



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

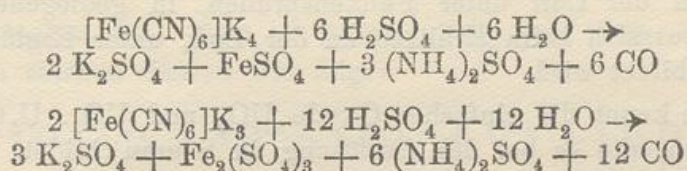
Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Uran

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

Durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure werden nicht nur die Ferro- und Ferriverbindungen zersetzt, sondern alle komplexen Cyanverbindungen. Hierbei gehen die vorhandenen Metalle in Sulfate, der Stickstoff des Cyans in Ammoniumsulfat über, während der Kohlenstoff des Cyans als Kohlenoxyd entweicht:



Das Abrauchen führt man in einem schräg liegenden Platintiegel oder Porzellantiegel aus, indem man nur den Deckel erhitzt, und zwar so lange, als noch Schwefelsäuredämpfe entweichen. Den Rückstand, der aus Alkalisulfat und Ferro- oder Ferrisulfat, im wasserfreien Zustande, besteht, behandelt man mit etwas konzentrierter Salzsäure, erwärmt und fügt nach und nach Wasser hinzu. Auf diese Weise bringt man die Sulfate leicht in Lösung, was durch Wasser allein nur sehr schwer gelingt.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Borax- oder Phosphorsalzperle wird, bei schwacher Sättigung, in der Oxydationsflamme in der Hitze gelb, in der Kälte farblos und in der Reduktionsflamme schwach grünlich. Bei starker Sättigung wird die Perle in der Oxydationsflamme in der Hitze braun, in der Kälte gelb und in der Reduktionsflamme flaschengrün.

Mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, hinterlassen alle Eisenverbindungen graue Flitter von metallischem Eisen, die man meistens nicht sieht, aber leicht mittels eines Magneten von der Kohle trennen kann. Viel eleganter und sicherer führt man diese Probe am Kohlensodastäbchen aus (S. 44).

Uran U. At.-Gew. = 238.2.

Ordnungszahl 92; Dichte 18.7; Atomvolumen 12.7; Schmelzpunkt über 1300° C; Wertigkeit 3, 4 und 6; $E_h \text{U}^{+++}/\text{UO}_2^{++} = 0.49$.

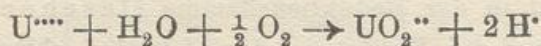
Vorkommen: Das wichtigste Vorkommen ist das Uranpecherz U_3O_8 , dem stets Blei, Eisen, Wismut und seltene Erden in Mengen von 20—30% beigement sind. Ferner findet sich das Uran in einigen seltenen Mineralien, wie Kupferuranglimmer (Torbernit) $(\text{UO}_2)_2\text{CuP}_2\text{O}_8 + 8 \text{H}_2\text{O}$, tetragonal; Kalkuranglimmer (Autunit) $(\text{UO}_2)_2\text{CaP}_2\text{O}_8 + 8 \text{H}_2\text{O}$, tetragonal; Uranocirit

$(\text{UO}_2)_2 \text{BaP}_2\text{O}_8 + 8 \text{H}_2\text{O}$; Samarskit (ein Niobat von Eisen, Yttrium, Cer und Erbium mit wechselnden Uranmengen), Liebigit $\text{U}(\text{CO}_3)_2, 2 \text{CaCO}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$, Cleveit¹⁾ und Carnotit.²⁾

Reines Uranmetall ist weiß und duktil. Gelbe Farbe zeigt einen Gehalt von Nitrid an. In feiner Verteilung verbrennt das Metall an der Luft unter Funkensprühen, in gediegenem Zustand oxydiert es sich beim Erhitzen an der Luft, unter Erglühen, wobei U_3O_8 gebildet wird.

Man kennt die einfachen Oxyde UO_2 und UO_3 . U_3O_8 ist nach den Ionen, die es bei der Auflösung in Säuren bildet, aufzufassen als $2 \text{UO}_3 + \text{UO}_2$ oder $(\text{UO}_4)_2\text{U}$. UO_3 erhält man durch vorsichtiges Erhitzen von Uranyl nitrat $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ als gelbes Pulver. Es ist ein Säureanhydrid, das mit Metalloxyden Uranate bildet. Über 300°C gibt UO_3 Sauerstoff ab und geht in U_3O_8 über. Oberhalb 560°C setzt dann eine weitere Dissoziation ein, welche über das Zwischenoxyd U_2O_5 ³⁾ zu UO_2 führt. Zur vollständigen Überführung in UO_2 erhitzt man bei heller Glut im Wasserstoffstrom. Ein Stickstoffgehalt des ursprünglichen Oxyds vermag diese Reduktion außerordentlich stark zu hemmen.

Dem UO_2 entspricht das in grünen Nadeln sublimierbare, äußerst hygroskopische Chlorid UCl_4 . Beigemischtes UCl_5 kann, wie schon Roscoe gezeigt hat, durch Sublimation bei 235°C entfernt werden, so daß UCl_4 leicht rein gewonnen werden kann. Die wässrige Lösung von UCl_4 reagiert infolge von Hydrolyse sauer und enthält die grünen U^{+++} -Ionen, die leicht zu gelben Uranylionen oxydiert werden:



Die Empfindlichkeit gegen Sauerstoff ist mit derjenigen von Ferrosalzen vergleichbar. Mit Alkalien und Ammoniak bildet U^{+++} -Ion hellgrünes gallertiges Hydroxyd. Ammonsulfid erzeugt infolge weitgehender Hydrolyse ebenfalls Hydroxyd, das in Alkalitartraten unter Komplexbildung löslich ist. Mit HPO_4 -Ion fällt dagegen $\text{U}(\text{HPO}_4)_2$.

Bei sehr energischer Reduktion, z. B. durch Elektrolyse mit blanker Bleikathode kann Uran(4)chlorid zu rotem Uran(3)chlorid reduziert werden.⁴⁾ Die Lösung ist indessen äußerst unbeständig; sie oxydiert sich sehr rasch zu grünem Uran(4)salz, indem sie, wie ein unedles Metall, das Wasser unter Wasserstoffentwicklung zersetzt. In der Analyse treffen wir daher die U^{+++} -Ionen nicht an.

¹⁾ Cleveit ist ein Pecherz mit einem Gehalt an Y, Er, Ce und Th, Helium und Argon.

²⁾ Vgl. Vanadin.

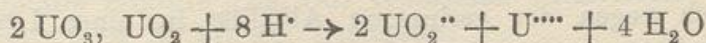
³⁾ Vgl. R. Schwarz, Diss. Zürich, E. T. H. (1919), S. 48.

⁴⁾ A. Rosenheim und H. Loebel, Z. anorg. Ch., 57, 234 (1908).

Beim Auflösen von UO_3 in Säuren bilden sich die wichtigsten Ionen des Urans, die gelben Uranylionen UO_2^{++} , die sechswertiges Uran enthalten:



Das dunkelgrüne $\text{U}_3\text{O}_8 = 2 \text{UO}_3$, UO_2 löst sich bei Luftabschluß in starken Säuren wie folgt:



Oxydationsmittel, wie Chlor, Brom und konzentrierte Salpetersäure führen das grüne U^{+++} -Ion leicht in gelbes Uranylion über:

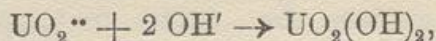


UO_2^{++} -Ion bildet wie das Kation eines Schwermetalls ein schwerlösliches Sulfid. In alkalischem Milieu zeigt sich sonst der saure Charakter des Ions in der Bildung von Uranaten. Charakteristisch ist die Komplexbildung mit Karbonation.

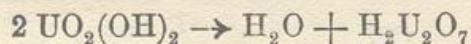
Reaktionen der Uranylverbindungen auf nassem Wege.

1. Kaliumhydroxyd fällt amorphes gelbes Kaliumuranat. Die Reaktion verläuft in drei Phasen:

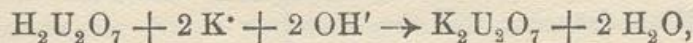
Zunächst entsteht das Uranylhydroxyd:



das sofort Wasser abspaltet und in Diuransäure übergeht:

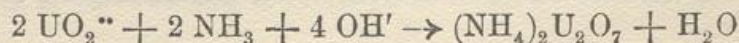


Durch weiteren Zusatz von Kalilauge wird der Niederschlag in Kaliumdiuranat übergeführt:

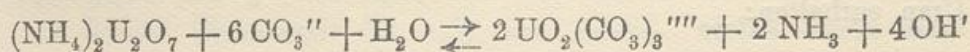


das bei vorsichtiger Neutralisation in der Wärme kristallisiert und sehr leicht filtrierbar erhalten werden kann. Im gallertigen Zustand ist der Niederschlag dagegen sehr schlecht filtrierbar. Dasselbe gilt auch von den der Fällung mit Ammoniak.

2. Ammoniak fällt in analoger Weise gelbes Ammoniumdiuranat,



3. Ammoniumkarbonat löst die Alkaliuranate unter Bildung eines komplexen Uranylkarbonates auf; z. B.

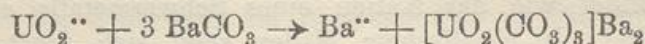


Die Reaktion ist umkehrbar. Ein Überschuß von Lauge fällt das Uran wieder als Alkalidiuranat aus. Durch längeres Kochen entweicht Ammonkarbonat, wobei Ammoniumdiuranat wieder ausfällt.

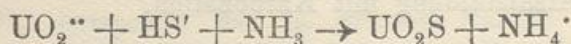
Die Alkaliuranate lösen sich auch in Natriumkarbonat und besser noch wegen der geringeren Alkalität in einer Lösung von Alkalibikarbonat.

Ebenso verhindern Alkalitartrate und Zitrare usw. wie bei Eisen, Aluminium und Chrom die Fällung mit Hydroxylion infolge der Bildung komplexer Salze.

4. Bariumkarbonat fällt in der Kälte alles Uran als Uranylbariumkarbonat aus¹⁾:



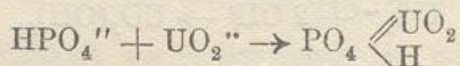
5. Schwefelammonium fällt braunes Uranylsulfid:



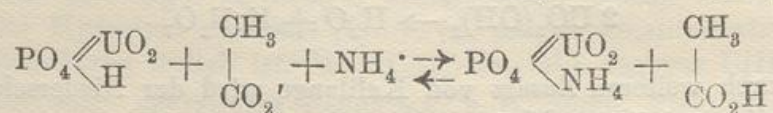
löslich in verdünnten Säuren und in Ammonkarbonat:

Schwefelammonium fällt daher aus Uranylsalzlösungen bei Gegenwart von Ammonkarbonat kein Uranylsulfid.

6. Natriumphosphat fällt gelblichweißes Uranylphosphat:

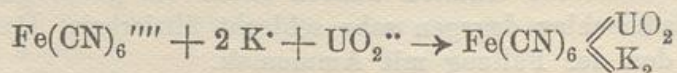


Bei Gegenwart von Ammonacetat fällt Uranylammoniumphosphat:



Beide Niederschläge sind in Essigsäure unlöslich, löslich dagegen in Mineralsäuren.

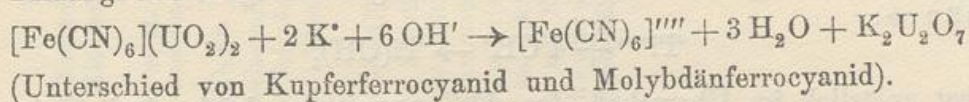
7. Ferrocyankalium $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4$ erzeugt einen braunen Niederschlag, in sehr verdünnten Lösungen eine braunrote Färbung:



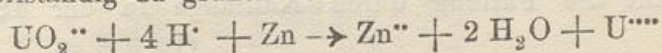
¹⁾ Bei Gegenwart von Ammonsalzen ist die Abscheidung des Urans nicht quantitativ.

Bei Verwendung eines Überschusses von Uranylsalz nähert sich der Niederschlag der Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{UO}_2)_2$, ohne jedoch ganz frei von Kalium zu werden.

Durch Kalilauge wird der braunrote Niederschlag gelb, unter Bildung von Kaliumuranat:



8. Unedle Metalle (Zn, Cd) reduzieren Uranylsalze in saurer Lösung vollständig zu grünem Uranosalz:



Reaktionen auf trockenem Wege.

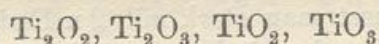
Die Borax- und Phosphorsalzperle wird in der Oxydationsflamme gelb, in der Reduktionsflamme grün gefärbt.

Titan Ti. At.-Gew. = 47.90.

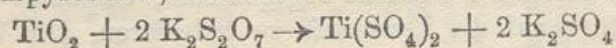
Ordnungszahl 22; Dichte 4.87; Atomvolumen 11; Schmelzpunkt über 1800°C ; Wertigkeit 2, 3 und 4. $E_h \text{Ti}^{++}/\text{Ti}^{+++} = \text{ca. } -0.37$;
 $E_h \text{Ti}^{+++}/\text{Ti}^{++++} = 0.06$.

Vorkommen. Das Titan kommt in der Natur am häufigsten als Titandioxyd vor, und zwar als Rutil (tetragonal), Anatas (tetragonal) und Brookit (rhombisch). Ferner findet es sich in den Mineralien: Perowskit (TiO_3Ca), Titanit oder Sphen (CaSiTiO_5) und als Ilmenit (FeTiO_3) in vielen kristallinen Gesteinen.

Das metallische Titan ist ein graues, dem Eisen ähnliches Metall, das, an der Luft erhitzt, mit starkem Glanz zu weißem Titanoxyd verbrennt. Es sind folgende Oxyde des Titans bekannt:



Die Oxyde Ti_2O_2 und Ti_2O_3 bilden Salze, welche violett gefärbt sind. Die $\text{Ti}(2)$ salze sind in wässriger Lösung äußerst unbeständig¹⁾; aber auch die $\text{Ti}(3)$ salze oxydieren sich noch sehr rasch an der Luft zu $\text{Ti}(4)$ salzen. Das wichtigste Oxyd ist das Titandioxyd, welches bald die Rolle eines Basen-, bald die eines Säureanhydrids spielt. Das in der Natur vorkommende Titandioxyd (Rutil usw.) ist in keiner Säure löslich. Um es in Lösung zu bringen, schmilzt man es mit Kaliumpyrosulfat, wobei es in Titansulfat verwandelt wird:



Die Schmelze löst sich langsam in kaltem, schwefelsäurehaltigem Wasser auf.

¹⁾ G. S. Forbes und L. P. Hall, J. Amer. Ch. Soc. 46, 385 (1924).