

Über Komplexverbindungen des Thoriums. II.¹⁾

**Die quantitative Trennung von Thorium,
Cer und Lanthan durch Komplexbildung
mit Dibenzoylmethan in homogener Lösung²⁾**

VON LEOPOLD WOLF UND DOROTHÉE STATHER

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Durch homogene Komplexbildung mit Dibenzoylmethan in methanolischer Lösung gelingt die quantitative Trennung des Thoriums und des Cers von den übrigen Seltenen Erden. Der für die Fällung des Thorium- dibenzoylmethan-Komplexes aus Methanol erforderliche p_H -Wert $\sim 4-5$ kann durch Zugabe von methylalkoholischem Ammoniak oder homogen durch Hydrolyse (bzw. Alkoholyse) von Urotropin erzielt werden. Der bei letzterer Methode zugleich entstehende Formaldehyd hält Cer in der Oxydationsstufe Ce^{+++} in Lösung. Nach Verkochen des Reduktionsmittels erfolgt in Gegenwart des Dibenzoylmethans bzw. auch anderer β -Diketone spontane Oxydation von Cer(III) zu Cer(IV) durch Luftsauerstoff. Der Cer(IV)-Komplex des Dibenzoylmethans verhält sich ähnlich wie der des Thoriums und fällt unter bestimmten Bedingungen ebenfalls quantitativ ($p_H \sim 8$). Lanthan und die übrigen Seltenen Erden bleiben komplex in Lösung und können mit methylalkoholischer Oxalsäure gefällt werden.

Thorium kommt in seinen Mineralien im allgemeinen mit den Seltenen Erden vergesellschaftet vor. Nach dem Aufschluß eines solchen Minerals — z. B. des Monazits — steht man vor der Aufgabe, zunächst Thorium und die Seltenen Erden gemeinsam von den übrigen Begleit-elementen abzutrennen und anschließend analytisch oder präparativ das Thorium von den Seltenen Erden zu trennen.

Über die Abtrennung des Th von SE liegen bereits Untersuchungen vor. Zur analytischen Bestimmung und präparativen Trennung von Thorium neben Seltenen Erden, insbesondere Cer und Ceriterden, werden außer verschiedenen anorganischen Reagenzien in der Hauptsache zahlreiche Carbonsäuren verwendet. Ältere Methoden, die z. B. mit Oxin,

¹⁾ I. Mitteilung vgl. L. WOLF u. H.-J. JAHN, J. prakt. Chem. 1, 257–276 (1955).

²⁾ Vorgetragen zur Chemiedozenten-Tagung in Kiel am 4. Juni 1955.

Ferron, Phenylarsinsäure, Sebacinsäure, Fumarsäure, m-Nitrobenzoesäure, Urotropin, Cinaldinsäure usw. arbeiten, sind bereits zusammengefaßt³⁾. Neuerdings werden Tetrachlorphthalsäure⁴⁾, o- bzw. p-Aminobenzoessäure⁵⁾, o-Chlorbenzoesäure⁶⁾, Camphersäure⁷⁾, Ammoniumfuroat⁸⁾, Natriumsulfanilat⁸⁾, Anissäure⁹⁾, Benzoesäure¹⁰⁾, Zimtsäure und Vanillinsäure¹¹⁾ sowie Oxytoluylsäure¹²⁾ eingesetzt.

Von Stearinsäure, Pyrogallol und m-Oxybenzoesäure¹³⁾ zeigt m-Oxybenzoesäure für die Trennung Th/SE bessere Ergebnisse. Für die Abtrennung des Thoriums von den Ceriterden soll Natriumnaphthionat geeigneter sein als Sebacinsäure¹⁴⁾. Auch 7-Oxycumarin-4-essigsäure¹⁵⁾ und Phenylessigsäure¹⁶⁾ wurden für die Trennung Th/SE mit Erfolg verwendet, sowie neuerdings 2,2'-Diphenyldicarbonsäure¹⁷⁾.

Durch Fällung aus homogener Lösung ist die Trennung Th/SE in letzter Zeit bedeutend verbessert worden. Die Methode von A. M. ISMAIL und H. F. HARWOOD¹⁸⁾ beruht auf dem Zerfall von Urotropin bei Einwirkung von H⁺-Ionen in Formaldehyd und Ammoniak. Thorium fällt als Oxydhydrat schon bei einmaliger Fällung sehr sauber¹⁹⁾ aus. H. H. WILLARD und L. GORDON²⁰⁾ trennen nach Aufschluß des Monazit-

³⁾ B. JÜSTEL u. H. BODE in W. FRESENIUS u. G. JANDERS Handbuch der analytischen Chemie **3**, IVb (1950) 288–524.

⁴⁾ L. GORDON, C. H. VANSELOW u. H. H. WILLARD, *Analytic. Chem.* **21**, 1323 (1949).

⁵⁾ D. S. N. MURTHY u. BH. S. V. RAGHAVA RAO, *J. Indian chem. Soc.* **27**, 459 (1950).

⁶⁾ B. R. LAKSHMANA RAO u. BH. S. V. RAGHAVA RAO, *J. Indian chem. Soc.* **27**, 457 (1950).

⁷⁾ D. S. N. MURTHY u. BH. S. V. RAGHAVA RAO, *J. Indian chem. Soc.* **28**, 218 (1951).

⁸⁾ D. LAKSHMINARAYANA u. BH. S. V. RAGHAVA RAO, *J. Indian chem. Soc.* **28**, 551 (1951).

⁹⁾ K. V. S. KRISHNAMURTY u. BH. S. V. RAGHAVA RAO, *J. Indian chem. Soc.* **28**, 261 (1951).

¹⁰⁾ M. VENKATARAMANIAN, C. LAKSHMAN RAO u. BH. S. V. RAGHAVA RAO, *Analyst (London)* **77**, 103 (1952).

¹¹⁾ K. V. S. KRISHNAMURTY u. CH. VENKATESWARLU, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam)* **71**, 668 (1952).

¹²⁾ G. S. DESHMUKH, *Naturwiss.* **42**, 69 (1955).

¹³⁾ G. S. DESHMUKH u. J. XAVIER, *J. Indian chem. Soc.* **29**, 911–914 (1952).

¹⁴⁾ M. NAGESWARA RAO u. BH. S. V. RAGHAVA RAO, *Z. Analyt. Chem.* **142**, 27 (1954).

¹⁵⁾ N. ESWARANARAYANA, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam)* **72**, 1003–06 (1953).

¹⁶⁾ A. PURUSHOTTAM u. BH. S. V. RAGHAVA RAO, *Z. analyt. Chem.* **141**, 97 (1954).

¹⁷⁾ G. BANERJEE, *Naturwiss.* **42**, 417 (1955).

¹⁸⁾ A. M. ISMAIL u. H. F. HARWOOD, *Analyst* **62**, 185 (1937).

¹⁹⁾ E. EINECKE u. M. KÖRNLEIN, *Z. analyt. Chem.* **113**, 219 (1938).

²⁰⁾ H. H. WILLARD u. L. GORDON, *Analyt. Chem.* **20**, 165 (1948).

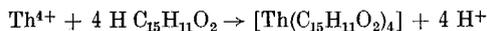
sandes mit Perchlorsäure Thorium und Seltene Erden als Oxalate gemeinsam von den übrigen Lösungsbestandteilen durch Hydrolyse von Methyloxalat. Anschließend nehmen sie die Trennung Th/SE durch Harnstoffhydrolyse in Gegenwart von Ameisensäure vor. L. GORDON²¹⁾ erreicht eine Trennung Th/SE durch homogene Fällung des Th mittels Tetrachlorphthalsäure. Interessant ist eine von C. R. STINE und L. GORDON²²⁾ angegebene Methode der homogenen Fällung des Thoriumjodats in Gegenwart von Seltenen Erden. Das Jodat wird durch Reduktion von Perjodat mit Äthylenglykol erzeugt, welches langsam durch Hydrolyse von β -Oxyäthylacetat entsteht.

Auch β -Diketone sind bereits für die Trennung Th/SE herangezogen worden. Auf der Basis einer Komplex-Extraktion entzieht man der wäßrigen Phase bei bestimmtem p_{H} -Wert durch Ausschütteln mit einer Lösung eines β -Diketons in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel Th^{4+} -Ionen. Die Bedingungen werden so gewählt, daß die SE^{3+} -Ionen nicht in die organische Phase übergehen. Dieses Verfahren wurde bisher bei radiochemischen Trennungen angewendet²³⁾, dürfte aber für analytische und präparative Zwecke jeglicher Art in Zukunft größte Bedeutung gewinnen.

In der vorliegenden Arbeit wird ebenfalls ein Vertreter der Klasse der β -Diketone, das Dibenzoylmethan, zur Trennung Th/SE herangezogen. Die homogene Fällung des entsprechenden Thorium-Chelats durch Hydrolyse von Urotropin gestattet auf Grund der besonderen Eigenschaften des Cer-Dibenzoylmethan-Chelats eine quantitative Trennung Th/Ce/La in einer Operation. Ein besonderer Vorzug dieser Methode in präparativer Hinsicht ist es, daß für alle Komponenten nicht nur eine quantitative Abscheidung erreicht wird, sondern daß auch die Komponenten rein anfallen, während bisher — besonders bei Cer-Abtrennungen aus SE-Gemischen — entweder der eine oder der andere Gesichtspunkt eine Rolle spielen konnte.

Die in der ersten Mitteilung beschriebene Darstellung des Thoriumtetrakis-(dibenzoylmethan) durch Fällung aus methylalkoholischer Lösung mit Ammoniak enthält die Feststellung, daß nach Absaugen der gelben Kristalle im Filtrat kein Thorium mehr nachweisbar ist. Dieser Befund bildete den Ausgangspunkt zu den vorliegenden Untersuchungen.

Die Fällung des Thoriumkomplexes mit Dibenzoylmethan aus methylalkoholischer Lösung wurde zu einer quantitativen Bestimmungsmethode für Thorium ausgearbeitet. Die für die Chelatbildung gemäß



²¹⁾ L. GORDON, *Analyt. Chem.* **24**, 459 (1952).

²²⁾ C. R. STINE u. L. GORDON, *Analyt. Chem.* **25**, 1519–22 (1953).

²³⁾ G. GÖTTE, *Z. Naturforschg.* **1** 377–82 (1946); **3b** 149 (1948).

erforderliche p_H -Werterhöhung auf 4 kann bei gleichem Ergebnis durch Zugabe von methylalkoholischem Ammoniak oder homogen durch Hydrolyse einer methylalkoholischen Urotropinlösung erzielt werden. Die homogene Fällungsmethode zeigt auch hier wesentliche Vorteile wie gleichmäßige Fällung durch allmähliche Entwicklung des Fällungsmittels, verminderte Occlusion von Fremdbestandteilen und niederes Verhältnis von Keimbildungs- zu Keimwachstumsgeschwindigkeit. Dies kommt durch die Ausbildung wesentlich größerer Kristalle als bei normaler Fällung zum Ausdruck.

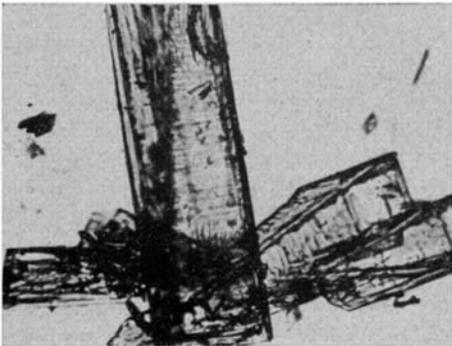


Abb. 1. $[\text{Th}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2)_4]$ homogen gefällt.
Vergrößerung 40fach

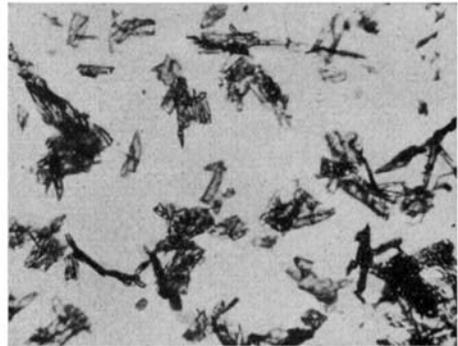
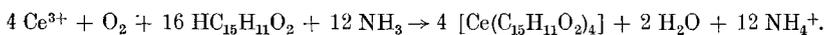


Abb. 2. $[\text{Th}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2)_4]$ heterogen gefällt. Bei gleicher Vergrößerung

Die Ausbildung eines formelreinen Niederschlages erfordert einen Überschuß des Fällungsmittels, da sich sonst oxydhydratartige Fällungen bilden. Konzentrationen unter 50 mg/100 ml Th-Lösung zeigen unbefriedigende Ergebnisse.

L. SACCONI und E. ERCOLI²⁴⁾ beschreiben unter anderen den dunkelbraunen Komplex des Cer(IV) mit Dibenzoylmethan. Es konnte bestätigt werden, daß Cer(III)-Lösungen in Methanol bei Anwesenheit von Dibenzoylmethan und Zugabe von methylalkoholischem Ammoniak spontan durch den Luftsauerstoff in die Oxydationsstufe IV überführt werden. Diese Oxydation ist die Folge der Erniedrigung des Oxydationspotentials der Ionenumladung $\text{Cer(III)} \rightarrow \text{Cer(IV)} + e$ durch Anwesenheit des Chelatmittels und ist mit einem auffallenden Farbübergang der Lösung von gelb über orange nach dunkelweinrot verbunden. Die Bildung des Cer(IV)-tetrakis-(dibenzoylmethan) in Form von dunkelroten Kristallen gehorcht folgender Reaktionsgleichung:



²⁴⁾ L. SACCONI u. E. ERCOLI, Gazz. chim. ital. **79**, 731–738 (1949).

Die Fällung ist jedoch nur quantitativ, wenn aus geringem Volumen bei $p_{\text{H}} = 8$ gefällt wird und Kristallisationsverzögerungen durch Reiben an der Gefäßwand beseitigt werden. Auch die Beachtung weiterer, nebensächlich erscheinender Einzelheiten der Fällungsoperation, die im experimentellen Teil wiedergegeben sind, spielen für die Genauigkeit der Methode eine wichtige Rolle. Bei genauer Beachtung der weiter unten gegebenen Vorschrift erhält man völlig befriedigende Ergebnisse.

Bei Anwesenheit von Reduktionsmitteln neben dem Komplexbildner wird die Oxydation des Cer(III) zum Cer(IV) verhindert. Die Lösung bleibt hellgelb und klar, da das Cer(III)-tris-(dibenzoylmethan) — wie die entsprechenden Chelate der übrigen SE(III) — in Methanol löslich ist.

Diese Tatsache ermöglicht eine quantitative Trennung Th/Ce/La, wenn der Thoriumkomplex homogen mit Urotropin gefällt wird. Bei der Hydrolyse des Urotropins bildet sich neben dem zur Fällung des Thorium-Chelats nötigen Ammoniak Formaldehyd, der auf Grund seiner reduzierenden Eigenschaften die spontane Oxydation des Cer(III) in der Komplex-Lösung verhindert. Nach Absaugen des Thoriumkomplexes verkocht man im Filtrat den Formaldehyd und fügt methylalkoholischen Ammoniak zu. Die Lösung färbt sich rotbraun und scheidet die ersten Kristalle des Cer(IV)-Komplexes aus. Daraufhin läßt man abkühlen und saugt nach einigem Stehen ab. Lanthan bildet ein lösliches Chelat mit Dibenzoylmethan von der Form $[\text{La}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2)_3]$. Die so ermöglichte Trennung des Th/Ce/La ist bei genauer Beachtung der Fällungsbedingungen quantitativ, während L. SACCONI und E. ERCOLI nur eine 40—60proz. Trennung des Ce von den SE gelang. Lanthan kann aus dem Filtrat durch methylalkoholische Oxalsäure gefällt werden. Alle übrigen SE verhalten sich wie Lanthan, allerdings nimmt die Löslichkeit der Dibenzoylmethan-Komplexe vom Lanthan zum Cassiopeium hin ab. Bei homogener Fällung von Thorium ist jedoch ein Mitfällen der Komplexe der Yttererden beim Cer nicht zu befürchten. Terbium verhält sich im Gegensatz zum Cer streng 3wertig.

Ein Nachteil der Methode ist die Erfordernis, daß in Methanol gearbeitet werden muß und das System nicht größere Mengen Wasser enthalten darf, da Dibenzoylmethan und alle Dibenzoylmethan-Metall-Chelate in Wasser unlöslich sind. Dafür entfällt unter Umständen die gemeinsame Abtrennung von Th und SE als Oxalate aus der Perchlorsäure-Aufschlußlösung. Die Aufschluß-Lösung müßte zur Trockne eingedampft und mit Methanol aufgenommen werden. Aus dieser Lösung könnte dann gleich mit Dibenzoylmethan-Urotropin zuerst Thorium,

dann Cer und zuletzt die Seltenen Erden als Oxalate gefällt werden, während die übrigen Begleitelemente, wie Alkalien, Erdalkalien, Aluminium usw. in Lösung blieben, sofern ihre Perchlorate überhaupt in Methanol löslich sind. Es erscheint möglich, die genannte Einschränkung durch Einführung hydrophiler Gruppen wie $-OH$ oder $-SO_3H$ in das Molekül des Chelatbildners zu beseitigen und dadurch die Trennung in wäßriger Phase vornehmen zu können. Eine Untersuchung dieser Möglichkeiten und die Ausarbeitung einer entsprechenden Vorschrift wird in Angriff genommen.

Experimenteller Teil

Die quantitative Bestimmung des Thoriums mit Dibenzoylmethan

In einem 200 ml Becherglas werden 20 ml einer methylalkoholischen²⁵⁾ Thoriumnitratlösung (Konzentration etwa 0,5% an Th) mit einem Überschuß einer 3proz. methylalkoholischen Dibenzoylmethanolösung (für obige Konzentration etwa 40 ml) versetzt. Ein Überschuß dieses Komplexbildners ist in jedem Falle erforderlich, da der Niederschlag sonst in oxydhydratartiger Form anfällt und keine definierte Verbindung ergibt. Die auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzte Lösung wird nun tropfenweise mit einer gesättigten methylalkoholischen Ammoniaklösung versetzt, wodurch die zur Chelatbildung erforderliche p_H -Werterhöhung erzielt wird. Bei einem p_H -Wert von 4–5 ist die Fällung quantitativ. Der feinkristalline, gelbe Niederschlag wird nach dem Abkühlen durch eine Glasfritte G 4 abgesaugt und mit wenig (5 ml) Methanol gewaschen. Stärkeres Waschen wird nicht empfohlen, da der Komplex in Methanol sowie Äther analytisch nachweisbar löslich ist. Nach einstündigem Trocknen im Trockenschrank bei 100° C bringt man den Komplex zur Auswaage.

Beleganalysen:

Gehalt der Lösung:	0,1190 g Th
gefunden:	0,1186
	0,1182
	0,1184
	0,1192
	0,1186
	0,1185
Faktor:	0,20632
log Faktor:	0,31454–1.

²⁵⁾ Es wird Methylalkohol mit 1 Vol.-% H_2O verwendet.

Bei der Thoriumbestimmung durch Fällung aus homogener Lösung wird die für die Fällung erforderliche p_{H} -Werterhöhung durch Zugabe von 10 ml einer 4proz. methanolischen Urotropinlösung auf einmal bewirkt. Die Bestimmung, die nach der für die gewöhnliche Fällung geltenden Vorschrift durchgeführt wird, zeigt das gleiche Ergebnis bei Ausbildung wesentlich größerer Kristalle.

Die Trennung Th/Ce/La(SE)

Die methyllkoholische Lösung der Komponenten, deren Konzentration 0,3% an Th, 0,15% an Ce und 0,15% an La betrug, aber auch höher liegen kann, wird zunächst mit der zur Bildung des Thoriumkomplexes erforderlichen Menge (Überschuß!) einer etwa 3proz. methyllkoholischen Dibenzoylmethanolösung versetzt (für 40 ml einer Lösung von oben angeführter Konzentration mit 20 ml Th, 10 ml Ce und 10 ml La etwa 50 ml). Dieses Gemisch wird auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von etwa 15 ml einer 4proz. methyllkoholischen Urotropinlösung auf einmal erfolgt die homogene Fällung des Thoriumchelats. Nach dem Abkühlen saugt man die hellgelben, großen Kristalle durch eine G 4-Glasfritte ab und wäscht mit wenig Methanol (5 ml). Die Oxydation des Cers wird durch den solvolytisch entstehenden Formaldehyd verhindert.

Das Filtrat mit Ce und La wird in der Siedehitze etwas eingeengt und der Formaldehyd verkocht. Nach weiterer Zugabe von methyllkoholischer Dibenzoylmethanolösung, die zur komplexen Bindung des Ce(IV) und La unter Anwendung eines geringen Überschusses ausreicht (für die oben genannten Konzentrationen etwa 40 ml) wird der für die Fällung des $[\text{Ce}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2)_4]$ erforderliche p_{H} -Wert auf 8 durch langsame Zugabe einiger Tropfen einer methyllkoholischen Ammoniaklösung erhöht. Daraufhin zeigt sich der für die Oxydation des Cers charakteristische Farbumschlag nach dunkelrot. Man hält die Lösung etwa 15 Minuten unter Rühren und Kratzen mit dem Glasstab bis zur Bildung der ersten Kristallkeime im Sieden. Alsdann stellt man vom Wasserbad

Beleganalysen:

Gehalt der Lösungen:	0,1190 g Th	0,0632 g Ce	0,0643 g La
gefunden:	0,1179 g Th	0,0629 g Ce	0,0634 g La
	0,1191 g Th	0,0634 g Ce	0,0640 g La
	0,1185 g Th	0,0639 g Ce	0,0639 g La
	0,1182 g Th	0,0628 g Ce	0,0643 g La
	0,1184 g Th	0,0634 g Ce	0,0643 g La.

ab und läßt bedeckt über Nacht stehen. Die rubinroten Kristalle werden nach Filtrieren durch ein quantitatives Filter mit wenig (5 ml) Methanol gewaschen und nach dem Verglühen als CeO_2 zur Auswaage gebracht.

Im Filtrat wird La^{3+} (SE^{3+}) mit methylalkoholischer Oxalsäurelösung gefällt, verglüht und als Oxyd zur Auswaage gebracht.

Leipzig, Institut für Anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Juli 1955.