

Anwendung der oszillographischen Polarographie zur Bestimmung kleiner Mengen Thallium neben einem Überschuß von Zinn und Kadmium

R. POPPER

*Elektropřístroj, n. p., Forschungsabteilung,
Běchovice*

Es wurde die Extraktion von Thallium aus Zinn-Kadmiumlegierungen mittels Äthyläthers oder Diisopropyläthers aus Bromwasserstoffsäure-Milieu studiert. Auf Grund der vorgenommenen Studien wurde dann die vorteilhafteste Arbeitsweise für eine kombinierte Extraktions- und oszillographische Bestimmung von Thallium in Zinn-Kadmiumlegierungen vorgeschlagen.

In der analytischen Praxis kommt Thallium meistens in niedrigen Konzentrationen neben einer größeren Anzahl von Begleitelementen vor, von denen manche gegenüber Thallium in bedeutendem Überschuß anwesend zu sein pflegen. Ähnlich verhält es sich auch bei der Erzeugung leichtschmelzender Legierungen für Halbleiterzwecke, wo es nötig ist, Thallium z. B. in Zinn-Kadmiumlegierungen zu verfolgen. Da Thallium in den erwähnten Legierungen außer mit den Grundbestandteilen noch mit einer Reihe von anderen Elementen, wie z. B. mit Blei, Kupfer, Antimon, Arsen, Eisen und sonstigen vergesellschaftet ist, lag das Hauptziel dieser Arbeit in der Erreichung einerseits der vollständigen Trennung des Thalliums von den Begleitstoffen, andererseits in seiner Anhäufung. Die Extraktionsmethode scheint für das gegebene Ziel am vorteilhaftesten zu sein, und zwar nicht nur wegen ihrer Einfachheit und der verhältnismäßig kurzen Dauer der Ausführung, sondern hauptsächlich eben wegen der Möglichkeit der vollkommenen Trennung und Anhäufung.

Für die Trennung des Thalliums von der besagten Kombination von Elementen und seiner Konzentrierung wurde in dieser Arbeit die Extraktion mit Äther oder Diisopropyläther aus Bromwasserstoffsäure gewählt [1—3].

Experimenteller Teil

Apparatur

Die oszillographische Bestimmung von Thallium wurde am Polaroskop Křížík P 576 (Tschechoslowakei) vorgenommen. Die Durchmessung der Einschnitttiefe an den oszillographischen Kurven der Funktion $dE/dt = f(E)$ erfolgte einerseits vermittelt einer verschiebbaren waagrechten Achse nach R. Kalvoda [4], andererseits durch direkte Auswertung der photographischen Aufnahmen. (Die Expositionszeit war 3 s bei voller Lichtstärke des Objektivs.) Dabei durchmißt man die letzte Lichtspur der Kurve dicht vor dem Abtropfen des Tropfens. Gearbeitet wurde mit einer tropfenden Quecksilber-

elektrode und als Bezugs elektrode diente eine spektrographische Graphitelektrode. Die Beständigkeit der Tropfzeit von 3 s war durch einen mechanischen Tropfenabreißer gewährleistet.

Sämtliche benutzten Chemikalien hatten den Reinheitsgrad „pro analysi“, Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure wurden überdies in einer Quarzapparatur überdestilliert. Die Standard-Grundlösung des Thalliums, enthaltend 1 mg Tl/ml, wurde durch Auflösung von 0,500 g metallischen Thalliums in 50 ml verdünnter Salpetersäure (1 : 10) und Auffüllung mit demineralisiertem Wasser auf 500 ml Gesamtvolumen hergestellt.

Ergebnisse

Um vor der Extraktion das mehrfache Verdampfen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure und Brom für die Beseitigung des Zinns zu ersparen, ist es für die Extraktion von Vorteil, die womöglich höchste Säurekonzentration zu benutzen. Mit der Steigerung der Konzentration der Säure wächst jedoch in gewissen Grenzen auch die Extrahierbarkeit des Zinns und anderer Metalle. Ebenso wichtig wie die Wahl der Konzentration der Bromwasserstoffsäure für die Extraktion ist auch die Wahl der Oxydationsstufe der Kombination der Elemente. Allgemein gilt für den betreffenden, in Betracht kommenden Konzentrationsbereich der Bromwasserstoffsäure die Tatsache, daß die Extrahierbarkeit des zweiwertigen Zinns höher ist als die des vierwertigen. Auch die Extrahierbarkeit des dreiwertigen Antimons ist größer als diejenige des fünfwertigen.

Aus der durchgeführten Studie der Extraktion kann die Schlußfolgerung gezogen werden, daß sich für die Extraktion mit Äthyläther am vorteilhaftesten die einmolare Konzentration der Bromwasserstoffsäure und die höhere Oxydationsstufe des Elements erweist. Für die Extraktion von Thallium mit Diisopropyläther gilt betreffs der Wahl der Oxydationsstufe im wesentlichen dasselbe, wie bei Benützung des Äthyläthers. Wahrscheinlich infolge der geringeren Löslichkeit von Diisopropyläther, — verglichen mit der Löslichkeit von Äthyläther, — sind die Maxima der Extraktionskurven bei der Mehrzahl der Metalle in Richtung zu den höheren Konzentrationen der Bromwasserstoffsäure verschoben. Diese Tatsache ist sehr von Vorteil, denn sie gestattet die Verwendung einer höheren Konzentration der Bromwasserstoffsäure für die Extraktion. Für den vorliegenden Zweck hat sich eine 2,5-molare Säurekonzentration als die vorteilhafteste gezeigt.

Für die oszillopolarographische Bestimmung ist eine Reihe von indifferenten Elektrolyten praktisch untersucht worden, wie z. B. H_2SO_4 , HClO_4 , HBr , KNO_3 , KBr und weitere. Näher verfolgt wurde die Möglichkeit der Verwendung von Bromwasserstoffsäure sowie einer Kombination dieser Säure mit Kaliumbromid. Die Abhängigkeit der Konzentration des Thalliums von der Einschnittiefe war sowohl bei ein- und doppel-molarer Bromwasserstoffsäure, als auch bei Benützung der Kombination 1 M-HBr +

+ 1 M-KBr innerhalb des verfolgten Konzentrationsbereiches des Thalliums linear. Die bestentwickelten und schärfsten Einschnittiefen zeigten sich dabei für den Grundelektrolyt der letzterwähnten Kombination. Als Depolarisationspotential des kathodischen und anodischen Einschnittes des Thalliums wurde durch Absolutmessung in 1 M-HBr mit 1 M-KBr der Wert 0,51 V gefunden. Für die Thalliumbestimmung in der Legierung Zinn-Kadmium wurde der kathodische Einschnitt ausgenützt, der im Grundelektrolyt 1 M-HBr + 1 M-KBr sehr gut entwickelt ist.

Aus den durchgeführten Studien ergab sich der nachfolgende Arbeitsvorgang für die Bestimmung von Thallium in Zinn-Kadmiumlegierungen:

Die — je nach der zu gewärtigenden Thalliumkonzentration — 3 bis 5 g betragende Einwaage wird unter Erhitzen auf dem Wasserbad in 20 ml konz. Salpetersäure gelöst und zur Trockne eingedampft. Zwecks Beseitigung der Hauptanteile von Zinn beziehungsweise von Antimon und Arsen wird die Probe auf dem Sandbad mit 50 ml Bromwasserstoffsäure und 4 ml Brom eingedampft. Den trockenen Rest nimmt man mit 5 ml konz. Bromwasserstoffsäure auf und dampft von neuem ein. Der Eindampfrückstand wird in 20 ml 2,5 M-HBr gelöst, das in der Lösung enthaltene Thallium durch Zusatz von ungefähr 0,2 g Kaliumbromat oxydiert und das Ganze dreimal nacheinander je drei Minuten hindurch, jedesmal mit 20 ml Diisopropyläther versetzt, gut durchgeschüttelt, nachdem der Isopropyläther vorher mit 5 ml 2,5 M-HBr selbst auch gründlich durchgeschüttelt worden war. Die organischen Phasen werden dann stufenweise gesammelt und unter einer Infrarotlampe zur Trockne abgedampft. Zur Mineralisierung der organischen Phase wird der Rest mit 1 ml Schwefelsäure (1:1) und 4 ml Wasserstoffsuperoxid eingedampft. Der Rückstand wird hierauf in 20 ml des Grundelektrolytes 1 M-HBr + 1 M-KBr gelöst und am Polarskop die Kurve $dE/dt = f(E)$ vermerkt.

Die Auswertung der Ergebnisse erfolgt durch Vergleich mit dem Standard,

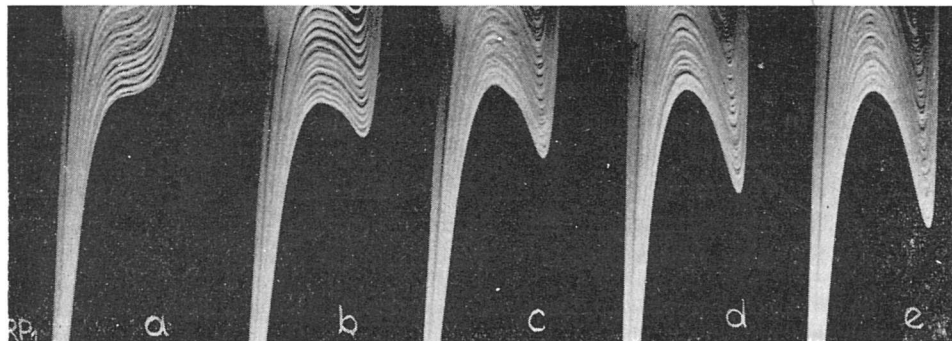


Abb. 1. Ein Teil des kathodischen Verlaufes der Kurve $dE/dt = f(E)$ von Thallium in 1 M-HBr mit 1 M-KBr.

Konzentration von Tl^+ : a) 0; b) $9 \cdot 10^{-5}$ M; c) $1,9 \cdot 10^{-4}$ M; d) $2,9 \cdot 10^{-4}$ M; e) $3,9 \cdot 10^{-4}$ M.

u. zw. entweder mit Hilfe der Eichkurve oder nach der Methode von Standardzusätzen mit zwei Lösungen, wobei man den linearen Verlauf der Abhängigkeit der Einschnittiefe von der Konzentration des Thalliums in dem betreffenden Konzentrationsbereich ausnützt. Die Bearbeitung der Standardlösungen muß gleichzeitig mit derjenigen der zu untersuchenden Probe und genau nach dem gleichen Arbeitsvorgang durchgeführt werden, um systematische Fehler auszuschalten.

Typische Kurven der Funktion $dE/dt = f(E)$ sind aus der Abbildung 1 ersichtlich. Nach der gegebenen Arbeitsweise läßt sich in Zinn-Kadmiumlegierungen das Thallium noch in einer Konzentration von $8 \cdot 10^{-5}$ m mit einer Abweichung von weniger als 10 % bestimmen.

POUŽITIE OSCILOGRAFICKEJ POLAROGRAFIE
NA STANOVENIE MALÝCH MNOŽSTIEV TÁLIA
ZA PRÍTOMNOSTI NADBYTKU CÍNU A KADMIA

R. Popper

Elektropřístroj, n. p., Výskumné oddelenie,
Běchovice

Sledovala sa možnosť stanovenia Tl^+ v zliatinách Sn—Cd v základnom elektrolyte 1 m-HBr s 1 m-KBr. Tálum sa extrahovalo éterom alebo diizopropyléterom z prostredia kyseliny bromovodíkovej.

ПРИМЕНЕНИЕ ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ТАЛЛИЯ
В ПРИСУТСТВИИ ИЗБЫТКА ОЛОВА И КАДМИЯ

P. Поппер

Электронпристрой, нац. предпр., Исследовательский отдел,
Беховице

Исследовалась возможность определения таллия в сплаве Sn—Cd на фоне 1 м-НВr с 1 м-КВr. Таллий экстрагировался эфиром или диизопропилэфиром в среде бромистоводородной кислоты.

Preložil I. Smoleř

LITERATUR

1. Wada I., Ishii R., *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research* **34**, 787 (1938).
2. Bock R., Kusche H., Bock E., *Z. anal. Chem.* **138**, 167 (1953).
3. Pohl F., Kokes K., *Mikrochim. Acta* **3**, 318 (1957).
4. Kalvoda R., *Chem. listy* **49**, 759 (1955).

Eingegangen am 16. September 1963