39) Notiz über Wiederherstellung des salpetersauren Uranoxyds aus dem phosphorsauren Salz und über salpeterphosphorsaures Uranoxyd;

von *W. Heintz.*

Bei der jetzt so häufig angewendeten, von Pincus *) angegebenen Methode der maßanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure mittelst essigsauren Uranoxyds werden nach und nach große Mengen des phosphorsauren Salzes dieses Oxydes aufgesammelt, aus denen das Uransalz in genügend reinem Zustande wieder zu gewinnen Schwierigkeiten hat. Ich habe nur eine Methode dazu beschrieben gefunden, und zwar in Mohr's Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrimethode (zweite Auflage, S. 391). Diese beruht darauf, daß das Uranoxydul sich von der Phosphorsäure durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali vollkommen scheiden läßt. Deshalb soll das phosphorsaure Uranoxyd mit geglühtem Natronweinstein in einem mit Kreide ausgestrichenen Porcellan- oder Thontiegel geglüht werden. Nach Extraction mit Wasser soll das darin Unlösliche mittelst verdünnter Salpetersäure in salpetersaures Uranoxyd umgewandelt werden.

Wenn es auch wirklich gelingen sollte, auf diese Weise ein (namentlich von Thonerde) genügend reines salpetersaures Uranoxyd wieder zu gewinnen, so ist die Methode doch ziemlich umständlich und kostspielig; die folgende dürfte deshalb den Vorzug verdienen.

Die betreffenden Niederschläge werden gesammelt, mit Wasser gut ausgewaschen, in einem Trockenschrank getrocknet und gewogen. Man löst sie dann in überschüssiger Salpetersäure auf, wiegt halb so viel reinen Zinnes ab, als

*) Journal f. pract. Chemie LXXVI, 2.

man von dem phosphorsauren Salz in Arbeit genommen hat und fügt etwa $\frac{9}{10}$ davon zu jener Lösung hinzu. Man erhitzt bis das Zinn verschwunden und in Zinnoxid umgewandelt ist.

Giebt eine Probe der filtrirten Flüssigkeit mit Ammoniak einen in Essigsäure nicht ganz löslichen Niederschlag, so fügt man noch etwas von dem restirenden Zinn hinzu und erhitzt von Neuem. Dieß setzt man fort, bis eine Probe der Flüssigkeit jener Anforderung genügt, oder bis die ganze Menge des Zinns verbraucht ist.

Der erhaltene Niederschlag enthält alle Phosphorsäure und kein Uranoxyd oder doch nur sehr kleine Mengen davon. Man verdünnt die Lösung, filtrirt und wäscht den Niederschlag aus. Zur Fällung einer Spur gelösten Zinnes leitet man nach Verdampfung der überschüssigen Salpetersäure nur kurze Zeit Schwefelwasserstoff durch die mit Wasser verdünnte Lösung, filtrirt nochmals und dampft das Filtrat zur Krystallisation ein. Man erhält so reines salpetersaures Uranoxyd. Die abgedampfte Lösung ist übrigens nach Zusatz von essigsaurem Natron und Essigsäure unmittelbar wieder zur maßanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure brauchbar.

Bei Gelegenheit dieser Versuche habe ich eine Verbindung von Uranoxyd mit Salpeter- und Phosphorsäure kennen gelernt, welche ich in dem Folgenden beschreiben will.

Läßt man eine concentrirte Lösung des phosphorsauren Uranoxyds in Salpetersäure in der Kälte einige Zeit stehen, so setzt sich daraus ein krystallinischer gelber, etwas in's Grünliche ziehender Niederschlag ab, welcher mittelst des Mikroskops als ein Aggregat von kleinen prismatischen Krystallen erscheint, deren Endigungen nicht deutlich erkannt werden können. Selbst bei ganz gelinder Wärme löst sich derselbe in der Mutterlauge vollkommen auf und erscheint

beim Erkalten in derselben Form wieder. Trennt man ihn möglichst von der Mutterlauge durch Pressen, und bringt man ihn dann, noch etwas Salpetersäure enthaltend, in eine kleine Menge warmen Wassers, so löst er sich ebenfalls vollkommen auf. Nach einiger Zeit indessen trübt sich die Flüssigkeit, es setzt sich ein gelber, ebenfalls krystallinischer, aber aus sehr kleinen mikroskopischen rechtwinkelligen Täfelchen bestehender Niederschlag ab, der sich beim Erwärmen in der Mutterlauge nicht wieder auflöst. Bringt man diesen Niederschlag in derselben unter Zusatz von etwas Salpetersäure wieder in Lösung, so entsteht bei freiwilliger Verdunstung die ursprüngliche, in Nadelform krystallisirte Verbindung wieder.

Durch anhaltendes Waschen mit Wasser wird die Form und Durchsichtigkeit jener quadratischen Täfelchen in keiner Weise alterirt. Sie können also nicht aus dem von Wether*) aus saurer phosphorsaurer Lösung des Uranoxyds krystallisirt erhaltenen Salz bestehen, das durch Wasser Phosphorsäure verliert und in das basische Salz übergeht. Vielmehr sind sie die bis dahin meines Wissens noch nicht beobachtete krystallinische Form eben dieses Salzes.

Sie besitzen in der That vollkommen die Zusammensetzung des bei der mafsanalytischen Phosphorsäurebestimmung niederfallenden Körpers.

Herr Stud. pharm. Dewel erhielt bei der Analyse desselben, bei welcher das Wasser durch Glühen der trockenen Substanz bestimmt, die Trennung der Phosphorsäure vom Uran durch Schmelzen mit kohlessaurem Natron und Cyankalium erzielt und die Phosphorsäure als pyrophosphorsaure Magnesia, das Uran als Uranoxydul gewogen wurde, folgende Zahlen :

*) Journal f. pract. Chemie XLIII, 325.

0,813 Grm. verloren bei 100 bis 110° C. 0,104, in der Glühhitze noch 0,063 an Gewicht und lieferten 0,206 pyrophosphorsaure Magnesia und 0,491 Uranoxydul.

Hieraus ergibt sich folgende Zusammensetzung :

	gefunden	berechnet	
Phosphorsäure	16,23	15,81	P^2O^5
Uranoxyd	63,95	64,14	$2U^2O^3$
Wasser bei 110° ausgetrieben	12,79	12,03	$6H^2O$
Wasser erst in der Glühhitze ausgeschieden	7,75	8,02	$4H^2O$
	<hr/> 100,72	<hr/> 100,00.	

Wird die bei Bildung dieses Niederschlages resultirende noch intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet, so entweicht reichlich Salpetersäure und eine kleine Menge phosphorsauren Uranoxyds bleibt zurück.

Nach allen diesen Beobachtungen leidet es keinen Zweifel, daß sich aus der Auflösung des salpeter-phosphorsauren Uranoxyds in warmem Wasser nach und nach das basisch-phosphorsaure Uranoxyd $P^2O^5 + 2U^2O^3 + 10H^2O$ abscheidet, während Salpetersäure frei wird, die noch eine kleine Menge phosphorsauren Uranoxyds in Lösung erhält.

Noch besser krystallisirt erhält man das basisch-phosphorsaure Uranoxyd, wenn man den syrupartigen Rückstand, der beim Verdunsten einer salzsauren Lösung desselben über Schwefelsäure zurückbleibt, in wenig warmem Wasser löst. Beim Erkalten und längeren Stehen der Lösung scheiden sich dann sehr deutliche, aber immer nur mikroskopische quadratische Täfelchen aus.

Die hier folgende Analyse des salpeter-phosphorsauren Uranoxyds hat ebenfalls Herr Stud. pharm. Dewel in ähnlicher Weise, wie die des erwähnten phosphorsauren Salzes ausgeführt.

Die Salpetersäure aber wurde in Form von schwefelsaurem Baryt und das Uran als Uranoxydoxydul zur Wägung gebracht.

Die erhaltenen Resultate sind folgende :

1. 1,011 Grm. verloren in der Glühhitze 0,370 an Gewicht und der Rückstand lieferte 0,506 Uranoxydoxydul und 0,198 pyrophosphorsaure Magnesia.
2. 0,910 Grm. lieferten 0,188 schwefelsauren Baryt.

Hieraus ergibt sich folgende Zusammensetzung :

	gefunden	berechnet
Uranoxyd	50,99	51,70 $2\text{U}^3\text{O}^3$
Phosphorsäure	12,52	12,75 $1\text{P}^2\text{O}^5$
Salpetersäure	9,58	9,70 $1\text{N}^2\text{O}^5$
Wasser	27,02	25,85 $16\text{H}^2\text{O}$
	<hr/> 100,11	<hr/> 100,00.

Die gefundenen Zahlen stimmen zwar noch genauer, fast vollkommen genau, mit der Rechnung überein, wenn man nicht sechszehn, sondern siebenzehn Molecule Wasser in der Verbindung annimmt; allein abgesehen davon, daß bei obiger Annahme das Verhältniß des Sauerstoffgehalts des Wassers und der übrigen Bestandtheile der Verbindung ein einfacheres wird, muß wohl berücksichtigt werden, daß die analysirte Verbindung nur durch Pressen zwischen Fließpapier von der, Salpetersäure und Wasser enthaltenden Mutterlauge möglichst befreit worden war, daß also die Analyse nothwendig zu viel Wasser ergeben mußte. Sie hätte aber auch zu viel Salpetersäure ergeben müssen, wenn das Minus an Uranoxyd und Phosphorsäure, das Plus der Summe der übrigen Bestandtheile genügend erklärt werden sollte.

Eine Untersuchung des Niederschlages, welcher bei der Salpetersäurebestimmung durch Barythydrat entstanden war, lehrte, daß derselbe, obgleich mit der größten Sorgfalt gewaschen, doch noch kleine Mengen Salpetersäure enthielt.

Zum Beweise, dafs die gefundene Salpetersäuremenge wirklich zu gering ausgefallen war, hat Herr Dewel noch zwei Bestimmungen derselben in anderer Weise ausgeführt, nämlich durch Umwandlung derselben in Ammoniak, das in Form von Platin zur Wägung kam.

Die Resultate sind folgende :

0,932 Grm. lieferten 0,183 Platin.

0,830 Grm. lieferten 0,161 Platin.

Diefs entspricht 10,74 und 10,61 pC. Salpetersäure.

Nimmt man das Mittel aller Bestimmungen, so kommt man zu folgender Zusammensetzung der Verbindung :

	gefunden	berechnet	
Uranoxyd	50,99	51,70	$2\text{U}^2\text{O}^3$
Phosphorsäure	12,52	12,75	$1\text{P}^2\text{O}^5$
Salpetersäure	10,31	9,70	$1\text{N}^2\text{O}^5$
Wasser	26,29	25,85	$16\text{H}^2\text{O}$
	<hr/> 100,11	<hr/> 100,00,	

welche mit der Formel $\text{PUO}^4 + \text{NUO}^4 + 8\text{H}^2\text{O}$ unter der Voraussetzung, dafs der analysirten Verbindung noch etwas Schwefelsäure und Wasser anhaftete, genügend übereinstimmt.

Die Verbindung zersetzt sich in der Wärme sehr leicht. Erwärmt man sie nur schwach, so schmilzt sie und mit den Wasserdämpfen entweicht auch sehr reichlich Salpetersäure. Bald wird die Masse wieder fest und endlich bleibt wasserfreies phosphorsaures Uranoxyd zurück. In Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure löst sie sich leicht auf. Aus diesen Lösungen schlägt Ammoniak phosphorsaures Uranoxyd nieder. In Essigsäure ist sie, wenn möglichst vollkommen von Salpetersäure befreit, nicht vollkommen klar löslich, und beim Erhitzen bis zum Kochen scheidet sich eine reichliche Menge des basisch - phosphorsauren Uranoxyds aus. Ueberläßt man die Lösung der Verbindung in kalter etwas verdünnter

Essigsäure längere Zeit sich selbst, so setzt sich dieselbe basische Verbindung in Form von den schon oben beschriebenen mikroskopischen quadratischen Täfelchen ab.

Die Formel für das salpeter-phosphorsaure Uranoxyd muß eine verschiedene Form annehmen, je nachdem man annimmt, nur das Wasser sei darin durch Molecularbindung, die übrigen Bestandtheile aber vermöge der Affinitäten der Atome gebunden, oder die Annahme macht, auch schon das salpetersaure Uranoxyd sei nur durch Molecularbindung an das phosphorsaure Salz gefesselt.

Im letzten Falle kann die Formel sein :

oder

Im ersteren Falle ist nur eine Structurformel möglich, nämlich :

wenn man nicht die höchst unwahrscheinliche Annahme machen will, daß der Stickstoff der Salpetersäure durch Sauerstoff nicht an Uran, sondern an Phosphor gebunden sei; dann würde die Formel sein :

Halle, den 26. Februar 1869.