

### 56. G. Neumann: Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Thalliums.

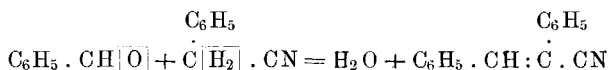
[Mittheilung aus dem anorganischen Laborat. der Kgl. technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 24. Januar.)

Bei den analytischen Untersuchungen für eine experimentelle Arbeit, betitelt: »Ueber die Doppelsalze des Thallichlorids mit andern Metallchloriden« hatte ich wiederholt Gelegenheit die vielen Mängel der bisher bekannten Methoden zur quantitativen Bestimmung des Thalliums kennen zu lernen. Es sei mir gestattet, indem ich mir vorbehalte eine Kritik über die Misstände und die Unbrauchbarkeit der zumeist angewendeten analytischen Wage an einem andern Orte zu geben, kurz eine Bestimmungsweise anzuführen, die sich vor den bisher bekannten durch Genauigkeit der Resultate, durch Einfachheit der Operationen und am meisten durch die Schnelligkeit auszeichnet, mit der sie sich erledigen lässt <sup>1)</sup>.

die Condensation mit Bittermandelöl ein vorzügliches Mittel dar. Versetzt man Benzyleyanid mit Natriumäthylat (1.4 Theile Natrium auf 20 Theile abs. Alkohol) und Bittermandelöl [ganz in der Weise, wie es Claisen bei seinen schönen Synthesen mittelst Natriumäthylat beschrieben hat], so erwärmt sich das Gemisch, und beim Erkalten erstarrt es zu einem Krystallbrei von Phenylzimmtsäurenitril, welches auf diese Weise mit quantitativer Ausbeute erhalten wird.

Die Reaction vollendet sich innerhalb weniger Augenblicke und liefert das Nitril nach der Gleichung:



Der Körper, welcher bei 88° C. schmilzt und ohne Zersetzung destillirt, soll bei anderer Gelegenheit näher beschrieben werden.

Die entsprechende Condensation tritt aber mit dem Nitril der Hydratropasäure [Methylphenylelessigsäure]  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CN}$  nicht ein, welches auf Bitter-

mandelöl unter diesen Umständen nicht einwirkt. Dies verschiedene Verhalten kann zur raschen qualitativen Unterscheidung dienen, wird sich aber ebenso gut auch zur Trennung des primären von den secundären Benzyleyaniden benutzen lassen, da man aus einem Gemisch das Benzyleyanid durch Bittermandelöl in der Gestalt der festen und sehr hoch siedenden Benzylidenverbindung mit Leichtigkeit abscheiden kann.

V. M.

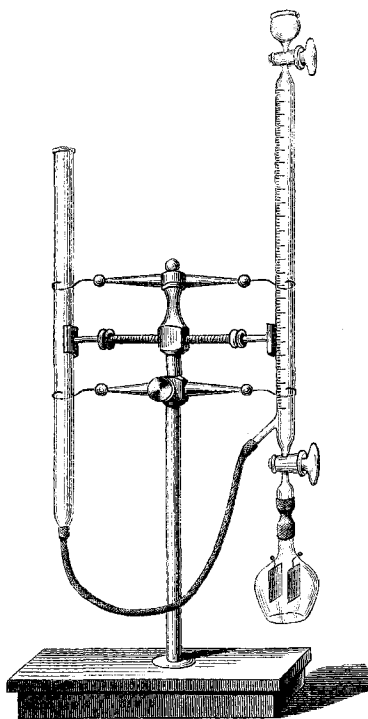
<sup>1)</sup> Ich zweifle nicht daran, dass diese von mir zu beschreibende analytische Methode auch für die Trennungen und quantitativen Bestimmungen anderer Metalle mit Vortheil zu benutzen ist.

Bekanntlich scheidet sich das Thallium<sup>1)</sup> als Metall aus einer mit Ammoniumoxalat versetzten Lösung durch Elektrolyse quantitativ aus. Das gefällte Metall ist aber wegen seiner grossen Attractionskraft für den Sauerstoff der Luft als solches nicht zur Wägung geeignet<sup>2)</sup>. Es lag nun die Vermuthung nahe, dass elektrolytisch ausgeschiedene Legirungen des Thalliums z. B. mit dem Quecksilber, Kupfer, Eisen oder Nickel, welche sich viel schwerer als das Element allein oxydiren sollen, zur gravimetrischen Bestimmung des Thalliums brauchbar seien. Aber diese Meinung bestätigte sich nicht, dagegen gelang es, das elektrolytisch gefällte Thallium durch die ihm äquivalente Menge Wasserstoff mit Hülfe des Hydrometers<sup>3)</sup> zu bestimmen.

Für diesen Zweck wurden Kölbchen<sup>4)</sup> von ca. 100 ccm Inhalt angefertigt, welche zwei sich gegenüberstehende ca. 9 ccm grosse Platinplatten enthalten. Von diesen Platinblechen gehen Platindrähte aus, die durch die Wandung des Kolbenhalses führen und in kleinen Ringen endigen (Fig. I.).

In diesen Gefässen wurden die mit ca. 5 g Ammoniumoxalat versetzten Thalliumsalze, schwach erwärmt, elektrolytirt. Die Stärke des zu verwendenden Stromes muss 0.1 Volt. sein. 0.6—0.8 g Metall scheiden sich in 7 Stunden fest haftend auf der Kathode aus. Die Beendigung der Elektrolyse wird durch das Verhalten der in dem Kolben befindlichen Flüssigkeit gegen Schwefelammonium erkannt. Da während der Elektrolyse das Ammoniumoxalat in Carbonat übergeht und dieses beim Zersetzen mit Säuren so bedeutende Mengen von Kohlensäure entwickelt, dass das Hydrometer die entbundene Gas-

Fig. I.



<sup>1)</sup> Vergl. Classen, Quantitative chemische Analyse durch Elektrolyse, 2. Auflage, S. 67.

<sup>2)</sup> Vergl. Classen, Quantitative chemische Analyse durch Elektrolyse, 2. Auflage, S. 68.

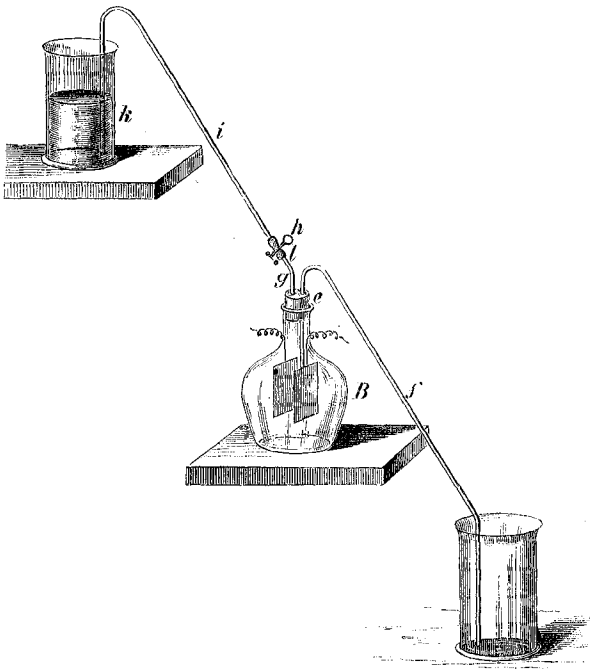
<sup>3)</sup> G. Neumann, Fresenius Zeitschr. f. analyt. Chemie 1887, 531.

<sup>4)</sup> Solche Gefässe fertigt: Corn. Heinz, Aachen, Templergraben.

menge nicht zu fassen vermag, wird die Flüssigkeit durch Abhebern aus dem Zersetzungsgefäß entfernt. Es darf aber das Thallium aus oben angeführten Gründen nicht mit der 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 (Fig. II.):

Fig. II.



Das Kölbchen *B* wird durch den zweifach durchbohrten Stopfen *e* verschlossen, durch die eine Oeffnung geht der Heber *f*, durch die andere die kurze Röhre *g*; diese führt durch den mit Quetschbahn *h* versehenen Gummischlauch *l* nach dem gefüllten Heber *i*, dessen kurzer Schenkel in einen hochstehenden Behälter *k* taucht. Die Vortheile einer solchen Vorrichtung sind augenscheinlich. Ist ca. 1 L Wasser durch den Kolben *B* 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.

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 gross, dass geringe Fehler beim Ablesen der Quantität Wasserstoff das Resultat deutlich wahrnehmbar beeinflussen, aber niemals ist der Fehler bei exactem Arbeiten grösser als 0.2 pCt.

Diese Methode lässt 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. Von den vielen von mir nach dieser Methode gemachten Analysen führe ich nur die folgenden Resultate beim Thallo-sulfat ( $Tl_2SO_4$ ) an.

Analysen:

Berechnet für $Tl_2SO_4$		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
Tl	80.98	81.13	81.05	81.12	81.09 pCt.

## 57. Alex. Classen: Quantitative Analyse durch Elektrolyse.

[Siebente Mittheilung.]

(Aus dem anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Aachen.)

(Eingegangen am 24. Januar.)

### I.

#### Apparat zur Reduction von Stromstärken.

Bei Anwendung von galvanischen Elementen zur Ausführung von Analysen ist man bekanntlich genöthigt, einen Widerstand in den Stromkreis der Batterie einzuschalten, wenn es sich darum handelt, den Strom auf ein bestimmtes Maass zu reduciren. In meinem Handbuch der chemischen Analyse durch Elektrolyse habe ich <sup>1)</sup> eine Anzahl von Rheostaten beschrieben, welche für gedachte Zwecke Verwendung finden können und sich bisher gut bewährt haben. Bei Aus-

<sup>1)</sup> S. 33 u. f.