© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Ueber Thallioxalate.

Inaugural-Dissertation

von

Hermann Steinmetz.

Theoretischer Teil.

Nach dem periodischen System der Elemente sollten die in einer Vertikalreihe (Gruppe) stehenden Urstoffe die meiste Aehnlichkeit mit einander zeigen.

Indessen wird es keinem unbefangenen Beobachter entgehen, dass von dieser Regel häufig Ausnahmen stattfinden. So kann man z. B. zwischen Quecksilber und Kupfer merkwürdige Uebereinstimmung finden; es sei nur an die schwerlöslichen Halogenide der Oxydulstufe und an die Neigung, mit Ammoniak charakteristische Verbindungen zu bilden, erinnert. Das periodische System trägt diesen Parallelen keine Rechnung; sondern teilt den beiden Elementen in verschiedenen Gruppen ihren Platz zu: das Kupfer steht bei den Alkalien in der ersten, das Quecksilber bei den Erdalkalien in der zweiten Gruppe.

Das am Ende der dritten Gruppe stehende Thallium scheint in seiner Oxydulstufe einen Uebergang von den Alkalimetallen zum Silber zu bilden; hat es doch mit ersteren die Leichtlöslichkeit des stark basischen Hydroxydes, mit letzterem die Schwerlöslichkeit der Halogenide und die Fällbarkeit mit Schwefelwasserstoff gemeinsam.

In seiner dreiwertigen Form scheint es nach älteren Angaben*) den Charakter eines leicht Sauerstoff abgebenden

*) Schönbein, J. pr. Chem. 1864, B. 93, pag. 35.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Superoxydes zu haben. Neuere Untersuchungen*) dagegen beweisen, dass sich von dem Oxyd Tl_2O_3 wohl charakterisierte und ziemlich beständige Salzreihen ableiten, wie Cloride, Sulfate, Nitrate u a.

Unter diesen scheinen von Wichtigkeit die Oxalate, welche bisher noch wenig bearbeitet wurden. Es bestätigt sich nämlich an ihnen ganz auffallend der Satz, dass das periodische System, so viele unerklärte Ausnahmen es auch zeigen mag, doch immer in den wesentlichsten Punkten bestätigt wird.

Nach dem periodischen System sollte das trivalente Thallium mit den seltenen Erden, welche in der gleichen Gruppe stehen, Aehnlichkeiten zeigen. Für diese gilt als allgemeines Charakteristikum die Fällbarkeit mit Oxalsäure; und gerade diese Eigenschaft finden wir auch beim Thallium wieder.

Man kann mit Oxalsäure oder deren Salzen aus Thallisalzlösungen das Thallium fast quantitativ abscheiden, da mit Ausnahme von Kaliumchlorid und -nitritlösung kein anorganisches, wie organisches Solvens nennenswerte Mengen von Thallioxalat zu lösen vermag. Das Verhalten gegen Chlorkalium ermöglicht eine Unterscheidung und qualitative Trennung des Thalliums von den seltenen Erden, da deren Oxalate auch aus einer viel Chlorkalium enthaltenden Flüssigkeit ausfallen.

Während aber Oxalsäure aus den Lösungen der in der dritten Gruppe stehenden seltenen Erden Scandium, Gallium, Yttrium, Indium, Lanthan und Ytterbium neutrale Oxalate ausfällt, finden wir beim Thallium eine vorwiegende Begünstigung saurer Salze. Es macht geradezu Schwierigkeiten ein neutrales Oxalat zu bekommen.

Die Fällung mit neutralen Alkalioxalaten kommt bei der Darstellung eines normalen Salzes nicht in Betracht, da hiebei gleich Doppelsalze entstehen.

Bei direkter Einwirkung von Oxalsäure auf hydratisches Thallioxyd in den einem neutralen Salze entsprechenden Mengen bleibt ein Teil des Oxydes überhaupt unangegriffen, während aus dem übrigen Oxyd saures Salz entsteht. Aus mineralsaurer Lösung lassen sich nur saure Salze erhalten, mit welchen Mengen man auch die Fällung vornehmen mag.

*) R. J. Meyer, Zeitschr. f. anorg. Ch. 24, 321. (1901).
Ber. d d. chem. Ges. 36, 238, (1903).
Pratt, Z. f. anorg. Ch. 9, 19. (1895).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Angenähert konnte nur aus alkoholischer Lösung des zu diesem Zwecke neu dargestellten Thalliformiates ein neutrales Oxalat isoliert werden, dem aber immer geringe Mengen Oxydulsalz beigemengt sind.

Unter den sauren, wie sonstigen Thallioxalsäureverbindungen überhaupt zeigt sich ein Typus besonders begünstigt: der einer Thallioxalsäure:

$$Tl\ (C_2\ O_4)_2\ H.$$

Bei der Reaktion von Thallioxyd mit Oxalsäure erhält man immer Körper von folgender Zusammensetzung: $Tl\,(C_2O_4)_2H\text{-}x$ aqu, ebenso beim Fällen mineralsaurer Lösungen, welche keinen beträchtlichen Ueberschuss an freier Mineralsäure enthalten. Auch bei der Doppelsalzbildung kann man die Bevorzugung dieses Typus konstatieren: Thallioxyd und saure Alkalioxalate reagieren nicht unter einfachem Wasseraustritt nach der Gleichung:

$$Tl_2\ O_3 + 6\ (C_2\ O_4)\ R^I H = 2\ Tl\ (C_2\ O_4)_3\ R^I_3 + 3\ H_2\ O,$$

sondern es entstehen die Salze:

$$Tl\ (C_2\ O_4)_2\ K.\ 3\ aqu.\ \text{und}\ Tl.\ (C_2\ O_4)_2\ NH_4.\ 2\ aqu.$$

Die gleichen Körper, nur mit etwas anderem Wassergehalt, fallen mit Ammon-, bezgw. Kaliumoxalat aus (sauren) Thallisalzlösungen aus.

Erhitzt man endlich Thallioxalat mit überschüssiger Oxalsäure, so wird unter Entwicklung von Kohlendioxyd ein Teil des Oxydsalzes reduziert, und es bildet sich wieder ein Körper dieses Typus:

$$Tl^{III}\ (C_2\ O_4)_2\ Tl^I\ .\ 3\ aqu.$$

Alle diese Verbindungen des Typus $Tl\ (C_2\ O_4)_2\ R^I$, die freie Thallioxalsäure wie ihre Salze, zeichnen sich durch eine verhältnismässig grosse Beständigkeit gegen Hydrolyse aus. Man kann sie mit ein wenig kaltem Wasser ohne Zersetzung waschen, was nicht einmal bei den Thallisalzen starker Mineralsäuren, welche doch an und für sich beständiger gegen Hydrolyse sein sollten, möglich ist. Bei fortgesetzter Behandlung mit Wasser lässt sich allerdings Oxalsäure bezgw. Alkalioxalat entfernen, so dass zum Schluss braunes Thallioxyd auftritt.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Ausser dem Typus Tl $(C_2\ O_4)_2\ R_1$ liessen sich noch Verbindungen darstellen, welche auf ein Thalliatom fünf oder sechs Säureaequivalente enthalten.

Fällt man nämlich stark mineralsaure Thallisalzlösungen mit viel Oxalsäure, so bilden sich Oxalate der Zusammensetzung

$$Tl_2\ (C_2\ O_4)_5\ H_4\ x\ aqu.$$

Diese Verbindung gibt an Wasser viel leichter einen Teil ihrer Oxalsäure ab, als das einfach saure Oxalat. Von ihr wurden keine Derivate erhalten.

Zu Verbindungen mit sechs Säureaequivalenten gelangt man beim Lösen von Thallioxalat in Oxalaten. Aus rein praktischen Gründen wurde zuerst das Pyridinsalz:

$$Tl\ (C_2\ O_4)_3\ 3\ Py\ H$$

dargestellt, und dieses durch Einwirkung von gasförmigem Ammoniak unter einem wasserfreien Lösungsmittel in das entsprechende Ammonsalz übergeführt.

Eine analoge Verbindung, aber mit zwei verschiedenen Säureresten, entsteht beim Eindunsten einer Lösung von Thallioxalat in Kaliumnitrit:

$$Tl\ (C_2\ O_4)_2\ (NO_2)_2\ K_3\ 1\ aqu.$$

Derartige Verbindungen sind bisher bei dreiwertigen Elementen nicht bekannt gewesen; ähnliche Nitritooxalate wurden jedoch beim zweiwertigen Cadmium und Quecksilber von Kohlschütter[1]), beim zweiwertigen Platin und Palladium von M. Vézes[2]) und Rosenheim[3]) dargestellt. Ferner gehören auch noch die Osmylnitritooxalate von Wintrebert[4]) hierher.

Es scheint nicht möglich zu sein, schrittweise die Oxalsäurereste durch Nitritgruppen zu ersetzen; denn das normale Thallioxalat spaltet bei Berührung mit Nitritlösung Oxyd ab, und das doppeltsaure Salz gibt ebenfalls die gleiche Nitrit-Oxalsäureverbindung, offenbar unter Verlust von Oxalsäure.

Wenngleich Thallioxalate reichlich von Chlorkaliumlösung aufgenommen werden, so gelang es doch nicht, Chlorooxalate,

[1]) Kohlschütter, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 483 (1902).
[2]) Vézes, Bull. Soc. Chim. Paris 21, 143 (1899).
[3]) Rosenseim u. Itzig, Z. f. anorg. Ch. 23, 29 (1900).
[4]) Wintrebert, Ch. Ctrlbl. 1903, I. 314.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

wie man sie vom Cadmium und Quecksilber[1]), ferner Thor und Uran[2]) (vierwertig) kennt, zu isolieren. Aus solchen Lösungen scheidet sich nur chlorfreies Thalliumkaliumoxalat ab, und dann beginnt rasch das Thallium in Form von Thallothallichloriden, also Reduktionsprodukten, auszufallen. Es scheint, dass die Hydrolyse hier die Bildung von Doppelsalzen verhindert.

Ueberhaupt sind alle Thallioxalate mit sechs sauren Aequivalenten sehr empfindlich gegen Hydrolyse und zerfallen mit Wasser sofort in oxalsaures resp. salpetrigsaures Salz und schwerlösliche Salze der Thallioxalsäure $Tl\ (C_2\ O_4)_2\ H$.

Sie unterscheiden sich hierin wesentlich von den Verbindungen des Typus $Tl\ (C_2\ O_4)_2\ R^I$, welche gegen Wasser ziemlich beständig sind.

Ausser zur Addition von sauren Resten ist das Molekül $Tl\ (C_2\ O_4)_2\ H$ auch noch zur Aufnahme basischer Atomgruppen befähigt unter Bildung von Amminverbindungen des Typus

$$Tl\ (C_2\ O_4)_2\ R^I\ 2\ NH_3.$$

Es wurde ein Ammonium-, Kalium- und Thalliumsalz davon dargestellt, ferner eine analoge Pyridinverbindung, welche nur ein Molekül Pyridin an Säurewasserstoff gebunden haben kann: $Tl\ (C_2\ O_4)_2\ Py\ H.\ 2\ Py$.

Aus diesen Beobachtungen folgt:

Die Thallioxalate lassen in ihrer Schwerlöslichkeit deutlich die Zugehörigkeit des Thalliums zu den Elementen der dritten Gruppe erkennen. Speziell charakteristisch für das Thallium ist der bevorzugte Verbindungstypus

$$Tl\ (C_2\ O_4)_2\ R^I,$$

der bei den seltenen Erden der gleichen Gruppe kein Analogon zu haben scheint. Dagegen findet er sich wieder bei Aluminium, Chrom und Eisen[3]). Dabei ist jedoch zu bemerken, dass, wie von Rosenheim speziell am Chrom[4]) nachgewiesen wurde, die Verbindungen $Cr\ (C_2\ O_4)_2\ R^I$ noch zwei Moleküle Wasser als Konstitutionswasser enthalten und sie nur unter Zersetzung des ganzen Moleküles abgeben. Bei

[1]) Kohlschütter, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 483, (1902).
[2]) Kohlschütter, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3619, (1901).
[3]) Rosenheim, Z. f. anorg. Ch. 11, 175.
[4]) Rosenheim, Z. f. anorg. Ch. 28, 337. (1901.)

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

den Thallioxalaten lässt sich die Funktion des Wassers nicht so scharf definieren; die Thallioxalsäure $Tl(C_2O_4)_2 H. 3$ aqu gibt ihr Wasser ziemlich leicht, jedoch unter gleichzeitiger Zersetzung ab; das Salz $Tl(C_2O_4)_2 Tl$ 3 aqu dagegen lässt sich ohne Zerfall des Oxalatmoleküles entwässern.

Ferner spielt der Typus $M^{III}(C_2O_4)_2 R^I$ bei den Elementen Aluminium, Chrom und Eisen lange nicht die hervorragende Rolle, wie beim Thallium; sie haben nämlich vielmehr die Neigung Verbindungen des Typus $M^{III}(C_2O_4)_3 R^I_3$ zu bilden, der sich zwar auch beim Thallium wiederfindet, aber nur in wenigen Fällen und weitaus geringerer Beständigkeit. Für die zwei Reihen von basischen Salzen, welche Rosenheim an den genannten trivalenten Elementen fand, ergab das Studium der Thallioxalate keine entsprechenden Verbindungen.

Vollkommene Uebereinstimmung in der Zusammensetzung zeigen die Oxalamminverbindungen des Thalliums mit dem dioxalatodiamminchromisauren Kalium von Rosenheim[1]:

$$Cr(C_2O_4)_2 R^I 2 NH_3.$$

Während aber alle oxalsauren Verbindungen von Aluminium, Chrom und Eisen komplexe Jonen zeigen, und daher von Ammoniak aus ihnen kein oder nur teilweise Oxyd ausgefällt wird, ist beim Thallium eine solche Beständigkeit gegen alkalische Reagentien nicht vorhanden, sondern die Thallioxalate werden schon von verdünntem, wässerigem Ammoniak vollkommen zersetzt. Nur bei Ausschluss von Wasser gelingt es, Ammoniak an Thallioxalate zu addieren, wobei die schon erwähnten Amminverbindungen entstehen.

Einen Vergleich der Thallioxalate mit den übrigen Thallisalzen zu ermöglichen, soll die beiliegende Tabelle[2]) dienen. Ihre Betrachtung lehrt, dass auch bei den Salzen des dreiwertigen Thalliums mit anderen Säuren der Typus mit vier sauren Aequivalenten überwiegt. Denn hievon finden wir Vertreter bei den drei Halogenwasserstoffsäuren, ferner bei Schwefel-, Essig- und Cyanwasserstoffsäure. Der Typus mit sechs Säureaequivalenten beschränkt sich auf Brom- und Chlorwasserstoff und eine einzige Schwefelsäureverbindung. Von dem mit fünfen finden sich nur Verbindungen bei Salz- und Salpetersäure.

[1]) Rosenheim, Z. f. anorg. Ch. 28, 340, (1901).
[2]) Siehe Schluss dieser Arbeit.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Der Typus $Tl_2 X_9 R'_3$ ist der einzige, der bei den Oxalaten nicht vorkommt.

Im ganzen erinnern diese Doppelsalze an die Zusammensetzung echter komplexer Verbindungen. So könnte man die Verbindung $Tl Cl_4 H$ und ihre Salze als gleich konstituiert auffassen mit den entsprechend zusammengesetzten Körpern $B Fl_4 H$ und $Au Cl_4 H$, sowie $Tl Cl_6 K_3$ mit $Co Cl_6 K_3$. Indessen besteht auch hier der gleiche Unterschied, welcher auch die Oxalate des Thalliums von denen des Aluminiums, Chroms und Eisens trennt: die Thallisalze zeigen keine komplexen Jonen.

Es wurde das von Cushman [1]) an zwei isomeren Chlorobromiden $Tl Br_3 Cl_3 K_3$, und von R. J. Meyer [2]) an der Thalliumchloridchlorwasserstoffsäure $Tl Cl_4 H$ dadurch nachgewiesen, dass bei beiden Verbindungen das gesamte Halogen sofort mit Silbernitrat ausgefällt werden konnte.

In dieser Beziehung schliessen sich auch die Thallioxalate dem allgemeinen Charakter der Thallisalze an: sie verhalten sich wie Doppelsalze auch in den Fällen, wo man nach Analogie der Zusammensetzung echter komplexer Verbindungen, komplexe Jonen vermuten könnte.

[1]) Cushman, Amerik. Chem. J. 24, 222.

[2]) R. J. Meyer, Z. f. anorg. Ch. 24 337 (1900).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Experimenteller Teil.

Analytische Methoden.

Von den drei gebräuchlichen gewichtsanalytischen Methoden zur Bestimmung des Thalliums als Jodür, Sulfat und Oxyd, kam fast nur die erstgenannte in Betracht, da sie in weitaus den meisten Fällen zur Anwendung gelangen kann und an Genauigkeit der Resultate bei Einhaltung der vorgeschriebenen Bedingungen, als neutraler Lösung, Ueberschuss an Jodkalium, vollständiger Abkühlung der heissgefällten Lösung, nichts zu wünschen übrig lässt. Das Jodür wurde immer auf gewogenen Filtern gesammelt, wozu sich die gehärteten gut eignen. Die Thallisalze wurden mit schwefliger Säure reduziert, der Ueberschuss der Säure mit Soda oder Ammoniak vor der Fällung unschädlich gemacht. Bei der Fällung, die man in der Hitze vornimmt, beobachtet man jedesmal zuerst das Auftreten eines tieforangegelben Niederschlages, der aber binnen weniger Minuten die normale gelbe Färbung des Thalliumjodüres annimmt; es liegt hier ein typisches Beispiel der Ostwaldschen Regel vor, der zufolge sich immer die labile Modifikation eines Körpers zuerst bildet. Denn auch die Temperatur der heissen Lösungen liegt immer noch beträchtlich tiefer als die untere Stabilitätsgrenze (150°) der roten Modifikation des Thalliumjodüres. Trotzdem beobachtet man öfters geringe Mengen von rotem Jodür, welche sich aus der heissen Lösung ausscheiden, — das Jodür ist nämlich in der Hitze ziemlich löslich — besonders wenn die Lösung viel Neutralsalze enthält; anscheinend bleiben die roten Teilchen neben der Hauptmenge des gelben Körpers unverändert liegen. Wenn die Thallium enthaltende Flüssigkeit auch nur wenig alkalisch ist, nimmt das Jodür eine auffallend grünliche Färbung an; möglich, dass auch hier eine besondere Modifikation vorliegt, oder dass eine ähnliche Färbung wie die des Chlorsilbers durch Licht stattfindet. Vom analytischen Standpunkt aus scheinen sich diese verschieden gefärbten Modifikationen gleichartig zu verhalten;

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

wenigstens deutet keine Beobachtung auf eine wesentlich veränderte Löslichkeit gegenüber der des normalen gelben Jodürs hin.

Die Sulfatmethode fand in vorliegender Arbeit keine Anwendung; die Bestimmung als Oxyd nur dann, wenn es drei- und einwertiges Thallium zu trennen galt.

Der Gehalt an Oxalsäure wurde meist auf titrimetrischem Wege mit Permanganat bestimmt, nachdem das Thallium zuvor mit Ammoniak oder Schwefelammon entfernt worden war; die Thallioxalate reduzieren sich nämlich leicht in saurer Lösung und es können so Ungenauigkeiten entstehen. Zur Titerstellung der empirischen Permanganatlösungen diente Ferroammonsulfat. Der Sauerstoffkoëficient S-K bezeichnet die im Kubikcentimeter abgebbare Menge Sauerstoff in Grammen. Auch neben Pyridin wurde öfters Oxalsäure titriert, was man in schwefelsaurer Lösung unbedenklich vernehmen kann; denn blinde Versuche zeigten, dass in der Kälte auch bei tagelangem Stehen das Pyridin von Permanganat nicht angegriffen wird.

In nitrithaltigen Körpern wurde die Oxalsäure zuerst mit ammoniakalischer Chlorcalciumlösung ausgefällt, und hiedurch eine Trennung von dem gleichfalls auf Permanganat wirkenden Nitrit erzielt.

Bei Kohlenstoffbestimmungen durch Verbrennung wurde die Substanz mit gepulvertem Bleichromat gemischt, um die Bildung von Thalliumcarbonat zu verhüten, und im Luftstrom verbrannt.

Zur Stickstoffbestimmung gelangte meist die Methode von Dumas zur Anwendung; bei leicht zersetzbaren Ammoniakverbindungen wurde das Ammoniak aus alkalischer Flüssigkeit überdestilliert, und das aequivalente Platin gewogen.

Als unangenehmen Mangel empfindet man das Fehlen einer genauen Trennungsmethode von Alkali und einwertigem Thallium. Da infolge von Reduktion die Thallioxalate häufig Spuren von Oxydulsalz enthalten, so entgehen diese der Fällung mit Ammoniak, und gelangen mit in das Alkali, dessen Menge sie zu hoch finden lassen.

Ebenso verläuft die Entfernung des Thalliums mit Schwefelammonium nie quantitativ, sondern es bleiben immer kleine Anteile des Thalliums, vielleicht in Form von Sulfosalzen ge-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

löst. Es ist nicht ausgeschlossen, dass auf diesem Wege eine völlige Ausscheidung zu erreichen ist; aber da zur Zeit keine genauen Untersuchungen vorliegen, muss man sich begnügen im gewogenen Alkali das Thallium nachträglich zu bestimmen und in Abzug zu bringen. Im Maximum macht der Fehler 0,5% aus.

Reine Thallioxalate.

Ueber die Bildung von Thallioxalaten liegen nur zwei ältere Angaben vor; die eine rührt von Strecker[1]) her, und bezieht sich auf eine Ammondoppelverbindung; die andere von Willm[2]) besagt, dass man bei der Einwirkung von heisser Oxalsäure auf Thallioxyd normales Thallioxalat erhielte, aber immer mit Thallosalz gemengt.

Zur Darstellung von Thallioxalaten stehen die allgemeinen zwei Wege zur Salzbildung offen: Einwirkung von Oxalsäure auf Oxyd, und Umsetzung von Thallisalz mit Oxalaten, bezgw. Säure. Und in der Tat erhält man auf jede der beiden Arten schwerlösliche, weisse Körper, welche mit Alkalien braunes Thallioxyd abscheiden und im Filtrat davon Reaktionen der Oxalsäure zeigen, somit als Thallioxalate charakterisiert sind.

Um die folgenden Beschreibungen zu vereinfachen, seien einige wiederkehrende, allgemeine Verhältnisse ein für allemal besprochen.

Wo es sich um Reaktionen von berechneten Mengen Thallioxydes handelt, wurde das Thallium immer in Form von Thallosulfat gewogen, mit Königswasser oxydiert und mit Ammoniak gefällt. Trockenes, in Vorrat hergestelltes Oxyd zu benützen ist unzweckmässig, da es nur schlecht und unvollständig mit Oxalsäure in Reaktion zu bringen, und Erwärmen nur in wenigen Fällen zulässig ist. Auch das feuchte, frischgefällte Thalliumoxydhydrat ist je nach seiner Herstellung mehr oder weniger reaktionsfähig. Die Thallisalzlösungen, welche zu seiner Herstellung dienten, enthielten in 200—300 g Wasser ca. 10 g Metall, und wurden vor der Fällung mit Ammoniak neutralisiert. Es hat das den Zweck, dass man beim Fällen der kalten (15°) Lösung eine möglichst geringe Erwärmung bekommt, da sonst das Oxyd in einer viel schwerer

[1]) Liebigs Annalen 135, 212.

[2]) Willm, Jahresbericht der Chemie 1865, 255.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

angreifbaren Form auftritt. Das hellschokoladenbraune Oxyd wurde dann solange mit kaltem Wasser dekantiert, bis die abgegosssene Flüssigkeit mit Phenolphtaleïn keine Rotfärbung mehr gab. Die Oxalsäure wurde, wo nicht anders bemerkt, in kalt gesättigter Lösung angewandt.

Vor allem war das Bestreben darauf gerichtet, das normale, neutrale Oxalat zu finden, was aber nur annäherungsweise geglückt ist, da, wie folgende Versuche zeigen, auch das Thallium ähnlich anderen dreiwertigen Elementen eine sehr geringe Tendenz zur Bildung eines neutralen Oxalates zeigt. Bringt man nämlich Thallioxyd und Oxalsäure im Verhältnisse, wie es ein normales Salz erfordert, zusammen, so tritt keine glatte Umsetzung ein, sondern man erhält ein Körpergemisch von der Farbe eines schwachen Milchkaffees, welches unter dem Mikroskop betrachtet noch unverändertes Oxyd enthält und einen weissen Körper, der ein saures Oxalat sein muss.

Gleichfalls erfolglos verlief ein Fällungsversuch mit den berechneten Mengen. Es wurde das Oxyd aus 1 g Thallosulfat in soviel verd. Schwefelsäure gelöst, als zur klaren Lösung erforderlich war und dann mit einer Lösung von 0,5 g Oxalsäure gefällt. Der mit absolutem Alkohol und Aether gewaschene Niederschlag ergab lufttrocken analysiert folgende Zahlen:

0,3095 g Substanz gaben 0,2383 Tl J
0,4027 verbrauchten 8,4 ccm Permang. (S-k = 0,00346 g)

Gefunden: Tl: 47,45% C: 10,86 %

Daraus berechnet sich ein Verhältnis von Thallium zu Kohlenstoff gleich 1:3,9, statt des zu erwartenden 1:3.

Ja die Bildungsmöglichkeit ist sogar so gering, dass bei Anwendung von weniger Oxalsäure, als dem normalen Salz entspricht, Körper von dem gleichen Thallium-Kohlenstoffverhältnis entstehen; bei einem analogen Versuche mit der halben Oxalsäuremenge wurden ganz ähnliche Zahlen erhalten wie vorhin:

0,4200 g Substanz gaben 0,3270 g Tl J
0,4098 g verbr. 8,2 ccm Perm. (S-k = 0,00346 g)

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Gefunden: Tl 48,10% C: 10,42%.
Verh.: Tl:C = 1:3,7.

Es konnte also gar nicht alles Thallium aus der Lösung gefällt worden sein; und tatsächlich gab auch das Filtrat mit Alkali noch reichliche Abscheidung von Thallioxyd. Diesem Umstande ist es auch zuzuschreiben, dass das Atomverhältnis sich scheinbar etwas zu Gunsten des gesuchten Körpers verschoben hat; um nämlich Zersetzung zu vermeiden, wurde der Niederschlag nur ganz wenig gewaschen und enthielt sicher noch thalliumhaltige Mutterlauge, so dass also der Wert für Thallium etwas zu gross gefunden wurde. Doch zeigt der Versuch, dass auf diesem Wege kein normales Salz zu erlangen ist.

Es erschien nun wahrscheinlich, dass an diesem Verhalten die Neigung der Thallisalze stark zu hydrolysieren schuld sei, welche schon zur einfachen klaren Lösung einen beträchtlichen Säureüberschuss nötig macht. Wenn es nun gelang, unter möglichstem Ausschluss von Wasser in einem nicht dissoziierendem Lösungsmittel zu arbeiten, so war Aussicht vorhanden, dass sich ein normales Salz werde erhalten lassen. Wenn auch nicht in vollem Umfang, so liess sich doch angenähert diese Ueberlegung verwirklichen, und zwar mit Hilfe von Thalliformiat. Dieses Salz ist bisher noch nicht dargestellt worden, bildet sich aber leicht beim Eindunsten einer mit Thallioxyd gesättigten Ameisensäurelösung. Auffällend ist die verhältnissmässig grosse Beständigkeit einer solchen Lösung; es tritt nämlich erst bei längerem Erwärmen Reduktion zu Thallosalz ein. In der Regel erhält man das Salz als strahlig krystallinische Krusten; einmal bildeten sich aus ziemlich saurer Lösung monokline Krystalle von der Grösse einiger Millimeter

0,5248 g Substanz gaben	0,5911 g	Tl J.
0,4432 g	0,2022	CO_2.
	0,0384	H_2O.

Berechnet für Tl $(CO_2H)_3$:	Gefunden:
Tl: 70,10%	69,41%
C: 12,37%	12,42%
H: 1,03%	0,93%

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Die krystallographische Untersuchung ergab:

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 0{,}6218:1:0{,}4896.$$
$$\beta = 100^{0}\ 35'.$$

Beobachtete Flächen: a = [100], b = [010], c = [001], r = [101]; o = [111], m = [110].

Winkeltabelle:	Beobachtet:	Berechnet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$	= *62° 52'	
$a:c = (100):(001)$	= *79° 25'	
$m:r = (110):(101)$	= *43° 09'	
$r:c = (101):(001)$	= 34° 04'	34° 28'
$o:r = (\bar{1}\bar{1}1):(\bar{1}0\bar{1})$	= 51° 48'	52° 48'

Alle nicht prismatischen Flächen sind gerundet, ganz besonders die schmalen Pyramidenflächen. Das Salz wird an der Luft bald braun, hält sich dagegen über Ameisensäure aufbewahrt unverändert. Es ist in Wasser sehr leicht löslich; doch muss diesem etwas Säure zugesetzt sein, da sonst sogleich Oxydabscheidung beginnt. In organischen Solventien ist es sehr schwer löslich, dagegen leicht in einem mit wenig Ameisensäure versetzten Sprit. Mit einer solchen Lösung wurden die Versuche angestellt. 2 g Formiat wurden in 1,5 g käuflicher wässeriger Ameisensäure gelöst und dann ungefähr 150 ccm 96%iger Alkohol zugesetzt. Gebraucht man absoluten Alkohol, so scheidet sich das Salz wieder in Form von Krystallflittern ab. Eine eventuelle bräunliche Färbung wurde mit wenigen Tropfen Ameisensäure behoben, und dann die berechnete Menge wasserfreier, sublimierter Oxalsäure in absolutem Alkohol gelöst, hinzugegeben. Bei diesem Verfahren nahm der Niederschlag eine leichter filtrierbare Form an, als wenn krystallisierte Säure in Sprit gelöst angewandt wurde. Der amorphe, etwas braunstichig gefärbte Niederschlag ergab mit absolutem Alkohol und Aether gewaschen:

0,4712 g Substanz gaben 0,4666 Tl J
0,4125 verbrauchten 10 ccm (0,0254 g)
0,5843 gaben 0,0989 g CO_2

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Berechnet für $Tl_2 (C_2 O_4)_3$		Gefunden:
Tl:	60,71	61,03
C:	10,71	9,05; 8,98.

Ein Teil des Thalliums wird allerdings reduziert und lässt sich nach dem Ausfällen des Oxydes im Filtrat als Thallosalz nachweisen; daher ist auch das Verhältnis von Thallium zu Kohlenstoff nicht genau 1 : 3 sondern 1 : 2,5. Indess reicht der Versuch hin, den prinzipiellen Weg zur Darstellung des normalen Salzes zu zeigen.

Es sei noch erwähnt, dass aus den noch zu beschreibenden sauren Oxalaten bei längerer Behandlung mit Wasser intermediär auch wohl (wasserhaltige) Körper von der Zusammensetzung normalen Oxalates entstehen; da aber bei diesen die Zersetzung nicht stehen bleibt, sondern bis zur vollständigen Hydrolyse weiterschreitet, kann der angedeutete Weg nicht als Darstellungsmethode gelten; ein auf gut Glück angestellter Versuch macht obige Annahme sehr wahrscheinlich.

0,5866 g Substanz gaben	0,2076 g CO_2
	0,0879 g H_2O
0,5799	0,4845 g Tl J

Berechnet für $Tl_2 (C_2 O_4)_3$ 6 aqu:		Gefunden:
Tl:	52,31%	51,47%
C:	9,23%	9,65%
H_2O:	13,58%	15,00%

Doch ist es, wie schon erwähnt, reiner Zufall, wenn man auf diese Art ein Product von der Zusammensetzung eines normalen Salzes erhält.

Wenngleich es nach den beschriebenen Erfahrungen nicht schwer hielt, zu sauren Oxalaten zu gelangen, so war doch eine ganze Anzahl von Versuchen nötig, um einen Weg zu finden, der zur sicheren Darstellung eines gut definierten Körpers führte. Es hat das seinen Grund in den schlechten physikalischen Eigenschaften dieser Körper, welche alle ein sehr geringes Krystallisationsvermögen besitzen und ausserdem sehr schwerlöslich sind. Viele haben eine direkt schleimige Beschaffenheit und nur bei besonders vorsichtiger Darstellung erhält man Produkte, die sich unter dem Mikroskop als zweifellos krystallinisch erweisen.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Bringt man frisch gefälltes, feuchtes Thallioxyd mit wässriger Oxalsäurelösung zusammen, gleichgiltig in welchen Mengenverhältnissen, so geht das braune Oxyd ziemlich rasch in schleimige, rein weisse Körper über. Allen derartig erhaltenen Produkten liegt ein und dasselbe Oxalat $Tl\ (C_2\ O_4)_2\ H$ zu Grunde, aber immer in hydratischer Form und mit wechselndem Wassergehalt, so dass man ohne weiteres keinen scharf charakterisierten Körper fassen kann. Um einen solchen zu bekommen erwies sich folgendes Verfahren als empfehlenswert: Frisches Oxyd wird mit soviel Wasser verrührt, dass ein dünner Brei entsteht; davon wird tropfenweise in einen grossen Ueberschuss (200 ccm) von 10 %iger Oxalsäurelösung eingetragen, welche am besten eine Temperatur von 25° haben soll. Die ersten Tropfen des Oxydbreies geben eine braune kolloïdale Lösung, die dann bald einer weisslichen Trübung weicht; bei weiterem Zusatz von Oxyd scheidet sich ein weisser feinpulveriger Körper ab, der, wenn man nur recht langsam das Oxyd eingetragen hat, unter dem Mikroskop besehen, aus doppeltbrechenden Krystallkörnern besteht. Seine Zusammensetzung ist

$$Tl\ (C_2\ O_4)_2\ H.\ 3\ aqu.$$

0,4654 g Substanz gaben 0,3558 g Tl J.
0,4013 g verbr. 11,8 ccm Permang. (Sk = 0,00250)
0,6883 g 0,5224 Tl J.
0,5848 g verbr. 16,4 ccm Perm.

Berechnet für $Tl\ (C_2\ O_4)_2\ H.\ 3\ aqu.$		Gefunden I.	Gefunden II.
Tl:	46,90	46,78	47,11
C:	11,03	10,99	10,48

Im Vergleich zu andern Thallisalzen ist dieser Körper ausserordentlich beständig; er hält sich an der feuchten Laboratoriumsluft rein weiss, kann auch ohne Farbenveränderung, d. h. ohne Hydrolyse, mit Wasser übergossen werden, was nicht einmal bei den Thallisalzen starker anorganischer Säuren, wie Schwefel- und Salpetersäure, möglich ist Um ihn zu zersetzen, muss man mit sehr viel Wasser waschen; dieses nimmt saure Reaktion an, und entfernt allmählich alle Oxalsäure, so dass schliesslich braunes Oxyd auftritt. Beim Erwärmen und Kochen des Oxalates mit Wasser zeigt sich die

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Braunfärbung nur vorübergehend, weil hiebei das Oxyd von der organischen Säure unter Kohlensäureentwicklung ganz zu Oxydulsalz reduziert wird. Die Löslichkeit des Körpers in allen gebräuchlichen organischen Solventien ist sehr gering, ebenso in Wasser und Säuren. Spielend leicht löst sich dagegen das Oxalat in Chlorkalium- und Kaliumnitritlösung, wovon später noch die Rede sein wird. Das Krystallwasser ist über Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, im warmen Luftstrom (58°) ziemlich leicht zu entfernen; doch färbt sich dabei die Substanz zumal vom Rande und der Oberfläche her braun, so dass es nicht möglich war, ein vollkommen unzersetztes, wasserfreies Produkt zu erhalten. Beim langsamen Erwärmen im Trockenschrank tritt leichte Verpuffung des Körpers ein; doch kann man den Verpuffungspunkt nicht als Kriterium für die Substanz verwerten, da die Erscheinung bald früher bald später eintritt, bei einer Probe einmal bei 85°, dann bei 110°. Ueber 200° erhitzt, reduziert sich das Thallioxalat vollständig, und es hinterbleibt eine glänzende Kugel metallischen Thalliums. Tanatar*) erhielt aus Blei-, Wismuth- und Cadmiumoxalat beim vorsichtigen Erhitzen im Kohlensäurestrom Suboxyde der betreffenden Elemente. Gleichartige Versuche mit Thallioxalat (und Thallooxalat) gaben keinen Anhaltspunkt, dass auch bei diesem Elemente auf solchem Wege Verbindungen einer niedrigeren Oxydationsstufe erhalten werden könnten; der Uebergang von Oxalat in Metall fand ganz unvermittelt statt.

Von wässrigen Alkalien und Ammoniak wird das Oxalat augenblicklich unter Braunfärbung zersetzt; nur gegen konzentriertes wässriges und beliebig starkes in wasserfreier, organischer Lösung befindliches Ammoniak ist es beständig, Erscheinungen, über welche noch ausführlicher berichtet werden wird. In Säuren tritt besonders beim Erwärmen ziemlich rasch Reduktion ein; am energischsten wirkt Salzsäure, mit welcher sich sehr bald gelbgrüne Krystallschuppen von Thallothallichloriden abzuscheiden beginnen.

Auch nach der Fällungsmethode lassen sich Körper derselben Zusammensetzung erhalten; doch ist ihr Wassergehalt von schwer kontrollierbaren Bedingungen abhängig und daher inkonstant. Man hat darauf zu achten, dass die Thallisalzlösungen keinen grösseren Ueberschuss an freier

*) Tanatar, Z. f. anorg. Ch. XXVII, 304, 432.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Mineralsäure enthalten, als zur farblosen Lösung nötig ist, da sonst stärker saure Oxalate ausfallen. Mit der Oxalsäuremenge wird man zweckmässig nicht viel über die berechnete hinausgehen; nach unten existiert, wie schon bei den Versuchen zur Darstellung des normalen Salzes berichtet wurde, keine Grenze. Von einer Anzahl Analysen seien hier zwei als Grenzanalysen für einen bestimmten Wassergehalt angeführt.

I. 0,3095 g Substanz gaben 0,2383 g Tl J.
0,1027 g verbr. 8,4 ccm Perm. (S-k = 0,00346 g)

II. 0,2978 g Substanz gaben 0,2170 Tl J.
0,3144 g 0,1179 CO_2.
0,0584 H_2O.

I. Berechnet für Tl $(C_2O_4)_2$ H. 3 aqu.	Gefunden
Tl: 46,90%	47,45%
C: 11,03%	10,86%

II. Berechnet für Tl $(C_2O_4)_2$ H. 4 aqu.	Gefunden
Tl: 44,91%	45,03%
C: 10,19%	10,23%
H_2O: 15,90%	16,50%.

Arbeitet man in stark saurer Lösung, so lagert sich noch mehr Oxalsäure an das Thalliatom an, und man gelangt zu Körpern mit den Verhältnis von Thallium zu Kohlenstoff = 1 : 5. Es wurde Thallioxyd mit konzentrierter Salpetersäure übergossen, bis klare Lösung eingetreten war, und nach dem Abkühlen noch etwa das gleiche Volumen der Säure zugesetzt und mit Ueberschuss von Oxalsäure gefällt. Es bildet sich ein amorpher, aber ganz gut absitzender weisser Niederschlag, der mit absolutem Alkohol und Aether gewaschen die Zusammensetzung:

$$Tl_2 (C_2O_4)_5 H_4 \ 6 \text{ aqu.}$$

zeigte.

0,6868 g Sbstz. gaben 0,4766 g Tl J.
0,5590 g verbr. 24,8 ccm Perm.-Ssg. (S-k = 0,00187)

Berechnet für $Tl_2 (C_2O_4)_5 H_4$. 6 aqu:	Gefunden:
Tl: 42,50%	42,71%
C: 12,50%	12,44%

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Statt Salpetersäure kann man auch Schwefelsäure anwenden, wobei aber ein fast wasserfreier Niederschlag ausfällt:
0,5280 g Sbstz gaben 0,4060 g Tl J.
0,4598 g verbr. 22,6 ccm Perm.-Ssg. (S-k = 0,00187)

Berechnet für $Tl_2 (C_2 O_4)_5 H_2$:	Gefunden:
Tl: 47,90%	47,39%
C: 14,07%	13,78%

Eine andere Probe, welche kurze Zeit (2 Stunden) im Exsikkator gelegen hatte und Spuren beginnender Zersetzung zeigte, lieferte folgende Zahlen:

0,7310 g ergaben 0,5735 g Tl J.
0.4144 g verbr. 20,2 ccm Perm. (S-k = 0,00187)

Gef.: Tl: 48,35%
C: 13,67%.

Im allgemeinen Verhalten gleichen diese Körper ganz dem einfach sauren Oxalat; geben aber an Wasser viel leichter Oxalsäure ab. Ferner ist dieses Molekül bei Reaktionen, wie noch gezeigt werden wird, viel weniger stabil als das des einfach sauren Salzes.

Zu bemerken ist noch, dass aus salzsaurer Lösung Oxalsäure überhaupt nichts ausfällt, sondern rein als Reduktionsmittel wirkt und das Thallichlorid in Thallothallichloride überführt.

Ein dreifachsaures Oxalat scheint beim Thallium ebensowenig zu existieren, wie bei Chrom, Aluminium und Eisen; wenigstens hatte auch eine Fällung in stark schwefelsaurer Lösung bei 0° keinen höheren Oxalsäuregehalt ergeben:

0,8677 g Sbstz. gaben 0,5035 g Tl J.
0,5180 g verbr. 10 ccm Perm. (S-k = 0,0034 g)

Gefunden: Tl: 35,70%
C: 10.05%.

Daraus folgt ein Verhältnis von Thallium zu Kohlenstoff gleich 1 : 4,8.

Um nichts unversucht zu lassen, wurde Thallioxyd mit wässriger, sowie absolut alkoholisch und ätherischer Oxalsäurelösung im Einschlussrohr einige Stunden auf 150° erhitzt,

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

wobei aber in allen Fällen totale Reduktion zu Oxydulsalz eintrat.

Salze der Thallioxalsäuren.

1. Mit vier sauren Aequivalenten.

Willm[1]) erhielt beim Erwärmen von Thallioxyd mit Oxalsäure einen weissen Körper, den er für ein mit Oxydulsalz vermischtes, normales Thallioxalat hielt. Nach den im Vorhergehenden geschilderten Versuchen entsteht aber primär, aus Oxyd immer ein saures Salz. Erhitzt man ein solches weiter mit überschüssiger Oxalsäure, so tritt Reduktion ein, und während Kohlensäuregas entweicht, senkt sich ein schwerer, feinkörniger Niederschlag zu Boden. Qualitativ lässt sich in ihm reichlich Thallosalz neben Thallisalz nachweisen; dass es sich aber hiebei nicht um ein mechanisches Gemenge der Oxalate beider Oxydationsstufen handeln kann, ergibt sich schon daraus, dass Thallooxalat in der heissen Flüssigkeit gelöst sein müsste. Ferner erreicht in dem Niederschlag bei genügend langem Erwärmen das Verhältnis von Thalli- zu Thallosalz den konstanten Wert 1 : 1, und man muss daher dem auch unter dem Mikroskop völlig einheitlich erscheinenden Körper wohl die Natur einer Verbindung zuerkennen.

R. J. Meyer und E. Goldschmidt[2]) haben auf dem gleichen Wege durch Erhitzen auf nur 50° ein anderes Doppelsalz dargestellt, in welchen $^1/_5$ des gesamten Thalliums als Oxydulsalz vorhanden war. Es mag wohl nicht ganz ausgeschlossen sein, dass hiebei Gemische (von allerdings konstanter Zusammensetzung) von unverändertem Thallioxalat und dem endlich entstehenden Oxyduloxydsalz entstehen.

Zur Darstellung kann man entweder Oxyd oder irgend welches Oxalat mit Oxalsäure kochen; um sicher ein Produkt mit einem dreiwertigen und einem einwertigen Thallium zu erhalten, muss man so lange auf dem kochenden Wasserbad erhitzen, bis der weisse Bodensatz sich beim Umschütteln in kurzer Zeit, etwa 30 Sekunden, vollkommen absetzt, und die darüberstehende Lösung ganz klar ist. Die Ausbeute ist zwar nach diesem Verfahren nicht sehr gross, aber man hat die

[1]) Willm, Jahresbericht d. Chemie 1865, 255.
[2]) R. J. Meyer und E Goldschmidt Ber. 36, 243, (1903).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Garantie, kein unverändertes Oxydsalz beigemengt zu haben. Bei fortgesetztem Kochen wird schliesslich die ganze Salzmenge zu Thallosalz reduziert. Die Analyse ergab die Zusammensetzung

$$Tl^{III}\ (C_2\ O_4)_2\ Tl^{I}.\ 3\ aqu.$$

0,4380 g Sbstz. gaben 0,4528 g Tl J.
1,0298 verbr. 21,08 ccm Perm. (S-k = 0,00256)
0,8682 verbr. 17,8 ccm (S-k = 0,002472)

Berechnet für $Tl_2\ (C_2\ O_4)_2\ 3\ aqu$:	Gefunden
Tl: 63,95%	63,71.
C: 7,52%	8,01; 7,60.

Zur Ermittlung des Verhältnisses von drei- und einwertigen Thallium wurde eine getrennte Thalliumbestimmung nach R. J. Meyer*) vorgenommen:

0,4600 g Sbstz. gaben 0,1660 g $Tl_2\ O_3$
0,2372 g Tl J.

Berechnet:	Gefunden:
Tl^{III}: 31,98%	32,29%
Tl^{I} : 31,98%	31,78%

Daraus geht hervor, dass sich bei der Reaktion ein Thallosalz einer der oben beschriebenen Thallioxalsäuren gebildet hat. Gegen Säuren und Wasser ist die Substanz vollkommen beständig; Alkalien zersetzen sie mit Ausnahme von konzentriertem Ammoniak. Sie ist unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Das Krystallwasser lässt sich leicht ohne Zersetzung über Schwefelsäure entfernen; innerhalb 48 Stunden war Gewichtskonstanz eingetreten.

1,0528 g Sbstz. verlor 0,0938 g Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2\ O$: 8,46%	8,91%

Das entwässerte Salz nimmt in einer feuchten Atmosphäre seinen Wassergehalt nicht mehr vollständig auf.

Fällt man eine mineralsaure Thallisalzlösung mit überschüssigem Kaliumoxalat, so enthält der schleimige Nieder-

*) R. J. Meyer, Z. f. anorg. Ch. 24, 364, (1900).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

schlag neben Thallium auch Kalium, wie aus der Flammenfärbung und den Kaliumreaktionen des Thallium freien Filtrates hervorgeht. Da aber die Niederschläge wegen ihrer schleimigen Beschaffenheit kaum die Bildung eines bestimmten Hydrates — wasserhaltig sind sie nämlich — erwarten liessen, so wurde auf anderem Wege die Darstellung des Kalisalzes versucht.

Und in der Tat erhält man ein solches, wenn man feuchtes Thallioxyd mit einer gesättigten Lösung von saurem Kaliumoxalat stehen lässt. Die Einwirkung geht ziemlich langsam vor sich; erst noch etwa drei Wochen hat sich das braune Oxyd in einen weissen Körper umgewandelt, der sich unter dem Mikroskop ganz einheitlich und aus doppeltbrechenden, wenn auch schlecht ausgebildeten Krystallkörnern bestehend erkennen lässt. Man könnte erwarten, dass zwischen Oxyd und dem sauren Oxalat einfach ein Wasseraustritt stattgefunden habe und so ein Thallioxalat mit sechs CO_2-Gruppen enstanden sei; das ist aber nicht der Fall, sondern die Analyse zeigt, dass sich ein Körper von Typus des Thallosalzes gebildet hatte; der Komplex von einem Thalliatom und vier sauren Resten erweist sich auch hier als bevorzugt. Die Zusammensetzung des Körpers ist:

$$Tl\ (C_2\ O_4)_2\ K.\ 3\ aqu.$$

0,3466 g Sbstz. gaben 0,2370 Tl J.
0,5308 0,0980 $K_2\ SO_4$
0,4594 verbr. 12,2 ccm Perm. (S-k = 0,002603.)

Berechnet für Tl K $(C_2\ O_4)_2$. 3 aqu.		Gefunden
Tl	42,15%	42,15%
K	8,24%	8,28%
C	10,14%	10,37%

Im Verhalten ist dieses Kaliumsalz dem Thallosalz ganz ähnlich.

Ausserdem ist dieser Körper auch durch Umsatz mit Chlorkaliumlösung aus saurem Oxalat zu erhalten. Trägt man das einfach saure Oxalat in konzentrierte wässrige Chlorkaliumlösung ein, so erfolgt anfangs sehr rasch Lösung; allmählich beginnt dann die Ausscheidung eines weissen feinpulverigen Körpers von obiger Zusammensetzung. In noch besserer Form erhält man ihn, wenn man Thalliumoxydbrei in

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

eine Lösung von 15 g Chlorkalium und 12,5 g krystallissierter Oxalsäure in 360 g Wasser eingiesst; das Oxyd wird sofort gelöst, gegen Ende der Sättigung bildet sich vorübergehend eine braune kolloïdale Lösung, welche aber wieder klar wird und beim Stehen einen feinen krystallinischen Niederschlag ausscheidet. Man muss gut mit Wasser waschen, da sonst leicht Chlorkalium eingeschlossen bleibt.

0,2116 g Sbstz. gaben 0,1412 Tl J.
0,7062 g 0,1338 $K_2 SO_4$
0,3560 g verbr. 9,4 ccm Perm. (S-k = 0,002603)

Berechnet:	Gefunden:
Tl: 42,15%	42,00%
K: 8,24%	8,49%
C: 10,14%	10,31%

Ein Ammonsalz analoger Zusammensetzung wurde schon von Strecker*) beschrieben, welches er durch Fällen einer sauren Thalisulfatlösung mit Ammonoxalat erhielt. Doch entstehen auf diesem Wege wieder nur schleimige, amorphe Körper. In krystalliner Form erhält man ein Ammonsalz beim Behandeln von Thallioxyd mit saurem Ammonoxalat; die Reaktion ist hier schon nach wenigen Stunden beendet, verläuft also ungleich rascher als beim Kaliumsalz. Bemerkenswert ist, dass dieses Salz nur zwei Moleküle Wasser enthält, welche im Vakuum über Schwefelsäure nur unvollkommen und unter beginnender Zersetzung entfernt werden können. In dieser Beziehung zeigt das Salz einen etwas anderen Charakter als z. B. das Thallothallioxalat. Die Analyse ergibt:

$$Tl\,(C_2\,O_4)_2\,NH_4\,.\,2\,aqu.$$

0,6052 g Sbstz. gaben 0,4534 g Tl J.
0,3297 g 9,8 ccm N (18°, 720 mm.)

Berechnet für $Tl\,(C_2\,O_4)_2\,NH_4\,.\,2\,aqu.$	Gefunden:
Tl: 47,01%	47,19%
C: 8,29%	
N: 3,23%	3,32%

*) Strecker, Annalen 135, 212.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Direkt aus saurem Oxalat kann man mit Ammoniak nur beim Erwärmen in absolut aetherischer Lösung ein wasserfreies Ammonsalz erlangen; in der Kälte entstehen später zu beschreibende Amminverbindungen.

0,4298 g Sbstz. gaben 0,3565 g Tl J.

Berechnet für Tl (NH_4) $(C_2O_4)_2$:	Gefunden:
Tl: 51,25%	51,12%

In ähnlicher Weise resultiert beim Erwärmen mit absolut aetherischer Pyridinlösung ein Pyridinsalz. Das Krystallwasser wird in beiden Fällen vom absoluten Aether aufgenommen; der Körper ist amorph.

0,2916 g Sbstz. gaben 0,2087 g Tl J.
0,3462 g verbr. 9,8 ccm Perm. (S-k = 0,002472).

Berechnet für Tl $(C_2O_4)_2$ Py H:		Gefunden:
Tl:	44,35%	44,11%
C: (aus Oxalsäure.)	10,43%	10,07%

2. Mit sechs sauren Aequivalenten.

Aehnlich wie man von Chrom, Aluminium, Eisen und Kobalt Oxalate kennt, welche auf ein Atom dreiwertiges Metall sechs saure Gruppen enthalten, ohne dass aber die entsprechende dreibasische Säure existenzfähig wäre, gelang es auch beim Thallium, dem nicht erhaltenen dreifachsaurem Oxalate entsprechende Salze zu bekommen. Die Festigkeit derartiger Verbindungen scheint durch den Ersatz des Säurewasserstoffes mit basischen Radikalen bedingt zu sein.

Zuerst wurde versucht, durch Lösen des einfach saueren Oxalates in Ammonoxalat und Auskrystallisieren Körper von dem angegebenen Verhältnis zu gewinnen; es trat aber bei dem grossen, zur Lösung nötigen Ueberschuss von Alkalioxalat immer Reduktion zu Thallosalz ein.

Auch ist es nicht angängig, mit Alkohol auszufällen, da die Alkalioxalate selbst alle in Alkohol schwer löslich sind und daher immer mit einem eventuell gebildeten Thalliumsalz ausgeschieden werden. Aus diesem Grunde wurden Versuche mit dem in jedem Verhältnis mit Alkohol

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

mischbaren Pyridinoxalat angestellt, die denn auch den gewünschten Erfolg hatten. Die Löslichkeit unserer Thallisalze in Pyridinoxalat ist eine ungleich grössere als in den Alkalioxalaten, besonders wenn man etwas mehr Pyridin anwendet, als einem Molekül Säure äquivalent ist.

Zur Darstellung ergab sich folgendes Rezept als am geeignetsten: Ein Gewichtsteil einfach sauren Oxalates wird mit dem 10fachen Gewichte einer auf 0° abgekühlten Lösung von 6 g krystallisierter Oxalsäure und 9 g Pyridin in 20 g Wasser übergossen; nach erfolgter Lösung wird von einem etwaigen, geringen Rückstande abfiltriert und so lange von einer ebenfalls auf 0° abgekühlten Mischung von 96°„igem Alkohol und Pyridin im Verhältnis 10 : 1 zugegeben, bis eine ganz feine Trübung bestehen bleibt. Beim ruhigen Stehen der Flüssigkeit in Eis beginnt bald die Abscheidung eines weissen Körpers in Form sehr kleiner seidenglänzender Krystallschüppchen; wenn keine Krystallbildung mehr erfolgt, kann man mit allmählichem Zusatz von Aether die Ausbeute noch verbessern. Unter dem Mikroskope repräsentiert sich der Körper aus stark doppelbrechenden linealförmigen Blättchen bestehend, welche gegen ihre lange Kante eine Auslöschung von ca. 21° zeigen. Manchmal findet man auch Rosetten von parallel auslöschenden Krystallen; demnach dürfte der Körper dem monoklinen System angehören. Die Analyse des mit viel eiskaltem absolutem Alkohol und Aether gewaschenen Produktes ergab die Zusammensetzung:

$$Tl\ (C_2\ O_4)_3\ (Py\ H)_3.$$

0,2191 g Sbstz, gaben 0,1014 Tl J.
0,2218 0,2872 C O_2.
0,0537 H_2 O.
0,2114 12,7 ccm N (20°,713 mm.)
0,3419 verbr. 9,6 ccm Perm. (S-k = 0,002472).

Berechnet für Tl $(C_2\ O_4)_3$ $(Py\ H)_3$:		Gefunden:
Tl:	28,81%	28,52%

Berechnet für Tl $(C_2\ O_4)_3$ $(Py\ H)_3$:		Gefunden:
C: (gesamt)	35,59%	35,31%
C: (aus Oxalsr.)	10,20%	10,41%
N:	5,92%	6,01%
H:	2,54%	2,69%

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Mit Wasser tritt keine Braunfärbung auf; doch zersetzt sich der Körper als solcher und gibt Pyridinthallioxalat im Rückstand, während das Filtrat frei von Thallium ist, dagegen Pyridinoxalat enthält. In Pyridinoxalat ist der Körper leicht löslich; wässriges Ammoniak fällt aus einer solchen Lösung kein Thallioxyd aus, dagegen fixe Alkalien.

Bei Behandlung dieses Körpers mit Ammoniak unter einem wasserfreien Lösungsmittel gelingt es, das Pyridin durch Ammoniak zu verdrängen, ohne dass hiebei das Verhältnis von Thallium zu Kohlenstoff geändert wird. Der Pyridinkörper wurde 1—2 Tage lang bei einer wenig über 0° betragenden Temperatur mit einer absolut ätherischen Ammoniaklösung stehen gelassen, welche, um einen Gleichgewichtszustand zu vermeiden, von Zeit zu Zeit erneuert wurde. Aeusserlich zeigt sich kaum eine Veränderung; unter dem Mikroskop aber erkennt man, dass sich die Krystalle der Pyridinverbindung in ein mosaïkartiges Haufwerk von kleineren krystallinischen Partikelchen umgewandelt haben, wobei oft der äussere Umriss der ursprünglichen Kryställchen bestehen bleibt. Die Zusammensetzung ist:

$$Tl\,(C_2\,O_4)_3.\,(N\,H_4)_3.$$

0,2040 g Sbstz. gaben 0,1271 Tl J.
0,2842 verbr. 10,6 ccm Perm. (S-k = 0,002472)

Berechnet für $Tl\,(C_2\,O_4)_3\,(N\,H_4)_3$:	Gefunden:
Tl: 38,78%	38,40%
C: 13,69%	13,92%

Mit Wasser tritt leichte Braunfärbung ein.

Die auffällige Löslichkeit der Thallioxalate in Chlorkalium- und Kaliumnitritlösung legte den Gedanken nahe, dass vielleicht Körper von demselben Typus, wie die beiden letztbeschriebenen, aber mit verschiedenen Säureresten existenzfähig seien, wie man solche vom Quecksilber[1]), Cadmium[1]), Osmium[2]) u. a. kennt. Es wurden daher Lösungen von Thallioxalat in verschiedenen Verhältnissen mit Chlor- und Bromkalium angesetzt. Doch immer mit negativem Erfolge; denn die beobachteten

[1]) Kohlschütter Ber. 35, 483, (1902)
[2]) Wintrebert, chem. Centralbl. 1903, I. 314

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Ausscheidungen eines weissen Körpers bestanden, wie schon beschrieben, aus chlorfreiem Thallikaliumoxalat. Andererseits wurden mit salzsaurem Pyridin wohl krystallisierte Körper erhalten, welche aber keine Oxalsäure, sondern nur Chlor und Pyridin enthielten, und wahrscheinlich zu den von Renz*) entdeckten Thallipyridinchloriden gehören.

Ferner wurde die direkte Einwirkung von trocknem Salzsäuregas auf die unter absolutem eiskaltem Aether befindlichen Thallioxalate versucht. Es tritt rasch Lösung ein und nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleiben schwach gelblich gefärbte Syrupe, welche nicht zum Krystallisieren zu bringen waren; das Thallium enthielten sie noch als Oxydsalz. Salzsäuregas, direkt über das Oxalat geleitet, führt dieses rasch und quantitativ in Chlorür über.

Mögen mit Chlorkalium auch primär in der Lösung Additionsprodukte entstehen, so sind diese jedenfalls sehr unbeständig, und zerfallen leicht in ihre Komponenten oder reduzieren sich, da man nach einiger Zeit in jenen Lösungen immer die bekannten gelbgrünen Thallothallichloride entstehen sieht.

Daher erschienen Versuche mit salpetriger Säure, welche doch nur in wenigen Fällen reduzierend wirkt, aussichtsreicher; bei Anwendung von Salpetrigsäuregas, $N_2 O_3$, aus arseniger- und Salpetersäure entwickelt, wurden allerdings dieselben schlechten Erfahrungen wie mit Chlorwasserstoff gemacht. Auch wenn man Thallioxyd unter Wasser mit $N_2 O_3$ behandelt, zeigt die gelbe Flüssigkeit nach einem Tage keine Thallisalzreaktionen mehr, gleichgiltig ob man den Versuch bei Gegenwart von Kaliumnitrit angestellt hat oder nicht.

Nur beim Lösen von Thallioxalat in konzentrierter Kaliumnitritlösung konnte ein Oxalatonitrit isoliert werden. Dabei ist es ziemlich belanglos, unter welchen Mengenverhältnissen man arbeitet. In der Regel wurden 2 g einfachsaures Oxalat in ca. 20 ccm einer Lösung von 2 Gewichtsteilen Kaliumnitrit auf 3 Teile Wasser eingetragen. Dabei treten natürlich etwas Stickoxyde auf, da das saure Oxalat auf einen Teil des Nitrits zersetzend einwirkt. Die Flüssigkeit färbt sich tief weingelb und bei Eindunsten über Schwefelsäure setzen sich ebenfalls

*) Renz, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1111, (1902); 35, 2770.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

gelbe, grobkrystallinische Krusten ab, welche von anhaftender Mutterlauge befreit Reaktionen von Thalli- und Kaliumsalzen, sowie von Nitrit und Oxalsäure gaben. Es war also ein Nitritooxalat entstanden und seine Zusammensetzung ist:

$$Tl\ (C_2\ O_4)_2\ (NO_2)_2\ K_3\ .\ 1\ aqu.$$

0,5737 g	Sbstz. gaben	0,3116 Tl J
0,4769 g		0,2553 Tl J
0,6120		0,2691 $K_2S\ O_4$.
0,4350		0,1280 CO_2
		0,0139 $H_2\ O$
0,4769	verbr.	9,00 ccm Perm. (S-k = 0,002603)
0,3664		16,6 ccm N (18°,723 mm)

Berechnet für $Tl\ (C_2\ O_4)_2\ (NO_2)_2\ K_3$. 1 aqu.:	Gefunden:
Tl: 33,61%	33,48%; 33,07.
K: 19,28%	19,71%
C: 7,90%	8,02%; 7,51%
N: 4,61%	4,98%
H_2O: 2,97%	3,20%.

Die ersten kleinen Krystalle, die sich ausscheiden, sind einfachbrechend, also regulär; bei ihrem Wachstum tritt aber eine anormale Doppelbrechung auf, welche für diese Substanz sehr charakteristisch ist. Häufig findet man, z. T. modellartig ausgebildete Ikositetraëder, [121], welche zwischen gekreuzten Nikols im parallelen Licht ein schwarzes Kreuz zeigen, dessen Balken den Schwingungsrichtungen der Nikols parallel gerichtet sind und es während einer Drehung des Krystalls auch bleiben. Die Vorliebe der Substanz, in Ikositetraëdern zu krystallisieren, ist sehr ausgeprägt, da auch alle würfeligen Krystalle an den Ecken die Flächen von [121] kombiniert zeigen.

Der Körper ist in Wasser leicht löslich und wird zuerst vollkommen klar aufgenommen; nach Verlauf einiger Minuten beginnt sich jedoch die Lösung zu trüben, unter Abscheidung eines Thallium enthaltenden weissen Niederschlages; das Filtrat davon enthält nur Kaliumnitrit und kein Thallium. Es tritt also eine hydrolytische Spaltung in die Komponenten ein, wie sie auch Kohlschütter bei seinen Quecksilber- und Cadmiumnitritooxalaten gefunden hat.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Dieser Neigung zum Zerfall ist es jedenfalls auch zuzuschreiben, dass es nicht möglich ist, Schwermetallsalze des beschriebenen Komplexes zu erhalten. Bei Zusatz von Blei-, Quecksilber-, Cadmium-, Zink- und Silbersalzen zu einer ganz frischen und klaren Lösung des Oxalatonitrites fallen immer sofort die betreffenden schwerlöslichen Metalloxalate aus. Auch mit Ammoniak wird sofort Thallioxyd ausgeschieden. Das Wasser ist ziemlich fest gebunden und entweicht erst nach längerem Erhitzen im Toluolbad.

0,4425 g verloren in 36 Stunden 0,132 g.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O : 2,97%	2,98%.

Es war von Interesse zu erfahren, wie sich die verschiedenen Thallioxalate gegen Nitrit verhielten; und ob es möglich sei, einen schrittweisen Ersatz von CO_2- durch NO_2-Gruppen vorzunehmen. Das scheint aber nicht der Fall zu sein; denn als das zweifach saure Oxalat mit Nitrit zusammengebracht wurde, krystallisierten die schon bekannten Ikositetraëder aus; zudem wurde noch eine Titration vorgenommen, welche jeden Zweifel an der Identität mit dem beschriebenen Körper beseitigt:

1,0775 g Sbstz. verbr. 17,4 ccm. Perm. (Sk = 0,00305)

Berechnet:	Gefunden:
C : 7,90	7,38.

Für ein Nitritooxalat mit fünf Kohlenstoffatomen berechnet sich

C = 9,92%.

Andererseits wurde auch eine Fällung aus ameisensaurer Lösung, welche die ungefähre Zusammensetzung eines neutralen Oxalates hat, in Nitrit eingetragen. Dabei schied sich Thallioxyd ab, und aus dem Filtrat krystallisierten abermals die abnorm doppeltbrechenden Krystalle aus.

0.5380 g Sbstz. verbr. 9 ccm Perm. (S-k = 0,00305)

Berechnet:	Gefunden:
C : 7,90%	7,62%

Es scheint also gerade diese Konfiguration mit zwei Oxalsäuremolekülen die stabilste zu sein.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

$Tl_2Cl_9K_3$ 1½ aqu	[4]	$Tl_2Br_9K_3$ 1½ aqu	[4]	Tl_2J_9 (Pyridin H)$_3$	[7]		
$Tl_2Cl_9Cs_3$	[1]	$Tl_2Br_9Cs_3$	[4]				
Tl_2Cl_9 (Pyridin H)$_3$	[7]	Tl_2Br_9 (Pyridin H)$_3$	[7]				

1 : 3.

				SO_4.			
$TlCl_6Na_3$ 12 aqu	[4]	$TlBr_6Rb$ 1 aqu	[1]	$Tl(SO_4)_3(NH_4)_3$	[10]	* $Tl(C_2O_4)_3$ (Pyridin H)$_3$	
$TlCl_6Li_3$ 8 aqu	[4]	$TlBr_6Tl_3$	[5]			* $Tl(C_2O_4)_3(NH_4)_3$	
$TlCl_6K_3$ 2 aqu	[2] [1]					* $Tl(C_2O_4)_2(NO_2)_2K_3$	
$TlCl_6(NH_4)_3$	[1]						
$TlCl_6(NH_4)_3$ 2 aqu	[4]						
$TlCl_6Cs_3$ 1 aqu	[4]						
$TlCl_6Rb_3$	[4]						
$TlCl_6Rb_3$ 1 aqu	[4]						
$TlCl_6Tl_3$	[1]						
$TlCl_6$ (Py H)$_3$	[1] [3]						
$TlCl_6$ (Anilin H)$_3$	[1]						
$TlCl_6$(Monaethylanilin H)$_3$	[1]						
$TlCl_6$(β-Naphtylamin H)$_3$	[3]						
$TlCl_6$ (Piperidin H)$_3$	[7]						
TlX_6Tl_3 Mischungen	[1] [12] [15]						

Amminverbindungen.

$TlCl_3$ 3 Pyridin	[1] [3]	TlJ_3 Pyridin	[3]	* $Tl(C_2O_4)_2NH_4$ 2 NH_3	
$TlCl_3$ 3 Chinolin	[3]			* $Tl(C_2O_4)_2K$ 2 NH_3	
$TlCl_3$ 3 NH_3				* $Tl(C_2O_4)_2Tl$ 2 NH_3	
$TlBr_3$ 3 NH_3	[5]			* $Tl(C_2O_4)$PyH 2Pyridin	

Literaturcitate zur Tabelle.

1. **R. J. Meyer,** Zeitschr. f. anorg. Chemie 24, 337.
2. **Neumann,** Jahresbericht 1888.
3. **Renz,** Berichte 35, 1111 (1902)
4. **Pratt,** Zeitschr. f. anorg. Chemie IX, 19, (1895).
5. **Willm,** Jahresbericht 1864.
6. **Niklès,** Jahresbericht 1864.
7. **Renz,** Berichte 35, 2770 (1902).
8. **Rammelsberg,** Jahresbericht 1882, 269.
9. **R. J. Meyer,** Berichte 36, 238 (1903).
10. **Marshall,** Chem. Centralblatt 1902, II. 1089.
11. **Thomas,** Chem. Centralblatt 1902, II. 1097.
12. **Thomas,** Chem. Centralblatt 1901, II 1297.
13. **J. Locke,** Chem. Centralblatt 1902, II. 1266.
14. **Fronmüller,** Berichte 1878, 91.
15. **Cushman,** Chem. Centralblatt 1900, II. 837.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Tabelle der Molekülverbindungen des dreiwertigen Thalliums.

Das jeder Abteilung vorangesetzte Zahlenverhältnis bezeichnet die Anzahl der auf ein Thalliatom treffenden anderen basischen Atome oder der ihnen aequivalenten Atomgruppen (inclusive Wasserstoff).

Die mit * bezeichneten Verbindungen sind die in vorliegender Arbeit gefundenen Körper.

1 : 1.

Cl.	Br.	J.	SO_4.	C_2O_4.	$CH_3—CO_2$.
$Tl\ Cl_3\ H.\ 3\ aqu$ [1]	$Tl\ Br_3\ K$ [1]	$Tl\ J_3\ K$ [4] [5]	$Tl(SO_4)_2\ H\ 6\ aqu$ [9]	* $Tl(C_2O_4)_2\ H\ x\ aqu$	$Tl(CH_3-CO_2)_4\ NH_4$ [10]
$Tl\ Cl_3\ Tl$ [1] [2] [11]	$Tl\ Br_3\ K\ 2\ aqu$ [1]	$Tl\ J_3\ Rb$ [1]	$Tl(SO_4)_2\ H\ 4\ aqu$ [9] [10]	* $Tl(C_2O_4)_2\ K\ 3\ aqu$	
$Tl\ Cl_3\ Py\ H.$ [1]	$Tl\ Br_4\ NH_4\ 10\ aqu$ [5]	$Tl\ J_3\ Cs$ [1]	$Tl(SO_4)_2\ Li\ 3\ aqu$ [9]	* $Tl(C_2O_4)_2\ NH_4\ 2\ aqu$	
$Tl\ Cl_3$ (Aropin H) [3]	$8\ aqu$ [6]	TlJ_3 (Hyoscyam H) [7]	$Tl(SO_4)_2\ Na\ 2^1/_2 aqu$ [9]	* $Tl(C_2O_4)\ Tl\ 3\ aqu$	
$Tl\ Cl_3$ (Hyoscyam H) [3]	$5\ aqu$ [4]	$Tl\ J_3$ (Atropin H) [7]	$Tl(SO_4)_2\ K\ 4\ aqu$ [10]		
	$4\ aqu$ [6]		$Tl(SO_4)_2\ NH_4$ [9]		
	$2\ aqu$ [4]		$Tl(SO_4)_2\ NH_4\ 4\ aqu$ [9] [10]		**Cy.**
	$Tl\ Br_3\ Cs$ [4]		$Tl(SO_4)_2\ Rb$ [9] [10]		$Tl(Cy)_4\ Tl$ [14]
	$Tl\ Br_3\ Rb$ [2]		$Tl(SO_4)_2\ Rb\ 4\ aqu$ [9] [10]		
	$Tl\ Br_3\ Tl$ [5] [4]		$Tl(SO_4)_2\ Tl$ [9] [10]		
			$Tl(SO_4)_2\ Cs\ 3\ aqu$ [13]		
			$Tl(SO_4)_2\ Cs\ 1^1/_2 aqu$ [13]		
			$Tl[(SO_4)\ Br_2]\ Tl$ [9]		

1 : 2.

			NO_3.		
$Tl\ Cl_5\ K_2\ 3\ aqu\ (?)$ [8]		$Tl\ J_5$ (Chinolin H)$_2$ [4]	$Tl(NO_3)_5\ K_2\ 1\ aqu$ [1]	* $Tl_2(C_2O_4)_3\ H_2\ x\ aqu$	
$Tl\ Cl_5\ K_2\ 2\ aqu$ [1]					
$Tl\ Cl_5\ Cs_2\ 1\ aqu$ [4]					
$Tl\ Cl_5\ Cs_2$ [4]					
$Tl\ Cl_5\ Rb_2\ 1\ aqu$ [4]					
$Tl\ Cl_5$ (Diaethylanilin H)$_2$ [3]					
$Tl\ Cl_5$ (Chinolin H)$_2$ [3]					
$Tl\ Cl_5$ (Camphylamin H)$_2$ [3]					
$Tl\ Cl_5$ (Cocaïn H)$_2$ [7]					
$Tl\ Cl_5$ (Strychnin H)$_2$ [7]					

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Amminverbindungen.

Während bei den typisch dreiwertigen Elementen wie Chrom und Kobalt gerade die Ammoniakverbindungen eine so hervorragende Rolle spielen, ist von Amminkörpern des dreiwertigen Thalliums nur sehr wenig bekannt, und es sind bisher nur zwei Typen beschrieben worden: Tl X_3 3 Am. und Tl X_3 Am.

Unerwarteter Weise ergab das Studium der Oxalate einen neuen: Tl X_4 Am_2 R^I, für welchen nach den hier gesammelten Erfahrungen wohl auch Vertreter bei anderen Säuren gefunden werden könnten.

Um zuerst die Parallele mit den bekannten Amminkörpern herzustellen, wurde das normale Oxalat in absolutem Alkohol aufgeschlämmt und bei einer Temperatur von — 5° gasförmiges trocknes Ammoniak eingeleitet. Noch unter der wasserfreien Flüssigkeit beginnt jedoch unter Braunfärbung die Zersetzung der Substanz, welche auch nach der Isolierung weiterschreitet. Eine Thallium- und Kohlenstoffbestimmung zeigten, dass sich das Verhältnis 1 : 3 bei der Reaktion mit Ammoniak nicht geändert hatte; doch ist nicht sicher zu entscheiden, ob sich hier wirklich zuerst ein labiles Ammoniakadditionsprodukt etwa dem Körper Tl Cl_3 . 3 NH_3 entsprechend, bildet, oder ob gleich Thallioxyd abgespalten und also ein Gemisch von solchem mit einem noch zu beschreibenden Amminkörper gebildet wird.

Wesentlich beständigere Körper erhält man bei folgenden Versuchen: Einfach saures Oxalat wurde unter absolutem Alkohol bei 0° mit trockenem Ammoniakgas behandelt und dann in Eis mindestens einen halben Tag unter der alkoholischen Flüssigkeit (verschlossen) stehen gelassen. Die Substanz bleibt bei dieser Manipulation rein weiss, und so lange nicht von aussen Wasser hinzukommt, macht sich keine Spur von Braunfärbung bemerkbar; das in dem Oxalat enthaltene Krystallwasser stört nicht, vermutlich weil es von dem Alkohol sofort aufgenommen wird. Die bei der Analyse für Thallium und Kohlenstoff erhaltenen Zahlen konnten auch einem Ammonsalz mit zwei Molekülen Wasser entsprechen: Tl $(C_2O_4)_2$ NH_4 . 2 aqu. Aber beim trockenen Erhitzen im Röhrchen zeigte sich kein Wasserbeschlag, und überdiess liess die Stickstoff-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

bestimmung keinen Zweifel, dass wirklich mehr als ein Ammoniakmolekül eingetreten war. Die Zusammensetzung ist:

$$Tl\ (C_2\ O_4)_2\ NH_4\ .\ 2\ NH_3.$$

0,3001 g Sbstz. gaben 0,2314 g Tl J.
0,2708 0,2086 g Tl J.
0,2058 19,5 ccm N (20° 702 mm)
0,2566 verbr. 7,7 ccm Perm. (S-k = 0,002472)

Berechnet für $Tl\ (C_2\ O_4)_2$ II. 3 NH_3:	Gefunden:
Tl: 47,22%	47,52%, 47,22%.
C: 11,11%	11,12%
N: 9,72%	10,24%.

Unter dem Mikroskop lässt sich der Körper als aus winzigen doppeltbrechenden Partikelchen bestehend erkennen. An feuchter Luft wird er braun und riecht nach Ammoniak. Mit Wasser tritt augenblicklich Zersetzung ein.

Die gleiche Behandlung des zweifach sauren Oxalates führt offenbar zu dem gleichen Körper.

0,5307 g Sbstz. gaben 0,4046g Tl J.

Berechnet für $Tl\ (C_2\ O_4)_2\ NH_4.\ 2\ NH_3$:	$Tl_2\ (C_2\ O_4)_5\ (NH_4)_4\ 2\ NH_3$:
Tl: 47,22%	42,77%

Gefunden:
46,98%.

Es tritt also hier ein Zerfall des Moleküles mit fünf CO_2-Gruppen ein.

Auch wasserhaltige Ammoniakverbindungen können vom Thallioxalat erhalten werden; allerdings darf man diese Körper nicht als chemisch reine Individuen bezeichnen, was bei ihrer grossen Zersetzbarkeit ausgeschlossen ist. Sie haben nur insofern Interesse als sie zeigen, dass gleichzeitig nicht an Säurewasserstoff gebundenes Ammoniak neben Wasser in dem Molekül eines Thallioxalates bestehen kann.

Wenn man nämlich wasserhaltiges Thalliammonoxalat in konzentriertes wässriges Ammoniak einträgt, so erfolgt keine Oxydausscheidung, sondern allem Anschein nach eine Reaktion, was man aus dem leichten Aufzischen im Momente der Be-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

rührung mit der ammoniakalischen Flüssigkeit schliessen muss. So lange sich die Körper in dem konzentrierten Ammoniak befinden, bleiben sie weiss; nach dem Filtrieren und Trocknen mit absolutem Alkohol und Aether färben sie sich auch im verschlossenen Gefäss nach einem Tage braun und sind gegen Feuchtigkeit selbstverständlich sehr empfindlich.

Bei 0° wurden Körper von nicht konstanter Zusammensetzung gefunden, bei 15° entstand ein Produkt, das man vielleicht als ein Hydrat der schon beschriebenen Amminverbindung auffassen kann.

(Bei 0°):

I. 0,2420 g Sbstz. gaben 0,2455 g Tl J.
0,3740 g verbr. 5,7 ccm Perm. (S-k = 0,002603)

II. 0,3250 g Sbstz. gaben 0,2052 g Tl J.
0,3966 0,4224 g Pt.

Diese Ergebnisse kommen am nächsten einem Körper mit der Zusammensetzung

$$Tl.\ (C_2\ O_4)_2\ NH_4.\ 5\ NH_3.\ 1\ aqu.$$

Berechnet:	Gefunden:
Tl: 40,88%	40,48%, 39,00%
C: 9,62%	9,20%
N: 16,83%	15,29%.

(Bei 15°): 0,2444 g Sbstz. gaben 0,1566 g Pt.
0,2680 0,1836 g Tl J.

Berechnet für $Tl\ (C_2\ O_4)_2\ NH_4.\ 2\ NH_3.\ 2\ aqu$:	Gefunden:
Tl: 41,97%	42,22
N: 8,64%	9.27

Auch die anderen Salze des einfach sauren Thallioxalates verhalten sich ebenso gegen wässrige Ammoniaklösung, d. h. bilden äusserst unbeständige Ammoniakverbindungen. Da aber die Bildung von gut charakterisierten, hydratischen Verbindungen nach den Erfahrungen mit dem Ammonsalz nicht zu erwarten war, so schien die Durchführung des Versuches bei jenem genügend.

Dagegen konnten noch zwei Vertreter des wasserfreien Typus $Tl\ X_4\ R^I.\ 2\ NH_3$ gefunden werden.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Das entwässerte Thallothallioxalat nimmt in einer Ammoniakatmosphäre mehr als ein Molekül NH_3 auf, ohne jedoch eine Gewichtszunahme zu erfahren, welche genau für eine Verbindung mit 2 NH_3-Molekülen stimmte. Da der Versuch bei Zimmertemperatur angestellt worden war, so liess eine Wiederholung des Versuches bei tieferer Temperatur bessere Resultate erwarten, was auch der Fall war, Hiebei wurde wieder unter absolutem Alkohol bei —8° gearbeitet und ein Körper

$$Tl\ (C_2\ O_4)_2\ Tl\ .\ 2\ NH_3$$

erhalten.

0,2917 g Sbstz gaben 0,3115 g Tl J.
0,3827 g 0,1124 g Pt.
0,3713 verbr. 6,3 ccm Perm. S-k = 0,00305)

Berechnet für $Tl_2\ (C_2\ O_4)_2\ 2\ NH_3$:	Gefunden:
Tl: 66,02%	65,82%
C: 7,77%	7,76%
N: 4,53%	4,22%

Das analog dargestellte Kaliumsalz ergab die Zusammensetzung:

$$Tl\ (C_2\ O_4)_2\ K.\ 2\ NH_3.$$

0,4082 g Sbstz. gaben 0,0797 g $K_2\ SO_4$.
0,3273 0,2355 g Sl J.
0,3337 0,1573 g Pt.

Berechnet für $Tl\ (C_2\ O_4)_2\ K.\ 2\ NH_3$:	Gefunden:
Tl: 44,74%	44,35%
K: 8,55%	8,75%
N: 6,14%	6,53%

Ausser Ammoniak sind auch organische Amine befähigt mit dem Thallioxalat einen Komplex zu bilden. Saures Oxalat wird nämlich von organischen Aminen, die als solche oder in ätherischer Lösung angewandt wurden, nicht zersetzt, sondern bildet mit ihnen unter Wärmeentwicklung Verbindungen, welche immer mehr Base enthielten, als einem normalen Salz entsprach. Dabei wurde die Reaktion mit Pyridin ausgeführt. Es hielt anfangs schwer, einen bestimmten Körper zu fassen, da das endlich entstehende Produkt offenbar ziemlich leicht

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

zersetzbar ist. Arbeitet man bei Zimmertemperatur, so erhält man Produkte, die ungefähr einer Zusammensetzung $Tl\ (C_2\ O_4)_2$ Py H. Py entsprechen, aber jedenfalls Gemische des normalen Py-Salzes mit dem zu beschreibenden Amminkörper vorstellen.

Man erhält diesen beim Eintragen von saurem Oxalat in ein mindestens auf — 15° abgekühltes Pyridin, und ca. 12stünd. Stehenlassen des Gemisches bei der gleichen Temperatur. Das Volumen des Oxalates vergrössert sich dabei ganz beträchtlich. Nach dem Filtrieren wurde mit ganz besonderer Sorgfalt mit sehr viel absolutem Alkohol und Aether von — 12° ausgewaschen, um alles mechanisch anhaftende Pyridin zu entfernen. Die Zusammensetzung ist:

$Tl\ (C_2\ O_4)_2$ Py H. 2 Py.

0,6350 g Sbstz. gaben	0,3391 g	Tl J.
0,1194	0,1616 g	CO_2.
	0,0384 g	H_2O.

Berechnet für $Tl\ (C_2\ O_4)_2$ H. 3 Py.	Gefunden
Tl: 33,06%	32,91%
C: 36,95%	36,91%
N: 2,59%	2,63%

Einmal isoliert ist der Körper verhältnismässig beständig; er riecht zwar nach Pyridin, zersetzt sich aber nur langsam mit Wasser.

Auch hier wurde die schon öfters beobachtete Unbeständigkeit des zweifach sauren Oxalates wahrgenommen, welches mit Pyridin den gleichen Körper bildet, wie das einfach saure Salz:

0,8060 g Sbstz. gaben	0,4301 g	Tl J.
0,1200 g	0,1638 g	CO_2.

Ber. f. $Tl_2\ (C_2\ O_4)_5\ 4$ (Py H.) 2 Py:	f. Tl. $(C_2O_4)_2$ H. 3 Py:	Gefunden
Tl: 30,77%	33,06%	32,89%
C: 36,20%	36,95%	36,84%.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Das kristallinische Gebirge am Donaurand des bayerischen Waldes.

Von **Dr. A. Ries in München.**

Das kristallinische Gebirge am Keilberg.

Bei Regensburg erhebt sich das kristallinische Gebirge rasch mit ansehnlichen Höhen aus der südlich vorgelagerten, weiten Ebene des Donautales. Die orografische Grenze zwischen diesem Gebirgsteil und der Donauebene setzt sich einerseits nach Westen hin geradlinig fort in den schroff nach Süden abstürzenden Bergen des weissen Jura nördl. von Schwabelweis, anderseits anfangs östlich, aber nach kurzer Strecke sich südöstlich wendend in den beträchtlichen Höhenrücken des bayerischen Waldes, die wie langgezogene, geradlinige, dunkle Wälle die Donau bis über Deggendorf hinunter auf ihrem Nordufer begleiten. Auf seiner Westseite dagegen grenzt das kristallinische Gebirge zwischen Irlbach und dem Tegernheimer Sommerkeller ohne schärfern Absatz der Bergformen an den Jura. Allerdings hängt letzterer nicht unmittelbar mit dem Urgebirge zusammen; es schieben sich vielmehr zwischen beide, auf eine äusserst schmale Zone zusammengedrängt, noch Ablagerungen des Rotliegenden, der Steinkohlenformation und des Keupers ein. Künstliche Aufschlüsse fehlen in diesem Distrikte des Urgebirges gänzlich. Einblicke in den Bau desselben gewähren aber einige schluchtenartige, ziemlich tief eingerissene, nord-südlich verlaufende Hohlwege, so besonders jener, der vom Tegernheimer Sommerkeller nach Irlbach geht, und ziemlich tief in das stark umgewandelte Gestein einschneidet. Ein frischeres Gestein steht in den östlich von diesem Wege gelegenen Schluchten an. Es ist im Allgemeinen ein sehr biotitreicher, schwärzlicher Granit, mit Quarz, Orthoklas und Plagioklas als Hauptbestandteilen. An akzessorischen Gemengteilen ist der Granit stellenweise sehr reich, besonders an Zirkon und Apatit. Auch Titanit erscheint bisweilen in stark

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

licht- und doppelbrechenden Körnern, ferner Orthit (ein Cerhaltiges Mineral der Epidotgruppe). Der letztere tritt bald in Körnern auf, bald in prismatischen Leisten von sehr schwacher Doppelbrechung wie Apatit, dem er ähnelt und mit dem er oft verwechselt wird. Die Lichtbrechung ist aber höher, der optische Charakter seiner Hauptzone positiv, bei Apatit negativ. Der Biotit dieses Granites ist ziemlich reich an Titan. Dies zeigt sich besonders da, wo der Biotit in Chlorit umgewandelt ist. In der lichtgrünlichen chloritischen Masse liegen zahlreiche Körner von Leukoxen, einem Gemenge verschiedener Titanmineralien, die sich bei der Umwandlung des Biotits in Chlorit gebildet haben.

Der Granit, welcher am nördlichen Ende der östlich gelegenen Schlucht normale Beschaffenheit hat, unterliegt, wie längs der ganzen Schlucht zu verfolgen ist, einem manigfachen Wechsel von gewöhnlicher richtungslos körniger Struktur zu flaserigem Granit und Augengneis. Stellen von ausgesprochener Parallelstruktur wechseln ab mit Partieen, welche die ursprüngliche Struktur des Granits mehr oder weniger behalten haben. In den Granit eingelagert sind zwei ziemlich mächtige Gänge eines hellrötlichen Aplits, dessen Gestein völlig frisch ist und infolgedessen aus dem stärker der Zersetzung zugänglichen Granite mauerartig hervorragt. Sehr deutlich tritt einer dieser zwei Gänge aus dem stark zersetzten und von den Gewässern abgetragenen Granit des Hohlweges Tegernheim-Irlbach hervor. Verfolgt man letzteren Weg vom Tegernheimer Sommerkeller aufwärts, so wiederholt sich ein im Grossen und Ganzen ähnliches Profil, wie in der östlicher gelegenen Schlucht. Das Gestein ist aber bedeutend lockerer und stark zersetzt. Manche Partieen ähneln zersetztem Tonschiefer. Zu unterst (südlich) entblösst der Hohlweg eine Strecke lang ein dunkelgrünliches, leicht zerfallendes, etwas schiefriges Gestein mit einzelnen weissen Feldspataugen. Es ist ein Zersetzungsprodukt des flaserigen Granites, welcher frisch weiter östlich geschlagen werden kann. Links am Hohlwege findet man beim Aufsteigen einen hellrötlichen südöstlich streichenden Aplitgang aus den zersetzten Massen hervorragen. Seine Richtung kreuzt ein sehr schmaler Pegmatitgang. Letzterer ist auf dem Boden des Hohlwegs zu sehen, wenn dieser durch starke Regengüsse ausgewaschen ist. Von da führt der Weg aufwärts weiter fort in den Zersetzungsprodukten des Granits, in welchen ein

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

grösserer Quarzgang aufsetzt. Gegen das nördliche Ende des Hohlwegs tritt auf eine schmale Zone beschränkt eine anscheinend sehr entschiedene Schieferbildung auf. Das rötliche Gestein ist bröckelig, auf den Schichtflächen von sericitischen Häuten und zahlreichen Rutschflächen bedeckt. Am Ausgehenden des Hohlweges nimmt dasselbe eine dünnblättrige Beschaffenheit an und noch etwas nördlicher ist es zu lehmartigen Produkten zersetzt, in welchen noch einzelne Schieferbruchstücke liegen. Von O. Fraas, welcher zuerst auf das Gestein aufmerksam machte, wurde, wie Beyrich[1]) mitteilt, diese Schichtenreihe dem Urtonschiefer oder Phyllit zugeteilt. Ihre Lagerung zwischen karbonischen und Gneisschichten schien dieser Zuweisung günstig zu sein. Gümbel[2]) hielt das Gestein für normalen Gneis, wie aus den folgenden Sätzen, die sich auf dasselbe beziehen, hervorgeht: „ . . . . . während die rote Farbe von eingeschwemmtem Eisenoxyd und eisenrotem Ton herrührt, welche das unmittelbar angrenzende Gestein des Rotliegenden und des Keupers bei ihren Ablagerungen lieferten. Auf den Schichtungsflächen lässt sich die Gneisnatur schwierig erkennen, in dem Querbruche dagegen sieht man, auch in verwittertem Zustande, alle einzelnen Bestandteile des Gneises". Das Gestein, das makroskopisch ziemlich stark verwittert zu sein scheint, erweist sich unter dem Mikroskop als frisch und für Untersuchung vollkommen geeignet. Der Mineralbestand ist der gleiche wie bei einem normalen Granit. Von akzessorischen Gemengteilen ist Apatit reichlich, Zirkon nur sehr spärlich vorhanden. Der Glimmer ist grünlicher Biotit, in ihm sind die Apatitnadeln angehäuft. Orthoklas ist reichlich in Karlsbader Zwillingen vertreten und öfters perthitisch mit Albit verwachsen. Einmal wurde neben ihm Mikroklin beobachtet. Die Plagioklase sind trübe und mit Sericit durchwachsen. Quarz und Feldspate besitzen sehr oft in diesem Gestein sogenannte myrmekitische Struktur, welche für granitische Gesteine charakteristisch ist. Beide Mineralien sind nämlich durcheinandergewachsen, und die Querschnitte der Quarzstengelchen erscheinen wurmförmig gerundet. Während nun das Gestein in seinem chemischen Bestande vollkommen granitische

[1]) Korrespondenz-Blatt des zoolog.-mineralog. Vereins in Regensburg; 4. Jahrg. 1850. Nr. 8, pag. 118.

[2]) Geognotische Beschreibung des Ostbayer. Grenzgebirges. Gotha 1868, pag. 567.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Zusammensetzung hat, weicht es in seiner Struktur vom normalen Granite ab. Letzterer besitzt richtungslos körnige Struktur, während der in Rede stehende „Gneis“ schon makroskopisch eine deutliche Schieferung erkennen lässt, die durch das mikroskopische Bild bestätigt wird. Die Glimmerblättchen haben sich im grossen und ganzen zu grösseren Zügen angeordnet, innerhalb dieser Züge liegen die Quarze und Feldspate; wo letztere in grösseren Einsprenglingen auftreten, sind sie nicht regellos orientiert, sondern liegen sämtlich mit ihrer Tafelfläche parallel der Schieferung des Gesteins. Ueberdies sind sie zu langen Linsen verzerrt, deren Ränder mehr oder weniger zerbrochen sind und ein feinkörniges Aggregat darstellen. Nach dem charakteristischen Querschnitt, welcher auch an unserm Gestein makroskopisch besonders gut zu sehen ist, hat man ihnen den Namen „Augengneis“ gegeben, weil die linsenförmigen Feldspate Augen ähnlich sehen. Die Augengneise werden wohl nicht mit Unrecht als Modifikation des Granits betrachtet, der unter bestimmt orientiertem Drucke während seiner Verfestigung schiefrig wurde. Infolge des erlittenen Druckes zerbrachen die Feldspate und Quarze teilweise, die Risse der erstern heilen durch Aggregate von Feldspat und Quarz wieder aus, Erscheinungen, die schön zu beobachten sind.

Wie die zahlreichen Rutschflächen dieses Augengneises beweisen, hat aber das Gestein auch nach seiner Verfestigung starken Druck ausgestanden. Die Wirkungen desselben sind an den Granitgesteinen des Frauenholzes mikroskopisch allenthalben zu verfolgen, makroskopisch sind sie in ausgezeichneter Weise zu sehen an dem glimmerreichen Augengneise der östlicheren Schlucht, von dem bereits oben die Rede war. In der Grundmasse eines Handstückes, das ich dort schlug, liegt eine 3 cm lange und ca. 1 cm breite Leiste von Orthoklas. Infolge der Zerrung des Gesteins ist diese Leiste mitten durchgerissen und in den so entstandenen 3 mm breiten Gang ist die Grundmasse eingepresst worden. Die Spaltfläche, welche bei einem unverletzten Kristalle eine einzige Ebene darstellt, ist wellig gebogen und mehrfach geknickt infolge des Druckes, der auf das Gestein einwirkte. Ebenso besitzen die übrigen Feldspate des Stückes eine zuckerkörnige Beschaffenheit. Das mikroskopische Bild dieser gepressten Granite ist im wesentlichen das gleiche, wie es auch anderswo in Druckgebieten beachtet werden kann.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Am empfindlichsten gegen Druck verhält sich unter den Granitgemengteilen der Quarz. Wenn Orthoklas noch keine Spur erlittener Pressung zeigt, ist dieselbe am Quarz schon sehr deutlich zu sehen und äussert sich in undulöser Auslöschung u. s. w. Da die Granite des Frauenholzes einem sehr beträchtlichen Gebirgsdruck unterworfen waren, und zwar so stark, dass auch die Feldspatgemengteile sehr stark lädiert erscheinen, sieht man am Quarz alle möglichen Stadien der Kataklase, angefangen von undulöser Auslöschung jener Individuen, die zufällig nur schwachen Druck auszuhalten hatten, bis zur Mörtelstruktur derjenigen, die unter dem hohen Druck völlig zu Pulver zermalmt wurden, das sich manchmal zu einem förmlichen Mosaikfelde anhäuft. Am nördlich Ausgehenden der östl. Schlucht des Frauenholzes sind im Granit auch gangartige Neubildungen von Quarz vorhanden. Diese besitzen keine oder nur schwach undulöse Auslöschung, haben sich also erst gebildet, als die Gebirgsbewegungen dieses Distriktes zur Ruhe gekommen waren.

Wie oben bereits angedeutet wurde, haben auch die Feldspate in dem Granit stark gelitten. Mörtelstruktur ist beim Orthoklas dieser Gesteine häufig zu beobachten. Grössere Orthoklaskristalle sind ringsum mit Detritus und Pulver ihrer Individuen umgeben und weisen zahlreiche Sprünge und Risse auf, die durch Quarzmosaik ausgefüllt sind. Infolge der zahlreichen Risse ist die Angriffsfläche für Sericitbildung vergrössert und letztere von den Spalten aus beginnend gut zu verfolgen.

Die gleichen Druckerscheinungen wie beim Orthoklas sind auch bei den Plagioklasen zu beobachten. Meist sind letztere ganz mit Sericit erfüllt, der sich auf Kosten der Plagioklassubstanz gebildet hat. Die Pressung der Plagioklase ist besonders dann schön zu sehen, wenn die Lamellen stark verbogen sind, wie dies an einem Schliff aus der östlichen Schlucht der Fall ist.

Am Mittelberg, der durch eine muldenartige Einsenkung von dem nördlich gelegenen Granit des Frauenholzes abgetrennt ist und unmittelbar östlich vom Tegernheimer Sommerkeller liegt, erreichen die Wirkungen des Gebirgsdruckes augenscheinlich ihr Maximum. Auf der Nordseite des Berges ist ein Aufschluss in grobkörnigem, zersetztem Granit von bröckeliger Beschaffenheit. Arbeitet man sich durch das Dickicht und Gestrüpp, mit welchem der Berg bewachsen ist, nach

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

der Südseite durch, so beobachtet man, wie das Gestein zusehends dichter und splittriger wird, bis man endlich auf der Südseite ein splittriges, rotgelbliches Gestein vor sich hat, an welchem es fast unmöglich ist, die einzelnen Gesteinsbestandteile mit freiem Auge zu unterscheiden. Das mikroskopische Bild dieses Gesteines ist das einer vollkommenen Brekzie. Alle Betandteile des Granits sind zertrümmert. Einzelne Kristallsplitter, welche der Zerreibung entgangen sind, liegen in dem feinkörnigen Grus und Zerreibsel umher. Zahlreiche kleinste Quarzgänge durchadern das Gestein, das augenscheinlich eine vollkommene innere Zertrümmerung und Zerreibung erlitten hat. Einzelne grössere, mit Eisenoxyd imprägnierte Feldspatkörner, welche zahlreich in dem feinkörnigen Sande der Brekzie zerstreut liegen, geben dieser das rotgetüpfelte Aussehen.

In dieser Brekzie eingelagert findet sich ein grauschwarzes tonschieferähnliches, sehr dichtes und regellos zerklüftetes Gestein. Die dichte Bewachsung des Berges verhinderte die Untersuchung darüber, ob es gangförmig auftritt oder nicht. Ersteres ist wahrscheinlicher. Eine Analyse, welche Herr Prof. Hofmann durch Herrn stud. chem. Burger freundlichst besorgen liess, sowie eine zweite von mir selbst vorgenommene ergaben das folgende Resultat. Es sei im Vorhinein bemerkt, dass die Schwankung im Kieselsäuregehalte beider Analysen daherrührt, dass dieselben mit verschiedenem Material hergestellt wurden. Wenn eines der ziemlich zahlreichen mikroskopischen Quarzäderchen oder mehrere bei der Pulverisierung des Gesteines mitgetroffen werden, erhöht sich auch natürlich der Kieselsäuregehalt. Das Gleiche gilt bezüglich des mechanisch beigemengten Pyrits und Limonits.

	I (Ries)	II (Burger)
Kieselsäure (SiO_2)	62,6 %	64,23 %
Tonerde (Al_2O_3)	16,58 „	14,09 „
Eisenoxyd (Fe_2O_3)	8,40 „	11,63 „
Kalk (CaO)	1,49 „	2,02 „
Magnesia (MgO)	1,43 „	1,51 „
Kali (K_2O)	6,05 „	6,34 „
Natron (Na_2O)	1,25 „	1,24 „
Glühverlurst	2,97 „	2,97 „
	100,77 %	

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Das Gestein ist, wie die mikroskopische Untersuchung ergab, eine feinkörnige Brekzie, welche ihrer chemischen Zusammensetung nach zu schliessen aus einem lamprophyrischen Ganggestein durch mechanische Zertrümmerung hervorgegangen sein dürfte.

Der Winzergranit zwischen Donaustauf und Straubing.

Am Südrande des bayerischen Waldes, zwischen Donaustauf und Straubing findet sich, auf einen nur schmalen Streifen am äussern Rande des Urgebirgs beschränkt, eine Granitbildung, welche W. C. v. Gümbel als „Winzergranit" (Name nach dem Dorfe Winzer bei Deggendorf) von dem nördlich unmittelbar an sie anschliessenden Granit abgetrennt hat, und in welcher er das unterste Glied der bojischen Stufe und damit auch das unterste Glied des bayerischen Urgebirges überhaupt erblickt.

Die Gesteinsart macht schon äusserlich den Eindruck starker Umwandlungen, besonders im obern Gebiete bei Sulzbach, wo im Scheichelberge, der aus „Winzergranit" besteht, drei grosse Steinbrüche angelegt sind. Das mikroskopische Bild des Granitgesteins dieser Brüche ist bald das einer Brekzie, bald glaubt man ein vollkommen klastisches Gestein, das wieder verkittet wurde, vor sich zu haben, z. B. eine Grauwacke. Die Zersetzung des Gesteins ist bedeutend weiter vorgeschritten, wie am Granit des Frauenholzes Apatit und gerundete Körner von Zirkon, die in der Masse enthalten sind, sind verhältnissmässig frisch; dagegen ist der Biotit in ein grünliches, stark pleochroïtisches Mineral (Querrichtung hellgelb — weiss, Längsrichtung dunkelgrün) mit hoher Doppelbrechung umgewandelt. Die ursprüngliche Form und die Spaltrisse des Glimmers sind erhalten und in der grünlichen Masse liegen zahlreiche stark lichtbrechende, graugrünliche Körner von Anatas, der aus der Titansäure des Biotits bei der Umwandlung sich bildete. Orthoklas und Plagioklas sind stellenweise recht stark zersetzt und getrübt; besonders finden sich in ihnen viele Neubildungen von Sericit eingelagert. Derselbe umschliesst auch rahmenartig die vielen

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

kleinen Fragmente, in welche ein grösserer Feldspatkristall zersplittert ist. Am Quarz und an den Feldspaten sind auch alle Phänomene der Zermalmung zu beobachten welche bereits an dem Gestein des Frauenholzes geschildert wurden und auf welche darum hier nicht mehr näher eingegangen werden soll.

In dem Granit des Scheichelberges finden sich vereinzelte schmale Gänge eines dichten hellgrünen Gesteins. Das mikroskopische Bild dieses Ganggesteins gleicht völlig dem sogenannter verruschelter Gänge, was die Struktur anlangt. In der gröbern oder feinern Grundmasse von Detritus des Gesteins liegen zahlreiche eckige Fragmente und Splitter von Quarz, und Feldspat; die Quarzsplitter sind öfters nach Art der „Kaulquappenquarze" zu langen Schwänzen ausgezogen. Stellenweise treten Neubildungen von Quarz auf. Die Bestandteile des Gesteins sind Quarz und Feldspat, der an seinen Rändern serizitisiert ist. Nach dem Fehlen des Glimmers und seines Umwandlungsproduktes zu schliessen, dürften es aplitische oder pegmatitische Gänge gewesen sein, welche diese mechanischen Zerreibungen erlitten haben.

Ein Ganggestein von gleicher Farbe und gleicher mechanischer Struktur tritt im Gebiete des Winzergranits des fernern auf bei Wolferszell unfern Steinach bei Straubing. Dort ist die Gangnatur noch deutlicher zu verfolgen als am Scheichelberg.

Der Winzergranit zieht sich, wie schon oben bemerkt, auf die schmale Zone der vordersten Berge und Hügel am Südrande des bayerischen Waldes beschränkt, von Donaustauf über Wörth, Oberalteich nach Deggendorf. Sein Zug ist gekennzeichnet durch die Schottergruben, welche von den Landleuten überall in ihm angelegt sind. Infolge seiner innern Zertrümmerung durch die natürlichen Kräfte der Gebirgsbildung beansprucht das Gestein behufs Verkleinerung sehr wenig Kraftaufwand und lässt sich daher gut als Kleingeschläge für Strassenbeschotterung verwenden; infolge der Kaolinisierung etc. sind allerdings die damit beschotterten Wege bei Regenwetter sehr schmierig.

Wo ich Proben des Gesteins entnahm, bei Wiesent, am Jägerberg bei Wörth a. D., Hofdorf, Münster, am Berghof bei Steinach, Wolferszell, überall bieten sich u. d. M. die gleichen mechanischen Zertrümmerungen und dynamometamorphen Phänomene. Am Berghof ist das Gestein teilweise sehr dicht und ähnelt gewissen dichten Gesteinen des Pfahl-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

zuges. Es ist aber lediglich eine sehr feinkörnige und desshalb auch dichter erscheinende Brekzie.

Südlich Wolferszell mischt sich der Granit mit kristallinem Schiefergestein. Bei Wolferszell selber herrscht noch grobkörniger, zu Grus verwitterter Granit. Zwischen Wolferszell und Pürstenberg dagegen ist an einem Aufschluss die Durchdringung von Granit und Schiefer zu beobachten. Auch die oben erwähnten Gänge durchsetzen hier die Schiefer. Sowohl Granit wie Schiefer zeigen die gleichen mechanischen Zertrümmerungen, wie an den andern angegebenen Orten.

Allen diesen Bildungen gemeinsam ist das reichliche Vorkommen von Titansäuremineralien, besonders von Anatas, der sich oft, besonders am Berghof, in feinen Schnüren und Gängen durch das Gestein hindurchzieht, und dabei die zersprengten Quarz- und Feldspatkristalle auf ihren Rissen und Sprüngen durchkreuzt.

Die Tatsache, dass der Winzergranit in nördlicher Richtung schon nach kurzer Erstreckung in gewöhnlichen Granit unter allmähliger Abnahme der Pressungsphänomene übergeht, lässt darauf schliessen, dass er keine selbstständige Bildung, sondern lediglich ein durch mechanische Kräfte hervorgebrachtes Umbildungsprodukt des nördlich sich anschliessenden Granits ist.

Des weitern dürfte die längs des Donaurandes zwischen Donaustauf und Straubing überall zu beobachtende innere Zertrümmerung der Gesteine zurückzuführen sein auf die Pressungen und Schiebungen, die bei Entstehung der Einsenkung zwischen Alpen und dem Widerlager des bayerischen Waldgebirges ausgelöst wurden. (Siehe hiezu K. W. v. Gümbel, Geologie von Bayern, II. Bd. Cassel 1894, pag 371.)

Zum Schlusse erfülle ich die angenehme Pflicht der Dankesabstattung an Herrn Prof. P. v. Groth, den Leiter des mineralogischen Institutes der Universität München, wo vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, sowie an Herrn Prof. E. Weinschenk, welchem ich die Anregung zu dieser Untersuchung und zahlreiche zweckdienliche Ratschläge verdanke; ebenso danke ich Herrn Dr. Brunhuber in Regensburg, der mich im Gebiete des Frauenholzes in liebenswürdigster Weise orientierte.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Berichte des Naturwissenschaftlichen Vereins Regensburg

Jahr/Year: 1903

Band/Volume: 9

Autor(en)/Author(s): Steinmetz Hermann

Artikel/Article: Ueber Thallioxalate. 77-118