Über die Trennung des Thoriums und der Ceriterden durch neutrales Natriumsulfit.

Von

HERMANN GROSSMANN.

Über die Sulfiten der seltenen Erden finden sich in der Literatur vereinzelte Angaben, die nur zum Teil zutreffend sind.

Von besonderem Interesse ist bei der Bedeutung des Thoriums für die Gasglühlichtindustrie eine neuere Arbeit von CHAVASTELON¹ nach welcher sich Thorium mit neutralem Natriumsulfit bequem von den dreiwertigen Ceriterden trennen läßt. Setzt man nämlich eine konzentrirte warme oder kalte Lösung von Na_2SO_3 zu Thoriumsalzlösungen, so löst sich der anfangs gebildete Niederschlag im Überschufs des Fällungsmittels wieder auf, während vorhandene Ceriterden und eine geringe Menge Thorium als unlösliche Sulfiten ausfallen. Es fehlt jedoch völlig an quantitativen Versuchen über die Brauchbarkeit der Trennung bei geringem Thoriumgehalt, noch ist der Mechanismus der Reaktion zwischen Thoriumsalzen und Natriumsulfit aufgeklärt.

Bei Wiederholung der Versuche von CHAVASTELON wurde zuerst nochmals die Reaktion zwischen Natriumsulfit und reinem Thoriumsalz (es kam käufliches Nitrat zur Anwendung) studiert. Es zeigte sich bald, daß seine Angaben nur zum Teil richtig waren. Während bei Anwendung kalter konzentrierter Sulfitlösung der anfangs ausfallende gallertartige Niederschlag sich glatt auflöste, fielen beim Erhitzen der Lösung erhebliche Mengen amorpher Niederschläge verschiedener Zusammensetzung aus. Es erschien deshalb die Anwendung warmer Lösungen von vornherein nicht günstig für eine Trennung des Thoriums. Um die Frage der praktischen Brauch-

¹ *Compt. rend.* 130, 781.

barkeit der Trennung zu prüfen, stellte ich Lösungen her, deren Gehalt an Thorium ungefähr dem Verhältnis entsprach, in welchem dieses Element im Monazitsand enthalten ist. Vorher wurde jedoch das Verhalten einer neutralen Lösung der Ceriterden, wie man sie leicht aus dem sogenannten Cerium oxalicum purum des Handels herstellen kann,¹ gegen Na_2SO_3 geprüft. Die Fällung verläuft quantitativ. Im Filtrat lassen sich charakteristische Absorptionsstreifen des Didyms nicht mehr erkennen. Die angewandte Lösung enthielt 16.744 g Oxyde in 100 ccm, während der Gehalt der Thoriumnitratlösung 1.754 g ThO_2 im gleichen Volum betrug. Dieses Gewichtsverhältnis von 9.5:1 entspricht ungefähr dem Thoriumgehalt des Monazits.

Die gemischten Lösungen, je 10 ccm, wurden tropfenweis unter automatischer Rührung in stark überschüssige, kalte, konzentrierte Sulfitleösung (20—50%) gegeben, das Umrühren 3—4 Stunden fortgesetzt, die Niederschläge abfiltriert und das Filtrat durch HCl zersetzt, bis zur Entfernung des Schwefeldioxyds erhitzt und mit Ammoniak gefällt. Es ergab sich jedoch, daß bei Anwendung dieser Mengenverhältnisse, bei der die Thoriummenge, obwohl absolut genommen gering, doch größer war als in vielen technischen Produkten, nur geringe Mengen Thorium in Lösung gingen (bis zu 10%).

Außerdem enthielt dieses Thorium noch geringe Mengen Cer, wie die braune Farbe des Oxyds bewies. 90% Thorium und mehr blieben mit den Sulfiten der Cererden im Niederschlag und lassen sich leicht durch H_2O_2 nach der Methode von LECOQ DE BOISBAUDRAN² nachweisen. Nach diesen unter den verschiedensten Verhältnissen (Variierung der Sulfitkonzentration und der Temperatur) ausgeführten erfolglosen Versuchen, besitzt die Trennungsmethode von CHAVASTELON bei geringem Thoriumgehalt keinen praktischen Wert.

Es blieb dennoch noch die Frage zu lösen, auf welchen chemischen Vorgang die Reaktion zwischen Thoriumnitrat und Natriumsulfit beruhe, denn in dem Verhalten dieses Reagenzes liegt ein charakteristischer Unterschied des Thoriums und des Zirkoniums einerseits und der dreiwertigen Ceriterden.

Auf das Verhalten des Ammoniumsulfits gegen lösliche Zirkonsalze hatte 1844 bereits HERMANN³ aufmerksam gemacht. Nach ihm

¹ Durch Kochen mit konz. HNO_3 erhält man die Nitrate, die Lösung wird vorsichtig mit NH_3 neutralisiert.

² *Compt. rend.* 100, 605; *J.* 1885, 493.

³ *Journ. prakt. Chem.* 38 (1884), 85.

gibt dieses Reagenz einen gallertartigen Niederschlag, der sich im Überschufs des Fällungsmittels löst. Diese Lösung soll weder durch NH_3 noch durch Alkalihydroxyd fällbar sein. Diese Angabe ist jedoch nicht zutreffend. Die Lösung in überschüssigem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ wie im neutralem Natriumsulfit, welches sich gleich verhält, wird durch KOH und NH_3 sofort gefällt. Die klaren Lösungen in überschüssigem Sulfit scheiden übrigens nach 12—24 Stunden in der Kälte, in der Hitze sofort, gallertartige, schwer filtrierbare Niederschläge ab, die nach dem Trocknen auf Ton zu glasigen Massen werden, die sich selbst in konzentriertem HCl schwer lösen. Die Analyse eines in der Kälte aus Natriumsulfit erhaltenen und getrockneten Niederschlags ergab auf ein Mol. ZrO_2 (34.98 %) $\frac{1}{2}$ Mol. Na_2O (8.88 %). Die Bestimmung der schwefligen Säure gelang bisher weder durch Schmelzen mit Salpeter und Soda, noch auf anderem Wege. Während $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ sich gegen Zirkonsalze gleich dem Natriumsalz verhält, zeigen beide Verbindungen gegen Thoriumnitrat abweichendes Verhalten.¹ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ fällt in verdünnter Lösung quantitativ das Thorium als basisches Sulfit und löst bei sehr starker Konzentration geringe Mengen des Niederschlags, während der durch Natriumsulfit gefällte Niederschlag sich überaus leicht im Überschufs des Fällungsmittels wieder löst.

Aus der konzentrierten kalten Lösung von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, welche mit der zur Wiederauflösung des anfangs entstandenen, gallertartigen, basischen Sulfits gerade ausreichenden Menge Natriumsulfit versetzt war, schied sich nach zwei- bis dreitägigem Stehen über konzentriertes H_2SO_4 ein weißes Pulver ab, dessen Analysen auf ein basisches Thoriumnatriumsulfit von konstantem Molekularverhältnis beider Metalle, wie mehrere Darstellungen ergaben, wies. Die Lösung gibt mit Alkalien und Ammoniak Niederschläge von Thoriumhydroxyd, die Komplexität der Doppelverbindung ist demnach keine sehr starke.

Thorium und Natrium wurden wie üblich bestimmt. Die Bestimmung der schweflichen Säure geschah durch Lösung des Doppelsulfits in Alkalikarbonat und Kochen der Lösung mit Brom. Nach vorsichtiger Neutralisation mit HCl und Fortkochen des Broms wurde erst BaCl_2 gefällt. Die Oxydation verläuft nicht ganz quantitativ und die gefundenen Werte waren meist etwas zu niedrig, doch versagten die jodometrischen Methoden in diesem Falle durchaus und

¹ Es wäre interessant zu untersuchen, ob auf diesem Wege eine Scheidung des Zirkons und Thoriums ausführbar sei.

ergaben zu verschiedene Werte. Die Analyse des zuerst erhaltenen Produktes, welche auf Ton getrocknet war, führte zu der Formel:

0.600 g S ergaben 0.2274 g ThO_2 und 0.1434 g Na_2SO_4

0.690 g S ergaben 0.2584 g ThO_2

0.471 g S ergaben 0.1760 g ThO_2 und 0.1100 g Na_2SO_4

0.432 g S ergaben 0.3604 g BaSO_4

0.589 g S ergaben 0.4960 g BaSO_4

0.3684 g S ergaben 0.3210 g BaSO_4 .

Ber. Th 33.53; Na 6.65; S 11.57.

Gef. Th 32.92, 32.85, 33.31; Na 7.75, 7.57; S 11.46, 11.97, 11.56.

Eine zweite Darstellung ergab bis auf den Wassergehalt, auf den ich keinen zu grossen Wert lege, die Formel:

welche am besten den Analysenresultaten entspricht.

0.430 g S ergaben 0.1930 g ThO_2 und 0.1080 g Na_2SO_4

0.506 g S ergaben 0.463 g BaSO_4 .

Ber. Th 38.49; Na 7.63; S 13.27.

Gef. Th 39.45; Na 8.16; S 12.59.

Das basierte Thoriumnatriumsulfit ist in reinem Wasser nicht löslich, dagegen leicht in verdünnter HCl . Von Alkalikarbonat und Bikarbonat wird es gleichfalls leicht und fast vollständig gelöst, jedoch trüben sich diese Lösungen beim Kochen.

Neutrales Kaliumsulfit verhält sich dem Natriumsalz ähnlich. Der ausfallende Niederschlag von basischem Thoriumsulfit (der alkalisch ist) löst sich im Überschuss des Fällungsmittels wieder auf. Aus der klaren Lösung schied sich über konzentrierter H_2SO_4 nach 12 Stunden eine gallertartige Masse aus, die abgepresst wurde und nach dem Trocknen ein amorphes weisses Pulver darstellte. Die Analyse ergab die von der Zusammensetzung des Natriumsalzes abweichende Formel:

0.684 g S ergaben 0.1830 g ThO_2 und 0.2780 g K_2SO_4

0.560 g S ergaben 0.1480 g ThO_2 und 0.2320 g K_2SO_4

0.4710 g S ergaben 0.3700 g BaSO_4

0.3750 g S ergaben 0.2904 g BaSO_4 .

Ber. Th 28.81; K 18.58; S 11.41.

Gef. Th 29.25, 29.61; K 18.25, 18.18; S 10.78, 10.63.

Versuche, durch Lösen von Thoriumhydroxyd in Bisulfitlösungen Doppelverbindungen zu erhalten, führten nicht zum Ziele. Lösungen von Thoriumsulfid werden durch Bisulfite gefällt. Die Niederschläge sind im Überschuss des Fällungsmittels nur wenig löslich. Neutrale Lösungen der Ceriterden werden ebenfalls durch Alkalibisulfit gefällt, nur reines Cerosalz gibt leicht lösliche Niederschläge entsprechend der grossen Löslichkeit des Cerosulfits in freier schwefliger Säure.¹

Schweflige Säure fällt aus konzentrierten Lösungen von Thoriumnitrat einen starken weissen Niederschlag von basischem Sulfid, im Filtrat bleibt infolge der Anwesenheit der freien Salpetersäure etwas Thorium gelöst.

Die Analyse des amorphen Niederschlages, der auf Ton getrocknet war, ergab die Formel:

0.525 g S ergaben 0.2000 g ThO_2

0.387 g S ergaben 0.1416 g ThO_2

0.329 g S ergaben 0.1210 g ThO_2

0.2722 g S ergaben 0.1450 g BaSO_4 .

Ber. Th 33.09; S 6.85.

Gef. Th 33.49, 32.15, 32.33; S 7.27.

Das neutrale Sulfid hat CLEVE² durch Lösen von ThO_2 in wässriger SO_2 erhalten. DAVIDSOHN³ erhielt an Stelle der CLEVESchen Formel $\text{Th}(\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ein Salz von der Zusammensetzung $\text{Th}(\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Thoriumhydroxyd löst sich nur sehr schwer in der Säure auf und fällt beim Erwärmen der Lösung nieder. Dieses Verhalten zeigen auch die Sulfite des Cers, Lanthans und Didyms,⁴ von denen das Lanthansulfid sich beim Einleiten von SO_2 in eine kalte wässrige Suspensionslösung des Hydroxyds bildet und zwar leichter als das Thoriumsulfid, aber viel schwerer als Cersulfid in Lösung geht. Didymoxyd löst sich nach den Beobachtungen von MARIGNAC⁵

¹ *Bull. soc. chim.* [2] 21, 539.

² *Bull. soc. chim.* [2] 21, 121.

³ Inaugural-Dissertation, Berlin 1902, S. 36.

⁴ CLEVE, *Bull. soc. chim.* [2] 21, 251.

⁵ *Ann. chim. phys.* [3] 38, 167.

ebenfalls sehr leicht in wässriger SO_2 und fällt beim Erwärmen der Lösung nieder. Auf diesem verschiedenen Verhalten der Hydroxyde gegen schweflige Säure beruht das Patent der Herren **BUDDEUS, PREUSSNER, ITZIG und OPPENHEIMER**,¹ welche die Monazit-oxyde mit schwefliger Säure behandeln, wobei ein relativ thorreiches Material zurückbleibt, während die Cerbasen meist in Lösung gehen.

Einige Beobachtungen über die Sulfit des Cers und Lanthans seien hier noch kurz angefügt. Lanthansulfit wurde beim Einleiten von SO_2 in eine wässrige Suspension von frisch gefälltem Lanthanhydroxyd unter Eiskühlung erhalten. Die vom überschüssig nicht gelösten Hydroxyd abfiltrierte Flüssigkeit ergab sofort eine zuerst amorphe weiße Abscheidung, die nach kurzem Stehen über H_2SO_4 kristallinisch wurde und aus farblosen weißen Nadeln bestand. Beim Kochen der Lösung fiel ein amorpher Niederschlag aus, der sich beim Abkühlen, falls noch freie Säure vorhanden war, wieder löste. Bei längerem Kochen fallen starke basische, in der Kälte nicht lösliche Niederschläge aus. Die Analyse ergab mit Ausnahme des wieder zu niedrig gefundenen S-Gehaltes auf die Formel $\text{La}_2(\text{SO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ stimmende Zahlen

0.2478 g S ergaben 0.1412 g La_2O_3
 0.2166 g S ergaben 0.1252 g La_2O_3
 0.1830 g S ergaben 0.2214 g BaSO_4 .

Ber. La 48.52; S 16.84.
 Gef. La 48.53, 49.27; S 16.20.

Die aus Lanthanchlorid durch Na_2SO_3 erhaltene kristallinische Fällung enthielt ca. 2% Natriumsulfit, eine Doppelverbindung liegt jedoch nicht vor.

Der durch Fällung aus Ceronitrat erhaltene Niederschlag, der schleimig war, ergab nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen auf Ton eine rosa gefärbte Masse von der Formel $\text{Ce}_2(\text{SO}_3)_3 + 7\text{H}_2\text{O}$

0.431 g S ergaben 0.2305 g CeO_2
 0.399 g S ergaben 0.1840 g CeO_2
 0.385 g S ergaben 0.3980 g BaSO_4 .

Ber. Ce 43.34, S 14.89.
 Gef. Ce 43.55, 44.18; S 14.19.

¹ Chem. Centrbl. 1897 I, 486.

Durch Lösen von Cerokarbonat in schwefliger Säure wurde ein in schwach rosa gefärbten Nadeln kristallisiertes Cerosulfit nach längerem Stehen über konzentrierter H_2SO_4 erhalten. Nur bei Anwendung konzentrierter Lösungen gelingt die Darstellung, aus verdünnten Lösungen wird schließlich nur Cerosulfat erhalten. Die Lösung der Cerosulfite in schwefliger Säure zeigt besonders schön die Fällung in der Hitze und Lösung beim Abkühlen. Ich möchte diese im Reagenzglas leicht ausführbare Reaktion als Vorlesungsversuch zur Demonstration geringer Löslichkeit in der Wärme empfehlen.

Die Formel des Salzes ist $\text{Ce}_2(\text{SO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$. JOLIN¹ erhielt ein Salz von der Formel $\text{Ce}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

0.2700 g S ergaben 0.1370 g CeO_2
 0.3040 g S ergaben 0.1550 g CeO_2
 0.2950 g S ergaben 0.3000 g BaSO_4 .

Ber. Ce 41.06; S 14.10.

Gef. Ce 41.30, 41.50; S 13.97.

Die Sulfite des Praseodyms und Neodyms dürften dem Cersulfit sich ähnlich verhalten, wie die Untersuchung des Didymsulfits durch MARIGNAC² zeigte.

Zusammenfassung der Hauptergebnisse:

I. Neutrales Natriumsulfit fällt die dreiwertigen Ceriterden quantitativ als neutrale Sulfite, während Thorium und Zirkoniumsalze im Überschuss des Fällungsmittels leicht lösliche, gallertartige Niederschläge basischer Sulfite liefern. In der Lösung des Thoriumsalzes ist die Existenz komplexer Alkalithoriumsulfite anzunehmen; in festem Zustand wurde das Salz $\text{Th}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_3)_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{aq}$ isoliert. Aus der Lösung in Kaliumsulfit liefs sich die Verbindung $\text{Th}(\text{OH})_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{aq}$ isolieren.

II. Die Trennungsmethode von CHAVASTELON ist bei geringem Thoriumgehalt, wie ihn der Monazitsand zeigt, praktisch unbrauchbar.

III. Neutrales Ammoniumsulfit fällt verdünnte Lösungen von Thoriumnitrat als basisches Sulfit, Zirkonnitrat gibt mit überschüssigem Sulfit eine klare Lösung, aus der sich nach 12 Stunden gallertartiges Ammoniumzirkonsulfit abscheidet.

¹ *Bull. soc. chim.* [2] 21, 539.

² l. c.

IV. Die Tendenz zur Bildung von Alkalidoppelsulfiten ist bei den stärker basischen Ceriterden nicht vorhanden. Die Löslichkeit der Hydroxyde in wässriger SO_2 nimmt in folgender Reihenfolge ab: Ce, Di, La, Th. Die Sulfiten fallen als neutrale Salze aus den Lösungen bei Gegenwart freier Säure beim Erwärmen aus.

Herrn Privatdozent Dr. R. J. MEYER möchte ich für die Überlassung einer Reihe wertvoller Präparate und seinen mir jederzeit freundlichst gewährten Rat meinen besten Dank aussprechen.

Berlin N, Wissenschaftlich-chemisches Institut.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Februar 1905.