

Auf die eben beschriebene Weise haben wir auch das Hydrochlorid des ω -[5-Oxy-6-methyl-pyridyl-(2)]-*n*-caprylsäureamids („Carpyrinsäureamid“) erhalten. Ausb. 45% d.Theorie; Schmp. 96–98°.

Die Hydrolyse von 0.85 g Propionsäureamid-hydrochlorid durch Schütteln mit 6 cm 2 *n* wäßr. NaOH und entsprechender Aufarbeitung lieferte 0.41 g (58% d.Th.) Säure vom Schmp. 140–142°. Dieselbe Säure wurde durch Umlagerung des Ketosäureesters mit alkohol. Ammoniak in einer Ausb. von 48% d.Th. erhalten. Beim Misch-Schmp. keine Erniedrigung.

27. G. S. Deshmukh und M. K. Joshi: Die Oxydation von Uran^{IV} durch Selenige Säure

[Aus Banaras Hindu University, Chemistry Department, Banaras (Indien)]

(Eingegangen am 18. November 1954)

Eine einfache Methode zur volumetrischen und gravimetrischen Bestimmung des Urans in einem Arbeitsgang mit Hilfe von Seleniger Säure wird beschrieben.

Zur Bestimmung des Urans gibt es eine ganze Anzahl von Methoden, die auf der Reduktion des 6wertigen Urans zum 4wertigen und anschließender titrimetrischer Verfolgung der Reoxydation desselben beruhen^{1–4}). Über ein neues Verfahren – Reduktion mit Aluminium und Schwefelsäure und Rückoxydation mit Hexacyanoferrat(III) – wird gleichzeitig a.a.O. berichtet⁵).

Selenige Säure wurde bisher zur quantitativen Uranbestimmung noch nicht benützt. Versetzt man eine Uran(IV)-Lösung mit einem gemessenen Überschuß von Seleniger Säure und soviel konz. Salzsäure, daß die Lösung etwa doppelt normal wird, und erhitzt 15–20 Min. unter Rückfluß, so erfolgt quantitative Oxydation unter Abscheidung von Selen. Das Uran kann durch jodometrische Titration der überschüssigen Selenigen Säure und durch Wägung des elementaren Selens bestimmt werden. Da die Oxydation des Urans bei diesem Verfahren in der Siedehitze erfolgt, wird die Möglichkeit der oxydierenden Einwirkung des Luftsauerstoffs^{4,7}) dadurch ausgeschlossen, daß die Reaktion mit dem im Überschuß zugegebenen Oxydationsmittel in einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt wird. Die Verwendung der Selenigen Säure bietet die besonderen Vorteile, daß diese in kochenden sauren Lösungen bemerkenswert beständig ist und einfach titriert werden kann, sowie daß das Selen leicht in wägbarer Form erhalten wird. Mit dieser einfachen und ge-

¹) W. D. Treadwell u. M. Blumenthal, *Helv. chim. Acta*, **5**, 732 [1922].

²) K. Someya, *Z. anorg. allg. Chem.* **152**, 368 [1926].

³) W. D. Cooke, F. Hazel u. W. M. McNabb, *Analyt. chim. Acta* **3**, 656 [1949].

⁴) N. Birnbaum u. S. M. Edmonds, *Ind. Engng. Chem., analyt. Edit.* **12**, 155 [1940].

⁵) G. S. Deshmukh u. M. K. Joshi, *Z. analyt. Chem.*, **143**, 334 [1954].

⁶) A. I. Vogel, *A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis*, Longmans Green & Co., London, 1948, p. 394.

⁷) E. Miller u. A. Flath, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **29**, 500 [1923].

Vergleich der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Uran-Werte

Versuch Nr.	Normalität d. Thiosulfat- Lösung	Verbrauchtes Thiosulfat in ccm	Abgeschiedenes Selen in g	Berechneter Urangehalt in g			Unterschied in g	
				Oxinat- Methode (a)	Thiosulfat- Methode (b)	Selen- Methode (c)	a~b	a~c
1.	0.0500	4.00	0.00395	0.02370	0.02381	0.02382	0.00011	0.00012
2.	0.1087	3.65	0.00785	0.04737	0.04724	0.04733	0.00013	0.00004
3.	0.09523	5.05	0.00945	0.05710	0.05728	0.05697	0.00018	0.00013
4.	0.1087	7.30	0.01570	0.09475	0.09450	0.09464	0.00025	0.00011
5.	0.09523	10.05	0.01890	0.11420	0.11400	0.11400	0.00020	0.00020
6.	0.1000	11.3	0.02230	0.13440	0.13450	0.13450	0.00010	0.00010
7.	0.1087	14.6	0.03130	0.18950	0.18900	0.18870	0.00050	0.00080
8.	0.1087	18.3	0.03930	0.23680	0.23680	0.23690	0.00000	0.00010
9.	0.1087	29.25	0.06300	0.37900	0.37850	0.37970	0.00050	0.00070

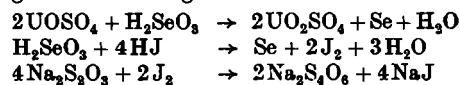
neuen Methode kann die volumetrische und gravimetrische Bestimmung in einem Arbeitsgang erfolgen.

Die Autoren sind Hrn. Prof. S. S. Joshi für sein freundliches Interesse und die Förderung der Arbeit verbunden. Ebenso dankt der eine von uns (M. K. J.) für die Zuerkennung einer U. P. Scientific Research Committee Scholarship.

Beschreibung der Versuche

Durch Lösen von reinem Natriumuranat (Merck) in Schwefelsäure wurde eine 2–3 normale Grundlösung von Uranyl-sulfat hergestellt, deren Urangehalt nach der klassischen Oxinatmethode bestimmt wurde. Eine abgemessene Menge davon wurde mit Zink und Schwefelsäure reduziert und die Lösung durch Whatman-Papier Nr. 41 in einen Rundkolben abfiltriert. Das nicht umgesetzte Zink wurde mehrmals mit dest. Wasser gewaschen und ein Luftstrom 5–10 Min. durch die Uran^{IV}-Lösung geleitet, um etwa gebildetes Uran^{III} zu Uran^{IV} zu oxydieren⁶⁾. Dann wurden ein bekannter Überschuß von Seleniger Säure und anschließend soviel Salzsäure in den Kolben gegeben, daß die Lösung 2–3 normal war. Nach $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen unter Rückfluß in einer Stickstoffatmosphäre hatte sich ein Niederschlag von grauschwarzem metallischem Selen abgeschieden, der nach dem Abkühlen in einem Filtertiegel gesammelt, mit Wasser, absol. Alkohol und Äther sorgfältig ausgewaschen und bei 100–110° bis zum konstanten Gewicht getrocknet wurde.

Filtrat und wäßrige Waschlösung, welche die überschüssige Selenige Säure enthielten, wurden auf 500 ccm aufgefüllt; 100 ccm davon wurden mit Natriumthiosulfat und Stärke jodometrisch titriert. Die Berechnung des Urans geschah nach folgenden Gleichungen:



Daraus folgt $2\text{U} \equiv 1\text{H}_2\text{SeO}_3 \equiv 1\text{Se} \equiv 4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. 1 ccm 0.1 n Thiosulfat = 0.01191 g U und 0.1 g Se = 0.6027 g U.

In Tafel 1 sind Resultate, die gravimetrisch und volumetrisch erhalten worden sind, zusammengestellt. Die Übereinstimmung mit den nach der klassischen Oxinatmethode erhaltenen Werten ist ersichtlich.