

# Die mikroanalytische Bestimmung des Thalliums und des Bleis.

Von **Ludwig Moser** und **Wilhelm Reif**.

Aus dem Institut für analytische Chemie, Technische Hochschule Wien.

(Eingelangt am 30. Mai 1930.)

## 1. Die Mikrobestimmung des Thalliums als Thallochromat.

Zur Bestimmung geringer Mengen von Thallium stehen bisher nur wenige Methoden zur Verfügung. C. STICH<sup>1)</sup> benutzt die Fällung des Thalliums als Sulfid zur kolorimetrischen Bestimmung. Von J. PROSZT<sup>2)</sup> stammt eine maßanalytische Mikrobestimmung, bei der das durch KJ aus einer Thallisalzlösung ausgeschiedene Jod gemessen wird.

Vorliegende Arbeit bringt eine gravimetrische Mikrobestimmung des Thalliums, fußend auf der von L. MOSER und A. BRUKL<sup>3)</sup> gegebenen Makrofällung des Thalliums als Chromat. Unter Benützung dieser Arbeitsvorschrift kann die Mikrofällung als  $Tl_2CrO_4$  wie folgt vorgenommen werden.

Die in einer Fällungseprouvette befindliche Thallosulfatlösung, deren Volumen nicht mehr als 6 bis 8 cm<sup>3</sup> betragen soll, wird mittels einer Kapillare mit einigen Tropfen konzentriertem Ammoniak versetzt und im Wasserbadeinsatz bis nahe zum Sieden erhitzt. Dann gibt man so viel  $K_2CrO_4$  (in gelöster Form) zu, daß eine ungefähr 2%ige Lösung davon entsteht. Es scheidet sich ein gelber Niederschlag von Thallochromat  $Tl_2CrO_4$  aus. Bei eventueller Anwesenheit von Ammonsalzen, die die Löslichkeit des Niederschlages erhöhen, setzt man nachher in der Kälte noch

<sup>1)</sup> Pharm. Ztg., **74**, 27 (1928) (C. Bl., **I**, 932 [1929]).

<sup>2)</sup> Ztschr. f. analyt. Chem., **73**, 401 (1928).

<sup>3)</sup> Monatshefte f. Chem., **47**, 709 (1926).

einige Kubikzentimeter 50%igen Alkohol zu. Nach halbstündigem Stehen in der Kälte wird der Niederschlag durch ein PREGL'sches Filterröhrchen abgesaugt, zuerst mit einer 1%igen  $K_2CrO_4$ -Lösung, dann mit 50%igem Alkohol solange gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr gelb gefärbt ist. Schließlich spült man mit absolutem Alkohol nach, saugt trocken und bringt das Filterröhrchen in den Trockenblock. Man trocknet unter Durchsaugen von Luft 10 Minuten in der weiten und 5 Minuten in der engen Bohrung bei  $120^\circ C$ . Nach halbstündigem Abkühlen wird der Niederschlag als  $Tl_2CrO_4$  gewogen. Er enthält 77,85% Tl.

Die erhaltenen Resultate sind nachfolgend angegeben.

1 cm<sup>3</sup>  $Tl_2SO_4$ -Lösung = 0,399 mg  $Tl_2CrO_4$ .

cm <sup>3</sup>	Gefunden		Berechnet	Differenz
	$Tl_2CrO_4$ mg	Tl mg	Tl mg	$\Delta$ mg
5,0	2,004	1,561	1,554	+ 0,007
4,0	1,600	1,245	1,243	+ 0,002
3,0	1,190	0,927	0,933	— 0,006
2,5	0,996	0,776	0,777	— 0,001
1,0	0,405	0,315	0,311	+ 0,004
6,0	2,403	1,871	1,865	+ 0,006

## 2. Die Mikrobestimmung des Bleis als Bleiphosphat.

Für die mikroanalytische Bestimmung des Bleies sind schon zahlreiche Methoden bekannt. R. STREBINGER<sup>4)</sup> bestimmt das Blei in Lötmetall durch Wägung als  $PbSO_4$ . Ebenso benützt A. BENEDETTI-PICHLER<sup>5)</sup> diese Verbindung als Wägungsform. W. DENIS und MINOT<sup>6)</sup> scheiden das Blei aus salpetersaurer Lösung elektrolytisch als  $PbO_2$  ab und bestimmen dieses jodometrisch. Ähnlich geht auch H. BERNHARDT<sup>7)</sup> vor, er schlägt das Blei elektrolytisch als  $PbO_2$  nieder, bringt dann die Anode in angesäuerte KJ-Lösung und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,001n- $Na_2S_2O_3$ . J. KUHLMANN und J. GROSSFELD<sup>8)</sup> bestimmen

<sup>4)</sup> Österr. Chem.-Ztg., **21**, 76 (1918).

<sup>5)</sup> Ztschr. f. analyt. Chem., **70**, 257 (1927).

<sup>6)</sup> Journ. Biol. Chem., **38**, 449 (1919) (C. B., **III**, 680 [1920]).

<sup>7)</sup> Ztschr. f. analyt. Chem., **67**, 97 (1925).

<sup>8)</sup> Ztschr. f. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel, **49**, 270 (1925) (C. B., **II**, 1545 [1925]).

geringe Mengen Blei durch jodometrische Titration von  $\text{PbCrO}_4$ . Nach W. GEILMANN und R. HÖLTJE<sup>9)</sup> gibt die direkte jodometrische Messung von  $\text{PbCrO}_4$  nur ungenaue Werte. Nach ihnen ist es besser, das Blei in essigsaurer Lösung mit  $\text{KJO}_3$  zu fällen, zu zentrifugieren, und in einem aliquoten Teil des Zentrifugats den Jodatüberschuß zu ermitteln. L. S. VAN DER VLUGT<sup>10)</sup> bestimmt kleine Mengen von Pb nephelometrisch mittels  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . R. LE GUYON und R. AURIOL<sup>11)</sup> geben eine Mikrotitration von Blei mittels  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  durch Zentrifugovolumetrie. W. W. SCOTT<sup>12)</sup> wertet die PbS-Fällung kolorimetrisch aus. Manche Autoren, wie A. NECKE, P. SCHMIDT und M. KLOSTERMANN<sup>13)</sup> sowie A. SEISER, A. NECKE und H. MÜLLER<sup>14)</sup> verwenden die Blaufärbung von  $\text{PbO}_2$  durch Tetramethyldiamidodiphenylmethan zur kolorimetrischen Pb-Bestimmung. Nach der Methode der radioaktiven Indikatoren gehen J. A. CHRISTIANSEN, HEVESY und LOMHOLT<sup>15)</sup> vor, indem sie der Pb-Lösung RaD zusetzen und die PbS-Fällung auf Radioaktivität untersuchen.

Diese kurze Übersicht über das bisherige mikroanalytische Schrifttum des Bleis läßt erkennen, daß es außer der bekannten Wägungsform als  $\text{PbSO}_4$  noch keine andere mikrogravimetrische Bleibestimmung gibt. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war nun, eine mikroanalytische Wägungsform für das Pb zu finden, bei der kein Glühen, sondern nur ein bloßes Trocknen des Niederschlages erforderlich ist.

Die Bestimmung des Bleis als  $\text{PbSO}_4$ , das nach dem Fällern mit schwefelsäurehaltigem  $\text{H}_2\text{O}$ , mit Alkohol und Äther gewaschen und nachher getrocknet wird, ohne daß ein Glühen notwendig ist, wurde unlängst von J. DICK<sup>16)</sup> als Schnellbestimmung empfohlen. L. MOSER und L. v. ZOMBORY<sup>17)</sup> erhielten nach dieser Methode keine guten Resultate. Es wurde daher eine andere Fällungsform

<sup>9)</sup> Ztschr. f. anorg. Chem., **152**, 59 (1926).

<sup>10)</sup> Chem. Weekbl., **25**, 194 (1928) (C. B., **I**, 2432 [1928]).

<sup>11)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences, **186**, 1551 (1928) (C. B., **II**, 588 [1928]).

<sup>12)</sup> Chem. News, **131**, 17 (1925) (C. B. **II**, 2011 [1925]).

<sup>13)</sup> Dtsch. med. Wochschr., **52**, 1855 (1926) (C. B., **I**, 151 [1927]).

<sup>14)</sup> Ztschr. f. angew. Chem., **42**, 96 (1929).

<sup>15)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences, **179**, 291 (1924) (C. B., **II**, 2492 [1924]).

<sup>16)</sup> Ztschr. f. analyt. Chem., **67**, 352 (1929).

<sup>17)</sup> Ztschr. f. analyt. Chem. (1930).

des Bleis, die erstmalig von G. VORTMANN und A. BADER<sup>18)</sup> angegebene, und von L. MOSER und A. BRUKI<sup>19)</sup> etwas modifizierte Fällung des Bleies als Bleiphosphat  $Pb_3(PO_4)_2$  in der letzteren Ausführungsform zur Mikrobestimmung versucht und, wie die nachstehenden Werte zeigen, mit Erfolg verwendet. Ein Glühen des erhaltenen Niederschlages ist nicht notwendig, es genügt ein Trocknen bei 150° C. Es kann folgende Arbeitsvorschrift gegeben werden:

Die Bleinitratlösung wird in einer Fällungseprouvette mit ungefähr 2 cm<sup>3</sup> Sulfosalizylsäure (1:2) versetzt und mit einigen Tropfen NH<sub>3</sub> schwach ammoniakalisch gemacht. Man erwärmt nun im Wasserbadeinsatz bis nahe zum Sieden und fällt durch langsamen Zusatz von etwa 2 cm<sup>3</sup> einer 10%igen (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> HPO<sub>4</sub>-Lösung. Den weißen Niederschlag von  $Pb_3(PO_4)_2$  läßt man noch 5 Minuten im heißen Wasserbad und nachher durch eine halbe Stunde zum Absetzen in der Kälte stehen. Schließlich wird er durch ein PREGL'sches Filtrerröhrchen abgesaugt, zuerst mit H<sub>2</sub>O, dem wenig NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> und NH<sub>3</sub> zugefügt ist, gewaschen, nachher mit 50%igem Alkohol etwas nachgewaschen und endlich mit absolutem Alkohol nachgespült. Durch 10 Minuten wird in der weiten, durch 5 Minuten in der engen Bohrung des Trockenblocks bei 150° C unter Durchsaugen von Luft getrocknet. Nach der Abkühlung ist der Niederschlag von  $Pb_3(PO_4)_2$  zum Wägen bereit. Er enthält 76,58% Pb.

1 cm<sup>3</sup> Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung = 0,884 mg  $Pb_3(PO_4)_2$ .

cm <sup>3</sup>	Gefunden		Berechnet Pb mg	Differenz △ mg
	Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> mg	Pb mg		
3,0	2,650	2,029	2,031	— 0,002
3,0	2,652	2,031	2,031	± 0,000
2,0	1,760	1,348	1,354	— 0,006
1,0	0,890	0,682	0,677	+ 0,005
0,5	0,441	0,338	0,339	— 0,001
4,0	3,547	2,716	2,706	+ 0,010

<sup>18)</sup> Ztschr. f. analyt. Chem., 56, 577 (1917).

<sup>19)</sup> Monatsh. f. Chem., 47, 714 (1926).