

2744-30/5.05-21

Bestimmung von Thorium in Kobaltkontakten.
bearbeitet von cand.chem. Helmut Erdmann.

Im Gegensatz zu den üblichen Methoden der quantitativen Bestimmung von Thorium, in denen man das Element erst nach mehrmaligem Umfällen von den Metallen Kobalt und Eisen - und auch dann noch oft unsauber - trennt, wurde versucht, einen Weg zu finden, der es gestattet, das Thorium direkt aus der salpetersauren Lösung zu isolieren und zu bestimmen. Es gelang zwei Wege aufzufinden, deren Ergebnisse sehr gut übereinstimmen und gegenüber den bisherigen Methoden viel Zeit ersparen.

Der erste Trennungsgang beruht in der Fällung des Thoriums als Oxalat aus schwach salpetersaurer Lösung unter Zusatz von Hydroxylaminhydrochlorid, welches die Überführung des Kobalts in die zweiwertige Stufe und die Bildung eines sehr stabilen Komplexsalzes bewirkt.

Die zweite Bestimmung besteht in der Fällung von Thorium als Fluorid (ThF_4).

I. Der Oxalat-Trennungsgang.

Benötigte Reagenzien:

1. gesättigte Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid p.a.
2. Oxalsäurelösung, gesättigt.

Notwendige Geräte:

1. ein 1 Ltr. Meßkolben mit Glasschliff
2. ein 800 ccm Becherglas
3. ein konstant geglühter Tiegel.

Der Gang der Analyse.

Man füllt etwa 20 g Kontaktmasse in ein Wägegglas, verschließt dieses sofort, um Gewichtsschwankungen durch Verdunsten des Leichtöls, Aufnahme von Luftfeuchtigkeit oder Selbstentzündung des Kontaktes zu vermeiden. Die genau eingewogene Substanz wird durch einen Trichter mit breitem Gang in ein 600 ccm Becherglas eingefüllt. Das leere Wägegglas wird zurückgewogen; der Gewichtsunterschied gibt die eingewogene Menge des Kontaktes an.

Die Kontaktmasse wird mit 50 ccm konz. HNO_3 und 25 ccm dest. Wasser versetzt und 1 - 1 1/2 Stunden vorsichtig erhitzt. Die Metalle gehen quantitativ in Lösung.

Die Lösung der Metalle wird abgenutscht. Als Filter benutzt man ein doppeltweißes Filter. Man spült Becherglas und Rückstand etwa zehnmal mit heißem dest. Wasser gut aus, bis das Filtrat vollkommen entfärbt durchläuft.

Es ist besonders darauf zu achten, daß das Filtrat frei von etwa mitgerissenen Kieselgurrückständen ist. Das Filtrat wird überführt in einen 1 Ltr. Meßkolben und bei 20°C bis zur Marke aufgefüllt.

Zur Thoriumbestimmung pipettiert man 100 ccm der Lösung in ein 800 ccm Becherglas und füllt mit dest. Wasser auf etwa 500 ccm auf. Man kocht auf und fügt in der Siedehitze gut 50 ccm Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung und 30 ccm Oxalsäure-Lösung hinzu. Mit einem Glasstab reibt man an der Innenwand des Glases, bis sich ein sehr feiner weißer Niederschlag von Thoriumoxalat bildet. Nun kocht man noch etwa 3 - 4 Minuten bis der Niederschlag grob flockig geworden ist. Kochendheiß filtriert man durch ein Blaubandfilter und wäscht mit heißem oxalsäure- und hydroxylaminhydrochloridhaltigem Wasser aus. Der Niederschlag muß rein weiß aussehen und ist gut auszuwaschen.

Das Filter mit dem Niederschlag bringt man in einen vorher gewogenen, konstant geglühten Porzellantiegel, verascht, glüht bis zur Gewichtskonstanz (etwa 2 1/2 Stunden) und wägt zurück als Thoriumoxyd: ThO_2 . Eine dunkle Färbung des Oxyds ist durch eine prozentual garnicht zu erfassende Menge von Kobalt bedingt.

Berechnung des %-Gehalts an ThO_2 in der Kontaktmasse:

$$\frac{\text{Auswaage } \text{ThO}_2 \cdot 1000}{\text{Gesamteinwaage}} = \% \text{ThO}_2$$

II. Die Fällung durch Flußsäure.

Benötigte Reagenzien:

1. Flußsäure, 40 % HF.

Notwendige Geräte:

1. ein 1 Ltr. Meßkolben mit Glasschliff
2. ein dünner Glasstab mit dünnem Gummischlauch umgeben
3. ein konstant geglühter Porzellantiegel
4. eine Platinschale (150 - 200 ccm)

Der Gang der Analyse.

Der Kontakt wird bis zur Auffüllung in den 1 Ltr. Meßkolben genau so behandelt wie bei der Oxalatmethode.

Zur Bestimmung pipettiert man 100 ccm der Lösung in ein etwa 150-200 ccm fassende Platinschale, fügt etwa 20 - 30 ccm Flußsäure hinzu und dampft vorsichtig und langsam ein. Es bildet sich zunächst ein voluminöser Niederschlag von Thoriumfluorid (ThF_4), der aber bald körnig wird und sich am Boden absetzt.

Man verdampft bis auf etwa 20 ccm ein, füllt die Platinschale wieder mit Wasser auf und filtriert dann durch ein Blaubandfilter ab. Der Glasstab zum Abfiltrieren ist mit einem dünnen Gummischlauch zu umgeben. In das Gefäß, in das man filtriert, gibt man vorher etwa 100 ccm Wasser, um auf jeden Fall ein Anätzen des Gefäßes zu vermeiden. Der Niederschlag wird mit kaltem dest. Wasser ausgewaschen. Das Filter mit dem Niederschlag bringt man in einen vorher gewogenen, konstant geglühten Tiegel, verascht und glüht bis zur Gewichtskonstanz (etwa 3 1/2 Stunden). Man wägt das Thorium als Fluorid zurück. Faktor: 0,8572

Berechnung des %-Gehaltes an ThO_2 in der Kontaktmasse:

$$\frac{\text{Auswaage ThF}_4 \cdot 0,8572 \cdot 1000}{\text{Gesamteinwaage}} = \% \text{ThO}_2$$

Tabelle mit Vergleichswerten von 2 verschiedenen Kontakten für die Oxalat- und Flußsäuremethode.

Art des Kontaktes	Nr.	Fällungsmittel	Auswaage	ThO_2 in %
Gebrauchte Kontaktmasse	1	Oxalsäure	$\text{ThO}_2=0,0333$ g	1,60
	2	"	$\text{ThO}_2=0,0343$ g	1,65
	3	"	$\text{ThO}_2=0,0335$ g	1,61
	4	Flußsäure	$\text{ThF}_4=0,0389$ g	1,60
Frische Kontaktmasse mit Leichtöl getränkt $\text{ThO}_2=2,00$ % nach Angabe der Lieferfirmen	1	Oxalsäure	$\text{ThO}_2=0,0457$ g	2,00
	2	"	$\text{ThO}_2=0,0423$ g	1,85
	3	"	$\text{ThO}_2=0,0439$ g	1,92
	4	Flußsäure	$\text{ThF}_4=0,0502$ g	1,88

Labor, den 7.10.37