

Indiumsulfat, $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 + 18 \text{H}_2\text{O}$, scharf getrocknet wasserfreies, amorphes, weisses, in Wasser leicht lösliches Pulver; bildet einen in regulären Oktaëdern krystallisirenden, schon in der Hälfte seines Gewichtes Wasser löslichen Ammoniumalaun $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$.

Indiumsulfid, In_2S_3 , ist auf trockenem Wege als braune Masse, aus neutralen Lösungen als gelber Niederschlag erhalten worden. Das Indiumsulfid verbindet sich mit anderen Sulfiden zu salzartigen Verbindungen z. B. Kalium-Indiumsulfid $\text{In}_2\text{S}_3 \cdot \text{SK}_2$, hellrothen quadratischen Krystallblättchen, in Wasser nicht löslich, durch Säuren leicht zersetzlich.

24. Thallium.

$\text{Tl} = 204.2$.

Das Thallium ist weniger kostbar als die so seltenen Elemente Gallium und Indium, man trifft es vielmehr in der Natur an manchen Stellen; der Crookesit $(\text{Cu}, \text{Tl}, \text{Ag})_2\text{Se}$, enthält ca. 17.25 Proc. Thallium als Selenid. Es begleitet das Kalium im Sylvit und Carnallit und findet sich auch in einigen Mineralquellen. In kleiner Menge kommt das Thallium in manchen Schwefelkiesen und Kupferkiesen vor; beim Rosten derselben gelegentlich der Schwefelsäurebereitung setzt es sich im Flugstaub, sowie im Schlamm der Bleikammern ab, wo sich auch das Selen vorfindet. Mit Hilfe der Spectralanalyse wurde dieses durch sein chemisches Verhalten höchst interessante Element im Selen Schlamm der Schwefelsäurefabrik zu Tilkerode am Harz 1861 von Crookes entdeckt und erhielt den Namen Thallium ($\theta\alpha\lambda\lambda\omicron\varsigma$ grüner Zweig), von seiner lichtstarken grünen Spectrallinie (vgl. die Spectraltafel) und der prächtigen Grünfärbung, welche es der nichtleuchtenden Flamme ertheilt. Die Feststellung seiner metallischen Natur und seine genauere Untersuchung verdankt man Lamy (1862).

Zur Darstellung des Thalliums fällt man den schwefelsauren Auszug des Flugstaubs mit Salzsäure als äusserst schwer lösliches Thalliumchlorür TlCl , führt dieses in reines Thalliumsulfat Tl_2SO_4 über, aus dessen Lösung man das reine Metall mit Hilfe von Zink oder durch Elektrolyse abscheidet. Die so erhaltene schwammige oder blättrige Krystallmasse presst man und schmilzt sie unter einer Cyankaliumdecke zusammen.

In Stangen gegossenes Thallium ist krystallinisch, zinnweiss und fast so weich wie Natrium, weshalb man es schneiden, aber kaum mit der Feile bearbeiten kann. Es hat das specif. Gew. 11.8–11.9 und schmilzt gegen 290° ; im Wasserstoffstrom lässt es sich bei Weissglut destilliren. An der Luft oxydirt sich Thallium oberflächlich und wird daher am besten unter Wasser in verschlossenen Gefässen aufbewahrt. In Salpetersäure und Schwefelsäure löst es sich leicht zu Salzen, aus denen es durch Zink abgeschieden wird, während es seinerseits Blei, Kupfer, Quecksilber und Silber aus ihren Lösungen ausfällt. Von Salzsäure wird das Thallium dagegen, wegen der Unlöslichkeit seines Chlorürs, nur wenig angegriffen.

Unter allen Elementen ist es das Silber, mit welchem das Thallium in chemischer Hinsicht die meiste Aehnlichkeit hat.

Es war schwierig, die Stelle des Thalliums unter den Elementen zu bestimmen, da es in manchen Beziehungen vollkommen dem Kalium (oder Ammonium) gleicht, in anderen wieder sich naturgemässer dem Blei anschliesst. Es bildet wie die Alkalien ein lösliches, stark alkalisches Oxydulhydrat, ein lösliches Carbonat und Silicat und mehrere seiner Salze, selbst der complicirter zusammengesetzten, sind mit denjenigen des Kaliums von entsprechender Zusammensetzung isomorph (Magnesiadoppelsalze, Alaune, schwer lösliches Platindoppelchlorid $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{TlCl}$). Durch seine physikalischen Eigenschaften und diejenigen seiner Halogenverbindungen (ausgenommen das leicht lösliche Fluorid) und des Sulfurs steht das Thallium dem Silber und Blei so nahe, dass es häufig mit denselben zusammen beschrieben wird. Sein Atomgewicht und seine Werthigkeit weisen ihm einen Platz in der Aluminiumreihe des periodischen Systems an. Wie man sieht, gibt es auch Elemente „mit complexen Functionen“, obwohl die letzteren in diesem Falle nicht so leicht zu verstehen sind, wie z. B. bei den Oxyssäuren und anderen Verbindungen der Kohlenstoffchemie.

Sauerstoffverbindungen des Thalliums.

Thalliumoxydul (Thalliummonoxyd), Tl_2O . Bildet sich bei der oberflächlichen Oxydation des Metalls an der Luft und wird beim Erhitzen des Oxydulhydrats auf 100° bei Luftabschluss rein erhalten. Schwarzes hygroskopisches in Wasser leicht unter Bildung von Oxydulhydrat lösliches Pulver. Schmilzt gegen 300° .

Thalliumoxydulhydrat, $\text{TlOH} + \text{H}_2\text{O}$, gelbe, rhombische Nadeln, leicht löslich in Wasser. Entsteht aus dem Metall bei Einwirkung von Luft und Wasser; in grösseren Mengen erhält man es, indem man eine Thalliosulfatlösung (Tl_2SO_4) mit der gerade nothwendigen Menge von Barythydrat zerlegt. Seine Lösung reagirt stark alkalisch und absorbirt Kohlendioxyd. Auch in Alkohol löslich.

Thalliumtrioxyd, Tl_2O_3 . Beim Erwärmen des Thalliums in Sauerstoff bildet sich dieses Oxyd unter Feuererscheinung als dunkelfarbiges, in Wasser und Alkalien nicht lösliches Pulver. In starker Rothglut zerfällt es in Monoxyd und Sauerstoff.

Thalliumoxydhydrat, $\text{TlO} \cdot \text{OH}$. Wird aus Thalliumtrichloridlösungen durch Alkalien ausgefällt und entsteht ausserdem in mehrfacher Weise. Braunes, in Wasser nicht lösliches Pulver. Gibt bei 100° das Trioxyd, welches (s. o.) beim Glühen schliesslich das Monoxyd liefert. Mit heisser concentrirter Schwefelsäure entwickelt es Sauerstoff und mit concentrirter Salzsäure Chlor.

Seinen beiden Oxydationsstufen entsprechend, bildet das Thallium zwei Reihen von Salzen, die man auch als Thallo- und Thallverbindungen bezeichnet.

Halogenverbindungen des Thalliums.

Thalliummonofluorid, TlF . Glänzende Oktaëder und Würfel, in Wasser leicht löslich. Beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung in Fluorwasserstoff krystallisirt TlF_2H .

Thalliummonochlorid, Thallochlorid, TlCl . Diese Verbindung, auch Thalliumchlortür genannt, entsteht beim Verbrennen des Thalliums in Chlor und wird aus der Lösung des Oxydulhydrats und der Thallosalze durch Salzsäure als weisser, käsiger Niederschlag gefällt. Es löst sich bei 16° in 377 Theilen, bei 100° in 70 Theilen Wasser und scheidet sich aus der heissen wässrigen Lösung krystallinisch ab. In verdünnter Salzsäure ist es noch weniger und in Ammoniak kaum löslich. Specif. Gew. 7.02. Schmp. 427° . Sdp. ca. 720° . Seine Dampfdichte entspricht zwischen 800 und 1000° der Formel TlCl .

Thalliumtrichlorid, Thallchlorid, TlCl_3 . Bei Zuleiten von Chlor zu in Wasser suspendirtem Thallium oder Monochlorid erhält man eine Lösung, die beim Eindunsten im Vacuum grosse zerfliessliche Prismen $\text{TlCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ liefert. Dieselben verlieren Chlor schon bei 100° unter Bildung des Monochlorids. Aus seiner Lösung fällen Alkalien das Oxydhydrat.

Thalliummonobromid, TlBr . Gleicht dem Chlortür, nur in Wasser noch schwerer löslich.

Thalliummonojodid, TlJ . Aus wässriger Lösung, wie das Chlortür, als gelbes, in kaltem Wasser fast unlösliches Pulver. Schmp. 439° . Siedep. ca. 800° . Wegen seiner äusserst geringen Löslichkeit eignet sich das Jodid zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des Thalliums noch mehr als das hierzu auch brauchbare Chlorid.

Salze des Thalliums mit Oxysäuren.

Thallochlorat, TlClO_3 , krystallisirt in wasserfreien Nadeln. Das Thalloperchlorat, TlClO_4 , ist mit Kaliumperchlorat isomorph, bildet rhombische Tafeln und löst sich in dem 10fachen Gewicht Wasser bei 15° .

Thallosulfat, Tl_2SO_4 , rhombische Prismen, isomorph mit Kaliumsulfat, bei 18° in 20 Theilen Wasser löslich. Es bildet mit den Sulfaten der Magnesia, des Eisenoxyduls etc. Doppelsalze, welche mit den entsprechenden Kaliumverbindungen isomorph sind, z. B. $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot \text{SO}_4\text{Tl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$; ebenso vermag es das Kalium in den Alaunen zu vertreten, indem sich „Thalliumalaune“ bilden, z. B. $\text{Tl}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 24\text{H}_2\text{O}$.

Thallisulfat, $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3 + 7\text{H}_2\text{O}$, durch Auflösen des Trioxyds in verdünnter Schwefelsäure in dünnen Blättchen; durch Wasser wird das Salz in Oxydhydrat und Säure zerlegt.

Thallonitrat, TlNO_3 , durch Auflösen des Metalls in Salpetersäure, von welcher es am leichtesten aufgenommen wird. Bei 18° in 9 Theilen Wasser löslich. Rhombische Prismen, die bei 205° schmelzen und sich bei höherer Temperatur zersetzen.

Thallinitrat, $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, durch Auflösen des Hydroxyds in Salpetersäure, farblose Krystalle, gegen Wasser unbeständig.

Neutrale Thallo- und Thalliphosphate und Arseniate sind schwerlöslich.

Thallocarbonat, Tl_2CO_3 . Aus dem Oxydulhydrat und Kohlendioxyd in grossen, glasglänzenden monoclinalen Prismen. Löslich in 20 Theilen Wasser. Schmp. 272° . Gibt beim Erhitzen CO_2 ab. Das Bicarbonat löst sich leicht.

Die Lösung des Oxydulhydrats nimmt beim Kochen amorphes Siliciumdioxid auf, unter Bildung von Silicaten; solche entstehen auch beim Zusammenschmelzen des Oxyduls mit SiO_2 als sehr stark lichtbrechende Gläser.

Schwefelverbindungen des Thalliums.

Thalliummonosulfid, Tl_2S . Als schwarzer, amorpher Niederschlag aus einer alkalischen oder essigsäuren Thalliosalzlösung; bei Gegenwart von sehr wenig freier Schwefelsäure in äusserst kleinen Tetraedern. In Wasser unlöslich, in Salpetersäure und Schwefelsäure leicht löslich. An der Luft in feuchtem Zustande oxydirt sich das Sulfür rasch zu Sulfat.

Thalliumtrisulfid, Tl_2S_3 . Beim Zusammenschmelzen von Thallium mit Schwefel im Ueberschuss und Verdampfen des letzteren. Amorphe schwarze Masse, unterhalb 12° spröde mit glasigem Bruch, bei höherer Temperatur weich und plastisch. Das Trisulfid verhält sich basischen Metallsulfiden gegenüber wie das Anhydrid einer Sulfosäure $\text{TlS} \cdot \text{SH}$: das Kalium-Thalliumsulfid, $\text{TlS} \cdot \text{K}$ bildet ein durchsichtiges rothes Krystallpulver, das gegen Alkalien beständig ist, von Säuren jedoch zerlegt wird.

Zusammenstellung der Aluminiumgruppe.

	Atomgewicht	Specif. Gewicht	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Bor	10.94	krystallisirt 2.68	—	subl. electr. Ofen
Aluminium ..	27.11	gehämmert 2.67	+ 660°	—
Gallium	70.1	5.96	+ 30°	sehr hoch
Indium	114	7.4	+ 176°	bei Weissglut
Thallium. . . .	204.2	11.9	+ 290°	bei Weissglut

Wie bereits oben beim Bor (S. 286) erwähnt wurde, ist dieses Element das einzige der Aluminiumgruppe, welches noch vorwiegend die Eigenschaften eines Nichtmetalls besitzt und daher eine flüchtige Wasserstoffverbindung (BH_3) liefert. Schon das Aluminium hat fast ausschliesslich den Charakter eines Metalls, obwohl sein basisches Oxyd Al_2O_3 starken Basen gegenüber das Verhalten einer schwachen Säure zeigt, indem es mit letzteren die „Aluminate“ gibt. An das Aluminium schliessen sich die selteneren Elemente Gallium, Indium und Thallium an; Gallium und Indium stehen dem Aluminium noch sehr nahe, sind wie dieses an der Luft sehr beständig und bilden Oxydhydrate [$\text{Ga}(\text{OH})_3$ und $\text{In}(\text{OH})_3$], welche sich wie die Thonerde leicht in Alkalien lösen. Wie das erste Glied der Reihe zeigt auch das letzte, das Thallium, eine verhältnissmässig starke Abweichung von den allgemeinen Eigenschaften der Gruppe.

Die gesättigten Verbindungen der Aluminiumgruppe sind dem Typus MR_3 entsprechend zusammengesetzt. Daneben kennt man für Gallium, Indium und Thallium aber auch zahlreiche Derivate der Typen MR_2 und MR : beispielsweise bildet das Indium drei unzersetzt flüchtige Chloride InCl , InCl_2 und InCl_3 .