©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Bestimmung und Trennung seltener Metalle von anderen Metallen

(XVI. Mitteilung)

Die Trennung des Thalliums von den drei- und vierwertigen Metallen

Von

Ludwig Moser und Wilhelm Reif

Aus dem Institut für analytische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Vor einiger Zeit wurde die quantitative Analyse des Thalliums überprüft[1] und festgestellt, daß die übliche Fällung als Thallium (I) jodid strengen Anforderungen an Genauigkeit nicht entspricht, u. zw. weil es einerseits zu wenig schwerlöslich ist, anderseits die Unmöglichkeit besteht, den Niederschlag vollständig auszuwaschen, ohne daß merkliche Thalliummengen ins Filtrat gelangen. Deshalb wurde vorgeschlagen, als Fällungs- und Wägungsform das unter geeigneten Bedingungen praktisch unlösliche Thallium (I) chromat hiefür zu verwenden, und es wurden auf dieser Grundlage eine Anzahl von Trennungen mit gutem Erfolge ausgearbeitet, die dort einzusehen sind. Die noch zu lösende Aufgabe besteht nun darin, eine generelle Trennung des Thalliums von den Sesquioxyden und den vierwertigen Metallen Titan, Zirkonium und Thorium auszuarbeiten.

Natürlich scheidet die theoretisch mögliche Fällung dieser Ionen mit Ammoniak von vornherein wegen der beträchtlichen Adsorption des Thalliums durch die mit Ammoniak erhaltenen schleimigen Niederschläge aus, und es kann nur eine solche Methode zum Ziele führen, nach der dichte Niederschläge erhalten werden, oder nach denen Thallium zuerst gefällt wird.

Es war nun naheliegend, daß man auch hier versuchte, zwei im hiesigen Institute schon vielfach mit Erfolg angewandte Methoden heranzuziehen: Die Tanninfällung und die Hydrolyse mit Ammoniumnitrit in der verbesserten Form.

Die ersten Versuche galten der Trennung des Chroms vom Thallium durch Herstellung der Chromhydroxyd-Tanninadsorptionsverbindung in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Ammoniumazetat und Ammonnitrat[2].

---

[1] Moser und Brukl, Monatsh. Chem. *47*, 1926, S. 709, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *135*, 1926, S. 709.

[2] Moser und Singer, Monatsh. Chem. *48*, 1927, S. 673, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *136*, 1927, S. 673.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Da dabei immer Tl(I)ion adsorbiert wurde, so wurde die doppelte Fällung versucht, wobei der Niederschlag in verdünnter, heißer H_2SO_4 gelöst wurde. Das im Filtrat befindliche Thallium wurde als Tl_2S gefällt, dieses in HNO_3 gelöst, die HNO_3 abgedampft, der Rückstand in H_2O aufgenommen, das teilweise oxydierte Thallium mit KCN wieder in Tl(I)ion übergeführt und dieses nach der Chromatmethode bestimmt.

Es zeigte sich, trotz verschiedener Abänderungen der Fällungsbedingungen (hauptsächlich Änderungen der [H·], daß die Werte für Chrom zu hoch, für Thallium immer zu niedrig ausfielen, und demgemäß wurde beim Einäschern des Filters vom Chrom-Tanninniederschlag eine Grünfärbung der Flamme, herrührend vom adsorbiertem Thallium, bemerkt.

Ähnliche Erfahrungen wurden auch bei den Versuchen zur Trennung des Aluminiums vom Thallium auf diesem Wege gemacht. Tl(I)ion ähnelt eben zu sehr den Alkaliionen, die erfahrungsgemäß ebenfalls vom Metallhydroxyd-Adsorptionskomplex stark adsorbiert werden[3].

Es ist also die Tanninmethode zur Trennung der Sesquioxyde vom Thallium ungeeignet.

Die Hydrolyse der drei- und vierwertigen Metalle mit Ammoniumnitrit und ihre Trennung vom Thallium.

Da die Trennungsversuche mit Gerbsäure wegen der Adsorption des Thalliums nicht zum Ziele führten, mußte getrachtet werden, eine solche Methode zur Abscheidung dieser Metalle zu finden, bei der dichte Niederschläge erhalten werden konnten. Da die bereits früher mehrfach benützten Halogenid-Halogenatgemische hier ohne Erfolg waren, griffen wir auf die von E. Schirm[4] geschaffene Hydrolyse mit Ammoniumnitrit zurück, die in der von dem einen von uns verbesserten Form zur Anwendung kam. Durch den Zusatz von Methylalkohol erreicht man, daß die bei der Reaktion gebildete salpetrige Säure sich rasch unter Bildung von Salpetrigsäure-Methylester verflüchtigt, und so die Bildung von Salpetersäure verhindert wird, die lösend auf das Metallhydroxyd einwirken würde.

Bereits die ersten Versuche in dieser Richtung brachten vollen Erfolg; die Niederschläge waren durchwegs leicht filtrier- und auswaschbar, es zeigte sich keine Adsorption von Tl(I)ion und man brauchte daher in der Regel nur einmal fällen. Das im Filtrate befindliche Thallium wurde als Tl_2CrO_4 bestimmt.

Thallium von Aluminium.

Es wurde schon oben bemerkt, daß die Fällung des Aluminiums mit Ammoniak wegen der Adsorption von Thallium (I)ion nicht zu gebrauchen ist. In einer früheren Arbeit[6] wurde

[3] Eine Anzahl von Beleganalysen sind in der Dissertation von W. Reif enthalten.

[4] E. Schirm, Chem. Ztg. *33*, 1909, S. 877.

[5] Moser und Singer, a. a. O.

[6] Moser und Brukl, a. a. O.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

gezeigt, daß man das Thallium als Chromat aus einer ammoniakalischen Lösung fällen könne, die Aluminium durch Zusatz von Sulfosalizylsäure, komplex gebunden, enthält. Diese Methode eignet sich ganz besonders zur Bestimmung von kleinen Thalliummengen, da dieses zuerst abgeschieden wird.

Bei der Ammoniumnitritmethode wird zuerst das Aluminium gefällt. Man geht am besten von den Sulfaten aus; da die Lösung nur schwach sauer sein soll, so muß zuerst annähernd neutralisiert werden, was jedoch wegen der Löslichkeit von Tl_2CrO_4 in Ammonsalzen nicht mit Ammoniak, sondern mit Na_2CO_3 erfolgen soll.

Arbeitsvorschrift:

Die saure Lösung der Sulfate (bis 0·3 *g* Al_2O_3 enthaltend) wird mit Na_2CO_3 annähernd neutralisiert, dann gibt man 20 cm^3 7%ige Ammoniumnitritlösung zu, erwärmt auf 40°, fügt 20 cm^3 Methylalkohol zu und erhält etwa 20 Minuten im schwachen Sieden. Durch neuerlichen Zusatz von etwas Ammoniumnitrit und Methylalkohol und nach kurzem Aufkochen überzeugt man sich von der Vollständigkeit der Fällung. Nach dem Absitzen des Niederschlages filtriert man heiß durch ein Papierfilter, wäscht mit ammoniumnitrathaltigem H_2O und erhitzt den vorgetrockneten Niederschlag samt dem Filter im Platintiegel auf volle Rotglut wobei Al_2O_3 erhalten wird.

Das Filtrat wird auf 100—200 cm^3 eingedampft, ammoniakalisch gemacht, und das Thallium in der Siedehitze unter Umrühren mit so viel K_2CrO_4 gefällt, daß eine 2%ige Lösung davon entsteht. Nach dem Abkühlen setzt man noch 10 cm^3 50%igen Alkohol zu. Das Tl_2CrO_4 wird nach 12stündigem Stehen durch einen Glassintertiegel mit 1%iger K_2CrO_4-Lösung dekantiert und filtriert, dann mit 50%igem Alkohol so lange gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit farblos ist. Der Niederschlag wird bei 120° getrocknet und dann gewogen.

Angew.:	Al_2O_3	0·1219	Tl_2CrO_4	0·0499	Gef.: Al_2O_3	0·1219	Tl_2CrO_4	0·0498
		0·0305		0·1995		0·0304		0·1992
		0·1524		0·2494		0·1529		0·2498
		0·3048		0·0499		0·3050		0·0496

Schließlich sei noch hervorgehoben, daß die Fällung des Aluminiums mit Ammoniumnitrit und Methylalkohol wegen ihrer Genauigkeit auch vorteilhaft für die Bestimmung dieses Metalles Verwendung finden kann.

Thallium von Chrom.

Hier gilt das beim Aluminium Gesagte; kleine Mengen Thallium werden zuerst aus sulfosalizylsaurer Lösung bei Gegenwart von Ammoniak als Tl_2CrO_4 abgeschieden.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Hydrolyse mit Ammoniumnitrit und Methylalkohol wird nach der beim Aluminium gegebenen Vorschrift ausgeführt.

Angew.:	Cr_2O_3	0·0835	Tl_2CrO_4 0·2494	Gef.:	Cr_2O_3	0·0833	Tl_2CrO_4 0·2490
		0·1044	0·0998			0·1037	0·0999
		0·0209	0·2494			0·0212	0·2496
		0·2088	0·0499			0·2086	0·0500

Auch als Einzelbestimmung des Chroms ist die Methode empfehlenswert.

Thallium von Eisen.

Hier bewährte sich die Nitritmethode ganz besonders; der Niederschlag ist sehr leicht auswaschbar. Es gilt wieder die beim Aluminium gegebene Arbeitsvorschrift.

Angew.:	Fe_2O_3	0·0805	Tl_2CrO_4 0·2494	Gef.:	Fe_2O_3	0·0800	Tl_2CrO_4 0·2498
		0·0403	0·4990			0·0406	0·4993
		0·1610	0·1995			0·1609	0·1993
		0·4025	0·0499			0·4028	0·0495

Wir haben so eine einfache unter allen Gehaltsverhältnissen sichere Methode, um Eisen und Aluminium (Chrom ist weniger wichtig) vom Thallium zu trennen. Ist sehr wenig Thallium vorhanden, so kann man dieses in sulfosalizylsäureammoniakalischer Lösung als Tl_2CrO_4 zuerst abscheiden und im Filtrate Eisen und Aluminium bestimmen.

Thallium von Thorium.

Wenn wir eine schwach saure Thoriumlösung mit Ammoniumnitrit und Methylalkohol in der Hitze versetzen, so findet die Hydrolyse unmeßbar rasch statt, wobei $Th(OH)_4$ häufig flockig, also stark kolloidal, ausfällt. Dagegen wird der Niederschlag dichter, wenn man die Hydrolyse langsam durchführt, also am besten so vorgeht, daß man die Thoriumlösung zuerst in der Kälte mit Ammoniumnitrit versetzt, dann langsam erwärmt, und erst nachdem bereits ein Teil des Niederschlages ausgefallen ist, Methylalkohol zugibt. Von dieser kleinen Änderung abgesehen, gilt sonst die oben angeführte Arbeitsvorschrift.

Angew.:	ThO_2	0·0709	Tl_2CrO_4 0·4990	Gef.:	ThO_2	0·0712	Tl_2CrO_4 0·4986
		0·3543	0·0997			0·3546	0·0995
		0·1417	0·1995			0·1416	0·1999
		0·0354	0·4990			0·0351	0·4996

Thallium von Zirkonium.

Thallium von Titan.

Hier gilt das beim Thorium Gesagte, die beiden Metalle liegen als Sulfate vor.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Angew.:	ZrO_2	0·0785	Tl_2CrO_4 0·0997	Gef.:	ZrO_2	0·0782	Tl_2CrO_4 0·0994
		0·1570	0·1995			0·1574	0·1990
		0·0314	0·4990			0·0311	0·5000
		0·0628	0·1995			0·0629	0·1991
Angew.:	TiO_2	0·0212	0·4990	Gef.:	TiO_2	0·0210	0·4993
		0·1060	0·0997			0·1055	0·0996
		0·0424	0·1995			0·0423	0·1997
		0·0106	0·4990			0·0107	0·4988

Thallium von Cer.

Auch für die Trennung des Cers vom Thallium wurde die Nitritmethode versucht. Es zeigte sich jedoch, daß hier die Hydrolyse sehr lange dauerte, und das Filtrat niemals ganz frei von Cer war. Deshalb mußte man nach einer anderen Trennungsmöglichkeit Umschau halten. Ausgeschlossen ist dabei die Cer(IV)stufe, da diese mit Tl(I)ion unter Valenzwechsel in Reaktion tritt.

Da auch hier die Ammoniakmethode wegen der starken Adsorption versagt, so griffen wir auf die klassische Oxalatmethode zurück, nach der die seltenen Erden von der Mehrheit der Metalle der Schwefelammoniumgruppe geschieden werden können.

Wegen der Anwesenheit von Thallium, das ein schwerlösliches Chlorid bildet, erfolgt die Fällung des Cer(III)ions mit Ammoniumoxalat bei Gegenwart von H_2SO_4 oder mit Oxalsäure, jedoch ist der so erhaltene Niederschlag nicht ganz unlöslich, was bereits Hauser und Wirth[7] festgestellt haben. Deshalb kann auch die Trennung des Cers vom Thallium mit Oxalsäure nicht als ganz exakte Methode gelten.

Arbeitsvorschrift:

Die fast neutrale Lösung von $Ce_2(SO_4)_3$ und Tl_2SO_4 wird auf 60° erwärmt und das Cer durch einen geringen Überschuß von Oxalsäure gefällt. Nach zwölfstündigem Stehenlassen der Fällungsflüssigkeit wird der Niederschlag kristallinisch. Es wird filtriert, heiß gewaschen, Niederschlag und Filter vorgetrocknet und durch starkes Glühen im Platintiegel CeO_2 erhalten.

Das Filtrat wird auf etwa 200 cm^3 eingeengt und das Thallium in ammoniakalischer Lösung als Tl_2CrO_4 abgeschieden.

Angew.:	CeO_2	0·4624	Tl_2CrO_4 0·0499	Gef.:	CeO_2	0·4610	Tl_2CrO_4 0·0501
		0·2312	0·4990			0·2310	0·5040
		0·4624	0·1995			0·4628	0·2000
		0·0462	0·4990			0·0463	0·5013

Hauser und Wirth, Z. anal. Chem. 47, 1908, S. 389.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Thallium von Molybdän.

Wird eine Molybdatlösung mit einer Thallium(I)lösung in saurer Lösung zusammengebracht, so bildet sich schwerlösliches Thallium(I)molybdat Tl_2MoO_4, eine Reaktion, die auch als mikrochemischer Nachweis für Molybdän verwendet wird. Dieses Salz ist jedoch in starkem Ammoniak in der Hitze leicht löslich.

Wegen der Bildung des schwerlöslichen Salzes kann man daher hier mit der Nitritmethode nichts anfangen, dagegen ist es möglich, zuerst das Thallium aus der ammoniakalischen Lösung mit Chromat abzuscheiden.

Angew.:	MoO_3	0·0322	Tl_2CrO_4 0·4990	Gef.: Tl_2CrO_4	0·4992
		0·3218	0·0499		0·0502
		0·1286	0·1995		0·1999
		0·0643	0·2494		0·2492

Auf die Bestimmung des Molybdäns im Filtrate wurde wegen der Gegenwart von Chrom verzichtet.

Thallium von Wolfram.

Hier gilt ähnliches wie beim Molybdän, in saurer Lösung entsteht schwerlösliches Thallium(I)wolframat Tl_2WO_4, ein Salz, das in konzentriertem Ammoniak in der Hitze löslich ist[8].

Man fällt daher in ammoniakalischer Lösung zuerst das Thallium als Tl_2CrO_4 und geht in der beim Molybdän beschriebenen Weise vor.

Angew.:	WO_3	0·1527	Tl_2CrO_4 0·2494	Gef.: Tl_2CrO_4	0·2498
		0·3440	0·0499		0·0506
		0·0430	0·4990		0·4992
		0·3666	0·0499		0·0504

Thallium von Vanadin.

Auch beim Zusammenbringen einer Alkalimetavanadatlösung mit Tl(I)ion entsteht ein Niederschlag, der aber in Ammoniak unlöslich ist. Deshalb läßt sich das Thallium vom Vanadin nicht in so einfacher Weise trennen, als dies beim Molybdän und Wolfram der Fall ist.

Nach verschiedenen Vorversuchen kamen wir auf den Gedanken, V_2O_5 zur V-(IV-)Stufe zu reduzieren und diese gleichzeitig in einen geeigneten Komplex überzuführen. Die zuerst hiezu benutzte Oxalsäure lieferte wohl eine derartige Komplexverbindung, doch war diese gegen Ammoniak nicht beständig, und ähnliches gilt auch von der Sulfosalizylsäure in dieser Beziehung. Dagegen gelang es durch Heranziehung der Weinsäure, diese Schwierigkeit zu überwinden.

---

[8] Behrens-Kley, Mikrochemische Analyse 4. Aufl., I. Teil, S. 149.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Ein derartiger Komplex wurde bereits von G. A. Barbieri[9] beschrieben, er hat nach ihm die Zusammensetzung

$$O = V \begin{matrix} \diagup O - CH.COOH \\ \diagdown O - CH.COOH \end{matrix}$$

und ist gegen Ammoniak vollkommen beständig.

Die ersten Bestimmungen des Thalliums als Tl_2CrO_4 fielen aber durchwegs zu niedrig aus. Um die Ursache dieser Erscheinung zu finden, wurden die Fällungsbedingungen weitgehend abgeändert. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, sei hervorgehoben, daß höhere Weinsäurekonzentrationen und Hitze eine Erniedrigung der Thalliumwerte bewirkten, wobei gleichzeitig das Fällungsmittel K_2CrO_4 größtenteils reduziert wurde. In dieser Hinsicht besonders überzeugend war ein Versuch, wo wenig Thallium und viel Vanadin anwesend waren: Hier fiel in der Hitze überhaupt kein Tl_2CrO_4 aus, weil eben vollständige Reduktion des Cr(VI)- zu Cr(III)ion eingetreten war. Diese Beobachtung fand eine Bestätigung durch Ausführung direkter Löslichkeitsversuche von präparativ hergestelltem Tl_2CrO_4 in Weinsäurelösungen verschiedener Konzentrationen in der Wärme, wobei stets ein grüner, löslicher Komplex erhalten wurde. Unter Berücksichtigung dieser Erfahrungen kommt man dann zu folgender Arbeitsvorschrift, die brauchbare Thalliumwerte ergibt:

Der beim Vermischen einer Alkalimetavanadatlösung mit einer Tl(I)lösung entstandene Niederschlag wird in einer konzentrierten Weinsäurelösung bei höchstens 40° gelöst (die Weinsäure wird nur im notwendigen Überschuß angewandt) und man fügt zur entstandenen roten Lösung so viel Ammoniak, daß die Flüssigkeit deutlich danach riecht, wobei die Färbung in Farblos bis Blau (je nach der Vanadinmenge) umschlägt. In dieser Lösung wird nun das Thallium bei Zimmertemperatur mit K_2CrO_4 in der üblichen Weise gefällt.

Angew.:	V_2O_5	0·0205	Tl_2CrO_4 0·2087	Gef.: Tl_2CrO_4	0·2084
		0·2450	0·2087		0·2078
		0·1225	0·2087		0·2093
		0·2450	0·0521		0·0511
		0·1020	0·1043		0·1038

Zusammenfassung.

Mit dieser Abhandlung ist die Gewichtsanalyse des Thalliums zu einem gewissen Abschluß gebracht worden; es wurde gezeigt, daß man mit der von uns empfohlenen Bestimmungs- und Wägungsform Thallium(I)chromat eine größere Anzahl von Trennungen des Thalliums von seinen Begleitelementen ausführen könne. So kann man andere Metalle mit Sulfosalizylsäure

[9] G. A. Barbieri, Atti R. Accad. Roma (5) 23, II, 1914, S. 47.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

in Komplexe überführen und das Thallium mit Chromation bestimmen; hieher gehören Blei und Mangan, die als Phosphate gefällt werden, Aluminium, Eisen und Chrom bilden Komplexe, in deren Gegenwart Tl(I)chromat gefällt werden kann. Die das Thallium in der Natur fast immer begleitenden Metalle Zink und Kadmium, dann Molybdän und Wolfram werden in ammoniakalischer Lösung gehalten und dabei wird Thalliumchromat gefällt; ähnliches gilt vom Nickel und Kobalt und auch vom Selen. Andere Komplexionen dienen zur Trennung von Silber, Quecksilber und Kupfer.

Zur Trennung der Sesquioxyde und der vierwertigen Metalle bedient man sich mit Vorteil der Hydrolyse mit Ammoniumnitrit und Methylalkohol, wobei Eisen, Aluminium, Chrom, Titan, Zirkonium und Thorium vorher ausfallen und Thallium in Filtrat als Thallium(I)chromat bestimmt wird. Vanadin wird in vierwertiger Form durch Weinsäure und Ammoniak in Lösung gehalten und darin Thalliumchromat abgeschieden.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: 138_2b

Autor(en)/Author(s): Moser Ludwig, Reif Wilhelm

Artikel/Article: Die Bestimmung und Trennung seltener Metalle von anderen Metallen. (XVI. Mitteilung) Die Trennung des Thalliums von den drei- und vierwertigen Metallen. 479-486