

4. Sugasava S., Oka K., Pharm. Bull. Japan 1, 188 (1953). 5. Barbier A. M., Rumpf P., Bull. Soc. chim. France (5), 20, 293—296 (1953). 6. Michael A., Ross J., J. am. chem. Soc. 53, 1166 (1931). 7. Ladenburg A., Lieb. Ann. 247, 69 (1888). 8. Koenigs W., Ber. 40, 3204 (1907). 9. Ladenburg A., Lieb. Ann. 301, 149 (1898). 10. Koenigs W., Bernhardt K., Ber. 38, 3042 (1905). 11. de Montmollin M., Martenet M., Helv. chim. Acta 12, 608 (1929).

Došlo do redakcie 31. V. 1955

PŘÍSPĚVEK K ODMĚRNÉMU STANOVENÍ THALLIA

A. JÍLEK, J. BRANDŠTETR, M. KŘIVÁNEK

Velký počet prací zvláště z posledních let, věnovaných kvantitativnímu stanovení thallia, svědčí o snaze vypracovat rychlé a spolehlivé stanovení tohoto prvku. V tomto pojednání podáváme jednak rozbor odměrných stanovení, jímž je v praxi většinou dávána přednost pro jednoduchost a rychlost provedení, a dále navrhuje nový způsob manganometrického stanovení, který poskytuje přesné výsledky i při mikrotitraci 1 mg thallia.

Odměrná stanovení thallia jsou založena z velké většiny na oxydaci kationtu Tl^+ na Tl^{3+} podle obecné rovnice:



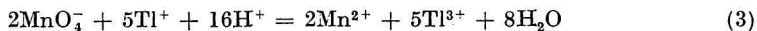
Jako oxydovadel se užívá odměrných roztoků manganistanu, síranu ceričitého, bromičnanu, jodičnanu i některých dalších.

Na oxydačních vlastnostech kationtu Tl^{3+} je založeno jodometrické stanovení thallia podle rovnice:



kteřé však vyžaduje předchozí oxydaci jednomocného thallia na trojmocné.

Z metod založených na oxydaci Tl^+ je v literatuře považována za nejpřesnější titrace bromičnanem [1, 2]. Stanovení manganistanem draselným v prostředí zředěné kyseliny solné podle rovnice:



má řadu nedostatků, které souhrnně již řešili A. Jílek a J. Lukas [3].

V tomto pojednání navrhuje stanovení Tl^+ manganistanem v kyselém prostředí za přítomnosti bromidu draselného, které je v podstatě bromometrickou titrací.

Podle údajů v literatuře [4] má normální redox potenciál reakce (1) hodnotu $-1,25$ V, tedy poměrně značně vysokou. Různými autory bylo však zjištěno, že v přítomnosti zředěné kyseliny solné [5, 6] nebo v přítomnosti bromidu draselného [7] se jeho hodnota sníží přibližně na $-0,8$ V, což svědčí o vzniku komplexních chlorothallitanů, $TlCl_4^-$, nebo bromothallitanů, $TlBr_4^-$. Poněvadž redox potenciál systému



je $-1,09$ V, lze po úpravě prostředí oxydovat Tl^+ na Tl^{3+} bromem. Reakce



vyplývající ze součtu parciálních reakcí (1) a (4), probíhá okamžitě a kvantitativně a je jí také již odedávna používáno. Tak K. Sponholz [8] titruje Tl^+ bromovou vodou, ač odměrný roztok bromu je značně nestálý; R. P. Buck a spol. [9] stanovují Tl^+ amperometrickou titrací elektrolyticky vyvíjeným bromem. Rovněž před jodometrickým stanovením oxyduje se Tl^+ na Tl^{3+} téměř vždy bromovou vodou [18, 29, 32—36], jejíž přebytek se musí před jodometrickým stanovením zneškodnit.

Poněvadž manganistan oxyduje bromid okamžitě v kyselém prostředí na brom, přidáváme k titrovanému roztoku, obsahujícímu Tl^+ , určité množství bromidu draselného; tím je vlastně stanovení manganistanem titrací Tl^+ bromem „ve stavu zrodu“. S ohledem na malou rozpustnost bromidu thallného je nutno při větším množství thallia zvýšit objem titrovaného roztoku přibližně na 200 ml a titrovat za tepla. Titrace za zvýšené teploty není nevýhodou, neboť několika autory bylo pozorováno [3, 10—12], že titrace Tl^+ manganistanem v prostředí zředěné kyseliny solné za chladu dávají příliš vysoké výsledky.

Konec titrace indikují některá barviva (methylovanž, Viktoria rubín, kyselá černá 10 B, indigokarmín), která stopou prvního přebytečného bromu mění zbarvení.

Stanovení Tl^+ tímto novým způsobem je možno provádět v prostředí zředěné kyseliny sírové nebo solné, je přesné i při mikrotitraci 1 mg Tl^+ 0,004 N roztokem manganistanu a výsledky jsou správné i shodné mezi sebou.

Přídavek bromidu draselného má ještě tu výhodu, že umožňuje tvorbu komplexních halogenothallitanů se vznikajícím Tl^{3+} [7], které se již tak snadno nehydrolysuje za vylučování hnědého $Tl(OH)_3$. Tak je možno udržet roztok až do skončení titrace naprosto čirý i při velmi nízké aciditě. Bromid draselný přidáváme vždy do teplého roztoku ($75^\circ C$), abychom předešli vyloučení tíže rozpustného $TlBr$.

Místo manganistanu lze v prostředí kyseliny sírové nebo kyseliny solné za přítomnosti bromidu draselného užít k titraci i odměrného roztoku bromičnanu; titrace síranem ceričitým v přítomnosti bromidu draselného probíhá pouze v prostředí zředěné kyseliny solné.

Pokusná část

Příprava potřebných roztoků

Základní roztok thallný (přibližně 0,1 N) byl připraven z lučebně čistého síranu thallného. Jeho hodnota byla stanovena titrací bromičnanem podle E. Zintla a G. Rienäckera [2]. Několika pokusy bylo zjištěno, že 1 ml thallného roztoku obsahoval průměrně 10,12(75) mg Tl. Z tohoto roztoku desetinasobným a stonásobným zředěním byly připraveny roztoky přibližně 0,01 N a 0,001 N.

Manganistan draselný byl připraven jako přibližně 0,1 N, 0,02 N a 0,004 N roztok. Faktory těchto roztoků byly stanoveny na šťavelan sodný p. a. potenciometricky. U koncentraci 0,02 N a zejména 0,004 N byl faktor kontrolován před každým novým použitím roztoku.

Bromičnan draselný byl připraven jako přesně 0,1 N roztok přímou navážkou příslušného ekvivalentu předem řádně vysušeného preparátu p. a. Spolků pro chemickou a hutní výrobu. Správnost normality tohoto roztoku byla ověřena několika bromátometrickými stanoveními.

Síran ceričitý byl připraven obvyklým způsobem [13] ze síranu ceričitého p. a. jako přibližně 0,1 N roztok, jehož faktor byl stanoven potenciometricky na šťavelan sodný p. a. v prostředí kyseliny solné za přítomnosti chloridu jedného jako katalysátoru.

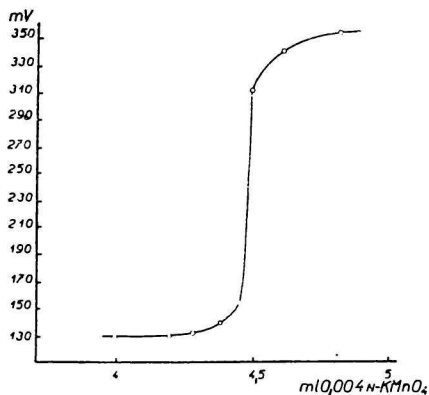
Indikátory. Jako indikátorů lze použít methylované, Viktoria rubínu, kyselý černý 10 B nebo indigokarmín. Přípravuje se jejich 0,2 % vodný roztok, jehož 3 kapky je lépe přidat až ke konci titrace, poněvadž během titrace nastává částečně odbarvování indikátoru přechodně přítomným bromem.

Jako potenciometru jsme používali titroskopu fy Chirana, Praha, s elektrodami platinovou a nasycenou kalomelovou.

Stanovení Tl^+ manganistanem

Titraci jednomocného thallia odměrným roztokem manganistanu zavedl J. E. Willm [14]. Jak ukazuje řada dalších prací [3, 10—12, 15—18], je toto stanovení nepřesné, neboť dává pro různá množství thallia značně různé výsledky, které mimo to závisí na aciditě a na objemu titrovaného roztoku. Podstatné zlepšení tohoto způsobu navrhl A. Jílek a J. Lukas [3], kteří přidávají k titrovanému roztoku chlorid draselný, aby se vytvořil komplexní chlorothallitan, $TlCl_4^-$. Potenciometricky provedli později toto stanovení E. Bertorelle a L. Giuffré [19].

Náš nový navrhovaný způsob odstraňuje všechny dosavadní nedostatky manganometrického stanovení thallia, je velmi rychlý a snadno proveditelný. K okyselení volíme raději kyselinu sírovou, abychom se vyhnuli možnosti oxidace kyseliny solné manganistanem za horka. Titraci lze provádět ve značně širokém rozmezí kyselosti: 0,2 až 3 N- H_2SO_4 nebo 0,1 až 3 N-HCl. Pro množství thallia 100 mg a více se přidávají 2—3 g KBr, pro několik mg Tl stačí 0,3 g KBr. I zde je přípustné dosti široké rozmezí přidávaného množství bromidu draselného, který se nemusí přesně odvažovat. Při menších množstvích thallia provádíme titrace v přiměřeně menším objemu (i množství přidávaného bromidu možno snížit), jinak jsou výsledky poněkud vyšší. Prakticky nemůžeme jít pod objem 25 ml, poněvadž tento objem je minimální s hlediska technického provedení potenciometrické titrace obvyklými pomůckami.



Obr. 1. Objem roztoku před titrací: 30 ml 1 N- H_2SO_4 , 0,5 g KBr, teplota roztoku 75 °C.

Při visuální titraci 0,1 N roztokem manganistanu není třeba odečítat od celkové spotřeby objem manganistanu, spotřebovaný na vyvolání změny zbarvení přidávaného množství indikátoru. Dosažené výsledky dokonale souhlasí s potenciometrickým stanovením bez barevného indikátoru.

Při titraci 0,02 N roztokem manganistanu musí se provádět již slepý pokus a odečíst takto zjištěné množství odměrného roztoku, potřebné na odbarvení tří kapek 0,2 %

roztoku indikátoru, od celkové spotřeby manganistanu. Odečítá se obvykle 5—6 kapek, t. j. přibližně 0,2 ml. Jestliže titrujeme množství thallia menší než 10 mg, kdy spotřeba 0,02 N roztoku KMnO_4 činí okolo 5 ml, je výhodné použít potenciometrické indikace; tím se vyloučí chyba, které se můžeme dopustit při provádění slepého pokusu, a která by mohla být při stanovení velmi malých množství thallia procentuálně značná.

Stanovení Tl^+ 0,004 N roztokem manganistanu provádíme výhradně s potenciometrickou indikací. Titrujeme většinou z mikrobyrety a snažíme se, aby objem titrovaného roztoku byl minimální (25 ml). Potenciální skok je velice ostrý, jak je vidět z obr. 1, který ukazuje mikrotitraci 2,02(55) mg thallia v objemu 30 ml.

Postup stanovení thallia manganistanem

K roztoku v kádince objemu 400 ml, obsahujícímu více než 50 mg Tl^+ , přidá se 15 ml H_2SO_4 (1 : 5), objem se doplní na 200 ml destilovanou vodou a zahřeje se na 75 °C. K horkému roztoku přidají se ještě 2—3 g KBr a ihned se titruje 0,1 N roztokem manganistanu o známém faktoru rychlým sledem kapek za míchání. Asi 0,5 ml před skončením titrace (zjistíme při první předběžné titraci, kdy se přidá indikátor hned z počátku) přidají se 3 kapky 0,2 % vodného roztoku některého z uvedených indikátorů a titruje se po kapkách do změny zbarvení roztoku. V případě použití kyselé černi 10 B zůstává roztok po skončení titrace slabě narůžovělý, použije-li se indigokarminu, má roztok po skončení titrace nazelenalý odstín. Výsledky dosažené tímto postupem uvádí tab. 1.

Tabulka 1

č.	užito mg Tl	spotřeba 0,1 N- KMnO_4 o faktoru 0,9755	nalezeno		použitý indikátor
			mg Tl	% Tl	
1	101,28	10,19	101,58	100,30	Viktoria rubín
2	101,28	10,20	101,68	100,39	Viktoria rubín
3	101,28	10,20*	101,68	100,39	kyselá čern 10 B
4	101,28	10,20*	101,68	100,39	kyselá čern 10 B
5	50,64	5,10	50,84	100,40	methylořanž
6	30,38	3,04**	30,31	99,76	methylořanž

* Místo 15 ml H_2SO_4 (1 : 5) bylo okyseleno 10 ml konc. HCl.

** Titrováno v objemu 150 ml.

Při titraci 5—50 mg thallia používáme 0,02 N roztoku manganistanu, okyselujeme 5 ml H_2SO_4 (1 : 5) a titrujeme v kádince obsahu 100 ml v menším objemu roztoku. Výsledky uvádí tab. 2.

Množství thallia pod 5 mg titrujeme potenciometricky z mikrobyrety 0,004 N roztokem manganistanu a okyselujeme 5 ml H_2SO_4 (1 : 10) při celkovém objemu 25 ml před titrací. Bromidu draselného přidáváme přibližně 0,3 g. Z výsledků, uvedených v tab. 3, vyplývá, že mikrostanovení je přesné do 1 mg thallia. Při množství thallia pod 1 mg nutno již volit kolorimetrické nebo polarografické [20] metody.

Uvedený nový manganometrický způsob je velice vhodný na př. ke stanovení thallia v jeho těže rozpustných solích, chloridu nebo bromidu. S ohledem na stanovení thallia

v organických látkách různého původu po předchozí kjeldahlisaci zkoušeli jsme vliv přítomnosti alkalických síranů na přesnost stanovení a zjistili jsme, že ani velká množství alkalických síranů nevadí.

Tabulka 2

č.	užito mg Tl	objem roz- toku před titrací	spotřeba 0,02 N-KMnO ₄ o faktoru 0,9618	nalezeno		použitý indikátor
				mg Tl	% Tl	
1	25,32	60	12,90*	25,36	100,16	kyselá čerň 10 B
2	25,32	60	12,90*	25,36	100,16	kyselá čerň 10 B
3	10,13	40	5,12	10,07	99,51	potenciometr
4	10,13	40	5,12	10,07	99,51	potenciometr
5	5,06	35	2,56	5,03	99,41	potenciometr
6	5,06	35	2,56	5,03	99,41	potenciometr

* Po odečtení objemu manganistanu, spotřebovaného na odbarvení indikátoru při slepém pokusu.

Tabulka 3

č.	užito mg Tl	spotřeba 0,004 N-KMnO ₄ o faktoru 1,1495	nalezeno	
			mg Tl	% Tl
1	2,53	5,45	2,56	101,18
2	2,53	5,43	2,55	100,79
3	0,51	1,14	0,54	105,88
4	0,51	1,15	0,54	105,88
5	0,20	0,54	0,25	125,0
6	0,20	0,52	0,24	120,0
7	0,10	0,28	0,13	130,0
8	0,10	0,28	0,13	130,0
9	0,05	0,17	0,08	160,0
10	0,05	0,17	0,08	160,0

Stanovení Tl⁺ bromičnanem

Původní nepřímý a zdlouhavý způsob stanovení thallia bromičnanem [21] byl upraven I. M. Kolthoffem [1] a propracován v dalších pracích [2, 22]; z odměrných způsobů stanovení thallia je všeobecně považován za nejpřesnější. Při tomto způsobu titrace oxyduje v kyselém prostředí kyslík bromičnanu.

Postup

Roztok thallný v kádince objemu 250 ml se doplní na 50 ml a zahřeje asi na 50 °C. Okyslí se 10 ml konc. kyseliny solné, přidají se 3 kapky 0,2 % vodného roztoku methyloranže a titruje se 0,1 N roztokem bromičnanu (viz str. 546) do odbarvení. 1 ml 0,1 N roz-

toku odpovídá $\frac{\text{Tl}}{20,000}$ g thallia.

Toto stanovení lze také provádět potenciometricky [2] a bylo též vypracováno pro velmi malá množství thallia [22, 23].

Zjistili jsme, že titraci bromičnanem lze provést za přítomnosti bromidu draselného též v prostředí kyseliny sírové. V tomto případě oxyduje brom, uvolněný z Br^- a BrO_3^- v kyselém prostředí. Pracovní postup je úplně týž jako za použití manganistanu a dá se rovněž použít potenciometru. Výsledky titrací bromičnanem oběma způsoby pro stejné množství thallia uvádí tab. 4.

Tabulka 4

č.	užito mg Tl	okyseleno	objem roz- toku před titrací v ml	tep- lota °C	spo- tře- ba 0,1 N- KBrO ₃	indikace	nalezeno		poznámka
							mg Tl	% Tl	
1	101,28	10 ml konc. HCl	60	50	9,91	methyl- oranž	101,28	100,0	—
2	101,28	—, —	60	50	9,91	—, —	101,28	100,0	—
3	101,28	—, —	60	50	9,91	potencio- metr	101,28	100,0	—
4	101,28	—, —	60	50	9,90	—, —	101,18	99,90	—
5	101,28	50 ml H ₂ SO ₄ (1 : 5)	200	75	9,91	kyselá čern 10 B	101,28	100,0	přidány 2 g KBr
6	101,28	—, —	200	75	9,92	—, —	101,38	100,09	—, —
7	101,28	—, —	200	75	9,91	potencio- metr	101,28	100,0	—, —
8	101,28	—, —	200	75	9,91	—, —	101,28	100,0	—, —

Podle tab. 4 poskytují titrace bromičnanem téměř úplně shodné výsledky s naším novým manganometrickým způsobem. Nutno ještě připomenout, že v analytických laboratořích je manganistan mnohem obvyklejší než odměrný roztok bromičnanu.

Stanovení Tl^+ síranem ceričitým

Titrace Tl^+ síranem ceričitým probíhá přesně pouze za přítomnosti chloridu jedného jako katalysátoru [24, 25]. Přidáme-li k titrovanému roztoku bromid draselný, je i v tomto případě přítomnost chloridu jedného žádoucí, poněvadž umožní titrovat v méně kyselém prostředí. Ve shodě s jinými autory [25] ukázaly naše pokusy, provedené společně s R. Duškem, že titrace v jiném prostředí než ve zředěné kyselině solné probíhají neuspokojivě, ať je přítomen bromid draselný nebo není. Všechny navrhované způsoby doporučují titraci za horka.

Jako indikátor je ve všech případech nejvýhodnější potenciometr. Použije-li se jako indikátoru ferroinu (bez přídavku KBr) [25], je nutno poslední kapky odměrného roztoku síranu ceričitého přidávat asi v dvouminutových intervalech, což neobyčejně prodlužuje celé stanovení.

Při titraci v přítomnosti bromidu draselného možno užít týchž indikátorů, jak bylo uvedeno při stanovení manganistanem. Zřetelnost ekvivalenčního bodu není však zcela uspokojivá, a proto je výhodnější titrace potenciometrická.

Postup stanovení síranem ceričitým je obdobný titraci manganistanem. Přítomnost kyseliny sírové při stanovení vadí, proto okyselujeme 10—20 ml konc. kyseliny solné,

a jako katalysátor přidáváme 5 ml 0,005 M roztoku JCl ve zředěné HCl (1 : 1). Výsledky pro stejné množství Tl^+ uvádí tab. 5.

Tabulka 5

č.	užito mg Tl	okyse- leno konec. HCl v ml	objem roz- toku před titrací v ml	tep- ota t°C	spotřeba ml 0,1 N Ce (SO ₄) ₂ f = 0,9333	indikace	nalezeno		poznámka
							mg Tl	% Tl	
1	101,28	10	100	70	10,61	ferroin	101,20	99,92	bez KBr
2	101,28	10	100	70	10,61	potencio- metr	101,20	99,92	—, —
3	101,28	10	100	60	10,62	—, —	101,29	100,01	—, —
4	101,28	20	200	80	10,62	kyselá černá 10 B	101,29	100,01	2 g KBr
5	101,28	20	200	80	10,63	—, —	101,39	100,11	—, —
6	101,28	10	200	80	10,61	—, —	101,20	99,92	—, —
7	101,28	10	200	80	10,60	potencio- metr	101,10	99,82	—, —
8	101,28	10	200	80	10,59	—, —	101,01	99,73	—, —
9	101,28	5	200	80	10,60	—, —	101,10	99,82	—, —
10	101,28	5	200	80	10,59	—, —	100,91	99,63	—, —

Titrace v přítomnosti bromidu draselného na barevný indikátor poskytuje poněkud vyšší výsledky pro menší zřetelnost ekvivalenčního bodu.

Ostatní odměrná stanovení thallia

Značný počet publikací je založen na jodometrickém stanovení podle rovnice (2) [18, 26, 27, 29—36] po předchozí oxydaci Tl^+ na Tl^{3+} . F. Čůta titruje Tl^{3+} potencio-
metricky arsenitanem [37] nebo sirnatanem v přítomnosti jodidu rtuťnatého jako katalysátoru [38].

Stanovení Tl^+ jodičnanem lze provádět různými způsoby [39—43]. O. Tomiček se spolupracovníky [44, 45] titruje jednomocné thallium bromnanem, M. V. Troickij oxyduje Tl^+ jodnanem [46] nebo stříbrnou solí v alkalickém prostředí [47]. K stanovení Tl^+ je jako oxydovadlo navrhován i chloramin [48, 49] nebo ferrikyanid v alkalickém roztoku [50—52].

Přímá titrace Tl^+ jodidem draselným [53] za vzniku žlutého jodidu thallného je výhodnější, použije-li se adsorpčního indikátoru [54]. J. Trtílek [55] přidává k thallnému roztoku přebytek odměrného roztoku jodidu draselného, který titruje zpět merkurimetricky na indikátor difenylkarbazon. Tento přebytek jodidu draselného lze stanovit též jodičnanem [56].

Amperometrickou titrací Tl^+ jodidem nebo dvojhromanem draselným popisují R. Kalvoda a J. Zýka [57]; titrací jodidem za přítomnosti většího počtu ostatních kationtů v prostředí komplexonu uvádí R. Přibil a Z. Zábranský [58]. Byla též propracována konduktometrická titrace thallia různými odměrnými roztoky [59].

K dělení thallia od rušivých elementů možno užít na př. thionalidu [23] nebo thiomocoviny [60].

Četná stanovení thallia jsou aplikována přímo na speciální případy: na toxikologické rozbory [20, 23, 29, 32, 35, 43], stanovení Tl v rudách, létavých prašcích a slitinách [28, 33, 36], v mořidlech [11, 34] atd. V těchto publikacích je také podrobně popsána příprava příslušného vzorku k analýze. Dvě referátové práce o stanovení thallia různými způsoby [61, 62] jsou značně neúplné.

Souhrn

V předložené práci je popsán nový způsob manganometrického stanovení Tl^+ v kyselém prostředí za přítomnosti bromidu draselného za horka; nový způsob je v podstatě bromometrickou titrací. Titrovat lze v prostředí kyseliny sírové nebo kyseliny solné na barevné indikátory nebo za použití potenciometru ve značně širokém rozmezí acidity. Nový způsob umožňuje i potenciometrické mikrostanovení 1 mg Tl 0,004 N roztokem manganistanu. Výsledky jsou správné i shodné mezi sebou a souhlasí s titrací bromičnanem.

Stanovení Tl^+ bromičnanem lze provádět rovněž v prostředí kyseliny sírové, přidá-li se k titrovanému roztoku bromid draselný.

Při stanovení Tl^+ síranem ceričitým je nejvýhodnější potenciometrická indikace. Větší množství kyseliny sírové ruší, proto i v přítomnosti bromidu draselného nutno okyselovat kyselinou solnou.

V pojednání je též podán úplný přehled všech ostatních navržených odměrných způsobů stanovení thallia.

ЗАМЕТКА К ОБЪЕМНОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ ТАЛЛИЯ

А. ЙЛЕК, Я. БРАНДШТЕТР, М. КРЖИВАНЕК

Выводы

В предлагаемой работе описан новый способ мanganометрического определения Tl^+ в кислой и горячей среде в присутствии бромистого калия; новый способ является собственно бромометрической титрацией. Титрацию можно провести в среде серной или соляной кислоты при помощи цветных индикаторов или же при помощи потенциометра в сравнительно широких границах кислотности. Новый способ позволяет провести и потенциометрическое микроопределение 1 мг Tl при помощи 0,004 н. раствора марганцовокислого калия. Результаты являются правильными и тождественными и согласуются с титрацией бромноватокислым калием.

Определение Tl^+ бромноватокислым калием можно провести также в присутствии серной кислоты, если к титруемому раствору придать бромистый калий.

При определении Tl^+ сернокислым церием самой выгодной является потенциометрическая индикация. Большое количество серной кислоты нарушает определение, поэтому и в присутствии бромистого калия нужно провести окисление соляной кислотой.

В статье также приведен полный обзор всех остальных предложенных объемных способов определения таллия.

Поступило в редакцию 13. XII. 1954

BEITRAG ZUR MASSANALYTISCHEN BESTIMMUNG VON THALLIUM

A. JÍLEK, J. BRANDŠTETR, M. KRIVÁNEK

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird eine neue Methode der manganometrischen Bestimmung des einwertigen Thalliums Tl^+ in verdünnter Schwefel- oder Salzsäurelösung bei höherer Temperatur in Gegenwart von Kaliumbromid beschrieben. Dieses neue Verfahren ist im wesentlichen eine bromometrische Titration. Die Titration kann in schwefelsaurem oder salzsaurem Medium entweder unter Verwendung von Farbstoffindikatoren oder potentiometrisch erfolgen, wobei die Säurekonzentration in verhältnismässig weiten Grenzen schwanken kann. Das neue Verfahren ermöglicht auch eine potentiometrische Mikrobestimmung von 1 mg Tl mittels einer 0,004 N Permanganatlösung. Die Ergebnisse stimmen untereinander und mit der bromatometrischen Titration überein.

Die bromatometrische Bestimmung des Tl^+ lässt sich ebenso in verdünnter Schwefelsäurelösung durchführen, wobei zur Titrierlösung Kaliumbromid hinzugefügt wird.

Bei der Bestimmung des Tl^+ mittels Cerisulfat hat sich die potentiometrische Indikation am vorteilhaftesten erwiesen. Grössere Schwefelsäuremengen wirken störend, weshalb es nötig ist, auch in Anwesenheit von Kaliumbromid mit Salzsäure anzusäuern.

In dieser Abhandlung wird zugleich eine vollständige Übersicht aller übrigen vorgeschlagenen massanalytischen Methoden zur Bestimmung des Thalliums angeführt.

In die Redaktion eingelangt den 13. XII. 1954

LITERATURA

1. Kolthoff I. M., *Rec. Trav. chim.* 41, 189 (1922).
2. Zintl E., Rienäcker G., *Z. anorg. allgem. Chem.* 153, 276 (1926).
3. Jílek A., Lukas J., *Chem. Listy* 23, 124, 155 (1929).
4. Latimer V. M., *The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solution*, 2. vyd., New York 1952, 165.
5. Hughes R. H., Garner C. S., *J. am. chem. Soc.* 64, 1644 (1942).
6. Spencer J., Abegg R., *Z. anorg. allgem. Chem.* 44, 379 (1905).
7. Benoit R., *Bull. Soc. chim. France* 1919, 518.
8. Sponholz K., *Z. anal. Chem.* 31, 519 (1892).
9. Buck R. P., Farrington R. S., Swift E. H., *Anal. Chem.* 24, 1195 (1952).
10. Müller J. W., *Chem. Ztg.* 33, 297 (1909).
11. Bodnár J., Terényi A., *Z. anal. Chem.* 69, 29 (1926).
12. Beale R. S., Hutchinson A. W., Chandlee G. C., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 13, 240 (1941).
13. Jílek A., *Odměrná analyza II*, Praha 1951, 345.
14. Willm J. E., *Bull. Soc. chim.* [2], 5, 152 (1863); *Z. anal. Chem.* 2, 370 (1863); 4, 431 (1865).
15. Noyes A., *Z. phys. Chem.* 9, 608 (1892); *Z. anal. Chem.* 58, 282 (1919).
16. Hawley L. F., *J. am. chem. Soc.* 29, 300 (1907); *Z. anal. Chem.* 58, 282 (1919).
17. Berry A. J., *J. chem. Soc.* 121, 394 (1922).
18. Proszk J., *Z. anal. Chem.* 73, 401 (1928).
19. Bertorelle E., Giuffré L., *Ann. Chim. Roma* 40, 132 (1950); *Brit. Abstr. C.*, 1950, 356.
20. Přibil R., Záborský Z., *Chem. Listy* 45, 427 (1951).
21. Marshall H., *J. Soc. chem. Ind.* 19, 994 (1900); C. 72, I, 134 (1901).
22. Rienäcker G., Knauel G., *Z. anal. Chem.* 128, 459 (1948).
23. Berg R., Fahrenkamp E. S., *Mikrochimica Acta* 1, 64 (1937).
24. Berry A. J., *Analyst* 54, 461 (1929).
25. Willard H. H., Young P., *J. am. chem. Soc.* 55, 3260 (1933); 52, 36 (1930);

50, 1322 (1928). 26. Feit W., Z. anal. Chem. 28, 314 (1889). 27. Thomas V., C. r. Acad. Sci. 134, 655 (1902); Z. anal. Chem. 45, 525 (1906). 28. Bertorelle E., Tunesi A., Ann. chim. Roma 41, 34 (1951); C. A. 45, 8399 d (1951). 29. Rezső Fridli, Magyar Gyógyszerésztudományi társaság értesítője 5, 479 (1929); C. 101, I, 3470 (1930). 30. Čůta F., Collection 7, 33 (1935). 31. Hollens W. R. A., Spencer J. F., Analyst 60, 672 (1935). 32. Milad L., El Mangouri H. A., Quart. J. Pharm. Pharmacol. 21, 151 (1948); C. A. 42, 7359 i (1948). 33. Sill C. W., Peterson H. E., Anal. Chem. 21, 1268 (1949). 34. Hatos G., Agrártudományi I, 50 (1949); C. A. 45, 1284 h (1951). 35. Emara M., Soliman M. A., J. Roy. Egyptian Med. Assoc. 32, 895 (1949); C. A. 44, 5263 i (1950). 36. Langner W., Göbel A., Erzbergbau Metallhüttenw. 3, 370 (1950); C. A. 45, 1479 c (1951). 37. Čůta F., Chem. Listy 28, 37, 58 (1934). 38. Čůta F., Chem. Listy 28, 320 (1934). 39. Berry A. J., Analyst 51, 137 (1926). 40. Swift E. H., Garner C. S., J. am. chem. Soc. 58, 113 (1936). 41. Balwant Singh, Ijaz Ilahi, J. indian chem. Soc. 13, 717 (1936); C. 108, II, 259 (1937). 42. Smith F. G., Wilcox C. S., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 14, 49 (1942). 43. Schulitz P. H., Angew. Chem. 65, 599 (1953); Z. anal. Chem. 142, 384 (1954). 44. Tomiček O., Mašek M., J. am. Chem. Soc. 57, 2409 (1935). 45. Tomiček O., Filipovič P., Collection 10, 415 (1938). 46. Troickij M. V., Ž. obšč. Chim. I, 1086 (1931); C. 104, I, 1484 (1933). 47. Troickij M. V., Ž. obšč. Chim. I, 1083 (1931); C. 104, I, 1483 (1933). 48. Berry A. J., Analyst 59, 736 (1934); Z. anal. Chem. 101, 370 (1935). 49. del Fresno C., Aguado A., Z. anal. Chem. 109, 334 (1937). 50. Browning P. E., Palmer H. E., Z. anorg. Chem. 62, 218 (1909); Z. anal. Chem. 58, 283 (1919). 51. del Fresno C., Valdés L., Z. anorg. allgem. Chem. 183, 258 (1929). 52. Kazuo Miura, J. elektrochem. Soc. Japan 19, 341 (1951); C. A. 46, 4424 (1952). 53. Nietzky R., Arch. Pharm. 207, 385 (1875); Z. anal. Chem. 16, 472 (1877). 54. Mehrotra B. C., Nature 161, 242 (1948); Anal. chim. Acta 3, 73, 78 (1949). 55. Trtílek J., Z. anal. chem. 111, 10 (1937). 56. Bogorodskij A. J., Troickij M. V., Ž. obšč. Chim. I, 895 (1931). 57. Kalvoda R., Zýka J., Chem. Listy 45, 82 (1951). 58. Přibil R., Záborský Z., Chem. Listy 46, 16 (1952). 59. Ripan R., Popper E., Gaz. chim. ital. 72, 430 (1942); Z. anal. Chem. 125, 269 (1943); 127, 173, 177 (1944); 128, 239 (1948). 60. Mahr C., Ohle H., Z. anal. Chem. 115, 254 (1939). 61. Chrétien A., Longri Y., Bull. Soc. chim. 11, 241 (1944); C. A. 40, 2085⁵ (1946). 62. Anderson J. R. A., Anal. Chem. 25, 108 (1953).

Došlo do redakcie 13. XII. 1954