

Über Hydroxylamin-Ammoniakverbindungen der Uransäure.

Von

K. A. HOFMANN.

(Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

In Gemeinschaft mit Herrn K. VON DER HEIDE habe ich gezeigt,¹ daß durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Ammonmolybdat bei Wasserbadtemperatur niedere Oxyde des Molybdäns sich erhalten lassen.

Bei einem Versuch, die Uransäure in ähnlicher Weise zu reduzieren, erhielt ich unter den später angegebenen Bedingungen eine schön krystallisierte Verbindung von der Formel $\text{UO}_6\text{N}_4\text{H}_{14}$, nämlich das sekundäre Hydroxylaminuranat, verbunden mit 2 Mol. Ammoniak. Dieses ist, wie ich zeigen werde, locker gebunden und läßt keine Beziehung zu dem salzbildenden Teil der Uransäure erkennen.

Von besonderem Interesse erschien mir diese Verbindung deshalb, weil sie nicht wie die bisher bekannten Metallammoniakverbindungen das Schwermetall als basenbildendes, sondern als säurelieferndes Element enthält und weil die Rolle des basischen Bestandteiles eine dem Ammoniak verwandte Substanz, das Hydroxylamin übernimmt.

Die Fähigkeit, Hydroxylamin-Ammoniakverbindungen zu liefern, ist übrigens nicht auf die Uransäure beschränkt, sondern kommt, wie ich fand, in hervorragendem Maße auch der Wolfram- und der Molybdänsäure zu. Hier werde ich nur das Uranat beschreiben.

20 g Uranylнитrat wurden mit 10 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in wenig Wasser gelöst und dann 100 ccm 7^o/₁₀iges wässeriges Am-

¹ Diese Zeitschr. 12, 279.

moniak zugegeben. Das zunächst ausfallende Ammonuranat löste sich für wenige Augenblicke teilweise wieder auf und nach circa 10 Minuten war alles in ein kanariengelbes krystallinisches Pulver verwandelt. Filtriert man sogleich nach dem Ammoniakzusatz durch ein schwach erwärmtes Filter, so kann man aus der goldgelb gefärbten Lösung in wenigen Minuten die Verbindung auskrystallisieren sehen. Übrigens erhält man auch ohne Filtration ein völlig reines Präparat, da die Umsetzung des Ammonuranats quantitativ verläuft, und da Ammonnitrat und -chlorid unter den vorstehenden Bedingungen in Lösung bleiben. Nach einigen Stunden ist fast alles Uran im Niederschlage; man wäscht mit Ammoniakwasser, dann mit Alkohol und Äther und läßt diesen bei gewöhnlicher Temperatur abdunsten. Ausbeute 14.8 g aus 20 g Uranylinitrat ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$) gegen 16.0 g der Theorie.

Die Substanz stellt ein glänzend kanariengelbes Krystallpulver dar, das unter dem Mikroskop aus Täfelchen von rhombischen Umriss besteht, die nach den Diagonalen gerade Auslöschung zeigen.

Bei Zimmertemperatur tritt selbst nach mehreren Wochen keine Veränderung ein, aber bei 70° entweicht Ammoniak und tritt öfters, wenn größere Substanzmengen mehrere Stunden bei dieser Temperatur verweilen, eine leichte Verpuffung ein, wobei ein grünschwarzes Pulver, wahrscheinlich U_3O_8 , verstäubt wird. In der Schmelzpunktskapillare erfolgt die Verpuffung bei $178\text{--}180^\circ$.

Das Verhalten gegen Wasser wird später beschrieben werden.

Die Analyse führte zu der Formel $\text{UO}_6\text{N}_4\text{H}_{14}$.

	Berechnet:		Gefunden:		
U	59.11 %	58.72	58.92	58.95	59.30 %
N	13.79 „			13.99 %	

Der Stickstoff wurde nach DUMAS bestimmt, das Uran durch Lösen in verdünnter Salpetersäure, Abdampfen und schließliches Glühen im Sauerstoffstrome, wodurch U_3O_8 entstand. Ohne Säurezusatz, durch direktes Erhitzen, die Substanz zu zersetzen, ist nicht angängig, da die hierbei eintretende Verpuffung unvermeidlich Verluste nach sich zieht.

Chlor oder Salpetersäure konnten nicht nachgewiesen werden.

Die Anwesenheit von Hydroxylamin war aus der bei der lebhaften Zersetzung eintretenden Reduktion der Uransäure zu schließen,

wurde aber bewiesen durch die Abscheidung von Kupferhydroxydul aus FEHLING'scher Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Die volumetrische Bestimmung des Hydroxylamins geschah nach A. THUM,¹ also mit heifser alkalischer Permanganatlösung und Rücktitration mit arseniger Säure. 1 Mol. Hydroxylamin verbraucht 24 Teile Sauerstoff.² 100 Teile Substanz verbrauchten 11.8 und 12.2 Teile Sauerstoff. Auf 406 Teile (das Formelgewicht von $\text{UO}_6\text{N}_4\text{H}_{14}$) treffen mithin 2 Mol. Hydroxylamin. Man hat daher aufgelöst $\text{UO}_4(\text{NH}_3\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ zu schreiben. Die Anwesenheit von 2 Ammoniakmolekülen folgt aus der Destillation mit verdünnter Natronlauge, wobei 10.43 % Ammoniak erhalten wurden anstatt 8.37 % der Theorie. Das Plus rührt von dem bei der Zersetzung des Hydroxylamins gebildeten Ammoniak her. Nach meinen Versuchen liefert bei der Destillation mit verdünnter Natronlauge ein Grammolekül Hydroxylamin ca. 6 g Ammoniak, so dafs für unsere Verbindung das gefundene Ammoniak den theoretischen Betrag um rund 3 % übersteigen mufs. Reduktion der Uransäure tritt beim Kochen mit der verdünnten Natronlauge nicht ein.

Dafs nun die Hydroxylaminmoleküle mit der Uransäure zu einem Salz verbunden sind und dafs die Ammoniakmoleküle nur lose angelagert sind, geht mit Bestimmtheit aus dem Verhalten der Substanz beim Erwärmen und beim Digerieren mit Wasser hervor. In beiden Fällen läfst sich das Ammoniak vollständig entfernen, während das sekundäre Hydroxylaminuranat zurückbleibt.

Trocken erhitzt liefert die Verbindung bei 70° nachweisbare Mengen Ammoniak, ohne dafs Hydroxylamin entweicht. Es gelang durch sehr allmähliche Steigerung der Temperatur bis 120° reine Uransäure UO_4H_2 zu erhalten, wobei der Gewichtsverlust 24.1 und 24.7 % gegen 24.6 % der Theorie betrug. Bei 120° war also aufser dem Ammoniak auch Hydroxylamin fortgegangen.

Ein Gemisch der Substanz mit Glycerin gab bei 100° einen gleichmäfsigen Ammoniakstrom. Nach 35 Minuten war keine Gas-

¹ *Monatsh. Chem.* 14, 294—310.

² Nach THUM entsteht hierbei vielleicht $\text{N}_2\text{O}_3\text{H}_2$. Nach meiner Ansicht erfährt dies eine Bestätigung durch die Versuche von A. ANGELI (*Chem. Ztg.* 20, 176), der aus Hydroxylamin und Äthylnitrat mit Natriumalkoholat das Natriumsalz einer Säure $\text{N}_2\text{O}_3\text{H}_2$ erhalten hat.

entwicklung mehr sichtbar, die Farbe des ungelösten Körpers aber war aus hellgelb in goldgelb übergegangen. Nach dem Waschen mit absolutem Alkohol und Äther blieb eine amorphe Masse, die beim Erhitzen lebhaft versprühte und aus FEHLING's Lösung viel Kupferoxydul abschied. Die Analyse ergab 65.4 % Uran und 6.9 % N gegen 64.5 % U und 7.5 % N, im uransauren Hydroxylamin: $\text{UO}_4(\text{NH}_4\text{O})_2$.

In reinem Zustande wurde dieses Salz aus der Verbindung $\text{UO}_4(\text{NH}_4\text{O})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ durch Einwirkung von Wasser erhalten. Bei Zimmertemperatur entsteht nach mehreren Stunden eine gelbliche Lösung, während der Bodenkörper allmählich Ammoniak verliert und dafür Wasser aufnimmt. Mit heißem Wasser scheidet die Ammoniakverbindung einen grünbraunen flockigen Niederschlag aus, wahrscheinlich wasserhaltiges Uranuranat, wobei Ammoniak und etwas Stickstoff entweicht. Das gelbe Filtrat liefert nach einigen Stunden prächtig gelbe langgestreckte Platten, die an beiden Enden unter einem Winkel von 126° (nach mikroskopischer Messung) zugespitzt sind. Die Auslöschung fällt mit der Längsrichtung der stark doppelbrechenden Krystalle zusammen.

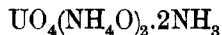
Ein genauer Vergleich ergab die Identität der durch heißes und durch kaltes Wasser erhaltenen Zersetzungsprodukte. Die Analyse wurde in der oben beschriebenen Weise durchgeführt.

Für $\text{UO}_4(\text{NH}_4\text{O})_2 + \text{H}_2\text{O}$:

	Berechnet:		Gefunden:		
Ur	61.54 %	61.08	61.24	60.82	61.56 %
N	7.17 „	7.29	7.18		%
NH_3	0.0 „ Mit Natronlauge	1.21	1.34		„

Beim Erhitzen versprüht die Substanz heftig unter Bildung eines grünschwarzen Pulvers, aus FEHLING'scher Lösung wird viel Cuproxyd gefällt.

Essigsäure entzieht dem Ammoniakhydroxylaminuranat



nur Ammoniak, vorausgesetzt, daß auf 1 Mol. nur 2 Mol. Säure genommen werden. Das ungelöst bleibende gelbe Krystallpulver stimmt im Aussehen und in den Eigenschaften vollkommen überein mit dem vorhin beschriebenen. Überschüssige Säure liefert ein in gelben glasglänzenden Prismen krystallisierendes Doppelsalz von Uranylacetat mit Hydroxylaminacetat.

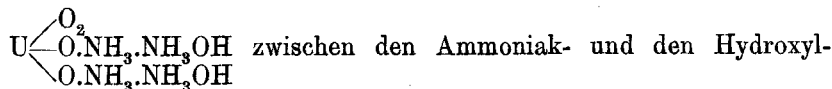
Wie vorausszusehen, entsteht das uransaure Hydroxylamin auch direkt aus den Komponenten. Ich erhielt sowohl aus Uransäure, wie aus Uranylнитrat beim Digerieren mit einer wässerigen Hydroxylaminlösung in starkem Überschuß die beschriebenen gelben Platten von der Zusammensetzung $\text{UO}_4(\text{NH}_4\text{O})_2 + \text{H}_2\text{O}$.

	Berechnet:	Gefunden:
Ur	61.54 %	61.30 %
N	7.17 „	7.21 „

Selbst bei stark überschüssiger und konz. Hydroxylaminlösung entstand keine stickstoffreichere Verbindung, so daß also die Fähigkeit, sich an uransaures Hydroxylamin anzulagern, wohl dem Ammoniak und dem Wasser, nicht aber dem Hydroxylamin zukommt.

Das Verhalten beim Erhitzen für sich, beim Digerieren mit Wasser und Säure, zeigt deutlich, daß unsere Substanz $\text{UO}_4(\text{NH}_4\text{O})_2 + 2\text{NH}_3$ das Hydroxylamin salzartig gebunden hält, während das Ammoniak nur lose angelagert ist. Um diese Anlagerung zu bewirken, ist zweifellos eine ziemlich starke Konzentration der wässerigen Flüssigkeit an Ammoniak nötig, denn Ammonuranat liefert mit wässriger Hydroxylaminlösung übergossen nur Hydroxylaminuranat $\text{UO}_4(\text{NH}_4\text{O})_2 + \text{H}_2\text{O}$, was durch sorgfältige Analyse festgestellt wurde. Ammoniak wird dabei verdrängt, ohne sich anzulagern.

Welche Stellung nun die Ammoniakmoleküle gegenüber dem Uran einnehmen, darüber kann das vorhergehende nur negative Folgerungen geben, insofern als eine Zwischenlagerung von Ammoniakmolekülen zwischen Hydroxylamin und Säurerest mit gutem Grunde ausgeschlossen werden darf. Wäre analog den BLOMSTRAND-JÖRGENSEN'schen Formeln für die Kobaltiake, eine Bindung



aminstickstoffatomen vorhanden, so läge der Gedanke nahe, durch wasserentziehende Mittel Hydrazin zu erhalten. Alle meine diesbezüglichen Versuche, bei denen trockenes Erhitzen, heißes Glycerin, Essigsäureanhydrid, Ätzalkali zur Verwendung kamen, ließen keinen Zusammenhang zwischen dem Ammoniak- und dem Hydroxylaminstickstoff erkennen.

Zum Schlufs will ich noch bemerken, dafs weit mannigfaltigere Produkte als die vorhin beschriebenen, aus Wolframsäure, Molybdänsäure und Chrmsäure bei gleichzeitiger Einwirkung von Hydroxylamin und Ammoniak entstehen. Auch hier fand ich eine gleichzeitige Aufnahme der beiden Basen, und zwar bei der Wolframsäure ohne Reduktion, während Molybdänsäure und Chrmsäure nur nach teilweiser Reduktion in Verbindung treten.

Ich werde darüber binnen kurzer Zeit ausführlich berichten.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Mai 1897.

Druckfehler.

In der Abhandlung von F. A. GOOCH und C. F. WALKER (*Diese Zeitschr.* 14, 423) sind folgende Korrekturen anzubringen:

Seite 426, Zeile 12 der Tabelle, Spalte 4, statt 0.3665 soll heißen 0.3565.

Seite 426, Zeile 6 v. u., statt $\frac{1}{10}$ -norm. Lsg. soll heißen $\frac{1}{40}$ -norm. Lsg.

Seite 428, Zeile 8 v. o., statt „log 2.140282“ soll heißen „log 2.140822.“