Über Thalli-thallosulfate. I.

Von A. BENRATH und H. ESPENSCHIED.

Die Angaben über die Thalli-thallosulfate¹⁾ stehen miteinander nicht in Einklang. Als WILLM²⁾ Thallihydroxyd in „mäßig konzentrierter“ Schwefelsäure auflöste, erhielt er „neben basischen Thallisulfaten prismatische, große durchsichtige Kristalle“, denen er nach der Analyse die Formel $2\text{Tl}_2\text{O}$, $3\text{Tl}_2\text{O}_3$, 12SO_3 , $25\text{H}_2\text{O}$ gab. Aus WILLMS Analysenresultaten haben dann MEYER und GOLDSCHMIDT³⁾ die Formel $2\text{Tl}_2\text{SO}_4$, $3\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$, $22\text{H}_2\text{O}$ errechnet, ohne allerdings selbst die Verbindung hergestellt zu haben.

Das erste unzweifelhafte Thalli-thallosulfat erhielt LEPSIUS⁴⁾, indem er eine Thallosulfatlösung in zwei gleiche Teile teilte, den einen Teil mit Chlor oxydierte, mit Ammoniak fällte, das ausgefällte Thallihydroxyd in Schwefelsäure auflöste und mit der unveränderten Thallosulfatlösung vermischte. Er erhielt, wie er glaubte, reguläre Würfel und Oktaeder, die er als „wasserfreien Alaun“ bezeichnete. Einzelheiten über Temperatur und Konzentration sind nicht mitgeteilt. MEYER und GOLDSCHMIDT⁵⁾ sowie MARSHALL⁶⁾ haben die Verbindung ebenfalls erhalten, ohne jedoch reguläre Formen beobachten zu können.

MARSHALL hat außerdem bei der Elektrolyse von Thallosulfat die Verbindung $5\text{Tl}_2\text{SO}_4$, $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$ gewonnen, die beim Umkristallisieren aus verdünnter Salpetersäure das Salz $2\text{Tl}_2\text{SO}_4$, $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$ lieferte. Die beim Einengen derselben Lösung ausfallenden Kristalle hatten wechselnde Zusammensetzung, so daß er sie für Mischungen der Salze $3\text{Tl}_2\text{SO}_4$, $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$ und Tl_2SO_4 , $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$ hielt.

¹⁾ GMEIN-KRAUTS Handbuch IV, I, 417–418.

²⁾ *Ann. Chim. Phys.* [4] 5 (1863), 2.

³⁾ *Ber.* 36 (1903), 238.

⁴⁾ *Verhandl. d. Naturf. u. Ärzte* 63, II (1890), 103; *C.* 1891, I, 694.

⁵⁾ l. c.

⁶⁾ *Proc. of the Royal Soc. of Edinburgh* 24 III (1902), 305; *C.* 1902, II, 1089.

Zu ähnlichen Resultaten gelangte BENRATH.¹⁾ Es gelang ihm nicht, den wasserfreien Alaun von LEPSIUS zu erhalten. Dagegen fand er ein Salz, dem er die Zusammensetzung $3\text{Ti}_2\text{SO}_4, \text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ zuschrieb, obwohl die Zusammensetzung etwas schwankte und die Färbung bald weiß, bald gelb von wechselnder Intensität war.

MEYER und GOLDSCHMIDT schließlich erhielten „in einem Falle durch partielle Reduktion von Thallisulfat mit Wasserstoffsuperoxyd“ ein Salz von der Zusammensetzung $7\text{Ti}_2\text{SO}_4, \text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3, 6\text{H}_2\text{O}$, und sie nehmen an, daß eine große Anzahl solcher aus Thalli- und Thallsulfat gebildeter Komplexe existenzfähig sei.

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß verschiedene Arbeitsbedingungen zu verschiedenen Doppelsulfaten führen, daß die Einheitlichkeit keines einzigen derselben außer Frage steht, und daß eine erneute Bearbeitung dieses Problems geboten erscheint.

Analysenmethoden.

Da im Laufe der Untersuchungen zahlreiche Analysen sowohl des einwertigen als auch des dreiwertigen Thalliums ausgeführt werden mußten, so war eine Bestimmungsmethode, die genau und rasch zu handhaben war, von großer Wichtigkeit. Zuerst wurde die von WERTHER²⁾ angegebene, von WILLM³⁾ verworfene, von R. J. MEYER⁴⁾ aber aufs neue empfohlene gewichtsanalytische Methode geprüft. Sie besteht darin, daß das dreiwertige Thallium in der Kälte mit Ammoniak gefällt wird, worauf man die Lösung kocht, wodurch der Niederschlag sich dunkler färbt und im wesentlichen in gut filtrierbares Thallioxyd übergeht. Dieses wird im Goochtiiegel bei 60—70° eine Stunde lang getrocknet und als Ti_2O_3 gewogen. Nach der Oxydation des einwertigen Thalliums mit Brom bestimmt man dann in einer zweiten Probe das gesamte Thallium und berechnet aus der Differenz das einwertige.

Diese Methode ließe sich zu Serienmessungen verwenden, wenn man bei jeder neuen Filtration den alten Niederschlag im Goochtiiegel lassen könnte, weil man dadurch jedesmal die Reinigung und eine Wägung sparen könnte. Diese Erleichterung aber kann man sich nicht verschaffen, weil jeder neue Niederschlag scheinbar leichter wird, und auch das Gesamtgewicht des Niederschlags beträchtlich

¹⁾ *Z. anorg. Chem.* **93** (1915), 168.

²⁾ *Journ. prakt. Chem.* **91** (1864), 385.

³⁾ *l. c.*

⁴⁾ *Z. anorg. Chem.* **24** (1900), 364.

abnimmt, wenn man die Menge des Waschwassers vermehrt. Die erste Filtration ergab stets zu hohe Werte, und zwar stieg die Abweichung bis zu 20% an. Bei der vierten Filtration sanken die Werte bis zu 20% unter den Sollwert. Besonders stark war die Abnahme, wenn man den Niederschlag mit kochendem Wasser auswusch.

Die Erklärung für die hohen Zahlen, die bei den ersten Filtrationen gefunden werden, ist wohl die, daß es nicht gelingt, das wasserhaltige Oxyd bei 60—70° völlig zu entwässern. Als Ursache für die Gewichtsabnahme des Niederschlags bei häufigem Auswaschen mit Wasser hat O. RABE¹⁾ die Reduzierbarkeit des Oxyds durch die Laboratoriumsluft, und besonders die Flammengase, die immer Schwefeldioxyd enthalten, erkannt. Da vorliegende Versuche aber in dem gemeinsamen Arbeitssaal ausgeführt werden mußten, so konnten wir diese Fehler nicht vermeiden. Die an sich unsichere Methode war also in unserem Falle gar nicht verwendbar.

Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen richteten wir erneut unser Augenmerk auf die Auflöslichkeit des Thallihydroxyds in Ammoniumsalzen, die R. J. MEYER in derselben Weise erklärt wie die Löslichkeit des Magnesiumhydroxyds unter ähnlichen Bedingungen. Im letzteren Falle wird ja bekanntlich die Dissoziation des Ammoniumhydroxyds durch den Zusatz von Ammoniumsalzen so weit zurückgedrängt, daß das Löslichkeitsprodukt des Magnesiumhydroxyds nicht erreicht wird. Diese Erklärung aber kann nicht ohne weiteres auf die Fällungsvorgänge des Thalliumhydroxyds übertragen werden. Während nämlich das Magnesiumhydroxyd eine starke Base ist, die sich in Wasser so stark löst, daß sie Lackmuspapier bläut, ist das Thalliumhydroxyd eine so schwache Base, daß ihre Salze selbst mit den stärksten Säuren unbeständig sind und durch Wasser gespalten werden, so daß das Löslichkeitsprodukt des unlöslichen Hydroxyds schon durch die Hydroxylionen des reinen Wassers erreicht wird. Das zugesetzte Ammoniak hat also nur die Aufgabe, die bei der Hydrolyse freiwerdende Säure zu neutralisieren und die Hydroxylionenkonzentration des reinen Wassers aufrecht zu erhalten. Als Grund für die Auflösung des Hydroxyds kann man also nur die Bildung eines Komplexsalzes ansehen.

Die Beständigkeit dieses Komplexsalzes nimmt mit steigender Temperatur ab, wie aus folgendem Versuch hervorgeht. Je 100 ccm einer Thallisulfatlösung, die 191 mg Thallium enthielten, wurden bis

¹⁾ Z. anorg. Chem. 48 (1905), 427; 50 (1906), 158.

zur völligen Oxydation mit Brom behandelt und dann nach Zusatz von wechselnden Mengen Ammoniumsulfat mit einem großen Überschuß von Ammoniak versetzt. Dann wurde die Lösung auf 250 ccm aufgefüllt, drei Minuten lang gekocht, filtriert und der Niederschlag nach der unten beschriebenen Methode titriert. Es ergaben sich folgende Werte:

$g (NH_4)_2SO_4$	Gefundene Menge TI in mg
1. 1,65	190,8
2. 3,30	191,0
3. 6,60	188,7
4. 13,2	177,0
5. 19,3	163,1
6. 26,4	150,5

Bei Versuch 5 fiel in der Kälte nur sehr wenig, bei Versuch 6 gar nichts aus. Die nach den Kochen in Lösung bleibende Menge nimmt mit steigendem Gehalt an Ammoniumsulfat zu.

Da die gewichtsanalytische Methode nicht zum Ziel führte, wandten wir die von WILLM¹⁾ angegebene und von NOYES²⁾ als die „bei weitem befriedigendste Methode“ anerkannte Titration mit Kaliumpermanganat an.

Wir arbeiteten folgendermaßen. Zur Einstellung der Lösung wurde mehrfach umkristallisiertes Thallosulfat verwendet. 0,4 bis 0,6 g wurden in 200—300 ccm Wasser aufgelöst, die Lösung auf 70° erwärmt, mit 10—15 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und tropfenweise mit Permanganat titriert. Man verwendet Salzsäure statt Schwefelsäure, weil das Thallichlorid bedeutend schwerer hydrolysiert wird als das Sulfat, welches nur bei einem sehr großen Überschuß von Schwefelsäure beständig ist. Gegen das Ende der Titration ist die Temperatur auf etwa 55° gesunken. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die rote Färbung nicht sofort verschwindet, sondern etwa $\frac{1}{4}$ Minute anhält. Die Maßflüssigkeit wurde $\frac{1}{10}$ n. stark genommen. Sie stärker zu machen, empfiehlt sich nicht, weil bereits bei $\frac{1}{10}$ normaler Lösung 0,1 ccm einem Milligramm Thallium entspricht, bei größeren Konzentrationen also der Ablesungsfehler zu groß wird.

Ist nun einwertiges Thallium neben dreiwertigem vorhanden, so titriert man zunächst das erstere auf die oben beschriebene Weise. In derselben Lösung könnte man auch den Gesamtthalliumgehalt

¹⁾ l. c. S. 83.

²⁾ *Z. phys. Chem.* 9 (1892), 608.

bestimmen, indem man sie mit schwefliger Säure reduzierte, den Überschuß verjagte und das Thallium titrierte. Da es aber un bequem ist, aus einer so großen Wassermenge die schweflige Säure völlig zu entfernen, so verwendet man am besten eine besondere Probe, die man mit möglichst wenig Wasser in ein Becherglas bringt, mit einigen Tropfen schwefliger Säure versetzt und erwärmt, bis alles gelöst ist. Gibt man dann Salzsäure hinzu, dann fällt rein weißes Thallochlorid aus, als Zeichen, daß die Reduktion vollständig ist. Der Überschuß der schwefligen Säure ist durch etwa halbstündiges Eindampfen auf dem Wasserbad bis fast zur Trockne leicht vollständig zu verjagen. Dann wird die Masse mit Salzsäure und Wasser auf 300 ccm aufgefüllt und titriert.

Es ist fehlerhaft, zuerst Salzsäure und dann erst schweflige Säure zuzugeben, weil sich dann schwer lösliches Thalli-thallochlorid bildet, welches nur dann reduzierbar ist, wenn es völlig aufgelöst ist, was nur in sehr viel Wasser möglich ist. Ebenso wenig darf man, solange sich noch festes Salz am Boden befindet, schweflige Säure und Salzsäure gleichzeitig hinzusetzen, weil auch dann leicht Thalli-thallochlorid entsteht. Wenn man diese Vorsichtsmaßregeln beobachtet, ist das Verfahren genau und sicher.

Versuche zur Darstellung der Doppelsulfate.

Bevor wir auf eine systematische Untersuchung der Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Thalli- und Thallosulfat eingehen konnten, mußten wir darüber ins klare kommen, welche Doppelverbindungen aus den gemischten Lösungen in reinem Zustande darstellbar sind. Es war zu vermuten, daß die isotherme Eindampfung bei wechselnden Temperaturen und Konzentrationen darüber Aufschluß geben würde.

Zunächst wurde, nach LERSIV's Vorbild, eine Lösung hergestellt, die äquimolekulare Mengen von Thallosulfat, das wir mit Stock Thallium(1)-sulfat nennen wollen, und von Thallisulfat, das Thallium(3)-sulfat genannt werden soll, enthielt. Diese Lösung wurde in drei Teile geteilt, von denen der erste bei 100°, der zweite bei 60°, der dritte bei Zimmertemperatur eingedampft wurde.

Beim Erhitzen der Lösung wurde das $Tl(3)$ -Salz stark hydrolysiert, weshalb es sich als nötig erwies, soviel Schwefelsäure hinzuzugeben, bis die Lösung 10%ig war. Nachdem sich eine genügende Menge von Kristallen ausgeschieden hatte, wurden diese abgesaugt

und abgepreßt. Da sie durch Wasser sofort zersetzt werden, so kann man sie nicht damit auswaschen. Auch angesäuertes Wasser ist zu diesem Zwecke nicht zu benutzen, weil, wie später dargelegt wird, ein im Umwandlungsintervall befindliches Salz durch dasselbe unter Abscheidung der schwerer löslichen Komponente gespalten wird. Daher ist es schwierig, das Salz analysenrein zu erhalten, besonders wenn es eine andere Zusammensetzung als die Mutterlauge hat. Sehr unangenehm ist die anhaftende Schwefelsäure, die auch durch tagelang andauerndes Trocknen im Exsikkator über Kalk nicht entfernt werden kann. Es gelingt aber, die Schwefelsäure zu verdampfen, wenn man das Salz in flacher Schicht der von einer erhitzten Metallplatte ausstrahlenden Wärme aussetzt.

Die bei 100° gewonnenen Kristalle waren rein weiß. Die Analyse zeigte, daß sie aus LEPSIUS' „wasserfreiem Alaun“ bestehen.

0,3124 g Subst. enthielten 0,1051 g Tl (1) und 0,1072 g Tl (3).
 0,3274 g „ enthielten 0,2220 g Tl.
 0,5186 g „ gaben 0,3515 g BaSO₄.
 $Tl_2SO_4, Tl_2(SO_4)_3$.

	Tl (1)	Tl (3)	Gesamt-Tl	SO ₄
Berechnet:	34,0	34,0	68,0	32,0
Gefunden:	33,7	34,3	68,0	27,9

Auffallend ist die große Differenz zwischen dem berechneten und dem gefundenen Wert für SO₄, die eine Nachprüfung der Sulfatbestimmung notwendig machte. Es zeigte sich, daß es zweckmäßig ist, das Thallium vor dem Zusetzen von Bariumchlorid auszufällen, weil sich dem Bariumsulfat leicht Thallium(1)-chlorid beigemengt, und weil immer eine beträchtliche Menge Thallium(3)-sulfat mitgerissen wird, so daß Fehler bis zu 20% vorkommen. Nachdem dies festgestellt war, wurde eine neue Probe des bei 100° erhaltenen Salzes mit 100 ccm Wasser und etwas Ammoniak versetzt, gekocht, bis der Niederschlag körnig und die darüberstehende Flüssigkeit klar war, und dann abfiltriert. In dem Filtrat wurde dann die Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt.

0,6853 g Subst. gaben 0,5374 g BaSO₄ = 32,27% SO₄ statt 32,0%.

Die bei 60° eingedampfte Lösung setzte ein fein kristallinisches weißliches Pulver ab, das mit dem bei 100° erhaltenen nicht identisch war. Eine Analyse ergab 50,3% Tl(1), 21,8% Tl(3), 27,5% SO₄. Für die Verbindung 2Tl₂SO₄, Tl₂(SO₄)₃ berechnet sich: 47,9% Tl(1), 23,9% Tl(3), 28,2% SO₄. Die Unterschiede zwischen den für Tl(1) und Tl(3) berechneten und gefundenen Werten sind

beträchtlich, während sich für den Gesamtthalliumgehalt 71,8% berechnet, und 72,1% gefunden wurden. Deshalb nahmen wir vorläufig an, daß wir trotz der Abweichungen ein einheitliches Salz vor uns hatten, eine Ansicht, die wir später wieder aufgeben mußten.

Wenn sich eine bei 60° bis zum Beginn der Kristallisation eingedampfte Lösung abkühlte, so schieden sich gelbe Kristallkrusten ab, die beim Erwärmen weiß wurden, sich aber bei abermaliger Abkühlung und stundenlangem Stehen nicht wieder gelb färbten. Diese Verzögerungserscheinung erschwerte die Reindarstellung der Doppelsulfate ganz ungemein. Neben dieser Eigenschaft sind es besonders die leichte Hydrolysierbarkeit, die große Neigung des dreiwertigen Thalliums in das einwertige überzugehen, und besonders die mangelhafte Kristallisierfähigkeit, welche die Arbeit mit diesen Verbindungen ungewöhnlich mühsam und zeitraubend macht.

Die bei Zimmertemperatur bei etwa 20° ausfallende Substanz bildete gelbe Krusten, die sich allmählich an den Rändern weiß färbten, deren Einheitlichkeit also bezweifelt werden mußte. Die Analysen verschiedener Proben ergaben auch schwankende Werte. Die für Tl(1) gefundenen Zahlen waren 57,7, 58,7, 58,9, 59,2%; für das Gesamtthallium fanden wir 73,0, 74,3, 75,5, 76,1%.

Es berechnet sich für

$$\begin{array}{rcll} 3 \text{ Tl}_2\text{SO}_4, \text{ Tl}_2(\text{SO}_4)_3 & \text{ Tl (1) = } 55,4\% & \text{ Gesamt-Tl = } 73,9\% \\ 3\frac{1}{2} \text{ Tl}_2\text{SO}_4, \text{ Tl}_2(\text{SO}_4)_3 & \text{ „ } \cong 58,0\% & \text{ „ } = 74,6\% \\ 4 \text{ Tl}_2\text{SO}_4, \text{ Tl}_2(\text{SO}_4)_3 & \text{ „ } = 60,2\% & \text{ „ } = 75,2\% \end{array}$$

Wie diese Zusammenstellung zeigt, sind die Analysenresultate nicht geeignet zur Aufstellung einer bestimmten Formel. Die Schwankungen sind zu groß. Nur das bei 100° erhaltene Salz zeigt eine einheitliche Zusammensetzung. Bei tieferen Temperaturen treten gelbe Aggregate von bedeutend höherem Tl(1)-Gehalt auf, deren Färbung beweist, daß es sich nicht um eine Beimischung von Thallium-(1)-sulfat zu dem „wasserfreien Alaun“ handelt. Ob es sich um mehrere gelbe Doppelverbindungen handelt, erscheint möglich, jedoch nicht wahrscheinlich, weil der allmählich stattfindende Übergang von gelb in rein weiß auf Mischungen hindeutet. Sämtliche gelbe Produkte gehen beim Erhitzen in der Lösung in das weiße wohl definierte Salz über.

Wir wollen in der Folge ein Salz von der allgemeinen Zusammensetzung $n \text{ Tl}_2\text{SO}_4, \text{ Tl}_2(\text{SO}_4)_3$ der Einfachheit halber als $n/1$ -Salz bezeichnen, also von 2/1-, 3/1-, 4/1- usw. Salzen reden.

Untersuchungen über das Doppelsalzintervall der Thallithallosulfate.

Von den Thalli-thallosulfaten war, wie oben dargelegt wurde, nur das Salz 1/1 mit Sicherheit zu erhalten, wenn man die Lösung, die Tl(1), Tl(3) und Schwefelsäure enthielt, bei höherer Temperatur eindampfte. Bei diesen Temperaturen befindet sich das Salz zweifellos im Doppelsalzintervall, dessen untere Grenze, also der Beginn des Umwandlungsintervalls, zunächst festgestellt werden mußte. Zu diesem Zwecke wurde, bei höheren Temperaturen beginnend, eine Reihe von Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt, und jedesmal das Atomverhältnis zwischen Tl(1) und Tl(3) in der Lösung festgestellt. Die beginnende Inkongruenz der Lösung mußte dann den Beginn des Umwandlungsintervalls anzeigen. Da reines Wasser als Lösungsmittel nicht verwendbar ist, so wurde in Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,115, die 16,36% H_2SO_4 enthält, gearbeitet. Durchweg wurde die MEYERHOFFERSche Versuchstechnik angewandt. Die Dauer des Rührens betrug 6—8 Stunden. Weil die Salze nur sehr langsam auskristallisieren, so konnten wir an Stelle der LANDOLTSchen Wägepipette eine vorgewärmte, mit Wattefilter versehene Vollpipette benutzen. Der Pipetteninhalt wurde auf einige Wägegläser verteilt, die verschlossen und nach dem Abkühlen gewogen wurden. Dann wurde in einer Probe Tl(1), in der zweiten der Gesamtthalliumgehalt bestimmt. Eine dritte diente zur Reserve. Eine Anzahl von Bestimmungen konnten nicht verwertet werden, weil bei zu raschem Rühren Emulsionen entstanden, die sich nicht klar filtrieren ließen.

Tabelle 1 gibt die Resultate.

Tabelle 1.

t°	Gef. in 100 g Lösg.		Atomverh. Tl (1) : Tl (3)	g $\frac{1}{1}$ -Salz in 100 g Lösg.
	Tl (1)	Tl (3)		
83,5 ^o	5,28	5,15	1 : 0,98	15,35
65,5 ^o	5,61	5,42	1 : 0,97	16,23
61,0 ^o	5,73	5,75	1 : 1	16,89
60,5 ^o	5,71	5,77	1 : 1	16,89
55,2 ^o	5,71	5,62	1 : 0,99	16,69
48,5 ^o	5,87	5,88	1 : 1	17,26
42,5 ^o	5,17	6,23	1 : 1,21	
37,5 ^o	4,95	5,85	1 : 1,18	
28 ^o	3,86	7,10	1 : 1,84	
17 ^o	2,98	6,94	1 : 2,33	

Das Doppelsalz 1/1 wird also oberhalb von $48,5^{\circ}$ unzersetzt gelöst. Unterhalb von 48° liegt das Umwandlungsintervall, das wahrscheinlich sehr groß ist, weil das Thallium-(3)-sulfat viel leichter löslich ist als das Thallium-(1)-sulfat.

Die Löslichkeit des Doppelsalzes steigt mit abnehmender Temperatur in linearer Funktion.

Daß bei den ersten orientierenden Versuchen schon bei 60° ein 2/1-Salz entstand, erklärt sich daraus, daß die Schwefelsäurekonzentration eine andere war, und daß in der Lösung nach Art der Darstellung mehr Tl-(1)- als Tl-(3)-Salz vorhanden war, weil bei der Auflösung von Thallium-(3)-hydroxyd in Schwefelsäure stets eine beträchtliche Reduktion stattfindet. Es leuchtet ein, daß die untere Grenze des Doppelsalzintervalls durch Anwesenheit eines Überschusses von Thallosalz nach oben hin verschoben wird. Tatsächlich haben wir später, als wir die Konzentrationsverhältnisse genau einhielten, bei 60° und noch tiefer immer das 1/1-Salz erhalten.

Die Existenz des LEPSIUSschen „wasserfreien Thalliumalauns“ ist damit außer Frage gestellt. Während aber schon die gut übereinstimmenden Analysenzahlen dieses Ergebnis voraussehen ließen, war das 2/1-Salz von vorn herein ein fragliches Gebilde. Um über seine Existenz ins klare zu kommen, stellten wir mit den Kristallkrusten, welche ungefähr die Zusammensetzung des 2/1-Salzes besaßen, Löslichkeitsversuche an, deren Ergebnisse in der Tabelle 2 wiedergegeben sind.

Tabelle 2.

t°	Gef. in 100 g Lösg.		Atomverh. Tl (1) : Tl (3)
	Tl (1)	Tl (3)	
$65,5^{\circ}$	9,3	3,56	2,6 : 1
56°	7,6	3,38	2,25 : 1
46°	5,9	2,91	2,0 : 1
36°	5,0	2,76	1,81 : 1
$23,5^{\circ}$	3,55	1,90	1,85 : 1

Die Lösung ist also bei allen Temperaturen inkongruent. Nur bei 46° zeigt sie die Zusammensetzung 2:1. Da jedoch oberhalb dieser Temperatur der Tl(1)-Gehalt zu-, unterhalb abnimmt, so muß man diese Erscheinung als Pseudokongruenz bezeichnen und den Schluß ziehen, daß das 2/1-Salz nicht im Doppelsalzintervall vorkommt.

Man muß aber erwarten, daß bei tieferen Temperaturen noch ein Doppelsalz existenzfähig ist, welches jedenfalls mehr Thallium(1)-sulfat enthält, als die 2/1-Mischung, denn die Lösung wird bei abnehmender Temperatur verhältnismäßig immer ärmer an Tl(1). Da bei den vorläufigen Versuchen einigemal Produkte erhalten worden waren, die ungefähr die Zusammensetzung 3/1 bis 4/1 besaßen, so wurde zunächst aus 1/1-Salz und Thallium(1)-sulfat ein Gemisch von der genauen Zusammensetzung 3/1 hergestellt. Die bei den Lösungsversuchen erzielten Gleichgewichtsverhältnisse sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3.

t°	In 100 g Lösung		Atomverh. Tl (1) : Tl (3)
	Tl (1)	Tl (3)	
16,0°	3,7	1,45	2,55 : 1
16,5°	3,67	1,39	2,56 : 1
30,0°	4,9	1,7	2,88 : 1

Aus dem 3/1-Gemisch bildet sich demnach kein 3/1-Salz, sondern ein Doppelsalz mit höherem Tl(1)-Gehalt, da die Lösung an Tl(1) stark verarmt. Um uns aber zu vergewissern, daß sich auch kein 3/1-Salz im Umwandlungsintervall befindet, trugen wir in die aus der 3/1-Mischung erhaltene inkongruente Lösung erneut 3/1-Mischung ein, erwärmten und kühlten die so entstandene Lösung wieder auf 16,5° ab. Die allmählich ausfallenden kleinen gelben Kristalle erwiesen sich aber nicht als ein 3/1-, sondern ein 5/1-Salz.

0,3100 g Subst. enthielten	0,1960 Tl (1).
0,1916 g „ „	0,1461 Tl (3).
	Tl (1) Gesamtthallium
$\frac{5}{1}$ ber.	63,4% ₀ 76,1% ₀
	63,2% ₀ 76,3% ₀

Dieselbe Verbindung wurde aus der inkongruenten Lösung bei 25° erhalten. Gefunden: Tl(1) : 63,4%₀, Gesamtthallium: 76,6%₀.

Auch aus einer Reihe von Lösungen, die Tl(1) und Tl(3) in Verhältnissen von 3 : 1 bis 7 : 1 enthielten, wurde bei vorsichtigem Kristallisieren das 5/1-Salz erhalten. Die Hauptbedingung dabei ist, daß die gesättigte Lösung, insbesondere, wenn das Verhältnis Tl(1) zu Tl(3) kleiner als 5 ist, nicht schon bei Temperaturen oberhalb von 25° ein Salz ausscheidet, weil dann Gemische mit dem 1/1-Salz entstehen, die sich, selbst wenn es die Zusammensetzung der Lösung gestattet, nur äußerst langsam in das 5/1-Salz um-

wandeln. Wenn man aber die warmen Lösungen völlig klar filtriert und unter Vermeidung von Erschütterungen unter 25° abkühlt, kann man leicht Kristalle des 5/1-Salzes erhalten.

Das Salz ist dottergelb, in dünnen Krusten hellgelb. Gut ausgebildete Kristalle sind kaum zu erhalten, jedenfalls bleiben sie sehr klein. Die Löslichkeitsversuche hatten folgendes Ergebnis:

Tabelle 4.

t°	100 g der Lösung enthielten		Atom- verhältnis Tl (1) : Tl (3)	Gesamt- thallium
	Tl (1)	Tl (3)		
$12,5^{\circ}$	4,09	0,82	5 : 1	4,91
$23,5^{\circ}$	4,98	1,02	4,9 : 1	6,0
$30,0^{\circ}$	5,87	1,07	5,47 : 1	6,94
$39,0^{\circ}$	7,26	7,41	9,82 : 1	14,67

Die Löslichkeit nimmt also mit steigender Temperatur zu. Das Doppelsalzintervall hat zwischen $23,5^{\circ}$ und 30° seine obere Grenze. Zwischen dieser Umwandlungstemperatur und 48° , derjenigen des 1/1-Salzes befindet sich also das ganze System im Umwandlungszustand, so daß man in diesem Bereich in den meisten Fällen nur Gemische wechselnder Zusammensetzung erhalten wird. Da aber gerade dieses Intervall dasjenige ist, bei dem meistens gearbeitet worden ist, so erklärt sich leicht, weshalb die verschiedenen Forscher zu verschiedenen Ergebnissen gelangt sind.

Das Zustandsdiagramm soll in einer zweiten Abhandlung gebracht werden.

Kritik der früheren Angaben.

Das von WILLM hergestellte Salz $2\text{Tl}_2\text{O}$, $3\text{Tl}_2\text{O}_3$, 12SO_3 , $25\text{H}_2\text{O}$ gehört nicht in die von uns beobachtete Reihe von Verbindungen hinein. WILLM selbst hält es für ein Gemisch und die Formel für unwahrscheinlich.

LEPSIUS hat das 1/1-Salz zuerst erhalten. Er gibt keine genauen Angaben. Wir vermuten, daß er die äquimolekulare Lösung auf dem Wasserbad eingedampft und die noch warme Mutterlauge von den Kristallen getrennt hat.

MARSHALL hat bei der Elektrolyse einer gesättigten Thallium(1)-sulfatlösung zuerst das 5/1-Salz erhalten. Dieses ist in Schwefelsäure schwerer löslich als das Thallium(1)-sulfat und fällt aus, wenn ein Teil von Tl(1) zu Tl(3) anodisch oxydiert worden ist.

Bei den Versuchen, dieses Salz aus Salpetersäure umzukristallisieren, fiel zunächst Thallium(1)-nitrat aus, wodurch die Lösung ärmer an Tl(1) wurde. Dann erhielt er nitratfreie Kristallkrusten, die wechselnde Zusammensetzung besaßen, denn er sagt selbst: „Eine von diesen Analysen gab für das Verhältnis Tl(1):Tl(3) den Wert 2, was der Formel $\text{Tl}_4\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_5$ entspricht“, und kommt zu der den Kern des Problems treffenden Vermutung, daß es sich um Mischungen des 3/1-Salzes mit dem 1/1-Salz handelt. GMELIN-KRAUTS Handbuch gibt die Zusammensetzung der MARSHALLSchen Salze fehlerhaft als 5/3 und 2/3 statt 5/1 und 2/1 wieder.

Das von BENRATH erhaltene Salz ist gleichfalls ein im Umwandlungsintervall entstandenes Gemisch, das zufällig die angenäherte Zusammensetzung 3/1 zeigt. Auf die wechselnde Zusammensetzung wird hingewiesen, obwohl nur der Gesamthalliumgehalt bestimmt wurde, wobei die Unterschiede nicht so sehr ins Gewicht fallen.

Das von MEYER und GOLDSCHMIDT „in einem Falle durch partielle Reduktion von Thallisulfat mit Wasserstoffsuperoxyd“ erhaltene Salz $7\text{Tl}_2\text{SO}_4$, $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$, $6\text{H}_2\text{O}$ ist wegen seines Wassergehaltes unwahrscheinlich. Die Analysenzahlen weichen von den für das 5/1-Salz berechneten nicht beträchtlich ab.

Zusammenfassung.

Von den in der Literatur angegebenen Thalli-thallosulfaten sind nur die Salze Tl_2SO_4 , $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$ und $5\text{Tl}_2\text{SO}_4$, $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$ existenzfähig. Alle übrigen sind als Gemenge dieser beiden zu betrachten. Kompliziert werden die Verhältnisse dadurch, daß jedes Doppelsalz als Begleiter des anderen im Umwandlungsintervall auftritt.

Bonn, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. März 1922.