

## II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

**H. Weber.**

**Zur Bestimmung der Thorerde im Monazitsand** wird von E. Benz<sup>1)</sup> eine neue Methode vorgeschlagen. Der Verfasser bespricht zunächst die verschiedenen Methoden, welche in neuerer Zeit zur Trennung der Thorerde vom Ceroxyd und den anderen Oxyden der Cergruppe veröffentlicht worden sind.

C. Glaser<sup>2)</sup> benutzt in seiner Arbeit über die Analyse des Monazitsandes die Löslichkeit des Thoriumoxalats in Ammoniumoxalat, indem er die schwefelsaure Lösung der Erden nach dem Neutralisiren heiss mit überschüssigem Ammoniumoxalat unter Zusatz von Ammoniumacetat behandelt. Benz konnte hierbei durch einmalige Fällung unter keinen Umständen eine zuverlässige Trennung des Thoriums vom Cer erreichen, eine Wiederholung der Behandlung aber ist der vielen Schwierigkeiten wegen nicht gut ausführbar.

E. Hintz und H. Weber<sup>3)</sup> bringen bei der Bestimmung der Thorerde im Thorit das Thoriumoxalat durch wiederholtes Digeriren der abgeschiedenen Oxalate mit Ammoniumoxalat in Lösung, wobei die Flüssigkeiten nach jeder Operation verdünnt und zwei Tage stehen gelassen werden. Das schliesslich erhaltene Thoroxyd ist noch zu reinigen, indem man es in Lösung bringt und mit Thiosulfat fällt. Den im Filtrat mit Ammon sich ergebenden Niederschlag löst man in Salzsäure und scheidet aus der neutralen Lösung die fremden Erden durch nochmalige Behandlung mit Ammoniumoxalat ab. In Uebereinstimmung mit diesen Angaben findet Benz, dass das Thoriumoxalat aus einem Gemisch der Oxalate von Thorium und Cer nur durch wiederholtes Digeriren mit einem ziemlich grossen Ueberschuss von Ammoniumoxalat in Lösung zu bringen ist, wobei dann aber erhebliche Mengen von Ceroxalat mit gelöst werden. Die Schwierigkeit der Trennung von Thorerde und Ceroxyd mit Ammoniumoxalat liegt nach Benz darin, dass die Gegenwart des Cers die Löslichkeit des Thoriumoxalats ganz bedeutend vermindert, wahrscheinlich in Folge Bildung einer gegenüber Ammoniumoxalat sehr beständigen Doppelverbindung, des Certhoriumoxalats.

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1902, S. 297; vom Verfasser eingesandt.

2) Chemiker-Zeitung **20**, 612. — Diese Zeitschrift **36**, 213 (1897).

3) Diese Zeitschrift **36**, 27 (1897).

Als beste Methode zur Trennung des Thoriums vom Cer ist von E. Hintz und H. Weber<sup>1)</sup> die wiederholte Fällung mit Natriumthiosulfat empfohlen worden. Nach der wiederholten Fällung mit Thiosulfat wurden die in den Filtraten vorhandenen Erden mit Ammoniak abgeschieden, in Salzsäure gelöst und nochmals mit Thiosulfat gefällt. Auch Benz gelangte nach diesem Verfahren zu durchaus befriedigenden Ergebnissen. Einige Nachtheile, sowie die Weitläufigkeit des Verfahrens veranlassten ihn jedoch, die Abscheidung der Thorerde mit Wasserstoffsuperoxyd zu versuchen. Diese schon länger bekannte Reaction ist bereits von Wrouboff und Verneuil zur Reindarstellung der Thoriumsalze benutzt worden. Wird eine Thoriumnitratlösung, welche etwa 0,05 g Thorerde enthält, nach Zusatz von Salmiaklösung auf 100 cc verdünnt und in der Wärme, bei etwa 60° C., mit 10 cc 2,5 procentigem destillirtem Wasserstoffsuperoxyd versetzt, so wird die Thorerde quantitativ gefällt. Die Lösung muss neutral oder ganz schwach sauer sein und darf auf 50 cc Flüssigkeit höchstens 1 cc Salpetersäure (1:10) enthalten. Das abgeschiedene Thorperoxyd besitzt die Eigenschaft, beim Glühen zu zerstäuben, daher muss der etwas getrocknete Niederschlag vor dem Einäschern in das Filter eingewickelt werden.

In gleicher Weise verfährt man bei der Trennung des Thoriums vom Cer und bestimmt das letztere im Filtrate durch Fällung mit Oxalsäure. Die Trennung ist bereits bei einmaliger Fällung vollständig. Zu bemerken ist, dass es bei Anwendung einer Ceriammoniumnitratlösung erforderlich ist, dieselbe zuerst für sich mit Wasserstoffsuperoxyd zu reduciren. Weiter ist darnach zu trachten, nur salpetersaure Salze in Lösung zu haben, weil bei Anwesenheit von Sulfaten das Cerosulfat durch Wasserstoffsuperoxyd zu schwer löslichem Cerisulfat oxydirt wird. Bei der Trennung der Thorerde vom Cer- und Lanthanoxyd (0,07—0,147 g ThO<sub>2</sub> neben 0,13 und 0,3 g CeO<sub>2</sub> und 0,2 g La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sowie von sämtlichen Erden der Cergruppe wurde die neutrale oder beinahe neutrale Lösung der Nitrats mit einer concentrirten Ammoniumnitratlösung versetzt, auf etwa 100 cc verdünnt und nach dem Erwärmen auf 60—80° C. mit 20 cc 2,3 procentigem destillirtem Wasserstoffsuperoxyd gefällt. Der zuweilen durch Spuren von Cerperoxyd hellgelb gefärbte Niederschlag wurde sofort nach dem Absetzen filtrirt, mit heissem ammonitriathaltigem Wasser ausgewaschen und halb getrocknet im Platintiegel geglüht.

---

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift 36, 676 (1897).

Hierbei ergaben sich durchweg gute und mindestens eben so zuverlässige Resultate, als nach der weit umständlicheren Thiosulfatmethode erhalten wurden. Ein Gehalt des Thoroxyds an Cer gibt sich immer durch eine mehr oder weniger starke gelbe Färbung zu erkennen und kann mit Leichtigkeit colorimetrisch nach der weiter zu besprechenden Methode des Verfassers bestimmt werden.

Die Bestimmung der Thorerde im Monazitsand gestaltet sich nun folgendermaassen: 1 g fein gepulverter und gebeutelter Monazitsand wird durch Abrauchen mit concentrirter Schwefelsäure und Schmelzen des abfiltrirten Rückstandes mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen. Ein in dieser Weise erhaltener Rückstand enthielt weder Phosphorsäure, noch seltene Erden und bestand hauptsächlich aus Kieselsäure und Tantal-säure. Nach der Abscheidung geringer Mengen von Zinn- und Titan-säure durch Schwefelwasserstoff und längeres Kochen, filtrirt man ab und fällt siedend heiss mit so viel Ammoniumoxalat, dass bei weiterem Zusatz keine Fällung mehr erfolgt. Man lässt über Nacht stehen, filtrirt ab und führt die ausgewaschenen Oxalate in Nitrate über.

Dies lässt sich, wie bereits R. J. Meyer und E. Marckwald<sup>1)</sup> gezeigt haben, durch Behandeln der Oxalate mit starker Salpetersäure erreichen. Sie trugen die Oxalate nach und nach in Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,4 ein und kochten unter Zusatz von wenig rauchender Salpetersäure bis zum Aufhören der Gasentwicklung. Benz zieht es vor, die Oxalate mit möglichst wenig Wasser in eine Porzellanschale zu spülen, das Filter wiederholt mit heisser concentrirter Salpetersäure und Wasser abzuspritzen und bis beinahe zur Trockne zu verdampfen. Nun fügt man erst einige Cubikcentimeter concentrirte reine und sodann etwa 20 cc rauchende Salpetersäure hinzu, bedeckt mit einem Uhrglase und stellt die Schale auf ein Wasserbad. Nachdem die Gasentwicklung vollständig beendet, dampft man zur Trockne, verdampft nochmals mit etwas Wasser und filtrirt die sich ergebende Lösung in ein Becherglas. Durch einmalige Fällung der so erhaltenen, höchstens 1 cc freie Salpetersäure (1:10) enthaltenden Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd unter den oben angegebenen Bedingungen ergibt sich nun die gesammte Thorerde. Die Verunreinigungen derselben an Cerdioxyd betragen in zwei Fällen 0,2—0,3 mg.

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **33**, 3003.

Als abgekürztes Verfahren für die Thoriumbestimmung im Monazitsande empfiehlt der Verfasser, 0,5 g gebeutelten Monazitsand mit 0,5 g Fluornatrium im Platintiegel innig zu mischen und mit 10 g Kaliumpyrosulfat bei aufgelegtem Deckel allmählich bis zum ruhigen Schmelzen zu erhitzen. Nach beendeter Gasentwicklung erhitzt man noch etwa 15 Minuten über freier Flamme zum schwachen Glühen, worauf man die Schmelze mit Wasser und etwas Salzsäure auf dem Wasserbade auslaugt. Man filtrirt ab, kocht den Rückstand mit etwas concentrirter Salzsäure, verdünnt und filtrirt wieder. In dem etwa 300 cc betragenden Filtrat stumpft man die freie Säure mit Ammoniak ab, ohne jedoch eine bleibende Fällung hervorzurufen, und trägt in die zum Sieden erhitzte Lösung 3—5 g festes Ammoniumoxalat unter starkem Umrühren ein. Man prüft stets, ob ein weiterer Zusatz von Ammoniumoxalat noch eine Fällung hervorruft. Nach dem Stehen über Nacht filtrirt man und führt die Thoriumbestimmung in der oben angegebenen Weise zu Ende.

Im Laufe seiner Arbeit hatte der Verfasser sehr häufig Thoroxyd auf einen geringen, oft nur 0,1 mg betragenden Gehalt an Ceroxyd zu prüfen. Zur Bestimmung so geringer Cermengen könnte höchstens die Methode von G. v. Knorre<sup>1)</sup> in Betracht kommen. Knorre führt das Cer durch Kochen der angesäuerten Lösung mit Ammoniumpersulfat in das gelbe Cerisalz über. Diese Reaction ist zugleich eine der schärfsten zum qualitativen Nachweis des Cers. Die gelb bis orange gefärbte Cerisalzlösung wird hierauf bei Gegenwart von freier Säure mit einer abgemessenen Wasserstoffsuperoxydlösung von bekanntem Gehalt in geringem Ueberschuss versetzt und hierbei das Cerisalz in das farblose Cerosalz übergeführt. Das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd wird sodann durch Titration mit Kaliumpermanganat zurück bestimmt.

Da 2 Molecüle  $\text{KMnO}_4$  10 Atome Fe oxydiren und 5 Molecüle  $\text{H}_2\text{O}_2$  zersetzen, ferner 1 Molecül  $\text{H}_2\text{O}_2$  2 Molecüle  $\text{CeO}_2$  reducirt, so ergibt sich, dass 1 Atom Fe genau 1 Atom Ce, beziehungsweise 1 Molecül  $\text{CeO}_2$  entspricht.

Das Verfahren ist auch bei Gegenwart von Thorium, Lanthan und Neodym anwendbar. Enthält die zu prüfende Lösung Chloride, so sind diese in Sulfate überzuführen; auch Nitrate sind zu vermeiden, obwohl dieselben in geringer Menge nicht merklich störend wirken. Grössere

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1897, S. 685 u. 717.

Mengen von freier Säure sind mit Ammoniak abzustumpfen oder durch Abrauchen zu entfernen, da das Cerisalz in stark saurer Lösung beim Kochen mit Persulfat in Folge Bildung von Wasserstoffsuperoxyd reducirt wird.

Zur quantitativen Bestimmung des Cers säuert man die Cerlösung mit so viel Schwefelsäure an, dass sich beim Kochen kein basisches Salz abscheidet, kühlt ab und gibt in der Kälte Ammoniumpersulfat hinzu, worauf man 1—2 Minuten zum Sieden erhitzt. Man lässt auf 40—60° C. erkalten, gibt eine zweite Portion Ammoniumpersulfat hinzu und erhitzt wiederum einige Minuten. Nach abermaligem Abkühlen auf 40—60° C. versetzt man ein drittes Mal mit Ammoniumpersulfat und erhitzt nun 15 Minuten zum Sieden, indem man zum Schlusse etwas mehr verdünnte Schwefelsäure hinzufügt, um den Ueberschuss des Persulfats vollständig zu zersetzen. Zur Oxydation von 0,2—0,3 g Cer verwendet man 3 g Ammoniumpersulfat; das Salz wird in Wasser gelöst und vor dem ersten Aufkochen etwa  $\frac{1}{2}$  und vor dem zweiten und dritten Aufkochen je  $\frac{1}{4}$  der Flüssigkeit zugefügt. In der völlig erkalteten Lösung bestimmt man schliesslich das Cerdioxyd, wie oben angegeben, durch Titration mit Wasserstoffsuperoxyd- und Kaliumpermanganatlösung. Die mitgetheilten Beleganalysen sind sehr genau.

Das Verfahren lässt sich auch zur Bestimmung des Cers in Glühkörpern, Thornitrat, Leuchtfliuid und im Monazit anwenden. In allen Fällen sind die Erden zunächst durch längeres Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in Sulfate überzuführen. Da Kieselsäure und Phosphorsäure störend wirken, kann bei der Analyse des Monazits die Lösung der Sulfate nicht direct zur Cerbestimmung verwendet werden, sondern es muss zuerst eine Fällung mit überschüssiger Oxalsäure vorgenommen werden; und zwar fällt man die Hauptmenge der Erden, um einer Abscheidung unlöslicher Phosphate vorzubeugen, aus der nicht zu verdünnten Lösung bei Gegenwart reichlicher Mengen von freier Schwefelsäure und verdünnt erst dann stärker. Die sorgfältig ausgewaschenen Oxalate werden durch starkes Glühen in die Oxyde übergeführt und diese durch längeres Abrauchen mit concentrirter Schwefelsäure, eventuell unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd in Sulfate verwandelt.

Für die Bestimmung der geringen Cermengen, welche sich bei den Versuchen von Benz als Verunreinigung der Thorerde ergaben, erwies sich jedoch die Methode von v. Knorre, abgesehen von ihrer Umständlich-

keit, als zu unsicher. Es gelang dagegen Benz, den Zweck in einfacher Weise durch eine Bestimmung auf colorimetrischem Wege zu erreichen.

Durch Aufschliessen mit Kaliumpyrosulfat brachte man das mit Cer verunreinigte Thoroxyd in Lösung und fällte dann die Erden mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak wieder aus. Das als dunkelorange gefärbtes Peroxyd ausgefällte Cer ertheilte dem ganzen Niederschlag eine gelbe oder orange Färbung. Andererseits bereitete man eine Lösung, von welcher 5 cc 0,55 mg Cerdioxyd enthielten. Von dieser Lösung wurden 2,5 cc, 5 cc etc. in verschiedene Bechergläser abpipettirt, eine dem Thoriumgehalt der zu untersuchenden Substanz entsprechende Menge Thoriumnitrat hinzugefügt und mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak gefällt. Durch Vergleichung der verschieden intensiv gefärbten Niederschläge in den Vergleichsgläsern mit der zu untersuchenden Substanz liess sich nun der Cergehalt der letzteren annähernd bestimmen.

Um die Bestimmungen mit Hülfe des Wolff'schen Colorimeters ausführen zu können, musste eine Fällung der Erden durch einen Zusatz von Citronensäure verhindert werden. Wird eine verdünnte, geringe Mengen von Cer enthaltende Thornitratlösung nach Zusatz von genügend Citronensäure mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt und die Säure dann allmählich mit Ammoniak abgestumpft, so tritt eine starke Gelbfärbung auf, ohne dass Thoroxyd gefällt wird. Die Färbung bleibt einige Stunden constant, um dann nach und nach abzublassen.

Bei den Bestimmungen, welche unter Zuhülfenahme dieser Reaction ausgeführt wurden, wurde das cerhaltige Thoroxyd wie oben in Lösung gebracht und mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wurde in Salpetersäure gelöst, zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen und filtrirt. Alsdann wurde das Filtrat mit einer abgemessenen, vorher ausprobirten Menge Citronensäure versetzt und nach den obigen Angaben weiter behandelt, worauf dann eine Vergleichslösung hergestellt und die colorimetrische Bestimmung in üblicher Weise vorgenommen werden konnte.

---