

900159

Untersuchungsmethoden für Thoriumprodukte
für die Kontaktfabrikation.

1.) Probenshme.

Hier handelt es sich um ein Hydrokarbonat (basisch), das letzte Vorprodukt für die Thoriumnitrat-herstellung. Die Ware wird in eisernen lackierten Mäusertrommeln verschickt, die ein Nettogewicht von 230-245 kg aufweisen. Die Tara beträgt 13 - 15 kg pro Trommel. Das Hydrokarbonat des Thoriums ist ein trockenes, schweres, körniges, weisses Pulver. Aus den einzelnen Trommeln wird mit dem Stechheber je eine Probe entnommen, die vereinigt werden. Von den vereinigten Proben wird ein Guster gezogen, das zu den Untersuchungen dient.

- a) Ein Schwefelsäuregehalt als SO_2 gerechnet zwischen 0,8 und 1,8 % ist zulässig.
- b) Der Oxydgehalt des Hydrokarbonats liegt ungefähr zwischen 60 % und 65 % ThO_2 .
- c) Schwermetalle und Chloride dürfen nur in Spuren vorhanden sein. Eisen als Höchstmenge soll 0,0025 % Fe_2O_3 nicht überschreiten.
- d) Die Farbe des Thoriumoxydes soll rein weiss sein, bunte Töne sollen nur in ausserordentlich geringen Mengen vorhanden sein.
- e) Cer darf nicht nachweisbar sein.
- f) Der Abdampfrückstand darf nicht mehr als 0,06 % betragen.
- g) Phosphorsäure. Ein Gehalt von ~~0,004~~ P_2O_5 Phosphorsäure als P_2O_5 gerechnet, soll als Maximum gelten.

- 2 -

2.) Schwefelsäurebestimmung.

10 g Thoriumhydrokarbonat werden in chem. reiner Salzsäure wenig sauer gelöst, in einen 500 ccm Kolben filtriert, nachgewaschen, mit 5 ccm HCl spez. Gew. 1,19 versetzt und unter Vermeidung eines Ueberschusses mit ca 7 g reiner Oxalsäure gefällt. Man füllt den Kolben bis fast zur Marke, erwärmt auf dem Wasserbad, bis sich das Thoriumoxalat körnig abgesetzt hat, kühlt auf 15° C, füllt auf 500 ccm auf, filtriert durch ein trockenes Filter. 40 ccm Filtrat = 8 g Einwage werden zum Sieden erhitzt, sodann durch tropfenweise Zugabe von 25 ccm heisser Chlorbariumlösung (10 % Ba Cl₂ + 2 H₂O) gefällt. Niederschlag 10 Stunden stehen gelassen, filtriert, gewaschen bis Chlorreaktion mit Silbernitrat verschwunden ist, Filter und Niederschlag feucht verbrannt, mässig geglüht.

3.) Bestimmung des Gehaltes an ThO₂.

2 g Thoriumhydrokarbonat werden in chem. reiner HCl gelöst, Lösung filtriert. Diese Lösung wird mit 5 ccm HCl 1,19 und Wasser versetzt mit 7 g reiner Oxalsäure heiss gefüllt. Nach der Fällung wird der Inhalt des Becherglases mit heissem Wasser auf das Vierfache verdünnt. Stehen gelassen. Thoriumoxalat setzt sich rasch und gut ab. Man filtriert. Das Filter wird nass verascht, bei 1050 - 1100° C im Platinsiegel geglüht.

4.) Schwermetalle - Chloride.

Der Nachweis geschieht qualitativ in zwei Proben von je 20 ccm einer 50%igen Lösung des Hydratkarbonats in HNO₃, an dem zu der einen Probe 50 ccm eines gesättigten Schwefelwasserstoffwassers, zu der anderen 5 Tropfen einer 10 % Silbernitratlösung zugegeben werden. H₂S soll gar keine Veränderung oder nur eine ganz schwache dunkle Färbung, die Silbernitratlösung darf nur eine schwache Opalescenz verursachen

000161

5.) Eisen.

2,72 g Hydrokarbonat werden auf 200 ccm in HNO_3 gelöst, die Lösung wird in einem 300 ccm fassenden Becherglas aus farblosem Glas mit 15 ccm einer 1% Kaliumrhodanidlösung und 5 ccm HNO_3 ($\frac{2}{1}$ normal) versetzt.

Hierbei darf nur eine reine, hellrosa Färbung entstehen. Ist die entstehende Färbung so stark, dass das Reagenzglas bereits einen Stich ins Orange aufweist, so ist die Probe mit einer Einsage von 1/4 zu wiederholen.

Ein gleiches Becherglas wird mit 200 ccm Wasser, 15 ccm der obigen Rhodanidlösung und 5 ccm HNO_3 ($\frac{2}{1}$ normal) gefüllt. In dieses Vergleichsbecherglas wird aus einer Burette eine Ferrisalzlösung 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 Farbintensität zeigt, wie die der zu untersuchenden Thionitratlösung. Der Vergleich kann nur kurz nach der Herstellung der Lösungen vorgenommen werden, längstens nach 72 Stunden.

Die Ferrisalzlösung wird so hergestellt, dass man 0,491 g trockenes Salz mit 100 ccm HNO_3 ($\frac{2}{1}$ normal) durch Kochen oxydiert, auf 1000 ccm³ verdünnt. Man kann auch Kolorimeter nach Autourioth, Koenigsberg oder C. G. Wolf verwenden.

6.) Nachweis von Cer.

5 g Hydrokarbonat in HNO_3 gelöst. Ein Teil dieser Lösung wird mit NH_3 übersättigt, mit H_2O_2 versetzt und erhitzt.

Der Niederschlag soll keine Gelbfärbung zeigen, wenn man von oben durch das Reagenzglas sieht.

7.) Bestimmung von Al, Ca, Mg Alkalien und P_2O_5 .

Hydrokarbonat, das rund 25 g Thoroxyd entspricht wird in HNO_3 gelöst. 500 ccm Kolben (ca 200 ccm) 2,5 ccm HNO_3 1,4 l zugeben. Die Lösung wird mit ca 25 g reiner Oxalsäure gefällt, 10 Stunden stehen gelassen, Prüfung durch weiteren Zusatz von 0,5 g Oxalsäure, ob alles Thorium gefällt. Nach Erkalten zur Marke auffüllen, schütteln, abritzen lassen.

Die klare Lösung wird durch 2 trockene Blaubandfilter Nr. 579 (Schleicher und Schüll) in einen Messkolben von 200 ccm filtriert. Diese 200 ccm werden in einer gewogenen Platinschale eingedampft, die Oxalsäure wird durch schwaches Glühen mit bewegter Flamme zerstört. Dann wird bei schwacher Rotglut bis Gewichtskonstanz erhitzt. Glühtemperatur darf $800^{\circ}C$ nicht überschreiten.

8.) Phosphorsäure.

Die ~~gelbe~~ ^{gelbe} Menge wie bei 7 wird in HNO_3 gelöst. Dazu kommen 25 ccm HNO_3 (1,41). Zur klaren Lösung 125 ccm molybdensaures Ammon, 50 g reines Ammonitrat (auf P_2O_5 zu prüfen). 10 Stunden stehen lassen (Wasserbad).

Filtrieren mit einer verdünnten Lösung von Ammonitrat und reiner HNO_3 waschen (150 g NH_4NO_3 , 10 ccm HNO_3 (1,41) 11 H_2O bis mit verdünntem NH_3 kein Niederschlag mehr erfolgt.

Der Niederschlag wird mit 15 ccm schwach erwärmten NH_3 (1 Teil NH_4OH (25%) + 3 Teile H_2O) vom Filter gelöst, mit heissem Wasser gewaschen. Filtrat soll 40 ccm nicht überschreiten. Mit conc HCl 1,19 tropfenweise neutralisieren, bis der entstehende gelbe Niederschlag sich leicht auflöst.

Nach Neutralisation 10 com NH_4OH (25 %) + 5 Teile H_2O zugeben mit 8 com Magnesiamixtur fallen (Fresenius). Mixtur tropfenweise zusetzen, damit Niederschlag kristallinisch ausfällt. 4 Stunden die Fällung stehen lassen, filtrieren, mit verd. NH_3 (1:3) waschen bis Chlorreaktion mit 2g NO_3^- verschwunden ist.

Molybdäns. Ammon.

1.) 40 g molybdäns. Ammon, 335 g H_2O 65 com NH_4OH (25 %).

2.) 250 com HNO_3 1,41, 370 com H_2O .

Lösung 1 in Lösung 2 giessen, nicht umgekehrt.