



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Thallium

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

Metalle der H₂S-Gruppe.

Thallium, Vanadium, Molybdän, Wolfram, Selen, Tellur, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium.

Thallium Tl. At.-Gew. = 204.4.

Ordnungszahl 81; Dichte 11.85; Atomvolumen 17.2; Schmelzpunkt 302°; Siedepunkt 1515°; Wertigkeit 1 und 3; Normalpotentiale $Tl/Tl^+ = -0.3$; $Tl/Tl^{++} = +0.72$ und $Tl/Tl^{+++} = +1.24$.

Vorkommen: Das Thallium findet sich äußerst spärlich in der Natur: in kleinen Mengen in vielen Pyriten, ferner als Begleiter des Kaliums im Karnallit und Sylvin, in manchen lithiumhaltigen Glimmerarten und in vielen Mineralwässern. In größeren Mengen tritt es als Stellvertreter des Silbers im Kupfer-Silber-selenid, dem regulären Crookesit ($[AgTlCu]_2Se$) und im rhombischen Berzelianit ($[CuAgTl]_2Se$) auf; eigentliche Thalliumminerale sind nicht bekannt. Die Hauptquelle zur Gewinnung der Thalliumverbindungen ist der Flugstaub von Schwefelsäurefabriken, welche thalliumhaltigen Kies verarbeiten.

Das metallische Thallium erinnert in der Farbe und Weichheit, der hohen Dichte und dem niedrigen Schmelzpunkt sehr an Blei.

Das Thallium löst sich leicht in Schwefelsäure und Salpetersäure, nicht aber in Salzsäure. Es bildet zwei Oxyde: das Thalloxyd Tl_2O und das Thallioxyd Tl_2O_3 . Sie sind beide Baseanhydride, von welchen sich die Thallo- und Thallisalze ableiten.

Reaktionen auf nassem Wege.

A. Thallosalze.

Das Thalloion stellt ein großes einwertiges Kation dar. Dementsprechend sind die meisten Thallosalze den Alkalisalzen ähnlich. Sie sind farblos und leicht löslich in Wasser. Das Thalloxyd stellt ein weißes Pulver dar, dessen wässrige Lösung stark alkalisch reagiert und aus der Luft begierig Kohlendioxyd absorbiert. Das Carbonat ist auch ziemlich leicht löslich und unterscheidet (100 Teile Wasser lösen 5 Teile Salz) das Thallium von den anderen Schwermetallen. Die Bildung von Alaun und von unlöslichen Chloroplatinat weist auch auf die Alkaliähnlichkeit hin. Durch die Unlöslichkeit der Halogenverbindungen des Sulfids und des Chromats tritt die Ähnlichkeit zu Blei und Silber hervor.

Man verwende eine Lösung von Thallosulfat Tl_2SO_4 .

1. H₂S erzeugt in mineralsauren Thallosalzlösungen keine Fällung; in neutraler Lösung findet eine unvollständige, in essig-

saurer Lösung aber eine vollständige Fällung von schwarzem Thallosulfid Tl_2S statt. Das Tl_2S ist leicht löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Essigsäure und ebenso in Schwefelalkalien. An der Luft wird das Thallosulfid rasch zu Thallosulfat oxydiert.

2. $(NH_4)_2S$ fällt alles Thallium als Tl_2S .

3. KOH , $NaOH$ oder NH_4OH erzeugen keine Fällung.

4. Alkalikarbonate erzeugen nur in sehr konzentrierten Lösungen eine Fällung.

5. HCl erzeugt eine schwere weiße Fällung von Thallochlorid $TlCl$, sehr wenig löslich in Wasser und noch weniger in chlorwasserstoffhaltigem Wasser; 1 Teil $TlCl$ löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 16 000 und bei 100° in 800 Teilen Wasser.

6. KJ fällt aus den verdünntesten Lösungen gelbes Thalliodid TlJ und ist die empfindlichste Reaktion auf Thallium.

7. Alkalichromate fällen gelbes Thallochromat Tl_2CrO_4 unlöslich in kalter Salpeter- oder Schwefelsäure.

8. $H_2[PtCl_6]$ fällt hellgelbes Thalliumchloroplatinat $Tl_2(PtCl_6)$, das in Wasser fast unlöslich ist; 1 Teil löst sich in 15 585 Teilen H_2O von $10^\circ C$ und in 1948 Teilen von $100^\circ C$.

9. $Al_2(SO_4)_3$. Versetzt man eine Thallosulfatlösung mit Aluminiumsulfat und läßt kristallisieren, so erhält man glänzende, farblose Oktaeder von Thalliumalaun $(SO_4)_2TlAl + 12 H_2O$.

10. $K_3[Fe(CN)_6]$ fällt aus alkalischer Lösung braunes $Tl(OH)_3$:
 $4 Fe(CN)_6''' + 6 OH' + 2 Tl' \rightarrow 4 Fe(CN)_6'''' + 2 Tl(OH)_3$.

Die Fällung ist quantitativ und kann nach Browning und Palmer¹⁾ zur quantitativen Bestimmung des Thalliums dienen.

B. Thallisalze.

Die Thallverbindungen lassen sich nicht oder wenigstens nicht leicht durch Oxydation der Thalloverbindungen erhalten, ausgenommen das Thallchlorid, das aus dem Thallochlorid durch Einwirkung von Chlorwasser erhalten wird. Die übrigen Thallverbindungen erhält man durch Lösen des Thallioxyds²⁾ in Säuren. Von den Thalloverbindungen unterscheiden sie sich wesentlich durch ihre leichte Zersetzbarkeit in wässriger Lösung. So zerfällt das Thallisulfat $Tl_2(SO_4)_3$ durch Kochen der wässrigen Lösung in H_2SO_4 und braunes Thallihydroxyd $Tl(OH)_3$; ähnlich verhält sich das Nitrat.

Das Chlorid $TlCl_3$ bildet eine zerfließliche, sehr leicht zersetzbare Substanz; schon bei 100° findet reichliche Chlorentwicklung und Bildung von Thallosalz statt.

¹⁾ Z. f. anorgan. Ch. 62, 218 (1909).

²⁾ Tl_2O_3 wird in der Kälte von konzentrierter Schwefelsäure nicht angegriffen, wohl aber in der Wärme. Viel leichter löslich in Säuren ist das Hydrat $TlO(OH)$.

KOH, NaOH, NH_4OH fällen aus allen Thallisalzen braunes $\text{Tl}(\text{OH})_3$, das beim Trocknen an der Luft in $\text{TlO}(\text{OH})$ übergeht, sehr schwer löslich ist in Säuren und auch unlöslich in überschüssigem Alkali.

HCl- und Alkalichromate erzeugen keine Fällungen.

KJ erzeugt eine Fällung von Thalløjodid unter Abscheidung von Jod.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Thalliumsalze färben die nichtleuchtende Flamme prächtig smaragdgrün.

Flammenspektrum: Eine einzige grüne Linie $535.0 \mu\mu$, die fast mit der Bariumlinie $534.7 \mu\mu$ zusammenfällt. Eine Verwechslung ist ausgeschlossen, da die Thalliumlinie viel intensiver gefärbt und ganz anders hervorleuchtet als die Bariumlinie.

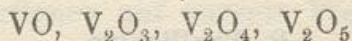
Funkenspektrum: Zum Nachweis eignet sich besonders die Linie $276.8 \mu\mu$.

Vanadium V. At.-Gew. = 50.95.

Ordnungszahl 23; Dichte 5.6; Atomvolumen 9.1; Schmelzpunkt 1715° ; Wertigkeit 5, 4, 3 und 2; Normalpotential $\text{V}''/\text{V}''' = \text{ca.} - 0.2$, $\text{V}/\text{V}''' = \text{ca.} - 0.4$.

Vorkommen: Vanadinit ($\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$); Mottramit ($[\text{CuPb}]_5\text{V}_2\text{O}_{10} + 2\text{H}_2\text{O}$), Carnotit¹⁾, in vielen Tonen und in fast allen granitischen Gesteinen.

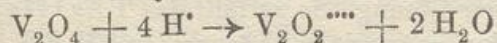
Das Vanadium bildet die Oxyde:



Die weiteren Oxyde können als Vanadinsalze der Vanadinsäuren aufgefaßt werden.

Die zwei ersten sind Basenanhydride.

Das V_2O_4 verhält sich amphoter. Es ist das Anhydrid der Hypovanadinsäure $\text{V}_2\text{O}_2(\text{OH})_4$. Es stellt ein blaues Pulver dar, das sich in konzentrierten Säuren unter Bildung von rein, blau gefärbten Divanadylsalzen löst:



Versetzt man das Divanadylsulfat sorgfältig mit Na_2CO_3 oder NH_3 , so fällt die Hypovanadinsäure als grauweißer Niederschlag aus, der sich, wie das Anhydrid, in Säuren mit blauer, in Alkalien mit brauner Farbe löst. Die Divanadylverbindungen entstehen leicht durch Reduktion von Lösungen des Pentoxyds

¹⁾ Nach C. Friedel und E. Cumenge (Zentralbl. 1899, I, S. 898) enthält der Carnotit 18.0% V_2O_5 und 52—55% UO_3 , ferner (K, Ca, Ba, H, As, P). Hillebrand und Ransome, Amer. Journ. of Science. Vol. X, 1900, S. 138.