

Elektrometrische Untersuchungen von Uranylarseniten

Von

R. S. Saxena, Shiva Prasad und M. L. Mittal

Aus dem Department of Chemistry, Malaviya Regional Engineering College,
Jaipur, Indien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 6. Oktober 1967)

Mit Hilfe der pH- und konduktometrischen Titrationsen wurde die Stöchiometrie der Verbindungen untersucht, die bei der Reaktion von Uranylнитrat mit Alkali-Ortho-, Pyro- und Metaarseniten entstehen. Der Verlauf der Titrationskurven zeigt klar die Bildung der Verbindungen $3 \text{UO}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$, $2 \text{UO}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ und $\text{UO}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ in den pH-Bereichen 7,0—9,9 bzw. 6,0—7,5 bzw. 5,0—6,8. Der Anteil von Uranyl in den Alkaliarseniten wächst mit wachsender Konzentration von Na_2O . Die Bildung der Uranylarsenite ist also eine Funktion der H^+ -Ionenkonzentration. Wir fanden, daß die Ausfällung dieser Verbindungen fast quantitativ ist.

The stoichiometry of the compounds formed by the interaction of uranyl nitrate and different alkali arsenites (ortho-, pyro-, and meta-) have been investigated by means of pH and conductometric titrations. The breaks and inflections in titration curves provide cogent evidence for the formation of $3 \text{UO}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$, $2 \text{UO}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ and $\text{UO}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ in pH ranges 7.0—9.9, 6.0—7.5 and 5.0—6.8 respectively. The proportion of uranyl increases with the increase in the concentration of Na_2O molecules in alkali arsenites. The formation of uranyl arsenites is thus a function of H^+ ion concentration. The precipitation of these compounds has been found to be almost quantitative.

Die Reaktion von Alkaliarseniten mit Schwermetallsalzen führt zur Bildung von komplexen Arseniten, deren Zusammensetzung hauptsächlich vom pH-Wert abhängt. Die Adsorption von Arsenoxid an den Metallhydroxiden macht die Untersuchung dieser Verbindungen schwierig. Die Orthoarsenite wandeln sich leicht in Pyro- und Metaarsenite um, die sich in

einem Säure- oder Alkaliüberschuß lösen¹. Infolgedessen können einfache analytische Methoden keine richtigen Aussagen über die Zusammensetzung dieser Verbindungen ergeben. In der Literatur finden sich sehr wenige Angaben über die Arsenite seltenerer Metalle. *Richard*² berichtet von der Bildung des Uranylmetaarsenits $\text{UO}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ bei der Reaktion von Uranylnitrat mit Kaliumtetraarsenit, ohne auf die wichtige Rolle einzugehen, die der pH-Wert bei der Ausfällung von Arseniten spielt. Weiters findet sich in der Literatur keine Untersuchung dieses Systems mit elektrometrischen Methoden, die über die Stöchiometrie dieser und verwandter Verbindungen schlüssigere Aussagen ermöglichen als die herkömmlichen Methoden. Diese Tatsachen veranlaßten uns zu der vorliegenden Arbeit.

Experimenteller Teil

Reagentien: Wir verwendeten p. a. (B. D. H.) Reagentien für Uranyl-nitrat, Natriumhydroxid und Natriummetaarsenit und bereiteten die Lösungen mit luftfreiem Leitfähigkeitswasser. Die Natriumpyroarsenit- und Natriumorthoarsenitlösungen stellten wir her, indem wir die erforderlichen Mengen NaOH zur siedenden Natriummetaarsenitlösung gaben.

Die pH-Werte wurden mit einem Cambridge null deflection pH-Meter gemessen. Wir verwendeten eine Glaselektrode mit einem Anwendungsbereich von pH 0—14, die mit Pufferlösungen von verschiedenem pH-Wert gegen eine gesätt. Kalomelelektrode geeicht wurde. Wir füllten jeweils 5 ml in die Meßzelle, die mit einem Thermostaten auf $35 \pm 0,1^\circ \text{C}$ gehalten wurde. Die beobachteten Veränderungen des pH-Wertes trugen wir als Funktion des zugesetzten Volumens Titrationsflüssigkeit auf und kontrollierten die Endpunkte durch Bestimmung der Maxima der dpH/dV -Kurve. Die Leitfähigkeitsmessungen führten wir mit einem photoelektrischen Konduktometer (W.T.W., Deutschland) durch. Die Endpunkte wurden graphisch ermittelt.

Wir führten eine Reihe von konduktometrischen Bestimmungen und Titrationen mit einer Glaselektrode für verschiedene Konzentrationen der Reaktanten durch, wobei wir sowohl direkte Bestimmungen als auch Rücktitrationen anwandten. Um die Ergebnisse vergleichen zu können, verwendeten wir gleiche Konzentrationen der Reaktanten, die mit den erhaltenen Ergebnissen in Tab. 1 zusammengefaßt sind. Die Abbildungen 1—4 zeigen den Kurvenverlauf der pH-Titrationen und der konduktometrischen Titrationen.

Diskussion

Die Autoren zeigten in einer früheren Arbeit³, daß sich beim schrittweisen Ansäuern von Alkaliarsenitlösungen Metaarsenit und schließlich arsenige Säure in den pH-Bereichen 9,7—10,2 bzw. 4,5—5,5 bildet.

¹ *F. Ephraim*, „Text-Book of Inorg. Chemistry“ (übersetzt von *P. C. L. Thorne* und *E. R. Roberts*), Gurney & Jackson, London (1949), 745.

² *C. Reichard*, Ber. dt. chem. Ges. **27**, 1028 (1894).

³ *R. S. Saxena*, *Shiva Prasad* und *M. L. Mittal*, Z. Anorg. Allgem. Chem., im Druck 1967.

Elektrometrische Untersuchungen zeigten nicht die Bildung von Pyroarsenit an, aber über seine Existenz wurde schon vorher durch andere

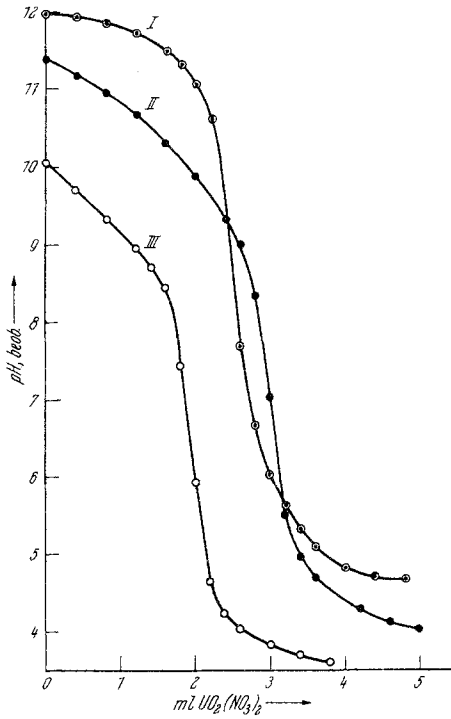


Abb. 1

Abb. 1. Direkte pH-Titrationen von Natriumarseniten (Ortho-, Kurve I, Pyro-, Kurve II, und Metaarsenit, Kurve III). Kurve I: ml M/10- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, die zu 25 ml einer M/300-Lösung von $3 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ gegeben wurden. Kurve II: ml M/30- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, die zu 25 ml einer M/500-Lösung von $2 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ gegeben wurden. Kurve III: ml M/20- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, die zu 25 ml einer M/250-Lösung von $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ gegeben wurden

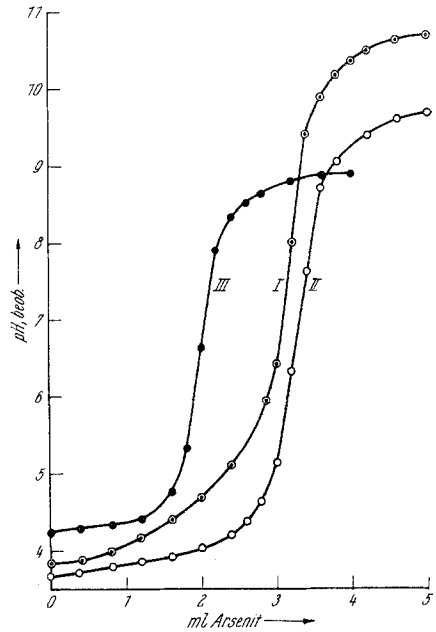


Abb. 2

Abb. 2. Rücktitrationen von Uranylнитrat mit Natriumarseniten (Ortho-, Kurve I, Pyro-, Kurve II, und Metaarsenit, Kurve III). Kurve I: ml M/120- $3 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$, die zu 25 ml einer M/300- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung gegeben wurden. Kurve II: ml M/20- $2 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$, die zu 25 ml einer M/75- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung gegeben wurden. Kurve III: ml M/40- $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$, die zu 25 ml M/500- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung gegeben wurden

Autoren berichtet⁴. Wir hielten es daher für wichtig sicherzustellen, ob sich entsprechende Schwermetallsalze durch doppelte Umsetzung aus-

⁴ F. Ephraim, l. c.¹, S. 761.

fällen lassen. Wir untersuchten daher eine Reihe von Reaktionen zwischen Uranylнитrat und jedem der genannten Alkaliarsenite mit elektrometrischen Methoden auf die Veränderung der H^+ -Ionenkonzentration und die Zusammensetzung der gebildeten Niederschläge.

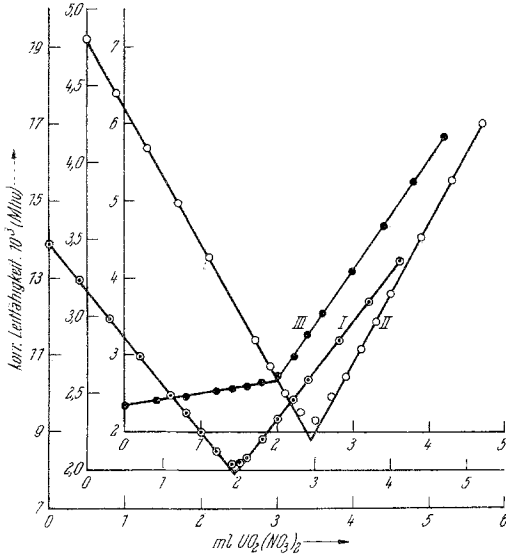


Abb. 3

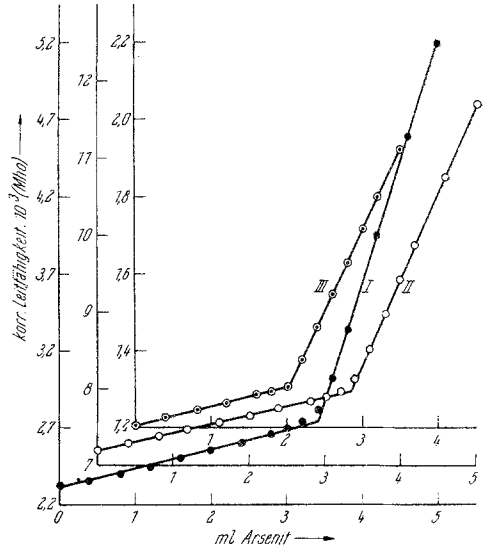


Abb. 4

Abb. 3. Direkte konduktometrische Titrationskurven von Natriumarseniten (Ortho-, Kurve I, Pyro-, Kurve II, und Metaarsenit, Kurve III). Kurve I: ml M/10- $UO_2(NO_3)_2$, die zu 25 ml einer M/300-Lösung von $3 Na_2O \cdot As_2O_3$ gegeben wurden. Kurve II: ml M/30- $UO_2(NO_3)_2$, die zu 25 ml einer M/500-Lösung von $2 Na_2O \cdot As_2O_3$ gegeben wurden. Kurve III: ml M/20- $UO_2(NO_3)_2$, die zu 25 ml einer M/250-Lösung von $Na_2O \cdot As_2O_3$ gegeben wurden

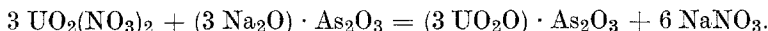
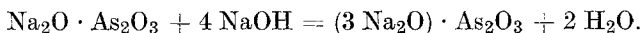
Abb. 4. Konduktometrische Rücktitrationen von Uranylнитrat mit Arseniten (Ortho-, Kurve I, Pyro-, Kurve II, und Metaarsenit, Kurve III). Kurve I: ml M/120-Lösung von $3 Na_2O \cdot As_2O_3$, die zu 25 ml einer M/300-Lösung von $UO_2(NO_3)_2$ gegeben wurden. Kurve II: ml M/20-Lösung von $2 Na_2O \cdot As_2O_3$, die zu 25 ml einer M/75-Lösung von $UO_2(NO_3)_2$ gegeben wurden. Kurve III: ml M/40-Lösung von $Na_2O \cdot As_2O_3$, die zu 25 ml einer M/500-Lösung von $UO_2(NO_3)_2$ gegeben wurden

Titration von Orthoarsenit

Abb. 1 und 2, Kurven I, zeigen die Veränderung der H^+ -Ionenkonzentration bei der Reaktion von $UO_2(NO_3)_2$ mit Natriumorthoarsenit. Bei den direkten Titrations (Abb. 1, Kurve I), bei denen eine Uranylнитratlösung (pH 3,0—4,0) zu einer Orthoarsenitlösung vom pH 11,0—12,8

gegeben wird, beobachtet man eine kontinuierliche Abnahme des pH-Wertes bis zum stöchiometrischen Endpunkt (der Stufe, bei der die Reaktion beendet ist, falls einfach eine doppelte Umsetzung stattfindet). Dort beobachtet man einen plötzlichen Abfall des pH-Wertes bei dem Molverhältnis $\text{UO}_2^{2+} : 2 \text{AsO}_3^{3-}$ gleich 3 : 1, der der Bildung des zitronengelben Uranylorthoarsenits der Zusammensetzung $3 \text{UO}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ im pH-Bereich 7,0—9,9 entspricht. Im Falle der Rücktitrationen (Abb. 2, Kurve I), bei denen Orthoarsenit als Titrationsflüssigkeit verwendet wird, steigt zunächst der pH-Wert allmählich, bis in der Nähe des Endpunktes, wenn die letzten Spuren Uranyl durch Fällung entfernt worden sind, die weitere Zugabe von Arsenit einen ausgeprägten Sprung des pH-Wertes hervorruft, der auf die Fällung von Uranylorthoarsenit hinweist.

Eine Reihe von konduktometrischen direkten Titrationen und Rücktitrationen zwischen Uranylнитrat und Orthoarsenit ergeben deutliche Knicke an den stöchiometrischen Endpunkten ($\text{UO}_2^{2+} : \text{As}_2\text{O}_5^{6-}$ gleich 3 : 1), was auf die Ausfällung von Uranylorthoarsenit gemäß den folgenden Gleichungen hinweist:



Die erhaltenen Kurven zeigen, daß man die Reaktion zwischen Uranylнитrat und Alkaliarsenit gut mit konduktometrischen Titrationen und Titrationen mit einer Glaselektrode verfolgen kann. Die ausgeprägten Maxima der dpH/dV -Kurven und die scharfen Knicke treten bei den stöchiometrischen Endpunkten auf. Die Ausfällung des Uranylorthoarsenits ist fast quantitativ im pH-Bereich 7,0—9,9, und die Genauigkeit beträgt bei den untersuchten Konzentrationen ein Prozent.

Titrationen von Pyroarsenit

Die Pyroarsenitlösung wurde, wie vorher beschrieben, bereitet. Wir führten mehrere konduktometrische (Abb. 3 und 4, Kurven II) und pH-Titrationen (Abb. 1 und 2, Kurven II) mit Uranylнитrat durch, wobei wir sowohl direkt titrierten als auch Rückbestimmungen machten. Die erhaltenen Endpunkte (Tab. 1) zeigen, daß UO_2^{2+} und $\text{As}_2\text{O}_5^{4-}$ sich im Verhältnis 2 : 1 vereinigen, so daß dem gebildeten zitronengelben Uranylpyroarsenit die Formel $2 \text{UO}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ im pH-Bereich 6,0—7,5 zukommt. Die Reaktion kann wie folgt formuliert werden:

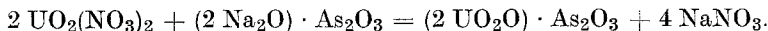
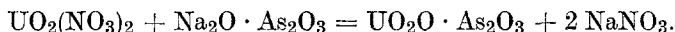


Tabelle 1. Zusammenfassung der Ergebnisse der konduktometrischen und der pH-Titrationen

Molarität der Lösungen	Äquivalenzpunkte (ml)		erhaltene Formel
	Ber.	Gef. pH	
Titrationen der Orthoarsenite			
Direkte Titrationen (Abb. 1 und 3, Kurven I)			
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$			
M/10	M/300	2,5	2,5 2,45 3 $\text{UO}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$
M/20	M/500	3,0	2,95 2,9 3 $\text{UO}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$
M/30	M/800	2,8	2,8 2,75 3 $\text{UO}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$
M/40	M/1000	3,0	3,0 2,9 3 $\text{UO}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$
Rücktitrationen (Abb. 2 und 4, Kurven I)			
M/100	M/60	5,0	5,0 5,1 3 $\text{UO}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$
M/200	M/90	3,75	3,7 3,8 3 $\text{UO}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$
M/300	M/120	3,33	3,3 3,4 3 $\text{UO}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$
M/400	M/150	3,12	3,15 3,0 3 $\text{UO}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$
Titrationen der Pyroarsenite			
Direkte Titrationen (Abb. 1 und 3, Kurven II)			
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$			
M/20	M/200	5,0	5,0 4,85 2 $\text{UO}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$
M/30	M/500	3,0	3,1 2,95 2 $\text{UO}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$
M/40	M/500	4,0	3,95 3,85 2 $\text{UO}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$
M/50	M/700	3,57	3,5 3,5 2 $\text{UO}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$
Rücktitrationen (Abb. 2 und 4, Kurven II)			
M/75	M/20	3,33	3,3 3,35 2 $\text{UO}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$
M/200	M/40	2,5	2,5 2,6 2 $\text{UO}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$
M/350	M/80	2,85	2,8 2,85 2 $\text{UO}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$
M/450	M/100	2,77	2,8 2,8 2 $\text{UO}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$
Titrationen der Metaarsenite			
Direkte Titrationen (Abb. 1 und 3, Kurven III)			
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$			
M/20	M/250	2,0	2,0 1,95 $\text{UO}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$
M/30	M/300	2,5	2,45 2,4 $\text{UO}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$
M/40	M/350	2,85	2,85 2,8 $\text{UO}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$
M/70	M/450	3,88	3,85 3,8 $\text{UO}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$
Rücktitrationen (Abb. 2 und 4, Kurven III)			
M/150	M/20	3,33	3,3 3,35 $\text{UO}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$
M/500	M/40	2,0	2,05 2,05 $\text{UO}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$
M/600	M/60	2,5	2,45 2,55 $\text{UO}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$
M/750	M/80	2,66	2,6 2,6 $\text{UO}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$

Titrationsen von Metaarsenit

Die Bestimmungen erfolgten nach den gleichen Methoden wie für die Pyroarsenite mit Lösungen von Uranylнитrat und Natriummetaarsenit. Die ausgeprägten Knicke und Wendepunkte der Kurven lagen bei dem Molverhältnis $\text{UO}_2^{2+} : \text{AsO}_2^{1-} = 1 : 2$, was der Bildung des zitronengelben Uranylmetaarsenits entspricht. Die im pH-Bereich 5,0—6,8 vor sich gehende Reaktion ist also:



Wir bemerkten, daß es nach jeder Reagenszugabe eine kurze Zeit dauert, bis die Werte des pH und der Leitfähigkeit konstant werden. Kräftiges Rühren bei Annäherung an den Endpunkt wirkt sich günstig aus. Der Zeitbedarf jeder Titration beträgt etwa $\frac{1}{2}$ Stunde. Die Anwesenheit von etwas Äthanol verbessert die Endpunkte und vergrößert den pH-Sprung, da es die Löslichkeit des gebildeten Niederschlages verringert und Hydrolyse und Adsorption auf ein Minimum herabsetzt.

Aus den elektrometrischen Untersuchungen geht klar hervor, daß Uranylнитrat und die verschiedenen Arsenite (Ortho-, Pyro- und Metaarsenit) miteinander unter Bildung der entsprechenden Uranylarsenite reagieren. Es handelt sich dabei um die Verbindungen $3 \text{UO}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$, $2 \text{UO}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ und $\text{UO}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ in den pH-Bereichen 7,0—9,9 bzw. 6,0—7,5 bzw. 5,0.