Ueber die quantitative Bestimmung des Thalliums ;

von *Demselben*.

(Hierzu Tafel I.)

Bei den Analysen der Thalliumchloriddoppelsalze hatte ich wiederholt Gelegenheit, die vielen Mängel der bisher bekannten Methoden zur Bestimmung des Thalliums kennen zu lernen. Es sei mir gestattet, die Mifstände und die Unbrauchbarkeit der zumeist angewendeten analytischen Wege kurz zu charakterisiren und alsdann eine Bestimmungsweise anzuführen, die sich durch Genauigkeit der Resultate, durch Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung auszeichnet *).

Der gewichtsanalytischen Bestimmung des Thalliums stehen verschiedene Schwierigkeiten entgegen. Die nicht vollkommene Unlöslichkeit der meisten seiner Salze und die große Flüchtigkeit beim Erhitzen vieler seiner Verbindungen gestatten nur wenige seiner Derivate zur Gewichtsbestimmung zu verwenden. Die bisher bekannten titrimetrischen Methoden liefern schnelle, aber ungenaue Resultate.

Unter den gewichtsanalytischen Methoden verdient vor allen die Bestimmung des Thalliums als Sulfat hervorgehoben zu werden. Trotzdem auch bei ihr Differenzen von circa 0,5 pC. **) auftreten, ist sie dennoch die schärfste von allen. Bei ihrer Ausführung werden die zu untersuchenden Thallisalze durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, eventuell unter Zusatz von Salpetersäure, und nachheriges Glühen in das Thallosulfat übergeführt ***). Das Glühen muß in einem ver-

*) Ich zweifle nicht daran, daß diese von mir zu beschreibende analytische Methode auch für die Trennungen und quantitativen Bestimmungen anderer Metalle mit Vortheil zu benutzen ist.

) Rammelsberg, Wiedemann's Ann. **16, 694.

***) Thallisulfat geht nämlich beim Glühen auch in Thallosulfat über (vergl. Michaelis-Otto, Anorgan. Chemie II, **3**, 1268).

geschlossenen Platintiegel geschehen, da sonst starke Verluste eintreten *) **); aber auch aus einem zugedeckten Tiegel verflüchtigt sich etwas von dem Salz ***). Diese Verluste werden wesentlich verringert, wenn man das Thalliumsulfat in einem verhältnißmäßsig großen Porcellantiegel rothglühend macht. Doch ist der Anwendung eines „großen“ Tiegels der Umstand hinderlich, daß aus einem solchen sich die dem Salze anhaftende Schwefelsäure und das bisweilen damit gemischte Ammoniumsulfat nur schwer verflüchtigen lassen.

Weniger genau ist die Bestimmung des Thalliums als Thallojodid. Nach Hebberling †) wird es bei den Oxydsalzen direct, bei Oxydsalzen nach vorheriger Reduction mit schwefliger Säure ††) durch Kaliumjodid gefällt und dann, nachdem es mit Wasser gewaschen, auf gewogenem Filter bestimmt. Abgesehen davon, daß in den meisten Fällen das Thallojodid den Wandungen des Gefäßes, in welchem die Fällung vorgenommen wird, äußerst fest anhaftet und so schon zu Verlusten Veranlassung giebt †††), ist diese Methode auch dadurch mangelhaft, daß das reine Salz in Wasser etwas löslich ist und außerdem beim Auswaschen desselben sich das Filtrat **) trübt und somit wieder neue Verluste entstehen.

*) Vergl. Boussingault, Compt. rend. **64**, 1165; Jahresber. f. Chemie u. s. w. f. 1867, 152.

) Vergl. Carstanjen, Journ. f. prakt. Chem. **102, 65.

***) Im Gegensatz zu Crookes (Chem. News **8**, 243), welcher behauptet, Thallosulfat sei bei lebhafter Rothgluth gar nicht flüchtig, aber übereinstimmend mit Werther (Zeitschr. f. analyt. Chem. **3**, 1) und Rammelsberg (siehe oben) fand ich, daß bei längerem Glühen des Salzes im verschlossenen Tiegel kleine Verluste eintreten.

†) Diese Annalen **134**, 11.

††) Siehe G. Neumann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1584.

†††) Siehe Willm, Ann. chim. phys. IV. série T. 5.

Das in Wasser äusserst schwer lösliche Thalliumplatinchlorid möchte sich wohl sehr gut zur Fällung und Bestimmung *) von Thalliumverbindungen eignen, wenn es nicht sehr leicht durch das Filter ginge. Da sich dieser Mifsstand durch Versetzen der Lösung mit Alkohol, Ammoniak oder anderen Mitteln bisher nicht abstellen liefs, mufs man bei der Analyse auch auf diese Methode verzichten **).

Das Thallium als Chromat zu wägen ist, da man bei gehöriger Vorsicht ziemlich gute Resultate erhält (Carstanjen), überall da empfehlenswerth, wo nur die Bestimmung dieses Elementes allein gewünscht wird. In vielen Fällen jedoch, in welchen es sich um die Trennung des Thalliums von anderen Metallen und deren Bestimmung handelt, kann dieses Verfahren nicht verwendet werden.

Des Ferneren wird von Crookes ***) und Kuhlmann (a. a. O.) vorgeschlagen, Thallium als Thallochlorid bei Gegenwart von Alkohol vom spec. Gewicht 0,800 zu fällen und bei 100° zu trocknen. Diese Art der Bestimmung ist ziemlich mangelhaft wegen der Löslichkeit des Thallochlorids in Alkohol und kann wohl nur noch ausnahmsweise gebraucht werden (Willm).

Bei der Trennung des Thalliums von anderen Metallen soll nach Hebberling die Fällung als Schwefelthallium mit Schwefelalkalien †), Veraschen des Filters und Ueberführen in das Sulfat gut von Statten gehen. Leider hat das Schwefelthallium die Eigenthümlichkeit, äusserst leicht durch das Filter zu gehen, verhältnismäfsig viel leichter als

*) Kuhlmann fils, *Compt. rend.* **55**, 608.

**) Rammelsberg, Willm, Carstanjen, Werther, a. a. O

***) *Chem. News* **9**, 255.

†) Ammoniakverbindungen des Thalliums werden nicht durch Schwefelammonium gefällt.

das Kupfersulfid. Eine solche Filtration ist häufig eine starke Geduldsprobe für den Analytiker. Beim Veraschen des Filters, dem immer einiges Thalliumsulfid anhaftet, treten sehr leicht Verluste ein. Dieses erkennend, schlug Rammelsberg *) vor, das Sulfid mit Salpetersäure und Schwefelsäure zu lösen, nach dem Eindampfen in einen Tiegel überzuführen und zu glühen; die hierbei sich zeigenden Unzuträglichkeiten sind schon im Anfange dieser Skizze der Thalliumanalysen bei den Bestimmungen als Sulfat eingehend erläutert worden.

Werther (a. a. O.) bestimmte Thalliumverbindungen, indem er das mit Alkalien ausgeschiedene Thalliumoxyd auf getrocknetem Filter wog. Er will hierbei hinreichend genaue Resultate erhalten haben. Er selbst erwähnt aber auch einige unangenehme Eigenschaften des Thalliumoxyds, welche allein schon genügen, diese Methode nicht zu befolgen. Das feuchte Thalliumoxyd wird bei gelinder Wärme desoxydirt**), auch giebt es beim Trocknen schwierig alles Wasser ab. Bei manchen Salzen, besonders bei den Chloriden, dürfen die Fällungen nicht mit Ammoniak vorgenommen werden, denn das Oxyd ist in Chlorammonium und vielen anderen Ammoniaksalzen löslich***), daher ist auch nach diesem Verfahren keine Trennung von den Alkalien möglich.

Willm und Nietzki haben zwei maßanalytische Me-

*) Rammelsberg, Wiedem. Ann. **16**, 694.

**) Werther meint, daß diese Reduction nur geringe Fehler veranlasse, weil das gebildete Thallooxyd sofort Kohlensäure aus der Luft anziehe. Gebe ich auch einerseits zu, daß bei dem hohen Atomgewicht des Thalliums das Resultat der Analyse hierdurch wenig beeinflusst wird, so glaube ich doch andererseits, daß man gut daran thut, mit Methoden mit derartigen „Correctionen“ von quantitativen Analysen für rein wissenschaftliche Zwecke fern zu bleiben.

***) Carstanjen, Journ. f. prakt. Chem. **102**, 87.

thoden zur Bestimmung des Thalliums vorgeschlagen, welche nach meinen Erfahrungen nicht empfehlenswerth sind.

Nach Willm's Vorschrift *) soll man das Thallium als Chlorür in salzsaurer Lösung kochend mit Kaliumpermanganat titriren. Hierbei zeigen sich zwei Uebelstände : erstens wird mehr Permanganat verbraucht, als dem Thallium entspricht, zweitens tritt gegen Ende der Titration, ähnlich wie bei der maßanalytischen Bestimmung des Eisens aus salzsaurer Lösung, eine Braunfärbung auf, welche das Erkennen der Endreaction wesentlich erschwert **) ***). Als besondere Vortheile dieser Methode führt Willm die Schnelligkeit der Ausführung der Analyse und die Beständigkeit der titrirten Manganlösung an. Die erste Behauptung halte ich für berechtigt, die letztere für mehr als kühn.

Nietzki †) titrirt Thallium mit Kaliumjodid; aber auch diese Methode ist unbrauchbar, denn abgesehen davon, daß sie die Unannehmlichkeiten aller Fällungsmethoden in sich schließt, ist sie wegen der Löslichkeit des Thallojodids in viel Wasser fehlerhaft ††).

Die Ungenauigkeit resp. die beschränkte Anwendbarkeit dieser genannten Methoden bewog mich, nach einer neuen zu suchen, welche in kurzer Zeit genaue Resultate liefert und auch quantitative Trennungen von anderen Elementen ohne große Mühe gestattet. Da ich neuerdings vielfach Gelegenheit hatte, die Einfachheit und die Eleganz mancher elektrolytischen Methoden kennen zu lernen, und da diese Art der Analyse bei einiger Uebung sehr schnell genaue Resultate

*) Bull. soc. chim. **5**, 352.

) Vergl. Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. **93, 35.

***) Vergl. Carstanjen, Journ. f. prakt. Chemie **102**, 137.

†) Dingl. pol. Journ. **219**, 262.

††) Siehe Classen-Mohr, Titrimethoden, 6. Aufl., 417.

giebt, habe ich mich bemüht, eine quantitative Methode zur Bestimmung des Thalliums mit Hülfe der Elektrolyse auszu-
arbeiten.

Die Einwirkung des elektrischen Stromes auf Thallium-
verbindungen ist bereits Anfang der sechziger Jahre Gegen-
stand mehrfacher Untersuchungen gewesen. Schon Lamy *)
und Crookes **) beobachteten, daß das Carbonat, Sulfat,
Nitrat und Chlorid sich leicht elektrolytisch zerlegen lassen
und Metall ausscheiden. Auch Böttger ***) macht auf
diese Erscheinung aufmerksam, fügt aber noch die Bemerkung
hinzu, daß sich die positive Elektrode sehr häufig mit Thallioxyd
überziehe. Marmé †) benutzte die elektrolytische Ausscheidung
des metallischen Thalliums aus seinen Verbindungen für den
qualitativen Nachweis dieses Elementes bei gerichtlichen Unter-
suchungen. Er fixirte das Metall elektrolytisch an einem
Platindraht und wies dann die Anwesenheit desselben im
Spectralapparat nach.

Da das metallische Thallium besonders im feuchten Zu-
stande an der Luft äußerst leicht in Thalliumoxydul übergeht,
nahm man bisher davon Abstand, diesen Grundstoff als solchen
für quantitative Zwecke elektrolytisch auszuscheiden und zu
wägen. Dagegen empfahl man ††), aus salpetersaurer Lösung
Thallioxyd auf der positiven Elektrode niederzuschlagen, das
Oxyd durch Erhitzen in Oxydul überzuführen und als solches
zu wägen. Bei geringen Mengen Thallium haftet der Nieder-
schlag genügend fest an der Anode; bei der Elektrolyse

*) Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1862, 179.

) Diese Annalen **124, 175.

***) Journ. f. prakt. Chemie **90**, 27.

†) Zeitschr. f. analyt. Chemie **6**, 503.

††) Vergl. Classen, Quantit. chem. Analyse durch Elektr., 2. Aufl.,
S. 67.

größerer Quantitäten löst er sich aber so leicht los, daß man diese Art der Analyse bei Trennungen des Thalliums von anderen Elementen und deren quantitativer Bestimmung nicht anwenden kann.

Da ich, wie sich auch später als richtig herausstellte, vermuthete, daß Thallium sich als Metall aus einer mit Ammoniumoxalat *) versetzten Lösung „quantitativ“ ausscheide, und da ich auch nach wenigen Versuchen sah, daß das ausgefällte Metall außerordentlich fest an der Kathode haftet, habe ich Versuche angestellt, das Thallium metallisch derartig auszuscheiden, daß eine gewichtsanalytische oder sonstige Bestimmung desselben ermöglicht war.

Um denjenigen, welche sich später mit diesem Gegenstande beschäftigen sollten, unnöthige Arbeit zu ersparen, werde ich, bevor ich den von mir als brauchbar erkannten Weg mittheile, einige Notizen über mißlungene, für den genannten Zweck angestellte Versuche mittheilen.

Wie schon erwähnt, ist Thallium wegen seiner großen Attraktionskraft für den Sauerstoff der Luft als solches nicht zur Wägung geeignet. Da die Legirungen dieses Elementes weit luftbeständiger als das Metall allein sind, meinte ich, daß die quantitative Bestimmung des Thalliums äußerst einfach wäre, falls es gelänge, diesen Grundstoff in Gemeinschaft mit irgend einem Metall niederzuschlagen, dessen Quantität bekannt ist. Ich versuchte daher wiederholt, Legirungen mit Quecksilber, mit Eisen und mit Nickel elektrolytisch auszuscheiden. Es bildeten sich wohl sehr schön haftende Ueberzüge auf der Kathode, doch waren sie durchaus nicht so beständig gegen den Einfluß des Sauerstoffs der Luft, als ich anfangs meinte. Wurden die Legirungen in einem mit Stickstoff gefüllten

*) Vergl. Classen, Quantit. chem. Analyse durch Elektr., 2. Aufl., S. 67.

Exsiccator über Phosphorsäureanhydrid getrocknet, so waren die Resultate schon besser, aber immer noch ungenau. Nun wurde versucht, erst Thallium auszuscheiden und darauf eine schützende Decke von Quecksilber, Kupfer, Eisen oder Nickel zu fällen; aber auch diese Versuche mislangen, denn diese Metalle haften schlecht auf dem Thallium. Ebenso wenig wie hierbei gelangte ich zum Ziele, als ich die negative Elektrode mit einem der genannten Metalle, dann solches mit seiner Thalliumlegirung und diese schliesslich wieder mit dem Metall selbst überzog.

Diese mislungenen Versuche brachten mich auf den Gedanken, von einer Wägung des Thalliums Abstand zu nehmen, dagegen die ihm äquivalente Menge Wasserstoff mit Hülfe des von mir construirten Hydrometers*) zu bestimmen. Für diesen Zweck liefs ich mir Kölbchen von circa 100 cbcm Inhalt anfertigen. Diese Kölbchen enthalten zwei sich gegenüberstehende, circa 9 Quadratcentimeter grosse Platinplatten. Von diesen Platinblechen gehen Platindrähte aus, welche durch die Wandung des Kolbenhalses führen und in kleinen Ringen endigen (siehe Figur I).

In diesen Gefäfsen wurden die mit circa 5 g Ammoniumoxalat versetzten Thalliumsalze, schwach erwärmt, elektrolysirt. Die Stärke des zu verwendenden Stromes mufs 0,1 Volt. sein. 0,6 bis 0,8 g Metall scheiden sich in 7 Stunden fest haftend auf der Kathode aus. Das Ende der Analyse wird dadurch constatirt, dafs ein Tropfen der in dem Zersetzungsgefäfs befindlichen Lösung mit Schwefelammonium versetzt farblos bleibt. Da während der Elektrolyse das Ammoniumoxalat in Carbonat übergeht und dieses beim Zersetzen mit Säuren so bedeutende Mengen Kohlensäure entwickelt, dafs das Hydrometer die entbundene Gasmenge nicht zu fassen vermag,

*) G. Neumann, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1887, 531.

wird die Flüssigkeit durch Abhebern aus dem Zersetzungsgefäß entfernt. Es darf aber das Thallium aus oben angeführten Gründen nicht mit Luft in Berührung kommen, daher muß man eben so viel Wasser, wie der Heber fortnimmt, in das Gefäß fließen lassen.

Die Umständlichkeit dieses Verfahrens veranlaßte mich, eine einfache, selbstthätige Waschvorrichtung zu construiren; sie besteht in Folgendem (siehe Figur II). Das Kölbchen B wird mit dem zweifach durchbohrten Stopfen e verschlossen, durch die eine Oeffnung geht der Heber f, durch die andere eine kurze Röhre g; diese führt durch den mit Quetschhahn h versehenen Gummischlauch l nach dem gefüllten Heber i, dessen kurzer Schenkel in einen hochstehenden Behälter k taucht. Die Vorthelle einer solchen Vorrichtung sind augenscheinlich. Ist circa ein Liter Wasser durch den Kolben gegangen, so sind meist alle Salze aus demselben entfernt. Bemerkenswerth ist, daß das Waschen ohne Unterbrechung des Stromes geschehen und daß der Kolbeninhalt nach dieser Operation kurze Zeit stark erhitzt werden muß, damit die von den Elektroden absorbirte Gasmenge ausgetrieben werde. Nach Beendigung der Elektrolyse verbindet man das Kölbchen mit dem Hydrometer.

Das Hydrometer (siehe Figur III) ist eine 80 cbcm fassende, 1 qcm weite Röhre A. Der Nullpunkt der Graduirung liegt direct unter dem die Röhre mit dem Trichter c verbindenden Hahn a. Das untere Ende der Röhre kann durch den Hahn b abgeschlossen werden. Die Durchbohrung des Hahnes b muß aus später erörterten Gründen ungefähr 0,5 cm Weite haben. Unterhalb dieses Hahnes erweitert sich die Röhre wieder, so daß sie bequem durch einen Gummischlauch mit dem oben beschriebenen Zersetzungskölbchen B (Figur I und II) verbunden werden kann. Ferner steht sie durch den Ansatz d mit der Niveauröhre C in Communication.

d und A bilden zweckmäfsig einen Winkel von 45° . Es ist praktisch, das Ende von C trichterförmig erweitern zu lassen.

Die Handhabung dieses Apparates ist äufserst einfach. Nachdem in dem Kölbchen B das Thallium abgeschieden und gewaschen worden, wird dieses Zersetzungsgefäfs mittelst Gummischlauch mit A verbunden. Alsdann läfst man, während Hahn a offen ist, aus dem Niveauröhr durch Heben desselben langsam so viel Wasser in B fliefsen, bis die Bohrung des Hahnes b gerade gefüllt ist. Jetzt wird b zugesperrt, durch das Niveauröhr die ganze Röhre A mit Säure gefüllt und dann auch a geschlossen. Oeffnet man nun b, so mischt sich die Säure des Rohres A mit dem Wasser des Kölbchens B. Das durch Erwärmen entbundene Gas sammelt sich in der Röhre A an und kann nach dem Erkalten des Apparates und dem Einstellen der Niveauröhre abgelesen werden. Ist die Bohrung des Hahnes b sehr enge, so passiren die Gasblasen dieselbe nur mit grofser Mühe; ein Umstand, der besonders beim Ende der Reaction zu Fehlern Veranlassung geben könnte. Andererseits läfst sich, wenn dieser Mangel vorhanden ist, das Zersetzungskölbchen sehr schwer bis zum Hahn b aus der Niveauröhre mit Wasser anfüllen.

Die erhaltene Wasserstoffmenge wird nach der allgemein bekannten Formel auf 0° und 760 mm Druck reducirt und daraus die dem Gase äquivalente Menge Thallium gefunden.

Die mit dem Hydrometer erhaltenen Resultate sind sehr genau. Allerdings ist das Atomgewicht des Thalliums so grofs, dafs geringe Fehler beim Ablesen der Quantität Wasserstoff das Resultat deutlich wahrnehmbar beeinflussen, aber niemals ist der Fehler bei reinen Substanzen gröfser als 0,2 pC.

Diese Methode läfst sich bei den Carbonaten, Nitraten, Sulfaten und Chloriden zur Bestimmung des Metalls allein

und auch zur Bestimmung der mit ihm vergesellschaftet vorkommenden anderen Elemente verwerthen.

Thalliumoxydulcarbonat.

	Berechnet für Tl_2CO_3	Gefunden	
Tl	87,18	87,31	87,02
CO_3	12,82	—	—
	<hr/> 100,00.		

Thalliumoxydulnitrat.

	Berechnet für TlNO_3	Gefunden
Tl	76,69	76,71
NO_3	23,31	—
	<hr/> 100,00.	

Thalliumoxydulsulfat.

	Berechnet für Tl_2SO_4	Gefunden			
Tl	80,98	81,13	81,05	81,12	81,09
SO_4	19,02	—	—	—	—
	<hr/> 100,00.				

Fig.I.

Fig.III.

Fig.II.

G. Neumann, Bestimmung
des Thalliums.