

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

Chimica. — *La determinazione elettrolitica del Tallio, e la probabile esistenza di un nuovo ossido di questo metallo* (1). Nota di G. GALLO e G. CENNI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Il dosamento del tallio presenta delle serie difficoltà basate principalmente sulla incompleta insolubilità della massima parte dei suoi sali, e sulla facile volatilità delle sue combinazioni, che non possono per conseguenza venire calcinate, senza che non subiscano una rilevante perdita di peso. Si è quindi costretti a pesare i precipitati o in filtri tarati o in crogiuoli di Gooch. I metodi di dosaggio per pesata sono fondati principalmente sull'insolubilità dell'ioduro e del cloroplatinato di tallio.

Il processo all'ioduro (2), che è il più comunemente usato, è lungi dall'essere rigoroso, perchè una piccola porzione dell'ioduro si discioglie sempre verso la fine del lavaggio, nonostante che si impieghi, come liquido di lavaggio, una soluzione di ioduro potassico ed alcool. Il cloroplatinato ha il grave inconveniente di non essere trattenuto bene dal filtro.

I metodi volumetrici sono altrettanto lunghi ed incerti, perchè si procede sempre per via indiretta, e non sono certo raccomandabili per determinazioni rigorose.

I tentativi di deporre il tallio per via elettrolitica non mancano nella letteratura, sebbene anche questa via presenti delle difficoltà, inerenti al fatto che il tallio ha la tendenza a separarsi dalle soluzioni dei suoi sali per azione della corrente elettrica, in parte allo stato metallico al catodo, ed in parte allo stato di ossido all'anodo; non riesce difficile però, mediante l'impiego di soluzioni convenienti, impedire del tutto il deposito di ossido all'anodo: ed è opportuno ricordare, a tale proposito (3), che, in presenza di eccesso di ossalato ammonico, si può da una soluzione neutra di solfato talloso separare tutto il tallio al catodo allo stato metallico; se non che, appena in contatto dell'aria (analogamente al piombo metallico deposto elettroliticamente), esso si ossida con estrema rapidità, ed il lavaggio, l'essiccamento e la pesata riescono impossibili. Per girare la difficoltà il Neumann (4) ha proposto di trattare il deposito elettrolitico, fuori del contatto dell'aria, con acido cloridrico, e di dedurre dal volume dell'idrogeno svolto, il peso del

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica applicata ai materiali da costruzione della R. Scuola ingegneri di Roma.

(2) Baubigny. *Compt. Rend.* 1891, 113, 544.

(3) Classen, *Quant. chem. Anal. durch Electr.* 1902, pag. 90.

(4) Berich. *Deuts. chem. Gesetl.* XXI, pag. 356.

metallo. Ma questo metodo, che esige apparecchi di maneggio complicato, è poco pratico, e non facile ad eseguirsi.

Collo scopo di conoscere più da vicino la strana fisionomia di questo elemento, e colla speranza di poter arrivare con un metodo già adottato da uno di noi (1) per il tellurio e l'iodio ad una verifica del peso atomico del tallio, approfittammo della cortese offerta fattaci dal sig. ing. E. Clerici del R. Ministero di agricoltura, industria e commercio, di circa 400 gr. di cloruro di tallio puro, per iniziare i nostri studi in proposito.

Diciamo subito che i numerosi tentativi da noi fatti di deporre il tallio allo stato metallico in condizioni tali da poterlo lavare e pesare, andarono completamente falliti; ragione per cui, abbandonando decisamente questa via, ci occupammo di arrivare alla determinazione elettrolitica del tallio mediante la sua separazione allo stato di ossido all'anodo.

Nella letteratura esistono alcune notizie intorno alla determinazione del tallio allo stato d'ossido mediante precipitazione anodica. Così lo Schucht (2) riferisce che da una soluzione nitrica il tallio può venire deposto o solo allo stato di sesquiossido, o in piccola parte allo stato metallico, e che questo ossido dopo arroventamento può venire pesato allo stato di TlO(?). Neumann (3) aggiunge però, citando le asserzioni di Schucht, che questa separazione non è applicabile per una determinazione quantitativa. Un solo studio particolare sulla deposizione anodica del tallio, e di cui noi venimmo a conoscenza solo quando si era già arrivati a risultati soddisfacenti col nostro metodo, venne pubblicato nel 1903 dal dott. E. Heiberg dell'Università di Copenhagen (4). L'Heiberg propone di operare nel seguente modo: Si sciogliono gr. 0,2-1 di solfato talloso in 80-100 cc. di acqua in capsula di platino; si aggiungono da 2-6 cc. di acido solforico normale, e 5-10 cc. di acetone; si mantiene la temperatura a 50-55° e si elettrolizza alla tensione di 1,7-2,3 Volts, e con un'intensità di corrente (di cui non specifica la densità) di 0,02, 0,05 Ampère. L'operazione dura molto a lungo, ed è necessario mantenere il liquido nell'interno della capsula a livello costante, altrimenti, la parte di ossido deposto che può rimanere scoperta, all'aggiunta di nuova acqua, si stacca sotto forma di piccole scaglie, che vengono a galleggiare nel liquido.

Secondo l'Heiberg, il peso dell'ossido deposto diminuisce dapprima mediante l'essiccamento, e questo avviene nei primi 40 minuti; in seguito invece aumenta, e l'Heiberg ammette che questo aumento sia dovuto all'azione dei prodotti della combustione del gas impiegato per riscaldare la

(1) G. Gallo, Gazz. chim. ital., t. XXXV, p. II, 1905.

(2) Zeitschr. analyt. Chem. 22 (1883) 490.

(3) Theorie und Praxis der analyt. Elektr. 1897, pag. 154.

(4) Zeitschr. für anorg. Chem. 35, pag. 347.

stufa, e principalmente all'anidride solforosa, benchè Werther (*) sia invece di opinione che si tratti dell'azione di anidride carbonica. Il migliore risultato si ottiene conservando la capsula in istufa a 160° per circa 20 minuti. Il per cento di tallio calcolato era di 80,95; l'Heiberg trova in tre determinazioni 81,22 %, 81,29 % e 81,14 %: vale a dire, e questo c'interessa di far rilevare, dei risultati sempre superiori al teorico.

Il cloruro di tallio a nostra disposizione, venne trasformato in solfato talloso, ed accuratamente purificato con ripetute cristallizzazioni. La composizione di solfato talloso puro venne stabilita mediante la determinazione del tallio allo stato di ioduro (†) e quella dell'acido solforico.

Calcolato per Tl_2SO_4	Trovato
Tl % = 89,48	Tl % = 89,41
SO_3 % = 15,87	SO_3 % = 15,79

Dopo vari tentativi, noi trovammo che la deposizione dell'ossido di tallio all'anodo per via elettrolitica, può venire eseguita molto semplicemente nel seguente modo: Si discioglie una quantità nota del solfato talloso puro nella capsula di Classen in circa 100 cc. di acqua distillata; si aggiungono circa 10 centigr. di acido ossalico per rendere debolmente acida la soluzione, e si elettrolizza alla temperatura ordinaria impiegando come elettrodo negativo un disco di platino, mantenuto in rotazione per mezzo di una turbina ad acqua, o un motorino elettrico. Il disco deve compiere circa 800 giri al minuto, ed in queste condizioni viene evitato completamente il deposito di tallio metallico al catodo. La differenza di potenziale agli elettrodi deve essere di 3-4 Volts, con una densità N di corrente = 0,15-0,20 Ampères.

Dopo un'ora circa dall'inizio dell'elettrolisi, incomincia a deporsi all'anodo una sostanza bruna con riflessi bluastri che va acquistando successivamente un colore nero vellutato.

La disposizione molto semplice permette di impiegare una quantità anche rilevante di solfato di tallio, protraendo convenientemente l'elettrolisi, anche durante la notte. Il metodo migliore per riconoscere la fine dell'elettrolisi consiste nell'aggiungere un po' d'acqua nella capsula, in modo da aumentare il livello del liquido, al di sopra del deposito, e si continua per $\frac{1}{2}$ ora l'azione della corrente; se non si depositano tracce di ossido sulla superficie pulita della capsula, l'operazione si può considerare come terminata. Questo processo è molto sensibile, e permette di svelare tracce di tallio in soluzione anche quando l'ioduro potassico, che è pure un reattivo così sensibile per i sali talloso, non dia alcuna opalescenza con 2 o 3 cc. del liquido. Si lava quindi il deposito con acqua per decantazione, poi con alcool e con etere.

(*) Journal prakt. chem. 91, pag. 1522.

(†) Bambigny, loc. cit.

Il deposito così ottenuto è aderente, compatto, di un bel colore nero splendente, e si può lavare ripetutamente senza pericolo alcuno di perdite, per distacco di parte dell'ossido deposto.

Senonchè quanto semplice ed elegante è la condotta dell'operazione fino ad ottenere il deposito elettrolitico dell'ossido, altrettanto difficile si presenta il trattamento ulteriore di quello, durante l'essiccamento e la pesata.

Già abbiamo detto che l'Heiberg aveva notato che durante l'essiccamento in istufa della capsula, si osservava dapprima una diminuzione di peso corrispondente alla perdita di tracce di acqua trattenuta meccanicamente, ed in seguito invece un aumento di peso che venne attribuito da alcuni all'azione di anidride solforosa, da altri all'azione della anidride carbonica proveniente dai prodotti della combustione del gas. Però anche la quantità d'ossido determinato al momento della minima pesata, forniva sempre numeri superiori alla quantità teorica. Oltre a ciò il Rabe in quattro Memorie pubblicate l'anno scorso e quest'anno ⁽¹⁾ intorno agli ossidi di tallio, dimostra con numerose determinazioni che l'aumento di peso è dovuto all'assorbimento di anidride solforosa, che trasforma in parte il Tl_2O_3 in solfato di tallio.

Infine tutti i trattati (Moissan, Abegg, Dammer, Muspratt's ecc.) riferiscono uniformemente le osservazioni fatte già a questo proposito dal Crookes, Bötger ⁽²⁾ e Lamy e Wilm ⁽³⁾ e che cioè per ossidazione elettrolitica di soluzioni di solfato o di nitrato di tallio, parte del metallo si deposita all'anodo, secondo alcuni allo stato di Tl_2O_3 anidro, secondo altri allo stato di Tl_2O_3, H_2O , che si può disidratare completamente alla temperatura di 110-115, ma che a questa disidratazione corrisponde una leggera riduzione in Tl_2O , riduzione che verrebbe però compensata da un assorbimento di anidride carbonica ⁽⁴⁾. Ognuno vede però che è molto elastico ritenere che la perdita dovuta alla formazione di Tl_2O venga compensata esattamente dall'assorbimento di anidride carbonica senza notare poi che, come ha dimostrato il Rabe ⁽⁵⁾, la riduzione ad ossido talloso non ha luogo per riscaldamento (perchè il Tl_2O_3 può volatilizzare indecomposto fino alla temperatura di 800°) ma solo quando si proceda alla soluzione dell'ossido tallico in un acido, ed allora è diversa la quantità di sale talloso che si forma, a seconda dell'acido impiegato per la soluzione.

Ammaestrati da tutto questo, noi cercammo di adottare una disposizione tale che ci potesse mettere al riparo da qualunque causa di errore.

A tal uopo riscaldammo dapprima fino a costanza di peso alla tempe-

⁽¹⁾ Otto Rabe, I Zeitsc. für anorg. Chem., 48, p. 427; II ibd., 50, p. 158; III ibd., 55, p. 130; IV ibd., 58, fasc. I, p. 23.

⁽²⁾ Z. f. prakt. chem. 90,27.

⁽³⁾ Ann. de phys. e chim. 5, IV T. V, p. 1.

⁽⁴⁾ Lamy, loc. cit.

⁽⁵⁾ Loc. cit.

ratura di 160° la capsula col deposito elettrolitico in una comune stufa ad aria, accuratamente chiusa, nell'interno della quale, sul piano inferiore, veniva conservato uno strato uniforme di calce sodata. In queste condizioni il peso del deposito, anzichè diminuire e poi aumentare col prolungare l'essiccamento, andava invece sempre diminuendo, fino a diventare costante dopo circa due ore di essiccamento, arrestandosi infine a dei risultati che pure essendo abbastanza concordanti fra loro, anche per quantità diverse di sostanza impiegata, conducevano però sempre ad un numero che era alquanto superiore a quello teoricamente calcolato per l'ossido $Tl_2 O_3$.

Nella seguente tabella sono riportati i risultati delle prime determinazioni eseguite procedendo all'essiccamento del deposito elettrolitico, nelle condizioni indicate, fino a costanza di peso:

TABELLA I.

	Peso di solfato di tallio	Peso corrispondente di $Tl_2 O_3$ teorico	Peso dell'ossido deposto	Differenza in più %	Tallio metallico nel solfato impiegato	Tallio metallico determinato come ioduro nell'ossido deposto per elettrolisi
1	0,3202	0,2896	0,2940	1,55	0,2592	0,2582
2	0,3159	0,2858	0,2898	1,42	—	—
3	0,3202	0,2896	0,2934	1,35	—	—
4	0,3202	0,2896	0,2934	1,35	0,2592	0,2578
5	0,6013	0,5440	0,5504	1,17	0,4867	0,4853
6	0,3202	0,2896	0,2936	1,38	—	—

Il deposito veniva talvolta disciolto in acido solforoso, e sottoposto, dopo eliminazione dell'eccesso di anidride solforosa, alla determinazione del tallio allo stato di ioduro. La quantità di tallio trovata, corrispondeva, nei limiti degli errori di esperienza, alla quantità di solfato di tallio impiegato.

Inoltre sciogliendo il deposito elettrolitico in acido cloridrico, si osserva *sensibile sviluppo di cloro*, mentre nella soluzione cloridrica non esistono tracce sensibili di solfati con nitrato di bario, nè si è potuta constatare la presenza di anidride carbonica, come meglio vedremo in seguito.

Nel dubbio però che l'essiccamento in istufa, anche in presenza di calce sodata, potesse non preservare in modo completo il deposito elettrolitico dall'azione dei prodotti della combustione del gas, modificammo le condizioni di esperienza nel seguente modo: la capsula col deposito elettrolitico veniva introdotta subito dopo il lavaggio in una calotta sferica di ferro contenente al fondo calce sodata, e che si poteva chiudere ermeticamente con un coperchio a vite. Tre fori erano praticati opportunamente nel coperchio: l'uno serviva per dar passaggio ad un termometro, gli altri due per far attraversare una corrente d'aria perfettamente secca ed esente di anidride carbonica.

La calotta sferica veniva quindi riscaldata sopra un fornello mantenendo la temperatura per 2 ore a 160, 165° e facendo attraversare l'apparecchio dalla corrente d'aria, il cui tubo adduttore arrivava sino nell'interno della capsula. In queste condizioni era evitata in modo sicuro qualunque azione dei prodotti della combustione sul deposito elettrolitico.

Talvolta, dopo aver lasciato raffreddare l'apparecchio sempre in corrente di aria secca, si toglieva la capsula, si pesava; e poi, introducendola di nuovo nel recipiente di ferro, veniva riscaldata per qualche tempo fino alla temperatura di 210°. Il peso rimaneva sempre costante anche a questa temperatura.

Noi eravamo persuasi che in queste condizioni i risultati delle nostre determinazioni dovessero coincidere soddisfacentemente colla quantità teorica di Tl_2O_3 ; invece, anche in questo caso, essi riuscirono sempre superiori al valore teorico, ma, d'altra parte, molto concordanti fra di loro come risulta dalla seguente tabella:

TABELLA II.

	Solfato di tallio pesato	Tl_2O_3 corrispondente teoricamente	Ossido deposto elettroliticamente	Differenza in più %.	Tallio metallico teorico	Tallio metallico determinato come ioduro nell'ossido deposto
1	0,3159	0,2858	0,2889	1,08	0,2557	0,2550
2	0,3156	0,2855	0,2888	1,12	0,2555	—
3	0,2524	0,2283	0,2307	1,08	0,2043	—
4	0,5054	0,4573	0,4628	1,20	0,4091	0,4082
5	0,2301	0,2082	0,2102	1,20	0,1864	—
6	0,3154	0,2853	0,2887	1,19	0,2553	—
7	0,2712	0,2453	0,2487	1,32	0,2195	0,2185
8	0,3768	0,3409	0,3452	1,25	0,3050	—

Possiamo ora discutere sulla causa di questo risultato superiore di una quantità costante al valore teorico ammesso per Tl_2O_3 . Potrebbe darsi in primo luogo che questo eccesso fosse dovuto alla presenza di una certa quantità di acqua trattenuta chimicamente; ma lasciando a parte che il rapporto tra la quantità di ossido teorico ed il peso in eccesso, che dovrebbe rappresentare l'acqua presente, non corrisponde ad un rapporto molecolare semplice, non si può ammettere che questa differenza in più fra il valore trovato e quello teorico sia dovuta all'acqua, una volta che fu provato che il Tl_2O_3 si disidrata alla temperatura di 110-115° e dopo che parecchie volte noi sperimentammo che, mantenendo anche per due ore il deposito elettrolitico ad una temperatura superiore a 200°, esso non subiva alcuna sensibile diminuzione di peso. Sembra dunque che la presenza dell'acqua sia da escludere in modo assoluto. Allo scopo di verificare poi se eventualmente l'acido ossalico impiegato potesse avere influito per mezzo dei gas sviluppati in seguito alla sua decomposizione per azione della corrente,

ed in particolar modo coll'anidride carbonica, noi sottoponemmo alcuni depositi elettrolitici a ricerche qualitative per determinare l'eventuale presenza di questo gas: ed a tale scopo si poneva la capsula col deposito elettrolitico sotto una campana di vetro a bordo smerigliato, munita alla sua parte superiore di un tappo a tre fori. L'uno di questi dava adito al collo di un imbuto a rubinetto con acido cloridrico diluito, gli altri due servivano per ricevere un tubo di afflusso e di efflusso di una corrente di aria perfettamente esente di anidride carbonica; in derivazione veniva collocato un tubo di Peligot con acqua di calce ed un tubo a calce sodata che comunicava a sua volta con un aspiratore. Disposte così le cose, si apriva il rubinetto dell'imbuto e si lasciava cadere un po' di acido cloridrico nella capsula; si completava la soluzione del deposito inclinando opportunamente il sostegno, mentre si provocava una rapida aspirazione colla pompa attraverso al tubo di Peligot. In nessuna di queste prove, come del resto era prevedibile, fu possibile svelare la minima traccia di anidride carbonica. Ed infatti, se veramente l'eccesso in peso fosse dovuto alla presenza di CO_2 , proveniente dall'acido ossalico, e fissata durante l'elettrolisi, la differenza dovrebbe variare col variare della quantità di ossido deposto, colla quantità di acido ossalico impiegato e colla durata dell'elettrolisi. Ora, variando comunque queste tre condizioni, non si ebbero mai oscillazioni sensibili nel peso di ossido deposto, e la tabella II ci dimostra chiaramente che la differenza in più si mantiene molto costante anche con quantità diverse di sostanza.

Infine la soluzione cloridrica non conteneva tracce di acido solforoso, nè solforico.

Riassumendo dunque, il deposito elettrolitico ottenuto da una soluzione di solfato talloso, in presenza di acido ossalico, essiccato a 170° in recipiente chiuso, non contiene acqua, non contiene anidride carbonica, non contiene acido ossalico. Non ci resta che concludere che esso è costituito di *ossido di tallio*. Ma di quale ossido si tratta? Se noi, fondandoci sul peso dei depositi elettrolitici, e riferendoci alla quantità di tallio impiegata allo stato di solfato di tallio, oppure a quella determinata direttamente nel deposito elettrolitico, calcoliamo il rapporto esistente fra il tallio e l'ossigeno in questo composto, si trova che: per 204 di Tl, peso atomico del Tl, si hanno le seguenti quantità di ossigeno:

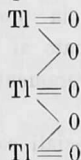
1)	204	:	26,5	Corrispondenti ai seguenti pesi molecolari:	} 230,5	
2)	204	:	26,6			230,6
3)	204	:	26,1			230,1
4)	204	:	26,6			230,6
5)	204	:	26,2			230,2
6)	204	:	26,7			230,7
7)	204	:	27,0			231,0
8)	204	:	26,9			230,9

Media 230,6 per 204 di Tl

mentre il peso molecolare dell'ossido Tl_2O_3 è uguale a 228 per 204 di tallio.

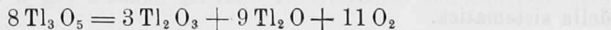
Ora, l'unico ossido di tallio che corrisponda a questo peso molecolare sarebbe un ossido della formula Tl_3O_5 , il cui peso molecolare è = 230,7 per 204 di tallio. Esso potrebbe venire considerato come un miscuglio equimolecolare di due ossidi e precisamente dell'ossido Tl_2O_3 e dell'ossido TlO_2 , ossido superiore del tallio questo, che, intraveduto da Carstanjen (¹) e Piccini (²) e negato da Lepsius (³), renderebbe il tallio suscettibile di una forma superiore di ossidazione a quella massima Tl_2O_3 generalmente ammessa, e mediante la quale viene fissata giustamente la sua posizione nel III gruppo del sistema periodico.

La formula di costituzione di questo miscuglio equimolecolare dei due ossidi si potrebbe rappresentare nel seguente modo:



Ed una prova reale che esso contenga una quantità maggiore di ossigeno dell'ossido normale Tl_2O_3 , si ha nel fatto che allorquando si scioglie il deposito elettrolitico anche in HCl diluito, si ha sviluppo di cloro, mentre che dalla soluzione cloridrica si deposita un sale giallo, cristallizzato in lamelle, che analizzato corrisponde al cloruro intermedio di tallio $TlCl_3 \cdot 3TlCl$.

Per cui la decomposizione dell'ossido dovrebbe aver luogo presso a poco nel modo seguente:



Da tutti questi fatti noi siamo quindi condotti a ritenere probabile, nelle condizioni della nostra esperienza, la formazione di un ossido superiore di tallio corrispondente alla formula Tl_3O_5 , e contenente l'88,48 % di tallio. Se noi moltiplichiamo infatti le varie quantità di ossido deposto elettroliticamente per il fattore 88,48, le determinazioni riportate nella tabella II danno i seguenti risultati:

	Tallio impiegato	Tallio trovato	Differenza
1)	0,2557	0,2556	— 0,0001
2)	0,2555	0,2555	0,0000
3)	0,2043	0,2041	— 0,0002
4)	0,4091	0,4093	+ 0,0002
5)	0,1864	0,1860	— 0,0004
6)	0,2553	0,2554	+ 0,0001
7)	0,2195	0,2200	+ 0,0005
8)	0,3050	0,3052	+ 0,0002

(¹) Gmelin Kraus, Handuch der Chemie.

(²) Gazz. chim. ital., vol. XVII, p. 450.

(³) Chem. Centr. Bl. 694, 1891.

L'esistenza di questo nuovo ossido di tallio non deve meravigliare quando si pensi che il tallio ha una grande tendenza a dare sali doppi della forma talloso-tallica, e quando si pensi quanto singolare sia il suo modo di comportarsi nelle varie reazioni, tanto che il Dumas ebbe a chiamarlo giustamente l'ornitorinco dei metalli: quindi, comunque venga collocato nel sistema periodico, non può mostrare relazioni semplici e nette come quelle che si constatano in altri elementi.

Dice il Piccini che quando si dava la preferenza, alla forma di combinazione più stabile e più caratteristica fosse o no quella limite, il tallio si collocava coi metalli alcalini, coi quali presenta anche grandi analogie di isomorfismo; ma il metallo libero è ben diverso dai metalli alcalini, e d'altra parte il tallio per essere rappresentato in tutti i suoi aspetti ha bisogno di essere messo in relazione non con uno o con pochi elementi, ma con molti, come appunto concede, anzi esige il sistema periodico. Infatti la proporzione $Tl : Al = Hg : Mg = Pb : Si$, ci dimostra che il posto assegnato al tallio, è in relazione coi suoi caratteri; per cui il tallio deve essere veramente collocato nel III gruppo.

D'altra parte anche se il tallio è capace di dare in speciali condizioni l'ossido superiore TlO_2 , non è questa una ragione sufficiente perchè esso debba essere spostato direttamente al IV gruppo insieme col Pb, col quale ha pure grandi analogie; perchè è noto che non è sempre la forma superiore di ossidazione che stabilisce il limite di combinazione; perchè tutti gli ossidi superiori agli ordinari limiti hanno proprietà e funzioni peculiari, sicchè è facile conoscerli e distinguerli con poche reazioni da quelli del tipo dell'acqua, e perciò devono anche essere considerati diversamente dal punto di vista della sistematica.

Inoltre l'esistenza di un ossido TlO_2 instabile, data la posizione del tallio nel sistema periodico fra il mercurio ed il piombo, si ricollega strettamente con un fatto scoperto di recente dal sig. Antropoff⁽¹⁾ e confermato dal Pellini⁽²⁾, dell'esistenza del perossido di mercurio HgO_2 , che fu potuto isolare ed analizzare.

Non è quindi improbabile che, in condizioni peculiari, l'ossido di tallio normale Tl_2O_3 possa in parte trasformarsi nell'ossido superiore TlO_2 , e che dalla combinazione equimolecolare dei due ossidi $Tl_2O_3 \cdot TlO_2$ risulti il nuovo ossido Tl_3O_5 : sullo studio del quale ci riserviamo di ritornare tra breve.

(¹) Zeitscr. für Elektrochemie 12, 585 (1906).

(²) Gazz. chim. ital., anno 38, 1908, pag. 71.