

Über die Bestimmung von Uran und Thorium mittels 8-Oxychinolins

Von

Friedrich Hecht und Wilhelm Reich-Rohrwig

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Auf der Suche nach einer quantitativen Mikrobestimmung und Trennung von Uran und Thorium¹ fanden wir in der Literatur die schönen Arbeiten von R. Berg² sowie Fr. L. Hahn und K. Vieweg³ und Fr. L. Hahn und E. Hartleb⁴ über die Bestimmung zahlreicher Metalle als innere Komplexsalze des 8-Oxychinolins. Besonders vorteilhaft für eine Mikrobestimmung erschienen uns der geringe Prozentgehalt der Oxychinolinverbindungen an Metall sowie ihre Trocknungsmöglichkeit bei niedriger Temperatur. Bisher wurden nach dieser Methode nur 2- und 3-wertige Elemente bestimmt, welche für jede Wertigkeit einen Oxychinolinrest binden. Nach unseren Untersuchungen bindet das Thorium vier, der Uranylrest überraschenderweise drei Oxychinolinreste. R. Berg beabsichtigte unter anderem auch die Ausarbeitung der Bestimmungsmethode des Urans; da seit dem Jahre 1927 keine diesbezügliche Veröffentlichung R. Bergs erfolgte und für uns ein weiterer Aufschub nicht möglich war, arbeiteten wir nicht nur die Bestimmungsmethode des Thoriums, sondern auch die des Urans selbständig aus^{5a}. Bevor wir an die mikrochemische Auswertung gingen, suchten wir erst die Makromethode auszubilden.

Im Hinblick auf die beabsichtigte Trennung unterrichten wir uns zunächst über die Fällungsbedingungen, Löslichkeitsverhältnisse und Bestimmungsmöglichkeiten der beiden Metalloxine. Die bisherigen Ergebnisse sind in der vorliegenden Arbeit behandelt.

¹ Die Ausarbeitung einer solchen schien uns wünschenswert im Hinblick auf die geplante Analyse kleiner Thorianitkristalle.

² R. Berg, J. prakt. Chem. 115, 1927, S. 178; Z. anal. Chem. 70, 1927, S. 341; Z. anal. Chem. 71, 1927, S. 23, 171, 321, 369; Pharm. Ztg. 71, 1926, S. 1542.

³ Fr. L. Hahn und K. Vieweg, Z. anal. Chem. 71, 1927, S. 122.

⁴ Fr. L. Hahn und E. Hartleb, Z. anal. Chem. 71, 1927, S. 225.

^{5a} Wir verdanken Herrn Dozent Ing. Dr. R. Berg auf ein diesbezügliches Schreiben unsererseits hin die freundliche Mitteilung, daß er in der Zwischenzeit bereits mit der Ausarbeitung der Bestimmungsmethode des Urans beschäftigt war, nachdem er diese infolge anderer Arbeiten zurückstellen mußte, und seine diesbezüglichen Arbeiten in der nächsten Zeit abzuschließen gedachte; wir möchten im folgenden seiner Veröffentlichung in keiner Weise vorgreifen und lediglich unsere Untersuchungsergebnisse mitteilen.

A. Bestimmung des Urans⁵.

Lösliche Uranylsalze geben mit 8-Oxychinolin in annähernd neutralem Medium eine schwer lösliche Verbindung, die drei Mole Oxychinolin an einen Uranylrest gebunden enthält, abweichend von der Zusammensetzung der meisten anderen Metalloxinverbindungen⁶, die auf ein Äquivalent des Metalles ein Mol Oxin enthalten. Die Uranylverbindung enthält demnach ein drittes Mol Oxin über die äquivalente Zusammensetzung hinaus scheinbar durch Nebervalenzen gebunden, was unseres Wissens die erste derartige Beobachtung ist. Die Uranyloxinverbindung, der wir demnach folgende Formel zuschreiben: $\text{UO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ ist eine je nach der Größe der Kristalle mehr oder weniger tiefrote Substanz; sie enthält kein Kristallwasser, ist nicht hygroskopisch und weist große Beständigkeit selbst bei Temperaturen bis gegen 200° auf.

Die Analyse der Uranyloxinverbindung ergibt folgende Werte:

a) Bestimmung des Urangehaltes:

Die bei 110° getrocknete Substanz wird eingewogen, mit wasserfreier, sublimierter Oxalsäure überschichtet, dann vorsichtig verascht und im elektrischen Ofen bis zur Gewichtskonstanz des U_3O_8 geglüht.

1. Einwaage: 0·2363 g Uranyloxin,
Auswaage: 0·0942 g U_3O_8 ;
2. Einwaage: 0·2749 g Uranyloxin,
Auswaage: 0·1096 g U_3O_8 .

woraus sich der Urangehalt mit 1. 33·81%, 2. 33·81% U ergibt, gegen einen nach obiger Formel berechneten Gehalt von 33·86% U.

b) Bestimmung des Oxingehaltes:

Die bei 110° getrocknete Substanz wurde eingewogen, in Salzsäure 1:4 gelöst und durch Titration mit $n/10$ Bromid-Bromatlösung nach R. Berg der Oxingehalt bestimmt.

1. 0·3642 g Uranyloxin verbrauchen 62·41 cm^3 $n/10$ Br-Lösung;
2. 0·4714 g „ „ 80·30 cm^3 „ „

woraus sich der Gehalt von 1. 61·86% und 2. 61·49% statt des für $(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ berechneten Gehaltes von 61·59% ergibt.

Die Bestimmung des Uranyloxins kann in gleicher Weise wie bei den anderen Metalloxinverbindungen auf dreierlei Art erfolgen: 1. durch Wägung des bei 105—110° getrockneten Niederschlages; 2. durch bromometrische Bestimmung des Oxingehaltes (woraus der Gehalt an Uran errechnet werden kann)⁷; 3. durch Verglühen des Uranyloxins mit wasserfreier Oxalsäure und Wägen des geglühten U_3O_8 .

⁵ Bearbeitet von W. Reich-Rohrwig.

⁶ Wir machen uns im folgenden die von Fr. L. Hahn und K. Vieweg (l. c.) eingeführte, abgekürzte Bezeichnungsweise des 8-Oxychinolins als „Oxin“ zu eigen.

⁷ R. Berg (l. c.).

Wie R. Berg erwähnt, ist das Uraryloxin außer in neutraler auch in essigsaurer wie auch ammoniakalischer Lösung sehr schwer löslich. Da eine Fällung in tartrathaltiger, ammoniakalischer Lösung wegen der durch den Weinsäuregehalt bedingten Löslichkeit der Verbindung nicht in Frage kam — dieses Verhalten des Urans ist dem des Thoriums analog — verlegten wir uns sofort auf die Ausarbeitung der Bestimmung des Urans in essigsaurer Lösung. Als Reagens konnten wir hiebei nur eine Oxinazetat-lösung verwenden, da alkoholische, wie auch azetonische Oxinlösungen infolge ihres Alkohol-, bzw. Azetongehaltes die Löslichkeit der Uraryloxin-Verbindung merklich erhöhen. Die 2%ige Oxinazetatlösung konnten wir auf wesentlich einfacherem Wege als R. Berg in folgender Weise darstellen: Eine beliebige Menge 8-Oxychinolin (Kahlbaum) wird in ein Kölbchen eingewogen und die der Einwaage von Oxin in Grammen entsprechende Anzahl cm^3 Eisessig zugesetzt, auf kleiner Flamme bis zum Sieden des Eisessigs erhitzt (dabei löst sich das Oxin zu einer klaren, dunkelbraunen Flüssigkeit) und die derartig erhaltene Lösung in heißes Wasser (auf 3 g Oxin 100 cm^3 Wasser) in feinem Strahl unter Umrühren eingegossen. Nachdem man nach dem Erkalten vom unverändert gebliebenen Oxin abfiltriert hat, erhält man eine ungefähr 2% Oxin, 3% Essigsäure enthaltende Flüssigkeit, die wir bei den folgenden Versuchen als Reagens verwendeten.

Da zu den einzelnen Fällungs- und Bestimmungsversuchen Uranyl-salzlösungen genau bestimmten Gehaltes erforderlich waren, so verwendeten wir gemessene Mengen einer genau gestellten Uranyl-nitratlösung (der Gehalt wurde durch Fällen als Ammonuranat und Verglühen desselben und außerdem durch direktes Eindampfen der Lösung und Glühen des Rückstandes zu U_3O_8 bestimmt).

Nachdem einige Fällungs- und Bestimmungsversuche des Urans in essigsaurer Lösung ergeben hatten, daß die Schwerlöslichkeit des Uraryloxins bei Essigsäurekonzentrationen zwischen 1 und 10% vom Überschuß an Oxin abhängt, unternahmen wir die in folgender Tabelle zusammengestellten Versuche, die nach der weiter unten eingehend beschriebenen Methode ausgeführt und bis auf die durch eine Anmerkung bezeichneten Versuche als Uraryloxin zur Wägung gebracht wurden.

Bei jeder Einzelbestimmung waren 0.1239₆ g Uran angewendet; gefunden wurden g Uran:

Tabelle 1.

Oxinmenge ⁸	Essigsäuregehalt in Volumprozent			
	1%	2%	5%	10%
2	0.1236 ₁	0.1235 ₃	0.1154	fast kein Niederschlag
4	0.1239 ₆ ⁹	0.1239 ₆ ⁹	0.1233 ₄	0.1143
6	—	—	0.1239 ₀ ⁹	0.1233

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, daß bei größeren Mengen freier Essigsäure die Vollständigkeit der Fällung nur

⁸ Die in dieser Kolonne stehenden Zahlen bedeuten das angewendete Vielfache der zur Fällung theoretisch erforderlichen Oxinmenge.

⁹ Diese Werte wurden durch Verglühen des Uraryloxins als U_3O_8 bestimmt, nachdem infolge des großen Überschusses an Fällungsmittel dasselbe auskristallisiert war und man dieses durch Waschen mit heißem Wasser nicht mehr vollständig entfernen konnte.

durch einen verhältnismäßig großen Überschuß zu erreichen ist; wendet man jedoch bei der Bestimmung des Urans mit Oxin Lösungen mit 1—2% freier Essigsäure an, so genügt die doppelte erforderliche Menge vollauf, um eine vollständige Fällung zu erreichen.

Das in der Kälte gefällte Uranyloxin ist ein voluminöser Niederschlag, der sich im Gegensatz zum Aluminiumoxin auch bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad nicht in die feinkörnige Form umwandelt; wir fanden, daß durch Zugießen der Oxinlösung zur heißen Uranylösung eine körnige, gut filtrierbare Fällungsform erreichbar ist.

Am günstigsten ist es, in Siedehitze¹⁰ durch tropfenweisen Zusatz der überschüssigen Oxinazetatlösung zu fällen, nach dem Auftreten der ersten, beim Umrühren beständigen Trübung einige Minuten ohne weiteren Oxinzusatz zu erwärmen, bis tief dunkelrote, schwere Kristalle sich abgeschieden haben, und dann erst die tropfenweise Fällung fortzusetzen; ist bei neuerlicher Zugabe von Oxin keine Vermehrung der Niederschlagsmenge wahrzunehmen, so kann das restliche, überschüssige Oxin in dünnem Strahl zugesetzt werden. Verwendet man eine schwach mineral-saure Lösung eines Uranylsalzes für die Analyse, so ist zum Abstumpfen derselben ein Zusatz von Ammonazetat (etwa 5 g) erforderlich. (Natriumazetat gibt mit Uranylsalzen das in essig-saurer Lösung schwer lösliche Natriumuranylazetat, welches sich nur langsam in Uranyloxin umwandelt und deshalb Fehler bei der Wägung bedingt.) Man läßt das in der Hitze gefällte Uranyloxin noch einige Zeit auf dem Wasserbade stehen und filtriert erst nach dem Erkalten. Als Waschflüssigkeit verwendet man am besten heißes Wasser bis zur vollständigen Entfernung des Oxins (Nachweis des Oxins im Filtrat mit Ferrichlorid) und nachher noch mehrmals mit kaltem Wasser; das Auswaschen mit 0-12% iger Essigsäure ist nicht zulässig, da dieselbe, wenn kein überschüssiges Oxin im Niederschlag mehr vorhanden, stark lösende Wirkung aufweist. Die Trocknung des Niederschlages erfolgt am besten bei 105—110°, doch bleibt das derartig getrocknete Uranyloxin auch bei Temperaturen bis 170° ziemlich gewichtskonstant. Als Faktor zur Berechnung des Urangehaltes der vorhergehenden, wie auch der folgenden Analysen verwendeten wir den aus der oben gegebenen Formel des Uranyloxins errechneten und dieser beträgt 0.3386₄, bei bromometrischer Titration entspricht 1 cm³ n/10 Bromlösung 0.00198, g Uran.

Um im Filtrat einer Uranoxinfällung eventuell noch geringe Mengen Uran qualitativ nachweisen zu können (der Nachweis mit Kaliumferrozyanid ist bei Anwesenheit größerer Mengen Oxin unmöglich), empfehlen wir, das Filtrat mit konzentrierter Salzsäure stark anzusäuern und das in der Lösung vorhandene Uranylsalz durch Zusatz von etwas reinem Zink zu Uranosalz zu reduzieren, welches man am besten durch Zusatz von Natriumsub-

¹⁰ Wir konnten bei einer versuchsweise ausgeführten Wasserdampfdestillation des Uranyloxins die Abwesenheit von Uran im Destillat feststellen.

phosphat $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ als grünlichgraues, voluminöses, in salzsaurer Lösung unlösliches Uranosubphosphat ausfällt¹¹; dieser Nachweis ist recht empfindlich, da noch Bruchteile eines Milligrammes Uran sich auf diese Art in der Epruvette sicher nachweisen lassen.

In folgender Tabelle führen wir die Werte einiger nach obigen Angaben durchgeführten Uranbestimmungen an, bei denen der Urangehalt durch Wägen des Urandioxyniederschlages erfolgte, wobei die Prüfung der richtigen Zusammensetzung in den meisten Fällen entweder auf gravimetrischem Wege, durch Vergleichen mit Oxalsäure, oder durch bromometrische Titration nach den Angaben R. Bergs erfolgte.

Tabelle 2.

Nr.	Volum-% Essigsäure	Angewandte Uranmenge in g	Gravimetrisch gefundene Uran-		Bromometrisch gefundene U- Menge in g
			werte durch Wägen als U-Oxin	U_3O_8	
1	1	0·3099	0·3105	—	0·3075
2	1·5	0·3099	0·3091	—	0·3116
3 ¹²	1	0·1239 ₆	0·1236 ₄	—	0·1233
4	1	0·1239 ₆	0·1237 ₁	—	0·1225
5 ¹²	2	0·1239 ₆	0·1235 ₈	—	—
6	3	0·1239 ₆	0·1240 ₅	0·1238	—
7	4	0·1239 ₆	0·1231 ₆	—	—
8	5	0·1239 ₆	0·1229 ₆	0·1228	—
9 ¹²	5	0·1239 ₆	0·1233 ₄	—	0·1239 ₆
10 ¹²	10	0·1239 ₆	0·1233	—	—
11	1	0·0619 ₈	0·0618	—	0·0617
12	1·5	0·0247 ₆	0·0247 ₆	—	0·0247

Aus den Werten vorstehender Tabelle ergibt sich zusammenfassend, daß die Bestimmung des Urans durch Wägung des Urandioxins mit befriedigender Genauigkeit selbst bei kleinen Mengen erfolgt. Außerdem hat man die Möglichkeit, durch Überführen der Auswaage in U_3O_8 , bzw. durch bromometrische Titration die Zusammensetzung des Niederschlages zu überprüfen.

Da die zwei letzten Versuche der vorstehenden Tabelle zeigten, daß die Fällung des Urans mit Oxin bei kleinen Mengen ebenso vorzügliche Resultate liefert wie bei größeren, schien uns die Verwendung der soeben beschriebenen Wägungsmethode des Urans als $\text{UO}_2(\text{C}_9\text{H}_5\text{NO})_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ zu einer quantitativen gravimetrischen Mikrobestimmung besonders geeignet, und wir möchten im folgenden kurz über die Durchführung dieser Bestimmung berichten.

Um eine genau bekannte Uranmenge für die Einzelanalyse zur Verfügung zu haben, verdünnten wir die, wie oben erwähnt, gestellte Uranyl-

¹¹ Siehe E. Körner und F. Hecht, Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 440, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 440; dieselben ebenda 49, 1928, S. 466, bzw. 137, 1928, S. 466; ferner F. Hecht, Z. anal. Chem. 75, 1928, S. 29.

¹² Diese Werte sind der Tabelle 1 entnommen.

nitratlösung genau in Meßgefäßen im Verhältnis 1:20¹³, wobei wir gleichzeitig die Lösung auf einen Salpetersäuregehalt von 1% brachten.

Je 5 cm³ der derartig verdünnten Lösung wurden in einen Jenaer Mikrofilterbecher¹⁴, der vorher bei 105° 10 Minuten hindurch getrocknet und nach dem Erkalten gewogen worden war, eingemessen, im Trockenschranke durch Übersaugen von staubfreier Luft bei 80° auf etwa 3 cm³ eingedampft, mit 2—3 Tropfen einer gesättigten Animonazetatlösung versetzt und in der Hitze durch tropfenweisen Zusatz der überschüssig angewendeten Oxinazetatlösung unter Umschwenken gefällt. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit abgesaugt, dreimal mit wenig heißem Wasser gewaschen, dann einmal mit kaltem, bei 105° unter Übersaugen von staubfreier Luft 10 Minuten lang getrocknet und nach halbstündigem Stehen an der Waage zur Wägung gebracht. Zwei derartig durchgeführte Mikrobestimmungen ergaben folgende Werte:

Auswaage: 1. 9·114 mg Uranyloxin
2. 9·124 mg „ „

woraus sich der Urangehalt von 1. 3·086 mg, 2. 3·090 mg statt des berechneten Wertes von 3·099 mg Uran ergibt.

Um auch die Brauchbarkeit bei der Bestimmung besonders kleiner Mengen Uran, für die sich die Oxinfällung infolge ihrer ausgezeichneten Konstanz bei der Wägung ganz besonders eignet, zu zeigen, wurden zwei weitere Bestimmungen durchgeführt, wobei die vorher beschriebene, im Verhältnis 1:20 verdünnte Uranlösung neuerlich im Verhältnis 1:5 verdünnt und zu jeder Analyse von letzterer je 5 cm³ verwendet wurden.

Die erhaltenen Werte sind folgende:

Auswaage: 1. 1·842 mg Uranyloxin;
2. 1·855 mg „ „

woraus sich der Urangehalt von 1. 0·624 mg, 2. 0·628 mg Uran statt des in der Einzelbestimmung zu erwartenden Gehaltes von 0·620 mg Uran berechnet.

B. Bestimmung des Thoriums¹⁵.

Das Thoriumoxin existiert in verschiedenen Formen: einer wasserhaltigen, orange- bis hellroten, sowie einer wasserfreien, hellgelbgrünen. Der Kristallwassergehalt der erstgenannten kann noch nicht angegeben werden, da bei dem Versuche, die Verbindung bei 100—105° zu trocknen, Gewichtskonstanz nicht erreicht wurde. Hingegen beginnt die völlige Umwandlung der wasserhaltigen in die wasserfreie Form bei etwa 155° und geht am

¹³ Wir hatten uns schon früher bei der Durcharbeitung verschiedener quantitativer Mikrobestimmungsmethoden überzeugt, daß man bei exakter Verdünnung einer makroanalytisch gestellten Lösung ohneweiters auf den aus dieser Verdünnung sich ergebenden Gehalt der Mikrolösung schließen darf.

¹⁴ Siehe E. Schwarz-Bergkampff, Z. anal. Chem. 69, 1926, S. 336.

¹⁵ Bearbeitet von F. Hecht.

besten zwischen 160 und 170° vor sich. Unter diesen Bedingungen ist Gewichtskonstanz leicht zu erreichen. Die Zusammensetzung des wasserfreien Thoriumoxinkomplexes wurde dadurch ermittelt, daß in einer gewogenen Thoriumoxinmenge Thorium durch Ver-
glühen zu Oxyd bestimmt wurde und in einer anderen der an Thorium gebundene Oxinrest durch bromometrische Titration ermittelt wurde.

Einwaage: 0·3014 g Thoriumoxin; cm^3 n/10 Br-Lösung: 59·95
 „ 0·4067 g „ Auswaage an ThO₂: 0·1313 g.

Daraus berechnen sich	%-Gehalt an Th	%-Gehalt an Oxinrest
zu:	28·37 ₃	71·63 ₄
gegenüber den Werten der Theorie:	28·71 ₅	71·28 ₅

welche unter Zugrundelegung der Formel $Th(C_9H_6NO)_4$ erhalten werden. Bei allen Analysen wurde der theoretische Th-Faktor benützt. Die aus der erwähnten Formel folgenden maßanalytischen Äquivalente sind: 1 cm^3 n/10 Br-Lösung entspricht 1·4506 mg Thorium und 3·6014 mg Oxinrest.

Ebenso wie alle anderen bisher nach der Oxinmethode bestimmten Metalle kann auch das Thorium auf dreierlei Art bestimmt werden: auf rein gravimetrischem Wege durch Wägen des Thoriumoxins oder Glühen desselben zu Oxyd und außerdem auf bromometrischem Wege.

Wir versuchten auch beim Thorium die Fällung mit Oxin in essigsaurer, ammoniakalisch tartrathaltiger und natronalkalisch tartrathaltiger Lösung und konnten auch qualitativ die Fällbarkeit des Thoriums in allen drei Lösungen feststellen. Bei der quantitativen Untersuchung zeigte sich aber, daß die Filtrate der ammoniakalischen und natronalkalischen Fällungen stets bedeutende Mengen von Thorium enthielten¹⁶. Durch eine Reihe von Versuchen wurde erwiesen, daß die Weinsäure die Ursache der Löslichkeit des Thoriumoxins sowohl in alkalischer als auch in essigsaurer Lösung ist. Wir waren infolgedessen auf die Fällung des Thoriums in essigsaurer Lösung angewiesen.

Hiebei ergab sich, daß die Fällung nur in schwach essigsaurer Lösung quantitativ ist. Auch beim Thoriumoxin ist die Löslichkeit in Essigsäure abhängig vom Überschuß des Fällungsmittels. Bei Anwendung der doppelten berechneten Menge war eine Essigsäurekonzentration von 0·6% freier Säure noch durchaus gut anwendbar. Fällung erfolgt wohl auch noch in bedeutend stärker saurer Lösung, doch ist sie nicht mehr quantitativ. Wird weniger als die doppelte Menge des Fällungsmittels zugesetzt, so muß auch die Konzentration der freien Säure erniedrigt werden. Bei Anwendung der anderthalbfachen Menge Oxin darf die Essigsäurekonzentration nur 0·3—0·4% betragen. Zur Anwendung gelangten 2%ige essigsäure, alkoholische oder azetonische Oxinlösungen.

Bei den genannten Säurekonzentrationen von 0·3—0·6% ist jedoch eine Fällung in der Wärme nicht ausführbar, weil das Thorium dabei hydrolysiert, wie folgende Versuche ergeben:

	I.	II.
Angewendete Thoriummenge:	0·0926 g Th	0·0535 g Th
Gewicht des (scheinbaren) Thoriumoxin- niederschlages:	0·2109 g Th	0·1693 g Th

¹⁶ Nachweis des Thoriums mit Natriumsubphosphat.

	I	II
Oxinrest (titriert):	0·0981 g Th	0·1145 g Th
Thorium, dem titrierten Oxinrest entsprechend:	0·0393 g Th	0·0458 g Th
Thorium als ThO ₂ bestimmt (Kontrolle):	0·0929 g Th	

daher Zusammensetzung des scheinbaren Thoriumoxinniederschlages:

	I.	II.
Oxinrest:	0·0981 g	0·1145 g
Thorium an Oxin gebunden:	0·0393 g	0·0458 g
Th (OH) ₄ ¹⁷	0·0693 g	0·0100 g
	0·2067 g	0·1703 g

Zur Vermeidung der Hydrolyse¹⁵ wurde bei einer großen Zahl von Versuchen in der Kälte gefällt. Wird Oxin unter Umrühren zu einer kalten Thoriumlösung hinzugefügt, so fällt ein eigelber Niederschlag aus, der sich nach kurzer Zeit orangerot färbt und gut filtrierbar ist. Da dieser Niederschlag aber noch immer verhältnismäßig voluminös war, arbeiteten wir für spätere Versuche ein Verfahren zur Fällung des Thoriums in der Wärme aus, bei dem die Hydrolyse vermieden wird. Es zeigte sich jedoch, daß sowohl bei Fällung in der Kälte als auch in der Wärme, gleichgültig, ob das Fällungsmittel tropfenweise oder in einem Guß hinzugefügt wurde, die gefundenen Werte zu hoch ausfielen, welcher Fehler durch einen zu großen Gehalt der Niederschläge an Oxin bedingt wird. Diese Schwierigkeit wurde schließlich durch Extraktion der Thoriumoxinniederschläge mit Alkohol überwunden.

Die endgültige Bestimmungsmethode wird im folgenden beschrieben: Die Thoriumlösung¹⁹ wird nach Zugabe von 5 g Natrium- oder Ammoniumazetat gegen Phenolrot neutralisiert und bei etwa 50° in 2—4%iger essigsaurer Lösung durch Zulauflassen der doppelten berechneten Menge essigsaurer Oxinlösung in dünnem Strahl gefällt. Der anfänglich ausfallende Niederschlag ist eigelb. Man erwärmt nun unter fortwährendem Rühren vorsichtig weiter, bis bei etwa 70° eine rasche Umwandlung des Niederschlages in eine sehr wenig voluminöse, körnig kristallinische, hellrote Form eintritt, die sich beinahe sofort gut absetzt. Man kühlt ab und setzt nun in der Kälte diejenige Menge an 2n NaOH zu, welche nötig ist, um die Essigsäurekonzentration auf etwa 0·3% herabzumindern²⁰.

Der Niederschlag setzt sich gut ab und ist sehr schnell filtrierbar²¹. Wie schon erwähnt, enthält der Niederschlag zuviel Oxin. Das Auswaschen dieses Überschusses gelingt weder mit heißem Wasser (s. auch Anmerkung 18), noch mit 25%igem, warmen Alkohol, von dem Oxin sonst gut, Thoriumoxin dagegen kaum merklich gelöst wird. Behandelt man jedoch vorher den

¹⁷ Berechnet aus der Differenz zwischen der Gesamtmenge Thorium und dem an Oxin gebundenen Thorium.

¹⁸ Interessanterweise trat Hydrolyse auch dann ein, wenn filtrierte Thoriumoxinniederschläge mit heißem Wasser gewaschen wurden.

¹⁹ Gestellt durch Fällung als Oxalat und Glühen zu Oxyd.

²⁰ Dabei ist bei essigsaurer Oxinlösungen die Azidität infolge des Gehalts an freier Essigsäure zu berücksichtigen.

²¹ Wird bei etwa 70° zur Thoriumlösung Oxin tropfenweise statt in einem Guß zugesetzt, so entstehen die roten Thoriumoxinkristalle bereits während der Fällung.

ganzen Niederschlag im Tiegel mit geringen Mengen warmen, über Ätzkalk destillierten Alkohols, so geht das wasserhaltige Thoriumoxin, wie die Färbung zeigt, in die wasserfreie Form über²² und nunmehr läßt sich das überschüssige Oxin mit warmem, 25%igem Alkohol herauswaschen²³. Dies erzielt man am zweckmäßigsten dadurch, daß man den Sintertiegel samt Niederschlag in der von Friedheim und Michaelis²⁴ für die Extraktion von HgS mit Schwefelkohlenstoff angegebenen Vorrichtung mit 30—50 cm³ über Ätzkalk destillierten Alkohols ein bis mehrere Stunden (je nach der Niederschlagsmenge) auf dem Wasserbade extrahiert. Hierauf wird noch mit warmem, 25%igem Alkohol gewaschen, bis die Waschflüssigkeit vollkommen farblos ist. Der Extraktionsalkohol enthält etwas Thorium gelöst. Um auch dieses Thorium noch für die Bestimmung zu gewinnen, kann man den Extraktionsalkohol auf das 2½—3fache verdünnen und mit etwas Natriumazetat versetzen, worauf beim Abkühlen das gelöste Thoriumoxin ausflockt und am besten durch einen anderen Tiegel filtriert und bromometrisch bestimmt wird. Filtration durch den ursprünglichen, die Hauptmenge des Niederschlages enthaltenden Tiegel ist nicht zu empfehlen, weil diese Filtration sehr langsam verläuft. Versuche, statt mit Alkohol mit Azeton zu extrahieren, verliefen nicht zufriedenstellend, vor allem, weil Azeton viel mehr Thoriumoxin löst als Alkohol.

Der Thoriumoxinniederschlag wird nun entweder in Salzsäure gelöst und der Oxinrest titriert oder bei etwa 170° getrocknet und als Thoriumoxin gewogen. Diese Trocknung dauert aber bei großen Niederschlagsmengen viele Stunden, weshalb es in diesem Falle mehr zu empfehlen ist, den Niederschlag zu Oxyd zu verglühen. Überhaupt spricht manches zugunsten dieses Verfahrens. Man kann nämlich sodann die Fällungsmethode bedeutend vereinfachen: nach dem Neutralisieren der Thoriumlösung wird die Essigsäurekonzentration unter Einrechnung der Azidität der zur Fällung benötigten Menge der Oxinlösung auf etwa 0.3—0.4% gebracht, die Lösung auf etwa 50° erwärmt und das Fällungsmittel unter Umrühren in einem Gusse zugesetzt. Sodann wird kurze Zeit auf etwa 70° erwärmt, bis der Niederschlag rot geworden ist und sich absetzt. Man stellt das Becherglas in kaltes Wasser und filtriert nach dem Abkühlen. Als Waschmittel dient heißes Wasser, in welchem Thoriumoxin praktisch unlöslich ist. Ein Auswaschen von überschüssigem Oxin ist unnötig. Der getrocknete Niederschlag wird mit Oxalsäure verglüht. Der gesamte Vorgang der Fällung und Filtration nimmt nur wenig Zeit in Anspruch.

²² Beim Waschen mit Wasser wird dieser gelbgrüne Niederschlag wieder rot.

²³ Es scheint, daß dieser Übergang in die wasserfreie Form mit einem Zerfall des Kristallgefüges verbunden ist, wobei die früher eingeschlossene überschüssige Oxinmenge der Einwirkung der Waschflüssigkeit zugänglich wird.

²⁴ Friedheim und Michaelis, Z. anal. Chem. 34, 1895, S. 526.

Erwähnt sei schließlich noch, daß wir auch versuchten, die Fällung in 70-, 60- und 50%ig alkoholischer Lösung vorzunehmen, um vielleicht so das Mitreißen von überschüssigem Oxin zu vermeiden, doch sind einerseits die dabei entstehenden hellgelbgrünen, also vermutlich kristallwasserfreien Niederschläge von schleimiger Beschaffenheit und daher sehr schlecht filtrier- und auswaschbar, andererseits die Fällungen nicht vollständig, indem ziemlich viel Thorium im Filtrat zu finden ist.

Wir lassen die bisher ausgeführten Beleganalysen in Tabellenform folgen.

Tabelle 3.

A. Titrationen²⁵.

Angewendete Menge Thorium	Bromometrisch gefundene Menge Thorium
<i>g</i>	<i>g</i>
* 0·0082 ²⁶	0·0085
0·0165	0·0172
0·0206	0·0202
0·0412 ²⁷	0·0406
0·0412	0·0408
0·0412	0·0415
0·0698	0·0710
0·0698	0·0689
* 0·0700	0·0695
* 0·0988	0·0974

Mittel: 0·0412
Mittel: 0·0700

B. Gravimetrische Bestimmungen²⁵.

Angewendete Menge Thorium	Gefundene Menge Thorium		
	a) Wägung als Thoriumoxin	b) Kontrolltitration	c) Verglühen
<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>
0·0412	0·0406	0·0400	—
* 0·0535	0·0534	—	—
0·0700	0·0695	0·0691	—
0·0926	0·0942	—	—
0·0926	0·0905	—	—
0·0926	0·0932	0·0923	—
0·0926	0·0914	—	—
0·1523	0·1522	—	—
* 0·2257	0·2253	0·2262	0·2223
* 0·4309	0·4279	—	0·4271

Z u s a m m e n f a s s u n g.

Aus den angeführten Beleganalysen und den geschilderten Eigenschaften des Uranyloxins ergibt sich, daß es eine sehr gut

²⁵ Die angewendeten Pipetten standen in keinem kommensurablen Verhältnis zueinander.

²⁶ Bei den mit * versehenen Bestimmungen wurde die Fällung in der Wärme vorgenommen.

²⁷ Bei diesem Versuche wurde mit Azeton extrahiert.

brauchbare Bestimmungsform des Urans darstellt, die Vorteile bietet, welche die der bekannten Bestimmungsformen übertreffen: nämlich vollkommene Gewichtskonstanz an der Luft, weiters den infolge des hohen Molekulargewichtes niedrigen Urangehalt und endlich die gute Möglichkeit der Filtration und des Auswaschens; hiezu kommt der für die Mikrobestimmung wesentliche Umstand, daß ein Glühen der Niederschläge nicht erforderlich ist.

Auch das Thorium ist bei Einhaltung bestimmter Arbeitsbedingungen mit Oxin quantitativ fäll- und bestimmbar. Handelt es sich nicht um vollkommene Exaktheit, so zeichnet sich die bromometrische Titration durch den Vorzug rascher Ausführbarkeit aus. Die Bestimmungsmethode durch Wägung als Thoriumoxin steht zwar den bisherigen Bestimmungsmethoden des Thoriums kaum nach, übertrifft sie jedoch an Genauigkeit keinesfalls. Verzichtet man aber auf diese Wägungsform und verglüht das Thoriumoxin zu Oxyd, so bietet diese Methode den Vorteil bedeutend schnellerer Durchführbarkeit gegenüber der Fällung als Thoriumoxalat. Versuche, die Oxinbestimmung des Thoriums mit kleinen Mengen auszuführen, sind noch nicht soweit fortgeschritten, um eine Mikroanalyse von Thoriumlösungen zu ermöglichen.
