

Die Bestimmung und die Trennung seltener Metalle von anderen Metallen

VIII. Mitteilung

Die Bestimmung des Thalliums als Thallium(I)chromat und seine Trennung von anderen Elementen

Von

Ludwig Moser und Alfred Brukl

(Zum Teil nach Analysen von L. Kossek)

Aus dem Institut für analytische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. November 1926)

Seit der Entdeckung des Thalliums durch Crookes sind für die gravimetrische Bestimmung dieses Metalles eine Reihe von Methoden vorgeschlagen worden, von denen jene, die auf der Fällung des Thallium(I)ions durch Kaliumjodidlösung als TIJ beruht, wohl die am häufigsten angewendete ist.¹ Der gelbe, feinkrystallinische Niederschlag läßt sich nur durch ein sehr dichtes Filter filtrieren und zeigt bei Berührung mit Wasser besondere Neigung zur Bildung einer kolloidalen Lösung, es ist daher nicht verständlich, daß Ephraim und Barteczko² das Auswaschen mit reinem Wasser empfehlen, um so mehr, als das TIJ in dieser Hinsicht geradezu ein Schulbeispiel ist, was schon von Ostwald³ besonders hervorgehoben wird. Zudem ist auch die Löslichkeit des TIJ in Wasser, wie wir uns durch besondere Versuche überzeugten, eine zu große, und auch Mach und Lepper⁴ sind vor kurzem zu derselben Auffassung gekommen. Nach von uns angestellten Versuchen kann man zum Auswaschen des Niederschlages wohl 50prozentigen Alkohol verwenden, in ihm ist das TIJ vollkommen unlöslich und anderseits der Überschuß des Fällungsmittels, das KJ, noch genügend löslich,⁵ um quantitativ entfernt werden zu können. Damit ist aber die Hauptschwäche dieser Methode nicht beseitigt, denn Alkohol wird in der Regel nur dann anwendbar sein, wenn das Thalliumsalz allein vorliegt, was ja praktisch fast nie vorkommen wird. Da auch direkte Löslichkeitsversuche

¹ Crookes, Ch. N. 8 (1863), 234.

² Ephraim und Barteczko, Z. f. anorg. Ch. 61 (1909), 238.

³ Ostwald, Wissensch. Grundlagen d. analytischen Chemie.

⁴ Mach und Lepper, Z. f. analyt. Chem. 68 (1926), 36.

⁵ Landolt-Börnstein-Roth, Tabellen, 5. Aufl., I., p. 731.

des TlI in verdünnter Essigsäure und in verdünntem Ammoniak ergaben, daß die Unlöslichkeit dieses Stoffes doch nicht genügend groß ist, so verzichteten wir auf eine weitere Bearbeitung dieser Methode und wandten uns der Chromatmethode zu, bei der also das Thallium als Tl_2CrO_4 gefällt wird. Wir glauben durch die Ausarbeitung dieser Methode eine Wägungs- und für viele Fälle auch eine Trennungsform gefunden zu haben, die sich für die Bestimmung des Thalliums ausgezeichnet bewährt hat und die, wie wir glauben, als nunmehr beste quantitative Bestimmungsform dieses Elementes empfohlen werden kann.

I. Die Reinigung der Thalliumsalze.

Als Ausgangsstoff wendeten wir durchwegs Thallium(I)sulfat, Merck, an, das sich auf Grund einer Vorprüfung als unrein erwies, indem es Blei, Arsen, verhältnismäßig viel Eisen, dann Mangan, Calcium und Magnesium, enthielt.

Wir lösten deshalb mehrmals eine größere Menge dieses Tl_2SO_4 in Wasser, fällten Pb und As durch Schwefelwasserstoff aus schwach schwefelsaurer Lösung und trennten dann das Thallium(I)ion von den übrigen Verunreinigungen durch Zugabe von Kaliumjodid als TlI , das sorgfältig gewaschen wurde. Das so erhaltene Präparat wurde dann unter häufigem Rühren mit Schwefelsäure, der mehrmals kleine Mengen schwefeliger Säure zugefügt wurden, eingedampft, damit so die Bildung von Thallium(III)ion sicher verhindert werden konnte. Eine neuerliche qualitative und spektroskopische Prüfung dieses Tl_2SO_4 ergab nun das Freisein von obigen Stoffen.

II. Thallium(I)chromat als Bestimmungsform.

Crookes war der erste, der gezeigt hat, daß man aus einer alkalisch gemachten Thallium(I)salzlösung durch Chromation, Tl_2CrO_4 als gelben, praktisch unlöslichen Niederschlag erhalten könne. Er machte davon zu einer angenäherten Trennung des Thalliums vom Cadmium Gebrauch. Browning und Hutchins¹ arbeiteten dann erst die gravimetrische Bestimmung des Thalliums auf diesem Wege aus, indem sie in ammon- oder kaliumcarbonathaltiger Lösung in der Wärme mit Kaliumbichromat fällten. Der Niederschlag wurde über Asbest gesammelt, bei 120° getrocknet und dann gewogen. Dabei wird nicht angegeben, womit die beiden Verfasser den Niederschlag auswuschen; nun ist aber gerade die richtige Wahl des Waschmittels für die Bestimmung von grundlegender Bedeutung. Von älteren Autoren wären noch Carstanjen² und Baubigny³ zu nennen, ersterer erwähnt, daß man in

¹ Browning und Hutchins, Z. f. anorg. Ch. 22 (1900), 380.

² Carstanjen, J. f. prakt. Ch. 102 (1867), 65.

³ Baubigny, Ch. News. 64 (1891), 239.

neutraler, schwach essigsaurer oder schwach alkalischer Lösung fällen könne; er gibt schließlich an, daß sogar verdünnte Salpetersäure anwesend sein dürfe, was ganz entschieden unrichtig ist, letzterer wiederholt die Versuche früherer Bearbeiter und kommt zu zufriedenstellenden Ergebnissen.

Zur Beurteilung der Brauchbarkeit der Methode schien es uns vor allem wichtig, direkte Löslichkeitsversuche mit dem Tl_2CrO_4 anzustellen, wobei im Hinblick auf die analytischen Verhältnisse Wasser, Ammoniak verschiedener Stärke, Chromatlösungen und allenfalls Alkohol in Betracht kamen.

Als Bodenkörper diente selbst hergestelltes, aus heißem Wasser umkristallisiertes Thallium(I)chromat, das in zuvor ausgedämpften Jenaer Glasflaschen von je 200 cm^3 Inhalt durch drei Tage im Thermostaten bei $20\cdot0^\circ$ unter ständigem Schütteln mit dem Lösungsmittel in Berührung war. Nach dieser verhältnismäßig langen Berührungsdauer durfte man sicher sein, daß sich das Lösungsgleichgewicht eingestellt hatte.

In der untenstehenden Tabelle sind die erhaltenen Löslichkeiten des Tl_2CrO_4 in verschiedenen Lösungsmitteln, zumeist als Mittelwerte von drei Versuchen, wiedergegeben.

Versuch	Lösungsmittel	Gramme je Liter	Grammole je Liter
1	H_2O	0·0427	$8\cdot15\cdot10^{-5}$
2	Alkohol von		
	600/0	0·0092	$1\cdot77\cdot10^{-5}$
	700/0	0·0080	$1\cdot52\cdot10^{-5}$
	800/0	0·0072	$1\cdot36\cdot10^{-5}$
	960/0	0·0060	$1\cdot14\cdot10^{-5}$
3	20/0 NH_3 + 10/0 K_2CrO_4	0·0100	$1\cdot90\cdot10^{-5}$
	20/0 NH_3 + 20/0 K_2CrO_4	0·0095	$1\cdot82\cdot10^{-5}$
4	20/0 K_2CrO_4 + 50/0 NH_3	0·0142	$2\cdot71\cdot10^{-5}$
	20/0 K_2CrO_4 + 100/0 NH_3	0·0205	$3\cdot82\cdot10^{-5}$
5	20/0 NH_3 + 40/0 K_2CrO_4 + + 100/0 Alkohol	0·0060	$1\cdot14\cdot10^{-5}$

Versuch 1 zeigt, daß Wasser keinesfalls als Waschmittel verwendet werden darf. Die unter 2 angeführten Versuche lassen erkennen, daß ein Zusatz von Alkohol zweifellos die Löslichkeit des Tl_2CrO_4 herabsetzt, indes K_2CrO_4 in diesem noch genügend löslich ist. Da bereits auf qualitativem Weg erkannt worden war, daß NH_3 die Schwerlöslichkeit des $TlCrO_4$ günstiger beeinflusst, als Natrium- oder Ammoniumcarbonat, ebenso, daß K_2CrO_4 in dieser Hinsicht besser als Natrium- oder Ammoniumchromat ist, so wurden nur Mischungen von NH_3 und K_2CrO_4 mit Wasser und unter 5 mit Alkohol genau geprüft.

Weiter ist zu ersehen, daß bereits ein geringer Zusatz von K_2CrO_4 (1. bis 20/0) die Löslichkeit des Tl_2CrO_4 stark heruntersetzt, dagegen wirkt viel NH_3 erhöhend, jedoch selbst bei einem Gehalt von 100/0 NH_3 , eine Konzentration, die analytisch selten vorkommt, noch nicht so weit, daß die Hälfte der Wasserlöslichkeit des Thallium(I)chromats erreicht wird.

Ferner wurde bemerkt, daß größere Mengen von Ammonsalzen die Fällung ungünstig beeinflussen. So beträgt die Löslichkeit von Tl_2CrO_4 in einer gesättigten

NH_4NO_3 -Lösung je 1 l ungefähr 0.1 g. Bei Gegenwart von 10 bis 15% Alkohol wird diese Nichtfällbarkeit aufgehoben. Man setzt erst in der Kälte den 50prozentigen Alkohol zu (absol. Alkohol fällt K_2CrO_4 aus).

Wir kommen daher auf Grund dieser Versuche und weiterer Erfahrungen zum Schluß, daß man das Thallium(I)chromat am besten mit einer einprozentigen K_2CrO_4 -Lösung (die notwendigerweise auch schwach ammoniakalisch sein kann) auswäscht. Zur Entfernung des Kaliumchromats wendet man 50prozentigen Alkohol an, in dem die Löslichkeit des Tl_2CrO_4 bei Gegenwart von K_2CrO_4 noch bedeutend kleiner ist. Tatsächlich konnte im alkoholischen Waschwasser nie Thallium nachgewiesen werden. Unter Zugrundelegung obiger Erfahrungen kommt man dann für die Bestimmung des Thalliums als Chromat zu folgender Arbeitsvorschrift:

Die ammoniakalische Lösung des Thallium(I)salzes wird zum Sieden erhitzt und unter Umrühren mit so viel Kaliumchromat versetzt, daß eine ungefähr zweiprozentige Lösung davon entsteht wobei sich ein gelber Niederschlag von Tl_2CrO_4 bildet; sehr kleine Thalliummengen fallen erst nach einiger Zeit und längerem Rühren aus. Nach zwölfstündigem Stehen wird nach Dekantation mit einprozentiger K_2CrO_4 -Lösung und schließlich mit 50prozentigem Alkohol durch Asbest (auch Glassintermasse) filtriert und so lange gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr gelb gefärbt ist. Das Auswaschen muß sorgfältig geschehen, damit alles adsorbierte Kaliumchromat sicher entfernt wird. Der Niederschlag von Tl_2CrO_4 wird bei 120° getrocknet und dann gewogen.¹

III. Trennungen.

Eine planmäßige Arbeit über die Trennung des Thalliums von anderen Elementen ist bisher noch nicht gemacht worden. Das, was bisher in dieser Hinsicht veröffentlicht wurde, ist zuweilen bei der analytischen Bearbeitung anderer Elemente kurz besprochen worden oder es ist in technologischen Arbeiten über dieses Metall enthalten. Wir werden noch weiter unten Gelegenheit haben, anlässlich der von uns durchgeführten Trennungen auf die wenigen Veröffentlichungen zurückzukommen, die sich mit der Trennung dieses Metalles befassen.

Gerade deshalb, weil das Thallium in der Natur zumeist nur als Begleitelement in an anderen Metallen reichen Mineralien vorkommt oder in dem an verschiedenen Stoffen reichen Kammereschlamm enthalten ist, hat die quantitative Trennung auch von geringen Mengen dieses Metalles große Wichtigkeit.

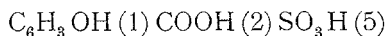
¹ Die Arbeit, die die Verwendung des Tl_2CrO_4 behandelte, lag bereits 1925 fertig vor (Dissertation von L. Kossek); sie wurde erst veröffentlicht, als die folgenden Trennungen ausgearbeitet waren. Dies sei deshalb besonders hervorgehoben, weil vor kurzem Mach und Lepper a. a. O. ebenfalls auf die Brauchbarkeit der Chromatmethode in ammoniakalischer Lösung hingewiesen haben.

Die unten beschriebenen Trennungen lassen sich in zwei Hauptgruppen teilen, darauf beruhend, daß die in der I. Gruppe zu trennenden Metalle hiezu in Komplexionen übergeführt werden, während sie in der weit kleineren II. Gruppe als einfache Ionen vorliegen. Die I. Gruppe wird dann noch je nach der Art des angewendeten Komplexes in drei Untergruppen geteilt.

I. Gruppe.

1. Bei Gegenwart von Sulfosalizylsäure.

Die Eigenschaft der Sulfosalizylsäure



mit bestimmten Metallionen bei Gegenwart von Hydroxylion lösliche Komplexionen zu bilden, die von uns bereits mit Vorteil verwendet wurde,¹ kann auch für die Trennung des Thalliums benützt werden. Auf diese Art können Blei, Eisen, Aluminium, Chrom und Mangan und allenfalls auch Silber und Quecksilber vom Thallium quantitativ getrennt werden.

Die im Handel vorkommende Sulfosalizylsäure ist, wie bereits in den früheren Mitteilungen betont wurde, nicht rein, sie enthält Eisen, Aluminium und besonders Calcium; der Gesamtrückstand an anorganischen Bestandteilen beträgt 0·3%. Auf Grund unserer neueren Erfahrungen wird die Reinigung der Sulfosalizylsäure am besten derart vorgenommen, daß man sich eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung in 96prozentigem Alkohol herstellt und nach mehrtägigem Stehen vom Rückstand, der hauptsächlich aus CaSO_4 besteht, durch Asbest filtriert und dann trocknet. Bei zwei- bis dreimaliger Wiederholung dieser Operation gelingt es, die anorganischen Beimengen so bis auf Spuren zu entfernen.

Blei.

Bisher sind nur zwei Trennungen des Bleis vom Thallium bekannt, die eine beruht auf der Fällung des Bleiions als PbS aus saurer Lösung, die andere ist auf der Unlöslichkeit des PbSO_4 in schwefelsaurer Lösung und der Löslichkeit des Tl_2SO_4 aufgebaut.²

Die zuerst genannte Methode gibt nur dann brauchbare Werte, wenn wenig Thallium vorhanden ist; ist das Verhältnis $\text{Pb}:\text{Tl}$ größer als 1:3, so findet Adsorption von $\text{Tl}(1)$ Ion statt und muß die Fällung wiederholt werden. Auch die Trennung mit Schwefelsäure ist keine vollkommene, indem bei Vorhandensein größerer Tl -Mengen dieses mitgerissen wird. Beträchtliche

¹ Moser und Irányi, *Monatsh. f. Ch.* 43 (1922), 631, II. Mitt.

Moser und Bruki, *Ber.* 58 (1925), 380.

² Wilm, *Z. f. anal. Ch.* 4 (1865), 432.

Howley, *J. Phys. Chem.* 10 (1907), 651.

Loczka, *C.* 98, I., 657.

Differenzen treten aber dann auf, wenn gleichzeitig Salpetersäure oder Königswasser in der Lösung sind, da dann das Thallium(3)sulfat zufolge Hydrolyse zum Teil in ein schwerlösliches basisches Thallium(3)sulfat übergeht.

Die Grundlage der von uns ausgearbeiteten Trennung des Thalliums vom Blei beruht auf der bekannten Tatsache, daß Bleiion mit OH- und COOH-haltigen organischen Stoffen in ammoniakalischer Lösung lösliche Komplexionen bildet. Aus einer derartigen Lösung kann man dann, wie Vortmann und Bader¹ gezeigt haben, durch Zugabe von Diammoniumphosphat das Blei quantitativ als $Pb_3(PO_4)_2$ ausfällen.

Weinsäure zu verwenden ist in unserem Fall aber deshalb nicht möglich, da sie in der ammoniakalischen Lösung in der Hitze das Chromation zu Chrom(III)ion reduziert, das als vorerst kolloidale Lösung von $Cr(OH)_3$ erhalten wird.

Dagegen zeigt Sulfosalizylsäure, die mit Blei in ähnlicher Weise reagiert, diese störende Eigenschaft nicht. Wir überzeugten uns vorerst noch durch besondere Versuche, daß auch hier $Pb_3(PO_4)_2$ quantitativ ausfalle, was auf Grund der gemachten Erfahrungen bejaht werden kann.

Arbeitsvorschrift: Die saure Lösung, die Blei- und Thalliumion enthält, wird zwecks Reduktion von etwa vorhandenem $Tl(III)$ -ion mit einigen Tropfen schwefeliger Säure versetzt und das SO_2 durch Kochen verjagt.

Nun erfolgt der Zusatz von 20 cm^3 Sulfosalizylsäure (1:2) und ein solcher von überschüssiger Diammonphosphatlösung. Nachdem man schwach ammoniakalisch gemacht hat, wird zum Sieden erhitzt und einige Minuten darin erhalten, wobei der Niederschlag krystallinisch wird. Nach mehrstündigem Stehen filtriert man in schwefelwasserstoffreier Luft das Bleiphosphat durch Asbest, wäscht mit Wasser, das etwas Ammonnitrat und etwa 1% Ammoniak enthält, aus und glüht im elektrischen Tiegelofen (Dunkelrotglut). Das Filtrat wird nach Einengen im Wasserbad wieder etwas ammoniakalisch gemacht und das Thallium(I)ion, wie oben beschrieben, mit Kaliumchromatlösung gefällt.

Wie aus den Beleganalysen² ersichtlich ist, geht diese Trennung unter allen Gehaltsverhältnissen von Blei-Thallium bei einmaliger Fällung glatt vor sich.

Angewendet:	0·0594 Pb	0·3880 Tl	Gefunden:	0·0592 Pb	0·3877 Tl
	0·2470	0·0194		0·2476	0·0192
	0·1188	0·1940		0·1192	0·1942
	0·1188	0·0970		0·1188	0·0966
	0·0059	0·4850		0·0061	0·4858
	0·0594	0·0194		0·0594	0·0192

¹ Vortmann und Bader, Z. f. anal. Ch. 56 (1917), 577.

² Hier und weiter unten sind nur wenige Analysenergebnisse vorgeführt, in der Dissertation von Kossek sind bei jedem Element ungefähr 16 bis 20 Trennungen durchgeführt worden.

Mangan.

Die gebräuchlichen Trennungen des Thalliums vom Mangan beruhen auf der Fällbarkeit des Mangan(II)ions durch Natriumcarbonat oder durch Natronlauge, wobei das Thallium(I)ion als Tl_2CO_3 in Lösung bleibt.¹ Andererseits kann man das Thallium als TlI vorerst abscheiden, wobei Mangan in Lösung bleibt. Diese Trennungsmöglichkeiten sind mit jenen Nachteilen verknüpft, die den Einzelbestimmungen der beiden Elemente anhaften; in einem Fall störende Einwirkung des Luftsauerstoffes, im anderen nicht vollkommene Unlöslichkeit (siehe oben das unter TlI Gesagte), deshalb sind sie für genaue Arbeiten nicht verwendbar.

Auch hier kann man das verschiedene Verhalten der beiden Metalle gegen Phosphation bei Gegenwart von Sulfosalizylsäure in OH-ionhaltiger Lösung zur Trennung vorteilhaft verwenden, wobei $MnNH_4PO_4$ quantitativ ausfällt.

Arbeitsvorschrift: Nach Zusatz einiger Tropfen schwefeliger Säure zur halogenfreien Lösung der beiden Metalle fügt man 20 cm^3 Sulfosalizylsäure zu und erhitzt zum Sieden. Dann setzt man unter Umrühren 10prozentige Diammonphosphatlösung im Überschuß zu, macht schwach ammoniakalisch und kocht wenige Minuten auf. Es wird im Goochtiiegel filtriert, gewaschen wird wieder mit ammonnitrathaltigem, schwach ammoniakalischen Wasser und im elektrischen Ofen zu $Mn_2P_2O_7$ geglüht. Die Bestimmung des Thalliums im eingeengten Filtrat wird wieder als Tl_2CrO_4 vorgenommen. Man erhält bei einmaliger Fällung thalliumfreie Manganniederschläge.

Angewendet: 0·2247 Mn	0·0970 Tl	Gefunden: 0·2247 Mn	0·0964 Tl
0·0374	0·5823	0·0377	0·5829
0·2247	0·0194	0·2249	0·0192
0·0749	0·3882	0·0752	0·3882
0·2247	0·1941	0·2245	0·1936
0·0749	0·0194	0·0746	0·0198

Aluminium.

Die bisher bekannten Methoden der Trennung des Aluminiums vom Thallium beruhen auf der Fällbarkeit des ersteren durch Ammoniak. Die Fällung des Thallium(I)ions als TlI ist nicht anwendbar, da in essigsaurer Lösung gearbeitet werden muß, wodurch das Al-Ion leicht hydrolisiert wird. Wie bereits früher gezeigt wurde,² bildet das Aluminium in ammoniakalischer Lösung mit Sulfosalizylsäure einen sehr beständigen, leicht löslichen Komplex, so daß das Thallium in einer derartigen Lösung wieder wie oben als Tl_2CrO_4 bestimmt werden kann.

Zur Bestimmung des Aluminiums im Filtrat muß zuerst der Komplex zersetzt und die überschüssige Sulfosalizylsäure entfernt

¹ Willm, Z. f. anal. Ch. 4 (1865), 432.

² Moser und Irányi a. a. O.

werden. Dies geschieht durch Eindampfen und Verglühen des Filtrates, wobei das Chromation zu Chrom(III)oxyd reduziert wird.

Wir werden in Kürze über eine einfachere Methode zur Zerstörung der Sulfosalizylsäure berichten.

Angewendet: 0·1941 Tl	0·0692 Al	Gefunden: 0·1939 Tl
0·0194	0·0346	0·0194
0·4853	0·0346	0·4869
0·0971	0·0692	0·0969

Eisen.

Bis jetzt geschah die Trennung des Thalliums vom Eisen, wenn dieses als Eisen(II)ion vorhanden war, durch Fällung des Thallium(I)ions als TlI . Eisen(III)ion kann vom Thallium(I)ion durch Fällung als $Fe(OH)_3$ mit Ammoniak vom Thallium getrennt werden.¹ Diese Methode ist aber unbrauchbar, da der Eisenniederschlag stets thalliumhaltig ist. Dagegen ist es gut möglich, das Thallium als Tl_2CrO_4 abzuscheiden, wenn man das Eisen durch Sulfosalizylsäure in Lösung hält.²

Arbeitsvorschrift: Die Lösung der beiden Metalle wird mit so viel Sulfosalizylsäure (1:2) versetzt, daß auf 0·1 Fe_2O_3 ungefähr 10 cm^3 der Lösung kommen, dann wird zum Sieden erhitzt, nachher ammoniakalisch gemacht, wobei die dunkelviolette Färbung der Komplexlösung in Rot übergeht. Aus dieser Lösung wird das Thallium wie immer als Tl_2CrO_4 gefällt, 12 Stunden stehen gelassen und weiter wie oben behandelt. Die Trennung gibt bei einmaliger Fällung für alle Thalliumgehalte gute Ergebnisse.

Angewendet: 0·1022 Tl	0·1181 Fe	Gefunden: 0·1022 Tl
0·0204	0·2362	0·0205
0·2045	0·0118	0·2050

Chrom.

Die große Ähnlichkeit des Chrom(II)ions mit Aluminium- und Eisen(III)ion drückt sich auch in dem analogen Verhalten gegen Sulfosalizylsäure aus, so daß man das Thallium(I)ion durch Chromation genau so wie man es bei Gegenwart der beiden anderen Metalle bestimmt, fällen kann. Natürlich muß man hier auf die Chrombestimmung verzichten.

Angewendet: 0·0204 Tl	0·0524 Cr	Gefunden: 0·0204 Tl
0·0204	0·2006	0·0205
0·1022	0·2096	0·1024

2. Aus ammoniakalischer Lösung.

Zink.

Zink und Cadmium begleiten häufig das Thallium und bilden seine Verunreinigung. Von den technischen Nebenprodukten, in denen

¹ Simpson und Porter, Am. I. Sill. 42 (1906), 101.

² Moser und Irányi, M. f. Ch. 43 (1923), 673.

das Thallium noch vorkommt, sind die Zinkvitriollaugen wichtig, aus denen es auch gewonnen wird. Es ist daher notwendig, eine Methode auszuarbeiten, die vor allem die Extremfälle berücksichtigt. Bisher wurden zu Trennungen die Fällbarkeit des Thalliums als Jodid und die Fällbarkeit des Zink durch Natriumcarbonat benützt.

Wie qualitative Versuche ergeben haben, läßt sich das Zink als Zinkammoniumsalz in stark ammoniakalischer Lösung vom Thallium durch die Chromatmethode trennen. Im Filtrat wurde das gesamte Ammoniak ausgekocht (beziehungsweise mit Säure neutralisiert), das Zink aus neutraler Lösung mit Diammoniumphosphat gefällt und mehrere Stunden stehen gelassen. Nun wurde die überstehende klare Flüssigkeit durch einen im elektrischen Ofen vorgeglühten Asbestgoochziegel filtriert, dann in etwas verdünnter Säure gelöst und das Zink nochmals gefällt.

Die doppelte Fällung ist notwendig, da immer etwas Chromat mitgerissen wird und die Resultate (bis 2⁰/₀) zu hoch ausfallen. Bei zweimaligem Füllen ist das geglühte Zinkpyrophosphat rein weiß.

Arbeitsvorschrift: Die zink- und thalliumhaltige Lösung wird bis auf 60° erwärmt, dann so lange mit Ammoniak versetzt, bis die Flüssigkeit klar geworden ist, und hierauf wird das Thallium als Chromat gefällt. Nach zwölfstündigem Stehen wird über Asbest filtriert, mit Ammoniak und Wasser (1:3) gewaschen und so verfahren, wie bei Thallochromat oben angegeben ist.

Nachstehende Beleganalysen beweisen die Richtigkeit der Trennung innerhalb aller Grenzen.

Angewendet: 0·1941 Tl	0·1107 Zn	Gefunden: 0·1938 Tl	0·1108 Zn
0·0971	0·2214	0·0966	0·2219
0·0194	0·2768	0·0194	0·2774
0·1941	0·2768	0·1936	0·2767

Kadmium.

Crookes¹ hatte bereits die Eigenschaft des Kadmiums, mit Ammonchromat eine lösliche Verbindung zu geben, verwendet, um eine Rohtrennung des Thalliums vom Kadmium zu erzielen. In der Literatur finden sich sonst keine weiteren Angaben über die Brauchbarkeit der Methode. Die bisher angegebenen Trennungen des Kadmiums vom Thallium geschahen durch Schwefelwasserstoff oder Kaliumjodid. Ersterer fällt aus sauren Lösungen nur das Kadmium, letzteres nur das Thallium.²

In analoger Weise, wie dies bei Zink angegeben wurde, konnte auch die Thallium-Kadmiumtrennung durchgeführt werden. Kadmium bildet in stark ammoniakalischer Lösung einen

¹ Crookes, Chem. News 3, 193, 303; Bd. 8, p. 255. J. B. (1861, 130, 6144.

² Classen, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie, Bd. 1, p. 767.

löslichen beständigen Komplex, der durch Ammonchromat unverändert bleibt, während das Thallium als Chromat ausfällt.

Das Filtrat wurde zuerst so wie bei Zink angegeben, behandelt. Es wurde eingedampft, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden war, etwas sauer gemacht und das Kadmium als Phosphat gefällt. Indes ergab diese Methode stets höhere Werte (bis 3%), da nach einmaliger Fällung der Niederschlag stets chromhaltig ist, was an der Farbe sofort sichtbar ist. Es müßte also doppelte Fällung zum Ziel führen. Da es unmöglich ist, Ammonsalze fernzuhalten, die aber dann die Fällung nicht quantitativ gestalten, wurde auf diese Bestimmungsform verzichtet.

Im Filtrat wurde nun die Kadmiumchromattrennung mit Schwefelwasserstoff in saurer Lösung durchgeführt. Die Azidität der Lösung darf aber 8% konz. Schwefelsäure (in der Kälte) nicht übersteigen, da sonst das Kadmiumsulfid nicht quantitativ ausfällt. Wir wählten am besten 4 bis 6 cm^3 konz. Schwefelsäure pro 100 cm^3 . Das Kadmiumsulfid ist leicht filtrierbar und chromfrei, während das Chromation zum Chromion reduziert wird. Das Sulfid wird durch ein Papierfilter filtriert, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gewaschen, getrocknet, bei niedriger Temperatur verascht und entweder nach Moser und Schattner¹ als CdS im H_2S -Strom erhitzt oder mit konz. Schwefel- und Salpetersäure abgeraucht und als Sulfat gewogen.

Da bei der Reduktion des Chromates zum Chromion sich merkliche Mengen Schwefel ausscheiden, die schwer abzurauchen sind, ist es vorteilhaft, besonders bei größeren Mengen, vorher mit Ammoniak und Wasserstoffperoxyd zu oxydieren.

Die Methode gibt somit unter weiten Bedingungen recht gute Resultate. Die Arbeitsvorschrift zur Abscheidung ist dieselbe wie bei Zink.

Angewendet: 0·2045 Tl	0·0344 Cd	Gefunden: 0·2040 Tl	0·0342 Cd
0·0204	0·2065	0·0204	0·2065
0·4090	0·0069	0·4097	0·0067
0·1022	0·1377	0·1026	0·1375

Nickel.

In geringen Mengen findet sich das Thallium oft in Nickel und Kobalterzen. Zu seiner Abscheidung mußte das Nickel bisher, so wie Mangan durch Natriumcarbonat und Kalilauge vorher abgeschieden werden. Diese Methoden sind nicht genau, oft versagen sie und haben meistens qualitativen Charakter.²

Bei dieser Trennung wurde nun die Eigenschaft des Nickels, gerade so wie bei Zink und Kadmium benützt, in stark ammoniakalischen Lösungen einen löslichen Komplex zu geben, der durch Ammonchromat nicht gefällt wird. Im Filtrat wurde das Nickel als Dimethylglyoximnickel bestimmt.

¹ Moser und Schattner, Chem. Zeitung 45 (1922), 758.

² Willm, Z. f. anal. Ch. 4 (1865), 439.

Arbeitsvorschrift: Die Lösung der beiden Salze wird mit so viel konz. Ammoniak tropfenweise versetzt, bis sich alles Nickelhydroxyd glatt aufgelöst hat und die Flüssigkeit klar erscheint. Sodann wird auf 60° erwärmt und das Thallium in üblicher Weise als Chromat gefällt und wie bekannt verfahren.

Im Filtrat wurde bei größeren Mengen von Nickel ein äquivalenter Teil zur Analyse entnommen und das Nickel als Nickel-dimethylglyoxim gefällt und gewogen.

Die Methode ist erprobt und eignet sich für alle Verhältnisse von Nickel und Thallium, wie aus den folgenden Analysen zu ersehen ist.

Angewendet: 0·0205 Tl	0·0541 Ni	Gefunden: 0·0203 Tl	0·0539 Ni
0·2045	0·0270	0·2045	0·0270
0·1022	0·1081	0·1022	0·1083
0·4090	0·0054	0·4104	0·0054

Kobalt.

Die gebräuchlichen Trennungen¹ des Kobalts vom Thallium sind denen des Nickels gleich. Wir versuchten mit Erfolg die bei Nickel bevorzugte Arbeitsweise auf das Kobalt zu übertragen. Zuerst wurde das Thallium aus ammoniakalischer Lösung als Chromat gefällt. Zweiwertiges Kobalt wird durch den Luftsauerstoff rasch zum dreiwertigen oxydiert, wobei das freie Ammoniak zur Bildung eines Kobaltkomplexes herangezogen wird. Die Trennung von dem aus der vorhergegangenen Fällung im Filtrat verbliebenen Ammonchromat geschah durch Eindampfen auf dem Wasserbad, bis das gesamte Ammoniak verjagt worden war, und durch schließliche Fällung des Kobalts mit Bromwasser und Kalilauge.

Arbeitsvorschrift: Die Lösung, welche Kobalt neben Thallium enthält, wird in der Kälte mit konz. Ammoniak so lange versetzt, bis sich der gebildete Niederschlag völlig gelöst hat. Man verdünnt etwas mit Wasser und fällt das Thallium mit Kaliumchromat (siehe Vorschrift). Nach zwölfstündigem Stehen wird in reiner schwefelwasserstofffreier Luft filtriert. Schon die geringsten Mengen dieses Gases überziehen das Thallochromat mit einer schwarzen Schicht von Kobaltsulfid, wodurch die Resultate höher werden. Im Filtrat wurde zuerst im Wasserbade das gesamte Ammoniak verjagt; hiebei scheidet sich schon der größte Teil des Kobalthydroxydes aus. Der Rest wird mit Bromwasser und Kalilauge vollkommen gefällt und der Niederschlag vom gelösten Chromat abfiltriert, chromfrei mit heißem Wasser gewaschen und nun nach einer der folgenden Methoden behandelt.

a) Man löst den Niederschlag und bestimmt nach der Fällung mit Schwefelwasserstoff das Kobalt als Sulfat.

b) Man reduziert im Wasserstoffstrom und wägt als Kobaltmetall.

¹ Willm, Zeitschrift f. anal. Chem. 4 (1865), p. 432.

Angewendet: 0·1941 Tl	0·0654 Co	Gefunden: 0·1942 Tl	0·0652 Co
0·0971	0·1308	0·0973	0·1311
0·0194	0·1308	0·0194	0·1310
0·1941	0·0327	0·1940	0·0329

3. Mit Hilfe anderer Komplexionen.

Silber.

Spencer und Le Pla¹ behandeln die Chloride des Silbers und Thalliums mit Königswasser, wobei das Thallium(I)ion zum Thallium(III)ion oxydiert wird und als $TlCl_3$ in Lösung geht. Im Filtrat vom Silberchlorid fällt man das Thallium nach Reduktion mit H_2PtCl_6 oder mit KJ. Wir trachteten das Thallium zuerst zu fällen, dabei war es aber notwendig, sehr beständige, lösliche Silberkomplexe zu verwenden, da, wie wir uns überzeugten, in ammoniakalischer Lösung stets beträchtliche Mengen von Silberchromat im Niederschlag enthalten waren. Als geeignete Komplexbildner erwiesen sich KCN und $Na_2S_2O_3$, wobei das Thallium glatt mit Chromation abgeschieden werden kann.

Arbeitsvorschriften: 1. Die Silber- und Thallium(I)ion enthaltende Lösung wird schwach ammoniakalisch gemacht und mit so viel KCN versetzt, daß beide Metalle in die löslichen Komplexionen übergehen. Hierauf wird das Thallium als Tl_2CrO_4 niedergeschlagen. Das Filtrat wird zwecks rascher Zersetzung des CN-Ions am besten mit viel Natriumthiosulfat versetzt, mit Schwefelsäure stark angesäuert und so lange gekocht, bis alles Ag-Ion als Ag_2S gefällt ist und die durch das gebildete Chrom(III)ion grün gefärbte Lösung vollständig klar geworden ist. Nach Filtration vom Ag_2S wird dieses mit heißem Wasser gewaschen; es ist aber nicht ganz rein, sondern enthält immer etwas Alkali und Chrom. Aus diesem Grunde glüht man zu Silber, löst dieses in Salpetersäure und fällt schließlich als $AgCl$.

Angewendet: 0·0630 Tl	0·1798 Ag	Gefunden: 0·0633 Tl	0·1790 Ag
0·1260	0·3597	0·1256	0·3592
0·6300	0·0599	0·6290	0·0594

2. Die ammoniakalische Lösung wird mit festem Natriumthiosulfat versetzt, bis beide Ionen in die löslichen Komplexe übergegangen sind. Durch gelindes Erwärmen (auf nicht mehr wie 30 bis 35°) und durch Verdünnen gehen auch größere Thalliummengen in Lösung. Wird die Temperatur über die angegebene Grenze hinaus erhöht, so zerfällt das $Na_2S_2O_3 \cdot Ag_2S_2O_3$ unter Abscheidung von Schwefel und Silbersulfid. Deshalb nimmt man hier auch die Fällung des Tl durch Chromat unter Rühren in der Kälte vor. Die Behandlung des Filtrates ist dieselbe, wie die unter 1 bereits erwähnte.

¹ Spencer und Le Pla, I. Chem. Soc. 93 (1908), 858.

Angewendet: 0·3150 Tl	0·3600 Ag	Gefunden: 0·3152 Tl	0·3597 Ag
0·6300	0·4796	0·6290	0·4792
0·3150	0·2997	0·3149	0·3600

Quecksilber.

Willm¹ empfiehlt Thallium vom Quecksilber in neutraler Lösung dadurch zu trennen, daß man KJ zusetzt, wodurch sich das lösliche K_2HgJ_4 bildet. Liegt Quecksilber(I)ion vor, so wird dieses durch Chlor in die zweiwertige Stufe übergeführt und das dabei gleichzeitig gebildete Thallium(III)ion durch das zur Fällung und Komplexbildung verwendete KJ reduziert. Die Trennung durch S'' -Ion ist auch hier nicht quantitativ, da das gebildete HgS stets stark thalliumhaltig erhalten wird.

Einen gangbaren Weg zur Trennung dieses Metalles vom Thallium weist wieder sein Verhalten gegen bestimmte Komplexbildner. So bildet es in ammoniakalischer Lösung mit KCN und $Na_2S_2O_3$ lösliche Doppelverbindungen, die mit Chromation nicht reagieren. Versetzt man eine ammoniakalische Lösung, die Thallium und Quecksilber enthält, nur mit Natriumthiosulfat, so bilden beide Elemente schwerlösliche Verbindungen. Fügt man jedoch vorher Sulfosalizylsäure zu, so bildet sich das lösliche $Tl_2S_2O_3 \cdot Na_2S_2O_3$ und auch Quecksilber bildet ein wahrscheinlich ähnlich zusammengesetztes lösliches Salz.

Arbeitsvorschriften: 1. Die Lösung beider Metalle wird schwach ammoniakalisch gemacht und mit so viel KCN versetzt, bis der Niederschlag verschwunden ist. Nun fällt man das Thallium(I)ion wie immer als Tl_2CrO_4 , das quecksilberhaltige Filtrat wird mit viel $Na_2S_2O_3$ versetzt, stark angesäuert und gekocht, wobei HgS mit viel S gemischt ausfällt. Dieser wird im getrockneten Niederschlag mit CS_2 ausgezogen. Besser ist es mit Natriumsulfid zu lösen, vom allenfalls ausgefallenen $Cr(OH)_3$ zu filtrieren und aus der $Hg(SNa)_2$ -Lösung das HgS nach Vollhard zu bestimmen. Es kommt dabei manchmal vor, daß das HgS in der roten Form erhalten wird.

Angewendet: 0·6300 Tl	0·4980 Hg	Gefunden: 0·6302 Tl	0·4990 Hg
0·0630	0·8300	0·0624	0·8296
0·1260	0·2490	0·1263	0·2484

2. Man setzt der Lösung auf je 0·1 g Hg 1 bis 2 g Sulfosalizylsäure zu und macht ammoniakalisch, wobei die Flüssigkeit klar bleiben muß. (Im gegenteiligen Fall war zu wenig Sulfosalizylsäure vorhanden.) Nun bringt man 2 g $Na_2S_2O_3$ hinzu, geht genau so, wie beim Silber ausgeführt wurde, vor und fällt das Tl(I)-Ion in der Kälte mit Kaliumchromat.

Das Filtrat wird mit Schwefelsäure angesäuert und ebenfalls wie oben weiter verfahren.

¹ Willm, a. a. O.

Die unter 2. angegebene Arbeitsweise ist nur dann möglich, wenn Thallium(I)- und Quecksilber(II)ion vorliegen. Im Falle des Vorhandenseins von Tl(III)-Ion wird man nach 1 arbeiten, wobei das KCN bei Vorhandensein von NH_3 das dreiwertige Thallium rasch in das einwertige überführt.

Angewendet: 0·3150 Tl	0·8300 Hg	Gefunden: 0·3149 Tl	0·8291 Hg
0·3780	0·3320	0·3784	0·3324
0·1890	0·1660	0·1895	0·1659

Kupfer.

Crookes trennt beide Metalle derart, daß er die Lösung mit schwefeliger Säure reduziert und vorerst beide mit KJ ausfällt. Der abfiltrierte Niederschlag wird dann mit Ammoniak behandelt, wobei sich das CuJ unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes unter Bildung von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_x$ -Ion löst, während TlJ unverändert bleibt. Das Verfahren ist nicht zu empfehlen, da das TlJ stets kupferhaltig bleibt. Nicht besser ist ein anderes Verfahren, bei dem das Tl(I)-Ion in cyanalkalischer Lösung mit Schwefelammon niedergeschlagen wird. Willm fällt das Kupfer mit KOH, wobei TlOH in Lösung bleibt.

Wir versuchten zuerst das Thallium aus ammoniakalischer Lösung durch Chromation auszuscheiden, es zeigte sich aber, daß stets etwas Kupfer dem Niederschlag beigemischt war. Da auch das Natriumthiosulfat sich als ungeeignet erwies, so benützten wir KCN als Komplexbildner, mit dem wir durchaus befriedigende Ergebnisse erzielen konnten.

Arbeitsvorschrift: Die Lösung beider Metalle wird mit so viel Ammoniak versetzt, bis eben eine klare Lösung entstanden ist. (Dreiwertiges Thalliumion wird nicht gelöst, doch erkennt man an der braunen Farbe des Niederschlages, daß das $\text{Cu}(\text{II})$ -Ion in das Komplexion übergeführt wurde.) Nach Zusatz von so viel KCN, daß die Lösung klar und farblos geworden ist, wird die Fällung des Thalliums mit Kaliumchromat wie immer vorgenommen.

Das Filtrat wird mit viel Natriumthiosulfat versetzt, stark schwefelsauer gemacht und so lange gekocht, bis das Kupfer quantitativ als Cu_2S ausgefallen ist.

Angewendet: 0·0252 Tl	0·0997 Cu	Gefunden: 0·0257 Tl	0·0997 Cu
0·3780	0·1994	0·3788	0·1989
0·6300	0·0498	0·6305	0·0502
0·6300	0·3988	0·6292	0·3983

II. Gruppe.

Wismut.

Im Schrifttum finden sich über die Trennung dieser beiden Elemente keine besonderen Angaben. Crookes hat gelegentlich der Thalliumbestimmung in Kiesen, Blei und Wismut vom

Thallium durch Kochen mit Na_2CO_3 getrennt. Wir prüften dieses Verfahren und fanden, daß das Thallium dabei vollkommen in Lösung bleibt und daß der Niederschlag frei davon ist. Doch hat diese Methode den Nachteil, daß das basische Wismutcarbonat in einem größeren Überschuß von Natriumcarbonat nicht vollständig unlöslich ist.

Einfach gestaltet sich diese Trennung durch Ausfällen des Wismuts als BiPO_4 ,¹ wobei dann das Thallium im Filtrat mit Chromation bestimmt werden kann.

Arbeitsvorschrift: Die Lösung der Nitrats wird soweit verdünnt, daß auf 100 cm^3 ungefähr 0.1 g Bi vorhanden sind. Die zum Sieden erhitzte Lösung wird unter Rühren mit Diammonphosphat versetzt, wobei krystallinisches BiPO_4 erhalten wird, das nach dem Glühen gewogen wird. Das im Filtrat befindliche Thallium wird als TlCrO_4 in der Wärme gefällt.

Angewendet: 0.7178 Bi	0.0446 Tl	Gefunden: 0.7177 Bi	0.0450 Tl
0.4785	0.2233	0.4790	0.2240
0.4785	0.4467	0.4784	0.4469
0.0479	0.8934	0.0500	0.8938

Bei sehr kleinen Wismut- und großen Thalliummengen versagt die Trennung, indem immer Thallium mitgerissen wird, die doppelte Fällung aber ist wegen der Schwerlöslichkeit des BiPO_4 in HNO_3 nicht anwendbar.

Arsen.

Die Elemente der Arsengruppe geben mit Thallium schwerlösliche Sulfoverbindungen, die bereits zur analytischen Bestimmung des Thalliums herangezogen wurden.² Doch sind diese Verbindungen nicht konstant zusammengesetzt und daher von nur untergeordneter Bedeutung. Die Trennung des Arsens aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff ist wie bei allen Thallium-Metalltrennungen auf diesem Weg unscharf. Mach und Lepper³ fällen Thallium(I)ion als Tl_2CrO_4 mit gutem Erfolge in Anwesenheit von fünfwertigem As aus ammoniakalischer Lösung. Wir können diese Trennung auf Grund unserer Erfahrungen ebenfalls empfehlen. Einfach läßt sich das Arsen durch Destillation bei Gegenwart von BrK aus salzsaurer Lösung vom Thallium trennen.⁴

Antimon.

Lamy und Des Cloiseaux⁵ fällen das Thallium als TlI , wobei stets doppelt gefällt werden muß, da der Niederschlag

¹ L. Moser, Z. f. anal. Ch. 45, 19 (1906).

² L. F. Hawley, C. 1907, II., 1.

³ Mach und Lepper, a. a. O.

⁴ Moser und Ehrlich, Ber. 55 (1920), 437.

⁵ Lamy und Des Cloiseaux, Ann. Chem. Phys. [4], 17 (1869), 310.

antimonhaltig ist. Wir gingen hier ähnlich wie beim Arsen vor und oxydierten das Sb(III)-Ion in ammoniakalischer Lösung mit H_2O_2 , wobei das Tl(I)-Ion in größerer Verdünnung selbst bei 100° nicht oxydiert wird. Für die Verwendung von Weinsäure gilt das beim Blei Gesagte. Nunmehr wird das Thallium wieder als Chromat niedergeschlagen.

Zur Bestimmung des Antimons wird das Filtrat schwefelsauer gemacht, eingeengt das Sb (V) zu Sb(III) reduziert und die Fällung mit H_2S vorgenommen.

Angewendet: 0·4782 Tl	0·1890 Sb	Gefunden: 0·4778 Tl	0·1902 Sb
0·0797	0·2363	0·0793	0·2352
0·2394	0·1418	0·2385	0·1422

Zinn.

Eine Trennung des Zinns vom Thallium nach der beim Arsen oder Antimon beschriebenen Weise ist deshalb nicht möglich, da Sn(IV)-Ion auch bei Gegenwart von bestimmten organischen Säuren (Weinsäure, Sulfosalizylsäure) in ammoniakalischer Lösung nicht vollkommen gelöst bleibt. Schon nach kurzem Erwärmen tritt Hydrolyse ein und der Tl_2CrO_4 -Niederschlag ist mit SnO_2 verunreinigt. Aus diesem Grunde kamen wir wieder auf die alte Methode zurück, bei der vorerst das Zinn als $SnO_2 \cdot aq$ gefällt wird. So lassen sich Mengen von Thallium bis zu 1 g bei einer Verdünnung bis rund 800 cm^3 durch einmalige Fällung vom Zinn scheiden. Bei Vorhandensein von über 0·5 g Zinn ist jedoch doppelte Fällung notwendig.

Arbeitsvorschrift: Die saure Lösung der beiden Salze wird mit Ammoniak neutralisiert (es muß Tl(I)-Ion vorliegen, andernfalls reduziert man in ammoniakalischer Lösung mit KCN und neutralisiert dann mit Essigsäure), säuert mit wenig Essigsäure an, fügt etwas $(NH_4)NO_3$ zu, verdünnt auf 500 cm^3 und erhitzt zum Sieden. Nach Stehenlassen in der Wärme wird von der SnO_2 heiß (wegen der Schwerlöslichkeit von TlCl) filtriert und die SnO_2 mit ammonitrathaltigem Wasser sorgfältig gewaschen. Nach Einengen des Filtrates wird das Tl(I)-Ion wieder mit K_2CrO_4 gefällt.

Angewendet: 0·6376 Tl	0·4530 Sn	Gefunden: 0·6375 Tl	0·4538 Sn
0·0797	0·4530	0·0788	0·4524
0·6376	0·0453	0·6380	0·0460
0·3188	0·0906	0·3188	0·0908

Selen.

Selen kommt häufig in Mineralien vor, in denen das Thallium den wichtigsten Bestandteil bildet. Man könnte durch Reduktion

mit schwefeliger Säure oder mit Hydroxylamin in saurer Lösung wohl Selen zuerst abscheiden, jedoch ist dieser Vorgang deshalb nicht anzuempfehlen, da stets viel überschüssiges Reduktionsmittel in der Lösung bleibt, dessen Zersetzung längere Zeit in Anspruch nimmt.

Besser ist es, das Tl(I)-Ion aus ammoniakalischer Lösung mit CrO_4 -Ion zu fällen [Selen(IV)ion wird vom Chromation nicht oxydiert]. Im Filtrat fällt man dann das Selen in der üblichen Weise mit Hydroxylaminchlorhydrat aus.

Angewendet: 0·5040 Tl	0·2718 Se	Gefunden: 0·5052 Tl	0·2718 Se
0·1260	0·5436	0·1262	0·5440
0·2520	0·0544	0·2524	0·0540
0·0630	0·2176	0·0627	0·2166
