Über die Thallisalze der Halogensauerstoffsäuren.

Von

JUL. GEWECKE.

Es findet sich in der Literatur nur eine Angabe von CROOKES,¹ dem Entdecker des Thalliums, über ein überchlorsaures Thallisalz. CROOKES schreibt: „Erhitzt man eine Auflösung des chlorsauren Thalliums, so wird die Flüssigkeit unter Entwicklung von Sauerstoffsäuren des Chlors gelb und aus dem sirupartigen Rückstand schießen farblose glänzende Kristalle von wasserhaltigem überchlorsauren Thalliumoxyd an. Durch Wasser oder Alkohol werden dieselben sogleich unter Abscheidung von Thalliumoxyd zersetzt. Auch an feuchter Luft werden die Kristalle des überchlorsauren Salzes sogleich schwarz und riechen dann nach Chlor.“

Diese Angaben kann ich nicht bestätigen. Die Auflösung von Thallochlorat kann man kochen, ohne daß das Salz sich zersetzt. Die Lösung läßt sich auch nicht bis zur Sirupkonsistenz eindampfen, vielmehr scheidet sich das schwerlösliche Salz beim Eindampfen allmählich aus und in der Lösung ist ein Thallisalz nicht nachzuweisen.

Das Thallochlorat stellte ich durch Vermischen einer Lösung von Thallonitrat mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumchlorat her.

Analyse:

I. 0.8074 g Substanz gaben 0.9280 g TlJ.

II. 0.7635 g „ „ 0.8783 g TlJ.

Berechnet:

Gefunden:

	I.	II.
70.97% Tl	70.86	70.91% Tl.

Das Salz verpufft beim Erhitzen bei 186°.

Anscheinend hat CROOKES ein mit Thallisalz verunreinigtes Thallosalz unter Händen gehabt, das er durch Auflösen von Thalliummetall in Chlorsäure darstellte. Hierbei hatte sich ein Teil des

¹ Jahresbericht 1863, 252.

Thallosalzes durch die Chlorsäure zu Thallisalz oxydiert und es lag auch wohl nicht ein Thalliperchlorat, sondern ein Thallichlorat vor, wie schon JÖRGENSEN¹ vermutete. Ich habe es nicht versucht, auf diese Weise das Thallisalz herzustellen, weil es mir aussichtslos schien, so ein reines Salz zu erhalten.

Dagegen erhält man ein

Thallichlorat $\text{Tl}(\text{ClO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

durch Auflösen von frisch gefälltem Thallioxyd in wässriger Chlorsäure, welche letztere aus Bariumchlorat und Schwefelsäure hergestellt wurde. Man wendet in Wasser suspendiertes, vorher nicht getrocknetes, Thallioxyd an und fügt die berechnete Menge Chlorsäure hinzu. Es bleibt in der verdünnten Chlorsäure zunächst eine große Menge Tl_2O_3 ungelöst, weil das Thallichlorat weitgehend hydrolytisch gespalten wird. Konzentriert man jetzt die Lösung durch Verdampfen im Vakuum bei 25° , so löst sich von dem Tl_2O_3 mehr und mehr auf. Hat die Lösung schwache Sirupkonsistenz erreicht, so trennt man sie durch ein PUKALLSches Filter vom ungelöst gebliebenen Tl_2O_3 und konzentriert sie weiter im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure, wobei man dafür sorgen muß, daß stets eine geringe Menge Tl_2O_3 vorhanden ist. Andernfalls zersetzt sich bei zu hoher Konzentration die Chlorsäure. Aus der schwach gelblich gefärbten Lösung scheiden sich farblose Kristalle aus, die auf Ton über Ätzkali getrocknet und aus ganz wenig Wasser umkristallisiert werden können. Das Thallichlorat bildet leicht übersättigte Lösungen und es empfiehlt sich deshalb, die konzentrierte Lösung mit einem Kristall zu impfen, worauf sofort die Kristallisation beginnt.

Man erhält so optisch zweiachsige Kristalle des rhombischen Systems. Achsenwinkel $20-25^\circ$ bei starker Dispersion der optischen Achsen. Das Salz ist sehr hygroskopisch. Es zerfließt an feuchter Luft zunächst ohne sich zu zersetzen; erst bei längerem Verweilen an der Luft tritt Zersetzung unter Abscheidung von braunem Thallihydroxyd ein.

Analyse:

I. 0.8890 g Substanz gaben 0.5755 g TlJ .

Die vom Tl_2O_3 abfiltrierte Lösung wurde mit Salzsäure in vorgelegte Jodkaliumlösung destilliert und letztere auf 500 ccm ver-

¹ GMEIN-KRAUT, 4. Aufl., S. 184.

dünnt. 100 ccm dieser Lösung verbrauchten 62.14 ccm einer 0.09756-norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

II. 0.6124 g Substanz gaben 0.3968 g TlJ.

100 ccm verbrauchten 42.34 ccm der 0.09756-norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
38.75 % Tl	39.91	39.94 % Tl.
47.56 „ ClO_3	47.43	46.91 „ ClO_3 .

Thalliperchlorat $\text{Tl}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Durch Umsetzung von Thallchlorid $\text{TlCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit der berechneten Menge Silberperchlorat zu erhalten. Die Lösung des Thallchlorids muß zuerst mit Überchlorsäure angesäuert werden, um die hydrolytische Spaltung des Salzes zu verhindern. Nach dem Eindampfen der Lösung bei 30—40° im Vakuum scheidet sich beim Erkalten das Salz in kleinen weißen Kristallen aus, die auf Ton über Schwefelsäure getrocknet werden. Es ist sehr hygroskopisch und es wird leichter hydrolysiert als das Thallchlorat. An feuchter Luft zersetzt es sich sehr bald, ohne daß Chlor oder Oxyde des Chlors entwickelt werden.

Analyse:

- I. 1.3098 g Substanz gaben 0.6951 g TlJ.
 1.3098 g „ „ 0.9061 g KClO_4 .
- II. 1.6071 g Substanz gaben 0.8517 g TlJ.
 1.6071 g „ „ 1.1079 g KClO_4 .

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
33.41 % Tl	32.72	32.67 % Tl.
48.87 „ ClO_4	49.63	49.48 % ClO_4 .

Dasselbe Salz erhält man auch aus Thallioxyd und Überchlorsäure.

Analyse:

- 1.0613 g Substanz gaben 0.5692 g TlJ.
 1.0613 g „ „ 0.7264 g KClO_4 .

Gefunden:
33.06 % Tl
49.13 „ ClO_4 .

Thallibromat $\text{Tl}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

erhält man aus frisch gefälltem Thallioxyd und Bromsäure analog dem Thallichlorat. Die Bromsäure wurde aus Silberbromat und Brom hergestellt. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ist weiß, sehr hygroskopisch und wird durch Wasser leicht zersetzt.

Analyse:

I.	0.8544 g Substanz gaben	0.4382 g TlJ.
	0.8544 g „ „	0.7485 g AgBr.
II.	0.9905 g Substanz gaben	0.5007 g TlJ.
	0.9905 g „ „	0.8720 g AgBr.
III.	1.1263 g Substanz gaben	0.5699 g TlJ.
	1.1263 g „ „	0.9904 g AgBr.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
31.79% Tl	31.62	31.16	31.19% Tl.
59.79 „ BrO_3	59.67	59.97	59.90 „ BrO_3 .

Thallijodat $\text{Tl}(\text{JO}_3)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Erhitzt man Thallioxyd mit einer wässrigen Lösung von Jodsäure, so verwandelt sich das braune Thallioxyd in ein amorphes weißes Pulver. Dieses wird mit Wasser ausgewaschen, jedoch nicht zu oft, weil es sonst teilweise hydrolysiert und eine bräunliche Farbe annimmt. Thallijodat ist schwerlöslich in Wasser, leicht löst es sich in verdünnten Säuren.

Analyse:

0.4675 g Substanz gaben	0.1625 g TlJ.
0.4675 g „ „	verbrauchten 88.39 ccm einer 0.1006-norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

Berechnet:	Gefunden:
21.59% Tl	21.43% Tl
55.53 „ JO_3	55.45 „ JO_3 .

Thallijodat $\text{Tl}(\text{JO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Wenn man eine Lösung von Thallichlorid mit der berechneten Menge Silberjodat versetzt und von dem entstandenen Niederschlag sofort absaugt, so scheidet sich aus dem Filtrat das Salz obiger Zusammensetzung als weißes Pulver allmählich aus. In seinem

Verhalten gleicht es vollkommen dem $\text{Tl}(\text{JO}_3)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Es wurde ebenso wie dieses Salz über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse:

- I. 0.4450 g Substanz gaben 0.1976 g TlJ .
 0.4450 g „ verbraucht. 105.96 cc einer 0.09832-norm.
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.
 II. 0.5470 g Substanz gaben 0.2437 g TlJ .
 0.5470 g „ verbraucht. 136.60 cc einer 0.09832-norm.
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
26.67% Tl	27.37	27.45% Tl .
68.61 „ JO_3	68.25	68.43 „ JO_3 .

Auch durch Einwirkung von Chlor auf in Wasser suspendiertes Thallojodat erhält man das $\text{Tl}(\text{JO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

Analyse:

- 0.5704 g Substanz gaben 0.2574 g TlJ .
 0.5704 g „ verbrauchten 136.22 ccm einer 0.09756-norm.
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

Gefunden:
 27.82% Tl
 67.93 „ JO_3 .

Die Substanz enthält etwas TlCl_3 .

Bonn a/Rh., Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. März 1912.