Die Jodometrie des Thalliums als Chromat.

Von

E. RUPP.

CROOKES¹ hat dargethan, dafs durch Alkalidichromat aus alkalischen Thallosalzlösungen neutrales und beinahe unlösliches Thallochromat gefällt wird. Er machte hiervon Gebrauch zu einer ungefährten Trennung von Thallium und Cadmium.²

BROWNING und HUTCHINS begründeten sodann eine brauchbare gravimetrische Bestimmungsmethode des Thalliums auf die Fällung als Chromat,³ indem sie die ammon- oder kaliumkarbonatalkalische Thallosalzlösung in der Wärme mit einem Überschusse von Kaliumdichromat fällen, den Niederschlag von Thallochromat über Asbest sammeln, waschen und bis zur Gewichtskonstanz trocknen.

Dieselben Autoren versuchten dann auch die Methode zu einer volumetrischen zu gestalten, indem sie von einer Dichromatlösung bekannten Gehaltes ausgehen, den nach der Fällung verbleibenden Überschuß hieran quantitativ vom Niederschlag trennen und mittels arseniger Säure⁴ bestimmen. Hierbei gelangen sie jedoch zu dem Ergebnis, dafs „wegen des sehr hohen Molekulargewichtes des Thalloxyds im Vergleich zum Molekulargewicht der Chromsäure diese letztere Methode natürlich nicht sehr genau sein kann“ und die Resultate nur einigermaßen mit der gravimetrischen Methode übereinstimmen.

Der wunde Punkt bei der Bestimmung des Thalliums als Chro-

¹ *Chem. News* 8, 255.

² *Chem. News* 7, 145.

³ *Z. anorg. Chem.* 22, 380.

⁴ *Am. Journ. Soc.* 1, 35.

mat liegt in der merkbaren Wasserlöslichkeit des letzteren (0.03 Teile in 100 Teilen Wasser von 60°). Diese Schwierigkeit läßt sich mit der für Wismutchromatbestimmungen¹ von mir eingeschlagenen Versuchsanordnung verhältnismäßig leicht dadurch vermeiden, daß man das Chromatfällungsgemisch auf ein bekanntes Volum bringt und in einem aliquoten Filtratteile den CrO_3 -Überschuß jodometrisch zurückmißt. Indem hierbei der Niederschlag mit reiner Waschflüssigkeit überhaupt nicht in Berührung gelangt, die Konzentrationsverhältnisse beliebig wählbar sind und die Löslichkeit des Chromatniederschlages im Fällungsgemische an und für sich schon eine herabgeminderte sein dürfte, so ließe sich annehmen, daß auf diesem Wege die Bestimmung des Thalliums als Chromat volumetrisch mindestens ebenso gute Resultate liefern muß, wie gravimetrisch.

Die experimentelle Prüfung hierauf habe ich im Verein mit Herrn stud. ZIMMER ausgeführt. Als Fällungsmaterial bedienten wir uns durchweg des gelben Kaliumchromats.

Die betreffenden Versuche wurden mit einer Lösung reinsten krystallisierten Thalliumnitrats angestellt, die 0.25637 g TlNO_3 in 10 ccm enthielt. Den Fällungsgemischen wurden verschiedenerlei Zusatzstoffe beigelegt, um den Reaktionsverlauf in neutraler, saurer und alkalischer Lösung kennen zu lernen, bzw. um festzustellen, unter welchen Bedingungen einheitliche Fällungen von Thallochromat oder Thallochromat erhalten werden könnten.

Die Prüfung mußte sich aus den Titrationswerten nach folgenden Ansätzen ergeben:

$$\frac{2\text{TlNO}_3}{30} = \frac{\text{J}}{10} = 1000 \text{ ccm } n/10 \text{ Thiosulfat.}$$

$$0.01777 \text{ g } \text{TlNO}_3 = 0.01362 \text{ g Tl} = 1 \text{ ccm Thiosulfat.}$$

$$\frac{\text{TlNO}_3}{30} = \frac{\text{J}}{10} = 1000 \text{ ccm } n/10 \text{ Thiosulfat.}$$

$$0.008888 \text{ g } \text{TlNO}_3 = 0.006814 \text{ g Tl} = 1 \text{ ccm Thiosulfat.}$$

¹ Z. anorg. Chem. 32, 362.

Bei den in untenstehender Tabelle aufgeführten Analysen war so verfahren worden, daß die Thalliumsalzlösung in 10 ccm der mit den jeweiligen Zusätzen versehenen Kaliumchromatlösung bekannten Jodwertes unter Umschwenken eingegossen wurde. Das Volumen des Gemisches wurde sodann auf 100 ccm ergänzt und das Ganze ca. $\frac{1}{2}$ Stunde stehen gelassen.

Zur nunmehrigen Filtration dienten zwei ineinander gelegte dichte Filter. Es lassen sich dadurch 25—50 ccm klares Filtrat gewinnen, die zur Rückbestimmung überschüssigen Alkalichromats dienen.

Aus der hierfür erforderlichen bezw. auf das Gesamtvolumen von 100 ccm umgerechneten Thiosulfatmenge und dem ursprünglichen Titer der Chromatlösung ergab sich durch Differenz der auf Thallium entfallende Thiosulfatwert.

Nr.	Ange- wandte Tl-Lösg. in ccm	Zusatz	n/10 Thiosulfatverbr.		Gefund. Tl-Menge in ‰	Berechneter Thiosulfat- verbrauch
			f. angew. Tl-Menge	pro 10 ccm Tl-Lösg.		
1	20	—	28.55	14.28	98.9	pro 10 ccm
2	20	—	28.82	14.41	99.88	Tl-Lösg.
3	20	5 g Na-Acetat	28.60	14.3	99.12	14.43 ccm
4	10	„	14.42	14.42	99.05	f. Tl_2CrO_4 .
5	10	„	14.57	14.57	100.09	28.86 ccm
6	10	5 g Na-Acetat + 5 ccm Essigss.	22.2	22.2	76.96	f. $\text{Tl}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
7	20	„	43.92	21.96	76.09	—
8	20	„	40.48	20.24	70.13	—
9	20	„	44.8	22.4	77.61	—
10	20	„	41.68	20.84	72.21	—
11	20	„	38.8	19.4	67.22	—
12	20	„	38.8	19.4	67.22	—
13	20	5 ccm NH_3 10 ‰	28.8	14.4	99.81	—
14	20	„	28.8	14.4	99.81	—
15	10	10 ccm NH_3 30 ‰	14.42	14.42	99.95	—
16	10	1 g CaCO_3	14.42	14.42	99.95	—
17	10	„	14.38	14.38	99.67	—
18	10	0.5 g K_2CO_3	14.39	14.39	99.74	—
19	20	5 ccm H_2SO_4 verd.	57.44	28.72	99.53	—
20	20	„	57.44	28.72	99.53	—

Die Versuche 1—5 zeigen, daß in neutraler Lösung sowohl ohne, als namentlich auch mit Zusatz von Natriumacetat befriedigende Resultate erzielt werden.

Versuche 6—12 waren angestellt worden, um zu ermitteln, ob in solchen Fällen, wo mineralsaure Thalliumsalzlösungen vorliegen, durch Natriumacetat eine Neutralisation herbeigeführt werden kann, bzw. ob die Bestimmungen in essigsaurer Lösung ebenso verlaufen, wie in neutraler.

Wie sich zeigt, ist dies nicht der Fall. Vielmehr bestehen die Niederschläge aus wechselnden Mengen von Thallochromat und Dichromat, entsprechend den in der Kaliumchromatlösung durch die Essigsäure erzeugten Kaliumdichromatmengen.

Versuche 13—18 zeigen, wie bei sauren Thalliumsalzlösungen in einfacher Weise durch neutralisierende Zusätze sehr genaue und konstante Resultate gewonnen werden können.

Am zweckdienlichsten hierfür war Calciumkarbonat, das sich infolge Einhüllungserscheinungen mit dem Thalliumchromat zu einem leicht und klar abfiltrierenden Niederschlag vereinigt, während die ammoniakalischen Gemische vielfach trübe filtrieren.

Aus Gründen der erleichterten Filtration wie der größeren Konstanz ist deshalb stets ein Zusatz von Calciumkarbonat — auch in neutraler Lösung — empfehlenswert.

Die Versuche 19 und 20 der Tabelle zeigen, daß aus genügend mineralsaurer Lösung Thalliumdichromat in einheitlicher Form gewonnen wird, und daß dieses hinreichend wasserunlöslich ist, um unter den angeführten Bedingungen gleichfalls analytisch verwertbar zu sein.

Die praktische Durchführung der Analyse gestaltet sich in kurzer Zusammenstellung wie folgt: 10 event. auch 20 ccm einer 5%igen Kaliumchromatlösung genauestens ermittelten CrO_3 -Wertes werden in einem 50 oder 100 ccm-Kolben mit etwa der gleichen Menge Wasser und 1—2 g gefälltem Calciumkarbonat versetzt. Sodann wird unter Umschwenken ein bekanntes, nicht unter 0.1 g Tl enthaltendes Volum der neutralen oder mit Soda annähernd neutralisierten Thalliumsalzlösung hinzugefügt. Nachdem mit Wasser auf die Marke aufgefüllt und wiederholt tüchtig durchgeschüttelt worden, läßt man ca. 30 Minuten absitzen, gießt durch ein Doppelfilter ab und bestimmt in 20—50 ccm des Filtrates den CrO_3 -Überschuß zurück. Hierbei wie bei der Chromattiter-Bestimmung verfährt man derart, daß in einem Stöpselglase mit ca. 100 ccm Wasser verdünnt, und mit 10—15 ccm 25%iger Salzsäure angesäuert wird. Nachdem man ca. 1 g Jodkalium hinzugefügt, läßt man 5 Minuten stehen und

titriert dann das ausgeschiedene Jod unter Zusatz von Stärkelösung mittels $n/10$ -Thiosulfat.

Die Differenz zwischen ursprünglichem und schliesslich verbleibendem Thiosulfatwerte der angewandten Chromatmenge ist mit der Mafsnahme auf Thallium umzurechnen, dafs 1 cem $n/10$ -Thiosulfat = 0.01362 g Tl entspricht.

Über weitere Metalltitrationen mittels Chromsäure wird später berichtet werden.

Chem. Universitätslaboratorium (Phil. Abtlg.), Freiburg i. B.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. November 1902.