

000151

Normativbestimmungen und Analysemethoden der Thorium-Konvention
mit den Abänderungen des neuen Vertrages vom 31.12.1921.

Für die Qualität der Nitrate gelten folgende Normativbestimmungen:

Th o r i u m n i t r a t .

1. Probennahme.
2. Löslichkeitsbestimmung und Farbe. Das Nitrat soll weiss sein und sich absolut klar nach 10 Minuten in kaltem Wasser lösen. Eine minimale Trübung der Lösung ist zulässig.
3. Der Schwefelsäuregehalt soll als Norm 1% - als SO_3 gerechnet - betragen. Schwankungen bis 0,8 und 1,8% sind zulässig, soweit nicht besondere Wünsche der Kunden vorliegen.
4. Der Oxydgehalt des Thoriumnitrats soll nicht unter 40% betragen. Sonderwünsche der Kundschaft sind zu berücksichtigen.
5. Schwermetalle und Chloride dürfen nur in Spuren im Nitrat enthalten sein, Eisen bis zur Höchstmenge von 0,0025% Fe_2O_3 .
6. Der Gehalt an bunten Erden darf nicht mehr betragen, als die Farbe der von Dr. O. Imüller & Co. gelieferten Vergleichstafel anzeigt, mit welcher ein nach besonderer Methode hergestellter Stempel des betreffenden Nitrats verglichen wird.
7. Geruch darf nicht nachweisbar sein.
8. Rückstand Sand etc. nicht mehr als 0,001% betragen.
9. Phosphorsäure. Ein Gehalt von 0,004% Phosphorsäure, als P_2O_5 gerechnet, soll als Maximum gelten.

C e r i u m n i t r a t .

1. Oxydgehalt Minimum 3%.
2. Farbe des Oxyds soll rein hellgelb (chrom gelb) sein.

Für alle Waaren, welche diesen Bestimmungen nicht entsprechen, haftet, sobald Reklamationen eingehen, die liefernde Fabrik.



Ist dagegen bestimmungsgemäss geliefert, so ist es Sache der Verkaufsstelle, etwaige Reklamationen sachgemäss zum Austrag zu bringen. Ergibt sich eine Differenz hinsichtlich der Qualität zwischen der liefernden Firma und der Verkaufsstelle, so ist von letzterer zur Anfertigung einer Schiedsanalyse ein drittes unbeteiligtes Mitglied zu bestimmen, dessen Votum entscheidet. Die Analysenkosten werden nicht berechnet. Das beteiligte Mitglied ist berechtigt, die korrekte Durchführung der Schiedsanalyse zu kontrollieren. Für alle solche Analysen sind folgende Methoden massgebend:

1. Probenahme.

Bei grösseren Proben, z.B. in 5 kg-Packungen, wird aus jeder fünften Dose ein gleiches Volumen oder gleiches Gewicht mit einem sauberen Hornlöffel und möglichst aus der Mitte entnommen. Die einzelnen Proben werden in eine grössere Dose, 5 oder 10 kg Inhalt, geschüttet und kräftig gemischt. Hieraus nimmt man 0,5 kg für die Untersuchung. Von der Abwägung zur Analyse sind diese 500 g rasch in einem möglichst trockenen Raum in einer grösseren Reibschale bis zu etwa 3 mm Korn zu verreiben. - Bei kleineren Proben ist entsprechend zu verfahren und für die folgenden Bestimmungen zu verwenden.

2. Löslichkeitsbestimmung.

- 25 g Nitrat werden im Bechergläschen unter ständiger Umschwenkung gelöst mit 25 ccm destilliertem Wasser. Vom Zeitpunkt des Zu ebens des Wassers bis 10 Minuten danach muss das Nitrat vollständig gelöst sein. Die Lösung wird dann durch ein Rührchen von 250 mm Länge und 12,5 mm Durchmesser gegen einen weissen Untergrund betrachtet. Auch in Gestrückelter Schicht darf keine erheblichere Trübung bemerkbar sein. Als Vergleich dient eine ebensolche Röhre mit destilliertem Wasser.

3. Bestimmung der Schwefelsäure.

Aus einer wässrigen Lösung des Nitrats wird das Thor entfernt, die Schwefelsäure mit Chlorbarium ausgefällt und als Sulfat gewogen, und zwar in folgender Weise:

In einem Kolben von 500 ccm werden 10 g Nitrat mit etwa 250 ccm

Wasser gelöst, mit 5 ccm Salzsäure, spez. Gewicht 1,19, versetzt und mit 5 g reiner Oxalsäure unter Vermeidung eines Überschusses ausgefällt. Man füllt den Kolben bis fast zur Marke auf, erwärmt auf dem Wasserbade, bis sich das Oxalat körnig abgesetzt hat, kühlt auf 15° ab, füllt auf 500 ccm auf und filtriert durch ein trockenes Filter. 40 ccm von dem Filtrat = 8 g 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 ausgewaschen, bis die Chlorreaktion mit Silbernitratlösung verschwunden ist. Filter und Niederschlag wird noch feucht bei voller Flamme verbrannt und mässig gegläht.

4. Bestimmung des Oxydgehaltes

wird allgemein durch Glühen des Nitrats bis zur Gewichtskonstanz festgestellt und zwar in folgender Weise:

2 g Thorminat werden im Platintiegel abgewogen, mit 4 Tropfen Ammoniak (25) schwach erwärmt, bis nitrose Dämpfe entweichen. Abkühlen lassen und abernals mit 4 Tropfen Ammoniak versetzt, 20 Minuten über Gebläsebremner mit aufgesetztem Chamotteschornstein oder bei 1050 bis 1100°C in einem elektrischen Tiegelofen gegläht und gewogen. Prüfung durch weiteres Glühen auf Abnahme.

5a. Schwermetalle und Chloride.

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

5b. Eisen.

5 g Thorminat werden auf 200 ccm gelöst, die Lösung wird in einem 300 ccm fassenden Becherglas aus farblosem Glase mit 15 ccm einer 10%igen Kaliumrhodanidlösung und 5 ccm Salpetersäure ($\frac{2}{1}$ 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 Einwage von nur 2,5 g Thornitrat (gelöst und 200 ccm) zu wiederholen.

Ein gleiches Becherglas wird mit 200 ccm Wasser, 15 ccm obiger Rhodanidlösung und 5 ccm Salpetersäure ($\frac{2}{1}$ normal) gefüllt. In dieses Vergleichsbecherglas wird aus einer Bürette eine Ferrisalzlösung mit einem Gehalt von 0,0021 g Fe_2O_3 in 1 ccm einfließen gelassen, bis die Vergleichslösung in der Aufsicht über weißer Unterlage dieselbe Farbintensität zeigt, wie die zu untersuchende Thornitratlösung. Der Vergleich der beiden Lösungen hat kurz nach ihrer Fertigstellung, spätestens aber eine halbe Stunde danach, zu erfolgen.

Bei einer Einwage von 5 g Thornitrat entspricht je 1 ccm verbrauchter Lösung einem Gehalt des Thornitrats von 0,0021 Fe_2O_3 .

Die Ferrisalzlösung wird so hergestellt, dass man 0,491 g Mohr'sches Salz mit 100 ccm Salpetersäure ($\frac{2}{1}$ normal) durch Kochen oxydiert und auf 1000 ccm verdünnt.

Im Streitfall ist die Anwendung eines einfachen Kolorimeters, wie z.B. des Kolorimeters nach Autenrieth, Königsberger oder nach C.H. Wulff erforderlich. Die Prüfung geschieht folgendermassen:

" 5 g Thornitrat werden mit 100 ccm reiner Salpetersäure ($\frac{2}{1}$ normal) angesäuert, in Wasser gelöst, mit 15 ccm 10%iger Rhodankaliumlösung versetzt und auf 100 ccm verdünnt. Als Vergleichslösung dient eine Lösung von 15 ccm Rhodankalium mit 1 ccm reiner Salpetersäure ($\frac{2}{1}$ normal) in 100 ccm Wasser gelöst, die mit einer solchen, aber bekannten Menge der Eisentestlösung versetzt wird, dass die Farbintensität der Vergleichslösung fast gleich der Farbintensität der mit Rhodan versetzten Thornitratlösung ist. Diese beiden Lösungen werden im Kolorimeter verglichen und aus dem Vergleich der Schichtdicken, die im Kolorimeter gleiche Farbintensität zeigen, wird der Eisengehalt der Thornitratlösung berechnet.

Die Messung im Kolorimeter hat 10 Minuten nach Fertigstellung der Lösung, spätestens aber eine halbe Stunde danach, zu erfolgen.

Bei beiden vorstehend beschriebenen Methoden der Eisenbestimmung ist darauf zu achten, dass die Lösungen frei von salpetriger Säure sind. Sollte die Rotfärbung durch Anwesenheit von salpetriger Säure unbeständig sein, so kann man durch Zusatz einer kleinen Menge Kaliumstannat diesen Überstand beseitigen."

6. Die Bestimmung der bunten Erden

geht von dem Gedanken aus, dass im Thoranit Didym, Lanthan etc. als Verunreinigung in Mengen vorkommen, die unter sich nur wenig variieren, sodass also die Färbung, welche das Praseodym einem Thorankörper verleiht, einen ziemlich sicheren Anhaltspunkt für diese Verunreinigungen bietet. Da aber die Mengen dieser Stoffe im käuflichen Thoranit sehr gering sind, so ist es nötig, eine Anreicherung derselben vorzunehmen. Zu diesem Zwecke werden 21 g Thoranit (10 g ThO_2) in 50 ccm Wasser gelöst und zu dieser Lösung 25 ccm verdünnte Schwefelsäure (500 g konz. Schwefelsäure ch. rein aufgefüllt zu 1 Ltr.) gegeben. Nach einigem Reiben scheidet sich das Thorium als Sulfat kristallinisch ab. Während der Kristallisation ist es nötig, 1 Minute gut zu rühren, um die Fällung möglichst feinkristallinisch zu gestalten. In der Lösung ist fast alles Didym, Lanthan etc. mit ca. 5% unausgeschiedenem Thor enthalten. Nach einer Stunde stehen wird auf einer kleinen Porzellannutsche abgesaugt, mit 20 ccm 5% Schwefelsäure unter Saugen schnell ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser werden mit chemisch reinem Ammoniak mit schwachem Überschuss gefällt, dreimal dekantiert, die ausgefällten Hydrate abgesaugt und auf der Nutsche heiss mit 250 ccm Wasser ausgewaschen, vom Nutschenfilter mit Hilfe eines Porzellanspatelchens so sorgfältig wie möglich abgelöst und in ein sauberes Porzellanschälchen gebracht. Sodann werden die Hydrate mit 4 ccm verdünnter Salpetersäure (69 ccm reine Salpetersäure 1,41 auf 250 ccm aufgefüllt) gelöst. Mit dieser Lösung wird ein Glühstrumpf getränkt in folgender Weise: •

Der saubere Strumpf wird am Kopf mit Daumen und Zeigefinger der einen Hand gefasst, in das Schälchen mit der Lösung gebracht und nach allen Seiten mit dem Spatelchen durchgemetert. Nach gleichmässiger Durchtrückung bringt man den imprügnierten Körper wie in vorhergehender Weise auf einen absolut reinen Glaskegel, streicht das Gewebe mit dem Spatel glatt nach unten und lässt trocknen. Dabei ist die grösste Vorsicht nötig, damit durch unreine Hände, Reagenzien oder Gläser keine Flecken auf dem später abzubrennenden Strumpfe hervorgerufen werden. Der getrocknete Glühkörper wird dann mit Asbest genäht, mit Oese versehen, von oben abgebrannt und 3 Minuten in der Pressgasflamme ausgeglüht. Es ist dabei zu beobachten, dass die Flamme nicht russend aus dem Körper entfernt wird, ebenso dass das verwendete Gas rein, insbesondere nicht schwefelwasserstoffhaltig ist, weil sonst fleckige oder trübe gefärbte Körper entstehen. Sodann legt man den abgebrannten Glühkörper auf eine weisse Unterlage (Papier etc.), trennt den Kopf ab und teilt den Glühkörper mit einem scharfen Messer in 4 Teile, die übereinander gelegt werden und zwar so, dass die äussere Seite des Körpers immer nach oben zu liegen kommt. Da der Strumpf in den oberen und unteren Regionen weniger ausgeglüht ist als in der Mitte, so schneidet man etwa 1 cm oben und unten ab, bringt eine farblose Glasplatte auf den Strumpf und vergleicht sie mit der von Dr. O. Knöfler & Co. gelieferten Tafel. Eine rötliche Farbe des Untersuchungsstrumpfes würde einem zu grossen Didymgehalt entsprechen und daher nicht zulässig sein.

7. Zum Nachweise des Cers

werden einige Gramm Thorinitrat in destilliertem Wasser gelöst, mit Ammoniak übersättigt, mit H_2O_2 -Lösung versetzt und erhitzt. Dabei darf der Niederschlag keine Gelbfärbung zeigen, wenn man von oben durch das Reagenzglas sieht.

8. Bestimmung des Rückstandes im Nitrat

(Aluminium, Calcium, Magnesium, Alkalien und Phosphorsäure):
50 g Nitrat werden in einem 500 ccm Messkolben zunächst mit 200 ccm heissem Wasser gelöst, nach Zusatz von 2,5 ccm

konzentrierter Salpetersäure 1,4l mit einer kalten Lösung von 24,5 g reiner Oxalsäure ausgefällt und mindestens 10 Stunden 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 absitzen gelassen. Darauf wird das klare Überstehende durch zwei übereinander angeordnete, mit trockenen Blaubandfiltern (Nr. 589, Schleicher & Schüll) versehene trockene Erichter in einen trockenen Messkolben von 200 ccm filtriert (die ersten Anteile des Filtrats, etwa 50 ccm, sind zu verworfen). 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 Glüh temperatur darf 800° nicht übersteigen. Bei Schiedsanalysen ist das Glühen in einem elektrischen oder mit Gas beheizten Tiegel- oder Kuffelofen bei einer Glühzeit von 20 Minuten vorzunehmen.

Die Oxalsäure wird am besten im Laboratorium selbst rein dargestellt und ist es hierbei nötig, dieselbe mehrmals aus stark salzsaurer Lösung umzukristallisieren, da sie hartnäckig Alkalien und Erdalkalien zurückhält. Es ist selbstverständlich nötig, vor der Benutzung eine Rückstandsbestimmung der Oxalsäure zu machen und die evtl. gefundenen Rückstandsmengen von Resultat abzuziehen.

9. Phosphorsäure.

50 g Thormitrat werden in 125 ccm Wasser gelöst, dazu 25 ccm Salpetersäure konzentriert 1,4l gegeben. 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 Ammonitrat und reiner

und reiner Salpetersäure (150 g NH_4NO_3 , 10 ccm HNO_3 , 1,41, $17\text{H}_2\text{O}$) ausgewaschen, bis mit Ammoniak kein Niederschlag mehr erfolgt. Der Niederschlag wird mit 15 ccm verdünntem, schwach erwärmtem Ammoniak (1 Teil NH_4OH (25%) + 3 Teile H_2O) auf den Filter gelöst, mit möglichst wenig heissem Wasser das Filterchen ausgewaschen, so dass die Gesamtmenge des Filtrats ca. 40 ccm nicht überschreitet. Sodann wird mit konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,19) tropfenweise neutralisiert, bis der entstehende gelbe Niederschlag sich leicht auflöst. Nach der Neutralisation werden 10 ccm Ammoniak (25%) zugegeben und mit Magnesiamixtur 8 ccm gefüllt (Fresenius). Die Mixtur muss tropfenweise zugesetzt werden, damit der Niederschlag kristallinisch ausfällt; 4 Stunden lässt man die Fällung stehen, filtriert, wäscht mit verdünntem Ammoniak (1:3/4), bis die Chlorreaktion mit Silbernitratlösung verschwunden, trocknet und glüht.

Bereitung der molybdänsauren Ammoniumlösung:

I. 40 g molybdänsaure 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.

Die Vierteljahrssalrechnungen sind von den Mitgliedern sofort zu prüfen. Korrekturen oder Richtigkeitsbestätigungen sollen der Verkaufsstelle spätestens 14 Tage nach Empfang der Abrechnungen zugesandt werden.