

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Zur quantitativen Trennung und Bestimmung des Urans. E. F. Kern¹⁾ hatte sich die Aufgabe gestellt, durch eine vergleichende Prüfung der verschiedenen Trennungs- und Bestimmungsmethoden des Urans diejenigen Methoden ausfindig zu machen, welche für die genaue technische Bestimmung des Urans die meiste Empfehlung verdienen.

Bei der Trennung des Urans von den Metallen der fünften und sechsten Gruppe, unter welchen hauptsächlich Kupfer und Blei in Betracht kommen, soll die Lösung auf 50 cc Flüssigkeit nicht mehr als 1 cc konzentrierte Salpetersäure oder Salzsäure enthalten, und die Behandlung mit Schwefelwasserstoff in der Kälte vorgenommen werden.

Die Trennung des Urans vom Vanadin, welche häufig und namentlich bei der Analyse des Carnotits in Frage kommt, bietet keine Schwierigkeiten, wenn nicht zugleich auch Phosphorsäure zugegen ist. Nach C. Friedel und E. Cumenge²⁾ enthält der Carnotit, neben Uranoxyd, Vanadinsäure und Kali, etwas Eisenoxyd und Tonerde, geringe Mengen von Kupfer, Blei und Baryum und in ganz geringer Menge Wismut, Radium und Polonium. Durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure wird der Carnotit in Lösung gebracht und von dem beigemengten Quarzsand getrennt. Das Filtrat wird unter Säurezusatz auf dem Wasserbade wiederholt zur Trockne verdampft, wobei die Vanadinsäure als ein sehr wenig löslicher Niederschlag mit dem Eisenoxyd und der Tonerde abgeschieden wird. Man behandelt mit einer warmen verdünnten Lösung von Ammoniumnitrat und filtriert. Hierbei geht das Uran bei Abwesenheit von Phosphorsäure in Lösung und kann mit Ammoniak gefällt werden, während die auf dem Filter zurückgebliebene Vanadinsäure durch Behandlung mit Ammoniak unter Benutzung eines Trichters mit Glashahn oder eines mit Gummischlauch und Quetschhahn versehenen Trichters gelöst wird. Nach dem Abdampfen der ammoniakalischen Lösung und Glühen des Rückstandes kann die Vanadinsäure gewogen werden.

¹⁾ Chem. News 84, 224, 236, 251, 260, 271 und 283.

²⁾ Comptes rendus 128, 532.

A. C. Langmuir¹⁾ bewirkt die Trennung von Uran und Vanadinsäure mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd. Die schwach salpetersaure Lösung des Minerals wird in einer Verdünnung von etwa 500 cc mit reinem Quecksilberoxyd nahezu neutralisiert und mit einer konzentrierten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt. Nach dem Aufkochen wird der Niederschlag abfiltriert, mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul ausgewaschen, gegläht und als Vanadinsäure gewogen. Im Filtrate kann alsdann das überschüssige Quecksilber mit Schwefelwasserstoff gefällt, der letztere weggekocht und das Uran in üblicher Weise bestimmt werden. Etwa vorhandene Chromsäure, Wolfram- oder Molybdänsäure gehen bei diesem Verfahren mit der Vanadinsäure in den Quecksilberniederschlag über.

O. P. Fritchle²⁾ bestimmt bei der Analyse des Carnotits Uran und Vanadin auf titrimetrischem Wege mit Permanganat. Man befeuchtet 0,5 g des fein gepulverten Erzes in einem Kolben mit einigen Tropfen Wasser und digeriert mit 10 cc Salpetersäure etwa eine Stunde lang bei Siedetemperatur. Hierauf verdünnt man mit 10 cc Wasser, neutralisiert mit gesättigter Sodalösung, gibt noch 5 cc im Überschusse hinzu und versetzt mit 20 cc einer 20-prozentigen Ätznatronlösung. Man erhitzt dann $\frac{1}{2}$ Stunde zu gelindem Sieden und lässt den Niederschlag sich absetzen. Bei dieser Behandlung wird das Vanadin gelöst, während das Uran und das Eisen ungelöst bleiben. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit verdünnter Natronlauge ausgewaschen, weil das Natriumuranat mit reinem Wasser durch das Filter geht. Das Filtrat darf bei der Prüfung mit Salpetersäure und Ferrocyankalium keine Uranreaktion geben. Den Niederschlag löst man auf dem Filter in 20 cc heisser verdünnter Salpetersäure (1:1), verdünnt mit 40 cc Wasser, versetzt mit Ammon, bis ein geringer bleibender Niederschlag entsteht, und gibt 40 cc einer frisch bereiteten, gesättigten Lösung von Ammoniumkarbonat hinzu. Man erhitzt einige Minuten zum Kochen, ohne jedoch das Ammoniumkarbonat zu zersetzen, filtriert den Eisenniederschlag ab und wäscht mit einer 2-prozentigen Ammoniumkarbonatlösung aus. Das Filtrat, welches alles Uran enthält und mit Wasserstoffsuperoxyd in salpetersaurer Lösung keine Vanadinreaktion geben darf, wird mit 20 cc Schwefelsäure (1:1) versetzt und bis zum Entweichen von Schwefel-

1) Paper read before New-York Section March meeting 1901; durch Chem. News 84, 224.

2) Chem. News 82, 258.

säuredämpfen eingekocht. Nach dem Erkalten verdünnt man auf 100 cc, gibt Aluminiumspäne hinzu und kocht $\frac{1}{2}$ Stunde, bis die gelbe Lösung eine seegrüne Farbe angenommen hat. Alsdann dekantiert man in ein Becherglas und titriert die heisse Lösung mit einer Permanganatlösung, deren Titer mit Eisen festgestellt wird. In derselben Weise kann auch das Eisen bestimmt werden, indem man den Eisenniederschlag in Salzsäure löst, die Lösung mit Schwefelsäure verdampft, mit Aluminium reduziert und mit Permanganatlösung titriert.

Das oben erhaltene alkalische, die Vanadinsäure enthaltende Filtrat eignet sich wegen der grossen Salzmenge nur wenig zur Bestimmung des Vanadins. Fritchle bestimmt dasselbe daher in einer besonderen Probe. 0,5 g Carnotit werden nach dem Anfeuchten mit Wasser mit 10 cc Salpetersäure und 10 cc Schwefelsäure in einem Kolben gekocht, bis die Salpetersäure verjagt ist und reichliche Schwefelsäuredämpfe auftreten. Man lässt erkalten, verdünnt und erhitzt die Lösung $\frac{1}{2}$ Stunde mit Aluminiumspänen zum Kochen, wobei das Uran, das Vanadin und das Eisen reduziert werden. Die dekantierte Lösung wird alsdann heiss mit obiger Permanganatlösung titriert. Von dem Gesamtverbrauch an Permanganat wird nun die vorher ermittelte, dem Uran und dem Eisen entsprechende Permanganatmenge abgezogen und das Vanadin aus der Differenz berechnet. Die Endreaktion vollzieht sich beim Vanadin langsam, und das Permanganat muss langsam bis zur bleibenden Rotfärbung zugegeben werden; die Färbung geht hierbei von rot durch blaugrün in gelb und rosa über. Nach dem Verfasser ist das Aluminium dem Zink und der schwefligen Säure als Reduktionsmittel vorzuziehen. Schweflige Säure bewirkt in Vanadinlösungen keine so weit gehende Reduktion wie das Aluminium, da durch diese das Vanadin nur bis zur Blaufärbung reduziert wird und bei der Oxydation nur etwa halb soviel Permanganat erfordert.

Die Methoden, welche bei der Trennung des Urans von den anderen Elementen der dritten und vierten Gruppe gewöhnlich benutzt werden, beruhen auf der Löslichkeit des Uranhydroxyds und des Sulfids in konzentrierten Lösungen der Alkalikarbonate. So hat Pisani die Anwendung von Ammoniumkarbonat, Patera die Anwendung von Natriumkarbonat vorgeschlagen, während Rose nach der Behandlung mit Ammoniumkarbonat noch mit etwas Schwefelammonium versetzt, um eine vollständige Abscheidung des Eisens zu erreichen. Die letztere Methode gibt nach Kern nur wenig befriedigende Resultate, namentlich,

wenn das Uran nur in geringer Menge vorhanden ist. Die Trennung des Urans vom Eisen mit Natriumkarbonatlösung ist vollständig, vorausgesetzt, dass ein grosser Überschuss einer gesättigten Lösung angewandt und nach der Fällung mindestens 15 Minuten im Kochen erhalten wird. Die besten Resultate erhielt Kern bei dem Ausschütteln der salzsauren Lösung mit Äther, welcher das Eisenchlorid aufnimmt, während das Uranylchlorid in der salzsauren Lösung zurückbleibt. Die Urannitrat und Eisenchlorid enthaltende Lösung wurde zweimal mit 10 cc Salzsäure von 1,20 spezifischem Gewicht zur Trockne verdampft, der Rückstand in 10 cc Salzsäure von 1,10 spezifischem Gewicht gelöst, in einen Schütteltrichter von 250 cc Inhalt gebracht und mit derselben Salzsäure nachgespült, bis ein Volumen von 50 cc erreicht war. Alsdann wurden 50 cc alkoholfreier, mit Salzsäure von 1,10 spezifischem Gewicht durchgeschüttelter Äther hinzugegeben und 10 Minuten geschüttelt. Nachdem sich beide Lösungen geschieden hatten, wurde die untere salzsaure Lösung in einen zweiten Schütteltrichter übergeführt, die Ätherlösung zweimal mit je 10 cc obiger Salzsäure nachgewaschen, und die Waschflüssigkeit der Hauptflüssigkeit hinzugefügt. Da das Eisen erst durch wiederholtes Ausschütteln aus der salzsauren Lösung vollständig entfernt wird, musste dieselbe Operation noch ein zweites und drittes mal vorgenommen werden. Die Bestimmung der Metalle wurde hierauf in den entsprechenden Lösungen auf titrimetrischem Wege ausgeführt. Die Methode führte bei Anwendung von 0,09—0,18 g Eisen und 0,09 bis 0,23 g Uran zu sehr befriedigenden Resultaten.

Die Trennung des Urans von Kobalt, Nickel und Zink lässt sich nach Wolcott Gibbs in der Weise ausführen, dass man die neutrale oder fast neutrale Lösung mit Natriumazetat im Überschuss und einigen Tropfen Essigsäure versetzt und in die kochende Lösung Schwefelwasserstoff einleitet. Rose trennt Uran von Kobalt, Nickel und Zink mit Baryumkarbonat bei Gegenwart von Chlorammonium. Dieses Verfahren ist von C. Rammelsberg mit gutem Erfolg benutzt worden.

Die Trennung des Urans von den Alkalien und den alkalischen Erden kann durch dreimalige Fällung mit Ammoniak in heisser Lösung bei Gegenwart von Chlorammonium, oder auch durch Fällung mit überschüssigem Ammoniumphosphat bei Gegenwart von Ammoniumazetat erfolgen; auch die letztere Fällung muss in heisser Lösung vorgenommen und das Kochen mindestens 15 Minuten fortgesetzt werden. G. Alibegoff¹⁾

1) Vergl. diese Zeitschrift 26, 632 (1887).

hat für den genannten Zweck die Abscheidung des Urans mit geschlammtem Quecksilberoxyd empfohlen. Baryum, Strontium und Kalzium können auch mit Schwefelsäure und Alkohol aus schwach salzsaurer Lösung abgeschieden werden. Am besten führt jedoch in allen Fällen die elektrolytische Abscheidung des Urans zum Ziel. Bei diesem Verfahren, das von E. F. Smith¹⁾ herrührt, wird das Uran aus der Lösung der Azetate als ein hydratisches Protosesquioxid abgeschieden. M. Heidenreich²⁾ konnte zwar nach dieser Methode keine brauchbaren Resultate erhalten, doch haben E. F. Smith und D. L. Wallace³⁾ durch neuere Versuche die Brauchbarkeit der Methode bestätigt. E. F. Smith hat auch in Gemeinschaft mit L. G. Kollock⁴⁾ sehr gut stimmende Versuchsergebnisse über die elektrolytische Abscheidung des Urans aus der Lösung des Azetats, des Nitrats und des Sulfats mitgeteilt. Gute Resultate wurden bei der Trennung von Baryum, Kalzium, Magnesium und Zink erhalten, dagegen gelang die Trennung von Nickel- und Kobaltsalzen nicht, da diese wie auch Eisen- und Chromoxydsalze die Elektrolyse störend beeinflussen.

Kern verfuhr bei der elektrolytischen Abscheidung des Urans in folgender Weise. Als Kathode diente eine Platinschale von 150 oder 250 cc Inhalt und als Anode ein dicker, zu einer flachen Spirale gewundener Platindraht. Die etwa 0,1 g Uranoxyduloxyd enthaltende Lösung wurde mit 1—2 g Natriumazetat (bei Gegenwart von Alkalisalzen ist dieser Zusatz unnötig) und 1—2 cc 50-prozentiger Essigsäure versetzt. Nach dem Verdünnen auf 125—200 cc wurde auf 65° C. erhitzt und die Abscheidung des Urans mit einem Strom von $ND_{140} = 0,60—0,70$ Ampère und 6—8 Volt bewirkt; die Abscheidung war nach 5—7 Stunden beendet. Der schwarze Niederschlag wurde nach dem Abgiessen des Elektrolyten mit warmem Wasser gewaschen, etwa 15 Minuten auf Rotglut erhitzt und als Uranoxyduloxyd (U_3O_8) gewogen. Um Verlusten vorzubeugen muss der Elektrolyt samt Waschwasser durch ein Filter gegossen, dasselbe verbrannt und die Asche in die Schale gegeben werden. Bei Anwendung von 0,15 g Uranoxyduloxyd ist der Strom auf $ND_{100} = 0,70—1,0$ Ampère zu verstärken und die Lösung auf 65—70° C. zu erhitzen; nach Beginn der Elektrolyse kann jedoch

1) Vergl. diese Zeitschrift **21**, 260 (1882).

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **29**, 1587.

3) The Journal of the American Chemical Society **20**, 279.

4) The Journal of the American Chemical Society **23**, 607.

das Erhitzen unterbleiben. Die Elektrolyse grösserer Uranmengen bietet Schwierigkeiten.

Bei der Analyse von Uranphosphatniederschlägen, welche sich bei der Elektrolyse ergeben hatten, schieden C. Friedel und E. Cumenge¹⁾ die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode ab und bestimmten das Uran im Filtrat durch dreimalige Fällung mit Ammon.

Die Abscheidung des Urans mit Ammoniak wurde von Kern folgendermassen vorgenommen. Die etwa 0,2 g Uran enthaltende Lösung wurde in einer Verdünnung von 150—200 cc zum Kochen erhitzt, mit etwas konzentrierter Salpetersäure versetzt und nach Zufügen von 5—10 g Chlorammonium oder Ammoniumnitrat heiss mit Ammoniak gefällt. Das Kochen wird zweckmässig etwa 20 Minuten fortgesetzt, damit das Ammoniumuranat kristallinisch wird und sich besser filtrieren lässt. Der Niederschlag wurde durch wiederholtes Dekantieren und auf dem Filter mit einer heissen 2-prozentigen Ammoniumchloridlösung ausgewaschen, in einem Platin- oder Porzellantiegel geglüht und als Uranoxyduloxyd gewogen. Es ist nicht nötig, den Niederschlag vom Filter zu trennen. Wenn das Filter verbrannt ist, glüht man den Niederschlag im offenen schief liegenden Tiegel 15 Minuten über der Gebläseflamme und lässt über einem allmählich kleiner zu stellenden Bunsen-Brenner langsam erkalten. Das gewogene Uranoxyduloxyd im Wasserstoffstrom zu reduzieren und zur Kontrolle als Uranoxydul (UO_2) zu wägen, hat sich nach den Versuchen des Verfassers als unzuverlässig erwiesen.

Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Urans als Uranphosphat lässt sich die gelatinöse Beschaffenheit des Niederschlags vermeiden, wenn man die Fällung mit Ammoniumphosphat vornimmt und einige Zeit zum Kochen erhitzt. Eine Lösung, welche etwa 0,2 g Uran enthielt, wurde mit etwas Salpetersäure versetzt, auf 150 cc verdünnt, zum Kochen erhitzt und mit Ammoniak von 0,9 spezifischem Gewicht neutralisiert. Von letzterem wurden dann noch 1—10 cc im Überschuss hinzugegeben, der Niederschlag mit 50-prozentiger Essigsäure wieder in Lösung gebracht und noch 1—5 cc überschüssige Essigsäure hinzugefügt. Die Lösung wurde hierauf in der Siedhitze mit einer gesättigten Ammoniumphosphatlösung gefällt, indem von dieser etwa das $1\frac{1}{2}$ fache der theoretisch erforderlichen Menge hinzugegeben wurde. Das Kochen wurde $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde fortgesetzt, der Niederschlag nach dem Absitzen

¹⁾ The Journal of the American Chemical Society **10**, 135.

abfiltriert und mit einer heissen 2-prozentigen Ammoniumchloridlösung ausgewaschen. Der getrocknete Niederschlag wurde vom Filter getrennt, dieses im Porzellantiegel eingäschert, der Niederschlag hinzugebracht und etwa 5 Minuten auf Rotglut erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag mit konzentrierter Salpetersäure befeuchtet, nochmals 10—20 Minuten über einem Bunsen-Brenner gelinde geglüht und als Uranylpyrophosphat $[(\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7]$ gewogen. Wird bei dem Glühen die niedere Rotglut überschritten, so zeigt der Niederschlag besonders im Platintiegel leicht eine grüne Farbe; in solchem Falle genügt es, den Niederschlag nochmals mit konzentrierter Salpetersäure zu befeuchten, und wieder über einer kleinen Flamme auf niedere Rotglut zu erhitzen.

Beide gewichtsanalytische Methoden, die Bestimmung als Uranoxyduloxyd und als Uranylpyrophosphat, geben durchaus zuverlässige Resultate. Rascher ausführbar ist jedoch das titrimetrische Verfahren, nach welchem das Uran in schwefelsaurer Lösung mit Zink reduziert und in einer Kohlensäureatmosphäre mit Permanganat titriert wird. Dieses Verfahren, das zuerst von A. Belohoubeck¹⁾ vorgeschlagen wurde und bereits mehrfach modifiziert worden ist, wurde von Kern in folgender Weise ausgeführt.

Die Urannitratlösung wurde mit 10—15 cc konzentrierter Schwefelsäure bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen verdampft und nach dem Erkalten in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit Wasser unter weiterem Zufügen von Schwefelsäure auf 100—200 cc verdünnt. Die Reduktion geht am besten von statten, wenn auf 4—5 Teile Lösung 1 Teil Schwefelsäure vorhanden ist. Nach Zugabe von 50 g reinem Zink wurde die Reduktion in dem mit einem Trichter verschlossenen Kolben bei Siedetemperatur vorgenommen und bei Anwendung von 0,1 g Uran nach etwa einer Stunde eine vollständige Reduktion erreicht, während bei 0,2 g Uran eine Zeitdauer von mindestens $1\frac{1}{2}$ Stunden erforderlich war. Die Reduktion geht gleich gut mit Aluminium und Magnesium, mit dem Unterschiede, dass sich diese Metalle rascher lösen als das Zink. Nach beendeter Reduktion wurde die Lösung sofort in den Titrationskolben übergelassen, in welchem sich 1 g wasserfreies Natriumkarbonat befand, und der Reduktionskolben mit kaltem Wasser nachgespült, worauf die Titration mit Permanganatlösung in einer Verdünnung von etwa 600 cc vorgenommen wurde. Die von Kern mitgeteilten Analysenresultate beweisen

¹⁾ Vergl. diese Zeitschrift 6, 120 (1867).

die Zuverlässigkeit der Titrationsmethode. Unbrauchbare Resultate wurden dagegen erhalten bei der Reduktion in salzsaurer Lösung und bei der Reduktion mit Zinnchlorür.

Kern hatte bei einigen Versuchen die Reduktion der Uranlösung mit Zink unter Anwendung des Jones'schen Reduktors¹⁾ vorgenommen. Die Menge der Schwefelsäure soll hierbei so bemessen werden, dass auf 5—6 Teile der Lösung 1 Teil freie Schwefelsäure vorhanden ist. Man lässt die auf 100—150 cc verdünnte Lösung durch eine mit granuliertem, amalgamiertem Zink gefüllte Bürette in einen Erlenmeyer'schen Kolben fließen, der 1 g kohlensaures Natron enthält und spült mit etwa 250 cc Wasser nach.

O. S. Pulman²⁾ hat bei einer Prüfung dieses Verfahrens gefunden, dass dasselbe stets zu hohe Resultate gibt, weil das Uranylsulfat unter den angegebenen Bedingungen zum Teil unter die UO_2 -stufe reduziert wird. Es lassen sich jedoch richtige Resultate erreichen, wenn man die reduzierte Lösung durch die Luft in eine offene Porzellanschale tropfen lässt, wobei der unter die UO_2 -stufe reduzierte Anteil wieder zu dieser Stufe zurückoxydiert wird, ohne dass eine merkliche Oxydation zur UO_3 -stufe erfolgt. Das günstigste Säureverhältnis ist nach Pulman 1:6. Die Methode kann auch bei der Bestimmung der Phosphorsäure als Ammoniumuranphosphat benutzt werden, wenn man den in einem Gooch'schen Tiegel auf sehr feinem Asbest gesammelten und mit verdünntem Ammoniumazetat und etwas Essigsäure ausgewaschenen Niederschlag in Schwefelsäure löst und in vorstehender Weise weiter verfährt.

Die verschiedenen Trennungs- und Bestimmungsmethoden des Urans brachte Kern vergleichend bei der Analyse des Uranpecherzes zur Anwendung. Das Uran wurde zunächst nach der bekannten Methode von A. Patera³⁾ als Natriumuranat abgeschieden, nachdem zuvor die Kieselsäure und die aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle entfernt worden waren. Das ausgewaschene Natriumuranat wurde sodann wieder in Lösung gebracht und in der Lösung das Uran nach den obigen Methoden als Oxyduloxyd, als Phosphat, sowie auf titrimetrischem und auf elektrolytischem Wege bestimmt. Bei weiteren Versuchen wurde statt der Methode von Patera die

1) Vergl. diese Zeitschrift 29, 597 (1890).

2) American Journ. of science S. [4] 16, 229.

3) Vergl. diese Zeitschrift 5, 228 (1866).

Äthermethode zur Trennung benutzt. Die durch Aufschliessen des Uranpecherzes mit verdünnter Salpetersäure erhaltene Lösung wurde von der Kieselsäure und den durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbaren Metallen befreit, das Filtrat nach der Entfernung des Schwefelwasserstoffs mit Salpetersäure oxydiert und mit überschüssigem Ammoniak gefällt. Der hauptsächlich aus Eisenoxydhydrat und Ammonium-uranat bestehende Niederschlag wurde abfiltriert, mit 2 prozentiger Salmiaklösung ausgewaschen und wieder in Salzsäure gelöst. Die salzsaure Lösung wurde alsdann nach der Äthermethode, wie oben angegeben, vom Eisen befreit, die geringe Äthermenge entfernt und nach dem Neutralisieren mit Ammon durch Behandlung mit kohlensaurem Ammon sonstige Metalle abgeschieden. In dem Filtrate konnte hierauf das Uran nach den verschiedenen Methoden bestimmt werden.

Die nach der Äthermethode erhaltenen Resultate zeigen eine sehr gute Übereinstimmung, während die Übereinstimmung bei der Trennung nach Patera eine weniger gute, aber immerhin befriedigende ist.

W. F. Hillebrand¹⁾ benutzte nach einer älteren Mitteilung bei der Gesamtanalyse des Uranpecherzes die folgende Methode. Man behandelt 2 g Erz bei Wasserbadtemperatur mit möglichst wenig verdünnter Salpetersäure, um die Gangart möglichst unzersetzt zu lassen. Aus dem Filtrat scheidet man die Kieselsäure ab, fällt das Blei mit Schwefelwasserstoff, verjagt den letzteren und fällt Eisen und Mangan mit Schwefelammonium, während man das Uran durch Ammoniumkarbonat und Ammon in Lösung hält. Eisen und Mangan sind erforderlichenfalls ein zweites Mal mit Schwefelammonium bei Gegenwart von Ammoniumkarbonat und Ammon zu fällen. Nachdem man das Filtrat durch Erhitzen vom Ammoniumkarbonat befreit²⁾ und den Niederschlag in Salpetersäure gelöst hat, fällt man mit einer frisch bereiteten Lösung von Schwefelammonium in einer Platinschale und erhitzt die bedeckte Schale eine Stunde auf dem Wasserbade. Etwa vorhandene Magnesia und Alkalien erhält man im Filtrat, während die geringe Menge Kalzium mitgefällt wird. Der abfiltrierte Niederschlag, welcher aus Erden, Uranoxyd und beigemengtem Schwefel besteht, wird in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, mit Wasser

1) Chem. News **64**, 221, 230, 244, 255, 279, 292 und 303.

2) Der Verfasser hat bei späteren Versuchen das Verfahren hier vereinfacht, da sich bei einiger Übung der Punkt erkennen lässt, wenn die Erden nahezu vollständig gefällt sind und das Uran noch in Lösung ist.

aufgenommen und heiss mit Oxalsäure und 2 bis 3 Tropfen oxalsaurem Ammon gefällt. Die Oxalate werden abfiltriert und mit einer verdünnten Oxalsäurelösung ausgewaschen. Das Filtrat, welches noch seltene Erden und etwas Kalzium enthält, wird zur Trockne verdampft, die Oxalsäure durch Glühen zerstört, der Rückstand in Salpetersäure gelöst und mit etwas mehr Schwefelsäure verdampft, als zur Überführung in Sulfate erforderlich ist. Man löst in wenig Wasser, gibt die $2\frac{1}{2}$ bis 3 fache Menge Alkohol hinzu und filtriert den aus Kalziumsulfat und den Sulfaten einiger seltenen Erden bestehenden Niederschlag nach längerem Stehen ab. Die Trennung der seltenen Erden vom Kalzium kann sodann durch Fällung mit Ammoniak bewirkt werden. Das alkoholische Filtrat wird verdampft, der Rückstand geglüht, in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Ammon gefällt und der Niederschlag wiederholt an der Luft und im Wasserstoffstrom bis zum konstanten Gewicht geglüht. Der gewogene Uranniederschlag ist anscheinend nie ganz frei von seltenen Erden. Um diese abzuschneiden, behandelt man die getrockneten Nitate mit Äther, löst die zurückbleibenden Nitate in Wasser unter Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure und fällt nach dem Verdampfen zur Trockne die heisse, wässrige Lösung mit Oxalsäure; die Behandlung mit Äther wird zweckmässig wiederholt. Die an den verschiedenen Stellen sich ergebenden Erden werden zusammen gewogen; sie enthalten jedoch meist noch etwas Kalzium und geringe Mengen von Uran. Man löst die Erden in etwas verdünnter Schwefelsäure und trennt das Thor, Cer, Lanthan und Didym vom Yttrium, indem man die möglichst neutrale Lösung mit Kaliumsulfat versetzt. Thor und Cer können von Lanthan und Didym getrennt werden, wenn man die Hydrate der Erden in Natronlauge suspendiert und längere Zeit einen Strom von Chlorgas hindurchstreichen lässt. Die Trennung von Thor und Cer lässt sich durch Kochen mit Natriumhyposulfit bewirken. Anscheinend wurden zuweilen auch geringe Mengen von Zirkon gefunden, sie konnten jedoch nicht mit Sicherheit identifiziert werden. Die Erden der Yttriumgruppe und die kleine Menge Uran werden aus der Kaliumsulfatlösung mit Ammoniak gefällt, in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und die Erden aus der wässrigen Lösung mit Oxalsäure gefällt. Der Niederschlag muss auf Kalzium geprüft werden, ebenso das das Uran enthaltende Filtrat und die das Kaliumsulfat enthaltende Lösung. Das

sich ergebende Kalzium und Uran muss von dem oben ermittelten Gewicht der Erden in Abzug gebracht werden.

Bei der Bestimmung des im Uranpecherz enthaltenen Uranoxyduls (UO_2) wurde das Erz in zugeschmolzenen Röhren mit Schwefelsäure aufgeschlossen. Unter Anwendung von ziemlich starker Schwefelsäure bildeten sich hierbei grüne Kristalle eines Thoriumuransulfats, das in Wasser fast unlöslich ist. Diese Schwierigkeit wird vermieden, wenn man die konzentrierte Schwefelsäure mit 6 Volumteilen Wasser verdünnt. 0,3 bis 0,5 g des Minerals wurden in eine Röhre gebracht und mit 2 cc Wasser zum Kochen erhitzt, um die Luft aus dem Pulver zu entfernen. Nach einigem Erkalten wurden je nach der angewandten Substanzmenge und der Grösse der Röhre 15—30 cc der verdünnten Schwefelsäure hinzugefügt und Kohlensäure in die Röhre eingeleitet. Die Kohlensäure wurde hierbei durch eine dünne Glasröhre geführt, welche aus demselben Glase bestand, wie die Zersetzungsröhre; beide Röhren wurden zusammen abgeschmolzen, während die Kohlensäure passierte, sodass jedes Hinzutreten von Luft ausgeschlossen war. Hierauf wurde die Röhre in einem Luftbad über Nacht auf 150 bis 175° C. erhitzt, die erhaltene Lösung unter Zusatz von Schwefelsäure auf etwa $\frac{1}{2}$ l verdünnt und möglichst rasch mit einer verdünnten Permanganatlösung titriert.

Der Verfasser hat auch eine gewichtsanalytische Bestimmung des Uranoxyduls versucht, indem er das Uranpecherz mit Flusssäure zersetzte. Bei genügend langer Einwirkung wird das Erz durch Flusssäure vollständig aufgeschlossen und das UO_2 mit den Erdmetallen und dem Blei als unlösliches Fluorid gefällt. Wenn die Versuche auch nicht zu befriedigenden Ergebnissen führten, so glaubt der Verfasser doch, dass sich das Verfahren verbessern lässt; es würde dann in Verbindung mit der vorstehenden Titrationsmethode eine Bestimmung sowohl des Oxydationszustandes des Urans, als auch des Eisens möglich werden.

Hillebrand teilt die vollständigen Analysen zahlreicher Uranpecherze von den verschiedensten Fundstätten mit. In seiner Arbeit behandelt er sehr eingehend das Vorkommen und die Bestimmung des Stickstoffs in den Uranmineralien. Aus seinen Mitteilungen ist hervorzuheben, dass bis über 2,5 % Stickstoff in dem Uranpecherz vorkommen, namentlich reich an Stickstoff sind diejenigen Varietäten, welche auch reich an seltenen Erden sind. Der Stickstoff entwickelt sich als solcher bei der Behandlung des Erzes mit nicht oxydierenden

Säuren und beim Schmelzen mit Alkalikarbonaten im Kohlensäurestrom; beim Glühen mit Natronkalk und Zucker wurden nur Spuren von Ammoniak gebildet.

Die späteren Arbeiten von Ramsay haben ergeben, dass das aus den Uranmineralien gewonnene Gas hauptsächlich aus Helium besteht, und Tilden¹⁾ und A. Gautier²⁾ haben erkannt, dass das Vorkommen von Gasen in Eruptivgesteinen eine allgemeine Erscheinung ist. Die Frage, ob das in den Uranmineralien enthaltene Gas okkludiert oder chemisch gebunden ist, ist von verschiedenen Seiten behandelt worden. So hat V. Kohlschütter³⁾ die Bindungsart des Stickstoffs und des Heliums festzustellen versucht, indem er das Verhalten des Urans und des Thors gegen diese Gase prüfte. Den beiden Metallen kommt eine ganz besondere Verbindungsfähigkeit gegenüber dem Stickstoff zu, und aus den von dem Verfasser dargestellten, sehr beständigen Nitriden des Urans und des Thors lässt sich der Stickstoff wie bei den Uranmineralien leicht durch oxydierende Substanzen als Stickgas, als Ammoniak jedoch nur beim Schmelzen mit Alkali abspalten. Findet sich somit für das Vorkommen von Stickstoff in den Uranmineralien eine einfache Erklärung, so ist anzunehmen, dass auch das Helium chemisch gebunden ist. Die in dieser Richtung von Kohlschütter angestellten Versuche haben zwar nur zu negativen Ergebnissen geführt, in welchen man jedoch nach dem Verfasser keine völlige Widerlegung der Annahme einer chemischen Bindung des Heliums sehen darf.

Wie oben erwähnt, hat Hillebrand das als Uranoxydul (UO_2) im Uranpecherz vorhandene Uran als unlösliche Fluorverbindung abgetrennt und zu bestimmen versucht. Die Fällung des Urans mit Fluorwasserstoffsäure als unlösliche Uranfluorverbindung, die dem Typus UX_4 anzugehören scheint, wird auch von F. Giolitti⁴⁾ empfohlen. Man versetzt die das Uran als UX_4 enthaltende Lösung — Uranylsalze sind vorher zu reduzieren — in einem Platintiegel mit etwas überschüssiger Flusssäure. Der grüne Niederschlag wird durch mehrmaliges Dekantieren, dann auf dem Filter in einem Guttaperchatrichter ausgewaschen und im offenen Tiegel bis zur Gewichtskonstanz geglüht,

1) Chem. News **75**, 169.

2) Ann. chim. phys [7] **22**, 5.

3) Liebig's Annalen der Chemie **317**, 158.

4) Gazz. chim. ital. **34**, II, 166; Chem. Zentralblatt **75**, II, 1071.

wobei die Fluorverbindung in Uranoxyduloxyd übergeht, das zur Kontrolle noch im Wasserstoffstrom reduziert und als Oxydul (UO_2) gewogen werden kann.

Der Verfasser teilt Beleganalysen von Uranylazetat und Uranylammoniumkarbonat mit, welche nach der Reduktion der Salze mit Zink und Salzsäure, Zinnchlorür oder auf elektrolytischem Wege gute Resultate lieferten.

Zur kolorimetrischen Bestimmung kleiner Mengen von Uran in Mineralien hat A. Bruttini¹⁾ eine Methode vorgeschlagen, welche auf der Reaktion zwischen Urannitrat und Ferrocyankalium beruht. Die durch Ferrocyankalium in verdünnten Uranlösungen hervorgerufene rote Färbung gibt sich noch deutlich zu erkennen, wenn man einen Tropfen Ferrocyankaliumlösung zu 100 cc einer Uranlösung gibt, welche pro Kubikzentimeter 0,00001 g Uran enthält. Um die Methode anwenden zu können, muss das Uran zunächst von allen anderen Metallen getrennt werden. Hierbei benutzt man die Nichtfällbarkeit des Urans durch Schwefelammonium bei Gegenwart von kohlensaurem Ammon. Das zu untersuchende Mineral wird mit konzentrierter Salpetersäure zersetzt, zur Trockne verdampft und der Rückstand auf dem Sandbade erhitzt, bis keine salpetrige Säure mehr entweicht. Den Rückstand behandelt man mit verdünnter Salpetersäure und heissem Wasser, filtriert und wäscht aus. Zu dem Filtrate gibt man einen Überschuss eines Gemisches gleicher Teile von Schwefelammonium und 10-prozentigem kohlensaurem Ammon, erwärmt gelinde, lässt absitzen, filtriert und wäscht mit Wasser aus, dem man etwas Schwefelammonium und kohlensaures Ammon hinzufügt. Nachdem man den grössten Teil des kohlensauren Ammons durch Erhitzen zerstört hat, zersetzt man den Rest des Karbonats mit etwas Salpetersäure, um die Sulfide des Arsens, Antimons, Zinns und Nickels mit Schwefel gemengt zu fällen. Man filtriert ab und bringt das Filtrat auf 50 cc. Da die Lösung noch etwas Nickel und Kupfer enthalten kann, prüft man 10 cc derselben mit einigen Tropfen einer Ferricyankaliumlösung, wodurch beide Metalle gefällt werden. Sind Kupfer und Nickel nicht zugegen, so verdampft man den Rest der Lösung und erhitzt den Rückstand mälsig, um die freie Salpetersäure und das Ammonnitrat zu vertreiben; grössere Mengen beider Substanzen würden die Reaktion zwischen Uran und Ferrocyan-

¹⁾ Gazz. chim. **23**, 251; Chem. Zentralblatt **64**, 1, 1046,

kalium stören. Den Rückstand, der aus Uranssesquioxidhydrat oder Sesquioxid besteht, löst man in möglichst wenig stark verdünnter Salpetersäure und bringt die Lösung auf das ursprüngliche Volumen, worauf man zur kolorimetrischen Bestimmung schreitet.

Sind dagegen Kupfer und Nickel vorhanden, so fällt man das Uran mit überschüssigem Ammoniak, filtriert und löst den ausgewaschenen Niederschlag wieder in Salpetersäure. Man bereitet eine Lösung von Urannitrat, welche pro Kubikzentimeter 1 mg metallisches Uran enthält, versetzt 5 cc dieser Lösung mit einigen Tropfen einer 10-prozentigen Ferrocyankaliumlösung und verdünnt auf 100 cc. Diese Lösung dient nun als Vergleichslösung, sie enthält im Kubikzentimeter 0,00005 g Uran.

Zum qualitativen Nachweis und zur Trennung geringer Mengen von Uran hat Th. Fairley¹⁾ die Reaktion mit Wasserstoffsuperoxyd empfohlen, über welche schon frühere Angaben des Verfassers vorliegen. Die Reaktion, welche in umgekehrter Weise auch zum Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds dienen kann, beruht auf der Bildung eines Niederschlags von UO_4 . Der Niederschlag scheidet sich selbst aus einem grösseren Flüssigkeitsvolumen ab, so dass er gewogen oder auch titrimetrisch bestimmt werden kann, wenn keine störenden Substanzen vorhanden sind. Es können noch 0,5 mg Uran oder 0,05 mg Wasserstoffsuperoxyd nachgewiesen werden, und auf Zusatz von Alkohol geben selbst 0,25 mg Uran oder 0,025 mg Wasserstoffsuperoxyd nach längerem Stehen noch eine deutliche Trübung.

Eine Reaktion der Uransalze und des Wasserstoffsuperoxyds wird auch von J. Aloy²⁾ mitgeteilt. Versetzt man eine Uranverbindung mit Wasserstoffsuperoxyd und festem Kaliumkarbonat oder einer sehr konzentrierten Lösung des letzteren, so ergibt sich eine schön rot gefärbte Lösung, die auf Zusatz von 2—3 Teilen starken Alkohols eine rote Fällung bildet. Diese Reaktion zeigt sich sowohl bei Uranoxyd-, als auch bei Oxydulverbindungen; wasserfreie Oxyde werden zweckmässig zuvor in das Nitrat übergeführt. Metalle, deren Salze mit überschüssigem Kaliumkarbonat einen unlöslichen Niederschlag bilden, stören die Reaktion nicht. Mit Kaliumbikarbonat erhält man eine gelbe Lösung, deren Farbe beim Erhitzen in Rot übergeht. Die

¹⁾ Chem. News **62**, 227.

²⁾ Bull. de la soc. chim. de Paris [3] **27**, 734.

Reaktion kann auch zum Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds dienen, wenn man eine Lösung von Urannitrat in 95-prozentigem Alkohol mit einigen Tropfen der zu untersuchenden Lösung und mit festem Kaliumkarbonat versetzt. Vorhandenes Wasserstoffsuperoxyd wird alsdann durch die Bildung eines roten Niederschlags oder einer rot gefärbten Lösung angezeigt.

Bei dieser Reaktion wird die Uranverbindung durch das Wasserstoffsuperoxyd zunächst in weisses Uranperoxydhydrat verwandelt, das durch das Kaliumkarbonat unter Bildung der roten, sehr unbeständigen Verbindungen zersetzt wird.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner unter Mitwirkung von **A. Oswald**.

1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Beiträge zur mikrochemischen Analyse organischer Verbindungen, und zwar der Aldehyde, liefert H. Behrens¹⁾ in einer längeren Arbeit.

Einleitend bespricht der Verfasser zunächst im allgemeinen das Verhalten der Aldehyde gegenüber gewissen Reagenzien; er erwähnt die Reaktion mit Phenylhydrazin und ammoniakalischer Silberlösung und empfiehlt namentlich für mikroskopische Beobachtungen die Einwirkung einer Lösung von Chinolin und Kaliumferricyanid mit überschüssiger Salzsäure.

Zur Unterscheidung von Aldehyden und Ketonen dient ihr Verhalten zu Urethan und aromatischen Aminen, wobei von letzteren hauptsächlich p-Phenylendiamin und m-Amidophenol in Betracht kommen.

Zur Unterscheidung von aliphatischen und aromatischen Aldehyden kann Nitrierung, Bromierung und Bildung von Triphenylmethanderivaten herangezogen werden.

¹⁾ Chemiker-Zeitung **26**, 1125; vom Verfasser eingesandt. Vergl. auch diese Zeitschrift **41**, 269 und **43**, 333.