

Quantitative Bestimmung des Thalliums nach dem Verfahren der inneren Elektrolyse durch Anodenabscheidung des Thallium(III)-Oxyds¹⁾

VON AL. LIPTSCHINSKY

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

In der vorliegenden Arbeit wird ein neues elektro-analytisches Verfahren zur schnellen und genauen Bestimmung des Thalliums mittels einer durchaus einfachen Apparatur vorgeschlagen. Die quantitative Bestimmung des Thalliums erfolgt in der Form eines Thallium(III)-oxyds, welches sich an der Platinelektrode (der Anode) abscheidet. Die Möglichkeit, eine innere Analyse mit einem auf einer indifferenten Elektrode verlaufenden Oxydationsprozesses durchzuführen, wurde bisher nicht zu analytischen Zwecken benutzt. Es wurde festgestellt, daß die Zusammensetzung des sich an der Anode abscheidenden Niederschlages der Formel Tl_2O_3 entspricht. Das Vorhandensein von Ag^+ n. a. stört nicht die genaue Bestimmung des Thalliums.

Das neue Verfahren zur Bestimmung des Thalliums beruht auf der Tatsache, daß es möglich ist, eine innere Elektrolyse mit verlaufendem Oxydationsprozeß auf einer indifferenten Elektrode durchzuführen. Zur analytischen Bestimmung wurden bisher keine derartigen Vorgänge bei der chemischen Analyse verwertet. Die Möglichkeit, auch diese Vorgänge beim Verfahren der inneren Elektrolyse auszunutzen, wird durch den Charakter der von AL. LIPTSCHINSKY, B. SAGORTSCHEW und CHR. SCHEJTANOV vorgeschlagenen Versuchsreihe bedingt^{2) 3)}.

Die Bestimmung des Thalliums beruht auf folgendem Prinzip: Wird eine mit Kollodium überzogene Hülse, die PbO_2 , vermischt mit verdünnter Schwefelsäure, enthält, und eine Netzelektrode, die mit PbO_2 mitverbunden ist, in ein Becherglas mit gelöstem Thalliumsalz getaucht, so setzt unter den geschaffenen Bedingungen eine

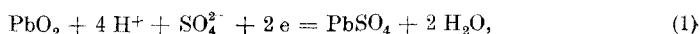
¹⁾ Vorgetragen auf der Chemie-Dozententagung in Jena von B. SAGORTSCHEW, Mai 1956.

²⁾ B. SAGORTSCHEW, AL. LIPTSCHINSKY u. CHR. SCHEJTANOV, Jahrbuch des Institutes für chemische Technologie, Sofia, Bd. 2, H. 2, 29 (1955).

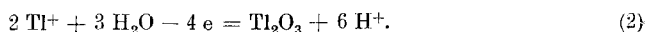
³⁾ B. SAGORTSCHEW, AL. LIPTSCHINSKY u. CHR. SCHEJTANOV, J. prakt. Chem. (4) 3, 40 (1956).

Abscheidung des Thallium(III)-oxyds an der Platinelektrode ein. Die Bildung des Niederschlages ist darauf zurückzuführen, daß der Wert des Oxydationspotentials des doppelten $\text{Tl}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ / 2 \text{Tl}^+ + 3 \text{H}_2\text{O}$ (3) weit niedriger ist, als der des doppelten $\text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} / \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Die an der Kathode (PbO_2) und der Anode (der Platinelektrode) verlaufenden Vorgänge sind wie folgt:

an der Kathode



an der Anode

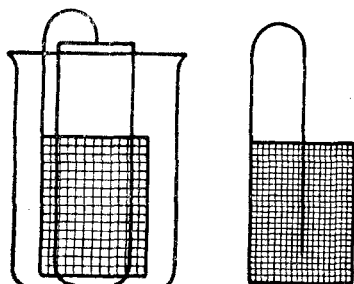


Zufolge des Prozesses (1) entsteht in PbO_2 ein Mangel an Elektronen, der eine Bewegung der freien Elektronen an der Platinelektrode zur Kathode (PbO_2) hervorruft. Auf diese Weise ergibt sich die Platinelektrode als positiv geladen, und an ihr wird das Entstehen von Oxydationsprozessen möglich, wenn das Oxydationspotential des in der Lösung befindlichen Reduktors erreicht wird.

Versuchsteil

Sämtliche Versuche in der vorliegenden Arbeit wurden mit zwei Lösungen aus Thalliumsulfat durchgeführt, die aus dem Präparat Tl_2SO_4 der Firma „Ciba“, Basel, zubereitet wurden. Die Konzentration der genannten Lösungen wurde durch sorgfältige Verdampfung in einem Platintiegel der bestimmten mit H_2SO_4 angesauerten Mengen der Ausgangslösungen festgestellt. Die Zerlegung der Säure sowie die Kalzinierung des Restes wurde in einem doppelten Tiegel bei Dunkelrotglut ($600 \pm 10^\circ \text{C}$) bis zum konstanten Gewicht vorgenommen. Die aus den parallelen Bestimmungen erhaltenen Ergebnisse stimmten untereinander überein: 21,7 mg Thallium sind in 20 ml Lösung I und 29,5 mg Thallium in derselben Menge der Lösung II enthalten.

Die Bestimmungen des Thalliums wurden unter Einhalten folgender Bedingungen durchgeführt. In ein Jenaer Becherglas von 150 ml ($d = 5 \text{ cm}$) füllte man 20 ml von der Ausgangslösung (I oder II) eines Thalliumsalzes, die durch destilliertes Wasser bis auf 50 ml verdünnt wurde. In die Lösung tauchte man eine mit Kollodium überzogene Hülse (vom Außendurchmesser $d = 2,8 \text{ cm}$ und $h = 8,0 \text{ cm}$) ein, worin man bis zum $\frac{3}{4}$ ihres Rauminhaltes PbO_2 und verdünnte Schwefelsäure, gerührt zu einem dicken Brei, sowie die mit dem PbO_2 kurzgeschlossene Netzplatinelektrode (von $d = 3,3 \text{ cm}$ und $h = 3,9 \text{ cm}$) in der auf Abb. 1 gezeigten Weise untergebracht hatte.



a

Abb. 1. Die bei der Bestimmung von Thallium benutzte Vorrichtung; a = Platinelektrode

Die zur Arbeit benötigte Hülse wurde auf dieselbe Weise bereitet wie bei der Bestimmung des Kupfers^{2) 3)}. Eine solche Hülse kann mehrmals bei den Bestimmungen benutzt werden. In

unserem Falle wurde ein und dieselbe Hülse (ohne ihre Ladung von PbO_2 und H_2SO_4 auszuwechseln) mehr als 50mal bei den Bestimmungen von Thallium verwendet, ohne ihre Eigenschaften ungünstig zu beeinflussen.

Bei dem Eintauchen der Hülse samt der Platinelektrode in die Lösung von Tl_2O_3 bildet sich sofort ein grauschwarzer Niederschlag von metallischem Aussehen, der beim Erhitzen in konzentrierter Salpetersäure unlöslich ist und dicht an der Anode haftet.

Unter Berücksichtigung der Arbeiten über die elektroanalytischen Bestimmungen des Thalliums, wo sich das Thallium an der Anode⁴⁻¹²) abscheidet, sollte man annehmen, daß die Zusammensetzung des so erhaltenen Niederschlages der Formel Tl_2O_3 entspreche. Sogar die allerersten Ergebnisse der Orientierungsbestimmungen haben gezeigt, daß bei der Annahme einer solchen Zusammensetzung des abgeschiedenen Niederschlages die Angaben von Thallium denen durch das Thalliumsulfat-Verfahren erhaltenen nahestehen.

Als die Bestimmung des Thalliums als abgeschlossen galt, wurde die Platinelektrode jedesmal aus der Flüssigkeit herausgenommen und sorgfältig zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen. Nach dem Temperieren wurde die Elektrode gewogen, und nach der Ermittlung des Gewichtes des abgeschiedenen Tl_2O_3 die Menge des Thalliums in der Lösung berechnet. Es sei noch erwähnt, daß das gebogene Ende der Platinelektrode beim Stehen im Brei aus PbO_2 und H_2SO_4 beschmutzt wird. Diese Verunreinigungen lassen sich aber leicht durch einen starken Wasserstrahl destillierten Wassers mittels einer Spritze beseitigen. Ist das letztere als eine Unbequemlichkeit anzusprechen, so wird es durch den Vorteil des idealen Kontaktes zwischen Anode und Kathode vollständig ausgeglichen.

Die Ergebnisse der durchgeführten Bestimmungen des Thalliums sind in der Tab. 1 angeführt.

Der größte Teil der in der Tabelle gezeigten Versuche hatte zum Ziel, die günstigsten Bedingungen für eine genaue und rasche Bestimmung des Thalliums festzustellen. Aus den Angaben der Tabelle sind diese Bedingungen leicht ersichtlich.

Vor allem kommt der Einfluß des Zusatzes aus NH_4NO_3 zum Vorschein. Verläuft die Elektrolyse beim Vorhandensein von NH_4NO_3 , so wird die Bestimmung des Thalliums, infolge der Steigerung der Leitfähigkeit des Elektrolyts, in ganz kurzer Zeit abgeschlossen.

Die Angaben der Tabelle zeigen auch, daß während der Elektrolyse eine beständige Temperatur der Lösung von 60–70° C zu unterhalten ist, was ebenso eine schnellere Abscheidung des Tl_2O_3 an der Anode begünstigt.

Die in der Tab. 1 angeführten Ergebnisse zeigen schließlich, wie lange die Zeit der Bestimmung dauern soll. Da die Abhängigkeit zwischen der an der Platinelektrode abgeschiedenen Tl-Menge und der Zeit des Verlaufs der Elektrolyse selbst ein Zeichen vom Abschluß der Bestimmung ist, so wurde diese Abhängigkeit zum Gegenstand eingehender Untersuchungen in unserer Arbeit. Die zur Klärung dieser Frage durchgeführten Ver-

4) J. BESSON, C. R. heb. Séances Acad. Sci. **224**, 1226 (1947); **225**, 1154 (1947).

5) M. HEIBERG, Z. anorg. Chem. **35**, 347 (1903).

6) G. GALLO u. G. CENNI, Gazz. chim. Ital. **39**, I, 285 (1909); Atti Accad. Lincei (5) **17**, II, 276 (1908).

7) G. MORDEN, J. Amer. chem. Soc. **31**, 1045 (1909).

8) W. DIETERLE, Z. Elektrochem. **29**, 493 (1923).

9) A. GUTBIER u. W. DIETERLE, Z. Elektrochem. **29**, 457 (1923).

10) A. ILEK u. J. LUKAS, Coll. Trav. chim. Tchecosl. I, 417 (1929).

11) J. BESSON, Anal. Chim. Acta **3**, 158 (1949).

12) G. NORWITZ, Anal. Chim. Acta **5**, 518 (1951).

Tabelle 1

Nr. der Probe	Genommen Tl mg	Erhalten Tl ₂ O ₃ mg	Be-rechnet Tl mg	Dauer d. Elektrolyse Min.	Zusatz NH ₄ NO ₃ g	Weitere Bedingungen der Bestimmung
1	21,7	20,9	18,7	30	—	Bei 20—22° C
2	21,7	21,8	19,5	60	—	Die Lösung wird nur zu Beginn der Bestimmung auf 60—70° C erhitzt
3	21,7	22,6	20,2	90	—	Die Lösung wird nur zu Beginn der Bestimmung auf 60—70° C erhitzt
4	21,7	22,8	20,4	30	—	Die Lösung wird ununterbrochen bei 60—70° C erhitzt ¹³⁾
5	21,7	23,2	20,8	45	—	
6	21,7	23,8	21,3	60	—	
7	21,7	23,9	21,4	60	—	
8	21,7	24,3	21,7	30	2,0	
9	21,7	24,2	21,7	30	1,0	
10	21,7	24,3	21,7	30	1,0	
11	29,5	33,1	29,6	30	1,0	
12	29,5	32,9	29,4	30	1,0	
13	21,7	24,3	21,7	45	1,0	
14	21,7	24,3	21,7	45	2,0	
15	21,7	24,3	21,7	45	1,0	In schwefelsaurer Lösung mit p _H =1,8
16	29,5	32,9	29,4	45	1,0	In schwefelsaurer Lösung mit p _H =1,5
17	29,5	33,0	29,5	45	1,0	In schwefelsaurer Lösung mit p _H =1,5
18	29,5	33,0	29,5	45	2,0	
19	29,5	33,1	29,6	45	1,0	
20	29,5	33,0	29,5	45	1,0	
21	21,7	24,4	21,8	60	1,0	
22	21,7	24,3	21,7	60	1,0	
23	21,7	24,3	21,7	60	1,0	
24	29,5	32,8	29,4	60	1,0	
25	29,5	33,0	29,5	210	1,0	
26	29,5	33,0	29,5	300	1,0	
27	29,5	33,0	29,5	720	1,0	
28	59,0	64,6	57,8	45	1,0	
29	59,0	66,0	59,1	60	1,0	
30	59,0	66,1	59,1	60	1,0	
31	59,0	66,0	59,1	75	1,0	
32	59,0	66,1	59,1	210	1,0	

suche erfolgten unter vollkommen gleichen Bedingungen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind auf Abb. 2 dargestellt.

Aus dem Verlauf der Kurve des Niederschlagens des Thalliums aus der Lösung I und II, sowie aus den Angaben der Tab. 1 ist zu erkennen, daß die vollständige Abscheidung des Thalliums in 30 Minuten erfolgt. Diese Zeitdauer ist jedoch die minimale Grenze,

¹³⁾ Diese Bedingung wurde bei allen nachfolgenden Versuchen eingehalten.

und es ist zu empfehlen, den Verlauf der Elektrolyse zu verlängern — beispielsweise auf 45 Minuten. Die Dauer der elektroanalytischen Bestimmungen bei mehr angereicherten Lösungen des Thalliums soll selbstverständlich verlängert werden. So z. B. können sich, wie die Angaben der Proben 28–30 zeigen, 59,0 mg Tl nicht mehr vollständig in 45 Minuten abscheiden, sondern in 60 Minuten.

Um zu prüfen, ob sich die Zusammensetzung des Niederschlages bei einer länger dauernden Elektrolyse nicht verändert, wurden einige Bestimmungen des Thalliums vorgenommen, bei denen man die Lösung mit der Hülse und dem Elektrolyt länger stehen ließ (Proben Nr. 25–27 und 31, 32). Diese Versuche zeigten unbestreitbar, daß in der Zusammensetzung des Niederschlages keine Veränderungen eintreten, da unter den Bedingungen der Bestimmung das Gewicht des Niederschlages immer dasselbe blieb.

Da aus der Literatur hervorgeht, daß in dem bei der Anodenabscheidung erhaltenen Tl_2O_3 Verunreinigungen von Sulfationen vorhanden sind¹⁰⁾, wurde eine Untersuchung vorgenommen, um festzustellen, ob auch das unter den Bedingungen des für das Thallium-Verfahren abgeschiedene Tl_2O_3 dieselben Ionen absorbiert. Zu diesem Zwecke wurde eine salpetrige Lösung aus Tl_2O_3 erhalten bei ungefähr 20 Bestimmungen des Thalliums (d. h. ungefähr 0,66 g Tl_2O_3) zubereitet. Diese Lösung wurde verdampft, um den größten Teil von HNO_3 zu beseitigen und darauf mit wenig Wasser verdünnt. Dieser Lösung wurde eine andere Lösung von $Ba(NO_3)_2$ zugesetzt und das Gemisch ließ man eine Zeitlang liegen. Es machte sich eine ganz schwache Opaleszenz von $BaSO_4$ bemerkbar. Auf diese Weise wurde nachgewiesen, daß im Niederschlage praktisch keine SO_4^{2-} enthalten sind.

Als Beweis, daß das Tl_2O_3 keine SO_4^{2-} aus seiner Lösung absorbiert, können auch die Proben Nr. 29–32 dienen. Die letzteren sind mit Lösungen von doppelt so großer Konzentration der SO_4^{2-} und Tl^+ durchgeführt worden, trotzdem aber stimmen die Ergebnisse vom Thallium völlig mit den eigentlichen überein.

Bei den elektrolytischen Bestimmungen des Thalliums durch Anodenabscheidung des Thalliumoxyds ist es in gewissen Fällen^{6) 8)} zu empfehlen, daß man die Elektrode mit dem abgeschiedenen Niederschlag auf 160–170° C bis zum konstanten Gewicht erhitzt. Dies wird zwecks Entfernung des Wassergehaltes aus dem Niederschlage vorgenommene. In diesem Zusammenhang wurden folgende Versuche angestellt. Eine im voraus gewogene Elektrode samt dem darauf abgeschiedenen Tl_2O_3 ließ man in einem Trockenschrank bei $165 \pm 2^\circ C$ eine Stunde lang stehen und wog sie dann wieder. Unter den Bedingungen dieser Versuche wurde kein Gewichtsunterschied vor und nach dem Erhitzen bis an die oben erwähnte Temperatur festgestellt.

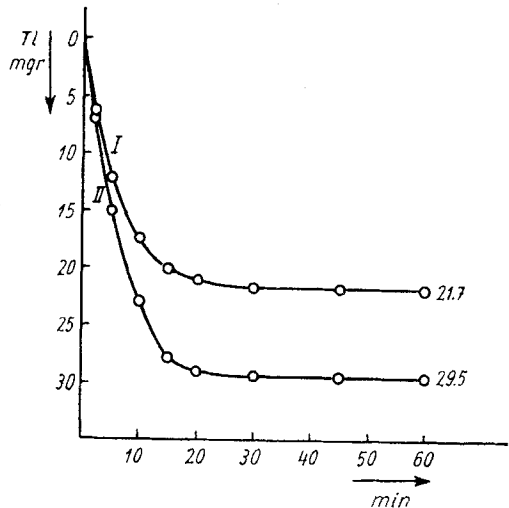


Abb. 2. Die Kurve des Niederschlagens des Thalliums aus Thalliumsulfat-Lösung I und II

Einige Bestimmungen des Thalliums wurden ebenso mit einer sauren Lösung durchgeführt. Diese Versuche hatten hauptsächlich zum Ziel die Ergebnisse einer eventuell quantitativen Bestimmung des Thalliums beim Vorhandensein von Ionen, deren Anwesenheit das Einhalten niedriger p_H in der Lösung erfordert. Die Ergebnisse dieser Versuche (Proben Nr. 15–17), durchgeführt mit schwefelsauren Lösungen, zeigen, daß die Abscheidung des Thalliums sogar aus Lösungen mit $p_H = 1,5$, eine quantitative ist und keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Bestimmungen hat. Das Aussehen sowie die übrigen Eigenschaften des Niederschlages verändern sich auch unter diesen Bedingungen nicht.

Es ist hervorzuheben, daß das hier vorgeschlagene Verfahren zu einer quantitativen Bestimmung des Thalliums äußerst anspruchslos ist in bezug auf die Reinheit der zur Anfertigung des Katalys benutzten Reaktive. Bei der Arbeit wurde technisches PbO_2 benutzt und das hatte keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Ergebnisse des Thalliums.

Zum Schluß wurde die Aufgabe gestellt festzustellen, ob die Bestimmung des Thalliums beim Einhalten der Bedingungen des vorgeschlagenen Verfahrens auch beim Vorhandensein von Silber erfolgen kann. Der Grund dazu, die Frage in erster Linie nach der Abscheidung des Thalliums vom Silber und nicht von anderen Metallen zu stellen, ist darauf zurückzuführen, daß wegen der vielen verwandten Eigenschaften des Tl^+ und Ag^+ (Ag^+ - und Tl^+ - Ionen werden ein und derselben analytischen Gruppe zugeordnet) ihre Trennung auf besonders große Schwierigkeiten stößt. Die Bestimmung des Thalliums in Anwesenheit von Silber war ein Gegenstand vieler Arbeiten, so daß in der Literatur eine Menge Verfahren zu ihrer Ausführung vorgeschlagen wurden.

Die zur Klärung dieser Frage angestellten Versuche haben gezeigt, daß das Vorhandensein von Ag^+ in der Lösung keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Bestimmung von Thallium hat. Ohne irgendwelche Modifikationen des Verfahrens vorzunehmen, wurden einige Bestimmungen des Thalliums (21,7, 29,5 und 59,0 mg Tl) beim Vorhandensein von verschiedenen Mengen Silber (63,0, 630,0, 2520,0 und 3150,0 mg Ag) bei einer Gesamtmenge der Lösung 50 ml durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse vom Tl sind dieselben wie beim Vorhandensein des Silbers: 21,8, 21,8, 29,5, 29,5, 59,0, 59,2 mg Tl.

Die vorläufig noch nicht vollständigen Versuche für eine quantitative Bestimmung des Thalliums beim Vorhandensein auch anderer Ionen zeigen, daß unter den Bedingungen des ausgearbeiteten Verfahrens die Bestimmungen des Thalliums beim Vorhandensein einer großen Anzahl auch anderer Ionen erfolgen können. Auf diese Weise entsteht die Möglichkeit, Thallium auch in Zink, Kadmium und dergleichen mehr zu bestimmen, was bisher mit großen Schwierigkeiten verbunden war.

Zusammenfassung

1. Es wird ein rasches, genaues, leicht durchführbares Verfahren von sehr guter Reproduzierbarkeit zur quantitativen Bestimmung des Thalliums durch Anodenabscheidung des Thallium(III)-oxyds ausgearbeitet.

2. Das Verfahren beruht auf der Tatsache, daß eine innere Elektrolyse mit Verlauf eines Oxydationsprozesses auf einer indifferenten Elektrode möglich ist.

3. Es wird gezeigt, daß die Zusammensetzung des an der Anode abgeschiedenen Niederschlages der Formel Tl_2O_3 entspricht; der Niederschlag absorbiert praktisch keine SO_4^{2-} und enthält kein eingeschlossenes Wasser.

4. Das Vorhandensein von Ag^+ in der Lösung stört nicht die genaue Bestimmung des Thalliums, sogar wenn das Verhältnis $Ag:Tl$ ungefähr 100:1 ist.

5. Es wird die Möglichkeit zur Anwendung des Verfahrens der quantitativen Bestimmung des Thalliums auch in Anwesenheit anderer Ionen ausprobiert.

6. Das vorgeschlagene Verfahren ist vollkommen anspruchslos in bezug auf die Reinheit, der PbO_2 und H_2SO_4 . Zur Bestimmung des Thalliums können auch technische Produkte Verwendung finden.

Sofia, Chemisch-technologisches Institut.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Juni 1956.