

Quantitative Bestimmung des Thalliums.

Von

Prof. G. Werther.

Die von Kuhlmann angewandte Methode der Ausfällung des Chlorürs hat mir bei der Analyse der Thalliumsalze wenig befriedigende Resultate geliefert, sobald nur noch ein oder das andere Oxyd, selbst bloß der Alkalien, anwesend war. Alkohol muss sehr hochgradig und nicht in zu geringer Menge angewendet werden, wenn er vom Thalliumchlorür nichts auflösen soll und dann fällt er leicht vom fremden Salz etwas mit aus.

Die Methode, welche ich am zuverlässigsten gefunden habe, ist die Bestimmung als Jodür. Sie vereint alle Vortheile, die man nur verlangen kann, weil sie nur in solcher Lösung scharf ausführbar ist, die zugleich die Bürgschaft für die Freiheit des Thalliumsalzes von höheren Oxydationsstufen seiner selbst gewährt. Bei der Chlorverbindung habe ich häufig gefunden, dass sie trotz ihrer scheinbaren Gleichartigkeit doch etwas von dem Chlorid beigemischt enthielt, welches durch Ammoniak braun gefällt wird. Die gelbe Jodverbindung scheint aber die einzige vom Thallium zu sein, denn wenn man die höhere Chlorverbindung mit Jodkalium versetzt, scheidet sich Jod aus und das gelbe Jodür fällt nieder. Ich habe dieses Verhalten benutzt, um durch Titrirung die stöchiometrische Zusammensetzung des höheren Chlorids, eben so des zierlich krystallinischen Sulfats des braunen Oxyds zu ermitteln. Da aber meine Zahlenresultate eine von der Annahme Lamy's noch abweichende Formel involviren, und ich mit der Uebereinstimmung der Zahlen unter sich noch nicht ganz zufrieden bin, so verspare ich die Mittheilung auf eine spätere Zeit.

Das Jodthallium, welches zur Bestimmung dient, hat die Zusammensetzung TlJ , ist völlig luftbeständig und unveränderlich bei der Temperatur, bei welcher es gewogen wird. Es löst sich in Wasser

wenig, in angesäuertem Wasser schon merklicher und in Wasser, welches fixe Alkalien enthält, nicht minder merklich. Dagegen ist es in Salzlösungen der verschiedensten Art, sowie in Weingeist von 92 Proc. unlöslich, in mässig concentrirter und auch in starker Ammoniakflüssigkeit kaum irgend löslich. Schwefelammonium wirkt auf von Thalliumjodür ablaufende salzhaltige Waschwasser nicht, auf Ammoniak enthaltende so ebenfalls nicht, nach dem Eindampfen aber merklich.

Es ist daher die Bestimmung leicht ausführbar, wenn die heisse ammoniakalische Lösung des Thalliumsalzes, welche nicht zu verdünnt und nicht zu concentrirt sein mag, mit Jodkalium versetzt wird. Sogleich scheidet sich das Jodthallium aus, ballt sich wie Chlorsilber zusammen und lässt sich äusserst bequem und leicht filtriren. Man darf aber den Niederschlag nicht direct nach seiner Ausscheidung auf's Filter bringen; denn es scheiden sich oft noch während ein Paar Stunden die letzten Antheile des Jodürs an den Gefässwänden in kleinen glitzernden Krystallen aus. Gestatten die anwesenden Salze ein Auswaschen mit Weingeist, so wähle man diesen, andernfalls Ammoniakflüssigkeit zum Auswaschen. Ein besonderer Vorzug der Bestimmung als Jodür ist noch darin zu erblicken, dass die mit ammoniakalischem Wasser zu vollziehende Auswaschung sehr schnell beendet ist, während die Ermittlung anderer Bestandtheile von Thalliumsalzen, aus deren unlöslichen Verbindungen ein sonst leichtlösliches Thalliumsalz auszuwaschen ist, ihre grossen Mühseligkeiten hat; z. B. wenn aus schwefelsaurem Baryt salpetersaures Thalliumoxydul ausgewaschen werden soll, bedarf es grosser Mengen heissen Wassers.

Die einzige Unbequemlichkeit, welche man der Bestimmung des Thalliums als Jodür etwa vorwerfen könnte, ist die Nothwendigkeit, es auf gewogenem Filter zu wägen, ein Vorwurf, der aber eben so das Chlorür trifft und kaum ernstliche Berücksichtigung verdient. Manchmal schien es, als ob die Absetzung des Niederschlags auf dem Boden so vollständig wäre, dass man ohne Filter hätte decantiren können; aber es schwimmen doch kleine Theilchen Jodür auf der Oberfläche. Das Trocknen geschieht bei 115° C.

Eine andere Bestimmungsmethode habe ich versucht in der Umwandlung verschiedener Thalliumsalze (die dieses duldeten) in das schwefelsaure Oxydulsalz, welches bekanntlich in hoher Temperatur die überschüssige Schwefelsäure ruhig abrauchen lässt, indem es im Schmelzen bleibt, bis es neutral ist und, dabei keinen Gewichtsverlust an Thalliumoxydul durch Verflüchtigung erfährt — vorausgesetzt nämlich, dass eine bestimmte Temperatur nicht überschritten

wird. Ich habe viele und sorgsame Versuche gemacht, bei denen reines schön krystallisirtes, schwefelsaures Thalliumoxydul mit Schwefelsäure im Platinschälchen bei successiv gesteigerter Temperatur bis zu dem erforderlichen Punkt erhitzt wurde und habe in den meisten Fällen das ursprünglich angewandte Gewicht wieder bekommen, indem ich von Zeit zu Zeit die in der Hitze nur schwachen Rauch ausgebende Substanz wog. Es stellte sich dabei heraus, dass wenn das Platingefäss eine bei Tage sichtbare, nicht ganz dunkle, aber auch nicht helle Rothgluth erhält, die Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure bewerkstelligt ist, sobald nach einiger Zeit die Substanz keine Dämpfe beim Ueberblasen mehr bemerken lässt. Steigert man dann die Temperatur darüber hinaus, so treten gleich wieder Dämpfe auf, diese sind schwefelsaures Thalliumoxydul, welches in heller Rothgluth leicht und völlig sich verflüchtigt. Das gelbe Jodür zersetzt sich durch concentrirte Schwefelsäure in der Hitze leicht und vollständig, und ich habe mehrere Analysen desselben auf diese Art glücklich zu Stande gebracht. Aber die Bestimmung des Thalliums als Sulfat ist keine allgemein empfehlenswerthe, da man in der Ermittlung als Jodür eine bessere besitzt.

Die nachstehenden Belege, in denen hauptsächlich das Sulfat TiO , SO_3 benutzt worden ist, scheinen mir in gewisser Beziehung besser, oder mindestens eben so gut als Grundlage für die Berechnung des Aequivalents geeignet, als die Zahlen aus dem Chlorür, wenn dasselbe durch salpetersaures Silberoxyd gefällt wurde. Wenigstens habe ich gefunden, dass das Freiwaschen des Chlorsilbers vom salpetersauren Thalliumoxydul eine übermenschliche Geduld erfordert, und ich habe im Spectroskop fast immer noch Reaction des Thalliums im Chlorsilber bemerkt. Ein Gleiches ist es fast auch, wenn schwefelsaurer Baryt rein gewaschen werden soll, aus thalliumhaltiger Lösung gefällt. Aber ich habe stets zuerst das Thallium als Jodür und hierauf erst die Schwefelsäure ausgefällt, dann geht das Auswaschen leicht und schnell von Statten.

Es wurden erhalten aus		Daraus Atomgewicht des	
1,02 Gr.	TiO , SO_3 1,336 Grm. TiJ u. 0,47 Ba O, SO_3	$\text{TiO} = 213,1$	des $\text{Ti} = 205,1$
1,12 „	„ „ „ 1,483 „ „ „ 0,523 „ „ „	$\text{TiO} = 211,9$	„ $\text{Ti} = 203,9$
2,524 „	„ „ „ 3,312 „ „ „ 1,167 „ „ „	$\text{TiO} = 212,2$	„ $\text{Ti} = 204,2$
1,282 „	„ „ „ 1,683 „ „ „ 0,593 „ „ „	$\text{TiO} = 212,1$	„ $\text{Ti} = 204,1$

Dieses aus der Schwefelsäurebestimmung berechnete Atomgewicht zeigt noch so erhebliche Abweichungen in einzelnen Zahlen, dass es nur vorläufig und zwar abgerundet $= 204$ angenommen werden mag. Das verwendete Sulfat war absolut rein, vorher geschmolzen und wurde

mit der grössten Sorgfalt, wie sich von selbst versteht, analysirt. Aber die Wägung mit Filter beim Jodür und die Verbrennung des Filters beim schwefelsauren Baryt, sind Manipulationen, die eine äusserst scharfe Atomgewichtsbestimmung etwas beeinträchtigen.

Die Resultate, welche ich aus Untersuchung eines gut krystallisirten Doppelsalzes von unterschwefligsaurem Natron-Thalliumoxydul erhalten habe und an einem anderen Ort mittheilen werde, haben rücksichtlich der Aequivalentbestimmung zu einer ähnlichen Zahl, wie die obige, geführt, verdienen aber wegen der Mehrzahl der Operationen, die dabei erforderlich waren, nicht mehr Vertrauen als obige, sondern bestätigen nur die Annahme der Zahl 204, wie sie Lamy gefunden hat. Mehrere Versuche nach verschiedenen Richtungen hin haben mir keine Thalliumverbindung bis jetzt in die Hände gespielt, die sich zur Atomgewichtsbestimmung etwa mittelst Titrirung recht gut eignete.

Ueber Kohlensäurebestimmung.

Von

Dr. F. Mohr.

Unter den Methoden, die Kohlensäure maassanalytisch zu bestimmen, zeichnet sich besonders jene von Pettenkofer durch die Leichtigkeit der Ausführung, Sicherheit und Schärfe aus. Sie besteht bekanntlich darin, dass ein Barytwasser von bekannter Stärke in bestimmter Menge angewendet wird um die Kohlensäure zu absorbiren, und dass die Menge des nicht gebundenen Baryts durch Zehntelkiesäure oder Zehntelsalpetersäure mit Hilfe von Curcumapapier zurückgemessen wird. Wir setzen dieses Verfahren, über dessen Vortrefflichkeit Alle einverstanden sind, als bekannt voraus. Es ist fast die einzige Titrimethode, deren sichtbarer Fortgang nicht mit einem kleinen Ueberschusse des Fällungsmittels endigt. So ist es bei Lakmus, Jodlösung, Chamäleon, chromsaurem Kali, wobei immer der eigentliche Punkt der Zersetzung eben überschritten wird. Bei Pettenkofer's Methode wird er erreicht, aber nicht überschritten. In so weit von reiner oder gasförmiger Kohlensäure die Rede ist, hat der Erfinder die Methode selbst vollkommen ausgebildet. Es kommen jedoch auch Fälle vor, wo man die Kohlensäure nicht rein, sondern mit doppelt kohlensauren Salzen vermischt vorfindet, und in diesem Falle ist ein besonderes Verfahren geboten.

Betrachten wir die Beziehungen des Barytwassers zu den möglicherweise vorkommenden Stoffen, so können wir folgende Fälle unterscheiden.