

STUFENWEISE THERMOMETRISCHE TITRATION VON FREIER SÄURE UND URANYL MIT NUR EINEM REAGENS

M. ZÁMEK

Institut für Kernforschung, 250 68 Prag - Řež

Eingegangen am 23. Oktober 1975

Es wird eine Methode zur Bestimmung von freier Salpetersäure und Uranylionen mittels thermometrischer Titration mit Natrium-, bzw. Lithiumtetraborat beschrieben. Nach der exothermischen Reaktion zwischen Hydroxid- und Wasserstoffionen folgt konsekutive, von Temperatursenkung des Reaktionsgemisches begleitete Bildung von Polynuklearkomplexen. Auf der Aufzeichnung der Titrationskurve zeigt sich ein Knick, der dem definierten Verhältnis der Uranyl- und Hydroxidionen entspricht. Es kann auf diese Weise nach TBP-Extraktion unter Wasserstoffzugabe auch Uranyl nitrat in der organischen Phase bestimmt werden. Stark hydrolysierende Ionen stören die Reaktion. Die Präzision und Korrektheit der Methode bewegt sich in Zehntelprozenten bis Prozenten je nach der Konzentration der zu bestimmenden Komponente bis zum Molaritätsverhältnis des Uranyls zur Säure 1 : 100.

In der Arbeit¹ wurde die Methode zur Bestimmung der freien Salpetersäure neben Uranyl mittels thermometrischer Titration mit wäßriger Pyridinlösung und die Bestimmung des Urans(VI) in derselben Probe nach Wasserstoffperoxidzugabe mit demselben Reagens beschrieben. Ist das Mengenverhältnis der Säure und des Urans zu groß, ist die Uranbestimmung unsicher, da ein geringfügiges erforderliches Über-titrieren über den ersten Äquivalenzpunkt verursachen kann, daß nach der Peroxidzugabe und weiterem Zusatz des Titriermittels der Knick nicht in Erscheinung tritt. Darum wurde ein Reagens gesucht, mit dem beide Komponenten nacheinander mittels stufenweiser Titration ohne Zwischenreaktion mit Wasserstoffperoxid bestimmt werden können.

Das Reagens muß, um diesen Ansprüchen gerecht zu werden, basischen Charakter aufweisen, der bei der Säurebestimmung zur Geltung kommt, und nach deren von Wärmeentwicklung begleiteter Neutralisierung muß das Reagens mit Uranyl mit unterschiedlicher Enthalpieänderung reagieren, damit sich die Neigung der Titrationskurve ändert und beide Teile durch einen erkennbaren Knick von einander getrennt werden. Durch diese Arbeit sollte ermittelt werden, ob für diesen Zweck die Bildung von Uranylkomplexen im alkalischen Medium unter Verwendung von Natriumhydroxid, bzw. -carbonat, Ammoniak und Natrium-, bzw. Lithiumtetraborat in Betracht kommt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Apparatur wurde in der Arbeit¹ beschrieben, es gelangte jedoch eine elektrisch synchronisierte Bürette eigener Konstruktion zur Anwendung.

Arbeitsgang

Bestimmung des Titers. Es werden 0,5 ml 0,5M Aminosulfonsäure, bzw. Kaliumhydrogenphthalat mit einer Geschwindigkeit von $\approx 2 \cdot 10^{-6}$ bis 10^{-5} Val.s⁻¹ titriert. Die Koeffizienten für die Berechnung des Säuregehaltes (k_N) und Urangeltes (k_U) sind $k_N = N_{st}/d$, $k_U = 3N_{st}/7d$, wo N_{st} die Normalität der Standardlösung, d die Entfernung des Knickes vom Beginn, gemessen in der Richtung der Papierverschiebung, bedeuten.

Analyse der Proben. Die Lösungen wurden zwecks Ausgleichs der Temperatur mit der Umgebung ungefähr 24 Stunden im Laboratorium belassen. Die Pipetten werden nach dem Messen der organischen Lösungen mit Tetrachlormethan ausgespült, worauf ein Wasservolumen zugegeben wird, das doppelt so groß wie das Volumen der organischen Phase ist. Ist TBP in Dodekan gelöst, hat die Spülung mit Tetrachlormethan den Vorteil, daß die organische Phase, insoweit sie am Flüssigkeitsspiegel schwimmt, eine der wäßrigen Phase nahe Dichte annimmt, so daß beim intensiven Mischen eine Reextraktion im gesamten Volumen des titrierten Gemisches erfolgt. Aus diesem Grund ist es bei der Analyse der organischen Phase, die schwerer als Wasser ist (z.B. TBP in Kohlenstofftetrachlorid) vorteilhafter, die Pipette mit Dodekan oder Lackbenzin u. ähnl. auszuspülen. Der weitere Vorgang ist der gleiche wie bei der Ermittlung des Reagentiters. Der Gehalt an Säure und Uran wird durch die Verwertung der Koeffizienten k_N und k_U berechnet.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Alkalihydroxide sind als Titriermittel nicht geeignet, da sie Hydrate bilden und daher eine große Verdünnungswärme entwickeln. Die Abschnitte auf der Titrationskurve sind im Bereich der Hydrolyse schlecht reproduzierbar.

Bei der Titration mit Alkalicarbonaten wechseln sich zwar exo- und endothermische Reaktionen ab, die abgerundeten Übergänge der Titrationskurve lassen sich aber

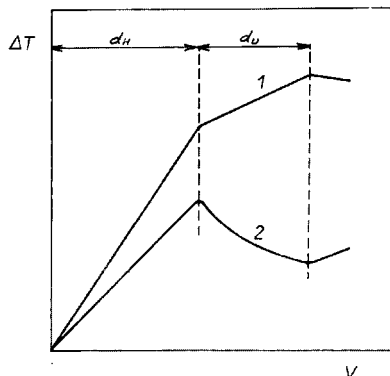


ABB. 1

Titrationkurve von Säure und Uran

1 Ammoniak, 2 Tetraborat; d_H , d_U
Abschnitte, die dem Verbrauch des Titrier-
mittels an Säure und Uran entsprechen.

schwer auswerten. Die Stöchiometrie entspricht, offensichtlich zufolge des Einflusses von Nebenreaktionen, nicht den Carbonatkomplexen.

Bei der Titration mit Ammoniak sind die Knickpunkte scharf und gut reproduzierbar. Die Wärmetönung ist bei beiden Reaktionen positiv, die Enthalpieänderung im Hydrolysenbereich unterscheidet sich jedoch sehr deutlich von der Neutralisationsphase der Titration, wo sie höher ist. Natrium- und Lithiumtetraborat, der zufolge besserer Wasserlöslichkeit geeigneter ist, eignen sich am besten. Der Verlauf der Titrationskurve im Vergleich mit Ammoniak (Abb. 1) zeugt bei der Neutralisation von einer durchlaufenden exothermen Reaktion, an die eine endotherme Reaktion anknüpft. Der abschließende scharfe Knick erfolgt beim Verhältnis der OH^- - und UO_2^{2+} -Anzahl von 7 : 3.

Die Bestimmungsergebnisse in den Modellösungen sind in Tabelle I angeführt. Die Reagenskonzentration bewegt sich zwischen 0,2 bis 1 Mol $\cdot \text{l}^{-1}$. Bei allen Reagentien wurde der Koeffizient für Uran mit $3/7$ des Koeffizienten für Säure berechnet.

Bei der Titerbestimmung der Tetraboratlösung zeigt sich eine Anomalie der Titrationskurve. Nach dem Neutralisieren erfolgt nämlich, besonders bei der Titration konzentrierterer Lösungen, eine entgegengesetzte Neigung der Titrationskurve. Bei einer gewissen Anfangsverdünnung zeigt sich im weniger günstigen Fall überhaupt kein Knick. Damit ein markanter Knick in Erscheinung tritt, muß in diesem Fall die Titration zumindest mit doppelter oder halber Anfangskonzentration wiederholt werden. Diese Erscheinung steht wahrscheinlich mit der Bildung eines nichtdisso-

TABELLE I

Bestimmung von freier Säure und Uran(VI) mittels stufenweiser Titration

Reagens	HNO_3 M	UO_2^{2+} M	\bar{x} M	s_x %	e_x^- %	\bar{y} M	s_y %	e_y^- %	<i>n</i>
NH_3	1.00	0.100	0.994	0.77	-0.6	0.0987	0.59	-1.3	3
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	0.500	0.200	0.4983	0.35	-0.2	0.1969	0.24	-1.5	3
	0.5223	0.100	0.5262	0.71	+0.78	0.0998	1.9	-0.2	3
	0.5223	0.125	0.5235	1.0	+0.23	0.1250	1.2	0	3
	0.500	0.01	0.5000	0.24	0	0.01003	1.2	+0.3	3
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	0.100	0.100	0.1006	0.34	+0.6	0.1028	0.15	+2.8	3
	$< 10^{-3}$	0.200	—	—	—	0.1963	0.58	-1.8	3
	~ 0.5	0.200	—	—	—	0.1980	2.3	-1.0	3

x, *y* Gefundene Säure-, bzw. Urankonzentration in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, arithmetischer Mittelwert der *n*-Werte, s_x , s_y relative Standardabweichungen der einzelnen Messungen in %, e_x^- , e_y^- relative Fehler der arithmetischen Mittelwerte in %.

zierten H_3BO_3 -Anteils in Zusammenhang und wurde bei der Titration einiger Säuren in $\approx 0,1\text{M}$ übersteigenden Konzentrationen beobachtet, wobei jedoch bereits die Gegenwart von 10^{-2}M Uran neben 4M Säure diesen Effekt unterdrückt.

LITERATUR

1. Zámek M., Štráfelda F.: diese Zeitschrift 40, 1888 (1975).

Übersetzt von K. Gundfest.