

LV.

Ueber die Verbindungen des Uranoxydes mit Säuren.

Von

Aimé Girard.

(*Compt. rend. XXXIV, 22.*)

Bekanntlich giebt das schwefligsaure Uranoxydul mit durch schweflige Säure angesäuertem Wasser eine grüne Auflösung, welche an der Luft durch die Umwandlung des Uranoxyduls in Oxyd gelb wird. Ich untersuchte, ob bei dieser Reaction, zuerst die Säure oder die Base oxydirt werde, oder mit andern Worten, ob die schweflige Säure das Uranoxyd reduciren oder sich mit ihm verbinden könne.

Die schweflige Säure vereinigt sich leicht mit dem Uranoxyd und bildet eine ziemlich beständige Verbindung.

Wird ein Strom gut gewaschener, schwefeliger Säure in Wasser geleitet, welches Uranoxydhydrat, nach dem Verfahren von Mitscherlich bereitet (U_2O_3, HO) suspendirt enthält, so wird das Oxyd gelöst und die Flüssigkeit färbt sich gelb. Ueberlässt man diese Flüssigkeit dem freiwilligen Verdampfen, so scheidet sich ein Salz in kleinen, gelben, prismatischen Nadeln aus. Dieses Salz entwickelt in einer Röhre erhitzt, Wasser, schweflige Säure und hinterlässt Uranoxyd.

Zur Analyse dieses Salzes zersetzte ich es mit Salpetersäure, bis sich keine röthlichen Dämpfe mehr entwickelten; die so oxydirte schweflige Säure wurde mit Wasser verdünnt und mit salpetersaurem Baryt gefällt. Der schwefelsaure Baryt gab mir das Gewicht des Schwefels und so das der schwefligen Säure. Die filtrirte Flüssigkeit wurde dann mit Ammoniak gefällt, und das uransaure Salz durch Glühen zersetzt. Vier Analysen gaben mir im Mittel folgende Procente:

Uranoxyd 67,4. Schweflige Säure 16,6. Wasser 15,7.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $U_2O_3, SO_2 + 4HO$, welche erfordert:

Uranoxyd 67,8. Schweflige Säure 16,9. Wasser 15,3.

Dieses Sulphit löst sich in einer alkoholischen oder wässrigen Auflösung von schwefliger Säure. Beim Kochen fällt es aus der Auflösung nieder. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig, bei erhöhter Temperatur zersetzt es sich aber unter Entwicklung von schwefliger Säure.

Leitet man einen Strom schwefliger Säure in Wasser, welches uransaures Ammoniak suspendirt enthält, so wird dieses gelöst, und die Flüssigkeit scheidet ein Gemisch zweier gelber Salze aus; das eine ist das neutrale Sulphit, das andere das körnige basisch schwefligsaure Salz, welches Berthier beim Kochen eines Uransalzes mit schwefligsaurem Ammoniak erhielt. Die flüssige, schweflige Säure löst das Uranoxydhydrat nicht und lässt es unverändert.

Die Zusammensetzung dieses Salzes (1 Aeq. Säure auf 1 Aeq. Base) scheint mir zu beweisen, dass das Uranoxyd, wie es Peligot gezeigt hat, sich als Oxydul verhält. In dieser Hinsicht, schien es mir interessant, das pyrophosphorsaure Uranoxyd zu bereiten, da sich ein Aequivalent Pyrophosphorsäure stets mit 2 Aequivalenten Base verbindet, wenn diese ein Protoxyd ist. Das Salz, was ich so erhielt $2(U_2O_3), PO_5$ hat genau die Zusammensetzung, welche man nach der Theorie von Peligot voraussehen konnte.

Wird eine Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron in eine Auflösung von salpetersaurem Uranoxyd gegossen, so erhält man einen gelben voluminösen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Uranoxyd, welcher krystallinisch wird, vorzüglich bei Anwendung warmer Flüssigkeiten und der in einem Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löslich ist.

Zur Analyse dieses Salzes löste ich ein gewisses, bei 100° getrocknetes Gewicht desselben in Salpetersäure und kochte dieses mit einem bekannten Gewichte von Zinn, nach dem Verfahren von Alv. Reynoso. Alle Phosphorsäure blieb als unlösliches phosphorsaures Zinnoxid, was mir das Gewicht der Phosphorsäure ergab. Ich fällte dann die filtrirte Flüssigkeit durch Ammoniak und glühte.

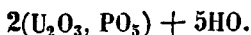
Vier Analysen gaben mir im Mittel folgende Procente:

Uranoxyd 79,9 Phosphorsäure 19,6,

welche, für das getrocknete Salz, der Formel $2(U_2O_3), PO_5$ entsprechen, die erfordert:

Uranoxyd 80,0. Phosphorsäure 20.

Wird dieses Salz im Luftbade getrocknet, so verliert es 11 p. C., was 5 Aequivalenten entspricht. Seine wirkliche Formel ist demnach:



Dieses Salzes ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Es löst sich in Salpetersäure; Alkalien fällen es aus dieser Lösung. Wird es schnell gefällt, so ist es schön gelb und bildet unter dem Mikroskop kleine körnige Krystalle. Der Luft überlassen verwittert es und wird blassgelb.

Seine Löslichkeit im Ueberschuss des Fällungsmittels unterscheidet es vom gewöhnlichen Phosphat. Man kann sogar dieses Verhalten zur Unterscheidung eines Phosphates von einem Pyrophosphate benutzen. Wird in eine Auflösung ein Tropfen einer sehr verdünnten Lösung von salpetersaurem Uranoxyd gegossen, so wird sich ein gelber Niederschlag bilden, der beim Pyrophosphat wieder gelöst wird, beim gewöhnlichen Phosphat aber ungelöst bleibt.

LVI.

Ueber den Einfluss des Schwefels auf die Beschaffenheit des Gusseisens.

Von

Janoyer.

(*Annal. des Mines. T. XX, 359.*)

Es ist eine sehr verbreitete Ansicht, dass schwefelhaltige Eisenerze beim Ausschmelzen im Hohofen weisses Roheisen zu geben geneigt sind und man schreibt diess der zu leichten Schmelzbarkeit des Eisens zu. Dass aber letztere nicht der Grund davon sein könne, beweist — so meint der Verf. — die Erzeugung des grauen Roheisens aus phosphorreichen, also sehr leicht schmelzbaren Erzen, wie z. B. die von Villebois (Ain) und Tremblois (Haute-Saône) sind. Er glaubt vielmehr, dass