

171. Th. Knösel: Vorläufige Mittheilung über Jodthalliumverbindungen.

(Eingegangen am 13. April.)

In sämtlichen Lehrbüchern und andern Quellen, die mir zu Gebote standen, fand ich stets nur eine Verbindung des Thalliums mit Jod und zwar die gelbe; da nun meine jüngst gemachten Beobachtungen dem widersprechen, so zögere ich nicht, dieselben mitzutheilen.

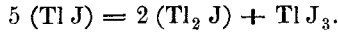
Mit einer kleinen Portion rohen Chlorthalliums, die mir zu Gebote stand, prüfte ich verschiedene Reactionen und fand dabei Folgendes.

Wird schwefelsaures Oxydulsalz mit K J gefällt, so entsteht, wie bekannt, ein orangefarbener Niederschlag, der beim Kochen rein gelb wird. Derselbe ist nun nicht, wie bis jetzt allgemein angenommen wird, unveränderlich; denn unter gewissen Umständen zerlegt sich derselbe. Ob dies allein von direktem Sonnenlicht bewirkt wird, oder ob hierbei noch Nebenumstände hinzutreten, konnte ich bis jetzt noch nicht endgültig entscheiden. Es ist hierzu nöthig, dass der Niederschlag noch in der Flüssigkeit befindlich ist und mit derselben möglichst dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt wird; die Zersetzung beginnt an der Oberfläche und zeigt sich durch Umwandlung der gelben Farbe in eine grüne; doch scheint, dass die Umsetzung nur bis zu einem gewissen Grade vor sich geht; denn das Produkt blieb immer noch z. Th. mit gelben Theilchen vermengt. Die grüne Verbindung ist nicht mehr so flockig und viel feiner und lässt sich daher schon mechanisch zum grössten Theil absondern; man kann sie hierauf durch mehrfaches Umkrystallisiren aus kochendem Wasser reinigen; die Löslichkeit selbst ist nicht sehr gross, doch viel grösser, als die der gelben Verbindung, und man erhält so ein krystallinisches Pulver, in dem noch stets eine Menge kleiner, lebhaft glänzender, scheinbar farbloser Kryställchen vertheilt sind. Die Formel der Verbindung dürfte jedenfalls $Tl_2 J$ sein; denn erwärmt man sie mit Wasser und etwas J, aber vorsichtig, so wird sie wieder rein gelb.

Erhitzt man zu lange und mit zu viel J, so erhält man eine neue Verbindung, die leicht in fast schwarzen, glänzenden Nadelchen krystallisirt und vielleicht die Zusammensetzung $Tl J_3$ hat. Dieselbe erhält man gleichfalls, wenn man gelbes $Tl J$ mit J und Wasser erhitzt; aus kochendem Wasser lässt sie sich umkrystallisiren, allerdings immer mit Verlusten, da die gelbbraunen Mutterlaugen beim weiteren Eindampfen farblos werden, indem Jod entweicht, und hat man sehr stark concentrirt bis zur Bildung des Krystallhäutchens, so erscheinen feine, rein gelbe, kleine Nadeln von $Tl J$. Die schwarze Verbindung ist überhaupt leicht zersetzbar; denn sogar an der Luft

im trocknen Zustand lässt sich Jod durch den Geruch wahrnehmen, herrührend von schwacher Zersetzung.

Es dürfte deshalb die Bildung der grünen Substanz aus der gelben als eine Spaltung zu betrachten sein, vielleicht nach folgender Formel:



Die anfänglich dunkelgrüne Masse wird in Wirklichkeit auch heller und reiner grün, wenn man sie mit Antichlorlösung behandelt, durch welche eben die schwarze Verbindung wieder in die gelbe zurückgeführt wird und so in dem anfänglichen Gemisch von grün und schwarz nur noch grün übrig bleibt.

In der That wird die schwarze Verbindung durch Antichlor schnell in die gelbe zurückgeführt.

In dieser leichten Zersetzbarkeit liegt auch der Grund, weswegen die Spaltung des gelben Niederschlags nur bis zu einem gewissen Grade erfolgt.

Beim trocknen Erhitzen verhalten sich die drei Verbindungen folgendermaassen:

Grünes $\text{Tl}_2 \text{J}$ (?) schmilzt und sublimirt leicht und liefert dabei gestaltlose, durchsichtige Körperchen von rother Farbe, die mit Wasser zusammengebracht, wieder grün werden.

Gelbes Tl J giebt dabei gelbe Körperchen und

Schwarzes Tl J_3 (?) ebenfalls gelbe Körperchen, unter Abgabe von Joddämpfen.

Eine Notiz über Zersetzung des Tl Cl am Lichte, die ich in einem Lehrbuche fand, konnte ich durch Versuche durchaus nicht bestätigen.

Hierbei möchte ich über die Umsetzung des rohen Chlorthalliums mit Schwefelsäure noch bemerken, dass es, um Verluste zu vermeiden, unbedingt nöthig ist, die Masse nicht bloß bis zum beginnenden Entweichen von Schwefelsäure zu erhitzen (wie es in Wagner's Jahresbericht angegeben ist), sondern geradezu zu schmelzen; denn das Chlor bleibt hartnäckig zurück, und habe ich aus völlig klaren, syrupdicken, sehr sauren Lösungen beim Erkalten stets noch durchsichtige Tafeln von Tl Cl erhalten, die in Berührung mit Wasser sofort trübe werden und in den käsigen Niederschlag zerfallen.

Beim Schmelzen geht auch die Hauptmasse des Arsens mit weg, und erhält man so ein viel reineres Produkt, aus dem mit Leichtigkeit mehr als zolllange Nadeln des schwefelsauren Salzes erhalten werden können.

Leider waren die Quantitäten der erhaltenen Jodverbindungen zu gering, um die Analysen derselben vornehmen zu können, und zweitens fehlte mir die Zeit bis jetzt, mich noch weiter mit diesen Dingen zu beschäftigen, was jedoch sobald als möglich geschehen soll.

Hauptsächlich wurde ich zu dieser vorläufigen Mittheilung durch

Aufsätze in diesen „Berichten“ veranlasst, die von Verbindungen des Thalliums mit organ. Stoffen handeln; denn möglicherweise eignen sich diese Jodthalliumverbindungen besser zu derartigen Versuchen, als die mit Chlor.

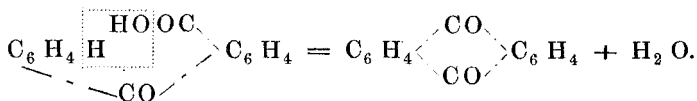
Kalk, den 11./4. 1874.

172. Arno Behr und W. A. van Dorp: Ueberführung von β -Benzoylbenzoësäure in Anthrachinon.

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn van Dorp.)

Vor einiger Zeit zeigten wir ¹⁾, dass das β -Benzyltoluol, sowie das β -Tolylphenylketon in Anthracen resp. Anthrachinon umgewandelt werden können, während mit den entsprechenden Gliedern der Parareihe diese Ueberführung nicht gelingt. Wir haben nun auch die beiden Benzoylbenzoësäuren in dieser Hinsicht untersucht und ihr Verhalten dem am Benzyltoluol beobachteten entsprechend gefunden.

Durch Wasserabspaltung kann aus Benzoylbenzoësäure Anthrachinon entstehen:



Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt, und zwar hat sich gezeigt, dass blos die β -Benzoylbenzoësäure dieser Condensation zu Anthrachinon fähig ist. Als wasserentziehendes Mittel haben wir uns des Phosphorsäureanhydrids bedient, das Merz und Kollaritz ²⁾ bei ihren Ketonsynthesen mit so viel Erfolg angewandt haben.

Man kann in der Weise zu Werke gehen, dass man das Gemisch von zwei Theilen P_2O_5 und einem Theil β -Benzoylbenzoësäure nach dem Zusatz von Sand destillirt; das Destillat ist reines Anthrachinon. Eine bessere Ausbeute erhält man jedoch, wenn man das vorhin erwähnte Gemisch einige Stunden im Oelbad auf 200° erhitzt und dann das gebildete Anthrachinon mit Benzol auszieht; wir erhielten so ungefähr 26 pCt. der theoretischen Menge an Anthrachinon, während keine Benzoylbenzoësäure mehr nachzuweisen war. Wahrscheinlich wird sich diese Ausbeute noch steigern lassen, wenn man nicht so hoch erhitzt und dadurch ein theilweises Verkohlen der Benzoylbenzoësäure verhindert.

¹⁾ Diese Ber. VII, S. 16.

²⁾ Diese Ber. VI, S. 536.