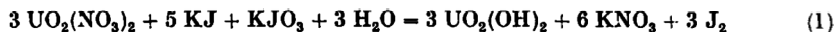


229. G. S. Deshmukh und M. K. Joshi: Jodometrische Bestimmung von Uran

[Aus Banaras Hindu University, Chemistry Department, Banaras (Indien)]
(Eingegangen am 12. Juli 1954)

Die Hydrolyse von Uranyl-Salzen durch KJ–KJO₃-Lösung wird überprüft. Es wird gezeigt, daß die Reaktion quantitativ verläuft, wenn der *p_H*-Wert der Lösung vorher auf 4.2–4.3 eingestellt und das System, bestehend aus Uranyl-Salz-Lösung, einem Überschuß von KJ–KJO₃ und Kohlenstofftetrachlorid, auf einem Wasserbad bei 60–70° 15 Min. unter Rückfluß erwärmt wird. Quantitative Bestimmungen des Urans wurden ausgeführt, indem das freigemachte Jod gegen *n* Na₂S₂O₃ oder *n* As₂O₃ titriert wurde.

Die Verwendung von KJ–KJO₃-Lösungen in der quantitativen Analyse ist bekannt. Auf diese Weise führten A. Stock und C. Massaciu^{1, 2)} gravimetrische Bestimmungen von Aluminium, Eisen und Chrom durch, indem sie „neutrale oder schwach saure“ Lösungen der Sulfate mit einem Überschuß einer Lösung von Kaliumjodid (5 Moll.) und Kaliumjodat (1 Mol.) hydrolysierten. Eine Erweiterung dieser Arbeit, nämlich zur volumetrischen Bestimmung von Uran, wurde von B. Glasmann veröffentlicht³⁾. Er fand, daß „neutrale oder schwach saure“ Lösungen von Uranyl-Salzen mit Jodid-Jodat-Lösung nach Massaciu und Stock wie folgt reagieren:



und daß die Reaktion quantitativ verläuft, wenn die Lösung erwärmt wird. Bei seinen Arbeiten wurde das in Freiheit gesetzte Jod mit Dampf ausgetrieben; in einem gut gekühlten Absorptionsgefäß mit Kaliumjodid-Lösung aufgefangen und dann mit *n* Na₂S₂O₃ titriert.

Vorversuche in den hiesigen Laboratorien zeigten aber, daß der *p_H*-Wert der Uranyl-Salz-Lösung von großem Einfluß bei dieser Methode ist, und daß der von Glasmann gebrauchte Ausdruck „neutral oder schwach sauer“ zu unbestimmt ist, um ein vollständig quantitatives Bild der Reaktion zu geben.

Die Frage wurde deshalb sorgfältig überprüft, jedoch unter Verwendung von Uranylsulfat oder -chlorid, um Störungen durch NO₃[⊖]-Ionen bei der jodometrischen Titration zu vermeiden.

Die Autoren sind Hrn. Prof. S. S. Joshi für sein freundliches Interesse und die Förderung der Arbeit verbunden. Ebenso wird die Zuerkennung einer senior NIS research fellowship an G. S. D und die der U. P. scientific research committee scholarship an M. K. J. dankbar anerkannt.

Beschreibung der Versuche

Uranylsulfat oder -chlorid-Lösung wurde durch Auflösen von Merckschem Natriumuranat in Schwefelsäure oder Salzsäure hergestellt, deren Urangehalt nach der klassischen „Oxinat“-Methode bestimmt wurde⁴⁾. Zu einem entsprechenden Teil dieser Lösung in

¹⁾ A. Stock, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **190**, 175 [1900]; Ber. deutsch. chem. Ges. **33**, 548 [1900]. ²⁾ A. Stock u. C. Massaciu, Ber. deutsch. chem. Ges. **34**, 467 [1901].

³⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. **37**, 189 [1904].

⁴⁾ A. I. Vogel, A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis (Longmans Green and Co., London, S. 557, 1948).

Jodometrische Bestimmung von Uran

Versuch Nr.	Vorlage an Uranyl-Salz-Lösung ccm	Normalität der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung %	Vol. der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung freige-machtes Jod ccm	Normalität der As_2O_3 -Lösung %	Vol. der As_2O_3 -Lösung freige-machtes Jod ccm	Gewicht des Urans (Oxinat-Methode) g (a)	Berechneter Urangelialt			Unterschiede in g		
							$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Methode g (b)	As_2O_3 -Methode g (c)	U_3O_8 -Methode g (d)	a-b	a-c	a-d
1	40.0	0.09413	31.50	0.09834	30.10	0.3528	0.3530	0.3527	0.3538	0.0002	0.0003	0.0010
2	30.0	0.09413	23.60	0.09834	22.60	0.2647	0.2645	0.2647	0.2654	0.0002	0	0.0007
3	20.0	0.08322	21.30	0.1000	17.75	0.2118	0.2113	0.2113	..	0.0005	0.0005	..
4	20.0	0.09413	15.75	0.09834	15.05	0.1764	0.1763	0.1763	0.1774	0.0001	0.0001	0.0010
5	10.0	0.08320	10.65	0.1000	8.85	0.1059	0.1056	0.1056	0.1068	0.0003	0.0003	0.0009
6	10.0	0.09413	7.90	0.09834	7.55	0.0825	0.0825	0.0825	..	0.00028	0.00016	..
7	20.0	0.1000	5.05	0.1000	5.05	0.06015	0.06015	0.06015	..	0	0	..
8	5.0	0.09413	3.95	0.09834	3.75	0.0413	0.0428	0.0432	..	0.00015	0.00021	..
9	10.0	0.0500	5.05	0.0500	5.05	0.03006	0.03007	0.03007	..	0.00001	0.00001	..
10	10.0	0.06035	3.65	0.0500	4.4	0.02635	0.02624	0.02620	..	0.00011	0.00015	..
11	20.0	0.09413	16.35	0.09834	15.65	0.1764	0.1833	0.1833	..	0.0069	0.0069	..
12	20.0	0.09413	16.00	0.09834	15.30	0.1764	0.1793	0.1792	..	0.0029	0.0028	..
13	20.0	0.09413	15.10	0.09834	14.40	0.1764	0.1693	0.1687	..	0.0071	0.0077	..
14	20.0	0.09413	14.60	0.09834	14.0	0.1764	0.1637	0.1640	..	0.0127	0.0124	..

einem Rundkolben von etwa 500 ccm Inhalt wurde verd. Natronlauge ($n/30$) hinzugegeben, um das p_H auf 4.2 bis 4.3 zu erhöhen. Ein Überschuß von 0.1 m KJO_3 und 3–5 g Kaliumjodid wurden hinzugefügt, sodann 5–10 ccm Kohlenstofftetrachlorid. Der Inhalt des Kolbens wurde auf einem Wasserbad von 60–70° etwa 20 Min. unter Rückfluß erwärmt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Unter diesen Bedingungen wurden 3 Versuchsreihen durchgeführt. In der einen wurde das Jod durch Zugabe eines Überschusses von Thiosulfat-Lösung entfernt; dann wurde die Lösung auf einem Wasserbad 5 bis 10 Min. erwärmt. Das Uranylhydroxyd wurde mit einem Whatman Nr.42-Papierfilter abfiltriert, sorgfältig mit heißem Wasser gewaschen, verascht und als U_3O_8 ausgewogen. Bei den beiden anderen Versuchsreihen wurde das freigemachte Jod nach Zugabe von Stärke mit eingestellten Lösungen von Natriumthiosulfat oder von Arsentrioxyd titriert; bei der letzten Reihe wurde ein Borax-Borsäure-Puffer benutzt, um den p_H -Wert der Lösung in den angegebenen Grenzen einzustellen⁵⁾. Die Uranmenge der vorgelegten Lösung wurde nach Gleichung (1) ausgerechnet. 1 ccm 0.1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ oder As_2O_3 entspricht 0.01191 g Uran.

Die Ergebnisse der Versuchsreihen sind in der Tafel wiedergegeben.

⁵⁾ G. S. Deshmukh u. B. R. Sant, Analyst 77, 272 [1952].

Es wurde gefunden, daß die Hydrolyse-Reaktion von dem p_H -Wert der Uranyl-Salzlösung abhängig und nur dann quantitativ ist, wenn der p_H -Wert zwischen 4.2 und 4.3 eingestellt wird. Jede Abweichung davon gab fehlerhafte Ergebnisse (s. Versuche Nr. 11–14, d. h. bei p_H 3.8, 4.0, 4.4 und 4.6).

Es kann somit behauptet werden, daß dieses eine neue Methode zur Bestimmung von Uran darstellt, wobei die Verwendung von As_2O_3 als Ausgangs-Normlösung das Verfahren allgemein anwendbar, genau und einfach macht, besser als das von Glasmann vorgeschlagene.

230. Hans-G. Boit: Notiz über die Alkaloide von *Haemanthus albiflos* (V. Mitteil. über Amaryllidaceen-Alkaloide*)

[Aus dem Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin]

(Eingegangen am 24. Juli 1954)

Aus *Haemanthus albiflos* werden Tazettin und Lycorenin isoliert.

Nachdem wir kürzlich über die Alkaloide der *Haemanthus*-Hybride „König Albert“ (*H. Catherinae* × *H. puniceus*) berichtet haben*), sind wir in den Besitz von *Haemanthus albiflos* Jacq. gelangt, einer Art, die sich durch einen grünweißen Blütenstand auf niedrigem Schaft mit vier dicken, breiten Blättern am Grunde ausgezeichnet und gelegentlich als Zimmerpflanze angetroffen wird. Die in einer hiesigen Gärtnerei gezogenen und Anfang Juli vor der Blütezeit ausgegrabenen Pflanzen enthielten 0.05 % Alkaloide (bezogen auf das Frischgewicht), von denen sich 41 % als Tazettin und 27 % als Lycorenin erwiesen. In den restlichen 32 %, die bisher nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten, war sicher keines der aus der Hybride „König Albert“ isolierten Alkaloide Haemanthidin, Haemanthamin und Lycorin anwesend. Das Fehlen von Lycorin erscheint insofern bemerkenswert, als dieses Alkaloid in fast allen bisher untersuchten Amaryllidaceen aufgefunden worden ist¹⁾.

Beschreibung der Versuche

Die aus 3 kg frischen Pflanzen nach der in der IV. Mitteil.*) gegebenen Vorschrift isolierten Basen werden nach dem Verdampfen des Chloroforms in 5 ccm Aceton gelöst, aus dem sich im Verlaufe mehrerer Tage 0.29 g Lycorenin abscheiden. Die in der Mutterlauge verbleibenden Basen nimmt man nach dem Vertreiben des Acetons wieder in Chloroform auf und schüttelt die Lösung 6mal mit 5- bis 1-proz. Natronlauge, aus der man nach dem Neutralisieren und Ammoniakalischmachen durch Extraktion mit Chloroform 0.55 g Basen gewinnt, die beim Verreiben mit Aceton 0.50 g Tazettin liefern. Die in der Chloroform-Lösung verbliebenen nichtphenolischen Basen löst man in verd. Essigsäure, befreit sie durch Ausschütteln mit Chloroform von nichtbasischen Begleitstoffen und teilt sie in schwach und stark basische auf, indem man die wäßr. Lösung zunächst bei p_H 7–8 und danach bei stark alkalischer Reaktion mit Chloroform auszieht und jede Fraktion nach dem Verdampfen des Chloroforms in wenig Aceton löst. Im Verlaufe

*) IV. Mitteil.: H.-G. Boit, Chem. Ber. 87, 1339 [1954].

¹⁾ Das Vorkommen geringer Mengen Lycorin neben Tazettin in den Zwiebeln von *Galanthus nivalis*, über das wir mit Einschränkung berichtet haben (III. Mitteil., Chem. Ber. 87, 724 [1954]), erscheint uns nunmehr sicher, nachdem wir beide Alkaloide auch aus den Blättern dieser Pflanze isolieren konnten. Tazettin machte hier ebenfalls 90%, Lycorin 0.1% der zu 0.07% enthaltenen Gesamtalkaloide aus.