

## Ueber einige Uranoxydsalze;

von *A. Girard* \*).

Man weiß, daß das schweflige saure Uranoxydul mit wässriger schwefliger Säure eine grüne Lösung giebt, welche in Berührung mit der Luft gelb wird, indem sich das Uranoxydul in Uranoxyd umwandelt. Da ich in Pelouze's Laboratorium die Versuche von Péligot, Ebelmen und Rammelsberg über die Uransalze wiederholte, beachtete ich besonders die angeführte Thatsache, und ich suchte zu erfahren, ob bei dieser chemischen Veränderung die Oxydation zuerst die schweflige Säure oder die Basis treffe, mit andern Worten, ob die schweflige Säure auf das Uranoxyd reducirend einwirke oder sich mit ihm verbinde.

Die schweflige Säure vereinigt sich leicht mit dem Uranoxyd und bildet eine Verbindung von ziemlich großer Beständigkeit.

Wenn man einen Strom gewaschener schwefliger Säure in Wasser einleitet, in welchem nach Mitscherlich's Methode bereitetes Uranoxydhydrat ( $U_2O_3$ , HO) suspendirt ist, so löst sich das Oxyd auf und die Flüssigkeit färbt sich gelb. Ueberläßt man diese Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung, so scheidet sich ein in kleinen gelben prismatischen Nadeln krystallisirtes Salz ab. Wird dieses Salz in einem Röhrchen erhitzt, so entwickelt sich Wasser und schweflige Säure, und es bleibt ein Rückstand von Uranoxyd.

Um dieses Salz zu analysiren, behandelte ich es mit Salpetersäure, bis sich keine röthlichen Dämpfe mehr entwickelten; nach Oxydirung der schwefligen Säure verdünnte ich mit Wasser, fällte mit salpetersaurem Baryt und bestimmte so den Gehalt

---

\*) Compt. rend. XXXIV, 22.

an schwefliger Säure. Das Filtrat wurde mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag geglüht. Vier Analysen ergaben im Mittel folgende procentische Zusammensetzung :

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

Diese Zahlen entsprechen der Formel  $U_2 O_3, SO_2 + 4 HO$ , welche verlangt :

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

Dieses schwefligsaure Salz löst sich sowohl in einer alkoholischen als in einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure. Es wird aus der Lösung bei dem Sieden derselben niederschlagen. Es zersetzt sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur, aber erwärmt entwickelt es schweflige Säure.

Leitet man einen Strom von schwefligsaurem Gas in Wasser, welches Uranoxyd-Ammoniak suspendirt enthält, so löst sich dieses auf, und aus der Flüssigkeit scheidet sich dann ein Gemenge von zwei gelben Salzen ab; das eine ist das neutrale schwefligsaure Salz, das andere das körnige basische schwefligsaure Salz, welches von Berthier bei dem Kochen eines Uranoxydsalzes mit schwefligsaurem Ammoniak erhalten wurde. — Wässrige schweflige Säure wirkt auf Uranoxydhydrat nicht ein und löst es nicht auf.

Die Zusammensetzung dieses Salzes (1 Aequivalent Säure auf 1 Aequivalent Basis) scheint mir einen Beweis mehr dafür abzugeben, daß das Uranoxyd sich wie ein Oxydul  $RO$  verhält, wie dieß Péligot dargethan hat. Von diesem Gesichtspunkt aus erschien es mir interessant, das pyrophosphorsaure Uranoxyd darzustellen, da die Pyrophosphorsäure stets 2 Aequivalente Basis auf 1 Aequivalent Säure aufnimmt, wenn die Basis ein Oxydul  $RO$  ist. Das Salz, welches ich erhalten habe,  $2 U_2 O_3, PO_5$ , hat genau die Zusammensetzung, welche man nach Péligot's Theorie erwarten konnte.

Setzt man eine Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron zu einer Auflösung von salpetersaurem Uranoxyd, so erhält

man einen voluminösen gelben Niederschlag von pyrophosphorsaurem Uranoxyd, welcher, namentlich bei Anwendung heißer Lösungen, eine krystallinische Masse bildet und sich in einem Ueberschuß des Fällungsmittels wieder auflöst.

Zur Analyse dieses Salzes nahm ich eine bei 100° getrocknete Menge desselben, löste sie in Salpetersäure und liefs mit einem bekannten Gewichte Zinn kochen, nach Reynoso's Methode; alle Phosphorsäure blieb als phosphorsaures Zinnoxyd unlöslich zurück, aus welchem sich das Gewicht der Phosphorsäure ergab. Die Flüssigkeit wurde dann mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag geglüht. Vier Analysen gaben mir im Mittel die procentische Zusammensetzung :

Uranoxyd 79,9                      Phosphorsäure 19,6,

welche Zahlen für das getrocknete Salz der Formel  $2 \text{U}_2 \text{O}_3, \text{PO}_5$  entsprechen, welche verlangt :

Uranoxyd 80                      Phosphorsäure 20.

Bei dem Trocknen dieses Salzes bei 100° verliert es 11 pC., was 5 Äquivalenten Wasser entspricht. Die wahre Formel des Salzes ist somit  $2 \text{U}_2 \text{O}_3, \text{PO}_5 + 5 \text{H}_2\text{O}$ .

Dieses Salz ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Es löst sich in Salpetersäure; die Alkalien fällen es aus dieser Lösung. Bei rascher Fällung ist es schön gelb und zeigt sich unter dem Mikroskop in Form kleiner körniger Krystalle; an der Luft verwittert es und wird blafsgelb.

Seine Löslichkeit in einem Ueberschuß des Lösungsmittels unterscheidet es von dem gewöhnlich-phosphorsauren Salz. Man kann sogar dieses Verhalten anwenden, um ein phosphorsaures Salz von einem pyrophosphorsauren zu unterscheiden. Setzt man zu der Lösung einen Tropfen einer sehr verdünnten Auflösung von salpetersaurem Uranoxyd, so bildet sich ein gelber Niederschlag, welcher, wenn das Salz ein pyrophosphorsaures ist, sich wieder auflöst, während er ungelöst bleibt, wenn das Salz ein gewöhnlich-phosphorsaures ist.

---