Über die Thalliumlegierungen.

Von

N. S. KURNAKOW und N. A. PUSCHIN.¹

Mit 3 Figuren im Text.

Die früheren Untersuchungen² zeigten, daß die Alkalimetalle mit Quecksilber, Blei und Wismut eine ganze Reihe von bestimmten Verbindungen bilden, die durch die Temperaturmaxima in den Schmelzpunktskurven außerordentlich scharf charakterisiert sind.

Man konnte nun erwarten, daß das Thallium, welches in der elften (ungeraden) Reihe des periodischen Systems, zwischen Quecksilber und Blei, steht, analoge Verhältnisse zeigen würde und die Resultate dieser Untersuchung bestätigen diese Annahme vollständig. Anfangs beabsichtigten wir nur die Legierungen des Thalliums mit Kalium und Natrium zu studieren, aber die dabei gemachten Beobachtungen zwangen uns, auch einige Schwermetalle saurer Natur und zwar: Quecksilber, Zinn, Cadmium, Blei, Wismut und Antimon in den Kreis unserer Untersuchung zu ziehen. Bekanntlich zeigt das Thallium in den salzartigen Verbindungen einen zwiespältigen Charakter; es verhält sich in den Oxydulsalzen (TlX) wie ein Alkalimetall; in den Oxydsalzen (TlX_3) dagegen fungiert es als dreiwertiges Schwermetall. Ein ähnlicher Unterschied in den chemischen Funktionen, wenn auch in etwas anderer Form, ist bei den metallischen Legierungen des Thalliums zu beobachten.

In den Verbindungen mit Kalium, Natrium, sowie mit Zinn und Cadmium verhält es sich ähnlich den Schwermetallen saurer Natur, wie dem Quecksilber und besonders dem Blei, denen es ja auch im freien Zustande den physikalischen Eigenschaften nach sehr nahe steht. Andererseits muß man annehmen, daß es in den Legierungen

¹ Ins Deutsche übertragen von M. Koss in Berlin.

² N. KURNAKOW, *Journ. russ. chem. Ges.* **31**, 929; *Zeitschr. anorg. Chem.* **23**, 439.

mit Hg, Pb, Bi die Funktion eines Alkalimetalls hat. So schmilzt zum Beispiel die Verbindung TlHg_2 ohne Zersetzung; sie entspricht in ihrer Zusammensetzung den früher beschriebenen beständigen Alkalianalgamen NaHg_2 und KHg_2 .

Die Untersuchung der Legierungen des Thalliums mit Blei und Wismut ist vorläufig noch nicht vollständig abgeschlossen, da sich dabei zum ersten Mal charakteristische neue Eigentümlichkeiten in den Schmelzpunktskurven zeigten, die noch ein eingehendes Studium verlangen.

Die vorliegende Abhandlung enthält die Resultate, die bei der Untersuchung der Schmelztemperaturen der Thalliumlegierungen: 1) mit Natrium und Kalium und 2) mit Zinn, Cadmium und Quecksilber¹ erhalten worden sind.

1. Die Legierungen des Thalliums mit Natrium und Kalium.

Die zur Bestimmung der Schmelzbarkeit der Doppelsysteme $\text{Na} + \text{Tl}$ und $\text{K} + \text{Tl}$ angewendete Untersuchungsmethode unterscheidet sich dem Wesen nach wenig von der früher bei den Alkalianalgamen beschriebenen.² Das metallische Kalium und Natrium wurden sorgfältig von der Oberflächenschicht befreit, die sich in dem zur Aufbewahrung verwendeten Vaselineöl angesetzt hatte. Das anhaftende Öl wurde zuerst durch Behandlung mit Benzin, nachher mit frisch destilliertem und über metallischem Natrium aufbewahrtem Äther entfernt; dann wurden die zerschnittenen, mit Äther sorgfältig gewaschenen Metallstücke in kurzen, weiten, fest verschlossenen Probiergläsern gewogen und schnell in eiserne Tiegel geworfen, in denen sich flüssiges Vaseline oder geschmolzenes Paraffin befand, um die Oxydation des Metalls zu verhindern. Bei den Legierungen des Kaliums mit kleinen Mengen von Thallium diente ein Gemisch von Vaselineöl mit Benzin als schützende Schicht. Zur bestimmten Gewichtsmenge des Alkalimetalls wurde allmählich die vorher abgewogene Menge metallischen Thalliums (von MERK in Darmstadt) zugegeben und die Temperaturen bei Beginn der Krystallausscheidung beobachtet. Die Schmelze wurde fortwährend gemischt. Wenn es möglich war, wurde auch der Thermometerstand bei der Abkühlung

¹ Siehe unsere Mitteilungen in den Sitzungen der Abteilung der Chemie der russisch. Physik.-Chem. Gesellsch. am 14. Sept. und 7. Dez. 1900. (*Journ. russ. chem. Ges.* **32**, 633, 830.)

² *Journ. russ. chem. Ges.* **31**, 929; *Z. anorg. Chem.* **23**, 441.

der fest gewordenen Masse in den Übergangs- und eutektischen Punkten ermittelt. Nach einer Reihe von Bestimmungen wurde die erkaltete Legierung mit Benzin und Äther gewaschen und gewogen; dabei betrug gewöhnlich die Differenz der gefundenen und berechneten Menge nicht mehr als 0.1—0.2 g bei einem Gesamtgewicht von 100 oder mehr als 100 Gramm. Ein Teil der auf diese Weise gewonnenen Legierung, deren Thalliumgehalt bekannt war, diente wiederum zur Gewinnung von Legierungen mit sehr hohem Thalliumgehalte. Zu diesem Zwecke wurden aus den wieder unter einer Paraffinschicht geschmolzenen Legierungen mittels eines eisernen Löffels einzelne Portionen herausgeschöpft und in Vaselineöl abgekühlt; sodann wurden gehörig ausgewaschene Kügelchen derselben gewogen und zu einer bestimmten Thalliummenge hinzugefügt. Merkwürdigerweise wird die Auflösung einer Kalium-Thalliumlegierung in überschüssigem Thallium von starkem Zischen und Erwärmung der metallischen Masse begleitet, was auf eine große Wärmeentwicklung bei der Einwirkung der Komponenten hindeutet. Die Energie der bezeichneten Reaktion vermindert sich bei der Annäherung an den eutektischen Punkt (15.7 Atomprocente K). Der erhebliche Wärmeeffekt bei der Bildung deutet auf eine Verwandtschaft der Kalium-Thalliumlegierungen mit den Alkaliamalgamen. Um bei der Abkühlung den Wärmeverlust geringer zu machen, befand sich der Tiegel auf einer Asbestunterlage in einem unten geschlossenen Thoncylinder; der Boden desselben hatte in der Mitte eine runde Öffnung, in welche ein Brenner eingesetzt werden konnte. Nach dem Schmelzen des Metalles im Tiegel wurde der Brenner entfernt, und die Öffnung mit einem Asbeststopfen zur Verhinderung der Zirkulation der im Cylinder befindlichen erwärmten Luft geschlossen. Der obere Teil des Tiegels wurde mit Asbest bedeckt, in dem sich zwei Löcher für das Thermometer und den Rührer befanden. Die erhaltenen Resultate sind in den Tabellen I und II zusammengestellt. In der ersten Spalte sind die Nummern der Versuche verzeichnet, in der zweiten bzw. dritten der Gehalt der untersuchten Legierungen an Alkalimetall (Na, K) bzw. an Thallium in Atomprozenten, in der vierten sind die entsprechenden Schmelztemperaturen (Anfang der Ausscheidung von Krystallen) aufgeführt, in der fünften endlich ist der Thermometerstand notiert, wo bei weiterer Abkühlung der metallischen Masse Übergangs- oder eutektische Punkte auftraten. Dieselben sind nur dort angegeben, wo die eutektischen Punkte mit unzweifelhafter Deutlichkeit beobachtet werden konnten.

Tabelle I.

Legierungen des Thalliums mit Natrium.

Nummer	Atomprocente		Schmelz- temperatur	Die Temp. d. Übergangs- und eutek- tisch. Punkte	Bemerkungen
	Na	Tl			
1	100.00	0.00	97.0°	—	Atomerniedrigung = 4.28°.
2	99.65	0.35	95.5	—	Atomerniedrigung = 4.31°.
3	99.20	0.80	93.4	—	
4	98.66	1.34	91.3	—	
5	98.09	1.91	88.9	—	
6	97.22	2.78	84.6	—	
7	96.43	3.57	81.1	—	
8	95.86	4.14	78.6	—	
9	95.21	4.79	75.1	—	
10	94.54	5.46	72.0	—	
11	93.95	6.05	68.7	—	Atomerniedrigung = 4.86°.
12	92.80	7.20	64.1	64.1°	Eutektischer Punkt A.
13	91.92	8.08	—	64.1	Harte oktaëdrische Krystalle.
14	91.34	8.66	—	—	
15	90.93	9.07	—	—	
16	90.14	9.86	—	—	
17	89.27	10.73	73.8	64.0	
18	88.18	11.82	75.4	—	
19	87.01	12.99	77.0	—	
20	85.93	14.07	77.9	77.9	Übergangspunkt B.
21	81.88	18.12	ca. 108	—	Lange Prismen.
22	80.22	19.78	120.2	—	
23	78.20	21.80	128.6	—	
24	77.39	22.61	133.2	—	
25	76.90	23.10	135.3	—	
26	76.24	23.76	138.5	—	
27	75.40	24.60	142.6	—	
28	74.70	25.30	145.2	—	
29	74.00	26.00	148.4	—	
30	72.45	27.55	153.0	—	
31	71.88	28.12	155.5	—	
32	71.23	28.77	156.7	—	
33	70.70	29.30	158.2	—	
34	70.10	29.90	158.7	158.7	Übergangspunkt C.

Tabelle I (Fortsetzung).

Nummer	Atomprozent		Schmelztemperatur	Die Temp. d. Übergangs- und eutektisch. Punkte	Bemerkungen
	Na	Tl			
35	66.43	33.57	ca. 206.5	—	Verzweigte dreistrahligte Krystalle.
36	63.00	37.00	242.5	—	
37	60.93	39.27	260.2	—	
38	58.81	41.19	274.0	—	
39	56.77	43.23	287.0	—	
40	55.67	44.33	292.3	—	
41	54.28	45.72	297.0	—	
42	52.53	47.47	302.5	—	
43	50.24	49.76	305.8	—	Dystektischer Punkt <i>M</i> (NaTl enthält 50 % Na, 50 % Tl).
44	48.24	51.76	305.3	—	Verästelte Krystalle.
45	46.79	53.21	302.5	237.7	
46	46.36	53.64	300.5	—	
47	44.51	55.49	295.5	—	
48	43.78	56.22	291.7	—	
49	43.38	56.62	289.5	—	
50	42.80	57.20	286.9	—	
51	42.14	57.86	283.1	—	
52	41.41	58.59	278.3	—	
53	41.51	59.49	271.8	—	
54	40.90	60.10	267.5	—	
55	40.04	60.96	260.6	—	
56	39.22	61.78	—	—	
57	36.62	63.38	237.7	237.7	Eutektischer Punkt <i>D</i> .
58	35.36	64.64	240.1	—	Atomerniedrigung = 2.63°.
59	34.35	65.65	241.6	—	
60	33.68	66.32	243.1	—	
61	32.06	67.04	245.0	—	
62	31.02	68.08	247.1	—	
63	30.74	69.26	249.7	—	
64	29.63	70.37	251.9	—	
65	27.98	72.12	255.5	—	
66	26.00	74.00	258.1	—	
67	23.05	76.05	261.2	—	
68	22.62	77.38	263.7	—	„ „ = 2.23°.
69	20.44	79.56	267.2	—	
70	18.90	81.10	269.7	—	
71	15.28	84.72	275.0	—	
72	12.33	87.67	279.4	—	
73	9.42	90.58	283.3	—	
74	6.02	93.98	291.7	—	
75	3.77	96.23	296.0	—	
76	2.21	97.78	298.2	—	
77	0.00	100.00	301.0	—	

Tabelle II.

Legierungen des Thalliums mit Kalium.

Nummer	Atomprozent		Schmelz- temperatur	Die Temp. d. Übergangs- und eutekt- tisch. Punkte	Bemerkungen
	K	Tl			
1	100.00	0.00	$\searrow$ 62.5°	—	
2	97.67	2.33	62.5	65.2°	
3	96.70	3.30	ca. 161.0	—	
4	94.76	5.24	172.5	—	
5	91.56	8.44	ca. 192.5	—	
6	88.67	11.33	ca. 206	—	
7	86.98	13.02	ca. 211.2	—	
8	84.26	15.74	217.0	—	
9	82.51	17.49	220.5	62.5	
10	78.31	21.69	227.3	—	
11	76.84	23.16	229.3	—	
12	74.32	25.68	232.5	62.5	
13	70.63	29.67	237.7	—	
14	68.63	31.37	240.0	—	
15	67.06	32.94	242.0	—	Übergangspunkt <i>E</i> .
16	62.06	37.94	254.2	—	
17	58.09	41.91	270.5	—	
18	54.17	45.83	309.0	—	
19	52.04	47.96	326.7	—	
20	49.98	50.02	335.0	—	Dystektischer Punkt <i>N</i> (KTI).
21	47.47	52.53	331.0	—	Harte kubische Krystalle.
22	43.87	56.13	321.5	—	
23	38.00	62.00	313.2	—	
24	31.82	68.18	290.0	—	
25	28.16	71.84	280.0	—	
26	24.07	75.93	248.2	—	
27	21.13	78.87	222.0	172.5	
28	18.08	81.92	195.5	—	
29	15.70	84.30	172.5	172.5	Eutektischer Punkt <i>F</i> .
30	13.38	86.62	195.0	—	Atomerniedrigung = 9.14°.
31	9.83	90.17	234.0	—	
32	6.56	93.44	264.7	—	
33	4.16	95.84	288.5	—	
34	1.85	98.15	297.1	—	
35	0.00	100.00	301.0	—	

Wenn wir die Verhältnisse der Atomprocente auf der Abscissenaxe und die entsprechenden Schmelztemperaturen und die der Übergangspunkte auf der Ordinatenaxe auftragen, so bekommen wir Diagramme der Schmelzbarkeit, wie sie die Figur 1 darstellt. Die Zeichnung zeigt deutlich, daß die Legierungen des Thalliums mit Kalium und Natrium dieselben bemerkenswerten Eigenschaften aufweisen, die bei den Alkalamalgamen früher festgestellt wurden. Hier wie dort bestehen die Schmelzpunktkurven aus einer Anzahl von Ästen, die bestimmten chemischen Verbindungen angehören; einige derselben charakterisieren sich durch sehr hohe Temperaturmaxima, die oberhalb der Schmelzpunkte der einzelnen das betreffende Doppelsystem bildenden Komponenten liegen. Dies Verhalten kommt bekanntlich den stabilen Repräsentanten chemischer Verbindungen zu, z. B. den Verbindungen der Metalle mit den Metalloiden u. s. w., bei denen der Bildungsvorgang tiefgehende Änderungen in den Eigenschaften der reagierenden Körper hervorbringt. Für die Amalgame des Kaliums und Natriums entsprechen solche schwer schmelzbaren oder „dystektischen“¹ Systeme bestimmten Verbindungen vom Typus: RHg_2 ($R = K, Na$). Bei den entsprechenden Legierungen des Thalliums gehören die dystektischen Punkte M und N (Figur 1) den Verbindungen der einfachen Zusammensetzung: RTl ($R = Na, K$) an.

Die Substanzen $NaTl$ und KTl schmelzen bei 305.8° und 335.0° , d. h. bedeutend höher als das Thallium (Schmelzpunkt 301.7°), der am schwersten schmelzbare Bestandteil des Systems. Betrachten wir zunächst die untersuchten Legierungen des Natriums mit Thallium genauer. Hier hat die Schmelzpunktskurve $NaABCDTl$ vier charakteristische Punkte A, B, C, M, D , deren Lage durch folgende Temperaturen und Atomverhältnisse ($Na:Tl$) in der flüssigen Phase bestimmt wird: (Fig. 1, S. 93.)

	Atomverhältnis Na : Tl	Schmelzpunkt
Eutektischer Punkt A	12.89 : 1	64.0°
Übergangspunkt B	6.11 : 1	78.0°
„ C	2.37 : 1	159.0°
Dystektischer Punkt M	1.01 : 1	305.8°
Eutektischer Punkt D	1 : 1.73	238.0°

¹ Siehe NERNST, Theoretische Chemie, 2. Aufl., S. 126, „dystektische“ oder schwerschmelzbare Substanzen kann man bis zum gewissen Grade den leichtschmelzbaren oder den „eutektischen“ entgegenstellen.

Die Punkte teilen die ganze Kurve in fünf verschiedene Abschnitte *Na A*, *AB*, *BC*, *CMD* und *DTI*, die den selbständigen fünf festen Phasen entsprechen.

Fig. 1. Legierungen des Thalliums mit Natrium und Kalium.

Die an die eutektischen Punkte *A* und *D* sich anschließenden Kurvenzüge nach *Na* und *Tl* deuten die Ausscheidung des Natriums und des Thalliums in freiem Zustande an. Sie gestalten sich etwa als gerade Linien, womit auch die sich verhältnismäßig wenig verändernde atomare Schmelzpunktserniedrigung innerhalb jener Kurven

übereinstimmt. Für den Abschnitt Na *A* schwankt die Schmelzpunktserniedrigung des Natriums, bei der Auflösung von einem Atome Thallium in 100 Atomen Na (100×23 g) zwischen 4.28 und 4.86.¹ Diese Zahlen nähern sich den von HEYCOCK und NEVILLE bei den kryoskopischen Untersuchungen der verdünnten Lösungen des Thalliums in Na (bis 4.38 Atome Tl auf 100 Atome Na)² ermittelten Größen (3.9—4.7). Dieselben Werte der Depressionskonstante ergeben sich z. B. bei den Auflösungen von Gold in Natrium (5.4—4.5) oder in Quecksilber (4.4—4.6). Der Kurvenzug *D* Tl wird charakterisiert durch die außerordentlich geringe atomare Schmelzpunktsdepression, die der Ausscheidung des Thalliums als feste Phase beim Zusammenschmelzen mit Natrium entspricht. Bei bedeutenden Veränderungen der Na-Konzentration (0—35 Atomproz.) ist die Atomdepression des Thalliums = $1.38-2.63$,³ was $\frac{1}{4}-\frac{1}{2}$ der normalen Verminderung 6.0—6.8 gleichkommt, die dem Thallium in freien Legierungen mit Au, Pt, Ag⁴ eigentümlich ist. Eine ebenso anormal geringe Depressionskonstante (1.1—1.5) wurde von HEYCOCK und NEVILLE⁵ und von A. N. KUSNEZOFF⁶ bei den Lösungen des Natriums in Blei beobachtet. Mangels experimenteller Daten kann man jedoch heute noch nicht endgültig feststellen, ob diese anormale Depressionen von der Bildung fester Lösungen des Natriums in Blei und Thallium, oder von einer Komplexbildung der Atome des metallischen Na herrühren.

Die mittleren Abschnitte der Kurve *AB*, *BC* und *CMD* müssen drei verschiedenen chemischen Verbindungen angehören. Die Untersuchung der kristallisierten festen Körper steht in voller Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Schmelzpunktmethode. Der

¹ Die Berechnung der atomaren Depression (*K*) nach den Angaben der Tabelle I erfolgte nach der Formel: $K = \frac{100 \Delta}{AB}$, wo Δ die Erniedrigung der Schmelztemperatur der metallischen Lösung, *A* und *B* Atomprozentgehalt der beiden Metalle in der Legierung sind.

² HEYCOCK u. NEVILLE, *Journ. Chem. Soc.* 55 (1889), 671.

³ Die Veränderlichkeitsgrenzen für die Schmelzpunktserniedrigung rücken bedeutend näher zusammen, wenn wir die Erniedrigung, wie es auch die Konstruktion des Schmelzpunktsdiagramms erfordert, nicht auf 100 Atome des lösenden Metalles, sondern auf 100 Atome beider Metalle, welche die Legierung bilden, beziehen.

⁴ HEYCOCK u. NEVILLE, *Journ. Chem. Soc.* 1894, 34.

⁵ *Journ. Chem. Soc.* 1892, 904.

⁶ *Journ. russ. chem. Ges.* 31 (1899), 944.

Zweig *CMD* stellt zweifellos ein Gebiet der stabilen Existenz einer bestimmten Verbindung NaTl dar, da das Atomverhältnis $\text{Na}:\text{Tl}$ im dystektischen Punkt *M* sich sehr dem Verhältnisse $1:1$ nähert, und die beobachtete Differenz (0.24 Prozentatome Na) nicht außerhalb der Fehlergrenzen des Versuches fällt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die in dem Punkte *M* beobachtete Zusammensetzung bei einer größeren Anzahl von Versuchen über das Schmelztemperaturmaximum noch mehr mit dem nach dem Gesetze der multiplen Proportionen sich ergebenden Verhältnis übereinstimmen würde. Jedenfalls entspricht die Zusammensetzung im Punkte *N* (Tabelle II) für das entsprechende Maximum der Kalium-Thalliumkurve ganz genau der definierten Verbindung KTl . Die Verbindung NaTl krystallisiert in dreistrahligem, baumförmigen Gebilden, deren Äste einen Winkel von 120° bilden (rhomboëdrisches Krystallsystem). In der Nähe des Maximums *M* treten diese baumförmigen Krystallisationen weniger deutlich hervor, und die mikroskopische Untersuchung ergibt, daß die Legierung aus polygonalen kompakten, von einander durch Risse getrennten Körnern besteht. Wie bekannt, ist eine derartige Struktur gewöhnlich den homogenen chemischen Substanzen eigen. Durch die Feuchtigkeit der Luft wird NaTl langsam angegriffen; dabei wird die zinnweiße Fläche der Substanz grau und zerfressen. Eine dem Typus nach analoge Verbindung PbNa ist auch von JOANNIS¹ in Blei-Natriumlegierungen gefunden worden, die in ihren Eigenschaften in vielen Beziehungen den Thalliumverbindungen ähnlich sind. Der dem Kurvenzweige *BC* entsprechende Körper Na_xTl geht aus dem festen in den flüssigen Zustand unter Zersetzung über; das Schmelzdiagramm kann deshalb hier nicht die Zusammensetzung der festen Phase ebenso genau darstellen, wie es für den Abschnitt *CMD* möglich war. Dennoch läßt auch in diesem Falle die Lage des Übergangspunktes die Grenzen erkennen, zwischen denen sich die chemische Verbindung von konstanter Zusammensetzung befinden muß.²

Betrachten wir beispielsweise zwei Schmelzkurven *RPM* und *OML*, die sich in dem Übergangspunkte *M* schneiden (Figur 2). Die erste Kurve hat das Maximum *P*, dessen Lage die Zusammensetzung der entsprechenden definierten Verbindung ermitteln und

¹ JOANNIS, *Compt. rend.* **114** (1892), 585.

² N. KURNAKOW, *Journ. russ. chem. Ges.* **31** (1899), 937. „Ermittlung bestimmter Verbindungen in den Legierungen nach der Schmelzmethode“. *Ber. K. R. T. Ges.* **35** (1901), 7.

sie durch die Formel A_nB ausdrücken läßt: der Koeffizient n stellt hier diejenige Zahl der Atome des Metalls A dar, die in der Verbindungen auf ein Atom des Metalls B kommt. Nehmen wir an, daß die zweite Kurve OML einer anderen, durch die unbekannte Formel A_xB ausgedrückten Verbindung entspricht, die unter Zersetzung in Übergangspunkte schmilzt und deren flüssige Phase die Zusammensetzung A_mB hat. Der Wert des Koeffizienten in der letzten Formel wird unmittelbar bei dem Versuche bestimmt.

Fig. 2.

In allen bis jetzt erforschten Fällen von Doppelsystemen (Salzhydrate, Doppelsalze, Legierungen) lassen sich aufeinanderfolgende Änderungen in der Zusammensetzung der flüssigen Phasen und der aus ihnen sich auscheidenden Verbindungen beobachten. Der Unterschied liegt hauptsächlich darin, daß in den flüssigen Lösungen die Veränderung der Verhältnisse der Bestandteile kontinuierlich geschieht, während die Zusammensetzung der entsprechenden festen Phasen, oder der chemischen Verbindungen sich — nach dem Gesetze der multiplen Proportionen — sprunghaft verändert. Bei kontinuierlicher Vergrößerung der Konzentrationen des einen, die flüssige Lösung bildenden Bestandteiles, beispielsweise von A, läßt sich der Wert des Koeffizienten x in der allgemeinen Formel A_xB für feste Phasen als eine allmählich steigende Reihe der einfachen Zahlen oder deren Verhältnisse darstellen. Aus diesem Grunde muß auch der Koeffizient x für zwei neben einander bestehende Doppelverbindungen A_nB und A_xB , deren Zusammengehörigkeit in dem Übergangspunkte M zu beobachten ist, größer als n sein. Zugleich zeigt auch

die Lage des Übergangspunktes M , daß die Größe x kleiner als m sein muß.

Wir haben also für den Zahlenwert von x zwei Grenzen — eine obere und eine untere, die sich aus der Ungleichung

$$m > x > n$$

ergeben.

Im allgemeinen wird die untere Grenze für x durch die Zusammensetzung derjenigen angrenzenden Verbindung gegeben sein, in welche sich die gesuchte Substanz A_xB bei der Verwandlung im Übergangspunkte umwandelt, und die obere durch die Zusammensetzung der flüssigen Phase des Übergangspunktes.¹

Wenn wir die Ungleichheit (1) auf die Verbindung Na_xTl an-

¹ Wenn die Formel der Verbindung A_nB unbekannt ist, erhalten wir für die obere Grenze:

$$x \leq m.$$

Für viele stabilere Doppelkörper ist die Größe der Differenz: $m - x$ dem Werte nach nicht sehr bedeutend, d. h. daß der Übergangspunkt M oft nahe an dem schwankenden Temperaturmaximum O der gegebenen Substanz A_xB liegt (Fig. 2). Als Bestätigung dessen dienen auch diejenigen flüssigen Phasen in den Übergangspunkten, die die höchsten Temperaturgrenzen einer stabilen Existenz für die Hydrate von $CaCl_2$ und $MgCl_2$, die unter Zersetzung schmelzen, darstellen.

Hydrate des Chlорcalciums (ROOZEBOOM, *Zeitschr. phys. Chem.* 4, 33).

Verhältnis $CaCl_2 : H_2O$	
im Übergangspunkt	im festen Hydrat
1 : 2.07	1 : 2
1 : 4.73	1 : 4 (α $CaCl_2 \cdot 4H_2O$)
1 : 4.83	1 : 4 (β $CaCl_2 \cdot 4H_2O$)

Hydrate des Chlormagnesiums (VAN'T HOFF u. MEYERHOFER, *Zeitschr. phys. Chem.* 27, 81).

Verhältnis $(H_2O)MgCl_2 : H_2O$	
im Übergangspunkt	im festen Hydrat
1 : 4.2	1 : 4
1 : 6.1	1 : 6
1 : 10.1	1 : 8

Ein ähnliches Verhältnis läßt sich auch bei vielen Doppelsalzen und metallischen Legierungen beobachten.

wenden, deren lange prismatische Krystalle dem Zweige BC (Figur 1) entsprechen, erhalten wir:

$$m = 2.37; n = 1;$$

folglich

$$2.37 > x > 1.$$

Dieser Ausdruck führt zu einer einfachsten Formel Na_xTl ($x = 2$). Zu diesem Typus gehört auch die Verbindung Na_2Pb , die durch das hohe Temperaturmaximum (420°) unter den Legierungen des Bleis mit Natrium charakterisiert ist. Überhaupt wiederholt sich der Typus M_2R sehr oft bei den Verbindungen der Metalle unter einander.

Viel weitere Grenzen ergeben sich für die Substanz Na_xTl , die sich in der Form harter, gut ausgebildeter Oktaëder zwischen den Übergangspunkten A und B (Abschnitt AB) ausscheidet. Der Zusammensetzung der flüssigen Phasen nach haben wir:

$$6.1 > x > 2.37.$$

Hieraus folgt, daß in der Formel Na_xTl der dem Abschnitt AB entsprechenden oktaëdrischen Krystalle der Koeffizient x die einfachsten Werte von 3—6 haben kann. Die Substanz wird von der Luftfeuchtigkeit viel energischer als die beiden vorangehenden Körper NaTl und Na_2Tl angegriffen.

Bei den obigen Ausführungen wurde stets angenommen, daß die Zusammensetzung der festen Verbindungen immer bei allen Konzentrationsänderungen der flüssigen Phase konstant bleibt. In Wirklichkeit aber entspricht diese einfachste Annahme, besonders wo es sich um Verbindungen der Metalle mit einander handelt, nicht immer den Thatsachen; die Beobachtungen ergeben mehr oder minder bedeutende Abweichungen, und zwar sind dieselben verursacht 1) durch polymorphe Modifikationen, 2) durch feste Lösungen.

Der Kurvenzweig BC zum Beispiel (Figur 1) könnte dem ersten Falle entsprechend nicht die Ausscheidung der neuen Verbindung Na_xTl , sondern eine zweite polymorphe Modifikation der Substanz NaTl , welche bei niedrigen Temperaturen stabiler wäre als die dem Gebiete CMD angehörende Modifikation, darstellen. Bei der geringen Differenz der den polymorphen Modifikationen eines und desselben Körpers angehörigen Lösungswärmen könnten jedoch die Änderungen der Winkelkoeffizienten der Schmelzpunktskurven (Lösungskurven) nicht so stark sein, wie wir es bei dem Schnittpunkte der beiden Zweige BC und CM im Übergangspunkte C finden.

Im zweiten Falle könnte der Zweig BC , den wir wieder als Beispiel nehmen, verschiedene feste Lösungen des Natriumüberschusses in der chemischen Verbindung Na_xTl darstellen. Das Gebiet homogener Zusammensetzung der festen und flüssigen Phase in diesem System ist begrenzt durch die Ordinate des Übergangspunktes C einerseits und durch die des maximalen Schmelzpunktes der Verbindung NaTl andererseits. In dem durch den Kurvenzweig BC umgrenzten Gebiete der festen Lösungen von Na_xTl muß daher x der obigen Ungleichheit (1)

$$m > x > n$$

genügen, in der $m = 2.37$ $n = 1$ und mithin x wahrscheinlich $= 2$ ist. So kann man aus der Lage des Übergangspunktes, auch wenn thatsächlich feste Lösungen vorliegen sollten, auf die wahrscheinliche Zusammensetzung der chemischen Verbindung (für den Zweig BC bis Na_2Tl) schließen, die den Charakter der Krystallisation der festen Phase bedingt.

Komplizierter liegt der Fall, wenn ein Temperaturmaximum A_xB (Figur 2) nicht mehr rationalen Atomverhältnissen der Komponenten A und B entspricht, wie wir es z. B. bei Blei-Thalliumlegierungen gefunden haben.¹ Die Beziehungen derartiger irrationaler Maxima der Schmelzpunktskurven zu dem Gesetze der multiplen Proportionen, ebenso wie die Eigenschaften der entsprechenden festen Phasen bedürfen noch weiterer Untersuchungen.

Einheitlicher läßt sich das Diagramm der Legierungen des Kaliums mit Thallium — $\text{K}EN\text{FTl}$ (Figur 1) diskutieren. Hier sind die folgenden Punkte zu berücksichtigen: E , N und F .

	Atomverhältnis K : Tl	Schmelz- punkt
Übergangspunkt E	ca. 2.03 : 1	ca. 242.2
Dystektischer Punkt N	1 : 1	335.0
Eutektischer Punkt F	1 : 6.31	172.5

Die Schmelztemperatur des reinen Kaliums muß etwas höher als 62.5° liegen, sie läßt sich aber nur sehr ungenau bestimmen, da das unter einer Benzin-Vaselinschicht geschmolzene Metall beim Umrühren leicht in einzelne Kügelchen zerfällt, die sich nachher

¹ Journ. russ. chem. Ges. 32 (1900), 830.

auch beim Erkalten nicht wieder zu einer kompakten Masse vereinigen. Dieselbe Eigentümlichkeit erschwert auch die Gewinnung homogener Legierungen und man muss daher bei ihrer Darstellung möglichst das Umrühren vermeiden.

Beim Schmelzen erfährt das Kalium eine so starke Volumenzunahme, daß es an die Oberfläche der deckenden Benzin-Vaselschicht emporsteigt, falls diese nicht ein beträchtliches spezifisches Gewicht besitzt. Löst man jedoch die kleinste Menge Thallium im Kalium auf, so versinkt dieses sofort und bleibt, allmählich erstarrend, so lange auf dem Boden des Tiegels, bis die Temperatur auf 62.5° gestiegen ist; dann zeigt das Metall wiederum die Tendenz, emporzusteigen.¹ Dieses Verhältnis zeigt, daß der wohl die Krystallisation von freiem Kalium darstellende absteigende Kurvenzweig eine sehr geringe Ausdehnung hat, und daß das Metall sich im eutektischen Punkte (bei 62.5°), der bei einer ganzen Reihe von Legierungen beobachtet wird, sich in reinem Zustande ausscheidet. Wahrscheinlich wird die Schmelztemperatur des Kaliums (62.5°) durch Zusatz von Thallium erhöht.

Der Zweig KE auf der linken Seite des Diagramms gehört wohl der Verbindung K_2Tl an; diese zersetzt sich in dem wenig markierten Übergangspunkte E unter Ausscheidung fester körniger Aggregate der Zusammensetzung KTl , denen ein hohes Schmelzpunktsmaximum zukommt (bei 335.0°). Die Verbindung KTl krystallisiert vorzüglich in Form von spröden kompakten Würfeln, die langsam mit der Luftfeuchtigkeit reagieren. Bei der Krystallisation schwimmen die Krystalle KTl auf der Oberfläche der flüssigen Masse ($15\text{--}30\%$ K), woraus zu schliessen ist, daß diese Substanz, ebenso wie viele feste Alkaliamalgame (in denen Quecksilber überwiegt) ein spezifisches Gewicht besitzt, das kleiner als die entsprechende flüssige Lösung ist. Offenbar verliert der von manchen Forschern zur Bezeichnung der festen Phase bei Systemen von inhomogenem Gleichgewicht angewandte Ausdruck „Bodenkörper“ bei derartigen Substanzen seine Berechtigung.

Bekanntlich sind K , Na und Tl im freien Zustande sehr weiche und plastische Körper; die Verbindungen dieser Alkalimetalle mit Tl sind dagegen viel härtere und sprödere Substanzen.²

¹ Diese Erscheinungen wurden von uns auch bei der Anflösung des Zinns im metallischen Natrium beobachtet.

² Nach den Untersuchungen von K. L. WINKLER (*Journ. prakt. Chem.* **102** (1867), 279 steht außer Zweifel, daß das nächste Analogon des Thalliums

Auf Grund aller dieser Beobachtungen dürfte wohl erwiesen sein, daß das Thallium, gleich seinen Analogen in der 11. horizontalen Reihe des periodischen Systems — Hg, Pb, Bi — eine Reihe von Verbindungen mit Alkalimetallen bildet, in denen die Eigenschaften der Komponenten wesentliche Änderung erleiden.

Wenn wir die typischen Verbindungen, die den Schmelzpunkts-maxima dieser Metallverbindungen entsprechen, mit einander vergleichen, so erhalten wir folgende Reihe, deren einzelne Glieder sich z. B. bei den Natriumverbindungen regelmäsig in der Zusammensetzung ändern:

Es findet also mit steigendem Atomgewicht und mit Zunahme der sauren Eigenschaften des Schwermetalles ein gesetzmäßiges Anwachsen der Anzahl der Alkali-atome auf ein Atom des Schwermetalles statt.

II. Legierung des Thalliums mit Cadmium, Zinn und Quecksilber.

Die Untersuchungsmethode dieser Systeme war dieselbe, wie bei den vorigen Legierungen. Die ermittelten Resultate sind in den Tabellen III, IV, V (Seite 102—105) angeführt und in der Figur 3 graphisch dargestellt.

(S. Tabelle III—V, S. 102—105.)

Die Diagramme der Thalliumlegierungen mit Sn, Cd entsprechen dem einfachen Typus der Schmelzpunktskurven und bestehen aus zwei, die Ausscheidung der einzelnen Metalle darstellenden Linien, die sich in den eutektischen Punkten *F* und *E* (Figur 3) schneiden. Die Lage der letzteren wird durch folgende Angaben bestimmt:

Eutektische Punkte	Atomverhältnis	Schmelzpunkt
<i>E</i> (Legierungen Sn mit Tl) . . .	Sn : Tl = 2.2 : 1	170.2°
<i>F</i> (Legierungen Cd mit Tl) . . .	Cd : Tl = 1 : 2.67	203.5°

in der III. Gruppe des periodischen Systems — das Indium auch chemische Verbindungen mit Natrium bildet. Bei der Darstellung mittels des metallischen Natriums aus dem Oxyd giebt das Indium eine spröde Legierung, aus der sich das Natrium durch Wasser nicht vollständig entfernen läßt.

Tabelle III.

Legierungen des Thalliums mit Zinn.

Nummer	Atomprocente		Schmelz- temperatur	Die Temp. des eutekt. Punktes	Bemerkungen
	Sn	Tl			
1	0.00	100.00	201.7°	—	Atomerniedrigung des Tl = 2.07°. „ „ Tl = 1.67°.
2	1.08	98.92	299.5	—	
3	2.58	97.42	297.5	—	
4	4.48	95.52	295.0	—	
5	6.35	93.65	291.7	—	
6	8.14	91.86	289.0	—	
7	10.30	89.70	285.8	—	
8	12.25	87.15	282.2	—	
9	14.43	85.57	278.7	—	
10	16.92	83.08	274.2	—	
11	20.00	80.00	269.5	—	
12	23.92	76.08	265.0	—	
13	26.10	73.90	261.7	—	
14	29.72	70.28	256.2	—	
15	33.37	66.63	250.0	—	
16	36.74	63.26	244.0	—	
17	40.00	60.00	237.7	—	
18	45.40	54.60	226.2	—	
19	50.00	50.00	216.5	—	
20	55.12	44.88	204.5	—	
21	60.00	40.00	192.5	170.2°	
22	62.31	37.69	187.0	—	
23	64.53	35.47	181.0	—	
24	66.66	33.34	ca. 177.0	—	
25	68.20	31.80	171	—	
26	69.00	31.00	170.2	170.2	Eutektischer Punkt E.
27	70.65	29.35	172.2	—	
28	72.08	27.92	174.5	—	
29	73.00	27.00	175.5	—	
30	73.87	26.13	176.7	—	
31	75.00	25.00	178.7	—	
32	76.00	24.00	180.3	—	
33	76.89	23.11	181.9	—	
34	78.00	22.00	183.7	—	
35	78.98	21.02	185.5	—	
36	80.00	20.00	187.3	170.2	
37	81.23	18.77	189.4	—	
38	82.49	17.51	191.5	—	
39	83.83	16.17	194.4	170.2	
40	84.63	15.37	196.0	—	
41	85.29	14.71	197.2	—	
42	87.63	12.37	202.4	170.2	
43	88.10	11.90	203.4	—	
44	88.70	11.30	205.0	—	
45	89.58	10.42	206.2	—	

Tabelle III (Fortsetzung).

Nummer	Atomprocente		Schmelz- temperatur	Die Temp. des eutekt. Punktes	Bemerkungen
	Sn	Tl			
46	90.71	9.29	208.6	—	Atomerniedrigung des Zinns = 2.82°. „ „ = 2.90°.
47	91.85	8.15	211.2	—	
48	93.03	6.97	213.7	—	
49	94.49	5.51	217.0	—	
50	96.17	3.83	221.1	—	
51	97.96	2.04	225.7	—	
52	100.00	0.00	231.5	—	

Tabelle IV.

Legierungen des Thalliums mit Cadmium.

Nummer	Atomprocente		Schmelz- temperatur	Die Temp. des eutekt. Punktes	Bemerkungen
	Cd	Tl			
1	0.00	100.00	301.0°	—	Atomerniedr. des Thalliums = 4.70°. „ „ = 4.70°.
2	2.02	97.98	291.7	—	
3	3.96	96.04	283.1	—	
4	5.52	94.48	276.5	—	
5	8.28	91.72	265.0	—	
6	10.98	89.02	254.6	—	
7	14.44	85.56	241.4	—	
8	17.71	82.29	229.5	ca. 203.0°	
9	20.80	79.20	219.0	203.5	
10	22.61	77.39	213.7	—	
11	24.33	75.67	209.0	203.6	
12	26.27	83.73	204.4	203.5	
13	21.20	79.80	203.5	203.5	Eutektischer Punkt <i>F</i> .
14	31.98	68.02	210.7	203.5	
15	33.97	66.03	214.8	—	
16	36.82	63.18	220.2	—	
17	40.00	60.00	226.0	203.5	
18	43.52	56.48	231.5	—	
19	46.73	53.27	235.7	—	
20	50.00	50.00	239.8	—	
21	53.43	46.57	243.5	—	
22	57.42	42.58	247.2	—	
23	60.00	40.00	250.1	ca. 204.0	

Tabelle IV (Fortsetzung).

Nummer	Atomprocente		Schmelz- temperatur	Die Temp. des eutekt. Punktes	Bemerkungen
	Cd	Tl			
24	62.43	37.57	252.4°	—	
25	65.2	34.75	254.4	—	
26	66.67	33.33	256.0	—	
27	68.97	31.03	257.8	—	
28	70.37	29.63	259.15	—	
29	72.20	27.80	260.7	—	
30	74.22	25.78	263.0	—	
31	75.07	24.93	263.8	—	
32	77.25	22.75	266.5	—	
33	79.25	20.75	268.5	203.7°	
34	81.09	18.91	271.2	—	
35	82.49	17.51	273.0	—	
36	84.33	15.67	275.8	204.0	
37	85.82	14.18	278.3	—	
38	91.06	8.94	290.2	—	
39	92.53	7.47	293.6	—	
40	94.01	5.99	297.7	—	
41	95.71	4.29	302.7	—	
42	97.54	2.46	310.0	—	Atomerniedr. des Cadmiums = 4.58°.
43	99.05	0.95	316.5	—	„ „ = 4.78°.
44	100.00	0.00	321.0	—	

Tabelle V.

Legierungen des Thalliums mit Quecksilber.

Nummer	Atomprocente		Schmelz- temperatur	Die Temp. des eutekt. Punktes	Bemerkungen
	Hg	Tl			
1	0.00	100.00	301.7°	—	
2	1.44	98.56	295.7	—	Atomerniedrigung des Tl = 4.22°.
3	2.72	97.28	290.5	—	„ „ = 4.23°.
4	4.89	95.11	281.5	—	
5	7.07	92.93	273.0	—	
6	9.19	90.81	263.7	—	
7	11.30	88.70	255.5	—	
8	13.50	86.50	246.0	—	
9	16.56	83.44	233.4	—	
10	19.34	80.66	221.0	—	
11	22.73	77.27	206.5	—	
12	25.07	74.93	196.1	—	
13	29.00	71.00	180.0	—	
14	33.42	66.58	156.7	—	

Tabelle V (Fortsetzung).

Nummer	Atomprozent		Schmelz- temperatur	Die Temp. des eutekt. Punktes	Bemerkungen
	Hg	Tl			
15	36.77	63.23	138.5	—	
16	40.20	59.80	121.0	—	
17	45.36	54.64	93.0	—	
18	50.06	49.94	ca. 67.0	3.5°	
19	57.90	42.10	ca. 20.0	3.5	
20	60.00	40.00	3.5	—	Eutektischer Punkt C.
21	62.18	37.82	9.0	—	
22	64.54	35.46	12.8	—	
23	66.67	33.33	15.0	—	Dystektischer Punkt B; TlHg_2 enthält 66.67% Hg und 33.33% Tl.
24	68.00	32.00	15.0	—	
25	69.72	30.28	14.5	—	
26	72.10	27.90	12.0	—	
27	75.00	25.00	5.5	—	
28	77.70	22.30	—3.0	—	
29	80.00	20.00	—11.5	—60.0	
30	84.12	15.88	ca. —30.0	—60.0	
31	91.66	8.34	—60.0	—	Eutektischer Punkt A.
32	93.22	6.78	—56.0	—	
33	94.32	5.68	—53.0	—	
34	96.89	3.11	—46.0	—	Atomerniedrigung —2.32°.
35	98.76	1.24	ca. —41.0	—	„ —1.63°.
36	100.00	0.00	—39.0	—	

(S. Figur 3, S. 106.)

Der allgemeinen Form der Kurven nach stehen diese Thalliumlegierungen den entsprechenden Bleilegierungen sehr nahe. Der für Linie CdPb (zwischen 30—40 %) charakteristische Knickpunkt wiederholt sich z. B. auch in dem CdPb -Diagramm.¹ Dasselbe gilt auch für die hohe Atomdepression, die sich bei den Legierungen zeigt, wie es aus dem Vergleiche der bei den geringen Konzentrationen des aufgelösten Metalles berechneten Erniedrigungsgrößen ersichtlich ist (siehe Tabelle VI und VII).

¹ Die Untersuchung der Schmelzbarkeit des Systems $\text{Pb} + \text{Cd}$ wurde im Chem. Laboratorium des Berginstitutes zuerst von A. N. KUSNEZOFF ausgeführt, dann fortgesetzt von A. KAPP (siehe A. KAPP, Über vollständige Gefrierpunktskurven binärer Legierungen. Inaug.-Dissertation, Königsberg 1901).

Die starke Verminderung der Atomdepression des Thalliums und des Bleis bei der Auflösung von Cadmium und Zinn hängt

Fig. 3. Legierung des Thalliums mit Cadmium, Zinn und Quecksilber.

höchstwahrscheinlich von der Ausscheidung fester Lösungen ab. In Übereinstimmung damit steht auch der Umstand, daß die Härte der Legierungen Sn und Tl bedeutend größer ist, als die jeder einzelnen Komponente.

Tabelle VI.

Aufgelöstes Metall	Lösungsmittel:	
	Tl, theoretische Atomerniedrigung = ca. 6.0	Blei, theoretische Atomerniedrigung = ca. 6.5
Zinn	2.0–1.7	1.7
Cd	2.0–4.7	4.1

Tabelle VII.

Aufgelöstes Metall	Lösungsmittel:	
	Zinn, theoretische Atomerniedrigung = 3.0	Cd, theoretische Atomerniedrigung = 4.5
Tl	2.9	4.5
Blei	2.8	4.4

Für ein dem vorigen nahe stehendes System, nämlich für Legierungen des Zinns mit Wismut, in denen das Zinn auch eine verhältnismäßig kleine Atomerniedrigung besitzt (2.4 statt 3.0) äußert sich, unter dem Mikroskop betrachtet, die Bildung der festen Lösungen in Form der sogenannten sekundären Struktur der Zinnkrystalle.

Das Schmelzdiagramm der Thalliumamalgame unterscheidet sich scharf von den eben beschriebenen durch die Existenz eines, zwischen den eutektischen Punkten *C* und *A* auftretenden Maximums *B* der Schmelztemperatur 15° mit 33.33 Atomprozenten Tl. Der Zweig *ABC* gehört der chemischen Verbindung $TlHg_2$, die ohne Zersetzung schmilzt und nach dem Typus der Alkaliamalgame $NaHg_2$ und KHg_2 zusammengesetzt ist; diese haben bekanntlich hohe Temperaturmaxima. Die Existenz der Verbindung $TlHg_2$ läßt darauf schließen, daß das Thallium dem Quecksilber gegenüber die Funktion des Alkalimetalles ausübt.

Rechts vom eutektischen Punkte *C* (bei 3.5°; 40.0 Atomprocente Tl) steigt die Schmelzpunktskurve ununterbrochen bis 301.7° und entspricht den flüssigen Amalgamen, die im Gleichgewicht mit den Krystallen des metallischen Natriums, oder richtiger, mit dessen

festen Lösungen mit Quecksilber sich befinden. Hiermit steht auch die verhältnismäßig geringe Atomdepression des Thalliums (4.2 statt 6.5—6.8) in Übereinstimmung.

Bei niederen Temperaturen löst sich das Thallium in großen Mengen im Quecksilber auf und bewirkt eine allmähliche Erniedrigung des Schmelzpunktes (Zweig Hg A). Der untere eutektische Punkt A, in welchem eine totale Erstarrung der Amalgame erfolgt, befindet sich bei -60 und entspricht einem Prozentgehalt von 8.34 Atomprozenten des Tl. Diese Legierung hat die niedrigste Erstarrungstemperatur, die bisher bei metallischen Substanzen beobachtet ist.

Die oben angeführte Analogie des Thalliums und der Alkalimetalle beschränkt sich nicht nur auf die Verbindungen des Thalliums mit dem Quecksilber, sondern kann auch in dessen Legierungen mit Blei und Wismut verfolgt werden; diesbezügliche Versuche bilden den Gegenstand unserer weiteren Untersuchungen.

St. Petersburg, Chemisches Laboratorium des elektrotechnischen Instituts.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. November 1901.