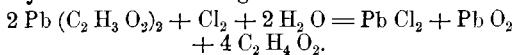


durch noch eine Fällung entstehen sollte, weitere Bleilösung zu. Lässt man nun die Mischung, zweckmässig in nicht verschlossener Kochflasche, unter öfterem Umschütteln stehen, so verliert sich allmählich der Chlorgeruch, indem ein Theil des Chlors abdunstet, der grösste Theil aber — einwirkend auf das im Überschusse vorhandene essigsäure Bleioxyd — Chlorblei, Bleihyperoxyd und freie Essigsäure liefert:



Nach 8 bis 10 Stunden ist der Geruch nach Chlor vollständig verschwunden.

Handelt es sich nun bloss um den Nachweis der Chlorsäure, so filtrirt man den Niederschlag ab, fällt aus dem Filtrate das Bleioxyd durch in geringem Überschusse zugesetzte verdünnte Schwefelsäure, filtrirt, versetzt das Filtrat mit einer geringen Menge Indigolösung und fügt dann tropfenweise ein wenig einer Auflösung von schwefliger Säure in Wasser zu. Ist Chlorsäure zugegen, so wird dieselbe durch die schweflige Säure reducirt und die niedrigeren Sauerstoffstufen des Chlors oder, wenn die Reduction weiter fortgeschritten ist, das Chlor zerstören das Indigblau. Dass man nicht zu viel schweflige Säure zusetzen darf, ergibt sich leicht, wenn man bedenkt, dass in dem Falle die Wirkung des Chlors aufgehoben wird, weil dann unter Wasserersetzung und Bildung von Schwefelsäure das Chlor in Chlorwasserstoffsäure übergeht.

Von der Thatsache, dass sich bei dem beschriebenen Verfahren nicht etwa Chlorsäure bildet, überzeugte ich mich dadurch, dass ich wiederholt Chlorkalklösungen darstellte durch Vermischen von Chlorwasser mit überschüssiger Kalkmilch, Filtriren und Behandeln des Filtrates mit Bleizuckerlösung, wie oben angegeben. In den auf diese Weise dargestellten Chlorkalklösungen liess sich nie Chlorsäure nachweisen.

Soll vorhandene Chlorsäure quantitativ bestimmt werden, so wäscht man den aus Bleihyperoxyd und Chlorblei bestehenden Niederschlag aus, bis das Waschwasser keine saure Reaction mehr zeigt, concentrirt die Waschwasser etwas durch Abdampfen, vermischt sie mit dem Filtrate, versetzt die Flüssigkeit mit einer Lösung von kohlensaurem Natron in geringem Überschuss, filtrirt nach einiger Zeit den aus kohlensaurem Bleioxyd und kohlensaurem Kalk bestehenden Niederschlag ab, filtrirt, wäscht aus, verdampft auf dem Wasserbade fast zur Trockne, bringt in ein geeignetes Kölbchen und bestimmt die Chlorsäure nach Bunsen durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure, Ein-

leiten des entwickelten Gases in Jodkaliumlösung und Bestimmen des in Freiheit gesetzten Jods mit unterschwefligsaurem Natron, oder nach der modifirten Methode von Finkener⁴⁾. Ob man nach einer oder der andern Methode arbeitet, immer entsprechen 6 Äquivalente in Freiheit gesetztes Jod einem Äquivalent Chlorsäure.

Bestimmung des Urans in Phosphorsäure und Arsensäure enthaltenden Erzen.

Von

R. Fresenius¹⁾ und E. Hintz.

Bei der Bestimmung des Urans in Phosphorsäure, Arsensäure, Kupfer und Eisen enthaltenden Erzen unter Anwendung der gewöhnlichen Methoden ergaben sich mancherlei Schwierigkeiten; denn erstens gelang es nur nach wiederholten Fällungen durch Schwefelwasserstoff, aus saurer Lösung den im Wesentlichen aus Schwefelarsen, Schwefelkupfer und Schwefel bestehenden Niederschlag frei von Uran zu erhalten, und zweitens erschwert die Anwesenheit von Phosphorsäure die Trennung des Eisens vom Uran in hohem Maasse.

Es musste daher eine Methode gesucht werden, das Uran aus saurer Lösung zu fällen, um so eine Scheidung von Phosphorsäure und Arsensäure zu bewirken. Hierzu schien Fällung mit Ferrocyanalium ein geeignetes Mittel zu bieten. Bewirkt man aber damit die Fällung des Urans auf gewöhnliche Weise, so ergibt sich, dass der Niederschlag von Uranferrocyanid sich kaum absetzt und nicht abfiltriren lässt. Sättigt man aber nach Zusatz des Ferrocyanaliums die Flüssigkeit mit Chlornatrium, so setzt sich der Niederschlag rasch ab, lässt sich gut abfiltriren und mit Chlornatrium enthaltendem Wasser auswaschen.

Auf dieser Grundlage lässt sich nun die Bestimmung des Urans in Erzen, welche die Ausführung der Analyse erschwerende Bestandtheile, wie die oben angeführten, enthalten, in folgender Weise ohne Schwierigkeit bewerkstelligen.

Man scheidet zunächst aus der salpetersauren, salzsäuren oder Königswasserlösung die Kieselsäure wie üblich ab, versetzt die schwach salzsäure Lösung mit Ferrocyan-

⁴⁾ Meine Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Aufl., I., S. 532 und 533.

¹⁾ Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung in Frankfurt (vergl. S. 407 d. Z.).

kalium im Überschuss und sättigt die Flüssigkeit mit Chlornatrium. Der sich bald absetzende Niederschlag, welcher Uran-, Kupfer- und Eisen-Ferrocyanid enthält, wird erst durch Decantation, dann auf dem Filter mit Chlornatrium enthaltendem Wasser vollständig ausgewaschen und hierauf mit verdünnter Kalilauge ohne Erwärmung behandelt. Nachdem sich die Umsetzung der Ferrocyanide vollzogen hat und die Oxydhydrate sich abgesetzt haben, giesst man die Flüssigkeit durch ein Filter ab, wäscht noch einmal mit Wasser durch Decantation aus, bringt sie mit etwas Chlorammonium und Ammoniak enthaltendem Wasser auf ein Filter und wäscht sie mit solchem ohne Unterbrechung aus, bis im anzusäuernden Filtrate Ferrocyanikalium nicht mehr nachzuweisen ist.

Man behandelt alsdann die Oxydhydrate mit Salzsäure. Dieselben lösen sich, sofern die beschriebenen Operationen richtig ausgeführt wurden, vollständig. Bliebe ein unlöslicher Rückstand von Ferrocyaniden, so müsste dieser nach dem Auswaschen wieder, wie oben angegeben, mit Kalilauge u. s. w. behandelt werden.

Die Lösung der Metallchloride, welche, wenn der Niederschlag der Ferrocyanide gut ausgewaschen worden ist, keine Phosphorsäure und Arsensäure mehr enthält, concentriert man, wenn nötig, stumpft den grössten Theil der freien Säure mit Ammon ab, versetzt die noch klare Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammon in mässigem Überschuss, lässt längere Zeit stehen, filtrirt das ungelöst gebliebene Eisenoxydhydrat ab, wäscht es mit etwas kohlensaurem Ammon enthaltendem Wasser aus, erhitzt das mit den Waschwässern vereinigte Filtrat, um den grössten Theil des kohlensauren Ammons zu entfernen, säuert mit Salzsäure an, wobei sich der beim Kochen entstandene gelbliche, flockige, einen Theil des Urans enthaltende Niederschlag wieder löst, und fällt unter Erhitzen das in der Lösung noch vorhandene Kupfer mit Schwefelwasserstoff. Wir bemerken, dass das Kupfersulfid stets frei von Uran erhalten wurde. Die von ersterem abfiltrirte Flüssigkeit wird concentriert, das Uran mit Ammon abgeschieden und das gefällte Uranoxydhydrat zunächst durch Glühen im unbedeckten Tiegel in Uranoxyduloxyd übergeführt und als solches gewogen. Zur Controle führt man dasselbe dann durch Glühen im Wasserstoffstrom in Uranoxydul über und bestimmt dessen Gewicht ebenfalls.

Zur Prüfung der Methode diente eine wässrige Lösung von reinem salpetersaurem

Uranoxyd. In abgewogenen Mengen derselben wurde der Urangehalt nach zwei bekannten Methoden bestimmt. Erhalten wurden folgende Resultate:

1. Fällung mit Ammon.

25,280 g Uranlösung lieferten:
0,2902 g Uranoxyduloxyd, entsprechend
0,2464 g Uran, beziehungsweise 0,2792 g
Uranoxydul, entsprechend 0,2464 g Uran,
25 g der Uranlösung enthalten demnach
0,2437 g Uran.

2. Fällung mit Quecksilberoxyd.²⁾

50,630 g Uranlösung lieferten:
0,5817 g Uranoxyduloxyd, entsprechend
0,4939 g Uran, beziehungsweise 0,5600 g
Uranoxydul, entsprechend 0,4941 g Uran,
25 g der Uranlösung enthalten demnach
0,2438 g Uran, beziehungsweise 0,2439 g
Uran.

Nunmehr wurde zunächst in derselben Uranlösung das Uran mit Ferrocyanikalium gefällt und das Uranferrocyanid in oben beschriebener Weise in Uranoxyduloxyd und dann in Uranoxydul übergeführt und gewogen.

25,250 g Uranlösung lieferten:
0,2889 g Uranoxyduloxyd, entsprechend
0,2453 g Uran, beziehungsweise 0,2782 g
Uranoxydul, entsprechend 0,2454 g Uran,
25 g der Uranlösung enthalten demnach
0,2430 g Uran.

Diese Resultate beweisen, dass die nach der Ferrocyanikalium-Methode erhaltenen Oxyde des Urans kein Kali enthielten, was auch schon aus dem Aussehen derselben geschlossen werden konnte.

Zur weiteren Controle versetzte man 50,720 g der Uranlösung mit einer Lösung von 0,2289 g schwefelsaurem Kupferoxyd, 0,329 g phosphorsaurem Natron, 0,1305 g Arsensäure, einer abgemessenen Menge Eisenchloridlösung, 0,050 g Eisen enthaltend, und etwas verdünnter Salzsäure und vollführte die Abscheidung und Bestimmung des Urans genau nach der oben beschriebenen Methode.

Man erhielt 0,5827 g Uranoxyduloxyd, entsprechend 0,4947 g Uran, beziehungsweise 0,5617 g Uranoxydul, entsprechend 0,4956 g Uran.

Aus ersterem berechnet sich der Gehalt an Uran in 25 g der Lösung zu 0,2438 g, aus letzterem zu 0,2443 g.

Die Resultate der Controlanalysen sind somit als vollkommen befriedigende zu bezeichnen.

²⁾ Alibegoff, Z. f. analyt. Chemie 26, 633.