

(中央工業研究所 無機化學科) (4290. 5. 受理)

稀土類中 토리움의 分離定量에 關하여

(第一報)

過酸化水素法에 對한 檢討

崔 漢 石 朴 順 子

Th-determination in Rare Earth (1)

Studies on the Hydrogen Peroxide Method of Th-determination

On the performance of the hydrogen peroxide method for Th-determination we encountered some difficulties, namely the formation of the insoluble matter occurred in the nearly neutral solution after evaporation. We carried out the Th-determination in the mixture of the Th and some kind of the rare earth, and found that the insoluble matter was not formed in case of the mixture of Th and some kind of rare earth, but formed in case of Monazite.

The formation of the insoluble matter in the case of Monazite sand, however, could be avoid by using the beaker instead of the evaporating dish and by adding the water repeatedly before it was completely evaporated to dryness.

Inorganic Chemistry Section
Central Research Laboratory
Han Suk Choi
Soon Za Pack

I. 緒 論

모나자이트中의 토리움分離에 關한 研究를 못 하였든바, 그 實驗에 있어서 數 많은 試料에 對한 토리움分離定量을 必要로 하게 되었다.

元來 稀土類 및 토리움은 그 化學的性質이 매우 近似하여 그들의 分離定量은 大端히 困難한 것에 屬한다. 稀土類中 토리움의 分離定量에 關

해서는 從來 過酸化水素法, 沃素酸鹽法, 치오黃酸소오다法, 焦性磷酸소오다法, 其他 數種의 많은 方法이 提案되었으나 大概 大端히 複雜하고, 正確한 結果를 얻는에는 非常한 熟練을 要하며, 그 中에서 過酸化水素法이 比較的 簡便하지만 이 法을 施行함에 있어서 困難한 點이 介在하였으므로 本實驗에서 過酸化水素法을 再檢討하게 되었다.

II. 再檢討問題

從來 文獻에 나온 過酸化水素法의 實驗操作에 있어서, 토리움과 稀土類의 窒酸酸性溶液에서 窒酸을 逐出하고 溶液을 微酸性 및 거의 中性으로 하기 爲하여 여러번 蒸發乾涸를 되풀이해야 하는데 이때 中性에 가까워질수록 乾涸한 토리움 및 稀土類의 窒酸鹽이 完全히 물에 녹지않고 白色膠狀物質이 남는 傾向이 있어서 困難을 느껴 왔다. 이 原因에 對하여 여러가지로 檢討한 結果, 稀土類中 어떤 元素의 窒酸鹽은 110°C에서 分解하여 不溶性鹽이 생기는 일이 있으므로 워타마아스에서라 할지라도 딱딱 乾涸할 때는 이러한 結果를 招來하지 않았나, 또는 實驗途中 딱딱 乾涸한 窒酸鹽을 一夜 放置하게 되는 境遇에는 乾涸物이 다시 전덕전덕하게 되며 또 變色하므로, 窒酸鹽을 오래 空氣와 接觸시키므로써 空氣中의 炭酸가스와 作用하여 炭酸鹽이 생기지 않았나 하는 推測을 하게 되어, 溶液을 딱딱 乾涸시키지 않고 거의 乾涸하려고 할때 다시 물을 加하여 蒸發을 되풀이 시킨바, 上記한 不溶性物質의 生成을 防止할수 있었다. 그러므로 어떠한 條件下에서 不溶性物質이 생기며, 또 어떠한 條件下에서 不溶性物質의 生成을 防止할수 있는가 좀 더 詳細히 檢討하기 爲하여 다음과 같은 實驗을 하였다.

III. 토리움과 稀土類配合混合物中の 토리움의 分離定量

i) 實驗方法

窒酸트리움 約 6 g을 물 100 cc에 溶解하여 A 液이라 하고 含量을 過酸化水素法으로 決定한바 0.02962 g ThO₂/c. c. 또 稀土類酸化物(CeO₂가 86.07%이며 其他 成分未詳의 稀土類酸化物이 含有되어 있다) 約 4.5 g을 conc. HNO₃+H₂O₂로 溶解시켜 물 200 cc로 稀釋하여 B 液이라 하고 그 含量을 砒酸法으로 決定한바 0.02266 gCeO₂+R₂O₃/cc(B液中에는 Th이 含有되지 않았음을 確認하였다). 이와 같이 하여 만든 A 液 10 cc B 液 150 cc를 取하여 250 cc로 稀釋한 後 25 cc씩을 取하여 下記와 같은 條件으로 實驗하였다.(H₂O₂에 依한 一回沈澱時마다 三回 蒸發乾涸시켰다)

No. 1 베이커를 使用하여 溶液을 び작 乾涸시킨 後(이때 乾涸物에 물을 加하니 乾涸物이 溶

解되었다) H₂O₂로 Th을 沈澱시켰다. 이 沈澱을 다시 HNO₃로 溶解시킨 後, 다시 前과 같은 操作을 反覆하여 H₂O₂로 三回 再沈澱시켰다.

No. 2 蒸發접시를 使用한 以外는 No.1과 같은 實驗條件이다.(以後 같은 實驗操作은 省略하기로 한다)

No. 3 베이커를 使用하며 每번 び작 乾涸시킨 後 一時間 放置하고 다시 물을 加하여 蒸發乾涸시켰다. H₂O₂로 三回 再沈澱시켰다.

No. 5 베이커를 使用하여 水分을 남기며 蒸發乾涸시킨 後 H₂O₂로 三回 再沈澱시켰다.

以上과 같은 實驗條件으로 Th은 H₂O₂로 沈澱시킨 後 灼熱하여 ThO₂로 定量하고, 稀土類는 Th을 分離시킨 三回의 濾過液을 合해서 濃縮시키고 水酸化物로 稀土類를 沈澱시킨 後, 이를 다시 HCl으로 溶解하여 (COOH)₂으로 沈澱, 灼熱하여 稀土類의 酸化物合計로 定量하였다.

ii) 實驗結果 및 考察

Table Determination of Th and Rare Earth in the mixed Th and Rare Earth Solution

No	Condition of Experiment	ThO ₂			CeO ₂ +R ₂ O ₃		
		found g	in case of 0.5 g sample %	Error %	found g	in case of 0.5 g sample %	Error %
1	completely evaporate to dryness using the beaker, and reprecipitate 3 times.	0.0291	5.82	-0.01	0.3392	67.84	-0.16
2	completely evaporate to dryness using the evaporating dish, and reprecipitate 3 times.	0.0299	5.98	+0.06	0.3354	67.08	-0.92
3	evaporate remaining moisture, using the beaker, and reprecipitate 3 times.	0.0301	6.02	+0.00	0.3388	67.76	-0.24
5	completely evaporate to dryness using the beaker, set aside for an hour, and reprecipitate 3 times	0.0299	5.98	+0.05	0.3341	65.82	-1.18
	Theoretical Value	0.0296	5.92	-	0.3400	68.00	-

以上 實驗結果를 考察해 볼때 Th의 分離定量은 許容誤差內에서 一致함을 表示하고 있다. 그리고 蒸發乾涸를 하여도 不溶性物質이 生成되지 않았으며 또 空氣中の 炭酸가스의 影響을 檢討한 No. 3의 誤差도 實驗誤差內이므로 空氣中の 炭酸가스는 一時間程度의 放置로서는 影響을 미치지 않음을 알수 있다.

IV. 모나자이트中の 토리움分離定量

i) 實驗方法

모나자이트 10 g을 conc. H₂SO₄ 25 cc, 溫度 200~250°C로 約 三時間 分解시킨 後, 分解物을

400 cc의 물에 抽出, 濾過하여 500 cc로 채우고 이 中에서 50 cc씩(試料 1 g에 該當한다) 取하여 Th와 稀土類를 二回 (COOH)₂으로 再沈澱시킨 後 이를 다시 HNO₃로 溶解시켜 베이커를 使用하여 下記와 같은 條件으로 實驗하였다.(一回 沈澱時마다 三回 蒸發乾涸시켰다).

No. 1 溶液을 び작 乾涸시켰는데 不溶性物質이 生成되었으므로 이를 濾過하고 H₂O₂로 Th을 沈澱시켰다. 이 沈澱을 다시 HNO₃에 溶解시켜 蒸發乾涸를 反覆하여 H₂O₂로 都合 三回 再沈澱시켰다. 이때 첫번째 Th의 沈澱을 HNO₃으로 溶解시킨 溶液, 換言하면 大部分의

稀土類가 除去된 溶液은 び작 乾涸시켜도 不溶性物質이 生成되지 않았다.

No. 2 乾涸시키는 程度를 No. 1의 試料보다 弱하게 한것 以外는 No. 1과 같은 實驗條件이다 (以下 같은 實驗操作은 省略하기로 한다)

No. 3 水分을 남기며 蒸發乾涸시켜 H₂O₂로 沈澱시켰다. 이 沈澱을 HNO₃로 溶解하여 이번에는 び작 乾涸시켜서 二回 H₂O₂로 沈澱시켰다

No. 4 水分을 남기며 蒸發乾涸하여 H₂O₂로 三回 再沈澱시켰다.

No. 5. No. 4의 條件과 同一.

以上の 條件으로 Th을 分離하고 Th과 稀土類 各各의 定量은 II.의 境遇와 같은 方法으로 行하였다.

ii) 實驗結果 및 考察

Table 2 Determination of Th and Rare Earth in Monazite Sand

No	Condition of Experiment	ThO ₂ found.		CeO ₂ +R ₂ O ₃ found	
		g	% to the sample	g	% to the sample
1	completely evaporate to dryness, filter and reprecipitate 3 times.	0.0444	4.44	0.5867	58.67
2	less evaporate to dryness than No. 1 and reprecipitate 3 times.	0.0471	4.71	0.5933	59.33
3	at the 1st time, evaporate remaining moisture and precipitate. at 2nd and 3rd time, completely evaporate to dryness and reprecipitate 2 times.	0.0528	5.28	0.5981	59.81
4	evaporate remaining moisture and reprecipitate 3 times.	0.0519	5.19	0.5953	59.53
5	evaporate remaining moisture and reprecipitate 3 times.	0.0523	5.23	0.5980	59.80

以上 實驗結果에서 Th의 分離定量은 蒸發乾涸로 因하여 生成된 不溶性物質을 除去한 No. 1 No. 2를 除外하고는 實驗許容誤差內에서 좋은 一致를 보여 주고 있다.

II.와 III.의 實驗結果를 綜合考察하면 II.의 境遇와 같이 Th과 或種의 稀土類混合物인 境遇에는 蒸發乾涸를 하여도 不溶性物質이 生成되지 않았으나 모나자이트의 境遇는 乾涸시키면 不溶性物質이 生成됨을 觀察할수 있었다. 또 III.의 No. 1, No. 2, No. 3의 境遇에서와 같이 大部分의 稀土類가 除去된 溶液에서는 蒸發乾涸에 因한 不溶性物質이 生成되지 않음을 볼때, 지금 指摘할수는 없으나 稀土類中의 어떤 元素에 依하여 이러한 不溶性物質이 生成된다고 生覺할수 있다. 然이나 III.의 No. 1, No. 2에서의 Th의 量이 적어진것으로서 이러한 不溶性物質이 생길때 Th이 이 物質과 같이 吸着共沈되어 除去된다고 生覺할수가 있다. 또 II.에서와 같이 不溶性物質이 生成되지 않을 境遇에는 蒸發乾涸時 베이커를 使用하거나 蒸發접시를 使用하거나 같은 結果가 나오지만, 萬一 모나자이트分析時에 蒸發접시를 使用하면 液一部分의 部分的 蒸發乾涸를 防止 못하게 되므로 液을 均一히 蒸發乾涸시키기 爲하여 베이커를 使用하여 蒸發乾涸시키기가 좋다.

V. 結 論

토륨과 或種의 稀土類酸化物로부터 토륨

의 分離定量時 從前의 文獻에 記載된 方法을 그대로 適用 할수 있는 境遇도 있으나, 어떤 種類의 稀土類가 不溶性物質을 生成시키지는 正確히 究明치 못했으므로, 一般的으로 모나자이트中의 토륨을 分離定量하는 境遇에는 蒸發접시 代身 베이커를 使用하며, 또 び작 乾涸시키지 않고 溶液이 極少量 남아 있을때 다시 물을 加하여 蒸發乾涸를 되풀이 하여야만 不溶性物質의 生成을 防止할수 있다. 그러나 良好한 結果를 얻기 爲해서는 적어도 三回は 再沈澱시켜야 하므로 長時間을 要하게 된다.

Literatures cited :

- ① Benz; *Z. Angew. chem.* 15 (1902) 297; *z. Anal. chem.* 42 (1903) 448; C-B. 1902. V. 1132
- ② Meyer and Speter; *chem. Z. fg* 34 (1910) 306; *z. Anal. chem.* 50 (1911) 118; C-B. 1910. 1. 1642
- ③ E. White; *Thorium and its Compounds, Institute of Chemistry* (1912)
- ④ Carney and Campbell; *J.A.C.S.* 36 (1914) 1134; C-B. 1914. II. 434.
- ⑤ 木村健二部, 植村琢; 稀元素의 化學分析. 山海堂 (1953), Rodden; *Analytical Chemistry of the Manhattan Project, MacGraw-Hill*(1950)W.R. Schoeller and A.R. Powell; *The Analysis of Minerals and Ores of the Rarer Elements, Charles Griffin* (1955)
- ⑥ J.W. Mellor; *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Longmans* (1934). 柴田雄次; 無機化學全書 IX-1, IX-2, 丸善 (1948)

(中央工業研究所 無機化學科) (4290. 5 受理)

稀土類中 토리움의 分離定量에 關하여

(第二報)

세바신酸에 依한 토리움의 分離定量

崔 漢 石 朴 順 子

Th-determination in Rare Earth

Part I Th- determination by the Sebacic Acid Method

Th-determination by the sebacic acid method was compared with the hydrogen peroxide method. The former is a little more complicated than the latter in the operation and at the same time it requires careful pH adjustment, but the time needed for determination could be decreased greatly by the former. As a result of the comparison between both methods we confirmed that, within $\pm 0.08\%$ of error, when ThO_2 was contained 5% in the sample, we could use the sebacic acid method with an half time of that required for the hydrogen peroxide method.

Thorium in Monazite sand was also determined by both methods and compared. In this case we found, too, that if we permitted the maximum error of $\pm 0.08\%$, we could prefer the sebacic acid method.

Inorganic Chemistry Section
Central Research Laboratory

Han Suk Choi
Soon Za Pack

I. 緒 論

第一報 緒論에서 言及한 바와 같이 토리움分離定量的 여러 方法中 實驗操作이 比較的 簡單한

過酸化水素法은 여러번의 蒸發乾涸과 再沈澱으로 多大한 時間을 要하게 되어 적지 않은 不便을 느끼어, 좀 더 簡便하고 迅速한 方法의 必要를 느끼게 되었다. 그러므로 文獻에 依하여 세바신酸을 使用하여 相異한 水素이온 濃度에서 토리움과 稀土類를 分離沈澱시킬수 있음을 알게 되어 세바신酸法과 過酸化水素法에 依한 토리움分離定량을 比較實驗하여 모나자이트中の 토리움分離定量的의 세바신酸法 適用可能與否를 檢討하였다.

I. 세바신酸에 依한 토리움分離定량과 過酸化水素法과의 比較

i) 實驗方法

過酸化水素法과 세바신酸法을 比較檢討하기 爲하여 다음과 같은 實驗을 하였다.

窒酸토리움 約 5.798g 을 물 100 c.c. 에 녹이여 A 液이라 하고, 過酸化水素法으로 定量해서 그 含量을 決定한바 0.026684 g $\text{ThO}_2/\text{c.c.}$ 또 Ce 및 稀土類의 酸化物混合物을 conc. $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 에 溶解시켜서 200 c.c. 로 한것을 B 液이라 하고 蓆酸法으로 定量하여 含量을 決定한바 0.096284 g $\text{CeO}_2 + \text{R}_2\text{O}_3/\text{c.c.}$ (B 液中에는 Th 이 含有되지 않았음을 確認했다) A 液 30 c.c. 와 B 液 100 c.c. 를 混合해서 250 c.c. 로 稀釋하고 이것을 15 c.c. 씩 取하여 過酸化水素法과 세바신酸法에 依하여 Th 을 分離定량한바 그 結果는 다음과 같다. (15c. c. 中에는 ThO_2 0.0500 g, $\text{CeO}_2 + \text{R}_2\text{O}_3$ 0.5777 g) 세바신酸法은 Carron, Skinner, Steven 이 使用한 方法을 使用하였으며 過酸化水素法은 本研究 第一報에 發表한 方法을 使用했다.

ii) 實驗結果 및 考察

Table 1. Th-Determination in the mixed Th and Rare Earth solution.

No.	Sample taken	Method of Analysis	ThO ₂ g. found	Error g	in case of 0.5g Sample%	Error %
A	15 c.c.	H ₂ O ₂ -Method	0.0503	+0.0003	10.06	+0.06
2	"	Seb.-method	0.0503	+0.0003	10.06	+0.06
3	"		0.0505	+0.0005	10.10	+0.10
4	"		0.0492	-0.0008	9.84	-0.16
8	"		0.0500	none	10.00	none
9	"		0.0492	-0.0008	9.84	-0.16
Theoretical Value			0.0500		10.00	

-0.0008의 誤差는 過酸化水素法에 比해서 棼
 많으나 試料 0.5g 中에 ThO₂ 0.0500g (ThO₂ 10
 %)이라고 假定하면 ThO₂ %의 誤差는 最高 ±
 0.16%가 된다. 그러나 第二表, 第三表에서 보
 는 바와 같이 이 方法에 熟練이 되면, 即 PH 調
 節을 正確히 하면 最高誤差를 ± 0.06%까지 減
 少시킬수가 있다. 또 普通 모나자이트中에는 Th

이 5% 程度 含有되어 있으므로 上記表의 數值
 를 Th가 試料中 5%라고 假定하면 Error %는
 上記數值의 半으로 될것이다.

다음에 ThO₂와 稀土類酸化物의 混合比를 달리
 하여 세바신酸으로 Th를 分離定量化한 바는 다음
 第二表와 같다.

Table 2. Th-determination in the mixed Th and Rare Earth Solution of different ratio

No.	ThO ₂ g. taken	CeO ₂ +R ₂ O ₃ g. taken	ThO ₂ g. found	Error, g	Ratio ThO ₂ : CeO ₂ +R ₂ O ₃
10	0.0183	0.2990	0.0188	+0.0005	1 : 15
11	0.0218	0.2788	0.0218	none	1 : 13
2	0.0500	0.5777	0.0503	+0.0003	1 : 4
3	0.0500	0.5777	0.0505	+0.0005	1 : 4

따라서 上記한 結果로서 ThO₂와 稀土類酸化物
 의 混合比를 달리했을때에도 이 세바신酸法을 實
 際로 使用할수 있음을 알수 있다.

III. 모나자이트中의 토리움分離定量化.

토리움의 實際鑛物인 모나자이트를 前과 같이
 過酸化水素法과 세바신酸法으로 比較實驗하였다.

Table 3. Th-determination in Monazite sand

No.	Hydrogen Peroxide Method.		Sebacic Acid Method.		Error%
	ThO ₂ g. found	% to the Sample	ThO ₂ g. found	% to the Sample	
1	0.0160	3.20	0.0156	3.12	-0.08
2	0.0157	3.14	0.0154	3.08	-0.06
3	0.0134	2.68	0.0135	2.70	+0.02

最高誤差 ± 0.08% 로서 모나자이트中 Th 分
 離定量化에 適用할수 있음을 確認하였다.

III. 結論

세바신酸法은 過酸化水素法에 比하면 實驗操作
 이 複雜하나 그래도 良好한 結果를 얻을수 있으
 며, 過酸化水素法에 要하는 時間을 1/2로 短縮
 시킬수 있다. 그러나 PH 調節에 熟練을 要하며
 使用하는 試藥이 高價이다.

세바신酸法을 모나자이트中 토리움分離定量化에

i) 實驗方法

試料 2g을 H₂SO₄로 分解하여 이 中에서 0.5
 에 該當하는 濾液을 取해서 從前의 方法으로 再
 沈殿시킨 蓆酸鹽을 conc. HNO₃로 分解溶解시켜
 過酸化水素法과 세바신酸法에 依하여 Th를 定
 量한 바 다음 表와 같다.

ii) 實驗結果 및 考察

適用한 結果도 比較的 良好한 結果 (誤差 ± 0.
 08%)를 얻을수있었다.

Literatures cited

- ① Benz, Z. angew. Chem. 15(1902)297; Z. anal. chem. 42(1930)448; C-B. 1902. V. 1132.
- ② Smith, James; J.A.C.S. 34(1912). 281
Carron, Skinner, Steven; Anal. Chem. 27(1955) 1059
- ③ 崔漢石, 朴順子, 本論文 第一報 (1957)
- ④ Rodden; Analytical Chemistry of the Manhattan Project; MacGraw Hill. (1950)
W.R. Schoeller and A.R. Powell; The Analysis of Minerals and Ores of the Rare Element. Charles Griffin (1955).