

kohlensaure Magnesia zurückbleibt. Trägt man aber in grössere Wassermengen unter Umrühren fein gepulvertes Doppelsalz nach und nach ein, so lösen sich erhebliche Mengen. Sobald man aber einen Ueberschuss des Salzes einträgt, so wird er in sich lösendes kohlensaures Ammon und in sich ausscheidende kohlensaure Magnesia zersetzt. Filtrirt man aber die eben gesättigte Lösung rasch ab, so erhält man eine grössere Menge klaren Filtrates, welches sich erst nach einigem Stehen durch Ausscheidung von Magnesia trübt. 1 Theil des Doppelsalzes liess sich unter den angegebenen Umständen in 71,15 Th. Wasser lösen. Ammon fällt die Lösung sofort.

7. Salmiaklösung löst die kohlensaure Ammon-Magnesia etwas. In der Lösung bringt phosphorsaures Natron sogleich und kohlensaures Ammon nach einigen Minuten einen geringen Niederschlag hervor.

8. In einer Lösung von kohlensaurem Ammon löst sich der Niederschlag nur wenig, so dass die Flüssigkeit mit phosphorsauerm Natron erst nach einigen Minuten einen geringen Niederschlag gab. Kohlensaures Ammon scheint übrigens das Doppelsalz in geringem Grade zu zersetzen, woher es kommen mag, dass die Flüssigkeit, nachdem sich das Salzpulver abgesetzt hat, noch etwas milchig getrübt erscheint, eine Erscheinung, die bei Anwendung von Salmiaklösung nicht eintritt.

9. In einer Mutterlauge, aus welcher sich kohlensaure Ammon-Magnesia ausgeschieden hatte, und welche einen Ueberschuss von kohlensaurem Ammon, ferner Chlorammonium und schwefelsaures Ammon in reichlicher Menge enthielt, fand der Verfasser 1 Theil Magnesia in 4660 Theilen Flüssigkeit.

Wie aus 5 und deutlicher noch aus den oben angeführten Versuchen von Schaffgotsch hervorgeht, ist die Löslichkeit weit geringer, wenn kohlensaures Ammon und namentlich Aetzammon in genügendem Ueberschuss zugesetzt wird.

Thallium, ein neues Metall. Bekanntlich wurde W. Crookes (Philosoph. Magazine [4] 21. 301, — Chem. News III. 194) bei spectralanalytischer Prüfung von Selenrückständen zuerst auf eine grüne Linie aufmerksam, welche keinem von den früher bekannten Elementen angehören konnte. Er schloss auf ein neues Element, fand bei weiteren Nachforschungen seinen Schluss bestätigt (Chem. News V. 349 u. 350) und gab demselben den Namen Thallium (mit dem Zeichen Tl) von *θαλλός* oder thallus, mit welchen Worten die Färbung jüngerer kräftiger Vegetation bezeichnet wird. Mittlerweile hat sowohl Crookes (Chem. News VI. 1, — Annal. d. Chem. u. Pharm. 124. 203) als auch

A. Lamy (Compt. rend. 54. 1255, — Annal. d. Chem. u. Pharm. 124. 215, — Journ. f. prakt. Chem. 86. 250), welcher — ohne von der Entdeckung Crookes' zu wissen — bei Untersuchung von bei Kiesverbrennung erhaltenem Schwefelschlamm dieselbe grüne Linie fand, die Erforschung des neuen Elementes fortgesetzt, und was ich nachstehend mittheile, ist eine Zusammenfassung des Wichtigsten aus den genannten Abhandlungen. Cr. bedeutet Crookes, L. bedeutet Lamy.

Vorkommen. In ziemlich vielen kupferhaltigen Kiesen und dem daraus erhaltenen Rohschwefel (Cr.), in manchen Schwefelkiesen (z. B. von Theux, Namur, Philippeville, Nantes, Bolivia) und angehäuft in dem Schlamm der Bleikammern, deren Röstöfen mit solchen Kiesen beschickt werden (L.)

Darstellung. Thalliumhaltige Kiese oder thalliumhaltiger Schwefel werden mit starker Salzsäure unter wiederholtem Zusatz von Salpetersäure zersetzt, mit Wasser verdünnt und filtrirt. Das Filtrat dampft man zur Verjagung der überschüssigen Salpetersäure ein, wenn nöthig unter Zusatz von etwas Schwefelsäure. Der Rückstand darf nicht trocken, ja nicht einmal teigig werden. Man fügt Wasser zu, erwärmt, filtrirt, verdünnt stark, fügt kohlen-saures Natron zu bis zu deutlich alkalischer Reaction, dann Cyankaliumlösung (welche frei von Schwefelkalium sein muss) im Ueberschuss. Man erhitzt eine Zeit lang, filtrirt und fällt aus der alkalischen Lösung durch Schwefelwasserstoff das Thallium. (War Blei und Wismuth vorhanden, so gingen diese schon nicht in die Cyankaliumlösung über, während Kupfer, Antimon, Zinn und Arsen aus dieser durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden). Den Schwefelthallium enthaltenden Niederschlag befreit man durch warme verdünnte Schwefelsäure von etwa anwesendem Schwefelcadmium, dann zieht man mit kochender mässig verdünnter Salpetersäure aus, wobei etwa vorhandenes Schwefelquecksilber zurückbleibt. Die salpetersaure Lösung verdampft man zur Trockne, nimmt den Rückstand mit heisser, verdünnter Schwefelsäure auf und fällt aus dieser das Thallium mittelst Zinks oder des galvanischen Stroms. Durch Schmelzen im Wasserstoffstrom erhält man es cohärent. Wenn des Metall noch nicht rein sein sollte, wiederholt man die angegebenen Operationen noch einmal. Versuche, das Metall durch Reduction des Oxyds im Wasserstoffstrom herzustellen, waren noch nicht sehr erfolgreich, weil sich das Oxyd zu leicht verflüchtigt (Cr.).

L. schied nach einem noch nicht veröffentlichten Verfahren erst das schwer lösliche Chlorthallium ab, und aus diesem das Metall und die sonstigen Verbindungen desselben. Auch er fällt mittelst des galvanischen Stroms oder durch Zink und fügt hinzu, dass man das Metall

auch durch Reduction (wohl des Oxyds oder salpetersauren Salzes) mit Kohle in höherer Temperatur oder durch Zersetzung des Chlorthalliums mit Natrium oder Kalium erhalten könne.

Eigenschaften des metallischen Thalliums. Bleiähnliches Metall, weiss in's Bläulichgraue, auf frischer Schnittfläche lebhaft glänzend, Glanz durch oberflächliche Oxydation ziemlich rasch verschwindend, weich, hämmerbar, mit dem Nagel ritzbar, mit dem Messer schneidbar, auf Papier abfärbend, leicht schmelzbar, in Rothglühhitze flüchtig (Cr. L.). Spec. Gewicht etwa = 12 (Cr.), = 11,9 (L.) Schmelzpunkt unter Rothglühhitze (Cr.), bei 290° C. (L.) Draht von geringem Zusammenhang, mehrere Metallstücke lassen sich zwar zusammenschmelzen, doch findet dabei durch Oxydation Verlust statt (Cr.). Zeigt grosse Neigung zum Krystallisiren, beim Biegen knisternd wie Zinn. Reines Wasser nicht zersetzend, auch nicht beim Erhitzen, wohl aber bei Säurezusatz (L.).

Oxyde des Thalliums. Nach Cr. existiren 2, vielleicht auch 3 Oxydationsstufen. Zweifelhaft äussert er sich über ein Suboxyd (siehe unten Fällung durch Zink), mit Bestimmtheit über ein basisches Oxyd (Thalliumoxyd) und eine an Sauerstoff reichere Säure (Thalliumsäure). Die Eigenschaften des reinen Oxyds beschreibt Cr. nicht näher; die durch Abdampfen der salpetersauren Lösung und längeres Erhitzen des Rückstandes auf 100° zu erhaltende Thalliumsäure ist in Wasser löslich, lässt sich aus der Lösung in luftbeständigen Krystallen erhalten, welche sauer reagieren. Die Thalliumsäure bildet sich auch bei Einwirkung von Uebermangansäure auf gelöste Thalliumoxydsalze. — L. spricht nur von einem in Wasser löslichen Oxyd, dessen Lösung deutlich alkalisch reagirt und der Kalilauge ähnlich schmeckt und riecht. Thalliumsalzlösungen werden durch Kali, Natron und Ammon nicht gefällt.

Schwefelsaures Thalliumoxyd. Schwefelsäure löst das Thallium; auch durch Eindampfen einer salzsauren oder salpetersauren Lösung mit Schwefelsäure wird schwefelsaures Thalliumoxyd erhalten. Dasselbe ist in Wasser löslich (Cr. L.), weiss, leicht krystallisirbar (L.).

Salpetersaures Thalliumoxyd. Salpetersäure oxydirt und löst Thallium leicht. Die Lösung liefert beim Eindampfen weisse Krystalle von salpetersaurem Thalliumoxyd (Cr. L.). Die Krystalle sind zerfliesslich. Sie werden auf Zusatz von Wasser zersetzt unter Ausscheidung eines weissen oder blassgelben Niederschlages, wahrscheinlich eines basischen Salzes. Die darüber stehende saure Flüssigkeit enthält Nitrat gelöst (Cr.).

Kohlensaures Thalliumoxyd scheidet sich bei Zusatz eines kohlensauren Alkalis zu der sauren Lösung des Chlorids aus. Mässig löslich in einem Ueberschuss von kohlensaurem Ammon, leicht löslich in Cyankalium (charakteristischer Unterschied von Blei und Wismuth). (Cr.)

Phosphorsaures Thalliumoxyd bildet einen weissen flockigen Niederschlag, in Essigsäure wenig, in Mineralsäuren leicht löslich (Cr.).

Chromsaures Thalliumoxyd ist ein blassgelber Niederschlag, in Säuren löslich, durch Ammon wieder ausgefällt (Cr.).

Chlorthallium. Chlorgas wirkt auf Thallium in der Kälte langsam, bei mässiger Hitze (200° C. L.) energisch ein (Cr. L.). Das Chlorid setzt sich im kälteren Theil der Röhre in Form eines blassgelben krystallinischen Pulvers ab, das theilweise zu einer krystallinischen Masse schmilzt. In Wasser löst sich dieses Product nur theilweise, unter Hinterlassung eines weissen unlöslichen Rückstandes. Auf Zusatz verdünnter Säure zu der trüben Flüssigkeit klärt sich dieselbe. Beim Abdampfen dieser Lösung erhält man weisse Krystalle. Dampft man Nitrat mit Salzsäure zur Syrupdicke ein und fügt Wasser zu, so scheidet sich weisses, in Wasser fast unlösliches, in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure leicht lösliches Chlorthallium aus (Cr.).

L. spricht nicht ausdrücklich von der Flüchtigkeit des bei Einwirkung von Chlor auf Thallium entstehenden Chlorids. Er beschreibt es als eine gelbe, zur blasseren Masse erstarrende Flüssigkeit. Das aus wässriger Lösung sich ausscheidende Chlorthallium bildet prächtige, anscheinend rhomboëdrische Blättchen. Chlorwasserstoffsäure und Chlormetalle fallen nach L. die Lösungen des Nitrats oder Sulfats weiss. Der Niederschlag gleicht dem Chlorsilber, ist aber in Ammon wenig löslich, am Licht unveränderlich.

Jodthallium fällt bei vorsichtigem Zusatz von Jodkalium zu Thalliumlösungen als gelblich-rothes Pulver nieder. Es löst sich in einem Ueberschuss von Jodkalium leicht zur farblosen Flüssigkeit (Cr.).

Cyanthallium fällt bei vorsichtigem Zusatz von Cyankalium zu Thalliumlösungen als weisses oder hellbraunes Pulver nieder. Es löst sich leicht in überschüssigem Cyankalium (Cr.).

Ferrocyanthallium ist weiss, in Wasser unlöslich (Cr.).

Schwefelthallium. Nach L. wird weder eine saure noch auch eine neutrale Thalliumlösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, nach Cr. dagegen bewirkt dieser aus sauren Lösungen eine theilweise Ausfällung. Das niederfallende röthlich-braune Pulver scheint eine Verbindung von Chlorthallium mit Schwefelthallium zu sein. Alkalische Lösungen werden durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium vollständig gefällt.

Der voluminöse Niederschlag ist in alkalischen Schwefelmetallen unlöslich, er setzt sich leicht ab (Cr. L.). Ist die Thalliummenge nicht sehr gross, so färbt sich die Flüssigkeit anfangs nur dunkel; die Färbung wird bald intensiver, namentlich bei mässigem Erwärmen, bis sich das Schwefelthallium in Form eines tief braunen, nach L. schwarzen, schweren Niederschlages ausscheidet, der grosse Neigung zeigt, sich am Boden des Gefässes zu Klumpen zu vereinigen (charakteristisch). Das Schwefelthallium ist auch in Ammon und Cyankalium unlöslich (für die Trennung des Thalliums von anderen Metallen wichtig), es löst sich in Salzsäure oder Schwefelsäure nur schwierig, aber leicht in Salpetersäure. Trocken ist das Schwefelthallium ein braunes fast schwarzes Pulver, beim Erhitzen schmelzend und sich verflüchtigend. Obgleich weder so schmelzbar noch so flüchtig wie Schwefel, lässt es sich von diesem durch Sublimation doch nur schwierig scheiden. (Cr.)

Thalliumsaure Alkalien. Dieselben sind löslich in Wasser. Sie werden erhalten durch Auflösen der Säure in dem Alkali oder durch Schmelzen des Thalliums oder seines Oxyds mit kohlenurem und salpetersaurem Alkali. (Cr.)

Thalliumlösungen und Zink. Zink fällt das Thallium aus seinen Lösungen aus (Cr. L.). Nach L. in glänzenden Krystallblättchen, nach Cr. färbt sich die Lösung zuerst dunkel, dann scheidet sich ein braunes Pulver (Suboxyd?) aus, das sich bei längerer Berührung mit Zink zu einem dichten schwarzen Niederschlag (metallischem Thallium) umwandelt.

Flammenfärbung durch Thallium. Thallium und seine Verbindungen färben farblose Flammen intensiv grün. Das kleinste Theilchen lässt sich noch an einer einfachen, höchst charakteristischen, äusserst glänzenden, scharf bestimmten und intensiven grünen Linie im Spectrum erkennen (Cr. L.). L. konnte so noch einen fünfzigmilliontel Gramm nachweisen. — Die Erscheinung ist, wenn man eine kleine Portion auf einmal in die Flamme bringt, nur von sehr kurzer Dauer; wird die Thalliumverbindung allmählich in die Flamme gebracht, so zeigt sich die Linie während längerer Zeit. Auch bei sehr hoher Temperatur und starker Vergrösserung erscheint die Thalliumlinie einfach. Es ist somit das Thallium das einzige jetzt bekannte Element, was nur eine einzige Spectrallinie liefert. Die Thalliumlinie coincidirt mit Ba δ (Cr.).

Ermittelung des Thalliums. Zur Auffindung des Thalliums ist die Spectralanalyse weitaus das beste Mittel. Um rohen Schwefel auf Thallium zu prüfen, genügt es ein erbsengrosses Stück am Ohr des Platindrahtes anzuzünden, wenn der Schwefel fast weggebrannt ist, ihn auszublasen und den Rückstand spectralanalytisch zu prüfen. Bei An-

wesenheit von Thallium blitzt die grüne Linie einen Augenblick lang auf. Empfindlicher wird die Prüfung, wenn man erst die Hauptmasse des Schwefels mittelst Schwefelkohlenstoffs entfernt und den Rückstand nach Angabe behandelt. — In Kiesen lässt sich das Thallium meist schon entdecken, indem man etwas des gepulverten Minerals auf einem befeuchteten Platindraht in die Flamme des Spectralapparates bringt. Erhitzt man einen fein gepulverten thalliumhaltigen Kies bei möglichstem Luftabschluss in einer Röhre zum Rothglühen, so sublimirt mit dem Schwefel Schwefelthallium. Ein solches Sublimat gibt die grüne Linie in glänzender Weise.

Reduction des Eisenchlorids durch Platin, Palladium und Gold.

C. Saintpierre (Compt. rend. 54. 1077) hält seine früher (Compt. rend. 1861, vom 15. April) in Gemeinschaft mit Béchamp gemachte Angabe, Eisenchloridlösung werde durch Platin reducirt, welche von Personne bezweifelt worden war, unter Anführung neuer Versuche, in jeder Weise aufrecht. Eisenchlorid allein, in bis zur tiefen Orangefarbe verdünnter angesauerter Lösung, unter Ersatz des verdampfenden Wassers 15 Stunden lang gekocht, wurde nicht im mindesten reducirt, die von Personne beobachtete Reduction tritt nur in höherer Temperatur und bei einem gewissen Concentrationsgrad ein. Stellt man aber den oben beschriebenen Versuch bei Gegenwart von Platin an, so bildet sich Chlorplatin und Eisenchlorür. — Palladium wirkt wie Platin, eine kleine Menge jenes Metalls wurde beim Kochen mit verdünnter Salzsäure nicht angegriffen, setzte man aber ganz verdünntes Eisenchlorid zu, so liess es sich durch 7—8stündiges Kochen lösen. Auch Gold wird durch Eisenchloridlösung unter Reduction der letzteren gelöst, aber nur sehr langsam und schwierig.

Diese Beobachtungen sind für die Analyse von Wichtigkeit. Man ersieht namentlich daraus, dass man beim Eindampfen einer Eisenchlorid enthaltenden Lösung in einer Platinschale stets zu gewärtigen hat, dass die Schale angegriffen und die Lösung platinhaltig wird.

Löslichkeitsverhältnisse des schwefelsauren Bleioxyds.

1. Versetzt man Kalkmilch mit schwefelsaurem Kalk, fügt Bleiessig zu, filtrirt und versetzt das Filtrat mit Essigsäure, so schlägt sich schwefelsaures Bleioxyd nieder. Neutrale Gypslösung löst frischgefälltes schwefelsaures Bleioxyd nicht. Fügt man zu neutraler Gypslösung Bleiessig, so reagirt die Lösung alkalisch und lässt auf Zusatz von Essigsäure schwefelsaures Bleioxyd fallen. Stammer, welcher diese Beobachtungen