

## Über die Bestimmung des Thoriums

Von Dipl.-Ing. B. JÜSTEL, Auergesellschaft A.-G., Werk Oranienburg

Die analytische Bestimmung des Thoriums spielt nicht nur bei der Aufarbeitung des Monazitsandes, dem wichtigsten Rohstoff für die Herstellung der verschiedenen handelsüblichen Thorium-Verbindungen, eine wichtige Rolle, sondern selbstverständlich auch bei den thorium-verarbeitenden Industrien, wie bei der Gasglühlichtindustrie, bei den Metallhütten, die Thorium als Legierungsbestandteil verwenden, bei den Industriezweigen, welche Thorium als Katalysator für ihre Prozesse benützen, bei der elektrotechnischen Industrie, welche Röhren und Kondensatoren erzeugt, u. a. m. Daneben besteht aber auch ein wissenschaftliches Interesse für genaue Thorium-Bestimmungsmethoden bei mineralogischen Untersuchungen, bei den Arbeiten zur geologischen Zeitbestimmung, bei Atomzertrümmerungsversuchen usw.

Die Begleitstoffe des Thoriums im technischen Monazitsand sind vor allem die seltenen Erden, daneben in geringen Mengen Titan, Zirkonium, Eisen, Erdalkalien, Kieselsäure, Spuren von Blei, Uran, Zinn und von den Säuren die Phosphorsäure. Der Aufschluß von Monazitsand, von vielen thoriumhaltigen Mineralien und von Thoriumoxyd-Gemischen erfolgt fast allgemein durch heiße konzentrierte Schwefelsäure; daneben spielt der alkalische Aufschluß nur eine geringe Rolle, ebenso der Aufschluß mit Fluorwasserstoffsäure und der der Chlorierung. Dagegen lassen sich auch stark thoriumhaltige Oxyd-Gemische verhältnismäßig leicht durch eine Schmelze mit Natriumhydrogensulfat oder Natriumpyrosulfat in Lösung bringen. Das Lösen von Thorium-Metall und thoriumhaltigen Legierungen erfolgt meist mit Salz- oder Schwefelsäure. Bei den thoriumhaltigen Heizleiterlegierungen, meist Chrom-Nickel- oder Chrom-Aluminium-Stähle, erfolgt die Abtrennung der Hauptmenge des Eisens durch Elektrolyse an einer Quecksilber-Kathode<sup>1)</sup> oder durch Ausätzen. Die Untersuchung von thoriierten Wolfram-Drähten wird durch Chlorierung oder durch Lösen in einem Gemisch von Fluorwasserstoffsäure und konzentrierter Salpetersäure durchgeführt. Bei den Kontaktstoffen sind neben Thorium vor allem Kobalt, Nickel, Eisen, Magnesium und Kieselsäure vorhanden; zur Analyse werden die Proben meist in Säuren gelöst. Bei den Untersuchungen zur geologischen Zeitbestimmung kommt es besonders auf eine genaue Bestimmung des Thoriums, Urans und des Bleis an<sup>1)</sup>.

Aus seinen Lösungen wird das Thorium zusammen mit den Elementen der seltenen Erden durch Fällung mit Oxalsäure, Fluorwasserstoffsäure oder, wo es zugänglich erscheint, auch mit Ammoniak abgeschieden und dadurch gleichzeitig von vielen Begleitstoffen getrennt. Diese Trennungsoption muß fast allen Thorium-Bestimmungen vorausgehen, da es nur sehr wenige Methoden gibt, wo eine stark schwefelsaure Aufschlußlösung z. B. des Monazitsandes oder eine stark salzsaure Lösung direkt verwendet werden kann. Der weitaus größte

Teil der im Laufe der Zeit ausgearbeiteten Methoden zur Bestimmung des Thoriums, bei welchen es vor allem auf eine Trennung des vierwertigen Thoriums von den dreiwertigen Elementen der seltenen Erden ankommt, verlangt eine sorgfältig eingestellte H-Ionenkonzentration der Lösung, worin nur Thorium und die seltenen Erden vorhanden sein dürfen und wo selbstverständlich auch die übrigen vierwertigen Elemente der vierten Gruppe des Periodischen Systems, wie Titan, Zirkonium und Hafnium, unbedingt abwesend sein müssen, wenn man nicht eine nachträgliche Abtrennung derselben mit Hilfe von Oxalsäure zum Schluß anfügt.

Von den direkten Methoden zur Bestimmung des Thoriums auch aus stark schwefelsauren, phosphorsäurehaltigen Aufschlußlösungen hat die Abscheidung als Jodat<sup>2)</sup> die größte Bedeutung erlangt; sie zählt neben der Abscheidung des Thoriums aus neutralen Lösungen mit Natriumthiosulfat<sup>3)</sup> zu den zwei Standardmethoden der Monazitsandindustrie. Wie bei den meisten Thorium-Bestimmungsmethoden wird die schließlich erhaltene Thorium-Fällung zu Oxalat umgesetzt, dieses zu Oxyd verglüht und als ThO<sub>2</sub> ausgewogen; in diesem Punkt macht auch die etwas abgeänderte Arbeitsweise für die Bestimmung kleiner Thorium-Mengen<sup>4)</sup> keine Ausnahme. Erst in den letzten Jahren wurde von dieser gravimetrischen, makroanalytischen Bestimmungsmethode eine Modifikation<sup>5)</sup> ausgearbeitet, welche es ermöglicht, das Thorium auch auf volumetrischem und mikroanalytischem Wege zu bestimmen, auch bei Anwesenheit von kleinen Thorium-Mengen gegenüber einem großen Überschuß von Cer. Voraussetzung für diese Arbeitsweise ist die Fällung einer bestimmten Thoriumjodat-Doppelverbindung von der Formel 4Th(JO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·KJO<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O unter Einhaltung der genau vorgeschriebenen Arbeitsbedingungen. Gleichzeitig läßt sich auf diesem Wege sowohl eine Trennung als auch eine gleichzeitige Bestimmung der beiden Elemente Thorium und Cer sowohl auf gravimetrischem als auch auf volumetrischem Wege, nach der makro- als auch nach der mikroanalytischen Arbeitsweise durchführen. Diese Methode wurde für reine Thorium- und Cer-Lösungen ausgearbeitet, und eine Nachprüfung derselben ist noch nicht veröffentlicht worden. Sie verspricht einige Vorteile besonders dann, wenn sie auch für stark schwefelsaure Aufschlußlösungen, wo gegebenenfalls auch noch Phosphorsäure zugegen ist, sich als brauchbar erweisen sollte. Auch die Beeinflussung der Fällung des Thoriums als Thoriumkaliumjodat mit vorher angeführter Formel durch gleichzeitige Anwesenheit der üblichen Begleitelemente des Thoriums, wie Zirkonium, Titan, Eisen, Uran, Mangan usw., muß noch näher untersucht werden. Die zweite direkte Thorium-Bestimmungsmethode in stark salzsaure Lösung durch Fällung mit Natriumhypophosphat<sup>6)</sup>, welche sich zwar für qualitative Zwecke als recht brauchbar erwiesen hat, konnte sich aber zur quantitativen Bestimmung nicht in die analytische Praxis einführen, obgleich diese Methode eingehend nachgeprüft und auch modifiziert wurde<sup>7)</sup>. Die Schwierigkeiten liegen da in der weiteren Verarbeitung des gefällten Thoriumhypophosphates, das nach dem Verglühen keine konstante Zusammensetzung aufweist, so daß der Glührückstand erst wieder aufgeschlossen, die Aufschlußlösung mit

<sup>1)</sup> Zur analytischen Chemie des Thoriums sei auf die einschlägigen Handbücher verwiesen; von älteren Spezialwerken ist zu nennen:

a) R. J. Meyer u. O. Hauser: Die Analyse der seltenen Erden und der Erdsäuren, Enke, Stuttgart, 1922 und

b) R. B. Moore: Die chemische Analyse seltener technischer Metalle, Akad. Verlagsges., Leipzig, 1927. Von neueren Werken sind bisher erschienen:

c) Analyse der Metalle, Bd. I Schiedsverfahren (Kapitel 8: Cer und Thorium, bearbeitet von B. Jüstel u. L. Weiß), Springer, Berlin, 1942; von dem Handbuch der analytischen Chemie, herausgeg. von R. Fresenius u. G. Jander, ist bisher vom III. Teil der Bd. III bei Springer, Berlin, 1942, erschienen, worin das Kapitel: Scandium, Yttrium und die Elemente der seltenen Erden (Lanthan bis Cassiopeium) von A. Brühl u. A. Faessler bearbeitet wurde. Der Band IVb: Titan, Zirkonium, Hafnium und Thorium, ist in Vorbereitung, und der Bearbeiter des Kapitels, Thorium, B. Jüstel, Auergesellschaft, Oranienburg, ist bereit, ernsthaften Interessenten spezielle Fragen über dieses Gebiet zu beantworten.

Die folgenden Literaturstellen können sich in diesen Rahmen nur auf ein oder zwei diesbezügliche Arbeiten beschränken.

<sup>2)</sup> R. J. Meyer u. M. Speter, Chemiker-Ztg. **34**, 306 [1910].

<sup>3)</sup> R. Fresenius u. E. Hintz, Z. analyt. Chem. **35**, 525 [1896]; C. R. Hennings, diese Ztschr. **33**, 217 [1920]; weitere Literaturangaben siehe bei Meyer und Hauser, Moore: Schiedsverfahren usw.

<sup>4)</sup> L. E. Kaufmann, Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. [russ.] **9**, 918 [1936].

<sup>5)</sup> J. A. Tschernichoff u. T. A. Uspenskaja, Betriebs-Lab. [russ.] **9**, 276 [1940].

<sup>6)</sup> M. Ross, Chemiker-Ztg. **36**, 686 [1912].

<sup>7)</sup> P. Hecht, Z. analyt. Chem. **75**, 28 [1929].

Oxalsäure gefällt und schließlich das erhaltene Oxalat zu Thoriumoxyd verglüht werden muß. Nachgeprüft wurde diese Bestimmungsmethode nur bei der Anwesenheit von Cer, nicht aber bei gleichzeitiger Anwesenheit der übrigen seltenen Erden.

Von den anderen Bestimmungsmethoden des Thoriums, die in der analytischen Praxis noch vereinzelt Anwendung finden, seien erwähnt: Die Abscheidung mit Wasserstoffperoxyd<sup>8)</sup>, mit Natriumpyrophosphat<sup>9)</sup>, mit Oxin als Thoriumoxinat<sup>10)</sup>, mit Phenylarsinsäure als Thoriumphenylarsenat<sup>11)</sup>, mit Sebacinäure als Thoriumsebacat<sup>12)</sup>, mit Fumaräure als fumarsaures Thorium<sup>13)</sup>, mit Hexamethylen-tetramin<sup>14)</sup>. Die alte Methode zur Bestimmung des Thoriums durch Abscheidung mit Oxalsäure und Behandlung der Oxalate mit Ammoniumoxalat<sup>15)</sup> hat heute keine Bedeutung mehr, da sie unsicher und ungenau ist; weiter ohne jede Bedeutung sind heute die Bestimmungsmethoden durch Abscheidung mit Kaliumazid<sup>16)</sup>, durch Abscheidung mit Metanitrobenzoesäure<sup>17)</sup>, mit Anilin<sup>18)</sup>, mit Chinolin, mit Natrium- oder Magnesiumsulfid, mit Bleicarbonat usw. Von neueren Vorschlägen sei die Abscheidung mit Natrium-Alizarin-3-sulfonat<sup>19)</sup> erwähnt, zu welcher jedoch nähere Angaben zur Durchführung bisher fehlen.

Wie schon erwähnt, verlangen diese Methoden meist eine völlige Abwesenheit aller anderen Elemente außer der der seltenen Erden, ja manche dieser Methoden sind nur bei Gegenwart von Cer, u. U. noch von Ceriterden untersucht worden, wie z. B. die Fällung mit Oxin oder mit Hexamethylen-tetramin, wobei die Gegenwart der übrigen seltenen Erden gar nicht berücksichtigt wurde, und bei einigen Verfahren wurde deren Anwesenheit sogar als störend festgestellt. Außerdem ist eine mindestens 2—3malige Wiederholung der Fällung erforderlich, wobei meist eine genaue Einhaltung eines bestimmten  $p_H$ -Wertes der zu fallenden Lösung Voraussetzung ist. Aus diesen Gründen kommt diesen Methoden mit den derzeit vorliegenden Arbeitsweisen nur ein ganz beschränktes Anwendungsgebiet zu, und außerdem zeigen sie gegenüber den beiden eingeführten Standardmethoden keine Fortschritte.

Die Anreicherungsverfahren des Thoriums durch Fällung von Doppelsalzen, wie Doppel-oxalat, -carbonat oder -sulfat, scheiden für quantitative Zwecke aus, da sie viel zu ungenau sind.

Hat man es von vornherein mit reinen Thorium-Salzlösungen zu tun, so ist dafür eine Reihe sehr exakter, vorwiegend mikroanalytischer Bestimmungsmethoden ausgearbeitet worden, wie die Bestimmung unter Abscheidung als Thoriumoxinat<sup>20)</sup>, als Thoriumpikrolonat<sup>21)</sup>, dann die Bestimmungen mit Benzolsulfinsäure sowie mit deren Brom- und Jod-Verbindungen<sup>22)</sup>.

Neben den vorwiegend makroanalytischen gravimetrischen Bestimmungsverfahren spielen die wenigen volumetrischen bisher nur eine untergeordnete Rolle und werden, außer bei einigen mikroanalytischen Methoden, kaum angewendet; zu nennen sind die oxydimetrische Methode zur Titration des Thoriumoxalates<sup>24)</sup> und die Titration des Thoriums auch bei Gegenwart von seltenen Erden aus essigsaurer Lösung mit Ammoniummolybdat<sup>25)</sup>.

Von potentiometrischen Verfahren<sup>26)</sup> sind nur einige wenige bekannt, und diese sind nur für reine Thorium-Salzlösungen brauchbar, u. U. noch bei Gegenwart von Cer- und Lanthan-Salzen. Für polarographische Verfahren sind kaum einige Ansätze bekanntgeworden, und colorimetrische, nephelometrische oder chromatographische Verfahren wurden für quantitative Zwecke bisher überhaupt nicht in Vorschlag gebracht.

Von den radiometrischen Methoden wurde die Emanationsmessung zur Bestimmung des Thoriums<sup>27)</sup> in Monazit-sanden und Mineralien, wo das „radioaktive Gleichgewicht“ erreicht ist, herangezogen; einer weiteren Verbreitung dieser Meßmethodik steht u. a. die dazu erforderliche komplizierte Apparatur hindernd im Wege.

Von den bekanntgewordenen Trennungsmethoden des Thoriums von den übrigen Elementen wäre u. a. noch die von Uran einer weiteren Überprüfung zu unterziehen, obgleich bereits u. a. von Hecht u. Mitarb. eingehend Vorarbeiten geleistet wurden.

Von den Untersuchungsmethoden technischer Produkte wird die seinerzeitige Konventionsmethode für Thoriumnitrat<sup>18, 28)</sup> auch heute noch für dieses Salz angewendet und als bewährte Praxismethode für andere Verbindungen nur entsprechend abgeändert.

Bei der Untersuchung von Thorium-Metall<sup>28)</sup>, das in den letzten Jahren eine gewisse technische Bedeutung erlangt hat, ist zwischen technischem und reinem Metall zu unterscheiden. Technisches Thorium-Metall fällt meist in Pulverform an, und die Bestimmung des Thoriums durch Fällung mit Oxalsäure gibt technisch brauchbare Vergleichsresultate. Die Versuche, genauere Werte durch Anlehnung an bereits bekannte und sonst bewährte Verfahren<sup>29)</sup> zu erhalten, führten zu keinem befriedigenden Ergebnis. Noch schwieriger gestaltet sich die Bewertung von reinem Thorium-Metall. Eine direkte Gehaltsbestimmung scheidet bei dem hohen Grad der Reinheit von vornherein aus, wie überhaupt die chemischen Methoden für die Beurteilung von reinem Metall von beschränktem Wert sind. Dagegen können die Messungen einiger physikalischer Eigenschaften schon wesentlich mehr aussagen; so ist das Verhältnis des Restwiderstandes bei tiefen Temperaturen (Temperatur des flüssigen Heliums) zu dem bei 0° oder bei Zimmertemperatur derzeit das wichtigste Kriterium zur Begutachtung von reinstem Thorium-Metall<sup>30)</sup>. Leider ist diese Methode für Industrielaboratorien nicht oder nur schwierig durchführbar und sagt außerdem nichts über die Art und Menge der Verunreinigungen aus. Röntgenographisch wurden auch bei reinem Thorium-Metall die stärksten Linien von Thoriumoxyd nachgewiesen, aber das Röntgenbild gibt eine ganz unrichtige Vorstellung vom Gesamt mengenverhältnis  $ThO_2:Th^{29)}$ , es wird ein prozentisch viel zu hoher Oxydanteil vorgetäuscht. Die Bestimmung kleiner Mengen von  $ThO_2$  im Thorium-Metall ist heute noch nicht einwandfrei möglich, deshalb ist auch die Frage der Löslichkeit von  $ThO_2$  im Thorium-Metall noch nicht vollständig geklärt.

Diese kurze Zusammenstellung zeigt, daß es an Methoden zur Bestimmung des Thoriums nicht mangelt; sie zeigt aber auch, daß auf dem Gebiet der analytischen Chemie des Thoriums noch viel Arbeit zu leisten wäre, um den heutigen Ansprüchen an Genauigkeit und Schnelligkeit gerecht zu werden.

Die Preisaufgabe der Auer-Forschungsförderung für das Jahr 1943 bietet Gelegenheit, auch Arbeiten auf dem einschlägigen analytischen Gebiet einzureichen.

Eingeg. 26. Mai 1943. [A. 18.]

<sup>8)</sup> G. N. Wyrouboff u. A. Verneuil, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **126**, 340 [1898]; E. Benz, diese Ztschr. **15**, 297 [1902].

<sup>9)</sup> R. J. Carney u. E. D. Campbell, Amer. Soc. animal Product., Rec. Proc. annu. Meet. **36**, 1134 [1914].

<sup>10)</sup> R. Berg: Die analytische Verwendung von o-Oxychinolin (Oxin) und seiner Derivate. 2. Aufl. Enke, Stuttgart, 1938.

<sup>11)</sup> A. C. Rice, H. C. Fogg u. C. James, Amer. Soc. animal Product., Rec. Proc. annu. Meet. **43**, 895 [1926].

<sup>12)</sup> T. O. Smith u. C. James, ebenda **34**, 281 [1912].

<sup>13)</sup> F. J. Metzger, ebenda **24**, 904 [1902].

<sup>14)</sup> A. M. Ismail u. N. F. Harwood, Analyst **62**, 185 [1937].

<sup>15)</sup> E. Benz, diese Ztschr. **15**, 297 [1902].

<sup>16)</sup> L. M. Dennis u. F. L. Korthright, Z. anorg. allg. Chem. **6**, 35 [1894].

<sup>17)</sup> A. C. Netsh, Amer. Soc. animal. Produkt., Rec. Proc. annu. Meet. **26**, 780 [1904].

<sup>18)</sup> A. Kolb, J. prakt. Chem. [2] **66**, 59 [192].

<sup>19)</sup> G. Beck, Mikrochem. **27**, 47 [1939].

<sup>20)</sup> F. Hecht u. W. Ehrmann, Z. analyt. Chem. **100**, 98 [1935].

<sup>21)</sup> F. Hecht u. W. Ehrmann, ebenda **100**, 87 [1935].

<sup>22)</sup> F. Hecht u. J. Donau: Anorganische Mikrowegwichtsanalyse, Springer, Wien, 1941, S. 210.

<sup>23)</sup> Siehe: Meyer u. Hauser und „Schiedsverfahren“.

<sup>24)</sup> F. A. Gooch u. M. Kobayashi, Amer. J. Sci. [4] **45**, 227 [1918].

<sup>25)</sup> F. J. Metzger u. F. W. Zons, Ind. Engng. Chem. **4**, 493 [1912]; Nachprüfung durch L. E. Kaufmann, Chem. J. Ser. B., J. appl. Chem. [russ.] **10**, 1693 [1937].

<sup>26)</sup> J. A. Atanasiu, Z. analyt. Chem. **112**, 19 [1938]; **113**, 276 [1938]; C. 1928, II 1239.

<sup>27)</sup> M. Baltuch u. G. Weissenberger, Z. anorg. allg. Chem. **88**, 88 [1914]; G. H. Cartledge, Amer. Soc. animal Product., Rec. Proc. annu. Meet. **41**, 42 [1919]; H. H. Helmick, Amer. Soc. animal Product., Rec. Proc. annu. Meet. **43**, 2003 [1921]; I. Lahner, S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-nat. Kl., Abt. IIa, **148**, 149 [1939].

<sup>28)</sup> A. E. van Arkel: Reine Metalle, Springer, Berlin 1939, S. 216. Thoriummetall, Broschüre der Auergesellschaft A.-G., Berlin, zusammengestellt von B. Jüstel.

<sup>29)</sup> E. F. Stroter, W. Biltz u. K. Meisel, Z. anorg. allg. Chem. **238**, 69 [1938].

<sup>30)</sup> W. Meissner: Handbuch der Experimentalphysik, herausg. W. Wien u. F. Harns, Akad. Verlagsges., Leipzig, 1935, Band 11/2.