Über die Verbindungen des Thalliums mit Borsäure;

von

Hans Buchtala.

[Aus dem Institut für medizinische Chemie der Universität Graz.

Vorstand: Hofrat K. B. Hofmann.]

Das Thallium zeichnet sich durch Eigenschaften aus, welche dieses Element sowohl zu den Alkalimetallen, vor allem zu Kalium, wie auch zu den Schwermetallen, besonders zu Blei, in eine Beziehung treten lassen. Mit ersteren hat es die Löslichkeit des Hydroxyds und Carbonats bei ausgesprochen alkalischer Reaktion gemeinsam, an letzteres erinnern seine Verbindungen mit den Halogenen und noch andere, wie z. B. sein Chromat. Allerdings sind diese verschiedenen Eigenschaften mehr an das einwertige Thallium geknüpft; denn mit Änderung der Valenz zum dreiwertigen Thallium tritt eine beträchtliche Verschiebung der Löslichkeit der Verbindungen zu Ungunsten des dreiwertigen Elementes ein.

Auf die freundliche Anregung meines hochverehrten Vorstandes, des Hofrats K. B. Hofmann, hin habe ich Verbindungen des Thalliums mit Borsäure herzustellen versucht, da krystallisierte Produkte dieser Art bisher unbekannt sind. Ich mußte mich bei dieser Arbeit auf die Darstellung von Thalloboraten beschränken, weil das Thalliumoxyd und -hydroxyd infolge seiner Unlöslichkeit in Wasser und Alkohol mit Borsäure nicht in Reaktion zu bringen war. Die erhaltenen Borate des einwertigen Thalliums zeichnen sich, wie überhaupt auch die meisten Salze dieses Elementes mit anorganischen Säuren, durch leichte Krystallisierbarkeit aus und es wurden in manchen Fällen sehr schöne, stark lichtbrechende, große Krystalle erhalten. Die krystallographischen Untersuchungen und Messungen wurden bisher nur an einem Thalliumborat¹⁾

¹⁾ Vgl. S. 776.

im mineralogischen Institut des Herrn Prof. R. Scharizer an der Grazer Universität vorgenommen und werden noch auf die anderen Borate ausgedehnt werden.

Darstellungsverfahren.

Um zu sehen, ob sich das Thallium mit einer verschieden großen Anzahl von Molekülen der Borsäure, analog den Boraten der Alkalien, verbindet, wurden verschiedene Mengen von Borsäure in wäßriger oder alkoholischer Lösung mit wäßrigen Lösungen von Thallocarbonat oder -hydroxyd in Reaktion gebracht. In einigen Fällen wurden Borsäure und Thalliumcarbonat in festem Zustande und bestimmten Gewichtsverhältnissen in einem Porzellantiegel zusammengeschmolzen, wobei klare, durchsichtige Schmelzen erhalten wurden, die ich hernach durch Auflösen in Wasser zum Krystallisieren gelangen ließ. Hierbei wurden stets mehrere Krystallfraktionen erhalten, die, getrennt aufbewahrt, zur Analyse gelangten. Bei ganz verschiedenen Mischungsverhältnissen wurden immer wieder ganz bestimmte Fraktionen erhalten, die stets gleiche Analysenwerte in bezug auf den Krystallwasser- und Thalliumgehalt ergaben. Außer der verschiedenen elementaren Zusammensetzung wiesen die immer wiederkehrenden Krystallfraktionen auch verschiedene Krystallformen auf, so daß man mit voller Berechtigung annehmen kann, daß es sich bei den untersuchten Boraten nicht um zufällige Gemenge handelt, die gut stimmende Analysenresultate geliefert haben, sondern um Thalliumborate von ganz bestimmter chemisch einheitlicher Zusammensetzung.

Im folgenden sind nun die einzelnen Behandlungsarten angegeben, bei denen ich die verschiedenen Thalliumborate erhielt, und zwar in der Reihenfolge, wie sie in dieser Arbeit zur Darstellung und Analyse gelangten.

Nr. I. 4,68 g Thalliumcarbonat wurden mit 0,62 g Borsäure (Molekularverhältnis 1:1) in 50 ccm Wasser gelöst und durch langsames Verdunstenlassen zum Krystallisieren gebracht. Hierbei schieden sich lange Nadeln von Thalliumcarbonat ab, an deren freien Enden Krystalle eines Thalliumborats saßen, welche nur sehr schwer von den Carbonat-

krystallen zu trennen waren, so daß von einer Analyse derselben abgesehen werden mußte.

Nr. II. 4,68 g Thalliumcarbonat wurden zusammen mit 1,24 g Borsäure (Molekularverhältnis 1:2) in 50 ccm Wasser aufgelöst und nach erfolgter Krystallisation wurde die erste Fraktion, im Gewichte von 0,9 g, zur Analyse verwendet, da sich dieselbe als frei von Thalliumcarbonat erwies und einheitliche Krystallformen zeigte.

0,1989 g verloren im Trockenschrank bei 130° 0,0100 g ihres Gewichtes, entsprechend 5,03 % H_2O .

0,1230 g gaben 0,1396 g TlJ , entsprechend 69,97 % Tl .

Die Thalliumbestimmungen sind bei allen Analysen mit den krystallwasserfreien Thalliumboraten ausgeführt worden und der Prozentgehalt bezieht sich ebenfalls auf das entwässerte Borat.

Nr. III. 4,68 g Thalliumcarbonat und 1,86 g Borsäure (1 Mol. : 3 Mol.) ergaben nach erfolgter Auflösung in Wasser eine Krystallfraktion eines Borats mit folgendem Krystallwasser- und Thalliumgehalt:

0,1771 g verloren beim Trocknen im Vakuum bei 130° 0,0091 g an Gewicht, entsprechend 5,14 % H_2O .

0,1677 g gaben 0,1911 g TlJ , entsprechend 70,25 % Tl .

Nr. IV. 4,68 g Thalliumcarbonat und 2,48 g Borsäure (1 Mol. : 4 Mol.) wurden ebenso wie in den ersten drei Fällen behandelt und hierbei drei Krystallfraktionen erhalten, welche untereinander sehr ähnliche Analysenresultate ergaben.

1. Fraktion. 0,2335 g zeigten beim Trocknen einen Verlust von 0,0120 g, = 5,14 % H_2O .

0,2214 g gaben 0,2513 g TlJ , = 69,98 % Tl .

Ein Teil dieser Fraktion wurde bis zur Schmelze geglüht und ebenfalls analysiert.

0,1537 g gaben 0,1759 g TlJ , = 70,20 % Tl .

Daraus ist ersichtlich, daß ein Erhitzen auf 130°—150° im Vakuum genügt, um aus dem krystallisierten Thalliumborat das ganze Krystallwasser zu vertreiben.

2. Fraktion. 0,1584 g verloren 0,0096 g an Gewicht beim Trocknen, = 6,06 % H_2O .

0,1488 g gaben 0,1727 g TlJ , = 71,26 % Tl .

774 Buchtala: Verbindg. des Thalliums mit Borsäure.

3. Fraktion. 0,7968 g verloren beim Erhitzen auf 170° 0,0426 g, = 5,35 % H_2O .

0,2693 g gaben 0,3106 g TlJ , = 71,10 % Tl .

Die erhaltenen Analysenresultate weisen auf ein Thalliumborat von folgender Zusammensetzung hin:

Berechneter Wassergehalt: 6,00 %

Berechneter Thalliumgehalt: 72,34 „ .

Daß die gefundenen Werte für Thallium etwas niedriger wie der berechnete sind, ist damit zu erklären, daß das Thalliumjodid in Wasser doch etwas löslich ist, und bei Berücksichtigung seiner Löslichkeit auf eine Wassermenge von ungefähr 40–60 ccm, einschließlich der Waschwässer; korrigieren sich die erhaltenen Zahlen fast auf den berechneten Wert.

Nr. V. 4,68 g Thalliumcarbonat wurden zusammen mit 3,72 g Borsäure (1 Mol. : 6 Mol.) in einer Porzellanschale geglüht, wobei sich die Masse unter Gasentwicklung zunächst stark aufblähte. Am Ende der Reaktion hatte die geschmolzene Masse das Aussehen eines hellgelben, dicken Leimes und wies zahlreiche ziegelrote Punkte auf. Beim Erkalten wurde die Schmelze farblos glasartig. Sie wurde in 200 ccm heißen Wassers aufgelöst und zum Krystallisieren gebracht, wobei drei Fraktionen erhalten wurden. Während die ersten zwei Fraktionen einheitliche Krystallformen aufwiesen, zeigte sich die dritte Fraktion mit Borsäurekrystallen ziemlich stark verunreinigt, so daß von einer Analyse dieser Fraktion abgesehen werden konnte.

1. Fraktion. 1,2962 g verloren beim Trocknen 0,0706 g, entsprechend 5,45 % H_2O .

0,4967 g gaben 0,5629 g TlJ , = 69,90 % Tl .

2. Fraktion.

1,5598 g gaben 0,1370 g Trockenverlust = 8,75 % H_2O .

0,3579 g gaben 0,3734 g TlJ , = 64,32 % Tl .

Nach den Analysenresultaten ergibt sich für die erste Fraktion das gleiche Thalliumtetraborat, wie das vorstehend erhaltene ($\text{Tl}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$), und für die zweite Fraktion ein Thalliumhexaborat mit 3 Mol. Krystallwasser:

Berechneter Wassergehalt: 7,85 %

Berechneter Thalliumgehalt: 64,35 „ .

Nr. VI. 4,68 g Thalliumcarbonat und 4,96 g Borsäure (1 Mol. : 8 Mol.) wurden wie im vorhergehenden Falle trocken zusammengeschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, worauf beim Auskrystallisieren folgende Fraktionen erhalten wurden:

1. Fraktion. 0,8005 g erlitten beim Erhitzen auf 170° einen Gewichtsverlust von 0,1247 g, = 15,58 % H_2O .

0,1642 g gaben 0,1363 g TLJ, = 52,18 % TL.

2. Fraktion. Dieselbe wies besonders schöne, farblose und durchsichtige Krystalle auf, welche einen Durchmesser von 2—3 mm besaßen.

1,4298 g zeigten einen Trockenverlust von 0,1277 g = 8,93 % H_2O .

0,3029 g gaben 0,3156 g TLJ = 64,34 % TL.

3. Fraktion. In dieser Fraktion war beträchtlich viel freie Borsäure. Das Gemenge schmolz im Wägegläschen beim Trocknen schon bei einer Temperatur von 120° zu einer glasigen Masse zusammen, die an der Wand festhaftete und nur schwer zu entfernen war. Der Gewichtsverlust betrug hierbei 35,41 %.

In einem auffallenden Gegensatze zu der ersten Fraktion von Nr. V steht die erste Fraktion von Nr. VI, deren Thalliumgehalt so beträchtlich niedriger ist, während die zweite Fraktion wiederum in beiden Fällen gleiche Werte aufweist. Die erste Fraktion von Nr. VI entspricht nach dem Analysenresultat dem folgenden Borate:

Berechneter Wassergehalt: 15,69 % H_2O .

Berechneter Thalliumgehalt: 52,69 % TL.

In der zweiten Fraktion dagegen findet sich wieder das Thalliumhexaborat vor:

Nr. VII. In diesem Versuche wurden 9,36 g Thalliumcarbonat mit 12,4 g Borsäure (1 Mol. : 10 Mol.) aus rein wäßriger Lösung zum Auskrystallisieren gebracht.

1. Fraktion = 10,2 g.

0,5787 g verloren beim Entwässern 0,0590 g an Gewicht, entsprechend 10,19 % H_2O .

0,2798 g gaben 0,2654 g TLJ = 58,47 % TL.

Berechnet für $Tl_2B_8O_{13} + 4 H_2O$: 9,28 % H_2O

58,00 % TL.

776 Buchtala: Verbindg. des Thalliums mit Borsäure.

2. Fraktion = 4 g.

0,7310 g zeigten einen Wasserverlust von 0,0931 g = 12,74% H_2O .

0,5899 g gaben 0,4802 g TIJ = 50,19% TI.

Berechnet für $Tl_2B_{12}O_{19} + 7 H_2O$: 12,99% H_2O

49,52% TI.

Die dritte Fraktion war stark mit freier Borsäure durchsetzt und schmolz bei 160° zu einer durchsichtigen, glasigen Masse zusammen. Der Gewichtsverlust beträgt hierbei 37,35%. Nach den erhaltenen Analysenresultaten dieses Versuches ist ebenso wie im Versuche Nr. V ein Ansteigen der Borsäurebindung von der ersten zu der zweiten Fraktion zu beobachten, nur sind die Bindungsgrößen der Borate von Nr. VII doppelt so groß wie bei Nr. V.

Vergleichstabelle.

	1. Fraktion	2. Fraktion
Nr. V.	$Tl_2B_4O_7 + 2 H_2O$	$Tl_2B_6O_{10} + 3 H_2O$.
Nr. VII.	$Tl_2B_8O_{13} + 4 H_2O$	$Tl_2B_{12}O_{19} + 7 H_2O$.

Nr. VIII. Eine kochende Lösung von Thalliumcarbonat wurde mit Borsäure so lange versetzt, bis die Lösung sauer reagierte, dann noch 10 Minuten lang gekocht und filtriert. Das abgekühlte Filtrat gab nach 24 Stunden eine Krystallfraktion mit schön ausgebildeten Krystallen. Dieselben gehören nach Untersuchungen, für die ich dem Vorstande des mineralogisch-petrographischen Instituts, Herrn Professor Scharizer, zu besonderem Danke verpflichtet bin, dem monoklinen System an, wobei Zwillingsformen nach {100} vorherrschen.¹⁾

0,3646 g verloren 0,0352 g = 9,65% H_2O .

0,3226 g gaben 0,2610 g TIJ = 49,87% TI.

Berechnet für $Tl_2B_{12}O_{19} + 5 H_2O$: 9,64% H_2O .

49,52% TI.

Nr. IX. Eine alkoholische Lösung von Borsäure wurde mit einer wäßrigen Lösung von Thalliumhydroxyd bis zu schwach saurer Reaktion versetzt. Das erhaltene Krystallisat zeigte folgendes Analysenresultat:

0,3939 g verloren 0,0563 g = 14,30% H_2O .

0,3071 g gaben 0,2621 g TIJ = 52,60% TI.

¹⁾ $a:b:c$ 1,556:1:1,920 η = 94,20°. Beobachtet wurden die Flächen {100} {010} {001} {110} {111} {102} {102} {011} u. {012}.

Nr. X. Eine kochend gesättigte alkoholische Lösung von Borsäure wurde heiß mit einer Lösung von Thalliumhydroxyd so lange versetzt, bis rotes Lackmuspapier blau und blaues rot gefärbt wurde, und dann 24 Stunden lang stehen gelassen. Die Analyse des auskrystallisierten Borates ergab nachfolgende Werte:

0,9160 g verloren 0,1461 g = 15,95 % H_2O .
 0,2202 g gaben 0,1880 g TlJ = 52,63 % Tl .

Die erhaltenen Analysenwerte der Thalliumborate aus Nr. IX und Nr. X stimmen besonders in bezug auf den Thalliumgehalt gut für ein Thalliumdekaborat:

Berechnet: 15,69 % H_2O
 52,71 % Tl .

Aus all den bisher angeführten Versuchen geht hervor, daß man durch gemeinsames Auflösen von Thalliumcarbonat oder -hydroxyd mit Borsäure in verschiedenen Gewichtsverhältnissen immer wieder zu Thalliumboraten gelangt, die eine gleiche Zusammensetzung sowohl hinsichtlich ihres elementaren Aufbaues wie auch des Krystallwassergehaltes aufweisen.

Darstellung eines Thalliumperborates.

Es wurden bei diesen Versuchen zunächst 7,5 g von Thalliumsulfat durch Entfernung der Schwefelsäure mittels Baryumhydroxyd in das Thallohydroxyd übergeführt und die wäßrige Lösung des letzteren nach Zusatz von 2 g Borsäure auf 150 ccm eingengt. Nach dem Erkalten wurden zu dieser Lösung 20 ccm 30prozent. Perhydrol Merck zugesetzt, worauf sofort ein weißer amorpher Niederschlag entstand. Derselbe wurde nach zwölfstündigem Stehen in der Kälte auf einem Büchnerschen Trichter abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Seine Menge betrug lufttrocken 5 g. Der größere Teil der reinweißen Substanz wurde in einem Pulvergläschen mit eingeschlifffenem Stöpsel verwahrt, während der Rest offen auf einem Uhrglas stehen gelassen wurde. Durch eine Reihe angestellter Versuche wurde die Natur dieses neu gebildeten Körpers festgestellt, der als ein Perborat des Thalliums erkannt wurde.

Eigenschaften des Thalliumperborates.

Um zu sehen, wie sich der neue Körper der Wärme gegenüber verhält, brachte ich etwas davon in ein Probierglas und hielt dieses in eine klein gestellte Bunsenflamme; im nächsten Moment trat eine explosionsartige Zersetzung ein, wonach in dem Gläschen ein schwarzbrauner Rückstand verblieb, der bei stärkerem Glühen zu einer gelben, durchsichtigen Masse zusammenschmolz, die dem Glase fest anhaftete. Dann wurde ein Teil des ursprünglichen weißen Körpers in einer Eprouvette in destilliertem Wasser suspendiert und langsam erwärmt.

Schon bei einer Temperatur von 30° — 40° zeigte sich eine ziemlich starke Gasbildung, die bei weiterem Erhitzen recht stürmisch wurde. Ein glimmender Holzspan, der in das entweichende farb- und geruchlose Gas getaucht wurde, fing sofort zu brennen an, womit das entweichende Gas als Sauerstoff erkannt wurde.

Als ich etwas von der Substanz mit Salzsäure übergieß und erwärme, entwich Chlorgas, das an der Farbe und dem Geruch leicht zu erkennen war.

Eine Lösung von KMnO_4 wurde durch Zusatz des Körpers sofort unter Abscheidung von Braunstein entfärbt, desgleichen eine verdünnte Fuchsinlösung. Eine Lösung von Silbernitrat wurde zu metallischem Silber reduziert. Alle diese Reaktionserscheinungen drängten zu der Deutung, daß sie durch naszierenden Sauerstoff bedingt würden. Daß man auch die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd beim Auflösen des Körpers in Wasser annehmen konnte, dafür sprachen die nachfolgenden angestellten Versuche.

Eine Lösung von Kaliumdichromat wurde mit etwas konz. Schwefelsäure versetzt und mit Äther überschichtet. Nach Zusatz einer ganz geringen Menge des Thalliumperborats, als welches ich den Körper bereits anzusprechen wagte, färbte sich die Ätherschicht intensiv blau.

Beim Eintauchen eines mit Jodkaliumstärkekleister getränkten Streifens von Filtrierpapier in die entweichenden Wasserdämpfe nach erfolgtem Zusatz des Perborats in heißes Wasser trat deutliche Violett-färbung des Papierstreifens auf.

Bestimmung des frei werdenden Sauerstoffes.

Um die Menge von Sauerstoff zu bestimmen, welche beim Erhitzen des Thalliumperborats in Wasser entweicht, bediente ich mich eines hierzu erdachten Verfahrens, welches zu recht gut übereinstimmenden Resultaten führte. Bei Ausführung der Bestimmungen erwies es sich als vorteilhaft, die Substanz vorher in Pastillenform zu bringen. Das Gewicht der einzelnen Pastillen schwankte zwischen 0,3—0,5 g. Der Apparat, mit dem die Bestimmungen ausgeführt wurden, ist in der nachstehenden Zeichnung schematisch dargestellt und besteht im wesentlichen aus einem Azotometer, wie es bei Stickstoffbestimmungen nach Dumas gebräuchlich ist.

Der Gang der Bestimmung gestaltet sich folgendermaßen: Zunächst wird das Azotometer mit ausgekochtem und abgekühltem destillierten Wasser gefüllt; dann wird durch Öffnen des Hahnes *h* und Hochheben der Birne das Wasser in das Gefäß *G* fließen gelassen, in welches vorher die abgewogene Substanzpastille gebracht worden ist. Nachdem alles mit Wasser gefüllt ist, wird das Gefäß *G*, dessen nach außen führender Hahn abgesperrt sein muß, von oben her langsam und vorsichtig erhitzt. Der hierbei frei werdende Sauerstoff wird in *A* aufgefangen. Um auch die letzten Sauerstoffbläschen aus dem Gefäße *G* und dem Verbindungsröhrchen nach *A* zu bringen, wird das Gefäß *G* bis zum Sieden erhitzt und die Wasserdämpfe treiben allen Sauerstoff nach *A*. Nach Entfernung der Flamme füllt sich alles infolge Kondensation und entstehenden Vakuums mit Wasser wieder an.

Analysenresultate.

0,3853 g gaben 25,2 ccm Sauerstoff ($t = 18^\circ$, $p = 731$ mm) = 8,43% O.
0,2955 g gaben 19,5 ccm ($t = 20^\circ$, $p = 730$ mm) = 8,44% O.

Unbeständigkeit des Thalliumperborats.

Der Teil des Thalliumperborats, welcher in dem mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel ziemlich dicht verschlossenen Glasgefäße aufbewahrt wurde, zeigte bereits am zweiten Tage eine gelbliche Verfärbung und war am vierten Tage ganz schwarzbraun. Eine Probe dieses so veränderten Körpers zeigte, als derselbe mit Wasser in einer Eprouvette erhitzt wurde, keine Gasbildung mehr und war auch im Wasser unlöslich. Zu einem gleichen Körper gelangte ich rascher, als ich Ozon über das Perborat leitete. Es spaltet sich demnach schon bei Zimmertemperatur Sauerstoff von dem Thalliumperborat ab, der in statu nascendi das einwertige Thallium in eine unlösliche Verbindung des dreiwertigen Thalliums überführt. Daß sich diese Umwandlung nicht bei dem offenstehenden Thalliumperborat vollzog, ist wohl damit zu erklären, daß der frei werdende Sauerstoff durch die umgebende Luft stark verdünnt und inaktiviert wird. Auch die Feuchtigkeit spielt bei der Umwandlung insofern eine Rolle, als gut mit Alkohol und Äther entwässertes Perborat viel längere Zeit zur Umwandlung in das schwarzbraune Produkt braucht, als ein weniger gut entwässertes.

Wenn man zu Thalliumcarbonat Wasserstoffsuperoxyd bringt, so erfolgt unter starker Wärmeentwicklung, die bis zum Sieden führt, ein heftiges Aufbrausen und Sauerstoffentwicklung und es resultiert gleichfalls ein in Wasser unlösliches, schwarzbraunes Hydroxyd des dreiwertigen Thalliums, das also mit Borsäure keine Verbindung bilden zu können scheint.

Darstellungsmöglichkeit nur eines einzigen Thalliumperborats.

Da man in Anbetracht der großen Reihe von Thalliumboraten vermuten konnte, daß es vielleicht auch verschiedene Thalliumperborate geben werde, unterwarf ich sowohl die bereits dargestellten Thalliumborate als auch Lösungen von Thalliumhydroxyd und Borsäure in verschiedenen Gewichtsverhältnissen der Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd.

Nr. I. 1 g des Thalliumtetraborates wurde in 10 ccm Wasser gelöst und hierauf mit 10 ccm Perhydrol und 30 ccm absolutem Alkohol versetzt. Der entstandene schneeweiße Niederschlag wurde nach 12 Stunden abgesaugt und mit Alkohol-Äther gewaschen und getrocknet; sein Gewicht betrug 0,9 g. Aus dem Filtrat wurde nach dem Eindampfen bis zur Trockne ein Rückstand im Gewichte von 0,15 g erhalten.

Sauerstoffbestimmung.

0,3086 g gaben 20,7 ccm O ($t = 20^{\circ}$, $p = 733$ mm), entsprechend 8,61% O.

Nr. II. 5 g Thalliumcarbonat und 4 g Borsäure wurden unter Erwärmen in 120 ccm Wasser gelöst und mit so viel Alkohol versetzt, daß eben noch kein Niederschlag entstand (ca. 20—30 ccm). Dann wurden zu dieser Lösung 40 ccm Perhydrol gegossen, worauf sofort ein voluminöser Niederschlag entstand, der sich rasch absetzte. Seine Menge betrug nach dem Waschen mit Äther-Alkohol und mehrstündigem Trocknen im Exsiccator fast 8 g. Das Filtrat gab nach dem Eindampfen einen Trockenrückstand von 2,3 g, der noch stark thalliumhaltig war.

Die Sauerstoffbestimmung dieses Perborats ergab folgendes Resultat:

0,3500 g gaben 23,5 ccm O ($t = 20^{\circ}$, $p = 732$ mm), entsprechend 8,61% O.

Nr. III. 10 g Thalliumcarbonat und 10 g Borsäure wurden in 180 ccm Wasser gelöst und mit 30 ccm Alkohol und 60 ccm Perhydrol versetzt. Der entstandene Niederschlag zeigte nach dem Waschen mit Äther-Alkohol und Trocknen ein Gewicht von 14 g. Das Filtrat ohne Waschflüssigkeit wurde noch mit 50 ccm 96prozent. Alkohols versetzt, wobei ein Niederschlag im Gewicht von 1,7 g ausfiel. Das Filtrat von diesem letzteren Niederschlage wurde auf ein Volumen von ungefähr 50 ccm auf dem Wasserbade eingeeengt, wobei nach dem Erkalten ein krystallinischer Niederschlag erhalten wurde, der sich als fast frei von Thallium und nur aus Borsäure bestehend erwies. Sein Gewicht betrug etwas über 3 g. Das Filtrat von der Borsäurefraktion ergab nach dem Eindampfen einen Trockenrückstand im Gewichte von 2 g, der wiederum stark thalliumhaltig war.

782 Buchtala: Verbindg. des Thalliums mit Borsäure.

Die Untersuchung des Thalliumperborats ergab folgendes Resultat:

0,3274 g gaben 22,6 ccm O ($t = 22^{\circ}$, $p = 728$ mm), entsprechend 8,74% O.

Nr. IV. 10 g Thalliumcarbonat und 5 g Borsäure wurden in 100 ccm Wasser gelöst und zu der Lösung 25 ccm Alkohol und 50 ccm Perhydrol zugesetzt. Das erhaltene Thalliumperborat, im Gewichte von 12 g, wurde der größten Menge nach in lufttrockenem Zustande nach erfolgtem Waschen mit Äther-Alkohol in ein Glasgefäß gebracht, so daß dieses ganz voll war, hierauf wurde das Gefäß mit einem Kautschukstopfen luftdicht verschlossen. Als ich am Morgen des nächstfolgenden Tages nachsah, war das allerdings nicht starkwandige Glas in Bruchstücke zerrissen und der Inhalt zerstäubt. Das zusammengefeigte Pulver schloß ich abermals luftdicht, jedoch in ein starkwandiges Glas, ein. Es verfärbte sich dann in den folgenden 8 Tagen bräunlich und ergab schließlich den schwarzbraunen Körper, aus dem kein Sauerstoff freigemacht werden konnte. Eine Analyse des noch frischen Präparates lieferte folgendes Resultat.

0,4385 g gaben 27,6 ccm O ($t = 20^{\circ}$, $p = 733$ mm), entsprechend 8,08% O.

Nr. V. 15 g Thalliumcarbonat und 10 g Borsäure wurden in 200 ccm Wasser gelöst, worauf 50 ccm Alkohol und 75 ccm Perhydrol zugesetzt wurden. Das ausgefallene Thalliumperborat, im Gewichte von ungefähr 20 g, wurde zuerst am Absaugetrichter mit Alkohol und Äther gewaschen, dann in einer größeren Menge (ca. 200 ccm) Äther suspendiert, abermals abgesaugt und im Exsiccator 4 Stunden lang im Vakuum getrocknet. Es lag die Vermutung nahe, daß vielleicht ein geringer Feuchtigkeitsgehalt die Umsetzung bedingen könne. Ich füllte damit abermals ein Gefäß voll an, verschloß letzteres luftdicht und hüllte es in dunkles Papier ein, um es auch vor Licht zu schützen. Doch auch unter diesen Verhältnissen, allerdings in einer längeren Zeit, erst am dritten Tage nämlich, begann die Verfärbung und Zersetzung. Ein Teil des Perborats, das ich offen stehen ließ, färbte sich nur ganz wenig lichtgelb, ging nach dreiwöchigem Stehen zwar klar in Lösung, entwickelte jedoch nur sehr wenig Sauerstoff.

Die Analyse einer Probe des frischen Präparates ergab folgendes Resultat:

0,3086 g gaben 21 ccm O ($t = 20^{\circ}$, $p = 733$ mm), entsprechend 8,73 % O.

Zusammensetzung des Thalliumperborats.

Aus den untereinander gut übereinstimmenden Analysen der auf verschiedene Weise dargestellten Thalliumperborate ergibt sich zunächst die eine Tatsache, daß man durch Behandlung verschiedener Thalliumborate in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Perhydrol nur zu einem Thalliumperborat gelangt. Weiter läßt die gefundene Menge des beim Auflösen und Erhitzen des Perborats in Wasser freiwerdenden Sauerstoffs auf folgende Zusammensetzung schließen:

Berechnet für $\text{Tl}_2\text{B}_2\text{O}_7$,
wenn 3 Atome O frei werden:
8,65 % O.

Gefundene Sauerstoffmengen:

{	8,43 %
	8,44 „
	8,61 „
	8,61 „
	8,74 „
	8,08 „
	8,73 „

Mittlere Menge: 8,52 % .

Thalliummetaborat als Vorstufe des Perborats.

Um zu erfahren, welches Thalliumborat dem Perborate als Vorstufe zugrunde liegt, löste ich unter Erwärmen 3 g des Perborats in destilliertem Wasser auf und dampfte die nach dem Entweichen des Sauerstoffs erhaltene klare Lösung langsam bis zu einem festen Rückstande ein. Derselbe war zunächst glasig durchsichtig, dann trübte er sich milchig weiß und veränderte sich bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade in der Weise, daß schließlich ein ziegelroter Körper vorlag. Letzterer löste sich jedoch im Wasser wiederum klar und farblos auf. Diese Lösung wurde nun abermals auf ein geringes Volumen eingeeengt und der Krystallisation über-

784 Buchtala: Verbindg. des Thalliums mit Borsäure.

lassen. Die farblosen Krystalle, welche anschossen, waren strahlig angeordnet und bestanden aus keilförmigen Nadeln, deren Spitzen gegen das Zentrum zu gerichtet waren:

Die erste Krystallfraktion wurde lufttrocken der Analyse unterworfen, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

0,8919 g verloren beim Erhitzen im Trockenschrank auf 150° unter Rotfärbung 0,0319 g an Gewicht, = 3,58 % H_2O .

0,2621 g der trockenen Substanz gaben 0,3510 g TlI , = 82,56 % Tl .

Berechnet für $Tl_2B_2O_4 + 1 H_2O$:

Wasser: 3,52

Thallium: 82,59

Gefunden:

3,58 %

82,56 „

Das rote Thalliummetaborat verliert bei längerem Stehen an der Luft seine rote Farbe und wird schwarzbraun.

Das Resultat der vorliegenden Arbeit wird am besten durch nachstehende Tabelle ersichtlich, aus der hervorgeht, daß das Thallium, ähnlich wie die Alkalimetalle, verschiedene Borate zu bilden imstande ist. Dabei ist auffallend das fast regelmäßige Aufsteigen des Krystallwassergehaltes mit steigendem Borsäuregehalt.

Durch Behandlung der verschiedenen Thalliumborate mit Wasserstoffsuperoxyd in wäßrig-alkoholischer Lösung gelangt man nur zu einem Perborat, welches als Superoxyd des Thalliummetaborats aufgefaßt werden muß, wodurch das Thallium ebenfalls an die Alkalimetalle erinnert, welche auch Perborate der Metaborate aufweisen.

Übersichtstabelle der gefundenen Thalliumborate einschließlich des Thalliumperborats.

1. $Tl_2B_2O_4$ (Thalliumperborat).
2. $Tl_2B_2O_4 + 1 H_2O$.
3. $Tl_2B_4O_7 + 2 H_2O$.
4. $Tl_2B_6O_{10} + 3 H_2O$.
5. $Tl_2B_8O_{13} + 4 H_2O$.
6. $Tl_2B_{10}O_{16} + 8 H_2O$.
7. $Tl_2B_{12}O_{19} + 5 H_2O$.
8. $Tl_2B_{12}O_{19} + 7 H_2O$.

Zum Vergleiche sei noch der Krystallwassergehalt der Borate der Alkalimetalle zusammengestellt:

Polyborate		Tl	K	Na	Li	Cs
Tetraborat	Mol.:	2	0, 4, 5, 5½, 6	0, 4, 5, 10	5	—
Hexaborat	„	3	5 u. 6	0	6	0
Octoborat	„	4	—	10	0, 10	—
Dekaborat	„	8	8	—	—	—
Dodekaborat	„	5 u. 7	10	—	—	—

Während das Thalliummetaborat 1 Mol. H_2O enthält, kennt man Na-Metaborate mit 0, 4, 4½, 5½, 6 und 8 Mol. H_2O , das K-Metaborat ist wasserfrei oder bindet 3 Mol. H_2O , das entsprechende Salz des Li 16 Mol.; vom Rb kennt man ein wasserfreies Metaborat und eines mit 6 Mol. H_2O . Es ist bemerkenswert, daß sonach das Thallium trotz seiner Ähnlichkeit im sonstigen Verhalten mit dem Kalium, was den Gehalt an Krystallwasser betrifft, nur beim Dekaborat mit demselben, sonst mit keinem der anderen Alkalimetalle übereinstimmt.

Graz, im August 1913.

Konstitution der Trinitro-p-aminophenole und der Trinitro-p-anisidine;

von

Frédéric Reverdin und Raphael Meldola.

Das eine der beiden theoretisch möglichen Trinitro-p-aminophenole I und II wurde zuerst im Jahre 1906 als Acetylderivat¹⁾ erhalten, während die freie Base drei Jahre später beschrieben wurde.²⁾

¹⁾ Trans. 89, 1935.

²⁾ Meldola und G. Hay, Trans. 95, 1380 (1909).