Studien über Thalliumoxyde.

(III. Teil.)

Von

OTTO RABE.

Mit 1 Figur im Text.

In der ersten Abhandlung über Thalliumoxyde¹ wurde gezeigt, daß man durch Einwirkung von Hydroperoxyd auf Thallosalze in alkalischer Lösung feinkrystallines Thallioxyd (Tl_2O_3) erhält, und zwar je nach den Versuchsbedingungen in Gestalt einer braunen oder einer schwarzen Modifikation. Diese zwei Modifikationen von Thallioxyd, die sich durch ihre Farbe, Reaktionsfähigkeit und Dichte voneinander unterscheiden, und von denen wohl die schwarze Form als polymere der braunen anzusehen ist, ergaben bei der quantitativen Analyse einen Thalliumgehalt, der bei dem braunen Oxyd rund 0.8 %, bei dem schwarzen 0.7 % niedriger war, als der für wasserfreies Thallioxyd (Tl_2O_3) berechnete.

Zur Erklärung dieser geringen Abweichungen vom berechneten Thalliumgehalt wurde a priori die allerdings sehr wahrscheinliche Annahme gemacht, daß die beiden Formen von Thallioxyd noch kleine Mengen mechanisch gebundenen Wassers enthalten. Dieser Wassergehalt hätte also in den damals untersuchten Proben bei dem braunen Thallioxyd rund 0.9 %, d. h. etwa $\frac{1}{4}$ Mol., und bei dem schwarzen 0.8 %, d. h. etwa $\frac{1}{5}$ Mol. Wasser auf je 1 Mol. Thallioxyd betragen.

Diese Annahme eines Wassergehaltes wurde noch gestützt durch das Verhalten der beiden Oxydformen im Luftbad bei Temperaturen von 65—115°. Beide Oxyde zeigten nämlich nach der ersten halben Stunde des Erhitzens einen geringen Gewichtsverlust; beim weiteren Erhitzen trat dann die auch schon von anderen Forschern beobachtete Gewichtszunahme auf, die in der zweiten Abhandlung²

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

² OTTO RABE, *Z. anorg. Chem.* 50 (1906), 158—170.

endgültig aufgeklärt wurde. Die primäre Gewichtsabnahme betrug bei 65° 0.04% für das braune und 0.03% für das schwarze Oxyd. Die entsprechenden bei 115° gefundenen Werte waren 0.2% und 0.05% . Und die nächstliegende Erklärung für diese Gewichtsabnahme ist eben die Annahme eines partiellen mit der Temperatur steigenden Wasserverlustes.

Die im folgenden beschriebenen Versuche wurden nun ausgeführt, erstens, um festzustellen ob die erwähnte Annahme eines Wassergehaltes der beiden Thallioxyde richtig ist, und zweitens, um das Verhalten dieses Wassers sowie der beiden Thallioxydformen bei höheren Temperaturen zu untersuchen.

1. Verhalten des braunen Thallioxyds beim Erhitzen auf $110-500^{\circ}$.

Das zu diesen Versuchen verwendete feinkristalline braune Thallioxyd war nach der in der ersten Abhandlung¹ gegebenen Vorschrift dargestellt und hatte nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz einen Thalliumgehalt von 88.79% , während die Berechnung für wasserfreies Thallioxyd (Tl_2O_3) einen solchen von 89.48% verlangt. 0.4062 g dieses braunen Thallioxyds lieferten nämlich 0.5853 g $TlI = 88.79\%$ Tl . Gewogene Mengen des Oxyds wurden in geräumigen Porzellanschiffchen in dünner Schicht ausgebreitet. Die Schiffchen kamen dann in ein schwerschmelzbares Jenenser Glasrohr. Da leider kein elektrischer Ofen zur Verfügung stand, der gerade für derartige Untersuchungen besonders brauchbar ist, so wurde in einem gewöhnlichen Verbrennungsofen erhitzt. Nach einiger Übung konnte aber auch damit leidliche Temperaturkonstanz erzielt werden. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement aus Platin-Platinrhodium nach LE CHATELIER bestimmt, das von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüft war. Zur Ablesung diente ein Zeigergalvanometer (nach d'ARSONVAL) von Siemens & Halske. Die zu erhitzende Lötstelle des Pyrometers lag in einem zweiten Rohr direkt neben dem Schiffchen. Selbstverständlich war durch besondere Versuche vorher ermittelt worden, daß die Temperatur in den beiden Rohren genügende Übereinstimmung zeigte.

War die jeweils gewünschte Temperatur im Ofen erreicht, so wurde sie während der Dauer eines Versuches möglichst konstant gehalten. Das Oxyd wurde zuerst immer 2 Stunden lang auf die betreffende Temperatur erhitzt und hierauf rasch in einen mit

¹ Vergl. I. c.

frischem Phosphorpentoxyd beschickten Exsiccator gegeben, der sofort evakuiert wurde. Nach vollständigem Temperatúrausgleich (1 Stunde) wurde das erhitzte Oxyd gewogen. Nach der Wägung wurde dann das Oxyd wieder in das während der Zwischenzeit andauernd auf derselben Temperatur gehaltene Erhitzungsrohr gebracht, und nun noch eine längere Zeit (3—24 Stunden) darin erhitzt und darnach wieder gewogen. Während des ganzen Versuches wurde ein gleichmäßiger Luftstrom im Tempo von etwa 0.5 l in der Stunde durch das Erhitzungsrohr geleitet. In der Versuchsreihe A passierte die Luft vor ihrem Eintritt in das Erhitzungsrohr nacheinander Absorptionsgefäße, die mit starker Kalilauge, konzentrierter Schwefelsäure, Natronkalk und Phosphorpentoxyd beschickt waren. Hier kam also nur trockene und kohlendioxydfreie Luft mit dem erhitzten Thallioxyd in Berührung. In der Versuchsreihe B dagegen wurde feuchte Luft mit dem normalen Gehalt an Kohlendioxyd über das erhitzte Oxyd geleitet.

Die zahlenmäßigen Resultate dieser Versuche sind in den beiden folgenden Tabellen enthalten:

Tabelle 1. (Versuchsreihe A.)

Nr. des Versuchs	Temp. in °	Dauer des Erhitzens in Stdn.	Gewicht des angewendeten Ti_2O_3	Gewichtsverlust
1	110°	2	1.5313 g	0.0018 g = 0.12 ‰
	110	nach weiteren 6	1.5313	—
2	180	2	1.5313	0.0035 g = 0.23 ‰
	180	„ 4	1.5313	—
3	220	2	1.5313	0.0045 g } = 0.31 ‰
	220	„ 5	1.5313	0.0002 g }
4	250	2	1.5313	0.0053 g = 0.35 ‰
	300	2	0.7721	0.0030 g } = 0.40 ‰
5	300	„ 5	0.7721	0.0001 g }
6	300	2	1.1446	0.0052 g = 0.45 ‰
	300	„ 24	1.1446	—
7	320	2	0.9805	0.0048 g = 0.48 ‰
	320	„ 3	0.9805	—
8	480	2	0.5490	0.0035 g = 0.64 ‰
	480	„ 3	0.5490	—
9	500	2	0.5490	0.0040 g = 0.73 ‰
	500	„ 3	0.5490	—
10	500	2	0.8257	0.0062 g = 0.75 ‰
	500	„ 8	0.8257	—

Tabelle 2. (Versuchsreihe B.)

Nr. des Versuchs	Temp. in °	Dauer des Erhitzens in Stdn.	Gewicht des angewendeten Th_2O_3	Gewichtsverlust
1	110	2	0.2611 g	0.0003 g
	110	4	0.2611	0.0001 g
2	170	2	0.2758	0.0005 g
	170	5	0.2758	0.0001 g
3	210	2	0.3495	0.0011 g
	210	5	0.3495	—
4	450	2	0.3495	0.0023 g
	450	5	0.3495	—

Zur besseren Veranschaulichung ist aus den in den Tabellen 1 und 2 angegebenen gefundenen Werten der Gewichtsabnahme des braunen Thallioxyds beim Erhitzen bis auf 500° das nebenstehende Diagramm konstruiert worden, in dem die Werte der Versuchsreihe A mit ×, und die der Versuchsreihe B mit o o bezeichnet sind.

Das Ergebnis dieser Versuche ist folgendes: Das verwendete kristalline braune Thallioxyd erleidet bei dem Erhitzen bis 500°

einen der Temperatur proportionalen Gewichtsverlust. Werden die zusammengehörigen Werte von Temperatur und Gewichtsabnahme in ein Koordinatensystem eingetragen, so erscheint der Gang der Gewichtsabnahme mit steigender Temperatur als gerade Linie.

Besonders bemerkenswert ist nun die Tatsache, daß dieser Gewichtsverlust für jede Temperatur bis 500° nach kurzem 1—2stündigem Erhitzen einen bestimmten Wert erreicht, der dann auch bei fortgesetztem Erhitzen (bis zu 24 Stunden Dauer) auf dieselbe Temperatur praktisch konstant bleibt.

Es ist ohne Einfluß auf das Resultat, ob das Oxyd in einem trockenen kohlendioxydfreien Luftstrom oder in einem feuchten Luftstrom mit dem normalen Gehalt an Kohlendioxyd erhitzt wird.

Das braune Oxyd nimmt bei dem Erhitzen eine mit der Temperatur und der Dauer des Erhitzens intensiver werdende Dunkel-färbung an. Eine Probe braunen Oxyds zum Beispiel, die 12 Stunden lang auf 450 — 500° erhitzt war, hatte eine tiefschwarze Farbe bekommen.

Wurden gewogene Mengen des erhitzten Oxyds vor Staub geschützt mehrere Tage lang offen an der Luft liegen gelassen, so blieben sie gewichtskonstant.

2. Direkte Wasserbestimmung in dem braunen Thallioxyd.

Das braune krystalline Thallioxyd, daß für die unter 1. beschriebenen Versuche verwendet wurde, hatte, wie schon erwähnt, einen Thalliumgehalt von 88.79% , während sich für reines wasserfreies Thallioxyd (Tl_2O_3) ein solcher von 89.48% berechnet. Nimmt man nun als Ursache dieser Differenz von 0.69% einen Wassergehalt an, so müßte dieser der Berechnung nach 0.77% betragen. Der in den Versuchen unter 1. beobachtete Gewichtsverlust steht nun mit dieser Annahme in bester Übereinstimmung.

Berechneter Wassergehalt: 0.77% .

Gefundener Gewichtsverlust bei ca. 500° : 0.73% ; 0.75% .

Um aber dieser Frage des Wassergehaltes ganz einwandsfrei zu entscheiden, wurden noch drei direkte Wasserbestimmungen in dem braunen Thallioxyd ausgeführt. Dazu dienten die Versuche 7, 8, 9 der Tabelle 1.

Die Versuchsanordnung war im allgemeinen dieselbe wie in der

Versuchsreihe 1 A. Die Wasserbestimmung vollzog sich in folgender Weise.

Nachdem das Erhitzungsrohr auf die bestimmte Temperatur gebracht war, wurde zur Austrocknung eine Stunde lang ein rascher scharf getrockneter und kohlendioxydfreier Luftstrom durchgeleitet. Hierauf wurde ein gewogenes Chlorcalciumrohr ausgeschaltet, das an seinem freien Ende noch mit einem zweiten Chlorcalciumrohr verbunden war, um das eventuelle Eindringen von Feuchtigkeit von dieser Seite her zu verhindern. Es wurde nun weiter solange erhitzt, bis das gewogene Chlorcalciumrohr nach einstündigem Durchleiten des heißen Luftstroms keine praktische Gewichtszunahme mehr zeigte. Erst dann wurde das in einem Schiffchen befindliche braune Thallioxyd möglichst rasch in das Erhitzungsrohr gebracht. Nach zweistündigem Erhitzen im etwas langsameren Luftstrom wurden dann die Gewichtsabnahme des Schiffchens und die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres bestimmt. Während der Wägungszeit wurde der Erhitzungsapparat unausgesetzt in Betrieb gehalten. Nach der ersten Wägung wurde das Schiffchen mit dem Oxyd nochmals 3 Stunden lang auf dieselbe Temperatur erhitzt und darnach ebenso wie das Chlorcalciumrohr wieder gewogen. Das Ergebnis dieser Wasserbestimmungen war folgendes:

		Gleichzeitige Gewichtszunahme
		des Chlorcalciumrohres:
1. 0.9805 g Oxyd verlieren nach 2 Stdn.	} 0.0053 g = 0.54 %.	
bei 320° 0.0048 g = 0.48 % an Gewicht		
1. 0.9805 g Oxyd verlieren nach weiteren	} 0.0040 g = 0.73 %.	
3 Stunden bei 320° —		
2. 0.5490 g Oxyd verlieren nach 2 Stdn.	} 0.0043 g = 0.79 %.	
bei 430° 0.0035 g = 0.64 % an Gewicht		
2. 0.5490 g Oxyd verlieren nach weiteren	} 0.0040 g = 0.73 %.	
3 Stunden bei 430° —		
3. 0.5490 g Oxyd verlieren nach 2 Stdn.	} 0.0043 g = 0.79 %.	
bei 500° 0.0040 g = 0.73 % an Gewicht		
3. 0.5490 g Oxyd verlieren nach weiteren	} 0.0043 g = 0.79 %.	
3 Stunden bei 500° —		

Durch diese drei direkten Wasserbestimmungen ist nunmehr endgültig die Richtigkeit der Annahme bewiesen, daß der etwas zu niedrig gefundene Thalliumgehalt des braunen krystallinen Thallioxyds nur von einem geringen

Wassergehalt des betreffenden Oxyds herrührt. Ferner steht jetzt fest, daß die Gewichtsverluste, die dasselbe Thallioxyd bei dem Erhitzen bis auf 500° erleidet, lediglich Folgen der Wasserabgabe sind und nicht etwa auf eine Reduktion zurückzuführen sind. Das wird noch weiter bestätigt durch die folgenden beiden Thalliumbestimmungen, die in zwei Proben von Thallioxyd ausgeführt wurden, das 6 Stunden lang im trockenen kohlendioxydfreien Luftstrom auf 500° erhitzt worden war.

1. 0.3518 g Oxyd lieferten 0.5103 g Thalliumjodür = 89.41 % Tl.
2. 0.2400 g „ „ 0.3484 g „ = 89.46 % Tl.

Berechnet für reines Thallioxyd (Tl_2O_3): 89.48 % Tl.

Durch mehrstündiges Erhitzen auf 500° wird das Oxyd völlig wasserfrei.

3. Verhalten des braunen Thallioxyds bei dem Erhitzen über 500° .

Die Versuchsanordnung war hier dieselbe, wie sie unter 1. beschrieben wurde. Es würde zu weit führen, die zahlreichen einzelnen Versuche anzugeben. Deshalb sei nur das wesentliche Ergebnis angeführt.

Bei dem Erhitzen über 500° tritt die Gewichtskonstanz, die unterhalb 500° beobachtet wurde, nicht mehr auf. Das Gewicht des Oxyds nimmt vielmehr auch bei ein und derselben Temperatur dauernd ab. Die Größe dieses Gewichtsverlustes steigt stark mit der Temperatur. So wurde z. B. bei 520° ein mittlerer Gewichtsverlust von 0.05 % pro Stunde gefunden, bei 600° dagegen schon ein solcher von 1.2 %.

Auf einer Wasserabgabe kann natürlich dieser Gewichtsverlust nicht mehr beruhen, und zwar aus zwei Gründen. Erstens wird ja, wie aus den Versuchen in den Abschnitten 1. und 2. hervorgeht, das Thallioxyd schon bei 500° völlig wasserfrei, und zweitens läßt sich die Größe des Gewichtsverlustes, den das Oxyd über 500° erleidet, beliebig steigern, wenn man nur genügend lange Zeit oder hoch genug erhitzt.

Dagegen sollte man erwarten, wenigstens nach den bisherigen Anschauungen über die Beständigkeit von Thallioxyd gegen höhere Temperaturen, daß die bis 500° merkwürdigerweise immer noch ausgebliebene Reduktion des Oxyds nunmehr oberhalb 500° einsetzt und mit der Temperatur rasch wächst, und daß diese Reduktion die Ursache des Gewichtsverlustes ist.

Um das zu prüfen, wurde der Thalliumgehalt bestimmt in einem Thallioxyd, das nach vollständiger Trocknung bei 500° zuerst 4 Stunden lang auf 520° erhitzt worden war, wobei sein Gewicht um 0.23% abnahm, und dann noch 8 Stunden lang auf 600° , wobei es weitere 9.66% an Gewicht verlor. Der gesamte Gewichtsverlust erreichte also in diesem Falle die Höhe von 9.89% und war somit noch um 2.87% gröfser als derjenige, der bei einer vollständigen Reduktion von Thallioxyd zu Thallooxyd eintritt. Dieser letztere beträgt nämlich der Berechnung zufolge nur 7.02% .

Wenn die Annahme, dafs der Gewichtsverlust von einer Reduktion des Oxyds herrührt, durch diesen Umstand schon zweifelhaft wird, so wird sie völlig widerlegt durch das Resultat der Thalliumbestimmung. Denn 0.2145 g des wie eben angegeben behandelten Thallioxyds lieferten $0.3111\text{ g TLJ} = 89.41\%$ TL.

Es ergibt sich also die überraschende Tatsache, dafs das krystalline braune Thallioxyd sogar stundenlang auf 600° erhitzt werden kann, ohne dafs Zersetzung eintritt. Die dabei beobachtete starke Gewichtsabnahme rührt nur von der bei dieser Temperatur schon ziemlich lebhaften Verdampfung des Oxyds her.

4. Aufklärung der beim Erhitzen von braunem Thallioxyd eintretenden Dunkelfärbung.

Das braune krystalline Thallioxyd färbt sich, wie schon kurz erwähnt wurde, in der Hitze dunkel. In schwachem Grade ist diese Dunkelfärbung schon bei mäfsiger Temperatursteigerung (auf 100° beispielsweise) sichtbar. Sie wird bei höheren Temperaturen immer intensiver, so dafs nach längerem Erhitzen auf $500\text{--}600^{\circ}$ das vorher braune Oxyd im Aussehen der schwarzen Modifikation gleich wird. Die Dunkelfärbung geht nicht etwa bei der Abkühlung wieder zurück, sondern bleibt bestehen. Als Ursachen der Erscheinung könnten vermutet werden:

1. Reduktion des Thallioxyds,
2. Wasserverlust,
3. Allmähliche Umlagerung in eine schwarze (wahrscheinlich polymere) Modifikation.

Von diesen drei Erklärungsmöglichkeiten fällt die erste weg, weil durch die Versuche in dem Abschnitt 3. bewiesen ist, das das braune krystalline Thallioxyd selbst bei stundenlangem Erhitzen

auf 600° nicht im mindesten reduziert, sondern nur partiell verflüchtigt wird.

Und ebenso kommt auch die zweite Erklärung, die Wasserabgabe, nicht in Betracht, da die Dunkelfärbung auch nach vollständigem durch Erhitzen auf 500° bewirktem Wasserverlust noch weiter zunimmt bei der Steigerung der Temperatur auf 600°.

So bleibt also zur Erklärung nur die dritte Annahme übrig, daß das braune Oxyd sich bei andauerndem Erhitzen allmählich in eine schwarze Modifikation umlagert mit einer mit der Temperatur wachsenden Geschwindigkeit. Nun liegt natürlich die Vermutung nahe, daß diese in der Hitze aus der braunen entstehende schwarze Form von Thallioxyd dieselbe ist, die früher¹ ebenso wie die braune auch direkt aus Thallosalz und Hydroperoxyd dargestellt wurde, wenn nur unter etwas modifizierten Versuchsbedingungen, namentlich in der Wärme, gearbeitet wurde. Der Aufschluß darüber, ob diese Vermutung richtig ist, konnte von Dichtebestimmungen erwartet werden. Denn es ist ja durch die vergleichenden sorgfältigen Ermittlungen des spezifischen Gewichtes in der ersten Abhandlung² festgestellt worden, daß die schwarze Form von Thallioxyd bei 22° nur 5.6 % spezifisch schwerer ist als die braune; als mittlere Dichten ergaben sich nämlich damals 9.65 22°/4° für das braune und 10.19 21°/4° für das schwarze Oxyd. Die Dichtebestimmung wurde wieder in einem MUTHMANNSchen Pyknometer mit Xylol als Verdrängungsflüssigkeit und unter Beobachtung derselben Vorsichtsmaßregeln ausgeführt, wie damals beschrieben wurde, mit folgendem Ergebnis:

1. 1.311 g eines braunen Thallioxyds, das 2 Stdn.
lang auf 520° erhitzt worden war, gaben d 22/4° 10.07.
2. 1.311 g eines braunen Thallioxyds, das 2 Stdn.
lang auf 520° erhitzt worden war, gaben d 23/4° 10.01.
3. 1.271 g eines braunen Thallioxyds, das 24 Stdn.
lang auf 520° erhitzt worden war, gaben d 22/4° 10.22.
4. 2.152 g eines braunen Thallioxyds, das 24 Stdn.
lang auf 520° erhitzt worden war, gaben d 22/4° 10.18.

Diese Resultate bestätigen die obige Vermutung, nämlich, daß die bei andauerndem Erhitzen aus dem braunen Oxyd entstehende schwarze Form die gleiche ist, die früher auf anderem Wege direkt

¹ OTTO RABE, *Z. anorg. Chem.* 48 (1906), 432.

² Vergl. I. c.

dargestellt wurde. Sie zeigen ferner, daß zweistündiges Erhitzen auf 520° noch nicht genügt, um das braune Oxyd völlig in die schwarze Modifikation umzulagern. Nach 24stündigem Erhitzen aber ist die Umwandlung vollständig.

Man könnte nun noch einwenden, daß die bei mehrstündigem Erhitzen über 500° eintretende Steigerung der Dichte des braunen Oxyds von 9.65 auf 10.2 sich durch die bei diesem Erhitzen ebenfalls erfolgende Wasserabgabe erkläre. Aber dieser Einwand ist wohl nicht stichhaltig. Denn der Wasserverlust, der im vorliegenden Falle 0.75 % betrug, kann nach folgender Berechnung den Wert des spezifischen Gewichtes nur von 9.65 auf 9.72 erhöhen:

$$x = \frac{100 \cdot 9.65 - 0.75 \cdot 1}{99.25}$$

Allerdings liegt dieser Berechnung die Annahme zugrunde, daß der geringe in braunen krystallinen Thallioxyd vorhandene Wassergehalt nicht von chemisch gebundenem Hydratwasser herrührt und daß daher auch durch die Wasserverjagung keine chemische Änderung des Oxyds bewirkt wird. Und diese Annahme dürfte wohl berechtigt sein, allein schon im Hinblick auf die geringe Menge des von dem Oxyd gebundenen Wassers.

5. Verhalten des schwarzen Thallioxyds bei höheren Temperaturen.

Um dieses festzustellen, waren nur einige Kontrollversuche, gewissermaßen Stichproben, notwendig, da ja im ganzen bisherigen Verlauf der Untersuchung das schwarze Oxyd stets ein analoges Verhalten wie das braune gezeigt hatte. Der Unterschied in den Eigenschaften der beiden Formen von Thallioxyd war immer nur ein gradueller. Das schwarze Oxyd ist die beständigere reaktions-trägere Form.

Das für diese Erhitzungsversuche dienende schwarze Thallioxyd wurde nach der in der ersten Abhandlung angegebenen Methode¹ dargestellt und bis zu seiner Verwendung im Vakuum über Phosphor-pentoxyd aufbewahrt.

Bei der Thalliumbestimmung darin lieferten 0.3572 g Substanz 0.5175 g TlJ.

Berechnet für Tl_2O_3 : 89.48 % Tl. Gefunden: 89.27 % Tl.

Also auch das schwarze Thallioxyd enthält, wie die Differenz

¹ *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 431.

von 0.21 % im Thalliumgehalt zeigt, und wie ja auch schon früher kurz erwähnt wurde, noch eine geringe Menge Wasser, die allerdings im vorliegenden Fall nur 0.23 % beträgt.

Der Grad der Wasserabgabe wurde nun aber hier nicht ebenso ausführlich und systematisch bei verschiedenen Temperaturen untersucht, wie oben bei dem braunen Oxyd, sondern das schwarze Oxyd wurde direkt auf 500°, d. h. auf die Temperatur erhitzt, in der das braune Oxyd vollständig wasserfrei geworden war. Die Versuchsanordnung war die unter 1. beschriebene.

1. 0.8970 g schwarzes Thallioxyd verlieren
nach 2stündigem Erhitzen auf 500° 0.0018 g = 0.20 % an Gew.
2. 0.8970 g schwarzes Thallioxyd verlieren
nach weit. 6stünd. Erhitzen auf 500° —
3. 1.4416 g schwarzes Thallioxyd verlieren
nach 2stündigem Erhitzen auf 500° 0.0038 g = 0.26 % an Gew.
4. 1.4414 g schwarzes Thallioxyd verlieren
nach weit. 4stünd. Erhitzen auf 500° —

Das Ergebnis ist das erwartete. Auch das schwarze Oxyd wird bei 500° vollständig wasserfrei.

Berechn. Wassergehalt: 0.23 %. Bei 500° gefundener Gewichtsverlust: 0.20 %; 0.26 %.

Oberhalb von 500° bleibt auch das schwarze Oxyd nicht mehr gewichtskonstant, sondern verdampft mit einer mit der Temperatur wachsenden Geschwindigkeit. Dafs es bei den hohen Temperaturen nicht reduziert wird, kann nicht mehr überraschen, da ja sogar das an sich etwas weniger beständigere braune Oxyd unter den gleichen Bedingungen unzersetzt geblieben war.

6. Schmelzpunkt von Thallioxyd.

Der Schmelzpunkt von Thallioxyd (Tl_2O_3) ist meines Wissens bisher nur einmal bestimmt worden, und zwar von T. CARNELLEY und L. T. O'SHEA¹. Das originelle Verfahren, nach dem sie dabei arbeiteten, wurde von CARNELLEY² angegeben. Sie erhitzten nämlich geringe Mengen der auf ihren Schmelzpunkt zu untersuchenden Substanz auf einem gewogenen Platinkreuz in der BUNSEN-Flamme gerade bis zum beginnenden Schmelzen. Das Kreuz wurde hierauf

¹ *Chem. Soc. Journ.* 45 (1884), 409—410; *Jb.* 1884, 177.

² *Chem. Soc. Journ.* 1 (1876), 489—509; *Jb.* 1876, 30.

sofort in eine gewogene Menge Wassers von bekannter Temperatur geworfen. Aus der dabei eintretenden Temperaturerhöhung des Wassers wurde dann nach der Mischungsregel die Temperatur des Kreuzes und so auch die des Schmelzpunktes ermittelt. Nach dieser Methode fanden die beiden englischen Forscher als Schmelzpunkt von Thallioxyd 759° .

R. ABEGG bemerkt dazu in seinem neuen „Handbuch der anorganischen Chemie“ [Bd. III, 444 (1906)], dieser Schmelzpunkt sei zweifellos nicht der von Thallioxyd, sondern wahrscheinlich der von Thalliumoxydul (Tl_2O), da ja nach den bisherigen Untersuchungen die Zersetzung von Thallioxyd in Thalliumoxydul und Sauerstoff schon unter 100° beginne und bei Rotglut vollständig sei.

Die Berechtigung dieses kritischen Zusatzes wird nach meiner Ansicht besonders bestätigt durch eine Arbeit von T. CARNELLEY selbst und J. WALKER,¹ in der sie finden, daß Thallioxyd (Tl_2O_3), das hergestellt war durch vollständige Entwässerung von Thallioxydhydrat ($Tl_2O_3 \cdot H_2O$) bei 230° , zwar beständig ist bis 360° , dann aber zwischen 360° und 440° zu einer Verbindung $3Tl_2O_3 \cdot Tl_2O$, die bis 565° beständig bleibt, reduziert wird. Oberhalb 565° soll aber dann ein rascher Verlust von Sauerstoff und Verflüchtigung von Thalliumoxydul eintreten. Und derselbe CARNELLEY hat vier Jahre vorher den Schmelzpunkt von Thallioxyd zu 759° bestimmt, d. h. also das Thallioxyd auf eine Temperatur erhitzt, bei der es nach seiner eigenen späteren Angabe teilweise oder vollständig zu Thalliumoxydul reduziert sein muß.

Da nun in der vorstehenden Arbeit wohl endgültig nachgewiesen ist, daß wenigstens das feinkrystallinische aus Hydroperoxyd und Thallosalzen entstehende Thallioxyd ohne die geringste Zersetzung stundenlang auf 600° erhitzt werden kann, so schien dieses beständige Material geeignet zu sein für eine Neubestimmung des Schmelzpunktes von Thallioxyd. Das von mir benutzte Verfahren zur Schmelzpunktsbestimmung war ein anderes als das der englischen Forscher.

Eine geringe Menge des Thallioxyds kam in ein enges Rohr aus Jenaer Hartglas (lichte Weite ca. 3 mm); in einem zweiten gleichartigen Rohr befand sich das zur Temperaturmessung dienende Thermoelement nach LE CHATELIER. Diese beiden Rohre wurden dann unmittelbar nebeneinander im Inneren eines geräumigen Hartglasrohres aufgehängt, und zwar so, daß der Abstand der beiden

¹ *Chem. Soc. Journ.* **53** (1888), 59—101; *Jb.* **1888**, 459.

engen Rohre von der Innenwand der äußeren weiten Rohres überall ca. 5 mm betrug. Das äußere Rohr wurde dann vorsichtig mit der freien Flamme erhitzt. Der kleine Luftmantel in diesem Apparate genügte, um den Wärmeaustausch wesentlich zu verlangsamen und die Gefahr einer Überhitzung herabzusetzen. Dafs mit diesem einfachen Apparat immerhin einigermaßen brauchbare Resultate erhalten werden können, wurde durch eine damit ausgeführte Kontrollbestimmung des Schmelzpunktes von reinem Aluminium erwiesen, über den die Angaben nach den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN ziemlich gut übereinstimmen [HEYCOCK und NEVILLE 654.5° (1895); HOLMAN, LAWRENCE und BARR 660° (1896); HOLBORN und DAY 657.3° (1900)]. Ich fand $650^{\circ} \pm 10^{\circ}$.

Selbstverständlich wurde zur Schmelzpunktsbestimmung nur das schwarze Thallioxyd genommen, weil ja das braune, wie in vorstehender Arbeit gezeigt wurde, durch Erhitzen in das schwarze umgewandelt wird. Als Mittelwert ergab sich so für den Schmelzpunkt von Thallioxyd $725^{\circ} \pm 10^{\circ}$. Einwandsfrei ist aber diese Messung des Schmelzpunktes auch noch nicht, da sich herausstellte, dafs das Hartglas von dem schmelzenden Thallioxyd angegriffen wird. Wie dann weitere Versuche in dieser Richtung zeigten, konnte überhaupt kein Gefäßmaterial gefunden werden, das gegen das schmelzende Oxyd genügend widerstandsfähig ist. (Es liegt hier also dieselbe Schwierigkeit vor, der kürzlich R. SCHENCK und W. RASSBACH¹ mit dem Bleioxyd begegneten. Nach diesen Autoren gibt es nämlich auch kein Material, das bei 900° widerstandsfähig gegen Bleioxyd ist.) Diese Unzulänglichkeit des Gefäßmaterials verhinderte dann auch, exakt festzustellen, ob das Thallioxyd noch ganz unzersetzt schmilzt, was allerdings im Hinblick auf seine völlige Beständigkeit noch bei 600° wahrscheinlich ist.

Wird die schwarzgefärbte Schmelze von Thallioxyd mit dem Gebläse höher auf helle Rotglut ($800\text{—}1000^{\circ}$) erhitzt, so tritt lebhafte Sauerstoffentwicklung ein. Das Oxyd wird also nun rasch zu Thalliumoxydul (Tl_2O) reduziert. Diese Beobachtung stimmt mit den Angaben von CHARLES LEPIERRE² überein, der findet, dafs ein Thallioxyd in Gestalt hexagonaler Täfelchen, welches er für eine Atomgewichtsbestimmung des Thalliums durch Zusammenschmelzen von reinem Thalliosulfat oder Thallonitrat mit Ätzkali dargestellt hatte, Sauerstoff erst bei heller Rotglut verliert.

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **40** (1907), 2192.

² *Compt. rend.* **116** (1893), 580.

Es soll an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen werden, daß von ca. 500° an eine Verdampfung zuerst von Thallioxyd und später von Thalliumoxydul stattfindet, und daß deshalb aus dem Gewichtsverlust allein keine Schlüsse auf die Zusammensetzung des Rückstandes zulässig sind. Das Thalliumoxydul, das in der Hitze dunkelbraunrot gefärbt ist und beim Abkühlen gelb wird, besitzt einen muscheligen Bruch und haftet außerordentlich fest am Porzellan. Sein Schmelzpunkt liegt wesentlich höher als der des Oxydes. Es war bei 870° noch ungeschmolzen.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorstehenden Arbeit sind zusammengefaßt die folgenden: Fein krystallines aus Thallosalzen und Hydroperoxyd entstehendes Thallioxyd (Tl_2O_3) enthält tatsächlich, auch nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphorperoxyd bis zur Gewichtskonstanz, noch geringe Mengen Wassers, wie schon in den beiden ersten Abhandlungen¹ auf Grund der dort beobachteten kleinen Abweichungen des gefundenen Thalliumgehaltes von dem für Tl_2O_3 berechneten a priori angenommen wurde. Dieses Wasser wurde sowohl indirekt durch den Gewichtsverlust der Oxyde bei dem Erhitzen wie auch direkt durch Auffangen und Wägen im Chlorcalciumrohr bestimmt. Der Wassergehalt betrug im vorliegenden Falle 0.77 % bei dem braunen und 0.23 % bei dem schwarzen Oxyd. Es ist wohl nicht zulässig, dieses Wasser als ein im gewöhnlichen Sinne chemisch gebundenes (Hydratwasser) anzusprechen. Dagegen spricht schon seine geringe Menge, die in den hier untersuchten Proben nur $\frac{1}{5}$ bzw. $\frac{1}{15}$ derjenigen betrug, die nach der Berechnung bereits für ein Thallioxydmonohydrat ($\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) erforderlich ist (3.79 %). Der naheliegende Einwand, daß durch die vorhergehende Trocknung über Phosphorperoxyd der Hauptteil des Hydratwassers schon entfernt wird, ist nicht stichhaltig. Denn der Betrag an Wasser, der dadurch entfernt wird, betrug beispielsweise in einem früheren Versuche² mit dem braunen Oxyd (also dem an sich etwas wasserreicheren Produkt) auch nur 0.29 %. Die beiden Oxydformen werden also gleich bei der Darstellung in einem sehr wasserarmen Zustand gewonnen.

¹ Vergl. I. c.

² OTTO RABE, *Z. anorg. Chem.* 48 (1906), 429.

Interessant ist nun, wie außerordentlich fest diese kleinen Wassermengen von dem Oxyd gehalten werden. Gelingt es doch erst durch mehrstündiges Erhitzen bis auf 500° , die letzten Spuren von Wasser auszutreiben. Ein ähnliches Verhalten beobachteten A. FINKELSTEIN¹ am Bariumcarbonat, das erst bei 1000° entwässert wurde, und L. WÖHLER und J. KÖNIG² an einem Präparat von Palladiumoxydul, das nach zweistündigem Erhitzen auf 785° noch 0.61% Wasser enthielt. Im letzteren Falle handelt es sich allerdings um Hydratwasser.

Ist aber das Thallioxyd durch mehrstündiges Erhitzen auf 500° erst einmal vollständig wasserfrei gemacht, so bleibt es auch bei tagelangem Liegen an der Luft in diesem Zustand. Es ist also bemerkenswerterweise nicht hygroskopisch.

An dem braunen Oxyd wurde nun der Grad des Wasserverlustes durch Erhitzen systematisch für eine Reihe von Temperaturen von 110 — 500° untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß die Wasserabgabe für jede Temperatur einen bestimmten festen Wert hat, der nach 1—2 stündigem Erhitzen auf die betreffende Temperatur immer erreicht war. Weiteres Erhitzen (von 2—24 Stunden Dauer) auf dieselbe Temperatur hatte keine Wirkung mehr. Das Gewicht des Oxyds blieb nunmehr praktisch konstant. Erst wenn die Temperatur gesteigert wurde, trat eine weitere der Temperaturdifferenz entsprechende Wasserabgabe ein.

Besonders auffallend ist, daß statt vollständiger, wenn auch langsamer, Vertreibung der ganzen gebundenen Wassermenge immer dieser Gleichgewichtszustand eintrat, obwohl das Erhitzen in einem scharf getrockneten Luftstrom vorgenommen wurde, so daß die Wasserdampftension in dem Gasraum über dem erhitzten Oxyd von dem Zeitpunkt an, indem das von dem Oxyd bei der betreffenden Temperatur abgegebene Wasser entfernt war, praktisch gleich Null war. Dieser Umstand, sowie das Fehlen hygroskopischer Eigenschaft in dem entwässerten Oxyd, lassen wohl auch die Auffassung nicht zu, daß wir es hier mit im gewöhnlichen Sinne mechanisch anhaftendem Wasser zu tun haben.

Es ist ferner ohne Einfluß, ob das Erhitzen in einem

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39 (1906), 1585.

² *Z. anorg. Chem.* 46 (1905), 340.

trockenen kohlendioxydfreien Luftstrom oder einem feuchten mit dem normalen Gehalt an Kohlendioxyd stattfindet.

Des weiteren muß die grofse Beständigkeit der beiden Oxydformen gegen hohe Temperaturen hervorgehoben werden. Während nämlich nach den bisherigen Anschauungen¹ die Reduktion des Thallioxyds schon bei 100° beginnen soll, wurde hier nachgewiesen, dafs sowohl das braune wie das schwarze Oxyd selbst nach stundenlangem Erhitzen auf die hohe Temperatur von 600° noch vollkommen unzersetzt waren. Dieses unerwartete Resultat erklärt sich vielleicht dadurch, dafs von früheren Autoren² zu derartigen Bestimmungen nicht immer Thallioxyd (Tl_2O_3) im strengen Sinne, sondern auch Thallioxydhydrat verwendet wurde, und dafs ferner aus dem Gewichtsverlust des Oxyds beim Erhitzen noch kein Schlufs auf die Zusammensetzung des Rückstandes gezogen werden darf. Diese Arbeit brachte nämlich auch noch das erwähnenswerte Ergebnis, dafs Thallioxyd, welches durch Erhitzen auf 500° völlig entwässert ist, oberhalb von 500° einen weiteren neuen Gewichtsverlust aufweist. Er unterscheidet sich aber von dem unterhalb 500° beobachteten durch Wasserabgabe verursachten prinzipiell dadurch, dafs er auch bei gleichbleibender Temperatur ständig fortschreitet und mit der Temperatur stark anwächst. Aber er beruht eben nicht, wie man ohne weitere nähere Untersuchung begreiflicherweise vermuten könnte und vielleicht teilweise auch wirklich angenommen hat, auf einer Zersetzung oder Reduktion des Thallioxyds, sondern nur auf einer partiellen Verdampfung. Der Rückstand ist aber immer reines unverändertes Thallioxyd.

Auch der Schmelzpunkt von Thallioxyd wurde bestimmt. Als Mittelwert wurde $725^\circ \pm 10^\circ$ gefunden. Diese Zahl ist aber noch nicht einwandsfrei, weil bisher kein Gefäßmaterial gefunden werden konnte, das gegen schmelzendes Thallioxyd genügend widerstandsfähig ist.

Derselbe Grund, die Unzulässigkeit des Gefäßmaterials, verhinderte auch eine exakte Entscheidung der Frage, ob Thallioxyd bei seiner Schmelztemperatur noch völlig unzersetzt bleibt. Wahrscheinlich ist das allerdings im Hinblick auf seine vollkommene Beständigkeit noch bei 600°.

¹ Vergl. z. B. R. ABEGG, Handbuch d. anorg. Ch. III., S. 444, (1906).

² Z. B. G. WERTHER, *Journ. prakt. Chem.* 91, 385.

Wird die schwarze Schmelze von Thallioxyd über dem Gebläse noch höher auf helle Rotglut ($800\text{--}1000^\circ$) erhitzt, so setzt eine lebhaftere Sauerstoffentwicklung ein. Bei diesen Temperaturen wird also das Oxyd rasch zu Thalliumoxydul (Ti_2O) reduziert. Dieses Oxydul ist in der Hitze dunkelbraunrot und bei gewöhnlicher Temperatur gelb gefärbt. Es schmilzt bei wesentlich höherer Temperatur als das Oxyd. Bei 870° war es noch ungeschmolzen. Es hat nach dem Erstarren einen muscheligen Bruch und haftet ungemein fest an dem Porzellan.

Das braune Oxyd färbt sich bei dem Erhitzen dunkel. Diese Dunkelfärbung beginnt schon in mäßig gesteigerter Temperatur, z. B. 100° , und wird bei höheren Temperaturen immer intensiver, bis das vorher braune Oxyd schliesslich rein schwarz aussieht. Auch diese Erscheinung konnte aufgeklärt werden. Sie beruht nämlich darauf, daß sich das braune Thallioxyd bei dem Erhitzen allmählich in dieselbe schwarze Modifikation umlagert, die in der ersten Abhandlung unter geeigneten Versuchsbedingungen auch direkt aus Thalliosulfat und Hydroperoxyd in alkalischer Lösung dargestellt werden konnte. Die Geschwindigkeit der Umwandlung wächst mit der Temperatur. Eine Probe von braunem Oxyd z. B., die 24 Stunden lang auf 520° erhitzt worden war, war vollständig in die schwarze Modifikation übergegangen. Der Verlauf dieser Umwandlung wurde durch Dichtebestimmungen verfolgt. Schon in den beiden ersten Abhandlungen wurde auf Grund der dort untersuchten Eigenschaften der beiden Formen von Thallioxyd behauptet, daß die schwarze Form eine polymere ist. Diese Behauptung erfährt nun durch die jetzt festgestellte Tatsache, daß die braune Form beim Erhitzen langsam in die schwarze übergeht, eine neue Bestätigung.

München, Chem. Labor. d. mineralog. Staatssammlung, Juli 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Juli 1907.