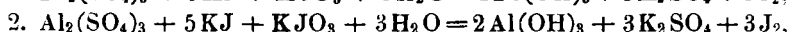
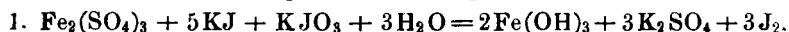


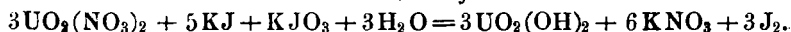
31. B. Glasmann: Ueber eine jodometrische Methode zur Bestimmung des Urans in den Uranylverbindungen.

(Eingegangen am 7. Januar 1904.)

Alfred Stock und Cornelius Massaciu (diese Berichte 33, 548 [1900]; 34, 467 [1901] haben die Reaction des Jodid-Jodat-Gemisches mit den Salzen der Oxyde des Chroms, Aluminiums und Eisens, im Sinne der folgenden Gleichungen:



zu einer gewichtsanalytischen Bestimmung der letzteren Elemente angewandt. In analoger Weise reagirt nun, nach unserer Untersuchung, das Jodid-Jodat-Gemisch mit den Uranylsalzen:



Diese Reaction erfordert in der Kälte, ebenso wie bei den oben angegebenen Verbindungen, sehr lange Zeit, um einigermaassen vollständig zu sein; in der Wärme aber vollzieht sie sich, selbst in verdünnten Lösungen, innerhalb einiger Minuten quantitativ, sodass sie mit Vortheil zu einer Jodometrie des Urans dienen kann, weil die meisten anderen Methoden theilweise oder gänzlich bei Bestimmung des Urans in Gegenwart von Phosphorsäure und Erdalkalien versagen.

Ausführung der Bestimmung.

Die Lösung des Uranylsalzes muss neutral oder sehr schwach sauer sein. Bei einem Säureüberschuss neutralisirt man mit Natrium- oder Kalium-Carbonat bis zur beginnenden Fällung, und löst den entstandenen Niederschlag in einigen Tropfen verdünnter Säure wieder auf. Die so hergestellte, fast neutrale Lösung bringt man in eine 300 ccm fassende Destillationsretorte, die einerseits einen eingeschliffenen, bis nahe zum Boden führenden Hahntrichter, andererseits das Ableitungsrohr trägt, welches in die beiderseits offene Vorlage eingeführt werden kann. Die Letztere wird mit der genügenden Menge Kaliumjodidlösung beschickt und kann durch ein mit derselben Lösung gefülltes Perlrohr verschlossen werden. Nach Einführung des Ableitungsrohres in die Vorlage wird die in der Destillationsretorte befindliche Lösung des Uranylsalzes mit Kaliumjodid und Kaliumjodat versetzt, mit Wasser auf 120 ccm verdünnt, der Trichter eingeführt, der durch allmähliche Jodausscheidung dunkel gefärbte Kolbeninhalt über einer kleinen Flamme auf dem Drahtnetz langsam angewärmt und das Jod schliesslich durch Sieden, welches durch Einleiten von Wasserdampf durch den Hahntrichter unterstützt wird, in die durch aufliessendes Wasser gekühlte Vorlage übergetrieben und

bis auf 50 ccm concentrirt. Man zieht sodann, bei untergehaltener Flamme, den Apparat, am Stativ anfassend, aus der Vorlage, spült das Rohr in ein Becherglas hinein ab, fügt den Inhalt der Vorlage hinzu und titirt mit Thiosulfat.

Die ganze Operation dauert ungefähr 20 Minuten. Man verwende zur Ausführung der Methode 0.2—0.3 g der Uranylverbindung.

Zur Prüfung der Methode diene eine wässrige Lösung von $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Das Präparat war von Merck bezogen und wurde durch zweimaliges Umkrystallisiren gereinigt.

In abgemessenen Mengen derselben wurde der Urangehalt nach zwei bekannten Methoden bestimmt. Erhalten wurden folgende Resultate:

1. Fällung mit Ammoniak.

25 ccm der Uranlösung lieferten 0.1369 g Uranoxyduloxyd, entsprechend 0.1162 g Ur.

2. Fällung mit Quecksilberoxyd¹⁾.

50 ccm der Uranlösung lieferten 0.2742 g Uranoxyduloxyd, entsprechend 0.2327 g Ur.

25 ccm der Uranlösung enthalten demnach 0.1162 g Uran.

Nunmehr wurden abgemessene Mengen derselben Uranlösung mit festem Kaliumjodid und Kaliumjodat versetzt (auf 0.2 g Uranylacetat: 0.15 g KJ + 0.05 g KJO_3) und in oben beschriebener Weise der Destillation unterworfen.

Die hierbei erhaltenen Resultate zeigen recht gute Uebereinstimmung mit jenen auf dem directen Wege durch Fällung mit Ammoniak oder Quecksilberoxyd erhaltenen und sind in folgender Tabelle aufgeführt.

Analytische Belege.

1 ccm Jodlösung = 0.004477 g Jod = 0.004230 g Uran.

1 ccm Thiosulfatlösung = 1.30 ccm Jodlösung.

Angewandte Uranlösung	Zugefügtes		Differenz Jod	Hieraus sich ergebender Urangehalt in 25 ccm der Lösung	Differenz
	Jod	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$			
ccm	ccm	ccm	ccm	g	mg
22.84	6.89	24.56	25.04	0.1159	— 0.3
22.82	6.17	24.04	25.07	0.1161	— 0.1
22.30	7.80	22.85	24.50	0.1162	0
29.40	10.98	33.38	32.41	0.1158	— 0.4
23.51	10.69	28.10	25.83	0.1162	0
14.36	12.44	21.73	15.80	0.1163	+ 0.1
14.06	13.84	22.53	15.44	0.1161	— 0.1

¹⁾ Zeitschr. für analyt. Chem. 26, 633; Ann. d. Chem. 233, 143.

Die folgenden Tabellen enthalten die Resultate der Uranbestimmungen, die in Gegenwart von Erdalkalien ausgeführt worden sind.

Abgemessene Mengen der Uranlösung wurden mit der Lösung der chemisch reinen Salze der Erdalkalien und mit einem Ueberschuss von Kaliumjodid und Kaliumjodat versetzt und der Destillation unterworfen.

Uranylacetat + Chlorcalcium.

Angewandt CaCl ₂ g	Angewandt		Gefunden Uran g	Differenz mg
	Uranlösung ccm	Uran g		
0.1201	25	0.1162	0.1164	+ 0.2
0.2402	25	0.1162	0.1160	- 0.2

Uranylacetat + Chlorbaryum.

Angewandt BaCl ₂ g	Angewandt		Gefunden Uran g	Differenz mg
	Uranlösung ccm	Uran g		
0.1231	25	0.1162	0.1157	- 0.5
0.2462	25	0.1162	0.1163	+ 0.1

Uranylacetat + Chlorstrontium.

Angewandt SrCl ₂ g	Angewandt		Gefunden Uran g	Differenz mg
	Uranlösung ccm	Uran g		
0.1183	25	0.1162	0.1162	0
0.2366	25	0.1162	0.1158	- 0.4

Uranylacetat + Chlormagnesium.

Angewandt MgCl ₂ g	Angewandt		Gefunden Uran g	Differenz mg
	Uranlösung ccm	Uran g		
0.1245	25	0.1162	0.1160	- 0.2
0.2490	25	0.1162	0.1163	+ 0.1

Odessa, den 19. December 1903.

Privatlaboratorium des Verfassers.