

Br.A./Gr.

Oranienburg, den 10.11.1937.

Methode der Qualitätsbestimmung für Thorium.

1. Oxydbestimmung.

Von der gut durchgemischten Probe werden 1 g Thoriumhydrokarbonat in einem Platintiegel bei ca. 1000° verglüht und gewogen bis zur Gewichtskonstanz. Das Resultat gibt uns den Oxydgehalt des Materials.

2. Bestimmung der Schwefelsäure.

In einem Kolben von 500 ccm wird soviel Thoriumhydrokarbonat, das die Menge 4,8 g Oxyd entspricht, in Salpetersäure 65%ig gelöst und mit 5 g reiner Oxalsäure unter Vermeidung eines Überschusses angefüllt, Man füllt den Kolben bis fast zur Marke auf, erwärmt auf dem Wasserbade, bis sich das Oxalat abgesetzt hat, kühlt auf 15° ab, füllt auf 500 ccm auf und filtriert durch ein trockenes Filter. 400 ccm von dem Filtrat = 3,84 g Oxyd der Substanz werden zum Sieden erhitzt, sodann durch tropfenweise Zugabe mit 25 ccm heißer Chlorbariumlösung (10% BaCl₂ + 2 aq) gefällt; der Niederschlag über Nacht oder mindestens 10 Stunden stehen gelassen, filtriert und anagewaschen, bis die Chlorreaktion mit Silbernitratlösung verschwunden ist. Filter und Niederschlag wird noch feucht bei voller Flamme verbrannt und mäßig geglüht. Das Thoriumhydrokarbonat soll praktisch frei von Schwefelsäure sein.

3. Schwermetalle und Chloride.

Der Nachweis geschieht qualitativ in zwei Proben von je 20 ccm einer 30%igen Lösung des in Salpetersäure neutral gelösten Thorhydrokarbonats, indem zu der einen Probe 50 ccm eines gesättigten Schwefelwasserstoffwassers, zu der anderen 5 Tropfen einer 10%igen Silbernitratlösung zugegeben werden. Schwefelwasserstoff soll gar keine Veränderung oder nur eine schwache dunkle Färbung, die Silbernitratlösung darf nur eine schwache Opaleszenz verursachen.

4. Eisen.

Es wird soviel Thoriumhydrokarbonat, das die Menge 4,8 g Oxyd entspricht, in Salpetersäure gelöst, auf ca. 200 ccm aufgefüllt und mit 15 ccm 10%igen Kaliumrhodanidlösung und 5 ccm Salpetersäure (2/2 normal) versetzt. Hierbei darf nur eine reine hellrosa Färbung entstehen.

Ist die entstehende Färbung so stark, daß das Rosa bereits einen Stich in Orange aufweist, so ist die Probe mit einer halben Zinnsäure zu wiederholen.

Ein gleiches Becherglas wird mit 200 ccm Wasser, 15 ccm obiger Rhodanidlösung und der gleichen Menge Salpetersäure wie oben gefüllt. In dieses Vergleichsbecherglas wird aus einer Bürette eine Ferrisalösung mit einem Gehalt von 0,0001 g Fe_2O_3 in 1 ccm einfließen gelassen, bis die Vergleichslösung in der Aufsicht über weißer Unterlage dieselbe Farbtintensität zeigt wie die zu untersuchende Thorhydrokarbonatlösung. Der Vergleich der beiden Lösungen hat kurz nach ihrer Fertigstellung, spätestens aber eine halbe Stunde danach, zu erfolgen. Die Ferrisalösung wird so hergestellt, daß man 0,491 g Mohr'sches Salz mit 100 ccm Salpetersäure (2/1 normal) durch Kochen oxydiert und auf 1000 ccm verdünnt.

Der Gehalt an Fe_2O_3 soll nicht über 0,0025 % liegen.

5. Bestimmung des Rückstands in Thorhydrokarbonat.

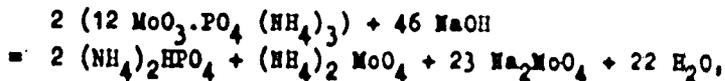
Es wird soviel Thoriumhydrokarbonat, daß die Menge 24 g Oxyd entspricht, in einem Meßkolben mit ca. 35 ccm Salpetersäure 65%ig gelöst, mit 150 ccm heißem Wasser verdünnt und mit einer kalten Lösung von 24,5 reiner Oxalsäure ausgefällt und mindestens 10 Std. oder über Nacht warm stehen gelassen, sodann durch weiteren Zusatz von 0,5 g Oxalsäure in Lösung geprüft, nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt, durchgeschüttelt und absetzen gelassen. Darauf wird das klare Überstehende durch zwei übereinander angeordnete, mit trockenen Blaubandfiltern (Nr. 589, Schleicher & Schüll) versehene trockene Trichter in einen trockenen Meßkolben von 200 ccm filtriert.

(Die ersten Anteile des Filtrats, etwa 50 ccm, sind zu verwerfen). Diese 200 ccm werden in gewogener Platinschale eingedampft, worauf die Schale zwecks Zerstörung der Oxalsäure und Erzielung der Gewichtskonstanz über bewegter Bunsenflamme bis zur schwachen Rotglut erhitzt wird. Nach dem Abkühlen Wägung und Wiederholung der Glühoperation bis zur Gewichtskonstanz.

Die Glühtemperatur darf 800° nicht übersteigen. Der Rückstand soll nicht über 0,06 % liegen.

6. Phosphorsäure.

Es wird soviel Thoriumhydrokarbonat, daß die Menge 24 g Oxyd entspricht, in 100 ccm Salpetersäure 65%ig gelöst. Zur klaren Lösung werden 125 ccm molybdänsaures Ammon (siehe unten) und 50 g reines phosphorsäurefreies Ammoniumnitrat (stets auf P_2O_5 zu prüfen) gegeben und über Nacht oder mindestens 10 Stunden auf dem Wasserbade stehen gelassen, filtriert und mit einer verdünnten Lösung von Ammonnitrat und reiner Salpetersäure (150 g NH_4NO_3 , 10 ccm HNO_3 1,41, 1 Ltr. H_2O) ausgewaschen, bis mit Ammoniak kein Niederschlag mehr erfolgt. Der Niederschlag wird dann samt Filter in das Becherglas zurückgebracht, in dem die Fällung stattfand und in dem sich meist noch Spuren des stark an der Glaswand haftenden Niederschlages befinden. Mit ca. 100 ccm Wasser wird der Niederschlag und Filter einigermaßen verteilt und dann nach Zusatz von Phenolphthalein mit n/1 NaOH titriert bis zur bleibenden Rotfärbung. Evt. erscheint infolge spurenweiser Reduktion die Färbung nicht rein rot sondern etwas blau. Der unter obigen Bedingungen gefällte Niederschlag hat die Formel $12 MoO_3 \cdot PO_4(NH_4)_3$ und wird nach folgender Gleichung titriert:



so daß auf 1 Mol P_2O_5 46 Mol NaOH verbraucht werden bzw.

$$1 \text{ ccm n/1 NaOH} = \frac{P_2O_5}{46} = 3,684 \text{ mg } P_2O_5.$$

Eine notwendige empirische Korrektur reduziert diesen Wert auf 3,078 mg P_2O_5 .

Bereitung der molybdänsauren Ammonialösung.

- I. 40 g molybdänsaures Ammon 335 g H_2O 65 ccm NH_4OH (25%)
II. 230 ccm HNO_3 1,41 370 ccm H_2O .

Lösung I muß in II gegossen werden, nicht umgekehrt, da sonst Ausscheidungen auftreten.

Der Gehalt an Phosphorsäure soll nicht mehr als 0,004 % P_2O_5 betragen.