

# Die Bestimmung und die Trennung seltenerer Metalle von anderen Metallen

## III. Mitteilung

### Die Trennung des Urans vom Titan, Eisen und Aluminium

Von

Ludwig Moser

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie der Technischen Hochschule  
in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1923)

Für die Trennung des Urans vom Aluminium gibt es nur ein einziges Verfahren, es beruht auf der Bildung des löslichen Komplexions  $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ , indes Aluminium als Hydroxyd im Niederschlag bleibt. Auf die Verwertbarkeit dieser Methode wird noch weiter unten zurückgekommen werden. Es bestand nun die Absicht, auch hier mit Hilfe der Sulfosalizylsäure bei Gegenwart von Hydroxyion eine Trennung dieser beiden Metalle zu erzielen, indem festgestellt worden war, daß sich das Uran prinzipiell so wie das Ferrion verhält, d. h. es wird aus ammoniakalischer Sulfosalizylsäurelösung durch Schwefelwasserstoff gefällt. Leider erhält man so ein dunkelrotes Uranyl-sulfid von ausgesprochen kolloidaler Beschaffenheit, es ist, wenn überhaupt, sehr schwer filtrierbar und zeigt zudem die ausgesprochene Neigung andere Salze stark zu adsorbieren. Trotz mannigfacher Änderungen der Versuchsbedingungen (Temperatur, Konzentration) gelang es nicht, eine wesentliche Verbesserung zu erzielen, so daß es aufgegeben wurde, eine Trennung auf dieser Grundlage durchzuführen. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eisen (3) gelingt es wohl zumeist, einen gut filtrierbaren Niederschlag zu erhalten, trotzdem findet aber Adsorption durch den Uranniederschlag im gleichen Maße wie früher, statt, so daß auch dann das Verfahren wenig Aussicht auf Erfolg bietet, wie ich durch eine Anzahl von Bestimmungen zeigen konnte.

Für die Trennung des Urans vom Titan eignet sich aus dem eben erwähnten Grunde das Sulfosalizylsäureverfahren ebenfalls nicht, dagegen kommt man mit einer Trennung nach der Basizität in einfacher Weise zum Ziele.

### Uran und Titan.

Die gebräuchlichste Methode zur Trennung des Uranylions vom Titan (4) beruht auf der Eigenschaft des ersteren, mit Ammonkarbonat ein lösliches Komplexion von der Zusammensetzung  $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$  zu geben, während das Titan als Hydrat im Niederschlag bleibt. Die unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten Versuche haben gezeigt, daß nur dann richtige Ergebnisse erhalten werden, wenn nur wenig Uran vorhanden ist; ist dies nicht der Fall, dann zeigt sich auch hier wieder die Eigenschaft der Adsorption, d. h. es schließt das Titanhydrat beträchtliche Mengen des Uranylions ein. Hier hilft auch nicht ein längeres Digerieren in der Wärme, oder die Anwendung eines beträchtlichen Überschusses an Ammonkarbonat, und es bleibt dann nur der alte umständliche Weg der doppelten Fällung übrig, um zu richtigen Ergebnissen zu kommen.

Weit einfacher ist es, eine Trennung nach der Basizität zu machen, also die Eigenschaft der leichteren Hydrolysierbarkeit des Titans (4) heranzuziehen. Die Anwendung der basischen Azetatmethode konnte auf Grund früherer Erfahrungen wenig Aussicht auf Erfolg haben, da hierbei das Titanhydrat in kolloider Form ausfällt, welche die Adsorption fremder Salze, also auch die des Urans besonders begünstigt. Einige in dieser Hinsicht angestellte Versuche bestätigten die Richtigkeit dieser Auffassung; es gelang selbst durch doppelte Fällung nicht, die Adsorption gänzlich auszuschalten. Es konnte also nur ein solches Verfahren zum Ziele führen, bei welchem das Entstehen der Primärform des Titanhydrates vollkommen vermieden wurde. Man kann wieder die erst bei  $100^\circ$  voll einsetzende, neutralisierende Wirkung des Systems  $\text{HCl}-\text{HBrO}_3$ , welches die  $\text{H}$ -Ionenkonzentration bei Gegenwart von  $\text{SO}_4$ -Jon auf etwa  $0.5 \cdot n$  einstellt, verwenden, wobei dann ein wasserarmes, dichtes Titanhydrat erhalten wird, wie dies in der ersten Mitteilung ausführlich besprochen wurde.

Analysenvorschrift: Man bestimmt zunächst die Summe von  $\text{TiO}_2$  und  $\text{U}_3\text{O}_8$  durch Fällung der karbonatfreien Lösung mit Ammoniak. Da man wegen des darauffolgenden Aufschlusses mit Natriumkarbonat einen Platintiegel anwenden muß, so ist die Glühoperation am besten im elektrischen Ofen vorzunehmen, andernfalls würden die durch das Platin diffundierenden Flammgase eine teilweise Reduktion des Triuranoxoxyds bewirken. Nach der Wägung werden die Oxyde durch Schmelzen mit der sechsfachen

Menge Kalium-Natriumcarbonat aufgeschlossen,<sup>1</sup> die erkaltete Schmelze in verdünnter Salzsäure unter Kühlung mit Wasser gelöst und mit Natronlauge (Methylorange) neutralisiert. Dann werden sofort 20 *cm*<sup>3</sup> Salzsäure (1 : 10) zugesetzt und wird einige Minuten gewartet, bis die Flüssigkeit klar geworden ist.<sup>2</sup> Erst jetzt fügt man 1·5 *g* Kaliumbromat und 0·5 *g* Kaliumsulfat zu, verdünnt auf 200 bis 250 *cm*<sup>3</sup> und erhitzt im bedeckten Becherglase zum Sieden, erhält 30 Minuten bei dieser Temperatur, filtriert und wäscht mit heißem Wasser, zuletzt mit ammonkarbonathaltigem Wasser aus<sup>3</sup> und verfährt weiter genau so, wie dies bei der Trennung des Titans vom Aluminium in der I. Mitteilung genau beschrieben wurde.

Will man das Uran in dem bromfreien Filtrat direkt bestimmen, so macht man die Fällung mit Ammoniak als  $(\text{NH}_4)_2 \text{U}_2\text{O}_7$  und führt durch starkes Glühen im Porzellantiegel in Triuranoktoxyd über.

#### Analysenbeispiele:

Angewendet:		Gefunden:	
0·1180 TiO <sub>2</sub>	0·1221 U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ;	0·1185 TiO <sub>2</sub>	0·1224 U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
0·0590	0·1221	0·0594	0·1219
0·0590	0·3053	0·0593	0·3048
0·1180	0·0611	0·1174	0·0605

### Uran, Titan, Aluminium.

1. Bestimmung der Summe der Oxyde durch Fällung der kohlenstofffreien Lösung der Chloride mit Ammoniak im ganz geringen Überschuß in der Porzellanschale, Glühen der Oxyde im Platintiegel im elektrischen Ofen.

2. Aufschluß der Oxyde mit Natriumcarbonat usw., dann wird, wie unter Uran-Titan angegeben wurde, die Abscheidung des TiO<sub>2</sub> vorgenommen.

3. Das Filtrat enthält Uran und Aluminium. Es wird durch Zusatz von Ammoniak neutralisiert, dann 2 *n*-Ammoncarbonat im zwei- bis dreifachen Überschuß zugefügt und erwärmt, wodurch das Uranylion als  $(\text{NH}_4)_4 \text{UO}_2 (\text{CO}_3)_3$  in Lösung geht und das

<sup>1</sup> Man darf keinesfalls den Aufschluß mit Kaliumbisulfat vornehmen, da dann schon vor der Neutralisation Schwefelsäure vorhanden wäre und man dann später beim Zusatz der 20 *cm*<sup>3</sup> Salzsäure keine klare Lösung erhalten könnte.

<sup>2</sup> Manchmal fallen geringe Mengen Titanhydrat dabei aus und lösen sich selbst bei längerem Stehen nicht, es schadet das nicht, da ja das ausfallende Produkt in stark saurer Lösung sich bildet und demnach wenig adsorbiert, dagegen löst sich das Natriumuranat stets sehr leicht.

<sup>3</sup> Das ablaufende ammonkarbonathaltige Wasser sammelt man in einem besonderen kleinen Glase; wegen der quantitativen Fällung des Uranylions muß es erst mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert und die Kohlensäure durch Kochen entfernt werden, dann erst gießt man die Lösung zum Hauptfiltrat und fällt nun das gesamte Uran mit Ammoniak.

Aluminiumhydroxyd ausfällt, jedoch adsorbiert dieses stets Uransalz. Man löst daher den mit heißem, ammoncarbonathaltigen Wasser gewaschenen Niederschlag in Salzsäure und wiederholt die Fällung, wodurch man dann einen praktisch uranfreen Niederschlag von Aluminiumhydroxyd bekommt, was an seiner rein weißen Färbung erkannt werden kann.

#### 4. Das Uran kann aus der Differenz bestimmt werden.

Will man es direkt bestimmen, so säuert man die vereinigten Filtrate mit Salzsäure an, entfernt die Kohlensäure vollständig durch längeres schwaches Kochen der Lösung und fällt das Uran mit Ammoniak.

Nach den Angaben von R. Schwarz<sup>1</sup> soll sich häufig eine geringe Menge des Aluminiums beim Uran befinden und er gibt deshalb ein umständliches Reinigungsverfahren für das geglühte Triuranoxtoxyd an. Nach meinen Erfahrungen handelt es sich wirklich nur um ganz geringe Mengen von Aluminium, die in Lösung gehen, wohl aber befindet sich im Niederschlag stets etwas Kieselsäure, die zufolge des Digerierens des Aluminiumniederschlag mit Ammoncarbonat, aus den Glas- oder Porzellengefäßen stammt. Um ganz sicher zu gehen, habe ich einige besondere Versuche in Platingefäßen ausgeführt und versucht, das Aluminium im Filtrate mit dem Reagens von Attack<sup>2</sup>, einer einprozentigen Lösung von Alizarinrot S nachzuweisen. Erst bei Zugabe eines etwa 2 $\frac{1}{2}$ -fachen Überschusses an 2*n*-Ammoncarbonat konnten Spuren von Aluminium im Filtrate gefunden werden. Wendet man hingegen eine gesättigte Ammoncarbonatlösung an, wie dies Schwarz getan hat und befindet sich diese im ungefähr dreifachen Überschuß, dann kann man schon von in Betracht kommenden Mengen von Aluminium im Filtrate sprechen. Es genügt aber, wie hervorgehoben wurde, für die Trennung des Urans vom Aluminium die Anwendung eines ungefähr zwei- bis dreifachen Überschusses an 2*n*-Ammoncarbonatlösung.

#### Analysenbeispiele:

In allen drei Fällen wurde das Uran aus der Differenz bestimmt.

Angewendet:			Gefunden:	
0·1221 U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0·1180 TiO <sub>2</sub>	0·1204 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0·1184 TiO <sub>2</sub>	0·1200 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0·0611	0·1180	0·0602	0·1184	0·0595
0·0611	0·0590	0·1204	0·0588	0·1200

### Uran, Titan, Eisen, Aluminium.

1. Bestimmung der Summe der Oxyde in der üblichen Weise.
2. Aufschluß derselben im Platintiegel mit der vier- bis sechsfachen Menge Natriumcarbonat, Auflösen der erkalteten Schmelze

<sup>1</sup> R. Schwarz, *Helv. Chim. Acta*, 3 (1920), 336.

<sup>2</sup> Attack, *Z. s. anal. Ch.* 58 (1919), 364.

in verdünnter Salzsäure, eventuell unter Zusatz von etwas konzentrierter Salzsäure und unter schwachem Erwärmen. Hierauf wird mit Ammoniak neutralisiert und eine 2*n*-Lösung von Ammoncarbonat im zwei- bis dreifachen Überschusse (je nach der Menge des Urans) zugefügt und auf 80° unter Umrühren erwärmt, wodurch das Uranylammocarbonat in Lösung geht. Das Waschen muß sehr sorgfältig mit heißem ammoncarbonathaltigen Wasser geschehen, der Niederschlag wird in verdünnter Salzsäure gelöst und die Fällung wiederholt. In den vereinigten Filtraten wird das Uran in der üblichen Weise bestimmt und als Triuranooxyd zur Wägung gebracht.

5. Der Niederschlag, welcher Titan, Eisen und Aluminium enthält, wird vom Filter in verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) gelöst und die Trennung dieser Elemente mit Sulfosalzylsäure<sup>1</sup> vorgenommen, demnach zuerst das Eisen und dann das Titan abgeschieden, das Aluminium wird am besten aus der Differenz bestimmt.

## Analysenbeispiele:

Angewendet:			
0·0611 U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0·0590 TiO <sub>2</sub>	0·0492 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0·0602 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0·1221	0·0590	0·0984	0·0602
Gefunden:			
0·0607 U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0·0594 TiO <sub>2</sub>	0·484 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
0·1215	0·0595	0·0980	

---

<sup>1</sup> L. Moser und E. Irányi, II. Mitteilung, p. 679.