Thalliumoxyde.

(I. Abhandlung.)

Von

OTTO RABE.

Einleitung.

C. F. SCHÖNBEIN¹ hat schon im Jahre 1864, also bereits drei Jahre nach der Entdeckung des Elementes Thallium durch CROOKES², die Reaktion von Hydroperoxyd mit Thallium und seinen Verbindungen beschrieben.

Nach seinen Angaben überzieht sich die glänzende Oberfläche metallischen Thalliums bei der Einwirkung von Hydroperoxyd mit einer tiefbraunen Hülle von Thalliumoxyd, an dem dann später eine Sauerstoffentwicklung eintritt, indem es sich mit weiterem Hydroperoxyd zu wasserlöslichem Thalliumoxydul und Wasser umsetzt. Das Wasserstoffsuperoxyd wirkt also zuerst oxydierend, dann reduzierend.

Über das Verhalten von Thalliumoxydul gegen Hydroperoxyd bemerkt SCHÖNBEIN folgendes; „Was das gelöste Thalliumoxydul betrifft, so läßt es sich mit Wasserstoffsuperoxyd vermischen, ohne dafs das braune Oxyd entstünde oder Sauerstoff entbunden würde. Ich bewahre eine solche Mischung schon mehrere Wochen lang auf und finde, dafs dieselbe immer noch auf Thalliumoxydul und Wasserstoffsuperoxyd reagiert.“

Seit dieser Arbeit sind dann bis heute meines Wissens keine weiteren Beobachtungen über diese Reaktion mitgeteilt worden. Die nachfolgende Abhandlung, die den ersten Teil einer eingehenden Untersuchung über Thalliumoxyde bildet, soll nun über die Ergebnisse berichten, welche das Studium der Einwirkung von Hydroperoxyd auf Thalliumoxydulhydrat in alkalischer Lösung lieferte.

¹ C. F. SCHÖNBEIN, *Journ. prakt. Chem.* **93** (1864), 38—40.

² CROOKES, *Chem. News* **3** (1861), 193. 303; **3** (1861), 44. 130.

I. Braunes Thallioxyd, Tl_2O_3 .

Versetzt man stark alkalische Thallosalzlösungen bei Zimmertemperatur mit 3—5 % iger wässeriger Hydroperoxydlösung,¹ so fällt bei genügender Konzentration des Thalliumsalzes augenblicklich ein erdfarbiger bis schwarzbrauner flockiger Niederschlag aus, der bei längerem Stehen unter der Fällungsflüssigkeit eine schokoladenbraune Farbe annimmt und zugleich in eine seidenglänzende feinkristalline Form übergeht. Sinkt die Konzentration des Thallosalzes unter 1 %, so erscheint der Niederschlag nur ganz langsam beim Schütteln. Konzentrierte 30 % ige Hydroperoxydlösung beschleunigt die Fällung. Das überschüssig zugefügte, nicht zur Oxydation von Thallosalz verbrauchte Hydroperoxyd, zersetzt sich unter lebhafter Sauerstoffentwicklung, ohne daß dabei der braune Niederschlag wieder verschwindet.

Eine genaue Beobachtung dieser Reaktion in etwa 2 % igen Thallosalzlösungen zeigt, daß vor dem braunen Niederschlag zuerst ein rotvioletter und dann ein glänzend schwarzer Niederschlag auftreten, die sich aber außerordentlich rasch in den braunen Körper umwandeln. Das schwierige Studium dieser sehr labilen Zwischenprodukte wird schon seit einiger Zeit bearbeitet. Es soll später darüber berichtet werden.

Zur Untersuchung des braunen Niederschlages wurde eine größere Menge davon in folgender Weise dargestellt.

350 g einer 2.7 % igen wässrigen Lösung reinen Thallosulfats² (Tl_2SO_4) wurden mit 3 g festen reinen Kaliumhydroxyds versetzt, d. h. 0.9 g mehr, als nach der Berechnung zur Umsetzung von Thallosulfat in Thallohydroxyd nötig sind. Zu dieser Lösung wurden dann tropfenweise und unter stetem Umschütteln der Fällungsflüssigkeit 8.5 g 30 % iger Hydroperoxydlösung gefügt. Das ist nach der Berechnung rund die Menge Hydroperoxyd, die für die Oxydation des in der Lösung enthaltenen einwertigen Thalliums zu dreiwertigem Thallium erforderlich ist. Der entstandene schokoladenbraune Niederschlag blieb unter zeitweisem Umschütteln 6 Stunden unter der Fällungsflüssigkeit stehen. Dann wurde vom Niederschlag abfiltriert, und dieser zuerst mit Wasser von Zimmertemperatur und schließlich mit absolutem Alkohol und Äther

¹ Durch entsprechende Verdünnung der von MERCK gelieferten 30 % igen wässrigen Lösung chemisch reinen Hydroperoxyds (Perhydrol) dargestellt.

² Vergl. OTTO RABE, *Zeitschr. phys. Chem.* **38** (1901), 175.

sorgfältig ausgewaschen. Die Ausbeute betrug 7.1 g lufttrockener Substanz.

6.7724 g davon wurden im Vakuum über frischem Phosphor-pentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; sie gaben dabei nur $0.0200 \text{ g} = 0.29\%$ Wasser ab.

Beim Erhitzen für sich im trockenen Rohr gibt der braune Körper ebenfalls keine merkliche Wassermenge ab, da an den kühl gehaltenen Teilen der Rohrwandung kein sichtbarer Wasserbeschlag auftritt.

Auf Rotglut erhitzt schmilzt die Substanz zu bräunlichgelber Flüssigkeit.

Unter dem Mikroskop betrachtet erscheint die Substanz mikrokristallin. Im polarisierten Licht tritt keine Aufhellung ein, vielleicht wegen der geringen Lichtdurchlässigkeit der Substanz.

Verdünnte Mineralsäuren lösen den braunen Niederschlag beim Erwärmen ziemlich leicht; konzentrierte Säuren lösen noch rascher. Diese sauren Lösungen geben beim Übersättigen mit fixen Alkalien oder Ammoniak die bekannte rötlichbraune, an Eisenhydroxyd erinnernde schleimige Fällung von Thalliumoxydhydrat.

Es wurde nun der Thalliumgehalt der Substanz quantitativ bestimmt. Dazu wurde die abgewogene Menge des braunen Körpers in möglichst geringem Überschuß von schwefliger Säure klar gelöst. Nach dem Wegdampfen der überschüssigen schwefligen Säure auf dem Wasserbad wurde dann in dieser Lösung das Thallium als Thalliumjodür (TlJ) bestimmt nach der zuerst von WERTHER¹ angegebenen und von HEBBERLING² und BAUBIGNY³ weiter entwickelten Methode. Dabei gaben

I. 0.2708 g Substanz 0.3898 g TlJ .

II. 0.3972 g Substanz 0.5716 g TlJ .

Berechnet

für Tl_2O_3 : 89.48 % Tl .

für $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 86.08 % Tl .

Gefunden:

I. 88.70 %, II. 88.69 % Tl .

Es liegt also nach Eigenschaften und Analyse nahezu wasserfreies feinkristallines braunes Thallioxyd vor.

In einer weiteren Reihe systematischer Versuche mit Thallio-sulfatlösungen bestimmten Gehaltes wurden dann die Bedingungen

¹ G. WERTHER, *Zeitschr. analyt. Chem.* **3** (1864), 1.

² HEBBERLING, *Lieb. Ann.* **134** (1865), 11.

³ BAUBIGNY, *Compt. rend.* **113** (1891), 544.

festgestellt, unter denen bei dieser Reaktion eine möglichst hohe Ausbeute an Thallioxyd zu erreichen ist. Die Beschreibung dieser Versuche und der dabei erhaltenen Zahlenwerte würde hier zu weit führen. Ich beschränke mich deshalb darauf, die wesentlichen Ergebnisse wie folgt zu formulieren:

Die Oxydation des Thallosalzes und die Fällung als Thallioxyd mit Hydroperoxyd soll ohne merkliche Erwärmung der Fällungsflüssigkeit geschehen.

Das Hydroperoxyd wird darum in einer Anzahl kleiner Portionen und unter stetem Umschütteln der Fällungsflüssigkeit zugefügt. Jedesmal nach Zusatz einer solchen Portion Hydroperoxyd, wozu man zweckmäÙig eine Tropfflasche verwendet, wird die Fällungsflüssigkeit zusammen mit dem entstandenen dunkelfarbigem Niederschlag kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, um die Verwandlung in das schokoladenbraune Thallioxyd zu beschleunigen. Darnach wird die Fällungsflüssigkeit zusammen mit dem jetzt braunen kristallinen Thallioxyd rasch wieder abgekühlt unter der Wasserleitung und hierauf eine zweite Portion Hydroperoxyd zugegeben usw.

Das Hydroperoxyd soll im Überschufs (das Doppelte der theoretisch erforderlichen Menge genügt) zugefügt werden. Die Konzentration des freien Alkalis in der Fällungsflüssigkeit betrage etwa 3—5%, die des Thallosalzes etwa 2—3%.

Wie vorzüglich die Ausbeute an Thallioxyd bei Einhaltung dieser Bedingungen ist, das möge folgender aus einer größeren Reihe herausgegriffene quantitative Versuch zeigen:

20 g einer wässerigen Thallosulfatlösung, die in 100 g 2.725 g Ti_2SO_4 enthielt, wurden mit 5 g reiner 20% iger Kalilauge versetzt. Dazu wurden in der eben beschriebenen Art 3 g einer 10% igen Hydroperoxydlösung gegeben. Da nach der Berechnung zur vollständigen Oxydation der in der Lösung vorhandenen 0.545 g Ti_2SO_4 schon 1.47 g 1% iger H_2O_2 Lösung ausreichen, so wurde also in diesem Falle rund die doppelte von der theoretisch erforderlichen Menge Hydroperoxyd zugegeben. Statt der bei diesem Versuch theoretisch möglichen Ausbeute von 0.493 g Thallioxyd wurden 0.483 g erhalten. Die Ausbeute beträgt also in diesem Beispiel 98%.

Wird dieses kristalline braune Thallioxyd in Mineralsäuren gelöst, so fällt aus der klaren Lösung, wie schon erwähnt wurde, mit

fixen Alkalien oder Ammoniak braunes Thallioxydhydrat aus. Man erhält aber so nicht alles angewandte Thallioxyd in Gestalt von Oxydhydrat zurück, sondern es wird bei der zweckmäßiger durch Erwärmen geförderten Auflösung des Thallioxyds in Säuren ein geringer Teil zu Thalliosalz reduziert, wie folgender quantitative Versuch zeigt:

0.2725 g braunes Thallioxyd wurden durch kurzes Erwärmen mit 15 % iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade klar gelöst. Nachdem die Lösung dann mit reinem Natriumkarbonat neutralisiert war, wurde darin nach dem von R. J. MEYER¹ angegebenen Verfahren das Thalliosalz quantitativ als Oxydhydrat ausgefällt. Das klare neutralisierte Filtrat vom Thallioxydhydrat Niederschlag gab nach beträchtlichem Einengen und Versetzen mit Jodkaliumlösung in der Wärme zuerst allerdings keinen Niederschlag von Thalliumjodür (TlJ). Nach 12 stündigem Stehen der Fällungsflüssigkeit unter Lichtabschluss bei Zimmertemperatur hatte sich jedoch eine geringe Menge des gelben Thalliumjodürs abgeschieden und zwar 0.0116 g. Es sind also 2.60 % des im angewandten braunen Tl_2O_3 enthaltenen dreiwertigen Thalliums zu einwertigem Thallium reduziert worden.

Das braune Thallioxyd erleidet aber eine Reduktion nicht nur bei der Einwirkung von Säuren, sondern auch schon beim Erhitzen mit Wasser, wie aus nachstehendem quantitativen Versuch hervorgeht.

0.4407 g braunes Thallioxyd wurden mit 250 g Wasser im ERLERMAYER-Kolben 1 Stunde lang zu lebhaftem Sieden erhitzt. Dann wurde abfiltriert und mit 250 g heißem Wasser sorgfältig ausgewaschen. Das stark eingeeengte Filtrat gab dann mit Jodkalium 0.0133 g Thalliumjodür. Es sind also 2.08 % des im angewandten braunen Thallioxyd enthaltenen dreiwertigen Thalliums durch die Einwirkung des Wassers reduziert worden.

II. Schwarzes Thallioxyd, Tl_2O_3 .

Bei der systematischen Untersuchung der Einwirkung von Hydroperoxyd auf alkalische Thalliosulfatlösung wurde beobachtet, daß einige Male beim Versetzen heißer Thalliosalzlösung mit Hydroperoxyd bläulich-schwarze bis bläulich-rote Färbung der Reaktionsflüssigkeit auftrat.

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

Wurde nun die so gefärbte Flüssigkeit weiter auf dem Wasserbad erwärmt, wobei von Zeit zu Zeit wieder etwas Wasserstoff-superoxyd zugefügt wurde, so entfärbte sich die Flüssigkeit vollständig, während sich gleichzeitig sehr geringe Mengen eines schweren schwarzen Pulvers zu Boden setzten. Es hatte also wohl der anfänglich äußerst fein in der Flüssigkeit verteilte schwarze Körper die Färbung hervorgerufen. Eine kolloidale Lösung liegt hier nicht vor, da die Filtration der gefärbten Flüssigkeit durch ein doppeltes gehärtetes Filter (SCHLEICHER und SCHÜLL, Nr. 575), den die Färbung verursachenden, fein verteilten schwarzen Niederschlag zurückhielt. Die Ausbeute an dieser schwarzen Substanz war, wie gesagt, bei den ersten Versuchen minimal.

Es mußte also vor allem angestrebt werden, Versuchsbedingungen zu ermitteln, unter denen bessere Ausbeuten erhalten werden, um die für eine Untersuchung nötige grössere Menge des schwarzen Körpers zu beschaffen. Dieses Ziel wurde erreicht in einer Reihe systematischer Versuche, deren Beschreibung hier zu weit führen würde. Es seien deshalb nur die wesentlichen Ergebnisse mitgeteilt:

1. Die günstigste Temperatur für die Darstellung des schwarzen Körpers liegt bei 80—100°.

2. Von großem Einfluß auf die Ausbeute ist die Konzentration des Alkalis (Kaliumhydroxyds) in der Fällungsflüssigkeit. Sie soll mindestens 10 % betragen. Sonst erscheint bei im übrigen gleichen Versuchsbedingungen statt der bläulichen eine orange bis blafsrote Färbung. Mit steigender Konzentration des Alkalis steigt nun auch die Ausbeute an schwarzem Niederschlag, bis bei einem Gehalt von 25—35 % Kaliumhydroxyd in der Fällungsflüssigkeit ihr Maximum erreicht ist. Das Filtrat von dem schwarzen Niederschlag ist nun nämlich beinahe thalliumfrei.

3. In weniger weiten Grenzen bewegt sich die zulässige Konzentration des Thalliosalzes. Die günstigsten Resultate werden erhalten, wenn die Fällungsflüssigkeit etwa 0.5—2 % Thalliosulfat enthält.

4. Das Hydroperoxyd wird unter stetem Umschütteln der Fällungsflüssigkeit in Gestalt verdünnter, etwa 3 % iger Lösung in kleinen Portionen, zweckmäßig aus einer Tropfflasche, zugegeben. Dadurch wird eine zu hohe lokale Konzentration des Hydroperoxyds in der Fällungsflüssigkeit vermieden, bei der statt des schwarzen Niederschlages das braune, im vorigen Abschnitt beschriebene Thalli-

oxyd ausfällt. Ferner muß das Hydroperoxyd im Überschuß zugesetzt werden, der sich durch lebhaftere Sauerstoffentwicklung infolge der katalytischen Zersetzung des überschüssigen Wasserstoffsperoxyds verrät.

Nachdem so die günstigsten Versuchsbedingungen ermittelt waren, wurde eine größere Menge der schwarzen Substanz dargestellt. Die stark alkalische Fällungsflüssigkeit wurde zuerst bis zur vollständigen Klarheit durch Asbest filtriert und dann mit Hydroperoxyd gefällt, wie oben beschrieben. Nach beendeter Fällung wurde noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und dann erkalten gelassen. Der prächtige sammetschwarze Niederschlag mit schwach bläulichem Oberflächenreflex ist ein feines, sehr schweres, sandiges Pulver, das sich nach dem Umschütteln mit der Fällungsflüssigkeit in wenigen Minuten völlig zu Boden senkt, so daß die überstehende Flüssigkeit wasserklar ist. Nach dem Abgießen der konzentriert alkalischen Fällungsflüssigkeit wurde der schwarze Niederschlag 1 Stunde mit einer reichlichen, viermal erneuerten Menge Wassers ausgekocht, um anhaftendes Alkali zu entfernen. Dann wurde er auf einem Filter noch gründlich mit heißem Wasser und schließlich mit Alkohol und Äther ausgewaschen. Unter dem Mikroskop erscheint er als ganz undurchsichtiges, sehr feinkörniges Pulver.

11.031 g der so dargestellten Substanz gaben beim Trocknen im Vakuum über frischem Phosphorperoxyd bis zur Gewichtskonstanz 0.0192 g = 0.17 % Wasser ab. Beim Erhitzen für sich im Rohr spaltet der schwarze Körper keine sichtbare Menge Wasser ab. Er schmilzt bei Rotglut zu einer bräunlich-gelben Flüssigkeit. Die analog wie beim braunen Thallioxyd ausgeführte quantitative Bestimmung des Thalliumgehaltes ergab folgendes Resultat:

I. 0.3034 g schwarzer Substanz lieferten 0.4370 g TlJ.

II. 0.3842 g schwarzer Substanz lieferten 0.5538 g TlJ.

Berechnet:

Gefunden:

für Tl_2O_3 89.48 % Tl.

I. 88.76 % Tl. II. 88.84 % Tl.

für $Tl_2O_3 \cdot H_2O$ 86.08 % Tl.

Es liegt also wieder ein nahezu wasserfreies Thallioxyd vor. Dieses schwarze Oxyd ist in 10—15 % iger Schwefelsäure und Salpetersäure wesentlich schwerer löslich als das braune Thallioxyd. Erst konzentrierte Säuren lösen leichter, aber immer noch ziemlich langsam. Die erhaltenen klaren sauren Lösungen

enthalten neben Thallialsalz auch etwas Thallosalz. Die nachstehenden quantitativen Versuche geben Aufschluß darüber, ein wie großer Bruchteil des in Gestalt von schwarzem Thallioxyd zur Reaktion gebrachten dreiwertigen Thalliums beim Lösen in verdünnten Mineralwässern reduziert wird.

1. 0.3675 g schwarzes Oxyd wurden durch einstündiges Erwärmen mit 50 g 10%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad in klare Lösung gebracht. Die saure Lösung wurde dann mit kristallisiertem reinem Natriumkarbonat neutralisiert und hierauf das gesamte darin enthaltene dreiwertige Thallium mit überschüssiger 10%iger wässriger Ammoniaklösung als Thallioxydhydrat quantitativ ausgefällt¹. Der entstandene Niederschlag von Thallioxydhydrat wurde noch $\frac{1}{4}$ Stunde mit der Fällungsflüssigkeit zum Sieden erhitzt, wobei er sich unter Wasserverlust dunkler färbt und bessere Filtriereigenschaften bekommt. Nach 24stündigem Stehen unter der Fällungsflüssigkeit wurde vom Niederschlag abfiltriert, und dieser mit kaltem Wasser ausgewaschen. In dem mit dem Waschwasser vereinigten Filtrat wurde dann nach starkem Einengen das darin enthaltene einwertige Thallium als Thalliumjodür bestimmt. Es wurden so 0.0309 g Thalliumjodür erhalten.

Also 5.77% des im schwarzen Thallioxyd enthaltenen dreiwertigen Thalliums wurden beim Lösen des Oxyds in verdünnter Schwefelsäure reduziert.

2. Ganz analog wurde eine Lösung des schwarzen Thallioxyds in 10%iger Salpetersäure dargestellt und auf ihren Gehalt an Thallosalz untersucht. Hier gaben 0.3212 g Oxyd 0.0284 g Thalliumjodür. Es wurden also hier 6.09% des dreiwertigen Thalliums zu einwertigem reduziert.

3. In 10%iger Salzsäure ist das schwarze Thallioxyd wesentlich leichter löslich als in Schwefel- und Salpetersäure. Hier genügt zur klaren Lösung des Oxyds schon ein Übergießen mit der mäfsig warmen Säure. Es war deshalb in diesem Falle von vornherein eine geringere Reduktion zu erwarten. Der quantitative Versuch bestätigte diese Erwartung. Denn 0.2794 g schwarzes Thallioxyd lieferten hier nur 0.0064 g Thalliumjodür. D. h. beim Lösen des Oxyds in Salzsäure sind nur 1.39% des dreiwertigen Thalliums reduziert worden.

Schließlich wurde das schwarze Thallioxyd auch noch auf sein

¹ R. J. MEYER, l. c.

Verhalten gegenüber kochendem Wasser geprüft, und zwar ganz analog, wie es oben beim braunen Thallioxyd beschrieben wurde. 1.0613 g schwarzes Oxyd gaben dabei nur 0.0046 g Thalliumjodür. Es werden also nur 0.27 % des im schwarzen Oxyd enthaltenen dreiwertigen Thalliums durch kochendes Wasser zu einwertigem reduziert.

III. Dichtebestimmungen der beiden Oxyde.

Die Dichte der beiden Oxyde wurde in einem MUTHMANN'schen Pyknometer von 15 ccm Inhalt mit möglichster Genauigkeit bestimmt, soweit man überhaupt bei der pyknometrischen Dichtebestimmung pulverförmiger fester Körper von Genauigkeit reden kann.

Als zu verdrängende Flüssigkeit diene zuerst Wasser, das ja bei Zimmertemperatur die beiden Oxyde nicht angreift. Da das Wasser aber die Substanzen sehr schlecht benetzt¹ und es nicht ermöglichte, die den Pulvern anhaftende Luft nur durch Evakuieren und Erschüttern, weil ja Erwärmung in diesem Falle nicht zulässig ist, einigermaßen vollständig zu entfernen, so wurde bei weiteren Versuchen statt des Wassers Xylol² benutzt, das sich gut bewährte. Es kann für derartige Bestimmungen empfohlen werden. Das Xylol hat wegen seines höheren Siedepunktes vor dem Benzol und Toluol, die sonst häufig statt Wasser gebraucht werden, den Vorzug langsamerer Verdampfung.

Bei Verwendung des MUTHMANN'schen Pyknometers ist nämlich leichte Flüchtigkeit der Pyknometer-Flüssigkeit von Nachteil und zwar aus folgendem Grunde. Zum Zweck luftfreier und gleichmäßiger Füllung wird der eingeschliffene Stöpsel in das völlig gefüllte Pyknometer eingesetzt, wobei es unvermeidlich ist, daß der kapillare Raum, der auch bei gut eingeschliffenem Stöpsel zwischen ihm und dem Hals des Pyknometers bleibt, von der Flüssigkeit benetzt wird, mit der das Pyknometer gefüllt ist. An der oberen Grenze von Stöpsel und Hals dampft nun immer etwas von dieser Flüssigkeit weg; dieser Verlust wird dann durch die in dem kapillaren Zwischenraum ständig nachsteigende Flüssigkeit ersetzt. Der dadurch bedingte Gewichtsverlust tritt aber natürlich erst auf, wenn das Pyknometer nicht mehr durch seine kapillare Ansatzröhre mit dem mit einer größeren Menge von der Flüssigkeit (Xylol)

¹ Vergl. OSTWALD-LUTHER, Physiko-chem. Mess., 2. Aufl., (1902), S. 147.

² Bezogen von C. A. F. KAHLBAUM in Berlin.

gefüllten Gefäßs kommuniziert, d. h. erst während der Wägung. Daß dieser Gewichtsverlust, wenigstens im vorliegenden Falle, als Fehlerquelle berücksichtigt werden mußte durch Beobachtung der Wägungszeiten, erhellt aus folgenden Zahlen:

1. Gewichtsverlust des mit Wasser gefüllten Pyknometers bei 20° Zimmertemperatur nach 5 Minuten auf der Wage: 0.5 mg (Mittel aus drei Versuchen).

2. Gewichtsverlust des mit Xylol gefüllten Pyknometers bei 20° Zimmertemperatur nach 5 Minuten auf der Wage: 1.0 mg (Mittel aus drei Versuchen).

Diese Fehlerquelle erreicht also immerhin Beträge, die bei sorgfältiger Arbeit beachtet werden müssen.

Die Verdunstung der Pyknometerflüssigkeit zwischen Hals und Stöpsel kann aber noch in einer zweiten Art als Fehlerquelle auftreten. Durch die ständige langsame Verdunstung wird nämlich der obere Teil von Hals und Stöpsel des Pyknometers etwas abgekühlt.

Wenn diese Abkühlung ja auch nur sehr gering ist, so genügt sie doch, um namentlich, wenn das Pyknometer zum Temperaturausgleich vor der Wägung einmal längere Zeit (etwa mehrere Stunden) gestanden hat, einen Teil der abgedunsteten Pyknometerflüssigkeit in Gestalt kleiner Tröpfchen auf diesen kühleren Glasteilen zu kondensieren und so eine Gewichtsvermehrung bis zu mehreren Milligrammen zu bewirken. Dieser Fehler kann durch Abtupfen der betreffenden Teile des Pyknometers mit einem nichtfasernden Tuche vor der Wägung ja ziemlich ausgeschaltet werden. Als noch besseres Verfahren habe ich folgendes befunden.

Das Pyknometer und ebenso der in einer offenen Schale befindliche Vorrat an Pyknometerflüssigkeit (Xylol) stehen vor der Wägung gemeinsam unter einem nicht zu großen, gegen die Außenluft und Staub einigermaßen abschließenden Schutzglas. Der Raum innerhalb dieses Schutzglases ist dann bald fast völlig gesättigt mit dem Dampf der betreffenden Flüssigkeit, so daß die erwähnte Verdunstung aus dem Pyknometerhals wohl sehr geringfügig ist. Es zeigte sich denn auch, daß es beim Einhalten dieses Verfahrens gleichgültig war, ob das Pyknometer vor der Wägung beispielsweise 2, 4 oder 6 Stunden gestanden hatte, und daß immer ohne weiteres vergleichbare Wägungen möglich waren.

Die Bedeutung der Temperatur der Pyknometerflüssigkeit für die Gewichtswerte ist ja bekannt. Sie wurde aber doch auch einmal

für den speziellen vorliegenden Fall zahlenmäfsig festgestellt, wobei sich ergab, dafs das Gewicht des mit Xylol allein oder mit Xylol und einem der beiden Oxyde beschickten Pyknometers sich für je 0.1° Temperaturveränderung um durchschnittlich 1.2 mg änderte.

Besondere Sorgfalt wurde schliesslich auch noch verwendet auf die möglichst vollkommene Entfernung der ja namentlich an pulverförmigen Körpern erfahrungsgemäfs sehr fest haftenden Luft. Es wurde so verfahren, dafs zuerst das mit einer gewogenen Menge von Oxyd beschickte, aber erst etwa zur Hälfte mit Xylol gefüllte Pyknometer so lange lebhaft im Vakuum geschüttelt wurde, bis auch nach längerem Schütteln keine Luftbläschen mehr an der Oberfläche des Oxyds erschienen. Dann wurde das Pyknometer vollständig mit Xylol gefüllt und gewogen. Nach Erledigung einer Wägungsreihe wurde dann das Oxyd im Pyknometer, das sich während der Bestimmung sehr dicht zusammengeballt hatte, mit einem feinen blanken Platindraht von neuem gründlich aufgerührt und dann wieder einige Stunden unter gelegentlichem Schütteln im Vakuum gehalten. Dann wurde eine zweite Wägungsreihe vorgenommen, die aber regelmäfsig mit der ersten übereinstimmte. Es war also bei der zweiten Evakuierung keine adhärierende Luft mehr entwichen.

Trotz aller dieser Vorsichtsmafsregeln zeigen die für verschiedene Mengen desselben Oxyds gefundenen Werte des spezifischen Gewichtes immer noch untereinander Abweichungen, die bis in die zweite Dezimale reichen. Diese Erfahrung lehrt wieder, wie vorsichtig man in der Bewertung der auf pyknometrischem Wege bestimmten spezifischen Gewichte derartiger fester Körper sein mufs¹.

Es folgen nun die erhaltenen Zahlen:

Die Dichte des verwendeten Xylols, bezogen auf luftfreies destilliertes Wasser von 4° , ergab die nachstehenden, aus je zwei bis vier Bestimmungen herrührenden Werte:

$$d_{\text{Xylol}} \frac{20^{\circ}}{4^{\circ}} = 0.8635 \cdot - \quad d_{\text{Xylol}} \frac{21^{\circ}}{4^{\circ}} = 0.8626 \cdot -$$

$$d_{\text{Xylol}} \frac{22^{\circ}}{4^{\circ}} = 0.8617 \cdot - \quad d_{\text{Xylol}} \frac{23^{\circ}}{4^{\circ}} = 0.8605 \cdot -$$

Die Dichte der beiden Oxyde, die vor der Bestimmung über frischem Phosphorperoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet

¹ Vergl. J. W. RETGERS, *Zeitschr. phys. Chem.* **3** (1889), 289.

waren, lieferte folgende Werte, die jedesmal den mittleren Zahlen von drei bis sechs Wägungen entsprechen:

I. Braunes Thallioxyd.

1. Abgewogene Menge 0.873 g: $d \frac{21^0}{4^0} = 9.642 \cdot - d \frac{22^0}{4^0} = 9.632 \cdot - d \frac{23^0}{4^0} = 9.619 \cdot - d \frac{24^0}{4^0} = 9.608.$
2. Abgewogene Menge 1.736 g: $d \frac{21^0}{4^0} = 9.649.$
3. Abgewogene Menge 1.028 g: $d \frac{21^0}{4^0} = 9.660.$

Als Mittel hieraus ergibt sich die Dichte des braunen Thallioxyds bei 21° zu rund 9.65.

II. Schwarzes Thallioxyd.

1. Abgewogene Menge 5.877 g: $d \frac{22^0}{4^0} = 10.197.$
2. Abgewogene Menge 7.117 g: $d \frac{22^0}{4^0} = 10.124.$
3. Abgewogene Menge 2.974 g: $d \frac{22^0}{4^0} = 10.238.$

Als Mittel hieraus ergibt sich die Dichte des schwarzen Thallioxyds bei 22° zu rund 10.19.

Das schwarze Oxyd ist also beträchtlich spezifisch schwerer als das braune, nämlich um 5.6% bei 21/22°.

IV. Zusammenfassung.

Man erhält durch Oxydation alkalischer Thallosalzlösungen bei Zimmertemperatur mit Hydroperoxyd sehr bequem, rasch und in beinahe quantitativer Ausbeute ein nahezu wasserfreies, reines, braunes Thallioxyd in sehr feinkristallisierter, leicht auszuwaschender Form.

Es ist das ein angenehmes und den bisher gebräuchlichen wohl überlegenes Verfahren, sowohl, um die gewöhnlich vorliegende stabile

einwertige Thalloform zur labileren dreiwertigen Thalliform zu oxydieren, als auch zur Darstellung von Thallioxyd. Denn die Oxydation von Thallosalz zu Thallisalz wurde bisher wohl meistens durch die Halogene Chlor oder Brom bewirkt, die entweder in freier Form oder als Hypohalogenit oder als Königswasser verwendet wurden; die gewonnenen Thallisalzlösungen geben dann mit fixen Alkalien oder Ammoniak einen rötlich-braunen schleimigen Niederschlag von Thallioxydhydrat¹.

Auf demselben Wege, also auch durch Oxydation alkalischer Thallosalzlösungen mit Hydroperoxyd, entsteht unter anderen Bedingungen, namentlich bei höherer Temperatur, ein schön schwarzes Thallioxyd in Gestalt eines schweren sandigen Pulvers, das die gleiche chemische Zusammensetzung hat wie das braune Thallioxyd. Beide Formen des Thallioxyds sind nahezu wasserfrei. Beide enthalten nämlich nur noch den gleichen geringen Wassergehalt von 0.6—0.8 %.

Näheres über diesen kleinen Wassergehalt soll in der nächsten Abhandlung mitgeteilt werden, welche auch über die noch nicht vollständig abgeschlossenen Ergebnisse berichten soll, die beim Studium der Einwirkung höherer Temperaturen auf diese beiden Formen von Thallioxyd erhalten wurden.

Die naheliegende Vermutung, daß der Unterschied dieser beiden dem Aussehen nach total verschiedenen Formen von Thallioxyd auf einem verschiedenen Wassergehalt beruht, ist also unhaltbar.

Nachfolgend sollen die Art der Bildungsweise und das graduell verschiedene Verhalten der beiden Formen einander kurz gegenübergestellt werden:

1. Das braune Thallioxyd bildet sich sofort bei gewöhnlicher Temperatur; das schwarze dagegen entsteht nur bei andauerndem Erhitzen.

2. Das braune Oxyd löst sich leicht schon in verdünnten Säuren, das schwarze dagegen schwer.

3. Beide Formen erleiden durch Einwirkung kochenden Wassers eine teilweise Reduktion. Diese betrug unter denselben Versuchsbedingungen beim braunen Thallioxyd 2.08 %, beim schwarzen aber nur 0.27 %, d. h. nur ungefähr $\frac{1}{10}$ der beim braunen Oxyd gemessenen.

¹ Vergl. z. B. R. J. MEYER, *Z. anorg. Chem.* **24** (1900), 366.

4. Das braune Thallioxyd hat bei 21° ein spezifisches Gewicht von 9.65. Die Dichte des schwarzen dagegen beträgt bei 22° 10.19, ist also um 5.6% höher.

Dieser Vergleich deutet daraufhin, daß hier ein Fall von Polymorphie oder auch von chemischer Polymerie vorliegt.

Bei letzterer Annahme müßte wohl dem schwarzen Thallioxyd das größere Molekulargewicht zugesprochen werden.

Herrn Prof. Dr. P. von GROTH danke ich auch an dieser Stelle herzlich für die Liebenswürdigkeit, mit der er mir die Hilfsmittel seines Institutes zur Verfügung stellte.

München, Chem. Laboratorium des kgl. mineralogischen Institutes.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Januar 1906.