reguläre Formen beobachten. Die Verbindung schliesst sich offenbar den Alkalidoppelsulfaten  $\text{R}_2'\text{SO}_4 \cdot \text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$  an und leitet sich wie jene von der Thallschwefelsäure  $\text{HTl}(\text{SO}_4)_2$  ab, deren Thallosalz sie darstellt. Thallsulfat vermag aber offenbar noch in zahlreichen anderen Verhältnissen mit Thallosulfat zusammen zu krystallisiren. So erhielt Marshall durch elektrolytische Oxydation von  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  die Verbindung  $5\text{Tl}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$  und aus dieser durch Einwirkung von Salpetersäure  $2\text{Tl}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$ . Als wir eine Thallsulfatlösung

<sup>1)</sup> Lepsius, Chem. Centralblatt 1891 I, 694.

partiell mit Wasserstoffsuperoxyd reducirten, krystallisirte in einem Falle eine Verbindung der Zusammensetzung  $7\text{Tl}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  aus, deren Krystalle sich unter dem Mikroskope durchaus homogen erwiesen. Wahrscheinlich ist eine grosse Reihe solcher aus Oxyd- und Oxydul-Salz gebildeter Complexe existenzfähig.

Thallo-Thalli-Bromosulfat. Oxydirt man Thallosulfat in wässriger Lösung mit Brom unter Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure, bis die Gelbfärbung bestehen bleibt, so scheidet sich beim Eindampfen eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Tl}_2\text{Br}_2\text{SO}_4$  in sehr feinen strohgelben Nadeln aus, die das Thallium zur Hälfte in der dreiwertigen, zur Hälfte in der einwertigen Form enthält. Diese Verbindung kann nur aufgefasst werden als das Thallosalz der Thalli-  
<sup>I</sup> bromschwefelsäure:  $\text{Tl}^{\text{I}}-\text{SO}_4-\text{Tl}^{\text{III}}=\text{Br}_2$ . Sie löst sich in der Kälte — im Gegensatz zu den bromfreien Sulfaten — sehr leicht in Wasser, und die Lösung wird erst bei Zusatz von sehr viel Wasser schwach getrübt. Mit Ammoniak fällt ein hellbrauner Niederschlag aus, der sich beim Stehen oder Erhitzen unter Abscheidung von  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  zersetzt. Durch Zusatz von Salzsäure zur Lösung wird ein lebhaft orange-farbener krystallinischer Niederschlag — wahrscheinlich ein Chlorobromid — gefällt. Bei der oben angedeuteten Darstellungsweise ist die Ausbeute an Bromsulfat eine schlechte, weil die Reaction



umkehrbar ist. Eine quantitative Ausbeute erhält man dagegen, wenn man Thallosulfat, gepulvert, mit wenig Wasser übergiesst, mit Brom bis zur Lösung und Gelbfärbung schüttelt und die so erhaltene concentrirte Lösung über Schwefelsäure verdunsten lässt, bis die zuerst ausgeschiedene seifige Masse kein Brom mehr abgiebt und sich in ein festes gelbes Pulver verwandelt hat. Diese Reaction vollzieht sich also genau analog der Bildung von  $\text{Tl} \cdot \text{TlBr}_4 = \text{TlBr}_3 \cdot \text{TlBr}$  aus  $\text{TlBr}_3$  <sup>1)</sup> durch spontane Bromabgabe. Das Studium der Umsetzungsproducte und der Analogen dieser nicht uninteressanten Verbindung ist im Gange.

Thalliacetate. Ein Thalliacetat, mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. Wasser krystallisirend, erhielt Willm aus  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  und concentrirter Essigsäure; es scheint aber seinen Angaben nach mit Thallosalz verunreinigt gewesen zu sein. Ganz rein und zwar wasserfrei gewinnt man das Acetat  $\text{Tl}(\text{H}_3\text{C}_2\text{O}_2)_3$  nur durch Lösen des Oxyds in Eisessig bei Siedehitze. Beim Erkalten scheidet es sich in glänzenden Blättchen aus, die durch die geringste Spur Feuchtigkeit zersetzt werden. Besonders bemerkenswerth ist es, dass dieses Thalliacetat befähigt ist ein Doppelacetat mit

<sup>1)</sup> R. I. Meyer. Zeitschr. für anorg. Chem. 24, 353 [1900].

Ammoniumacetat zu bilden, welches recht beständig ist. Das Thalliumacetat  $(\text{NH}_4)\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  krystallisirt in glänzenden Prismen, welche an feuchter Luft nicht zersetzt werden.

Die Fähigkeit zur Bildung von Doppelacetaten ist bisher nur beim Uranylacetat beobachtet worden. Im Zusammenhang hiermit ist die Thatsache von Interesse, dass das dreiwerthige Thallium auch Doppelnitrate zu bilden vermag<sup>1)</sup>, eine Körperklasse, die ebenfalls nur bei einigen wenigen Elementen auftritt, nämlich beim Golde, bei den seltenen Erden und beim Thallium. —

Thallioxalate. Ueber die Oxalate des dreiwerthigen Thalliums sind sichere Angaben noch nicht vorhanden. Willm erhielt durch Erhitzen von  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  mit Oxalsäurelösung ein weisses Pulver, welches Oxyd- und Oxydul-Salz enthielt; Strecker gelang es ferner, aus der sauren Lösung des Thallsulfats mit Ammoniumoxalat ein Thalliumoxalat  $(\text{NH}_4)\text{Tl}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  zu fällen. —

Verfährt man nach Willm's Angabe, so verwandelt sich das Thalliumoxyd beim Erwärmen mit wässriger Oxalsäure unter Kohlensäureentwicklung in ein schweres weisses Pulver, ein partiell reducirtes Thallioxalat. Wie weit die Reduction fortschreitet, hängt von der Dauer der Einwirkung und der Temperatur ab. Wir haben so bei etwa 50° ein Thallo-Thalli-Oxalat erhalten, in welchem etwa  $\frac{1}{5}$  des gesammten Thalliums als Oxydul vorhanden war, während bei höherer Temperatur vorwiegend die Verbindung  $\text{Tl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{Tl}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{Tl}^I\text{Tl}^{III}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + x\text{H}_2\text{O}$  entsteht. Kocht man einige Zeit, so gehen diese Producte unter vollständiger Reduction zu Thallooxalat in Lösung. Offenbar existirt auch hier, geradeso wie bei den Thallo-Thalli-Sulfaten eine ganze Reihe von Zwischenproducten, unter denen der Complex  $\text{Tl}^I\text{Tl}^{III}(\text{X}_2)$  der beständigste ist, eine Erscheinung, die auch bei den Halogen-Oxydoxydul-Verbindungen des Thalliums ihr Analogon hat. —

Die Darstellung von reinem, unreducirtem Thallioxalat gelingt, wie wir fanden, am besten durch Fällung der Lösung von feuchtem  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  in Eisessig mit Oxalsäure. Auf diese Weise wird stets ein saures Salz, eine Thallioxalsäure der Zusammensetzung  $\text{HTl}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  erhalten; ein neutrales Thallioxalat scheint nicht existenzfähig zu sein. Diese Thallioxalsäure ist dadurch bemerkenswerth, dass sie gegen Wasser sehr beständig ist; auch durch concentrirtes Ammoniak wird sie in der Kälte nur ganz oberflächlich zersetzt. In einer concentrirten wässrigen Lösung von Ammoniumoxalat löst sie sich leicht; aus einer solchen Lösung wird durch concentrirtes Ammoniak kein Hydroxyd abgeschieden; es fällt vielmehr ein weisser pulvriger Nieder-

<sup>1)</sup> ibid. S. 360.

schlag aus. In diesem Verhalten zeigt sich eine gewisse Fähigkeit des dreiwertigen Thalliums zur Bildung complexer Ionen, die sonst nur andeutungsweise auftritt. Hiermit schliesst sich das Thallium in seinem chemischen Verhalten an das Aluminium, Eisen und Chrom an, deren Oxalate ebenfalls zur Bildung complexer Verbindungen besonders neigen. Eine gründliche Untersuchung der Thallidoppeloxalate, mit der wir beschäftigt sind, wird zeigen, wie weit sich Analogien hier verfolgen lassen. In dieser Beziehung verspricht auch eine experimentelle Bearbeitung der bisher noch überhaupt nicht untersuchten Doppelcyanide, die ebenfalls von uns in Angriff genommen worden ist, interessante Aufschlüsse. Wir möchten zum Schluss die Bitte aussprechen, uns dieses Gebiet zur weiteren Bearbeitung überlassen zu wollen.

Nach Fertigstellung des Manuscriptes dieser Mittheilung kam die Abhandlung von W. O. Rabe und H. Steinmetz<sup>1)</sup> »Ueber Thallioxalate« zu unserer Kenntniss. Wir wollen an dieser Stelle auf eine vergleichende Discussion der Resultate nicht eingehen. Soweit dieselbe nicht über die von uns mitgetheilten Ergebnisse hinausgehen, decken sie sich im Allgemeinen mit unseren Beobachtungen.

Wissenschaftl.-Chem. Laborat. Berlin N.

54. R. F. Weinland und C. Feige: Ueber Halogendoppelsalze vom fünfwerthigen Antimon und eine ihnen zu Grunde liegende Säure.

[Mittheilung aus dem Laborat. für angew. Chemie der Universität München.]

(Eingegangen am 7. Januar 1903.)

Ueber einige Doppelsalze des Antimonpentachlorids mit Alkali- und Erdalkali-Chloriden hatte der Eine von uns in Gemeinschaft mit Fr. Schlegelmilch<sup>2)</sup> in diesen Berichten eine vorläufige Mittheilung gemacht. Kurze Zeit darauf veröffentlichten A. Rosenheim und W. Stellmann<sup>3)</sup> die Beobachtung von Doppelsalzen des Antimonpentachlorids mit Chloriden organischer Basen.

Wir haben die Untersuchung jener Salze fortgesetzt und berichten im Folgenden über deren Resultate.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 4447 [1903].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 2633 [1901].

<sup>3)</sup> Ebenda 34, 3377 [1901].