Studien über Thalliumoxyde.

(IV. Teil.)

Von

OTTO RABE.

Ein neues Oxyd des Thalliums.

Es wurde schon in der ersten¹ Abhandlung „über Thalliumoxyde“ kurz erwähnt, daß bei der Fällung alkalischer Thallosalzlösungen mit Hydroperoxyd gelegentlich vor der Bildung des braunen Thallioxyds schön gefärbte sehr unbeständige Zwischenprodukte beobachtet wurden. Im folgenden soll nun über die bisher bei der Untersuchung dieser labilen Körper erzielten Ergebnisse berichtet werden.

In einer Reihe von systematisch angestellten Vorversuchen wurden zunächst die allgemeinen Bedingungen ermittelt, unter denen diese Zwischenprodukte am besten zu erhalten sind. Ihre wesentlichen Resultate sind folgende:

1. Man setzt das Hydroperoxyd zweckmäÙsig zu stark mit Kalilauge übersättigter Thallosalzlösung.

2. Das verwendete Hydroperoxyd soll einen Gehalt von 3 bis 5 % haben.

3. Temperaturerniedrigung erhöht die Beständigkeit der Zwischenprodukte.

Arbeitet man unter diesen Bedingungen, so erscheint beim Zusatz des Hydroperoxyds zuerst ein feinkrystalliner seidenglänzender rotvioletter Niederschlag, der aber blitzschnell in einen schön schwarzblau schimmernden übergeht. Dieser ist zwar etwas beständiger als der rote, nimmt aber auch noch immer recht rasch die bräunliche Farbe des Endproduktes, des gewöhnlichen Thallioxyds, an.

¹ OTTO RABE, *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 427—440.

Der rote Körper ist so labil, daß er sogar bei -40° noch in wenigen Sekunden wieder verschwindet. Er konnte bisher trotz aller Bemühungen noch nicht in einigermaßen unzersetztem Zustand von der Fällungsflüssigkeit getrennt werden.

Wohl aber ist es gelungen, den auch noch recht unbeständigen schwarzblau schimmernden Körper zu isolieren. Um ihn in tadelloser Form zu gewinnen, fügt man unter Umschütteln soviel einer 3%igen wässerigen Lösung reinen Hydroperoxyds zu, daß der aktive Sauerstoff gerade ausreicht, um die Hälfte des in Form von Thallosalz vorliegenden einwertigen Thalliums zu dreiwertigem zu oxydieren.

Wichtig ist auch die Konzentration des Thallosalzes in der Fällungsflüssigkeit; sie soll ungefähr 0.5–0.75% betragen. Die Fällungsflüssigkeit muß stark alkalisch sein und vor dem Zusatz des Hydroperoxyds auf etwa -15° abgekühlt werden.

Der schwarze Körper besteht nach der qualitativen Prüfung aus Thallium und Sauerstoff. Er ist praktisch wasserfrei und enthält weder Kalium noch Schwefelsäure, die einzigen Bestandteile, die bei der Art seiner Darstellung überhaupt sonst noch in ihm vorhanden sein könnten.

Aus zwei gut übereinstimmenden quantitativen Thalliumbestimmungen geht hervor, daß in diesem schwarzen Körper Thallium und Sauerstoff in dem Verhältnis von 1:1 stehen. Er hat also die empirische Formel $(\text{TlO})_x$.

Wasser spaltet den schwarzen Körper, auch schon in der Kälte, glatt in unlösliches braunes wasserfreies Thallioxyd Tl_2O_3 , das noch die krystalline Struktur und den Oberflächenglanz des schwarzen Körpers zeigt, und in wasserlösliches Thallohydroxyd. Die beiden Oxydationsstufen stehen im Verhältnis von 1:1.

Ein analoges Resultat ergab sich bei dem Studium der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure auf die schwarze Substanz. Hier entstehen, schon bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad, klare farblose Lösungen, in denen sich durch qualitative Reaktionen Thalli- und Thalloionen nebeneinander nachweisen lassen. Und auch hier wieder ist das Verhältnis der beiden Oxydationsstufen des Thalliums zueinander gleich 1:1, wie durch quantitative Versuche festgestellt wurde.

Die Tatsache, daß weder bei der Einwirkung von Wasser, noch bei der von verdünnten Säuren auf den schwarzen Körper Sauerstoff oder Hydroperoxyd auftritt, spricht gegen die Annahme, daß in der schwarzen Substanz ein höheres Oxyd des Thalliums vorliegt.

Bemerkenswert ist ferner das Verhalten der schwarzen Substanz beim längeren Liegen an der Luft. Sie färbt sich nämlich dabei allmählich bräunlich unter gleichzeitiger Gewichtszunahme. Die Belichtung ist ohne merkbaren Einfluß auf diesen Vorgang. Es wäre das Nächstliegende, diese Gewichtszunahme durch eine Wasseranziehung zu erklären. Aber diese Vermutung bestätigte sich nicht; die Wasseraufnahme spielt vielmehr nur eine unwesentliche Rolle bei diesem Prozeß.

Einen Anhaltspunkt, auf welchen Ursachen denn wohl diese Gewichtszunahme beruhen könne, lieferte nun das schon untersuchte Verhalten der schwarzen Substanz gegen Wasser. Dabei hatte sich ja ergeben, daß die schwarze Substanz Thalliumoxydul entweder schon enthält oder doch sehr leicht bildet. Da nun bekanntlich Thalliumoxydul in seinen stark basischen Eigenschaften den Alkali-oxyden ähnelt, so liegt es nahe, daß dieses in der schwarzen Substanz entweder schon vorhandene oder sich bildende Thalliumoxydul an der Luft langsam Kohlendioxyd anzieht und in Thallcarbonat übergeht und daß auf dieser Carbonatbildung die Gewichtszunahme beruht. Diese Annahme konnte durch qualitative und quantitative Versuche in vollem Umfange bestätigt werden. Ferner ergab sich dabei, daß diese Kohlendioxydaufnahme des schwarzen Körpers in ihrem quantitativen Verlaufe folgender Reaktionsgleichung entspricht:

Bei den Versuchen über die quantitative Zersetzung des neuen schwarzen Oxyds durch Wasser und verdünnte Säuren wurde beobachtet, daß Proben des schwarzen Körpers, die nicht sofort nach der Darstellung, sondern erst nach längerem Aufbewahren über Natronkalk oder Ätzkali zu den Zersetzungsversuchen verwendet wurden, mehr Thallioxyd lieferten, als dem oben festgestellten Verhältnis von $\text{Tl}^{\text{III}}:\text{Tl}^{\text{I}} = 1:1$ entspricht. Das heißt mit anderen Worten, daß bei dem Aufenthalt in der kohlendioxydfreien Atmosphäre eine spontane Oxydation stattgefunden hat.

In einem Versuch z. B. hatte so der prozentuale Gehalt an Thallioxyd gegenüber dem für die Formel $(\text{TlO})_4 = \text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tl}_2\text{O}$ berechneten um 7.83% zugenommen.

Quantitative Versuche, bei denen gewogene Mengen des neuen schwarzen Oxyds in einem Sauerstoffstrom bei Zimmertemperatur behandelt wurden, bestätigten diese Beobachtung und stellten fest,

dafs diese Sauerstoffaufnahme nach folgender Reaktionsgleichung vor sich geht:

Also das gesamte in dem schwarzen Oxyd enthaltene oder gebildete Thalliumoxydul, soweit es nicht schon durch vorher stattgefundene Kohlendioxydaufnahme in Thallocarbonat übergegangen und dadurch festgelegt ist, oxydiert sich in kohlendioxydfreier Luft oder in einer Sauerstoffatmosphäre freiwillig und quantitativ zu Thallioxyd.

Dieses Ergebnis ist sehr überraschend und interessant, weil nach der bisherigen Kenntnis Verbindungen des einwertigen Thalliums nur durch sehr kräftige Oxydationsmittel zu solchen des dreiwertigen oxydiert werden können.

Was nun schliesslich die Konstitution des neuen Oxyds anlangt, so führen uns die obigen Versuchsergebnisse zu folgenden Anschauungen über diesen Punkt.

Die empirische Formel des neuen Oxyds, die sich aus der quantitativen Analyse unzweideutig ergibt, ist $(\text{TlO})_2$. Damit ist aber über die Konstitution noch nichts Bestimmtes ausgesagt, da ja diese Zusammensetzung hinsichtlich der Konstitution ganz verschiedene Deutungen zulässt, die nunmehr an der Hand der Versuchsergebnisse diskutiert werden sollen.

Die Art der Bildung des neuen Oxyds, nämlich durch Oxydation stark alkalischer Thallosalzlösungen bei tiefer Temperatur, und seine Unbeständigkeit lassen zunächst vermuten, dafs vielleicht ein höheres Oxyd des Thalliums vorliegt. Das ist aber nicht der Fall. Denn bei der Zersetzung durch Wasser und verdünnte Säuren entsteht weder Sauerstoff noch Hydroperoxyd, und bei der Einwirkung von Salzsäure wird kein Chlor entwickelt.

Ein anderes nicht unwahrscheinliches Konstitutionsbild, das auch dem analytischen Befund entspricht, ist folgendes:

Hier läge ein Thallothallit vor, also ein Salz des stark basischen einwertigen Thalliums, das ja in seiner ausgeprägt positiven Natur den Alkalimetallen ähnelt, mit dem in diesem Falle als Säure funktionierenden Thallihydroxyd. Ein solcher amphoterer Charakter des Thallihydroxyds ist ja nach der Stellung des Thalliums im

periodischen System durchaus möglich. Aber gegen diese Formel spricht entschieden die Beobachtung, daß das schwarze Oxyd durch kaltes Wasser glatt in wasserfreies unlösliches Thallioxyd und gelöstes Oxydul zerfällt.

Am einfachsten erscheint es, das neue Oxyd als $Tl = O$, d. h. als Oxyd eines zweiwertigen Thalliums zu betrachten. Es wäre das auch eine Anschauung, mit der sich die auffallende Eigenschaft des neuen Oxyds, sich an der Luft spontan zu oxydieren, vielleicht vereinen ließe. Jedoch eine endgültige Annahme dieser Anschauung ist wohl noch nicht zulässig. Dazu erscheinen mir die Art, in der Wasser auf das neue Oxyd einwirkt, und ferner der Umstand, daß sich in der ganzen bisherigen Thalliumchemie noch nie die Notwendigkeit ergeben hat, ein zweiwertiges Thallium anzunehmen, vor der Hand als zu gewichtige Gegengründe.

So wird es denn bis auf weiteres am besten sein, das neue schwarze Oxyd als $Tl_4O_4 = Tl_2O_3.Tl_2O$ zu formulieren, d. h. als ein Thalliumoxydoxydul. Diese Auffassung steht im Einklang mit den Versuchsergebnissen und ist auch aus Analogiegründen sehr plausibel, weil ja das Thallium gern solche gemischte Thallithalloverbindungen bildet und weil gerade der Typus $TlX_3.TlX$ bei diesen Kombinationen zu den bevorzugten gehört.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung des neuen schwarzen Oxyds.

15 g einer 10%igen wässerigen Lösung reinen Thallosulfats (Tl_2SO_4) werden mit 175—200 g einer reinen 20%igen Kalilauge versetzt. Die durch Asbest filtrierte klare Flüssigkeit wird dann auf etwa -15° abgekühlt, wobei sich reichlich Eis abscheidet. Dazu fügt man unter lebhaftem Umschütteln 3.5 g einer 3%igen reinen wässerigen Hydroperoxydlösung. Sofort erscheint hierbei ein feinkrystalliner seidenglänzender roter Niederschlag, der sich fast augenblicklich unter Beibehaltung der Struktur in das gesuchte prächtig schwarzblau schimmernde Produkt verwandelt. Da der größte Teil der freiwerdenden Reaktionswärme zum Schmelzen des in der Flüssigkeit befindlichen Eises verbraucht wird, so tritt keine schädlich wirkende Erwärmung der Reaktionsflüssigkeit auf. Man schüttelt die Reaktionsflüssigkeit noch kurze Zeit, um möglichst vollständige Abscheidung des Niederschlages zu erreichen, und saugt dann die

immer noch ungefähr -10° kalte Flüssigkeit möglichst rasch durch einen Goochtiiegel, dessen durchlöcherter Boden mit einer Scheibe aus gehärtetem Filtrierpapier (Schleicher & Schüll Nr. 575) oder aus Koliertuch bedeckt ist, auf der der schwarze Niederschlag zurückbleibt. Sofort nach dem Absaugen der stark alkalischen Fällungsflüssigkeit wird dann der Niederschlag sorgfältig mit stark gekühltem wasserfreien Alkohol und Äther ausgewaschen, auf Ton abgepresst und in ein Vakuum über Natronkalk gestellt.

Als Kühlmittel diene ein Brei aus festem Kohlendioxyd und Äther (bzw. Aceton nach dem Vorschlag von d'ARSONVAL), der sich in einer offenen Glasschale befand, deren Boden und Seiten durch Wollpackung isoliert waren. Ein Gemenge von 100 g Äther und 150 g Kohlendioxydschnee zeigte eine Anfangstemperatur von -80° und hatte nach 6 Stunden in der unbedeckten Schale immer noch -40° . Zur Bestimmung der tiefen Temperaturen diene ein von der Firma Dr. Peters & Rost in Berlin bezogenes Toluolthermometer, das Ablesungen von $+50$ bis -100° gestattete.

2. Qualitative Untersuchung.

Der schwarze Körper besteht nach der qualitativen Prüfung aus Thallium und Sauerstoff. Er ist praktisch wasserfrei und enthält weder Kalium noch Schwefelsäure, die einzigen sonstigen Bestandteile, die nach der Art seiner Darstellung noch in ihm vorhanden sein könnten.

3. Thalliumbestimmung.

Die nächste Aufgabe war nun die quantitative Bestimmung des Thalliumgehaltes der neuen Substanz. Dazu wurden abgewogene Mengen des frisch dargestellten und vor der Analyse 2 Stunden im Vakuum über Natronkalk getrockneten Körpers in einem Becherglase unter Erwärmen in überschüssiger schwefliger Säure gelöst. Die entstandene klare Lösung wurde dann 1—2 Stunden lang mit der schwefligen Säure bei Wasserbadtemperatur digeriert, um sicher alles Thallium zu Thallosalz zu reduzieren. Dann wurde die überschüssige schweflige Säure durch Abdampfen entfernt und weiter das Thallium in der schon früher angegebenen Weise als Jodür bestimmt. Das Resultat war folgendes:

1. 0.2112 g Substanz lieferten 0.3174 g TIJ.
2. 0.0970 g „ „ 0.1461 g TIJ.

Macht man nun die durch das Ergebnis der qualitativen Untersuchung berechnete Annahme, daß die schwarze Verbindung nur aus Thallium und Sauerstoff besteht, so ergibt sich aus diesen beiden gut übereinstimmenden Thalliumbestimmungen das Atomverhältnis von Thallium zu Sauerstoff in ihr zu 1. 0.454:0.462; 2. 0.455:0.451. D. h. in dem neuen Oxyd kommt auf 1 Thallium 1 Sauerstoff. Es hat also die empirische Formel $(\text{TlO})_x$.

Berechnet für $(\text{TlO})_x$: 92.73 % Tl. Gefunden: 1. 92.61 %; 2. 92.78 %.

4. Einwirkung von Wasser auf das neue Oxyd.

Übergießt man das schwarze Oxyd mit Wasser, so färbt es sich, auch schon bei Zimmertemperatur, rasch braun. In der Wärme geht diese Farbenänderung noch schneller vor sich. Es findet dabei keine Sauerstoffentwicklung statt. Ebensowenig ist in der Flüssigkeit Hydroperoxyd mit der Titansäurereaktion nachzuweisen.

Der entstandene braune Körper, der noch die krystalline Struktur und den Oberflächenglanz des schwarzen Oxyds zeigt, bleibt dann selbst bei längerem Kochen mit Wasser völlig unverändert.

Das klare farblose Filtrat von dem braunen Produkt enthält kein Thallialsalz. Es reagiert alkalisch und liefert beim Eindampfen auf dem Wasserbad die charakteristischen gelben Krystalle von Thallohydroxyd, die sich an der Luft durch Wasserverlust und Umwandlung in Thalliumoxydul schwärzlich färben.

Es wurden nun folgende zwei Versuche ausgeführt:

1. Etwa 0.5 g des frisch dargestellten schwarzen Oxyds werden eine Stunde lang mit 200 g Wasser gekocht. Dasselbe wurde dann noch zweimal mit erneuertem Wasser wiederholt. Hierauf wurde filtriert und der unlösliche, braune, bronzeglänzende Rückstand gründlich mit heißem Wasser gewaschen. Schließlich wurde er unter sorgfältiger Fernhaltung der Flammengase¹ bei 110° im Luftbad bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und danach in ein Vakuum über Phosphorperoxyd gebracht.

2. Eine andere Probe des schwarzen Oxyds blieb mit 200 g Wasser 48 Stunden lang in der Kälte (bei + 5°) stehen und wurde dann nach dem Abfiltrieren und sorgfältigen Auswaschen mit eiskühlem Wasser auf Ton gepreßt und bei Zimmertemperatur lufttrocken gemacht.

¹ Vergl. OTTO RABE, *Z. anorg. Chem.* 50 (1906), 158 ff.

In diesen beiden auf so verschiedene Art durch Wassereinwirkung aus dem schwarzen Oxyd erhaltenen braunen Produkten, die einander im Aussehen völlig gleichen, wurde nun das Thallium quantitativ bestimmt.

Dabei lieferten 0.3086 g des braunen Produktes 1. 0.4473 g TlJ
und 0.3683 g „ „ „ 2. 0.5317 g TlJ.

Ber. für Tl_2O_3 : 89.47 % Tl. Gef.: 1. 89.31 %, 2. 88.97 %.

Der entstandene braune Körper ist also in beiden Fällen wasserfreies Thallioxyd.

Die nächste Aufgabe bestand nun darin, festzustellen, wieviel dreiwertiges und wieviel einwertiges Thallium bei der Einwirkung von Wasser auf das schwarze Oxyd entstehen. Dazu wurden zwei den eben beschriebenen analoge Versuche angestellt. Nur wurden jetzt natürlich genau abgewogene Mengen des frisch dargestellten schwarzen Oxyds der Zersetzung durch Wasser unterworfen. Das entstandene braune Thallioxyd wurde auf gehärteten Filtern, die vorher im Luftbad bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet waren, mit heißem bzw. kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat thalliumfrei ablief, und dann ebenfalls bei 110° getrocknet und gewogen. Das in den Filtraten als Thallohydroxyd in Lösung befindliche einwertige Thallium wurde als Thalliumjodür bestimmt.

0.3091 g des neuen Oxyds lieferten so bei der Zersetzung durch heißes Wasser:

0.1599 g Tl_2O_3 und 0.2331 g TlJ = 0.1493 g Tl_2O

und 0.5134 g lieferten bei der Zersetzung durch kaltes Wasser:

0.2673 g Tl_2O_3 und 0.3847 g TlJ = 0.2464 g Tl_2O .

Das neue schwarze Oxyd wird also durch Wasser, auch schon in der Kälte, glatt in wasserfreies unlösliches krystallines Thallioxyd und in wasserlösliches Thallohydroxyd gespalten. Und zwar stehen, wie die quantitative Untersuchung dieses Vorganges beweist, die beiden Oxydationsstufen des Thalliums in dem schwarzen Oxyd im Verhältnis von 1:1. Denn nach der Berechnung müssen bei der Zerlegung einer Verbindung $Tl_4O_4 = Tl_2O_3 + Tl_2O$ in ihre Komponenten 51.82 % Tl_2O_3 und 48.18 % Tl_2O gebildet werden; und gefunden wurden in Übereinstimmung damit 51.73 bzw. 52.06 % Tl_2O_3 und 48.30 bzw. 47.99 % Tl_2O .

Aus der Art und dem Verlauf der Reaktion des neuen schwarzen Oxyds mit Wasser, sowie des weiteren aus der Tatsache, daß dabei weder Sauerstoff noch Hydroperoxyd auftreten, geht deutlich hervor, daß in der schwarzen Verbindung kein höheres Oxyd des Thalliums vorliegt, was ja zuerst auf Grund der Bildungsweise und Unbeständigkeit wohl vermutet werden konnte.

Ebenso läßt namentlich der Umstand, daß schon kaltes Wasser aus dem neuen Oxyd ganz glatt Thallohydroxyd herauslöst und krystallines wasserfreies Thallioxyd zurückläßt, es nicht zu, das schwarze Oxyd als das Monoxyd eines zweiwertigen Thalliums ($Tl = O$) oder als ein Thallothallit (einen Fall innerer Salzbildung) $Tl_2O_2 =$

So ergibt sich denn aus dieser Untersuchung der Reaktion mit Wasser als wahrscheinlichste Konstitutionsformel für das neue Oxyd $Tl_4O_4 = Tl_2O_3 \cdot Tl_2O$.

5. Einwirkung von verdünnten Säuren auf das neue Oxyd.

Ein gleichlautendes Resultat ergab sich bei dem Studium der Einwirkung verdünnter Säuren. Verdünnte Schwefelsäure färbt das schwarze Oxyd sofort braun. Erwärmt man gelinde, so entsteht bald eine farblose klare Lösung, in der sich durch qualitative Reaktionen Thalli- und Thalloionen nebeneinander nachweisen lassen.

Ganz analog wirkt verdünnte Salpetersäure.

Eine Abspaltung von Sauerstoff oder Hydroperoxyd war auch hier nicht zu beobachten.

Die Reaktion mit Säuren wurde ebenfalls quantitativ verfolgt, um das Verhältnis von einwertigem zu dreiwertigem Thallium in der mineralsauren Lösung zu erfahren.

Dazu wurde eine abgewogene Menge frisch dargestellten schwarzen Oxyds mit 10 %iger Schwefelsäure bis zur vollständigen Lösung auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung vorsichtig mit reinem krystallisierten Natriumcarbonat neutralisiert und erst dann bei Zimmertemperatur mit überschüssiger 10 %iger wässriger Ammoniaklösung versetzt.

(Es ist nämlich nicht angängig, wie schon R. J. MEYER¹ gezeigt hat, bei der quantitativen Bestimmung von Thallisalzen in mineral-saurer Lösung direkt mit Ammoniak das Thallioxydhydrat zu fällen, weil unter diesen Umständen, nämlich in saurer Lösung, analog wie

¹ R. J. MEYER, *Z. anorg. Chem.* **24** (1900), 364.

beim Magnesium infolge gebildeten Ammoniumsalzes nur unvollständige Fällung des Thallioxydhydrates stattfindet.) Dabei fällt schleimiges braunes Thallioxydhydrat aus, das nun mit der Fällungsflüssigkeit zusammen eine Stunde lang zum Sieden erhitzt wird, wobei sich der Niederschlag infolge Wasserverlustes dunkler färbt und eine mehr körnige zum Filtrieren geeignetere Form annimmt.

Nach vollständigem Erkalten und klarem Absitzen des Niederschlages wurde durch ein im Luftbad bei 70° bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes gehärtetes Filter filtriert, mit Wasser von Zimmertemperatur ausgewaschen, und dann im Luftbad bei 70° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Im Filtrat wurde nach dem Wegdampfen des Ammoniaks das einwertige Thallium als Jodür bestimmt. In ganz analoger Weise wurden auch die quantitativen Versuche mit Salpetersäure ausgeführt.

Die Ergebnisse sind folgende:

Bei der Zersetzung durch verdünnte Schwefelsäure gaben:

1. 0.5986 g des neuen Oxyds 0.3124 g Tl_2O_3 und 0.4495 g TlJ .
2. 0.3940 g „ „ „ 0.2053 g Tl_2O_3 „ 0.2969 g TlJ .

Bei der Zersetzung durch verdünnte Salpetersäure gaben:

3. 0.4773 g des neuen Oxyds 0.2492 g Tl_2O_3 und 0.3576 g TlJ

Für die Zersetzung einer Verbindung

$\text{Tl}_4\text{O}_4 = \text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tl}_2\text{O}$ berechnet:	Gefunden:		
51.82 % Tl_2O_3	1. 52.19	2. 52.10	3. 52.21
48.18 % Tl_2O	1. 48.09	2. 48.27	3. 47.98.

Auch diese Ergebnisse stehen im Einklang mit der Formel eines Thalliumoxydoxyduls $\text{Tl}_4\text{O}_4 = \text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tl}_2\text{O}$ für das neue Oxyd.

Salzsäure verwandelt das schwarze Oxyd in eine gelbe Substanz, wahrscheinlich ein Thalliumchloridchlorür. Eine Chlorentwicklung, die erwartet werden mußte, wenn das neue Oxyd einer höheren Oxydationsstufe des Thalliums angehörte, trat nicht auf dabei.

6. Verhalten des neuen Oxyds beim Liegen an der Luft.

Läßt man das frisch dargestellte schwarze Oxyd einige Stunden lang an der Luft liegen, so färbt es sich allmählich bräunlich. Gleichzeitig tritt eine Gewichtszunahme auf. Die Belichtung beeinflusst diesen Vorgang nicht merklich, der durch nachfolgende Versuche vollständig aufgeklärt wurde.

1. 1.3428 g des neuen schwarzen Oxyds blieben im Dunkeln in einer offenen Platinschale vor Staub geschützt an der Luft stehen.

Sie wurden wiederholt frisch zerrieben und umgerührt, um eventuell noch unverändert gebliebene Teile mit der Luft in Berührung zu bringen.

2. In einem anderen Versuche wurden 1.2364 g des schwarzen Oxyds ebenso behandelt, aber in einer Glasschale am Licht.

Nach 48stündigem Aufenthalt an der Luft veränderten sich in beiden Fällen Gewicht und Aussehen nicht mehr. Die dann erreichte Gewichtszunahme betrug im ersten Falle $0.0635 \text{ g} = 4.73 \%$ und im zweiten $0.0569 = 4.60 \%$. Das Nächstliegende wäre nun entschieden, diese Gewichtszunahme an der Luft durch eine Wasseranziehung zu erklären und sich damit zu beruhigen. Ich hielt es aber doch für richtiger, zu prüfen, ob diese Annahme richtig ist. Zu dem Ende wurden die an der Luft gewichtskonstant gewordenen Proben unter vermindertem Druck über frischem Phosphorperoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Bei dieser Behandlung ging nun allerdings das Gewicht wieder zurück, aber nur um einen Bruchteil der an der Luft eingetretenen Gewichtszunahme.

Nämlich die Probe 1. nahm ab um $0.0059 \text{ g} = 0.41 \%$ und die Probe 2. um $0.0034 \text{ g} = 0.27 \%$. Unter der zulässigen Annahme, daß das an der Luft aufgenommene Wasser über Phosphorperoxyd unter vermindertem Druck wieder vollständig entfernt wird, ergibt sich daraus, daß die Wasseranziehung bei der sich durch Gewichtszunahme und Farbenwechsel verratenden Änderung, welche das schwarze Oxyd beim Liegen an der Luft erleidet, nur eine unwesentliche Rolle spielt. Es bleibt noch eine Gewichtszunahme zu erklären, die in Versuch 1. $0.0576 \text{ g} = 4.29 \%$ und in Versuch 2. $0.0535 \text{ g} = 4.33 \%$ beträgt.

Einen Anhaltspunkt zur Beantwortung der Frage, auf welchen Ursachen denn wohl diese Gewichtszunahme beruhen könne, lieferte das unter 4. studierte Verhalten des neuen Oxyds gegen Wasser. Dabei hatte sich ja ergeben, daß das neue Oxyd Thalliumoxydul enthält oder doch sehr leicht bildet. Da nun bekanntlich das Thalliumoxydul in seinen stark basischen Eigenschaften den Alkalioxyden ähnelt, so liegt die Vermutung nahe, daß es beim Liegen des schwarzen Oxyds an der Luft Kohlendioxyd anzieht und in Thallocarbonat übergeht, und daß auf dieser Carbonatbildung die Gewichtszunahme beruht.

Eine qualitative Untersuchung bestätigte diese Annahme. Der aus dem schwarzen Oxyd an der Luft entstandene bräunliche Körper entwickelt nämlich beim Übergießen mit verdünnten Säuren Kohlendioxyd, das durch Trübung von Kalkwasser identifiziert wurde;

ferner hinterläßt der wässerige Auszug desselben Körpers bei dem Eindunsten farblose Krystalle in Gestalt feiner Nadeln, die in Wasser leicht löslich, in absolutem Alkohol unlöslich sind, mit verdünnten Säuren Kohlendioxyd abgeben, und sich so als Thallocarbonat zu erkennen geben.

Nimmt man nun auf Grund der Ergebnisse dieser qualitativen Versuche an, daß die Gewichtszunahme, welche das schwarze Oxyd bei dem Liegen an der Luft erleidet, auf einer Anziehung von Kohlendioxyd aus der Luft und Bildung von Thallocarbonat beruht, so muß die dabei aus dem schwarzen Oxyd entstandene bräunliche Substanz die Zusammensetzung $\text{Th}_2\text{O}_3 \cdot \text{Th}_2\text{CO}_3$ besitzen, wenn die durch die bisherigen Versuche für das neue Oxyd wahrscheinlich gemachte Formel eines Thalliumoxydoxyduls $\text{Th}_4\text{O}_4 = \text{Th}_2\text{O}_3 \cdot \text{Th}_2\text{O}$ richtig ist. Die endgültige Entscheidung der Frage nach der Zusammensetzung der bräunlich gefärbten Substanz ist also in zweifacher Beziehung erwünscht. Sie mußte durch eine quantitative Kohlendioxydbestimmung erbracht werden.

Diese Bestimmung wurde nun an zwei abgewogenen Proben der bräunlichen Substanz, die vorher über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet war, in der Art vorgenommen, daß sie in einem Jenenser Kölbchen mit überschüssiger 30 % iger Schwefelsäure bis zur vollständigen Lösung erwärmt wurden und das dabei entwickelte Kohlendioxydgas mit Hilfe eines reinen Luftstromes durch Trockenmittel hindurch in einen Kohlendioxydabsorptionsapparat getrieben und gewogen wurde. Bezüglich der Einzelheiten des Verfahrens und der dabei verwendeten Apparatur sei auf die von JANNASCH¹ angegebene Methode verwiesen, die sich durchaus bewährte. Die Resultate waren folgende:

1. 0.4974 g Substanz gaben 0.0230 g CO_2 .

2. 0.4714 g „ „ 0.0217 g CO_2 .

Berechneter CO_2 -Gehalt für $\text{Th}_2\text{O}_3 \cdot \text{Th}_2\text{CO}_3$: 4,76 %.

Gefunden: 1. 4.62 %. 2. 4.60 %.

Dadurch werden also die beiden obigen Annahmen aufs beste bestätigt.

Nachdem so festgestellt ist, daß die Gewichtszunahme, die das schwarze Oxyd bei dem Liegen an der Luft erleidet, durch Kohlendioxydaufnahme bewirkt wird und daß dabei als Endprodukt ein Körper von der Zusammensetzung $\text{Th}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Th}_2\text{O}_3$ entsteht, bedarf

¹ P. JANNASCH, Leitfaden d. Gewichtsanalyse (1897), S. 22.

noch ein scheinbarer Widerspruch gegen diesen Befund der Aufklärung. Nehmen wir nämlich, was ja durch alle bisherigen Ergebnisse gerechtfertigt wird, als Formel des neuen Oxyds $\text{Tl}_4\text{O}_4 = \text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tl}_2\text{O}$ an, so muß dieses bei dem quantitativen Übergang in $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tl}_2\text{CO}_3$ nach der Berechnung eine Gewichtszunahme von 5.00 % erleiden.

Tatsächlich beobachtet wurden aber nur 4.29 % und 4.33 %, also immer weniger als die Theorie verlangt. Die Vermutung liegt nun nahe, daß die Ursache dieser Differenz darin zu suchen ist, daß das zu den Gewichtszunahmeversuchen benutzte schwarze Oxyd ja auch schon vorher, bei der Darstellung und bei den Wägungen, einige Zeit mit der Luft in Berührung gewesen ist und dabei vielleicht schon etwas Kohlendioxyd aufgenommen hat.

Folgende direkte Kohlendioxydbestimmung in einer Probe frisch dargestellten schwarzen Oxyds, wie es für die Gewichtszunahmeversuche an der Luft verwendet worden war, erweist die Richtigkeit dieser Vermutung:

0.3832 g des schwarzen Oxyds gaben nämlich 0.0019 g $\text{CO}_2 = 0.49 \%$.

Denn addiert man diese schon vor dem Versuch in dem schwarzen Oxyd enthaltene Menge Kohlendioxyd zu derjenigen, die dann beim Liegen an der Luft noch aufgenommen wurde, so ist jetzt die Übereinstimmung zwischen dem von der Theorie verlangten und dem gefundenen Wert vollkommen befriedigend.

Kohlendioxydaufnahme, berechnet für die Reaktion $[\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tl}_2\text{O}] + \text{CO}_2 = \text{Tl}_2\text{O}_3 + \text{Tl}_2\text{CO}_3 : 5.00 \%$.

Gefunden: 1. 4.78 %; 2. 4.82 %.

Daß die Zusammensetzung der bräunlichgefärbten Substanz, die beim Liegen des neuen schwarzen Oxyds an der Luft entsteht, wirklich $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tl}_2\text{CO}_3$ ist, wie aus den Kohlendioxydbestimmungen geschlossen wurde, wird durch folgenden quantitativen Zersetzungsversuch mit Wasser erneut bestätigt.

Diese Zersetzung durch Wasser wurde im allgemeinen analog durchgeführt, wie unter 4. beschrieben ist; nur wurde hier das Filtrat von Thallioxyd nicht auf Thalliumjodür verarbeitet, sondern in einer gewogenen Platinschale zur Trockne verdampft und danach bis zur Gewichtskonstanz bei 110° im Luftbad getrocknet und als Tl_2CO_3 gewogen. Das Resultat war folgendes:

0.3886 g der bräunlichen Substanz lieferten bei der Zersetzung durch Wasser 0.1941 g Tl_2O_3 und 0.1959 g Tl_2CO_3 .

Berechnet für $\text{Th}_2\text{O}_3 \cdot \text{Th}_2\text{CO}_3$: 49.36% Th_2O_3 und 50.64% Th_2CO_3 .
Gefunden: 49.95% Th_2O_3 und 50.41% Th_2CO_3 .

7. Einwirkung von Sauerstoff auf das neue Oxyd.

Bei den Versuchen über die quantitative Zersetzung des neuen Oxyds durch Wasser und verdünnte Säuren wurde beobachtet, daß Proben des schwarzen Oxyds, die nicht sofort nach der Darstellung, sondern erst nach längerem Stehen über Ätzkali verwendet wurden, mehr Thallioxyd lieferten als dem sonst festgestellten Verhältnis von $\text{Th}^{\text{III}}:\text{Th}^{\text{I}} = 1:1$ in dem schwarzen Oxyd entspricht.

Z. B. 0.3940 g eines frisch dargestellten schwarzen Oxyds gaben, wie Versuch 2. im Abschnitt 5 zeigt, bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure 52.10% Th_2O_3 und 48.27% Th_2O . Andere 0.4218 g desselben schwarzen Oxyds blieben nun drei Wochen lang über Ätzkali in einem Exsiccator stehen. Ihr Gewicht nahm dabei zu um 0.0024 g. Dieses schwarze Oxyd enthielt nun, wie eine analog durchgeführte Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure zeigte, 0.2516 g = 59.65% Th_2O_3 . Der prozentuale Gehalt an Thallioxyd hat also bei dem Stehen über Ätzkali gegenüber dem für die Formel $\text{Th}_2\text{O}_3 \cdot \text{Th}_2\text{O}$ berechneten von 51.82% um 7.83% zugenommen.

Die einfachste Erklärung dafür ist die, daß das schwarze Oxyd in der kohlendioxydfreien Atmosphäre über Ätzkali Sauerstoff aufgenommen hat. Und die beobachteten Zahlen stimmen mit dieser Auffassung vorzüglich überein. Denn das schwarze Oxyd hatte, wie gesagt, bei dem Stehen über Ätzkali merkwürdigerweise 0.0024 g an Gewicht zugenommen. Nimmt man nun an, daß diese Gewichtszunahme von aufgenommenem Sauerstoff herrührt, so mußte der Gehalt an Thallioxyd durch eine solche Addition von 0.0024 g Sauerstoff der Berechnung nach um 8.10% wachsen. Und gefunden wurde in Übereinstimmung damit eine Zunahme des Thallioxydgehalts um 7.83%.

Zur Sicherstellung dieser überraschenden und interessanten Beobachtung wurde folgender quantitative Versuch angestellt:

1.2440 g und 1.1651 g frisch dargestellten schwarzen Oxyds wurden in zwei geräumigen Porzellaanschiffchen in dünner Schicht ausgebreitet. Die Schiffchen kamen dann in ein Glasrohr, durch das ein Strom von Sauerstoff geleitet wurde, der aus Kaliumchlorat und Eisenoxyd gewonnen und mit Kalilauge gewaschen war. Schon nach wenigen Stunden war eine deutliche Bräunung des Oxyds sichtbar, die mit Gewichtszunahme verbunden war. Nach 48stün-

digem Aufenthalt im Sauerstoffstrom blieben Gewicht und Aussehen unverändert. Das eine der Schiffchen blieb nun vor Staub geschützt längere Zeit (24 Stunden) an der Luft stehen. Aber sein Gewicht änderte sich nicht dabei. Das schwarze Oxyd verliert also durch die Einwirkung von Sauerstoff seine Fähigkeit, Kohlendioxyd auszuziehen. Oder mit anderen Worten, es enthält kein Thalliumoxydul mehr, auf dessen Anwesenheit ja die Eigenschaft des schwarzen Oxyds, Kohlendioxyd aufzunehmen, beruht. Das Thalliumoxydul ist eben durch den Sauerstoff in Thalliumoxyd verwandelt worden.

Die Gewichtszunahme im Sauerstoffstrom betrug:

Für das Schiffchen I mit 1.2440 g Oxyd $0.0336 \text{ g} = 2.68 \%$
und für das „ II „ 1.1651 g „ $0.0315 \text{ g} = 2.70 \%$.

Von diesen Gewichtszunahmen waren $0.0033 \text{ g} = 0.26 \%$ bei I und $0.0024 \text{ g} = 0.20 \%$ bei II durch Wasseranziehung verursacht, da um soviel die Gewichte der beiden Schiffchen beim Trocknen bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum über Phosphorpentoxyd wieder zurückgingen. Es verbleibt also eine auf Sauerstoffanlagerung beruhende Gewichtsvermehrung von $0.0303 \text{ g} = 2.42 \%$ in I und $0.0291 \text{ g} = 2.49 \%$ in II.

Theoretisch müßte $[\text{Th}_2\text{O}_3 \cdot \text{Th}_2\text{O}]$, wenn sein gesamtes Thalliumoxydul durch Sauerstoffaufnahme zu Thalliumoxyd oxydiert wird, eine Gewichtszunahme von 3.64% erfahren. Im Versuche beobachtet wurde aber nur eine solche von 2.42 bzw. 2.49% . Dieser Widerspruch erklärt sich dadurch, daß das schwarze Oxyd, wie wir unter 6. gesehen haben, bei der Darstellung und bei den Wägungen, wo es mit der Luft in Berührung kommt, Kohlendioxyd anzieht, wodurch ein Teil des Thalliumoxyduls in Form von Thallocarbonat festgelegt wird, so daß es nicht mehr mit Sauerstoff reagieren kann. Daß diese Erklärung der beobachteten Abweichung richtig ist, wurde durch folgende direkte Kohlendioxydbestimmung in dem mit Sauerstoff behandelten schwarzen Oxyd erwiesen:

0.4176 g des mit Sauerstoff behandelten schwarzen Oxyds lieferten nämlich dabei 0.0061 g CO_2 . Dem entsprechen $0.0649 \text{ g} = 15.54 \%$ Th_2CO_3 . Folglich enthält das Sauerstoffeinwirkungsprodukt $0.4176 \text{ g} - 0.0649 \text{ g} = 0.3527 \text{ g} = 84.46 \%$ Th_2O_3 . Da nun im unveränderten frischen schwarzen Oxyd nach den früheren übereinstimmenden Messungen nur 51.82% Th_2O_3 enthalten sind, so hat sich also im Sauerstoffstrom der Gehalt an Thallioxyd um 32.64% vermehrt.

Ist das richtig, so verlangt die Berechnung eine prozentuale Sauerstoffaufnahme von 2.29 %₀. Und gefunden wurde in Übereinstimmung damit eine solche von 2.42 %₀ bzw. 2.49 %₀.

Schließlich wurden noch 0.2854 g des im Sauerstoffstrom aus dem schwarzen Oxyd entstandenen Produktes einer quantitativen Zersetzung durch verdünnte Schwefelsäure unterworfen, deren Ergebnis gleichfalls die eben angeführten Resultate bestätigte. Denn hierbei wurden in dem alles Thallosalz enthaltenden Filtrat von dem gefällten Thallioxydhydrat 0.0631 g TlJ gefunden. Diesen entsprechen 0.0404 g $Tl_2O = 14.15\%$ Tl_2O . Da nun im frischen unveränderten schwarzen Oxyd 48.18 %₀ Tl_2O enthalten sind, so hat also im Sauerstoffstrom der Gehalt an Thalliumoxydul um 34.03 %₀ abgenommen. Das heißt diese Menge Thalliumoxydul ist dabei zu Thalliumoxyd oxydiert worden. Dafür ist der Berechnung zufolge eine prozentuale Sauerstoffanlagerung von 2.57 %₀ erforderlich, die mit der tatsächlich beobachteten von 2.42 %₀ bzw. 2.49 %₀ in Einklang steht.

Auch die oben aufgestellte und durch eine direkte Kohlendioxydbestimmung gestützte Behauptung, daß das in einem erschöpfend mit Sauerstoff behandelten schwarzen Oxyd noch enthaltene einwertige Thallium in Form von Thallocarbonat festgelegt ist, wird durch diese quantitative Zersetzung mit Schwefelsäure erneut bestätigt. Denn danach entsprechen den 0.0631 g gefundenen Thalliumjodürs 0.0446 g = 15.63 %₀ Thallocarbonat, womit die oben auf ganz anderem Wege, nämlich durch direkte Kohlendioxydmessung, erhaltene Zahl von 15.54 %₀ vorzüglich übereinstimmt.

Damit dürfte endgültig erwiesen sein, daß das gesamte in dem neuen Thallithallooxyd enthaltene Thalliumoxydul durch Einwirkung von Sauerstoff in Thallioxyd übergeht.

Ebenso wie reiner Sauerstoff wirkt, wie schon oben erwähnt, auch der durch Stickstoff verdünnte Sauerstoff kohlendioxydfreier Luft.

Schließlich sei noch bemerkt, daß sowohl Sauerstoff wie auch Kohlendioxyd nach scharfer Trocknung nur sehr langsam und unvollkommen mit dem neuen Oxyd reagieren.

Die beste Art, das Thalliumoxydoxydul möglichst unzersetzt längere Zeit zu erhalten, besteht darin, es im Vakuum über Natronkalk aufzubewahren. So behandelt nahmen 2 g des neuen Oxyds in 7 Tagen nur um 0.001 g = 0.05 %₀ an Gewicht zu.

München, Chem. Laboratorium des Mineralog. Instituts, Februar 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Februar 1908.