

auch die Formulirung der Kiesel säureverbindungen hatte er auf ähnliche Principien zurückzuführen gesucht, und wir zweifeln nicht, daß eine consequente Durchführung derselben die meist so complicirten mineralogischen Formeln der Silicate wesentlich einfacher und übersichtlicher gestalten würde.

Bern, Ende December 1862.

Ueber die Gewinnung des Thalliums aus dem Bleikammerschlamm der Schwefelsäurefabrik in Oker bei Goslar, und über einige Verbindungen dieses Metalles;

von Prof. *Rud. Böttger*.

(Aus dem nächstens im Druck erscheinenden Jahresberichte des physikal. Vereins in Frankfurt a. M.)

Da über die Gewinnung des Thalliums aus dem *Bleikammerschlamm der Schwefelsäurefabriken* meines Wissens zur Zeit noch keine speciellen Angaben in der chemischen Literatur vorliegen, und wir bisher lediglich nur auf das von Crookes jüngst mitgetheilte Verfahren der Darstellungsweise dieses neuen Elementarstoffes aus *Schwefel* und *Schwefelkiesen* angewiesen sind *), so dürfte die Mittheilung meiner seit mehreren Monaten gesammelten hierauf bezüglichen Erfahrungen, insbesondere über die Gewinnungsweise des Thalliums aus dem Bleikammerschlamm der *Schwefelsäurefabrik in Oker*, Manchem, der sich mit ferneren Untersuchungen dieses interessanten Metalls befassen möchte, nicht unwillkommen sein, zumal sich die Direction der genannten Schwe-

*) Man vgl. diese Annalen CXXIV, 205.

felsäurefabrik, auf meine Anregung, in neuester Zeit bereit erklärt, den in ihrer Fabrik sich ablagernden Bleikammerschlamm Jedermann zugänglich zu machen *).

Bis jetzt habe ich nur in dem Kammerschlamm *zweier* Schwefelsäurefabriken in Deutschland, und zwar lediglich nur solcher, welche zur Erzeugung ihrer schwefligen Säure sich, statt des Schwefels, der *Schwefelkiese* bedienen, das Thallium spectralanalytisch nachweisen können. Ueberhaupt kann man wohl, meinen Beobachtungen zufolge, wo *solche Kiese* zur Verwendung kommen, welche spectralanalytisch sich einigermaßen als thalliumhaltig zu erkennen geben, sicher auf das Vorkommen von Thallium im Schlamm der Bleikammern rechnen, und dürfte dieses Metall wahrscheinlich in verhältnißmäfsig etwas gröfserer Quantität noch als bisher darin aufgefunden werden, wenn man, nach dem Vorschlage des Herrn Fr. Kuhlmann in Lille**), die Vorsorge träfe, eine oder ein Paar geräumige *Vorkammern* anzulegen, welche die Reihe der nachfolgenden gewöhnlichen Bleikammern eröffneten. In diesen Vorkammern würden sich dann vorzugsweise alle in jenen Kiesen enthaltenen flüchtigen Stoffe, wie arsenige Säure, Selen, Thallium u. s. w., ohne in die eigentlichen Bleikammern mit fortgerissen zu werden, condensiren, und dadurch zugleich noch *der* wesentliche Vortheil erzielt werden, dafs man eine reinere Kammersäure erhielt.

Unter den bisher von mir untersuchten Bleikammerschlammarten hat sich, aufser dem ungewöhnlich thalliumreichen Schlamm aus der Fabrik des Herrn Kuhlmann in Lille, nur der aus einer Schwefelsäurefabrik in *Aachen*, und

*) Der Verkauf dieses Kammerschlammes ist, laut Journ. f. pract. Chemie LXXXVIII, 192, der Handlung C. Lattmann u. Comp. zu Goslar seit kurzem übertragen worden.

**) Siehe Compt. rend. 1863, Nr. 4.

wie erwähnt, der aus der Fabrik in *Oker* bei Goslar stammende (letzterer selenhaltige) Bleikammerschlamm geeignet, auf Thallium verarbeitet zu werden, während in dem aus einer Fabrik in Griesheim bei Darmstadt, desgleichen in dem von Altsattel, von Davidsthal und von Aussig in Böhmen, ferner in dem von Zwickau, von Nürnberg, von Hettstädt u. s. w. stammenden Schlamme keine Spur des genannten Metalles von mir hat entdeckt werden können. Bisher schien es, als sei der neue Elementarstoff ein steter Begleiter des *Selens*; indess habe ich weder in dem so außerordentlich selenreichen Schlamme der Zwickauer Fabrik *Thallium*, noch in dem *thalliumhaltigen* Aachener Kammerschlamm eine Spur *Selen* ausfindig machen können.

In der Schwefelsäurefabrik in *Oker* verarbeitet man lediglich Schwefelkiese aus dem benachbarten Rammelsberge, in welchen sich mittelst des Spectroscops direct eine schwache Thalliumreaction zu erkennen giebt. In der Aachener Fabrik hat man seit kurzem angefangen, einen Pyrit von Theux, unweit Spaa in Belgien, auf schweflige Säure zu verarbeiten, der die charakteristische smaragdgrüne Linie des Thalliums mit großer Klarheit und Schärfe, besonders unter Zuhülfnahme einer Wasserstoffgasflamme statt der gewöhnlichen Leuchtgasflamme, im Spectralapparate minutenlang hervortreten läßt. Da mir bald von solch' thalliumreichem Kiese stammender Schlamm eine größere Quantität zu verarbeiten Gelegenheit gegeben werden wird, so hoffe ich auch hierüber meine Erfahrungen später mittheilen zu können, indem eine jede Bleikammer-Schlammart, je nach der chemischen Constitution der Kiese, aus der sie entstanden, bezüglich der Gewinnung von Thallium anders behandelt sein will. So wird z. B. die von mir weiter unten näher erörterte, seither bei der Inangriffnahme des Schlammes aus *Oker* befolgte Gewinnungsmethode des Thalliums bei Verarbeitung von aus

anderen Bezugsquellen stammenden Bleikammerablagerungen wahrscheinlich in manchen Punkten abgeändert werden müssen. In dem Schlamme von Oker finde ich z. B. eine ziemliche Quantität von schwefelsaurem Quecksilberoxydul und von Selen, während ich bisher in dem aus Aachen erhaltenen Bleikammerschlamme keinen dieser beiden Stoffe habe entdecken können. Das in der Zwickauer Schwefelsäurefabrik zur Verwendung kommende Rohmaterial besteht aus einer Art schwarzer Blende, die völlig thalliumfrei, aber außerordentlich selenhaltig ist. Dafs ferner der bei Verbrennung von Kiesen überhaupt entstehende Kammerschlamm sich mehr oder weniger stark *arsenikhaltig* erweist, insbesondere wenn er einer der vorhin erwähnten Vorkammern entnommen worden war, ist leicht erklärlich, da wohl schwerlich ein Schwefelkies gefunden werden dürfte, in welchem sich nicht wenigstens Spuren von Arsenik nachweisen liefsen. Ja selbst in mancher aus Kiesen bereiteten *Schwefelsäure* des Handels habe ich, trotz ihrer Gewinnung bei einem Kammersystem mit geräumiger Vorkammer, theils *Arsenik*, theils *Thallium* direct nachweisen können. Bisher war man fast allgemein der Ansicht, die Trübung, respective der weifse Niederschlag, welcher entsteht, wenn man mancher Schwefelsäure des Handels etwas reine Salzsäure zusetzt, rühre lediglich von einem Gehalte von *Blei* her; in vielen Fällen mag diefs allerdings wohl der Fall sein, aber in manchen Fällen wird man bei genauer Prüfung, besonders wenn man sich angelegen sein liefs, eine etwas gröfsere Quantität solcher Säure mit Salzsäure zu behandeln, finden, dafs der dabei resultirende weifse Niederschlag nicht aus Chlorblei, sondern vorwaltend aus *Chlorthallium* besteht. In dem Schlamme, welcher sich bei Verarbeitung von *Rohschwefel*, defsgleichen von *Kupferschiefer* oder von *Blende* in den Bleikammern erzeugt hatte, habe ich niemals Thallium entdecken können.

Als nie trügender Wegweiser zur steten Verfolgung und Erkennung kaum wägbarer Spuren des mehrgenannten interessanten Elementarstoffes, sei es in einem Schwefelkiese oder in einem Bleikammerschlamm, hat sich mir ohne Ausnahme seine bei der optischen Prüfung in so charakteristischer Weise auftretende smaragdgrüne Spectrallinie erwiesen, die, meinen Beobachtungen zufolge, mitten zwischen der Fraunhofer'schen Linie E und b, oder, wenn ich die gelbe Hauptlinie von Natrium genau auf den 100. Theilstrich meiner Salleron'schen photographischen Mikrometerscala einstelle, zwischen den 115. und 116. Theilstrich zu liegen kommt, und sowohl mit einer der Baryumlinien, wie mit einer der grünen Bleilinen coincidirt, sich aber hinsichtlich ihrer Farbenintensität, Schärfe und Helligkeit wesentlich von diesen beiden letzteren unterscheidet, und auch nicht leicht mit der früher von mir entdeckten grünen *Fluorlinie*, die einen Grad weiter nach dem violetten Ende des Spectrums hin, nämlich auf den 117. Theilstrich fällt, verwechselt werden kann. Als ein eben so feines Reagens wie das *optische* auf thalliumhaltige *feste* Verbindungen, habe ich eine Auflösung von *Jodkalium* für kaum wägbare Spuren einer Thalliumverbindung auf sogenanntem *nassem* Wege erkannt. Salzsolutionen, die so wenig von einer Thalliumverbindung enthielten, daß ein Paar Tropfen davon auf einem Platindrahtrohr in die nicht leuchtende Gasflamme langsam eingeführt, mit dem Spectroscope keine deutlich erkennbare Reaction hervorbrachten, geben sich noch ganz deutlich bei Zusatz eines einzigen Tropfens mäßig concentrirter Jodkaliumlösung durch Gelbfärbung, respective Fällung eines hellgelben Niederschlags als thalliumhaltig zu erkennen.

Bezüglich mancher seiner *chemischen* Eigenschaften nähert sich das Thallium trotz seines großen Gewichts (11,8) doch auffallend den Alkalien. Daß es eine außerordentlich

grofse Verwandtschaft zum Sauerstoff habe, erkennt man schon an seinem Verhalten zu gewöhnlichem destillirtem Wasser. Bewahrt man es nämlich, etwa in Gestalt dünner bandartiger Streifen, oder noch besser in ganz fein zertheiltem Zustande, so wie man es bei der Reduction einer concentrirten Lösung seines schwefelsauren Salzes mittelst Zink hervorgehen sieht, einige Zeit lang unter einer dünnen Schicht *gewöhnlichen lufthaltigen destillirten* (nicht Brunnen-) Wassers auf, so zeigt letzteres *eine auffallend starke alkalische Reaction*, in Folge der Bildung von leicht löslichem Thalliumoxyd. Diese Eigenschaft theilt es sonach mit dem in mancher anderen Beziehung ihm wiederum verwandten *Bleie*, von dem bekannt ist, dafs es im reinen, blankgescheuerten Zustande (etwa in Form einer dünnen Folie) circa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde in destillirtes Wasser einige Zoll tief eingehängt schon innerhalb dieser kurzen Zeit eine auffallend grofse Menge unlöslichen Bleioxydhydrats an seiner dem Wasser ausgesetzten, respective zugewandten Oberfläche absondert, während es in einem *gewöhnlichen, Kalkersalze haltigen Quellwasser* (d. h. in jeder Art gewöhnlichen Trinkwassers) keine Spur einer solchen Oxydabsonderung, wie lange die Metallfolie auch in solchem Wasser verweilen mag, erkennen läfst *). Bringt man absichtlich eine Portion solchen fein zertheilten Thalliummetalls auf ein Papierfilter, auf welchem man es des Tags über unter dem Zutritte der Luft mit etwa der doppelten Gewichtsmenge destillirten Wassers der Art benetzt und überschüttet, dafs man die durch das Filter ablaufende Flüssigkeit immer wieder und zwar so lange auf das Filter zurückgiefst, bis

*) Man vgl. die schon vor circa 35 Jahren in Schweigger's Journ. f. Chem. und Phys. LIV, 324 von Dr. Wetzlar hierüber mitgetheilten und von mir vollkommen bestätigt gefundenen Beobachtungen.

endlich jede Spur des Metalls auf dem Filter verschwunden, dann hat man eine concentrirte Lösung des reinsten, stark alkalisch reagirenden, kohlensauren Thalliumoxyds erlangt, welche meist schon ohne fernerweite Einengung durch Abdampfen in langen schneeweissen, ausserordentlich zerbrechlichen Krystallnadeln anschiefst. In einer verhältnissmäfsig kurzen Zeit kann man sich auf diese Weise besser und einfacher als auf irgend eine andere Art ein ausserordentlich reines Präparat, aus welchem sich nachher alle übrigen Thalliumoxydsalze leicht darstellen lassen, bereiten *). Die Angabe Crookes' (diese Annalen CXXIV, 211), dafs sich bei Zusatz eines kohlensauren Alkali's zu der sauren Lösung des Chlorthalliums *kohlensaures* Thallium abscheide, beruht jedenfalls auf einem Irrthum, denn der auf diese Weise entstehende Niederschlag ist kein kohlensaures Thalliumoxyd, sondern eine andere complicirtere Verbindung. Völlig reine Thalliumoxydsalze, insbesondere das schwefelsaure und salpetersaure Thalliumoxyd, werden, meinen Beobachtungen zufolge, weder von caustischen, noch von kohlensauren Alkalien gefällt. — Das in Wasser unlösliche, von Lamy näher beschriebene *braune* Thalliumoxyd **), welches man bei Fällung des Thalliumsesequichlorürs mittelst Aetznatrons entstehen sieht, scheint dasselbe zu sein, welches ich bei der electrolytischen Zerlegung des schwefelsauren Thalliumoxyds an der *positiven*, aus einem Platinblech bestehenden Electrode habe sich abscheiden sehen. Zersetzt man nämlich eine wässerige Lösung des genannten Salzes durch drei oder vier Bunsen'sche Elemente, so bemerkt man, während an der Kathode metallisches Thal-

*) Man vergleiche bezüglich der Darstellung des kohlens. Thalliumoxyds die von F. Kuhlmann Sohn jüngst veröffentlichte Methode in Compt. rend. LV, 607 (diese Annalen CXXVI, 75; d. R.).

**) Compt. rend. LV, 836 (diese Annalen CXXVI, 81; d. R.).

lium sich ablagert, sehr bald, daß sich die aus Platin bestehende Anode (ähnlich wie bei der electrolytischen Zerlegung von Blei- und Mangansalzen) mit einem braunen, festhaftenden Ueberzuge bekleidet, welcher aller Wahrscheinlichkeit nach mit dem Lamy'schen braunen Oxyde identisch ist. — Unter den seither vorgeschlagenen Methoden, das Thallium aus seinen Verbindungen im metallischen Zustande abzuscheiden, habe ich keine practischer befunden, als die, eine Lösung von nicht zuvor angesäuertem schwefelsaurem Thalliumoxyd durch Hineinlegen von ganz reinen Zinkstäbchen zu reduciren. Die Ausscheidung des Metalls, nicht selten in schönen hellglänzenden büschelförmig vereinigten Krystallnadeln, beginnt fast augenblicklich, und ist, was leicht durch eine spectroscopische Prüfung der über dem ausgeschiedenen Metalle befindlichen Salzsolution erkannt werden kann, gewöhnlich in ganz kurzer Zeit schon beendet.

Was nun schliesslich die Verarbeitung des mehrerwähnten Bleikammerschlammes aus der Schwefelsäurefabrik in Oker auf Thallium anlangt, so habe ich die nachfolgende Methode unter einer grossen Anzahl anderer von mir versuchten als die am Bequemsten zum Ziele führende erkannt. Man überschütte in einer geräumigen Porcellanschale den breiartigen, röthlich gefärbten Schlamm mit der vier- bis sechsfachen Gewichtsmenge destillirten Wassers, erhitze das Ganze zum Sieden, füge nach und nach unter beständigem Umrühren mittelst eines Glasstabes so viel gepulvertes kohlenaures Natron dazu, bis die Kohlensäureentwicklung gänzlich aufgehört und die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt. Man fahre hierauf mit dem Kochen unter fortwährendem Umrühren des Ganzen *so lange* fort, bis die ursprünglich röthliche Farbe des Schlammes in eine mehr oder weniger intensiv *schwarze* (hauptsächlich von einem Quecksilberoxydulsalzgehalte im Schlamm herrührend) übergegangen ist. Jetzt bringe man

den Schaleninhalt auf ein doppeltes Papierfilter, sammle das Filtrat, süße die auf dem Filter befindliche schwarze Masse einige Mal mit Wasser, welches man mit dem Filtrate nachgehends beifügt, aus, versetze dann die gesammte Flüssigkeit mit einer kleinen Quantität feingepulverten Cyankaliums, koche das Ganze einmal auf, filtrire hierauf von Neuem, und leite nunmehr durch die klar filtrirte Flüssigkeit so lange wohlgewaschenes Schwefelwasserstoffgas, als sich noch schwarzes Schwefelthallium, in Gestalt voluminöser, am Boden des Gefäßes leicht zusammenbackender Flocken abscheidet. Dieses reinige man dann durch Decantiren und nachheriges Aussüßen mit Wasser auf einem Papierfilter.

Nunmehr schreitet man zur ferneren Verarbeitung, resp. Aufschließung des bereits durch die Behandlung mittelst kohlensaurer Natronlösung in eine schwarze Masse verwandelten Schlammes. Zu dem Ende kocht man denselben, erforderlichen Falles einige Male, recht anhaltend mit einer mäßig concentrirten Lösung von *Oxalsäure* aus, überhaupt so oft, als der von der Flüssigkeit abfiltrirte und ausgesüßte Rückstand bei der spectroscopischen Prüfung die charakteristische grüne Linie nur noch ganz schwach hervortreten läßt. Das gesammte saure Filtrat wird hierauf in der Siedhitze durch Eintragen von gepulvertem kohlensaurem Natron bis zu einer deutlich hervortretenden alkalischen Reaction übersättigt, sodann eine hinreichende Quantität fein gepulverten Cyankaliums hinzugefügt, einige Male das Ganze aufgekocht, filtrirt, und das Filtrat dann schließlic, wie vorhin angegeben, mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Das auf solche Weise gewonnene, noch ziemlich viel Schwefelquecksilber enthaltende Schwefelthallium behandelt man in der Siedhitze mit chemisch-reiner, schwacher Salpetersäure (von 1,20 specifischem Gewicht), wobei das Thallium in Lösung übergeht, während das Schwefelquecksilber unangegriffen zurück-

bleibt. Die salpetersaure Lösung versetzt man hierauf mit etwas concentrirter Schwefelsäure, dampft das Ganze bis zur Trockne ab, löst den trockenen Rückstand in der Siedhitze in Wasser, filtrirt, und gewinnt dann aus der etwas eingeeengten erkalteten schwefelsauren Thalliumoxydlösung durch Einlegen von reinem Zink das metallische Thallium in der vorhin erwähnten Gestalt. Läge einem daran, selbst die letzten Spuren von Thallium noch aus der durch Oxalsäure bereits fast erschöpften schwarzen Schlammmasse zu gewinnen, so müßte man sich freilich zum Aufschließen derselben des *Königswassers* in der Siedhitze bedienen, ein Verfahren, was sich indeß wegen der dabei massenhaft auftretenden erstickenden Dämpfe und der im Ganzen genommen sich kaum lohnenden Ausbeute dabei schwerlich empfehlen dürfte.

Die *directe Verarbeitung* eines noch so thalliumreichen *Schwefelkieses* nach der von Crookes empfohlenen Methode, z. B. des bei Theux in Belgien vorkommenden, möchte ich, meinen Erfahrungen zufolge, als eine kaum irgendwie nennenswerthe Ausbeute gebend Niemandem empfehlen.

Ueber das Zerfallen *) des Wassers in seine Bestandtheile;

von H. Sainte-Claire Deville **).

Leitet man in eine Röhre aus porösem Irdenzeug einen, selbst ziemlich raschen, Strom von Wasserstoffgas und fängt

*) Vgl. Compt. rend. XLV, 821 (diese Annalen CV, 213; d. R.) und Archives des sciences physiques et naturelles, November 1859 und September 1860.

**) Compt. rend. LVI, 195.