



**Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie**

Qualitative Analyse

**Treadwell, Frederick P.**

**Leipzig [u.a.], 1948**

Thorium

---

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

Grund von röntgenspektroskopischen Untersuchungen entdeckt. Obwohl das Hafnium fast das doppelte Atomgewicht besitzt wie das Zirkonium, sind seine chemischen Eigenschaften denen des Zirkoniums sehr ähnlich (z. B. identische Molekularvolumina der Oxyde und Acetylacetone). Die Trennung von Zirkonium kann nur durch fraktionierte Kristallisation z. B. der Doppelfluoride oder der Doppeloxalate ausgeführt werden. Die Kontrolle der Trennung geschieht auf röntgenspektroskopischem Wege.

Das metallische Hafnium wurde von Hevesy und Berglund durch Reduktion des  $K_2HfF_6$  mit Natrium dargestellt.

#### Reaktionen auf nassem Wege.

Die Reaktionen des Hafniums sind denen des Zirkoniums sehr ähnlich.

1. **Acetylaceton.**<sup>1)</sup> Das Acetylacetonat verhält sich genau so wie beim Zirkon (Rotfärbung der Lösung in Schwefelkohlenstoff). Diese Reaktion eignet sich zur Unterscheidung von Hf und Zr von den seltenen Erden.

2. **Rufigallussäure** (1, 2, 3, 5, 6, 7-Hexaoxyanthrachinon) wird von Hafnium in neutraler oder schwach saurer Lösung schneller und intensiver weinrot gefärbt als von Zirkonium, und in konzentrierter Salzsäurelösung verschwindet die Färbung beim Hafnium etwas früher.<sup>2)</sup>

3. **Dichte des Oxyds.** Da die Dichte des Zirkoniumoxyds ca. 5·75 (je nach der Art der Herstellung), die des Hafniumoxyds ca. 9·67 ist, orientiert die Dichtebestimmung eines Oxydgemisches über dessen Gehalt an den beiden Elementen.<sup>3)</sup>

#### Thorium Th. At.-Gew. = 232·1.

Ordnungszahl 90; Dichte 12·2; Atomvolumen 19; Schmelzpunkt > 1700°, < Pt. Wertigkeit 4; Potential: unedler als Mg.

Vorkommen: Thorit (Orangit) ( $ThSiO_4$ ) mit 50—58%  $ThO_2$ , Thorianit, ein auf Ceylon entdecktes Mineral mit 72—76%  $ThO_2$  und 11—12%  $UO_2$ ,<sup>4)</sup> Monazit ( $PO_4$  (Ce, La, Pr, Nd, Th)) mit 2—8%  $ThO_2$ ; ferner geringe Mengen in Gadolinit oder Ytterit, dann in den seltenen Niobaten: Samarskit, Pyrochlor, Euxenit<sup>5)</sup> usw. Thorit, Monazit und Gadolinit sind durch Säuren, am besten durch Schwefelsäure, zersetzbare.

<sup>1)</sup> G. v. Hevesy und M. Lögstrup, Ber. 59, 1890 (1923).

<sup>2)</sup> J. H. de Boer, Rec. 44, 1075 (1925).

<sup>3)</sup> G. v. Hevesy und V. Berglund, Journ. Chem. Soc. London, 125, 2372 (1924).

<sup>4)</sup> Chem.-Ztg. Rep. 1905, S. 91.

<sup>5)</sup> Euxenit ist wesentlich ein Titasnat und Niobat von Ce, La, Pr, Nd, wozu besonders  $UO_2$  und  $FeO$  tritt.

Die Darstellung des duktilen Metalls begegnet erheblichen Schwierigkeiten wegen seiner großen Affinität zum Sauerstoff und den negativen Elementen. Das Metall löst sich leicht in Mineralsäuren Salpetersäure wirkt passivierend.

Das kristallisierte Dioxyd  $\text{ThO}_2$  hat das hohe spez. Gew. 10·2. Um das Oxyd in Lösung zu bringen, muß es mit Natriumbisulfat geschmolzen werden.

Schwerlösliche Fällungen erhält man mit vierwertigen Mineralsäuren: mit Ferrocyanwasserstoffsäure, Pyrophosphorsäure und vor allem Unterphosphorsäure. Das Thoriumsubphosphat ist selbst in starker mit Salzsäure unlöslich.

Das anhydrische Thoriumsulfat ist in eiskaltem Wasser leicht löslich aber metastabil. Beim Stehen bilden sich schwerer lösliche Hydrate mit 8 und mit 4 Molen Kristallwasser. Das Tetrahydrat ist bei  $30^\circ$  in 45%iger Schwefelsäure nur noch spurenweise löslich.<sup>1)</sup>

Den wichtigsten Komplex bildet das Thorium mit Karbonation, nämlich  $\text{Th}(\text{CO}_3)_5$ , ferner existieren ziemlich stabile komplexe Oxalate, deren freie Säuren jedoch nicht beständig sind.

### Reaktionen auf nassem Wege.

#### Man verwende eine Lösung von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$

1.  $(\text{NH}_4)_2\text{OH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{KOH}$  erzeugen eine weiße Fällung von  $\text{Th}(\text{OH})_4$ , unlöslich im Überschuß, leicht löslich in verdünnten Säuren. Bei Gegenwart von organischen Oxsäuren entsteht keine Fällung (Unterschied von Yttrium). Durch Glühen des Hydrats erhält man  $\text{ThO}_2$ , das durch Schmelzen mit Natriumbisulfat oder Digestion mit konz. Schwefelsäure in Sulfat übergeht. Abrauchen des schwach geglühten  $\text{ThO}_2$  auf dem Wasserbad mit konz.  $\text{HCl}$  oder  $\text{HNO}_3$  wirkt pectisierend: Beim Übergießen mit Wasser geht das Thorhydrat fast klar als positiv geladenes Kolloid in Lösung. Wird das Oxyd, das ausschließlich basische Funktion zeigt, mehrere Stunden mit Salpetersäure gekocht und schließlich im Wasserbad zur Trockene verdampft, so löst sich nun der Rückstand ganz klar im Wasser.

Das frisch gefällte Thorhydrat läßt sich leicht in der Hitze durch Zusatz von Thornitrat und anderen Salzen pectisieren.<sup>2)</sup>

2.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  fällt weißes Karbonat, löslich im Überschuß und daraus in der Kälte durch  $\text{NH}_3$  nicht fällbar. Beim Kochen trübt sich die Lösung, klärt sich aber beim Erkalten.

3.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  fällt weißes Karbonat, leicht löslich im Überschuß; beim Erwärmen auf  $50^\circ$  fällt basisches Karbonat, das

<sup>1)</sup> Literatur siehe bei Meyer u. Hauser, Analyse der seltenen Erden und Erdsäuren.

<sup>2)</sup> Meyer u. Hauser, l. c.

sich beim Erkalten der Lösung wieder löst.  $\text{NH}_3$  erzeugt in dieser Lösung keine Fällung.

4.  $\text{BaCO}_3$  fällt Thoriumsalze vollständig in der Kälte.

5.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  erzeugt anfänglich nur eine schwache Trübung; beim Stehen jedoch scheidet sich alles Thorium in der Kälte, erst flockig, dann fein kristallinisch als  $\text{Th}(\text{SO}_4)_3\text{K}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$  aus; in der Wärme gefällt, hat das Salz die Zusammensetzung  $\text{Th}(\text{SO}_4)_6\text{K}_8 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Beide Salze sind in einer konzentrierten Kaliumsulfatlösung unlöslich, schwer löslich in verdünnter Salzsäure, langsam dagegen löslich in viel Wasser (Unterschied von Yttererden). Die entsprechende Natriumverbindung ist leicht löslich.

6. Oxalsäure fällt aus nicht zu sauren Lösungen alles Thor als weißes, kristallinisches Oxalat, so gut wie unlöslich in Oxalsäure und verdünnten Mineralsäuren.

Das Thoriumoxalat unterscheidet sich von den Oxalaten der übrigen seltenen Erden durch seine Beständigkeit gegen Salpetersäure. Beim Kochen mit Salpetersäure am Rückflußkühler oder Behandeln mit rauchender Salpetersäure, wobei einige Tropfen Permanganat katalytisch beschleunigen, wird jedoch quantitativ Nitrat gebildet.

Durch schwaches Glühen des Oxalats erhält man Thoriumdioxyd, das nach kurzem Kochen mit konzentrierter Salpetersäure gelöst wird; die Lösung wird aber durch Zusatz von Wasser getrübt und ebenso durch Salpetersäure. Kocht man jedoch das Thoriumoxyd mehrere Stunden mit der Salpetersäure, so wird die Lösung nicht mehr durch Wasser getrieben; sie läßt sich ohne Zersetzung im Wasserbade zur Trockene verdampfen und der Eindampfrückstand löst sich in Wasser klar auf.

7. Ammonoxalat fällt ebenfalls Thoroxalat, das sich auch bei Siedehitze in einem großen Überschuß von Ammonoxalat leicht löst. Die Lösung bleibt nach dem Erkalten klar, vorausgesetzt, daß die ursprüngliche Thorlösung nicht gar zu viel freie Schwefelsäure enthielt und daß genügend Ammonoxalat verwendet wurde. Aus der siedenden Lösung des Ammondoppeloxalats scheidet  $\text{HCl}$  so gut wie alles Thor als Oxalat aus (Unterschied von  $\text{Zr}$ ). Über die Zusammensetzung der verschiedenen komplexen Ammoniumthoriumoxalate vgl. O. Hauser und F. Wirth (Z. anorgan. Ch. 1912, Bd. 78, 75).

Bei Gegenwart von Ammonacetat erzeugt Ammonoxalat keine Fällung; durch  $\text{HCl}$  wird aus dieser Lösung fast alles Thor als Oxalat gefällt.

8.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  fällt in der Siedehitze alles Thorium als Hydrat  $\text{Th}(\text{OH})_4$ .

9. Fluorwasserstoff fällt in der Kälte aus verdünnten Lösungen einen voluminösen, weißen Niederschlag ( $\text{ThF}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$ ),

der die ganze Lösung in eine Gallerie verwandelt, die weder von Wasser noch Flüssäure gelöst wird (Unterschied von Aluminium, Beryllium, Zirkonium und Titan).

10. Natriumsubphosphat  $\text{Na}_2\text{H}_2(\text{P}_2\text{O}_6) + 4\text{H}_2\text{O}$  fällt nach M. Koss<sup>1)</sup> aus stark salzsaurer Lösung vollständig unlösliches amorphes Subphosphat  $\text{ThP}_2\text{O}_6 + 11\text{H}_2\text{O}$ , unlöslich in Wasser und Alkalien (Unterschied von den dreiwertigen Erden). Empfindlichste Reaktion des Thoriums. Diese Fällung eignet sich auch hervorragend zur quantitativen Abtrennung des Thoriums aus Monazitsand.

11. Kaliumjodat fällt weißes kristallinisches Thoriumjodat  $\text{Th}(\text{JO}_3)_4$ , in Gegenwart von überschüssigem Fällungsmittel sehr schwer löslich in Salpetersäure zum Unterschied von den dreiwertigen Erden, deren Jodate in Salpetersäure viel leichter löslich sind.

12. Wasserstoffperoxyd fällt aus schwach saurer Lösung weißes, gelatinöses Thoriumperoxydhydrat  $\text{HOOTh}(\text{OH})_3$ , löslich in Mineralsäuren.

#### Reaktionen auf trockenem Wege.

Linienreiches Bogen- und Funkenspektrum, zum Nachweis wenig geeignet.

#### Seltene Erden.

Die Elemente Scandium und Yttrium in der 3. Kolonne des periodischen Systems und die Elemente mit den Ordnungszahlen 57 (Lanthan) bis 71 (Lutetium) bilden die Gruppe der seltenen Erden. Diese jetztgenannte Reihe, welche eine Folge von 15 äußerst ähnlichen Elementen umfaßt, erscheint im System der Elemente als eine Periode für sich. Das zeigt schon der Umstand, daß mit den Ordnungszahlen die Atomgewichte gleichmäßig ansteigen.

Mit den Mitteln, die wir bis dahin in der Analyse verwendet haben, kommt eine Trennung dieser Elemente nicht in Frage. Dazu erweisen sich die Löslichkeitsunterschiede analoger Salze als zu gering. Außerdem wird die Trennung noch besonders erschwert durch die Leichtigkeit, mit der die Salze infolge ihres isomorphen Baues feste Lösungen bilden.

Es kann sich also für uns nur darum handeln, eine Orientierung über gemeinsame Eigenschaften zu geben und die Trennung der beiden wichtigsten Gruppen, der Cerit- und der Yttererden, kurz zu skizzieren.

Die seltenen Erden sind dreiwertig. Da wo die Reihe vom bisherigen Bauplan abweicht, beim Ce, treffen wir auch Vierwertigkeit an. Andeutungen davon zeigen sich auch noch beim näch-

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 36, 686 (1812). Zur Darstellung der Unterphosphorsäure oxydiert man nach S. Probst roten Phosphor durch portionenweises Eintragen in Hypochloritlösung von ca. 5°. Vgl. Z. anorg. Ch. 179, 155 (1929). Siehe auch bei Unterphosphorsäure.