

beutekurven (die ausgeschiedene Kalomelmenge aufgetragen als Funktion der HgCl_2 -Konzentration) sämtlich ein Minimum an derselben Stelle besitzen. Um die Frage nach dem lichtempfindlichen Bestandteile der Lösungen zu ermitteln, wurden nun nach der Methode der „Primärbelichtung“ einer oder mehrere Bestandteile der Lösungen vor ihrer Mischung getrennt belichtet. Es ergab sich so, daß in einigen Fällen (Eosin, Erythrosin) der lichtempfindliche oder durch Lichtwirkung erzeugte Komplex in dem Gemisch von HgCl_2 + Farbstoff anzunehmen ist, während z. B. beim Cyanin und Acridin die Mischung von Farbstoff und Ammoniumoxalat den lichtempfindlichen Bestandteil enthält. In anderen Fällen ist eine Lichtempfindlichkeit nur in der fertigen Mischung aller drei Bestandteile zu ermitteln. Auf ähnliche Weise ließ sich der Nachweis führen, daß in mit Eosin sensibilisierten photographischen Platten das bei der Exposition entstehende latente Bild ein Eosinsilberkomplex ist.

Speziell wird aus allen diesen Beobachtungen geschlossen, daß der eigentlich lichtempfindliche Bestandteil bei Oxydations- und Reduktionsprozessen der oxydable Stoff ist, und daß dementsprechend die Farbenempfindlichkeit des Gemisches oder des Komplexes durch die Absorption des oxydablen Stoffes bestimmt ist. In diesem speziellen Falle läßt sich also der bekannte Satz von Grothus, nach dem eine Lichtempfindlichkeit nur bei gleichzeitiger Absorption vorhanden ist, bei selektiv absorbierenden und gleichzeitig oxydablen Stoffen umkehren.

Für die einzelnen Vorgänge stellt Winter eine auf elektronentheoretischer Grundlage beruhende Theorie auf.

Die photochemischen Katalysatoren unterscheidet er als: 1. physikalische, 2. Massenwirkungs-, 3. Oxydations- und 4. Reduktionssensibilisatoren.

Geschichtliches über die farbenempfindliche Platte findet sich bei v. Hübl⁵⁶⁾.

(Schluß folgt.)

Die Reindarstellung der Thorerde aus dem Monazitsand mit Hilfe der Unterphosphorsäure.

Von FRITZ WIRTH.

Mitteilung aus dem anorg. chem. Institut der Kgl. technischen Hochschule zu Berlin.

(Eingeg. 13./6. 1912.)

Die Reindarstellung der Thorerde aus den Monazitsandlaugen beruht bekanntlich auf einer Kombination mehrerer Trennungsmethoden, da das Thorium von den seltenen Erden, sowie von der Phosphorsäure nur schwierig zu trennen ist. Ein großer Fortschritt war es deshalb, als R. J. Meyer und Speter¹⁾ eine Methode ausarbeiteten, die es ermöglichte, das Thor aus den sauren Aufschlußlaugen durch eine einzige Operation auszufällen.

Nach dieser Methode wird das Thor mit Kaliumjodat im Überschuß aus stark salpetersaurer Lösung quantitativ gefällt, während die jodsaurigen Salze der dreiwertigen Erden in Lösung bleiben. Zweifellos erzielt man mit der Jodatmethode im Laboratorium ausgezeichnete Resultate; als Fabrikationsverfahren ist sie jedoch weniger geeignet, da die Kosten des Fällungsmittels ziemlich hohe sind.

Zur Fällung und Trennung des Thors aus neutraler Lösung sind — abgesehen von Thiosulfat, Wasserstoffsuperoxyd — verschiedene organische Körper vorgeschlagen worden. Sie können hierbei deshalb nicht in Betracht kommen, da es sich hier um schwefelsaure Aufschlußlaugen handelt. Eine Neutralisation würde das Ausfallen von Thorphosphat und Phosphaten der seltenen Erden zur Folge haben, und man muß daher immer für Anwesenheit von so viel Schwefelsäure sorgen, daß die Phosphate in Lösung bleiben. Es ist aber falsch, beim Auslaugen des Monazitsandaufschlusses mit einem großen Überschuß freier Schwefelsäure zu arbeiten, zumal die Sulfate des Thors und der seltenen Erden in stärkeren Säuren immer schwerer löslich werden²⁾. Die zur Zurückdrängung der Hydrolyse von Sulfaten nötige Menge freier Säure ist immer vorhanden.

Die von Floyd J. Metzger³⁾ empfohlene Fumarsäure fällt das Thor nur aus neutraler Lösung vollständig aus; außerdem fällt Erbium mit. Auch die quantitative Trennung des Thors von den Erden mit m-Nitrobenzoesäure⁴⁾ ist nur in neutraler Lösung ausführbar.

Bei meinen Versuchen, ein für die Darstellung des Kunstseideglühkörpers brauchbares schwerlösliches Salz der Thorerde zu finden⁵⁾, kam ich auch auf die phosphorsauren Salze, von denen besonders das unterphosphorsäure Salz der Thorerde in Säuren sehr schwer löslich sein soll. Nach Kauffmann⁶⁾ hat es die Formel $\text{Th}(\text{P}_2\text{O}_6) \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$, ist amorph und in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich⁷⁾. Da nun die Subphosphate der dreiwertigen Erden in Säuren leicht löslich sind, kann dieses Salz zur vollkommenen Abscheidung und Trennung der Thorerde aus den sauren Laugen des Monazitsandaufschlusses benutzt werden*). Nur Titan und Zirkon werden mit ausgefällt, ihre Trennung von Thor bietet aber keine Schwierigkeit, und dann kommen diese Elemente bei Monazitsandanalysen weniger in Betracht, zumal Zirkon nicht mit aufgeschlossen wird.

²⁾ F. Wirth, Z. anorg. Chem. 1912, 76, 174

³⁾ J. Am. Chem. Soc. 24, 901; Chem. Zentralbl. 1902, II, 1391.

⁴⁾ A. Neish, J. Am. Chem. Soc. 26, 780; Chem. Zentralbl. 1904, II, 848. Vgl. a. Kolb u. Ahrlé, diese Z. 18, 92 (1905).

⁵⁾ Chem.-Ztg. 1911, 752.

⁶⁾ Dissertation, Rostock 1899.

⁷⁾ Auch in Soda und Ammoniumoxalat ist es löslich. Aus der Ammoniumoxalatlösung fällt Salzsäure nahezu reines Oxalat. Beim Digerieren mit Oxalsäure wird es in Oxalat umgewandelt.

*) Während der Drucklegung dieser Arbeit erschien in der Chemiker-Zeitung Nr. 73 vom 18. Juni 1912 eine Abhandlung von Dr. M. K. O. B., worin die von Kauffmann (l. c.) beschriebene Unlöslichkeit des Thoriumsubphosphats in Säuren als Reagenz auf Thorium empfohlen wird.

⁵⁶⁾ Phot. Korresp. 1911, 239.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1910, 306.

Zwecks Überführung des Subphosphats in eine wägbare Form kocht man den Niederschlag 7 bis 8 Stunden mit Kalilauge, dekantiert häufig und erhält schließlich reines Thorhydroxyd. Man löst dann den Niederschlag in verdünnter Salzsäure auf und fällt das Thor in der Kälte mit überschüssiger Oxalsäure, da die Hydroxyde etwas Alkali festzuhalten pflegen. Die Oxalatfällung ist zugleich eine Reinigung des Thors von Titan und Zirkon.

Ein kürzerer Weg, die Thorerde in eine wägbare Form überzuführen, ist die Umwandlung des Subphosphates in das gewöhnliche phosphorsaure Salz. Das Thorphosphat löst sich verhältnismäßig leicht in Mineralsäuren auf⁸⁾. Es ist viel leichter löslich als z. B. das Oxalat. Oxydiert man also das Subphosphat zu Phosphat, so geht das Thor auch mit verdünnten Mineralsäuren leicht in Lösung und kann aus dieser Lösung durch kalte Oxalsäure in verglühbare Form abgeschieden werden. Da das Thor in dieser Lösung frei von den seltenen Erden ist, kann man einen großen Überschuß an Oxalsäure anwenden, ohne das Mitfallen von seltenen Erden befürchten zu müssen. Der Überschuß ist notwendig, um die Fällung vollkommen zu gestalten, und um die Bildung von Phosphaten zu vermeiden.

Will man das Thor aus einem Gemisch von Thor und den Erden rein abscheiden, so muß die Lösung 15–20% freie Schwefelsäure enthalten.

Man gibt die kalte Lösung des Dinatriumsubphosphates⁹⁾ $\text{NaHPO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, tropfenweise unter Umrühren zu der siedendheißen Lösung der Thorerde, worauf sich der Niederschlag sofort in flockiger Form abschleidet und gut absetzt. Nach einigen Stunden wird der Niederschlag auf ein gehärtetes Filter gebracht. Hierauf spritzt man den mit etwas schwefelsäurehaltigem Wasser sorgfältig ausgewaschenen Niederschlag (0,2–0,25 g) in eine Schale und dampft auf dem Wasserbad bis zur Trockene ein. Zur Oxydation gibt man 20 ccm rote rauchende Salpetersäure und 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu und dampft unter fortwährendem Rühren vorsichtig die Salpetersäure vollständig ab. Innerhalb $\frac{3}{4}$ Stunden ist die Oxydation vollkommen, man gießt den aus Sulfaten und etwas Phosphat bestehenden Inhalt der Schale in ein Becherglas mit 800 ccm Wasser, worauf vollständige Lösung eintritt. Mit überschüssiger Oxalsäure wird daraus das Thor in der Kälte vollkommen abgeschieden.

Beleg-Analysen.

Es wurden Thor-, Cer- und Didymlösungen von bekanntem Gehalt hergestellt.

1. 1 ccm der Thorinitratlösung enthielt 0,008646 g ThO_2 .
2. 1 ccm der Cernitratlösung enthielt 0,04 g CeO_2 .
3. 1 ccm der Didymlösung enthielt 0,04 g Oxyd.

Resultate der Analysen.

Versuch Nr.	Angewandt	Thorerdegehalt		
		berechnet	gefunden	in %
1	27,45 ccm Thorlösung 6 ccm Cerlösung	} 0,2373 g ThO_2	0,2366 g ThO_2	— 0,3%
2	35 ccm Thorlösung 6 ccm Cerlösung			
3	42,9 ccm Thorlösung 8 ccm Cerlösung	} 0,3026 g ThO_2	0,3019 g ThO_2	— 0,23%
4	29,9 ccm Thorlösung 6,6 ccm Didymlösung			
5	38 ccm Thorlösung 8 ccm Didymlösung	} 0,3709 g ThO_2	0,37 g ThO_2	— 0,24%
		} 0,2585 g ThO_2	0,2591 g ThO_2	+ 0,23%
		} 0,3285 g ThO_2	0,329 g ThO_2	+ 0,15%

Die Analysen ergaben also befriedigende Resultate. Bei Versuch Nr. 1 wurde das Subphosphat durch Kochen mit Kalilauge in das Hydroxyd übergeführt, bei den übrigen Versuchen wurde oxydiert. Die erhaltene Thorerde war reinweiß und enthielt keine Spur von Cer und den übrigen Erden.

Die Methode wurde dann auch bei einer Bestimmung des Thors im Monazitsand angewandt. Die Analyse ergab 5,62, 5,59 und 5,63% ThO_2 , also ganz übereinstimmende Resultate. Ob sich die Methode in der Technik bei der Fabrikation der Thorerde einbürgern wird, hängt lediglich von den Herstellungskosten des unterphosphorsauren Natriums ab. A. Rosenheim und J. Pinsker¹⁰⁾ haben das Verfahren von Corne¹¹⁾, der zur Darstellung der Unterphosphorsäure gelben Phosphor unter einer Lösung

von Kupfernitrat schmolz, ausgearbeitet. Sie oxydierten den Phosphor in Form von Kupferphosphorbronze anodisch in schwach saurem Bade und erzielten bei einer Polspannung von 3–10 Volt gute Resultate. Mit Hilfe dieser Methode wird es möglich sein, größere Mengen des unterphosphorsauren Salzes billig herzustellen. [A. 137.]

⁹⁾ Über die Darstellung der Untersphosphorsäure: Salzer, Liebigs Ann. 194, 28; 211, 1, und Bansa, Z. anorg. Chem. 6, 130; Drawe, Ber. 21, 3401; Rosenheim, Ber. 39, 2837.

¹⁰⁾ Ber. 1910, 2003; vgl. a. d. Patentanmeldung Kl. 12 i Nr. 230927 v. 22. 6. 10. Chem. Zentralbl. 1911, I. 600.

¹¹⁾ J. Pharm. Chim. [5] 6, 123 (1882).

⁸⁾ Volck, Z. anorg. Chem. 6, 161.