

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Klasse

der

Bayerischen Akademie der Wissenschaften

zu München

1922. Heft II

Mai- bis Julisitzung

München 1922

Verlag der Bayerischen Akademie der Wissenschaften

in Kommission des G. Franz'schen Verlags (J. Roth)



Revision des Atomgewichtes des Thalliums. Analyse des Thallochlorids.

Von O. Hönigschmid, L. Birckenbach und E. Kothe.

(Aus dem Chem. Labor. der bayer. Akad. der Wissenschaften.)

Vorgetragen in der Sitzung am 17. Juni 1922.

Das heute gültige Atomgewicht des Thalliums beruht auf den Ergebnissen der klassischen Untersuchung von Crookes¹⁾, die vor 50 Jahren ausgeführt wurde und den Wert $Tl = 204,04$ ergab. Crookes benutzte als Bestimmungsmethode die Synthese von Thallonitrat, ausgehend von reinem Thalliummetall. Diese Methode ist an sich einwandfrei und wurde von ihm auch in mehrjähriger Arbeit unter Überwindung der großen Schwierigkeiten, die ihre Ausführung bietet, in vorzüglicher Weise gemeistert. Richards und Forbes²⁾ bedienten sich in neuerer Zeit der prinzipiell gleichen Methode zur Ermittlung des fundamentalen Verhältnisses von Silber zu Sauerstoff, und ihr so gefundener Atomgewichtswert für Silber ist heute als der beste anzusehen, über den wir verfügen. Ein Vergleich ihrer Arbeitsweise mit der von Crookes läßt allerdings erkennen, daß sein Werk entsprechend den inzwischen erzielten Fortschritten und der Vervollkommnung der Hilfsmittel nicht mehr den modernen Ansprüchen genügen kann und daher eine Revision dieses Atomgewichtes als erwünscht erscheinen muß. Im letzten halben Jahrhundert hatte sich die Atomgewichtsforschung nur sehr wenig mit dem Thallium beschäftigt. Es liegt zwar eine vor 30 Jahren ausgeführte Untersuchung von Lepierre³⁾ vor, die

¹⁾ Crookes, Phil. Trans. 163, 277 (1874).

²⁾ Richards und Forbes, Zeitschr. f. anorg. Ch. 55, 34 (1907).

³⁾ Lepierre, Bull. soc. chim. (3), 9, 166 u. 11, 423.

aber nicht wesentlich zur Klärung der Frage beigetragen hat, da die Ergebnisse der nach vier verschiedenen Methoden ausgeführten Bestimmungen untereinander recht abweichende Resultate lieferten, die im wesentlichen den Crookes'schen Wert zu bestätigen schienen.

Wir entschieden uns für die Analyse des Thallochlorids, das bisher noch nicht als Ausgangsmaterial zur Bestimmung des Atomgewichtes des Thalliums verwendet worden war. Allerdings haben Wells und Penfield 1894 zwei Analysen des Thallochlorids ausgeführt und aus denselben das Atomgewicht berechnet, doch geschah dies im Verlaufe einer anderen Zwecken dienenden Untersuchung, so daß die Bestimmungen, die zu dem Werte 204,48 führten, kaum irgend welche Beachtung fanden, zumal sie nicht den Anspruch auf höchste Genauigkeit erheben konnten.

Herstellung der Reagentien.

Die verwendeten Reagentien wurden sorgfältigst gereinigt. Das Wasser wurde zweimal destilliert und zwar mit alkalischer Permanganatlösung und mit verdünnter Schwefelsäure. Die Salzsäure und Salpetersäure wurden mit Quarzkühler destilliert. Das Silber war nach den besten Methoden der Harvardschule gereinigt und zwar fünfmal als Nitrat aus konzentrierter Lösung mit Salpetersäure gefällt, mit Ammoniumformiat reduziert, das Metall auf einer Unterlage aus reinstem Kalk mit dem Gebläse zu großen Reguli geschmolzen, dann elektrolytisch aus salpetersaurer Lösung kathodisch abgeschieden, wobei die Reguli als Anode dienten. Schließlich wurden die gut gewaschenen Silberkristalle in Kalkschiffchen im Wasserstoffston zu Reguli verschiedener Größe geschmolzen, geätzt, gewaschen und getrocknet.

Reinigung des Materials.

Zur Gewinnung des Thallochlorids gingen wir von käuflichem Thalliummetall aus, das wir in verdünnter Schwefelsäure lösten; aus der konzentrierten Lösung abgeschiedenes Thallosulfat wurde fünfmal umkristallisiert und dabei die stark

verdünnte Mutterlauge der dritten Kristallisation durch Einleiten von Schwefelwasserstoff auf Blei untersucht. Trotzdem die mit H_2S gesättigte Lösung lange im verschlossenen Gefäß stehen blieb, schied sich nicht eine Spur von Bleisulfid ab. Aus der stark verdünnten Lösung des Sulfats fällten wir mit destillierter Salzsäure das Thallochlorid aus, trennten die Kristalle durch Zentrifugieren in Platintrichtern von der Mutterlauge und kristallisierten sie noch 3 bis 5 mal unter Eiskühlung aus reinem Wasser um. Diese Operation wurde in großen Platintöpfen vorgenommen und jedesmal das Chlorid in Platintrichtern zentrifugiert. Die Analysen des dreimal kristallisierten Produktes gaben die gleichen Werte wie diejenigen des fünfmal umkristallisierten, so daß eine Fortsetzung der Kristallisation nicht zu einem reineren Produkt hätte führen können. Das frisch abgeschiedene Thallochlorid ist vollkommen weiß, färbt sich aber im Lichte violett, doch bei weitem nicht so rasch wie Chlorsilber.

Wage und Gewichte.

Es wurde eine auf 0,01 bis 0,02 mg empfindliche Rueprechtswage verwendet und feinst justierte Präzisionsgewichte aus vergoldetem Messing resp. Platin, die nach Richards geeicht waren. Sämtliche Wägungen wurden durch Substitution mit Gegengewichten ausgeführt und auf den luftleeren Raum reduziert. Folgende Vakuumkorrekturen kamen zur Anwendung.

	spez. Gew.	Vak. Kor. f. 1 g
Messinggewichte	8,4	—
Tl Cl	7,2	+ 0,28 mg
Ag Cl	5,56	+ 0,73 „
Ag	10,5	— 0,28 „

Vorbereitung des Thallochlorids zur Analyse.

Während der Kristallisation des Chlorids ist es absolut nicht zu vermeiden, daß gelegentlich des oftmaligen Aufkochens der Lösung trotz aller Vorsichtsmaßregeln, wie Vornahme der Auflösung und der Kristallisation unter einem Schutzschirm

etwas Laboratoriumsstaub in dieselbe gelangt, der dem Chlorid beigemischt bleibt. Andererseits sollte das Chlorid vor der Wägung geschmolzen werden, wie es die Praxis moderner Atomgewichtsbestimmung von der zu wägenden Substanz verlangt. Beim Schmelzen des Chlorids verkohlt nun der Staub, so weit er organischer Natur ist, und gibt sich beim Auflösen als schwarzer Rückstand zu erkennen. Es erschien deshalb als absolut notwendig, das Chlorid zu destillieren, ein Verfahren, das sich schon bei der Analyse des Bleichlorids ausgezeichnet bewährt hatte. Hiezu diene der schon öfter beschriebene Quarzapparat, der es ermöglicht, flüchtige Metallhalogenide in ein gewogenes Quarzröhrchen in beliebigem Gasstrom zu destillieren, sie darin zu schmelzen und das Quarzröhrchen mit dem Halogenid in gereinigtem und trockenem Luftstrom in sein Wägegglas einzuschieben und dieses zu verschließen, ohne es vorher mit der Laboratoriums-Atmosphäre in Berührung zu bringen.

Die Destillation wurde im Stickstoffstrom oder in trockener Luft vorgenommen, nachdem sich bei Vorversuchen gezeigt hatte, daß beim Arbeiten in einem HCl -Strom offenbar eine Additionsverbindung zwischen TiCl und HCl gebildet wird, die eine Braunrotfärbung des Chlorids zur Folge hat. Das so destillierte und geschmolzene Chlorid war stets vollkommen farblos und durchsichtig, ähnlich reinstem geschmolzenen Chlorsilber. Im Stickstoff oder in Luft geschmolzen besitzt es offenbar eine sehr kleine Oberflächenspannung, da es die Wände des Röhrchens stark benetzt, was zur Folge hat, daß infolge der Kontraktion des festhaftenden Chlorids beim Abkühlen das Quarzröhrchen zumeist zersprengt wird, wenn man nicht noch vor dem Erstarren des geschmolzenen Chlorids durch Drehen des Quarzapparates dafür sorgt, daß das geschmolzene Chlorid in möglichst dünner Schicht an den Wänden des Röhrchens verteilt wird. Wird es hingegen im Chlorwasserstoff geschmolzen, so erstarrt es am Quarzglas nicht haftend mit konvexer Oberfläche.

Ausführung der Analysen.

Das gewogene Chlorid wurde in heißem Wasser in einem 3 Liter Erlenmeyer-Kolben mit eingeschliffenem Stopfen gelöst. Während der Auflösung wurde das an einem dünnen Platindraht befestigte Quarzröhrchen mit dem Chlorid im Wasser schwebend gehalten, während der Kolben mittels elektrischer Heizplatte erhitzt wurde, ohne daß die Lösung zum Sieden kam. Ein Schutzschirm verhinderte das Hineinfallen von Staub in die Lösung. Nach einigen Stunden war das Chlorid vollkommen klar ohne jeglichen Rückstand gelöst.

Die Analyse erfolgte durch Bestimmung der beiden Verhältnisse $\text{TlCl}:\text{Ag}$ und $\text{TlCl}:\text{AgCl}$ in üblicher Weise durch gravimetrische Titration mit Hilfe des Nephelometers resp. durch Wägung des mit überschüssigem Silbernitrat abgeschiedenen Silberchlorids. Es wurde zunächst in einigen Vorversuchen aus dem zweiten Verhältnis ein vorläufiger Wert für das gesuchte Atomgewicht ermittelt und dann unter Zugrundelegung desselben die zur Fällung des Chlorions im gewogenen Thallochlorid benötigte Silbermenge berechnet, mit Hilfe der Silberregugi genauest ausgewogen, in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung auf ca. 0,1 Normalität verdünnt und damit die Fällung bewirkt. Ein Überschuß des einen oder anderen Ions wurde auf nephelometrischem Wege ermittelt.

Verhältnis $\text{TlCl}:\text{Ag}$.

Nr. d. Anal.	Präp.	TlCl i. Vak.	Ag i. Vak.	$\text{TlCl}:\text{Ag}$	At. Gew. v. Tl .
1	5 $\times$ krist.	4,54695	2,04516	2,22327	204,39
2	3 $\times$ „	4,87772	2,19400	2,22320	204,38
3	3 $\times$ „	4,44375	1,99880	2,22320	204,38
4	3 $\times$ „	4,73108	2,12306	2,22318	204,38
5	3 $\times$ „	4,70255	2,11521	2,22321	204,38
6	3 $\times$ „	4,81477	2,16565	2,22324	204,39
7	3 $\times$ „	4,75748	2,13955	2,22358	204,42
8	4 $\times$ „	4,76741	2,14415	2,22344	204,41
9	5 $\times$ „	4,64623	2,09013	2,22294	204,35
10	5 $\times$ „	4,95373	2,22829	2,22310	204,37
11	5 $\times$ „	4,07035	1,83075	2,22332	204,40
12	5 $\times$ „	5,43917	2,44658	2,22317	204,38
		56,75019	25,52633	2,22324	204,39

Zwölf Bestimmungen des Verhältnisses $\text{TlCl}:\text{Ag}$ ergaben als Mittelwert das Atomgewicht $\text{Tl} = 204,39$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von $\pm 0,012$. Im ganzen verbrauchten 56,75019 g TlCl zur Fällung des Chlorions 25,52633 g Ag . Aus diesen Zahlen ergibt sich für das Verhältnis $\text{TlCl}:\text{Ag}$ der Wert 2,22320 und das Atomgewicht $\text{Tl} = 204,38$.

Verhältnis $\text{TlCl}:\text{AgCl}$.

Nr. d. Anal.	Präp.	TlCl i. Vak.	AgCl i. Vak.	$\text{TlCl}:\text{AgCl}$	At. Gew. v. Pl .
2a	3 $\times$ krist.	4,87772	2,91508	1,67327	204,38
3a	3 $\times$ „	4,44375	2,65516	1,67362	204,43
4a	3 $\times$ „	4,73108	2,82758	1,67319	204,37
5a	3 $\times$ „	4,70255	2,81039	1,67327	204,39
6a	3 $\times$ „	4,81477	2,87677	1,67367	204,44
7a	3 $\times$ „	4,75748	2,84329	1,67323	204,38
8a	4 $\times$ „	4,76741	2,84883	1,67346	204,41
9a	5 $\times$ „	4,64623	2,77697	1,67313	204,36
11a	5 $\times$ „	4,07035	2,43251	1,67331	204,39
12a	5 $\times$ „	5,43917	3,25060	1,67328	204,39
13	5 $\times$ „	6,36696	3,80514	1,67325	204,38
14	5 $\times$ „	4,94141	2,95334	1,67316	204,37
		58,55888	34,99566	1,67332	204,39

$$P_1:P_2 = 1:1,6; A = 3,5:10000; A_1 = 2,5:10000; A_2 = 0,35:10000.$$

Aus zwölf Bestimmungen des Verhältnisses $\text{TlCl}:\text{AgCl}$ ergibt sich als Mittelwert das Atomgewicht $\text{Tl} = 204,39$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von $\pm 0,02$. Insgesamt ergaben 58,55888 g Tl bei der Fällung mit Silber 34,99566 g AgCl . Aus diesen Zahlen berechnet sich das Verhältnis $\text{TlCl}:\text{AgCl}$ zu 1,67332 und das Atomgewicht des Thalliums zu $\text{Tl} = 204,39$.

Beide Analysenserien ergeben demnach identische Mittelwerte, weshalb wir den Wert $\text{Tl} = 204,39$ als das derzeit wahrscheinlichste Atomgewicht des Thalliums betrachten.

Diesem Resultat kommt auch ein gewisses theoretisches Interesse zu. Fajans¹⁾ hat vor kurzem einen Instabilitätssatz aufgestellt, nach welchem keine stabile Atomart mit ungerad-

¹⁾ Fajans: Radioaktivität und die neueste Entwicklung der Lehre von den chemischen Elementen, 4. Aufl., 1922, Seite 93.

zahliger Kernladung und einem durch vier teilbaren Atomgewicht existieren dürfte. Nach diesem Satz müßte deshalb entweder das bisher geltende Atomgewicht $Tl = 204,0$ (Kernladung 81) unrichtig sein, oder ein zufällig ganzzahliges Verbindungsgewicht eines Isotopengemisches vorstellen. Als uns nun Fajans von dieser Überlegung in Kenntnis setzte, konnten wir ihm gleich deren Richtigkeit wenigstens zum Teil bestätigen, denn da das von uns inzwischen ermittelte Verbindungsgewicht 204,39 stark von der Ganzzahligkeit abweicht, muß es als sehr wahrscheinlich gelten, daß das Thallium in der Tat ein Isotopengemisch vorstellt. Ob allerdings in diesem Isotopengemisch, wie es der „Instabilitätssatz“ fordert, keine Atomart mit dem Atomgewicht 204,0 existiert, wird erst die Analyse mit Hilfe der positiven Strahlen entscheiden.
