

Über das Verhalten des Uranylacetats und einiger seiner Doppelsalze zu Wasser

von

Josef Zehenter.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Oberrealschule in Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Februar 1900.)

I. Uranylacetat.

Bevor das Verhalten des Uranylacetats gegenüber Wasser besprochen werden soll, muss erwähnt werden, dass die Beschaffung dieses Salzes im chemisch reinen, insbesondere natronfreien Zustande Schwierigkeiten bereitete, indem das von verschiedenen Orten unter obigem Namen bezogene Präparat nach den vorgenommenen Analysen nur das mehr oder weniger reine Doppelsalz des Uranylacetats mit Natriumacetat war. Ja, selbst die von einer bewährten Firma als »Uranium aceticum puriss.« und als »essigsaurer Uranoxyd für analytische Zwecke« (garantiert chemisch rein) erhaltenen Präparate erwiesen sich als Natriumuranylacetat. Die Firma E. Merck in Darmstadt bringt nun, nachdem sie auf diese Verhältnisse aufmerksam gemacht wurde, ein Uranium aceticum puriss. natronfrei in den Handel, welches zu den hier zu beschreibenden Versuchen Verwendung fand. Dasselbe ist vom Natron doppelsalze dadurch leicht zu unterscheiden, dass es 1. schon bei schwacher Vergrößerung in prismenförmigen Krystallen erscheint, während das Doppelsalz die charakteristischen Tetraeder bildet, und 2. beim Glühen schwarzes Uranoxyduloxyd und nicht gelbes Natriumuranat hinterlässt.

Die Analyse lieferte folgendes Ergebnis:

- I. 0·7635 g lufttrockene Substanz verloren beim Erwärmen auf 110° 0·069 g Wasser; nach dem Glühen über dem Gebläse blieben 0·5029 g Uranoxyduloxyd (U_3O_8) zurück.

II. 0·4785 g der aus Wasser umkrystallisierten Substanz gaben bei 110° 0·041 g Wasser ab und lieferten nach dem Glühen über dem Gebläse 0·3165 g U_3O_8 .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$UO_2(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$
$2H_2O$	9·04	8·57	8·47
U.....	55·91	56·13	56·27

Zur Prüfung des Uranoxyduloxys auf seine Reinheit, insbesondere auf einen Gehalt an Alkalien, wurde in dem bei Versuch II erhaltenen eine Uranbestimmung nach der von Remelé¹ vorgeschlagenen und von Zimmermann² geprüften und als sehr verwendbar bezeichneten Methode vorgenommen. Die Substanz wurde in concentrirter Salzsäure unter Zusatz von ein paar Tropfen Salpetersäure gelöst, die vom Säureüberschuss durch Abdampfen möglichst befreite Lösung mit Ammoniak neutralisiert, mit Schwefelammonium im geringen Überschusse versetzt, auf dem Wasserbade bis zur Entfärbung der Flüssigkeit, Abscheidung des Schwefels und Schwarwerden des Niederschlages erwärmt, das Gemenge von Urandioxyd und Schwefel abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und dann durch Glühen über dem Gebläse bis zum constanten Gewichte in Uranoxyduloxyd übergeführt, wobei wieder die gleiche Menge wie oben erhalten wurde. Das Filtrat vom abgeschiedenen Urandioxyd und Schwefel lieferte nach dem Glühen nur Spuren eines Rückstandes, so dass der untersuchte Körper als frei von Verunreinigungen, insbesondere von Natrium anzusehen war.

Bemerkt werde, dass, entgegen den Angaben Wertheims,³ das Krystallwasser nicht erst bei 275°, sondern, wie die früher angeführten Zahlen beweisen, bereits bei 110° entweicht. Bei 275° findet schon Zersetzung statt, indem der Rückstand fast nur mehr reines Urantrioxyd ist.

¹ Zeitschrift für anal. Chemie, 4, 379.

² Lieb. Ann., 213, 293.

³ Journal für prakt. Chemie, A. F., 29, 207.

0·6945 g der bei 110° getrockneten Substanz wogen nach dem Erhitzen auf 275° 0·5095 g.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$
UO_3	73·36	73·78

Eine Löslichkeitsbestimmung des hier vorliegenden Uranylacetats ergab, dass je 100 Theile Wasser bei 15° C. 7·694 g Salz zu lösen vermögen; das specifische Gewicht, gemessen in Benzol bei 15° C., lieferte die Zahl 2·893.

Über das Verhalten des Uranylacetats zu Wasser findet sich zunächst eine Angabe von Wertheim¹ ohne Aufführung von Analysendaten, nach welcher das Salz beim Übergießen mit kochendem Wasser »Uranoxydhydrat« fallen lässt, und weiters berichtet Riban,² dass eine zweiprocentige wässrige Lösung von Uranylacetat, 100 Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 175° erhitzt, krystallisiertes Uranoxydhydrat liefert.

Wie die nachfolgenden Ausführungen zeigen werden, bedürfen diese Angaben einer Ergänzung, beziehungsweise Richtigstellung. Lässt man eine wässrige Lösung von Uranylacetat in vollkommener Dunkelheit stehen, so findet auch nach längerer Zeit keine Änderung statt. Wirkt jedoch das volle Tageslicht, noch mehr directes Sonnenlicht darauf ein, so tritt bald eine Trübung auf, und nach einiger Zeit setzen sich am Boden des Gefäßes violettbraune Flocken ab, welche unter dem Mikroskope undeutlich krystallinisch erscheinen und nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit kaltem Wasser ihre Farbe bald in eine gelbe umändern, wobei bemerkt werde, dass mit der Abscheidung des obigen Körpers stets eine schwache Gasentwicklung verbunden ist. Derselbe gibt in Salzsäure gelöst die Reactionen der Uranosalze, wenn auch nicht in so ausgesprochener Weise, wie dies Zimmermann in seiner Abhandlung über das Uran³ angibt. Eine quantitative Analyse

¹ Journal für prakt. Chemie, A. F., 29, 207.

² Compt. rend., 93, 1140.

³ Lieb. Ann., 216, 10.

der violettbraunen Flocken konnte wegen ihrer außerordentlich leichten Zersetzbarkeit beim Trocknen (selbst Trocknen im möglichst luftfreien Wasserstoffstrom) führte zu keinem Ziele) nicht sicher durchgeführt werden, und musste man sich begnügen, festzustellen, dass der Körper nicht organischer Natur ist und dass das beim Liegen an der Luft sich bildende Umänderungsproduct aus Uranylhydroxyd besteht.

0·2466 g der bei 120° getrockneten Substanz gaben bei schwacher Rothglut 0·016 g Wasser ab; der Rückstand, stark geglüht, lieferte 0·2275 g U_3O_8 .

In 100 Theilen:

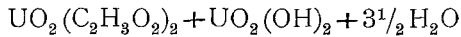
	Berechnet für $UO_2(OH)_2$	Gefunden
H_2O	5·90	6·49
U	78·39	78·30

Es wird also die bei der Einwirkung des Sonnenlichtes auf eine wässrige concentrirte Lösung von Uranylacetat sich bildende Abscheidung Uranhydroxyd oder vielleicht Uranoxydulhydrat sein, was auch zum Theile mit der Beobachtung Ebelmens¹ übereinstimmt, der aus dem Uranyloxalat auf ähnliche Weise zuerst das letztere der beiden obgenannten Hydrate und schließlich Uranylhydroxyd erhielt, welches sich noch in der Lösung bildete, eine Beobachtung, die hier nicht gemacht wurde, indem da die Bildung des Uranylhydroxyds aus den violettbraunen Flocken erst beim Liegen an der Luft erfolgte.

Lässt man nun eine gesättigte Lösung von Uranylacetat durch längere Zeit unter öfterem Umschütteln im Halbdunkel stehen, so scheidet sich nach und nach ein deutlich krystallinischer, gelber Niederschlag ab, der in Wasser nur mehr wenig löslich ist und zur Untersuchung abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. Unter dem Mikroskope bei 450-facher Vergrößerung betrachtet, stellt er einheitlich aussehende Krystalle von meist prismatischer Form dar, die dem rhombischen Systeme anzugehören scheinen. Kaltes Wasser wirkt auf

¹ Journal für prakt. Chemie, A. F., 27, 385.

dieselben nicht ein, wohl aber heißes Wasser, das eine Gelbfärbung und Änderung des Aussehens der Krystalle hervorruft. Kalilauge färbt sie dunkelgelb, ohne sie zu lösen, leicht werden sie von Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure und heißer Essigsäure gelöst, in Alkohol sind sie unlöslich. Die quantitative Analyse ergab das Resultat, dass der ausgeschiedene Körper ein basisches Uranylacetat von der Zusammensetzung



darstellt, wie die folgenden Zahlen beweisen:

- I. 0·5678 g lufttrockene Substanz gaben beim Erhitzen auf 150°, wobei sich die Farbe des Körpers von schwefelgelb in goldgelb änderte, 0·0482 g Wasser ab. Der so getrocknete Körper lieferte bei der Elementaranalyse 0·051 g H₂O und 0·1335 g CO₂. Der Rückstand gab nach starkem Glühen über dem Gebläse 0·4254 g U₃O₈.
- II. 0·8071 g lufttrockene Substanz gaben beim Erhitzen auf 150° 0·0696 g Verlust und hinterließen nach dem Erhitzen über dem Gebläse 0·603 g U₃O₈.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{UO}_2(\text{OH})_2 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
		I	II
$3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \dots$	8·32	8·49	8·62
	Berechnet für $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{UO}_2(\text{OH})_2$	Gefunden	
		I	II
C	6·91	7·01	—
H	1·16	1·10	—
U	68·91	69·48	69·39

Anders verhält sich eine wässrige Lösung von Uranylacetat, wenn man selbe am Rückflusskühler kocht. Sehr verdünnte Lösungen zeigen keine Zersetzung, erst bei zeh- und mehrprocentigen Lösungen findet unter heftigem Stoßen die Abscheidung eines schwefelgelben Pulvers statt. Ein ähnliches Resultat ergibt sich auch, wenn man die Salzlösung am Wasserbade abdampft, wobei mit der Zunahme der Concentration

auch die Menge des sich ausscheidenden Körpers wächst und das lästige Stoßen vermieden wird.

Das in dem einen oder anderen Falle abgeschiedene gelbe Pulver wurde abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagierte und keine Reaction auf Uran mehr gab. Der Körper stellt, bei 320-facher Vergrößerung betrachtet, einheitlich aussehende Prismen dar, welche, wenn sie durch Kochen der Salzlösung am Rückflusskühler gebildet waren, besser ausgebildet erschienen, als wenn dieselben durch Abdampfen der Lösung erhalten wurden. In Wasser, Alkohol und Äther ist die Substanz fast unlöslich, leicht löslich hingegen in Essigsäure, Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure. Kalilauge zersetzt den Körper unter Bildung von Kaliumuranat. Die Ausbeute betrug bei der Gewinnung durch Kochen am Rückflusskühler 25%, durch Eindampfen fast 80% des angewendeten Uranylacetats.

Die quantitative Untersuchung lieferte folgendes Ergebnis:

- I. 0·5485 g lufttrockene Substanz, welche, auf 150° erhitzt, keinen Gewichtsverlust zeigten, gaben bei der Verbrennung 0·096 g CO₂ und 0·055 g H₂O.
- II. 0·454 g derselben Substanz hinterließen nach dem Glühen über dem Gebläse 0·382 g U₃O₈.
- III. 0·4524 g lieferten bei der Elementaranalyse 0·0735 g CO₂, 0·0445 g H₂O und 0·3819 g U₃O₈.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	UO ₂ (C ₂ H ₃ O ₂) ₂ +2UO ₂ (OH) ₂
C	4·77	—	4·43	4·79
H	1·12	—	1·10	1·01
U	—	71·41	71·66	71·81

Die erhaltenen Zahlen stimmen also für ein basisches Uranylacetat von der Formel UO₂(C₂H₃O₂)₂+2UO₂(OH)₂.

Eine ähnliche Zersetzung, wenn auch nur in sehr geringem Maße, scheint die wässrige Lösung von Uranylacetat bereits beim Einengen im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur zu erleiden.

Nachdem so das Verhalten des hier erwähnten Salzes bei gewöhnlichem Drucke festgestellt war, wurden auch Versuche bei höherem Drucke unternommen. 4 g Uranylacetat wurden möglichst rasch in 10 cm^3 heißem Wasser gelöst, eine geringe Ausscheidung abfiltriert und die Lösung durch 6 Stunden im zugeschmolzenen Glasrohre auf 140° erhitzt. Es scheidet sich eine gelbe pulverige Masse ab, welche nach dem Abfiltrieren und Auswaschen dasselbe Aussehen und dieselben Eigenschaften zeigte wie das oben beschriebene basische Salz.

0·3987 g lufttrockene Substanz gaben, auf 150° erhitzt, keinen Gewichtsverlust, bei stärkerem Erhitzen zeigte sich deutlicher Acetongeruch, und nach dem Glühen über dem Gebläse blieben 0·3357 g U_3O_8 zurück.

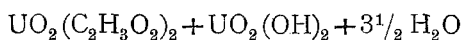
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $UO_2(C_2H_3O_2)_2 + 2UO_2(OH)_2$
U	71·46	71·81

Die Ausbeute war schlecht; es wurden nur 10% des ursprünglich verwendeten Salzes umgewandelt.

Ein ähnliches Resultat, wie es beim Erhitzen einer 40procentigen Lösung erhalten wurde, lieferte auch eine 10procentige Lösung. Erst als entsprechend den Angaben Ribans eine zwei-procentige Lösung zur Anwendung kam, schied sich ein gelbes Pulver ab, das unter dem Mikroskope ein anderes Aussehen als das basische Salz zeigte und bei der Analyse Zahlen für ein Uranylhydroxyd ergab. Erwähnt werde, dass die Lösung bloß durch 8 Stunden auf 140 bis 150° erhitzt wurde und nicht, wie Riban that, 100 Stunden auf 175° . Beim Erhitzen auf 170 bis 180° trat fast stets Explosion der Versuchsröhren ein.

Fasst man die hier angeführten Ergebnisse nochmals kurz zusammen, so geht daraus hervor, dass wässerige Lösungen von Uranylacetat sich in vollständiger Dunkelheit nicht zersetzen; bei Einwirkung des Sonnenlichtes bildet sich wahrscheinlich Uranhydroxyd oder Uranoxyoxydulhydrat, beim Stehen gesättigter Lösungen im gedämpften Tageslichte wird ein basisches Uranylacetat von der Formel



erzeugt, während sich beim Kochen am Rückflusskühler oder Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbade, entgegen den Angaben Wertheims, ein basisches Salz von der Zusammensetzung $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{UO}_2(\text{OH})_2$ bildet. Letzteres Salz entsteht auch bei Behandlung concentrirterer Lösungen von Uranylacetat bei erhöhtem Drucke und erhöhter Temperatur. Erst beim Erhitzen sehr verdünnter Lösungen wird Uranylhydroxyd erhalten, was, wie erwähnt, bereits von Riban festgestellt wurde: Es kann also, wie aus Vorstehendem folgt, ein allmählicher Übergang des neutralen Uranylacetats in Uranylhydroxyd beobachtet werden.

II. Kaliumuranylacetat.

Nachdem das im Handel vorkommende Uran. Kal. aceticum sich nicht als genügend rein erwies, wurde obiges Salz aus reinem Uranylacetat und Kaliumacetat in der bekannten Weise dargestellt. Es stimmte in seinem Aussehen mit den vorhandenen Angaben überein und gab bei der Analyse Zahlen, welche einem Salze von der Formel $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ entsprechen.

I. 0·4702 g lufttrockener Substanz lieferten bei 110° 0·0079 g Wasser und nach dem Glühen 0·3168 g Kaliumuranat, welche 0·2685 g U_3O_8 und 0·0844 g K_2SO_4 gaben.

II. 0·418 g lufttrockener Substanz entließen bei 110° 0·006 g Wasser und gaben bei der Verbrennung 0·073 g H_2O und 0·22 g CO_2 .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$
$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	1·68	1·44	1·81
C	—	14·35	14·50
H	—	1·96	1·83
U	48·47	—	48·21
K	8·06	—	7·88

Die in der Literatur vorgefundenen Angaben über den Krystallwassergehalt rühren von Wertheim¹ und von Rammelsberg² her und sprechen für 1 Molecül Krystallwasser, während obige Zahlen mit Sicherheit auf $\frac{1}{2}$ Molecül deuten. Erwähnt werde, dass die oben analysierten Proben nicht im Mindesten verwittert aussahen und auch beim längeren Liegen an der Luft sich nicht veränderten. Das specifische Gewicht derselben, bei 15° C. in Benzol gemessen, war 2·396.

Das Verhalten des eben besprochenen Doppelsalzes zu Wasser betreffend, konnten zwei Bemerkungen gefunden werden, die von den oben genannten Autoren stammen, und beide sagen, dass beim Übergießen des Salzes mit heißem Wasser, oder beim Kochen einer kalten Auflösung desselben Kaliumuranat herausfällt, ohne diese Angabe durch eine Analyse zu bestätigen.

Wie die folgenden Versuche beweisen, bilden sich beim Kochen wässriger Lösungen von Kaliumuranylacetat Polyuranate, und zwar verschiedene, je nachdem die Salzlösung durch längere Zeit am Rückflusskühler gekocht oder einfach auf dem Wasserbade unter öfterem Zusatze von Wasser eingedampft wurde.

Kocht man eine einprocentige Lösung des Doppelsalzes, welche sich, nebenbei bemerkt, beim längeren Stehen am Lichte nicht veränderte, am Rückflusskühler, so scheidet sich bald eine gelbe pulverige Masse aus, die, nachdem das Kochen durch mehrere Stunden andauerte, abfiltriert und mit heißem Wasser so lange gewaschen wurde, bis das Filtrat nicht mehr sauer und mit gelbem Blutlaugensalz nicht mehr auf Uran reagierte. Aus dem Filtrate (ohne das Waschwasser) erhält man beim weiteren Kochen am Rückflusskühler noch eine geringe Menge obigen Körpers; dampft man schließlich das stark sauer reagierende Filtrat ein, so scheidet sich zunächst unzersetztes Kaliumuranylacetat und dann beim Einengen im Vacuum Kaliumacetat aus.

Durch das Mikroskop betrachtet stellt das gelbe Pulver einheitlich aussehende Krystalle dar, deren Form in kleineren

¹ Journal für prakt. Chemie, A. F., 29, 207.

² Sitzb. der preuss. Akademie der Wissensch., Jahrg. 1884, 2, 857.

Stücken rundlich, in größeren sechseitig erscheint und auf ihrer Oberfläche meist zierliche Zeichnungen zeigen.

In kaltem und heißem Wasser ist der Körper fast unlöslich, schwer löslich in kalter, leicht löslich in heißer Essigsäure, in verdünnter Schwefelsäure, in Salz- und Salpetersäure, unlöslich in Kalilauge, Alkohol und Äther.

Die quantitative Untersuchung lieferte folgendes Ergebnis:

- I. 0·5768 g lufttrockene Substanz verloren beim Erhitzen auf 110° 0·0286 g Wasser, bei weiterem Erhitzen auf 300 bis 400° 0·021 g, so dass der Gesamtverlust 0·0496 g betrug. Der Rückstand lieferte, nach der früher erwähnten Methode untersucht, 0·483 g U_3O_8 und 0·049 g K_2SO_4 .
0·485 g lufttrockene Substanz gaben 0·4105 g U_3O_8 und 0·043 g K_2SO_4 .
- III. 0·9586 g lufttrockene Substanz verloren beim Erhitzen auf 110° 0·044 g und beim weiteren vorsichtigen Erhitzen zur ganz schwachen Rothglut 0·046 g (Gesamtverlust = 0·09 g). Der Rückstand ergab 0·8066 g U_3O_8 und 0·0781 g K_2SO_4 .

Die erhaltenen Zahlen stimmen, wie folgende Zusammenstellung lehrt, für ein Kaliumpolyuranat von der Formel $K_2O \cdot 6UO_3 + 10H_2O$; von den 10 Moleculen Wasser entweichen 5 bei 110°, der Rest über 300° bis zur ganz schwachen Rothglut.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $K_2O \cdot 6UO_3 + 10H_2O$	Gefunden		
		I	II	III
10 H_2O	9·01	8·60	—	9·39
U	71·87	71·22	71·83	71·42
K	3·92	3·81	3·98	3·66

Bei 110° entweichen 5 Moleculé Wasser.

	Berechnet für $(K_2O \cdot 6UO_3 + 5H_2O) + 5H_2O$	Gefunden	
		I	II
5 H_2O	4·51	4·96	4·59

Es hat sich also beim Kochen einer wässrigen Lösung von Kaliumuranylacetat am Rückflusskühler ein mit 10 Moleculen Wasser krystallisierendes Kaliumhexauranat gebildet.

Drenckmann¹ hat ein ähnliches Uranat auf trockenem Wege durch Einwirkung von überschüssigem Kaliumchlorid auf Uranylsulfat bei Schmelztemperatur und Auslaugen der Schmelze mit Wasser dargestellt, welches sich aber von dem hier beschriebenen 1. durch seine Krystallform, 2. durch seinen Gehalt an Krystallwasser (6 Molecüle) und 3. soweit sich dies aus den vorhandenen Daten beurtheilen lässt, auch durch sein Verhalten beim Erhitzen über dem Gebläse unterscheidet. Während der Drenckmann'sche Körper durch Glühen bis zur Weißglut eine silbergraue Farbe annehmen soll und dabei eine Gewichtsabnahme erfährt, welche darauf schließen lässt, »dass alles Uranoxyd in demselben in schwarzes Uranoxyd-oxydul übergeführt sei«, ist das Verhalten des aus dem Kaliumuranylacetate gewonnenen Hexauranates ein ganz anderes. Dasselbe nimmt eine dunkelolivengrüne Färbung an, der Gewichtsverlust ist viel geringer, ein Theil des Glührückstandes ist in 20procentiger Essigsäure mit einer gelben Färbung leicht löslich, während der zurückbleibende schwarze Antheil selbst in concentrirter Salzsäure schwer löslich ist. Derselbe erwies sich bei der Untersuchung als reines Uranoxyduloxyd, während die Untersuchung des in Essigsäure Gelösten für Uran und Kalium Zahlen lieferte, welche für das später zu besprechende Kaliumtetrauranat stimmen. Auf Grund dieser Daten dürfte der beim starken Erhitzen des wasserfreien Kaliumhexauranates vor sich gehende Vorgang durch folgende Gleichung auszudrücken sein: $3[\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{UO}_3] = 3[\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{UO}_3] + 2\text{U}_3\text{O}_8 + \text{O}_2$; daraus berechnen sich aus je 100 Theilen $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{UO}_3$ 68·39 Theile $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{UO}_3$, 31·02 Theile U_3O_8 und 0·59 Theile O. Der Versuch lieferte 31·19 Theile U_3O_8 und 0·79 Theile O, sowie durch Berechnung aus der Differenz 68·02 Theile $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{UO}_3$. Eine genaue Wiederholung der Drenckmann'schen Versuche soll Aufklärung über die hier obwaltenden Unterschiede zwischen den zwei bis auf den Krystallwassergehalt gleich zusammengesetzten Körpern bringen.

¹ Zeitschrift für die ges. Naturwissensch., 17, 149.

Dampft man eine wässrige Lösung von Kaliumuranylacetat unter öfterem Wasserzusatz so lange ab, bis das Wasser nicht mehr sauer reagiert, dann bleibt ein gelber pulveriger Rückstand, der nach dem Auswaschen mit heißem Wasser unter dem Mikroskope ein ähnliches Aussehen zeigt, wie das vorhin beschriebene Kaliumhexauranat, und auch sonst ähnliche qualitative Eigenschaften aufweist. Die quantitative Untersuchung ergab jedoch Zahlen, welche für ein 5 Moleküle Wasser enthaltendes Kaliumtetrauranat stimmen.

- I. 0·5555 g lufttrockene Substanz verloren beim Erhitzen zur schwachen Rothglut 0·0425 g; der Rückstand lieferte 0·4690 g U_3O_8 und 0·0677 g K_2SO_4 .
- II. 0·6282 g lufttrockene Substanz verloren, auf 110° erhitzt, 0·0162 g, zur schwachen Rothglut erhitzt 0·028 g, im ganzen 0·0442 g. Der Rückstand gab 0·5314 g U_3O_8 und 0·0846 g K_2SO_4 .

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$K_2O \cdot 4UO_3 + 5H_2O$	I	II
$5H_2O$	6·75	7·65	7·03
U.....	71·80	71·66	71·79
K.....	5·87	5·47	6·05

Bei 110° entweichen 2·58% Wasser, was 2 Molekülen entspricht; $K_2O \cdot 4UO_3 + 5H_2O$ verlangt für $2H_2O$ 2·70%; der Rest an Wasser entweicht erst bei schwacher Rothglut. Beim Erhitzen über dem Gebläse scheint das Kaliumtetrauranat viel beständiger als das Hexauranat zu sein; erst nach langem Glühen färben sich insbesondere die an der Wand des Platintiegels anliegenden Theile der Substanz dunkelgrün, während der größere Theil derselben in der Hitze eine rothe Farbe zeigt, die beim Erkalten wieder gelb wird.

Es haben sich also bei der Einwirkung des Wassers auf Kaliumuranylacetat zwei krystallisierte Polyuranate gebildet, und zwar beim Kochen am Rückflusskühler ein Kaliumhexauranat, beim Abdampfen am Wasserbade Kaliumtetrauranat,

woraus hervorgeht, dass die bezüglichen Angaben von Wertheim und Rammelsberg einer Richtigstellung bedürfen.

III. Natriumuranylacetat.

Über das Verhalten dieses Salzes zu Wasser konnten in der Literatur keine eingehenderen Daten gefunden werden, nur Zimmermann,¹ der das Salz zum Zwecke der Atomgewichtsbestimmung des Urans darstellte, bemerkt, dass beim Kochen von wässrigen Lösungen desselben sich basische Uranacetate auscheiden, ohne dafür analytische Belege zu bringen, ja, er glaubt, dass bereits directes Sonnenlicht auf Natriumuranylacetat zersetzend wirkt.

Bei den hier angestellten Versuchen, für welche das obige Salz vorher genau auf seine Reinheit geprüft wurde, ergab sich zunächst das Resultat, dass eine kaltgesättigte Lösung auch nach monatelangem Stehen im zerstreuten Tageslichte bei Zimmertemperatur keine Änderung zeigte. Erwärmt man jedoch die Lösung, so beginnt bald die Abscheidung eines schwefelgelben Pulvers, welches sich nach einiger Zeit zu Boden setzt und beim Aufschütteln einen schönen glimmerartigen Schimmer zeigt.

Zur Gewinnung dieses Körpers wurde die Salzlösung am Rückflusskühler durch mehrere Stunden gekocht, und zeigte es sich dabei, dass die Concentration der Lösung von Einfluss auf die Ausbeute ist. So betrug die Abscheidung, erhalten beim Kochen einer einprocentigen Lösung, ungefähr 50% der angewandten Salzmenge, während eine fünfprocentige Lösung nur 20% lieferte. In der Regel wurden 10 g Natriumuranylacetat in 1000 cm^3 Wasser gelöst und am Rückflusskühler durch 6 bis 8 Stunden gekocht, die abgeschiedene Substanz abfiltriert und mit heißem Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser weder saure Reaction, noch Urangehalt mehr erkennen ließ. Das stark sauer reagierende Filtrat, ausschließlich der Waschwässer, lieferte beim weiteren Kochen nur mehr einen geringen Niederschlag; beim Einengen desselben schied

¹ Lieb. Ann., 232, 273.

sich das noch unzersetzte Doppelsalz und aus der letzten Mutterlauge Natriumacetat ab. Ein Versuch, durch starkes Verdünnen des Filtrates und nachheriges Kochen eine neuerliche Abscheidung zu erhalten, fiel negativ aus.

Der herausgefallene schwefelgelbe Körper zeigt auch im getrockneten Zustande einen schönen Glanz, fühlt sich fettig an und stellt, durch das Mikroskop betrachtet, deutliche und einheitlich aussehende Krystalle dar, welche meist sechsseitig, tafelförmig, häufig gekreuzt und beiderseits zugespitzt erscheinen. Sie stellen keine regelmäßigen, sondern mehr in die Länge gezogene Sechsecke dar und zeigen an der Längsseite nicht selten Einbiegungen, was auf Zwillingsbildung schließen lässt. In kaltem und heißem Wasser ist der Körper fast unlöslich, ebenso in Alkohol, Äther, Kalilauge und Ammoniak, leicht löslich in Salz- oder Salpetersäure und beim Erwärmen auch in Schwefel- und concentrirter Essigsäure. Beim Erhitzen ändert sich die gelbe Farbe zuerst in eine rothe, dann in eine braune, schließlich in eine schwarzgraue, ohne dabei den charakteristischen Schimmer einzubüßen. Kohlenstoff konnte nicht nachgewiesen werden, daher die Bildung eines basischen Salzes ausgeschlossen erscheint. Beim Stehen über Schwefelsäure verliert die Substanz Wasser; ist dieses genügend lange geschehen, so tritt im Vacuum und beim Erhitzen bis 150° kein weiterer Verlust ein, erst beim Erhitzen zur Rothglut findet neuerlicher Austritt von Wasser statt.

Die quantitative Untersuchung ergab das folgende Resultat:

- I. 0·355 g lufttrockene Substanz verloren beim Stehen über Schwefelsäure 0·0235 g, beim Erhitzen zur Rothglut weiters 0·018 g; der Rückstand lieferte 0·306 g U_3O_8 und 0·009 g Na_2SO_4 .
- II. 0·5744 g lufttrockene Substanz verloren beim Stehen über Schwefelsäure 0·038 g, beim Erhitzen zur Rothglut weiters 0·0265 g; der Rückstand lieferte 0·495 g U_3O_8 und 0·0125 g Na_2SO_4 .

Auf 100 Theile lufttrockener Substanz umgerechnet ergibt sich:

	I	II
Verlust an Wasser über Schwefelsäure	6·62	6·62
Verlust an Wasser bis zur Rothglut	11·69	11·23
Urangehalt	73·16	73·16
Natriumgehalt	0·82	0·71

Auf die über Schwefelsäure getrocknete Substanz berechnet, erhält man folgende Zahlen:

	I	II
Verlust an Wasser	5·43	4·94
Urangehalt	78·40	78·34
Natriumgehalt	0·88	0·75

Sieht man von dem geringen Natriumgehalte ab, so stimmen diese Versuchsergebnisse am besten für das Uranylhydroxyd $\text{UO}_2(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$, welches für das eine Molekül Krystallwasser 5·57%, für das Krystallwasser einschließlich des Constitutionswassers 11·14 und für Uran 74·02% verlangt. Das wasserfreie Hydroxyd fordert für das Constitutionswasser 5·9 und für Uran 78·39%. Die Bestimmung des Krystallwassers ist etwas schwierig, da schon beim Stehen über Schwefelsäure geringe Mengen von Constitutionswasser fortzugehen scheinen, daher die obigen Zahlen für ersteres zu hoch, für letzteres zu nieder gefunden wurden.

Es wurde auch die Bildung eines Natriumpolyuranates in Betracht gezogen; es war jedoch nicht möglich mit den obigen analytischen Daten eine Formel aufzustellen, so dass die Annahme, es bilde sich beim Kochen einer wässrigen Lösung von Natriumuranylacetat am Rückflusskühler Uranylhydroxyd, als sicherer gelten kann.

Erwähnenswert ist, dass der hier gebildete Körper deutlich und einheitlich krystallinisch erscheint und auf einfache Weise gewonnen wird, was, wie folgende Zusammenstellung lehrt, von den übrigen Bildungsweisen des Uranylhydroxyds zum größten Theile nicht gesagt werden kann. Dasselbe wurde hergestellt von Berzelius¹ durch Erhitzen von Uranylinitrat

¹ Gmelin-Kraut, Handb. der Chemie, 6. Aufl., II. Bd., 2. Abth.

und Auskochen des Rückstandes mit Wasser, von Ebelmen¹ durch Einwirkung des Sonnenlichtes auf Uranyloxalat, von Malaguti² durch Abdampfen einer alkoholischen Lösung von Uranyl nitrat, von Drenckmann³ 1. durch Kochen einer Lösung von Uranylammoniumcarbonat und monatelangem Liegenlassen des gebildeten Körpers an der Luft, 2. durch Oxydation von Uranoxyduloxyd mit Kaliumchlorat und Auskochen der Schmelze mit Wasser, von Riban,⁴ wie bereits früher erwähnt, durch Erhitzen einer zweiprocentigen Lösung von Uranylacetat auf 175° und von Fischel⁵ durch Fällen von Uranyl nitrat mit Cyankaliumlösung. Ferner scheint es sich auch durch Einwirkung von Magnesium auf Uranylsalze zu bilden, jedoch lauten die Angaben von Phipson,⁶ Commaile⁷ und Kern⁸ nicht übereinstimmend.

Auch das Natriumuranylacetat verhält sich beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung am Wasserbade anders als beim Kochen am Rückflusskühler, eine Beobachtung, die bereits beim Kaliumdoppelsalze gemacht wurde. Das Erhitzen mit Wasser wurde wieder so lange fortgesetzt, bis die über dem ausgeschiedenen Körper befindliche Flüssigkeit neutral reagierte. Die Abscheidung wurde dann abfiltriert, mit heißem Wasser bis zum Aufhören der Uranreaction ausgewaschen und durch Liegenlassen an der Luft getrocknet. Sie stellt einen pulverförmigen orangegefärbten Körper dar, der, unter dem Mikroskope bei starker Vergrößerung angesehen, deutlich krystallinisch ist, und zwar sind die Krystalle rundliche, seltener sechsseitige Blättchen, die dann ein ähnliches Aussehen zeigen wie die früher beschriebenen Krystalle des Uranylhydroxyds.

In Wasser, Alkohol, Ammoniak, Kalilauge ist der Körper unlöslich, leicht löslich in Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure,

¹ Journal für prakt. Chemie, A. F., 27, 385.

² Ebenda, 29, 231.

³ Zeitschr. für Naturwissenschaften, 17, 128.

⁴ Compt. rend., 93, 1140.

⁵ Uransäure und deren Salze, Diss. Bern, 1889.

⁶ Jahresber. der Chemie, 1864, 192.

⁷ Ebenda, 1866, 171.

⁸ Chem. Centralblatt, 1876, 579.

schwer löslich selbst bei anhaltendem Kochen in concentrirter Essigsäure. Beim Erhitzen nimmt derselbe zunächst eine braun-gelbe, schließlich eine schmutzig gelbgraue Farbe an. Beim Stehen über Schwefelsäure verliert die Substanz Wasser; ist dieses genügend lange geschehen, so findet beim Trocknen im Vacuum oder bei 100° nur geringe Abnahme mehr statt, erst beim Erhitzen zur Rothglut tritt eine weitere Menge Wasser aus. Die Ausbeute betrug 60% der angewendeten Salzmenge.

Die quantitative Analyse ergab folgendes Resultat:

- I. $0\cdot8128$ g lufttrockene Substanz verloren bis 100° erhitzt $0\cdot0195$ g Wasser, bei weiterem Erhitzen bis zur Rothglut $0\cdot0270$ g, im ganzen also $0\cdot0465$ g. Der Rückstand lieferte $0\cdot7200$ g U_3O_8 und $0\cdot0790$ g Na_2SO_4 .
- II. $0\cdot62$ g lufttrockene Substanz verloren bis 100° erhitzt $0\cdot012$ g, bei weiterem Erhitzen bis zur Rothglut $0\cdot0225$ g, im ganzen also $0\cdot0345$ g. Der Rückstand lieferte $0\cdot5545$ g U_3O_8 und $0\cdot061$ g Na_2SO_4 .

Die erhaltenen Zahlen stimmen, wie folgende Zusammenstellung zeigt, für ein Natriumpentauranat von der Formel $Na_2O\cdot5UO_3+5H_2O$.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
$5H_2O$	5·67	5·72	5·56
U	75·33	75·20	75·90
Na	2·90	3·16	3·19

Bei 100° treten 2 Molecüle Wasser aus, dafür berechnen sich $2\cdot27\%$, gefunden wurden $2\cdot39\%$ und $1\cdot94\%$. Es hat sich mithin beim Kochen des Natriumuranylacetats am Rückflusskühler Uranylhydroxyd, beim Abdampfen der wässerigen Lösung Natriumpentauranat gebildet.

IV. Ammoniumuranylacetat.

Da das im Handel vorkommende Salz sich nicht genügend rein erwies, wurde dasselbe durch Fällen einer heißen Lösung von Uranylacetat mit Ammoniumcarbonat, Auflösen des entstandenen Niederschlages in Essigsäure und Einengen zur

Krystallisation nach den Angaben Wertheims¹ dargestellt, wobei stets das auch von Rammelsberg² beschriebene krystallwasserfreie Salz von der Zusammensetzung $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ und dem specifischen Gewichte $2 \cdot 219$, gemessen in Benzol bei 15°C ., erhalten wurde.

Über das Verhalten zu Wasser konnte nur eine von Wertheim herrührende Angabe gefunden werden, welche sagt, dass das Salz in Wasser leicht löslich sei und sich beim Kochen damit nicht zersetzt.

Die hier angestellten Versuche lehrten aber, dass diese Angabe nicht richtig ist, und eine wässrige Lösung von Ammoniumuranylacetat schon nach kurzem Erhitzen eine gelbe, pulverige Masse abscheidet. Zur genauen Feststellung dieses Verhaltens wurde eine einprocentige Lösung des erwähnten Salzes durch mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht, der ausgeschiedene Körper abfiltriert, mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Uranreaction gewaschen und getrocknet.

Unter dem Mikroskope betrachtet, stellt er kleine, runde, mit einem Randstreifen versehene Körnchen dar, welche, wenn besser ausgebildet, sechsseitige Krystallblättchen erkennen lassen. In kaltem wie in heißem Wasser, sowie in Laugen ist der Körper unlöslich, leicht löslich dagegen in Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure.

Bei der Analyse lieferte die Substanz folgendes Ergebnis:

- I. $0 \cdot 4482 \text{ g}$ lufttrockene Substanz gaben beim Erhitzen auf 120° $0 \cdot 0256 \text{ g}$ H_2O ab und lieferten nach dem Glühen über dem Gebläse $0 \cdot 3896 \text{ g}$ U_3O_8 .
- II. $0 \cdot 4960 \text{ g}$ lufttrockene Substanz gaben beim Erhitzen auf 120° $0 \cdot 0256 \text{ g}$ H_2O ab und lieferten beim Glühen über dem Gebläse $0 \cdot 4324 \text{ g}$ U_3O_8 .
- III. $0 \cdot 3218 \text{ g}$ der bei 120° getrockneten Substanz lieferten nach dem Auflösen in Salzsäure, Behandeln mit Platinchlorid und Glühen des erhaltenen Niederschlages $0 \cdot 0310 \text{ g}$ Pt, entsprechend $0 \cdot 00575 \text{ g}$ NH_4 .

¹ Journal für prakt. Chemie, A. F., 29, 207.

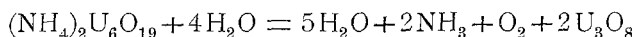
² Sitzb. der preuss. Akademie der Wissensch., Jahrg. 1884, 2, 857.

IV. 0·5986 g lufttrockene Substanz in gleicher Weise behandelt gaben 0·0475 g Pt, entsprechend 0·0088 g NH₄.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden			
	$[(\text{NH}_4)_2\text{U}_6\text{O}_{19} + 4\text{H}_2\text{O}] + 6\text{H}_2\text{O}$	I	II	III	IV
6H ₂ O .	5·52	5·71	5·16	—	—
NH ₄ . .	1·85	—	—	1·68	1·47
U	73·42	73·78	73·99	—	—

Versucht man den Körper $(\text{NH}_4)_2\text{U}_6\text{O}_{19} + 4\text{H}_2\text{O}$ durch stärkeres Erhitzen vom Wasser zu befreien, so findet bereits Abspaltung von Ammoniak statt; bei schwacher Rothglut, noch mehr bei starker Rothglut, geht vollständige Zersetzung unter Hinterlassung von U_3O_8 vor sich. Der Verlust, der bei der Zersetzung nach der Gleichung



eintritt, beträgt berechnet 8·45%, während durch den Versuch 8·08 und 7·98% gefunden wurden. Es hat sich also beim Kochen des Ammoniumuranylacetats ein Ammoniumhexauranat von der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 6\text{UO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ gebildet.

Zur Analyse dieser Verbindung wäre zu bemerken, dass die Bestimmung des Ammoniaks durch Kochen mit Kalilauge zu keinem günstigen Resultate führte; erst als das Ammoniak in der oben erwähnten Weise bestimmt wurde, konnten gleichmäßige Zahlen erhalten werden, eine Beobachtung, die auch von Delffs¹ bei Gelegenheit der Analyse des Ammoniumuranylcarbonates gemacht wurde.

Die Ausbeute an dem Körper betrug 30 bis 40% des angewendeten Doppelsalzes. Beim Abdampfen einer wässerigen Lösung desselben bildet sich das gleiche Product, nur scheint dieses weniger rein zu sein.

Erwähnt möge hier die Arbeit von Drenckmann² werden, welcher durch Kochen einer Lösung von kohlensaurem Uran-

¹ Pogg. Ann., 55, 233. Vergl. auch Rose, Pogg. Ann., 46, 355.

² Zeitschr. für Naturwissenschaften, 17, 113.

oxyd-Ammoniak einen Körper erhielt, der von Arfvedson¹ als Uranoxyd mit etwas Ammoniak und Kohlensäure, von Peligot² als Uranoxyd-Ammoniak, von Ebelmen³ als Uranoxydhydrat mit 2% Ammoniak aufgefasst wurde, welch' letztere Auffassung Drenckmann in oberwähnter Arbeit bestätigte und die Beobachtung hinzufügte, dass der Körper nach langem Liegen an der Luft keine Reaction auf Ammoniak mehr zeigte und Zahlen für reines Uranoxydhydrat lieferte.

Bei dem hier beschriebenen Producte konnte eine Verminderung des allerdings verhältnismäßig geringen Ammoniakgehaltes selbst nach fünfmonatlichem Liegen an der Luft nicht wahrgenommen werden, daher auch die Annahme der Bildung von Uranylhydroxyd beim Kochen einer wässrigen Lösung von Ammoniumuranylacetat ausgeschlossen erscheint.

Aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit lässt sich der Schluss ziehen, dass Uranylacetat und die erwähnten Doppelsalze desselben durch Wasser zerlegt werden, und zwar mit Ausnahme des Ammoniumdoppelsalzes verschieden, je nach der Art der Einwirkung. Beim Uranylacetat selbst spielt das Licht und der Sättigungsgrad eine Rolle, das Kalium- und Natriumsalz erleiden wieder verschiedene Änderungen, je nachdem die Reaction durch Kochen am Rückflusskühler oder durch bloßes Eindampfen am Wasserbade herbeigeführt wird. Die Ursache dürfte darin zu suchen sein, dass im ersteren Falle die gebildete Essigsäure nicht entweicht, während im zweiten Falle das entgegengesetzte eintritt und eine neutrale Flüssigkeit zurückbleibt.

Durch die Bildung von krystallisierten Polyuranaten wurde die bereits von Zimmermann⁴ ausgesprochene und bewiesene Annahme, dass im Hinblick auf die Stellung des Urans im Mendeljeff'schen Systeme, ähnlich wie bei Chrom, Molybdän und Wolfram krystallisierte Chromate, Molybdate und Wolframate, auch beim Uran analoge Verbindungen existieren

¹ Pogg. Ann., 1, 245.

² Journal für prakt. Chemie, A. F., 24, 442.

³ Desgleichen, A. F., 27, 385.

⁴ Lieb. Ann., 213, 285.

können, neuerdings bestätigt. Die Constitution der Polyuranate dürfte eine ähnliche sein, wie sie für die Polychromate angenommen wird.

Weitere Versuche sollen das Verhalten einiger anderer Uranyldoppelsalze zu Wasser feststellen. Aufmerksam werde noch darauf gemacht, dass bei den hier durchgeführten Berechnungen die Atomgewichtszahlen, wie sie die Commission der deutschen chemischen Gesellschaft vor einiger Zeit¹ aufstellte, zugrunde gelegt wurden.

¹ Berl. chem. Ber., 1898, 2761.