

5 ccm, unterliess aber trotzdem die Untersuchung, ob das Gas auch wirklich Sauerstoff und nicht etwa ein Gemenge von Kohlensäure und Luft gewesen ist. Die Kohlensäure konnte nach dem oben Gesagten von der Anwendung einer kohlensäurehaltigen Natronlauge herrühren und die Luft von den Poren und Falten des Filters herstammen.

Wir kommen daher schliesslich zu dem Resultat, dass es Berthelot weder in der jetzigen noch in den früheren Veröffentlichungen gelungen ist, einen stichhaltigen Beweis dafür beizubringen, dass bei der Einwirkung von Hydroperoxyd auf Silberoxyd ein höheres Oxyd des Silbers entsteht, welchem die Eigenschaft zukommt, mit verdünnter Schwefelsäure Sauerstoff zu entwickeln.

#### 428. F. Mylius und R. Dietz: Uranylchlorid und Wasser.

[Mittheilung aus der Physikal.-Techn. Reichsanstalt.]

(Eingeg. am 26. Juli 1901: vorgetr. i. d. Sitzung am 8. Juli von Hrn. F. Mylius.)

Die gelben Krystalle des Uranylchlorids,  $\text{UO}_2 \text{Cl}_2$ , von Péligot, welches man durch Glühen von Uranoxydul im Chlorstrom erhält, sind an der Luft zerfliesslich und in Wasser leicht löslich.

Zu der gleichen Lösung gelangt man durch Auflösen von gelber Uransäure  $\text{H}_2\text{UO}_4$  in der äquivalenten Menge Salzsäure.

Bei dem Verdunsten trocknet die wässrige Lösung des Uranylchlorids nach Arfvedson zu einem amorphen, sehr zerfliesslichen Rückstand ein, nach Lecany bilden sich darin einige sehr zerfliessliche Nadeln, welche Lakmus kaum röthen, nach Klaproth gelb-grüne, an der Luft verwitternde, in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösliche, tafelförmige Krystalle<sup>1)</sup>.

Es liegt hier offenbar eine hydratische Form des Uranylchlorids vor, dessen Zusammensetzung bis jetzt nicht näher bekannt ist.

Kürzlich hat Aloy<sup>2)</sup> aus stark salzsaurer Lösung des Uranylchlorids durch Abkühlen auf  $-10^{\circ}$  spiegelnde Krystalle von grosser Veränderlichkeit erhalten, für welche er die Zusammensetzung  $\text{UO}_2 \text{Cl}_2 \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  fand. Da man auf die Vermuthung kommen könnte, das Aloy'sche Präparat sei mit den von Klaproth erhaltenen Krystallen identisch, so möchten wir einige Beobachtungen anführen, nach welchen diese Annahme unzulässig ist.

<sup>1)</sup> Gmelin-Kraut, Handbuch II, 2, 404.

<sup>2)</sup> Aloy, Bull. soc. chim. 1901, 154.

Als Ausgangsmaterial diente reine Uransäure,  $H_2\text{UO}_4$ , welche man am besten nach der Vorschrift von Berzelius<sup>1)</sup>), durch Erhitzen von Uranylnitrat und Auskochen des basischen Rückstandes mit Wasser, als gelbes Pulver erhält.

Die Lösung von Uransäure in verdünnter Salzsäure liefert bei dem Verdunsten auf dem Wasserbade eine gelbe krystallische Masse von wenig gleichmässigem Aussehen; ebensowenig einheitlich erschien der Krystallbrei, welchen die Lösung bei der freiwilligen Verdunstung über Schwefelsäure hinterliess. Eine kleine Probe desselben, abermals mit starker Salzsäure erwärmt, lieferte bei dem Verdunsten auf dem Uhrglase im Exsiccatore grünliche Kräställchen, welche, in eine grössere Portion der concentrirten Lösung eingepflanzt, zu ansehnlichen Prismen von einheitlichem Charakter auswuchsen. Dieselben wurden durch Abpressen zwischen Filtrirpapier von der anhaftenden Mutterlauge befreit und nach dem Trocknen im Exsiccatore analysirt. Hierbei ergab sich die Zusammensetzung  $\text{UO}_2\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

	Theorie	Versuch
$\text{UO}_2$	271.5	68.49
$\text{Cl}_2$	70.9	17.89
$3\text{H}_2\text{O}$	54.0	13.62
	396.4	100.00

Die Bestimmung des Urans geschah durch Eindampfen der Substanz mit Ammoniak und Glühen des Rückstandes im Wasserstoffstrom, wobei  $\text{UO}_2$  zurückbleibt. Das Chlor wurde durch Fällen mit Silbernitrat, das Wasser indirect bestimmt.

Das Trihydrat des Uranylchlorids bildet gelbgrüne, fluorescirende, doppelbrechende, schiefwinkelige Prismen, welche an der Luft zerfließlich sind und sich äusserst leicht in Wasser, aber auch in Alkohol und in Aether lösen; sie stimmen also in dieser Hinsicht mit den Krystallen von Klaproth überein.

Ein Gewichtstheil der Substanz braucht bei  $18^\circ$  nur 0.134 Gewichtstheile Wasser zur Bildung einer gesättigten Lösung, welche 76.2 pCt.  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  oder 88.2 pCt.  $\text{UO}_2\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  enthält; die Lösung ist gelbgrün, viscos wie Oel und hat das hohe spec.-Gew. 2.740. Glasstücke schwimmen darauf, was man bei wenigen Salzlösungen beobachten kann.

Die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur zu.

Die getrockneten Krystalle können ohne wesentliche Veränderung auf  $100^\circ$  erhitzen werden; bei dem Erwärmen auf höhere Temperatur entweicht neben Wasser auch Chlorwasserstoff und später Chlor. Der braunschwarze Körper, welcher jenseits  $400^\circ$  zurückbleibt, enthält jedenfalls Uranoxyd.

<sup>1)</sup> Berzelius, Jahresbericht 24, 118.

Lässt man auf die wässrige Lösung des grünen Trihydrates Natrionalauge wirken, so löst sich der anfangs gebildete Niederschlag wieder auf, wobei sich die Lösung intensiv gelb färbt, bis endlich eine bleibende Trübung und ein Niederschlag von Natriumuranat erfolgt. Die noch klare Flüssigkeit liefert bei dem Eindampfen Krystalle von Chlornatrium und einen gelben Syrup, welcher zum Firniss ein trocknet, ohne zu krystallisiren. Hinsichtlich der Wirkung des Ammoniaks sind ähnliche Beobachtungen schon von Ordway<sup>1)</sup> gemacht worden.

Soeben wurde bemerkt, dass das Krystallwasser sich nicht wieder vom Uranylchlorid trennen lässt, ohne dass eine Zersetzung desselben eintritt. In den Lösungen tritt diese Zersetzung als eine durch das Wasser bewirkte Hydrolyse hervor.

Die Lösung reagirt sauer auf Lakmus und auf Congoroth; wird sie verdunstet, so treten bereits bei Zimmertemperatur Salzsäuredämpfe auf; bei 100° machen sie sich durch den Geruch leicht bemerkbar; eine kräftige Wirkung der Hydrolyse wird jedoch erst durch wiederholtes Eindampfen oder durch eine dauernde Berührung des Rückstandes mit Wasserdampf erzielt.

#### Chloruransäure.

Neben der Salzsäure tritt als zweites Product der Hydrolyse eine citronengelbe Substanz auf, welche aus dem syrupdicken Abdampfrückstande in sehr kleinen, platten Nadeln krystallisirt und welche, wie die grüne Substanz, leicht in Wasser löslich, jedoch zum Unterschiede davon an der Luft nicht zerfließlich ist; in Alkohol löst sie sich schwieriger; vermutlich sind die anfangs erwähnten, von Lecany beobachteten gelben Nadeln damit identisch.

Ueber Chlorcalcium getrocknet, ergaben die Krystalle bei der Analyse folgende Werthe:

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
UO <sub>3</sub>	287.5	79.87	80.01	80.20 pCt.
HCl	36.5	10.13	10.21	10.76 *
2H <sub>2</sub> O	36	10.00	9.43	—
	360.0	100.00		

Das Krystallwasser tritt bei dem Erwärmen der Substanz auf 150° aus, ohne dass eine anderweitige Zersetzung bemerkt wird; diese erfolgt, im Sinne des Auftretens von Salzsäure und Chlor, erst bei wesentlich höherer Temperatur.

Durch die Hydrolyse ist das Uranylchlorid UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> also in eine chlorärmere Substanz, HUO<sub>3</sub>Cl + 2H<sub>2</sub>O, übergeführt worden, welche

<sup>1)</sup> Ordway, Jahresbericht 1858, 115.

zu jenem in der Beziehung steht, wie die Chlorsulfonsäure,  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ , zum Sulfurylchlorid,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .

Die Bezeichnung Chloruransäure könnte dieser Analogie Rechnung tragen. Es ist aber zu bemerken, dass die gelben Krystalle sich keineswegs wie eine Säure verhalten; blaues Lakmuspapier wird durch die Lösung kaum roth gefärbt, und es ist nicht gelungen, Mettallderivate der Substanz zu erzeugen.

Eine wässrige Lösung vermag etwa  $\frac{1}{8}$  der Alkalimenge aufzunehmen, welche eine einbasische Säure erfordern sollte; ein weiterer Zusatz von Alkali ergiebt gelbe Niederschläge, in denen kein Chlor nachweisbar ist; die eingedampften gelben Lösungen lieferten meist leicht lösliche, amorphe Rückstände.

Die Chloruransäure erleidet zwar mit Wasser nur eine geringe Hydrolyse, aber das Chlor wird durch Silbernitrat sogleich gefällt.

#### Gelöste Uransäure.

Durch die Anwendung von Silberoxyd sollte es möglich sein, die Spaltung der Substanz zu vollenden und das neben dem Chlorsilber auftretende chlorfreie Reactionsproduct zu isoliren.

In Berührung mit einer fünfprocentigen Lösung der Chloruransäure erfolgt die Umwandlung des Silberoxyds in Silberchlorid anfangs sehr schnell, später etwas langsamer. Die Filtration vor der völligen Umlagerung ergiebt eine gelbe Flüssigkeit von adstringirendem Geschmack, welche Eiweiss fällt und den blauen Lakmusfarbstoff kaum roth färbt. Sie ist als eine übersättigte Lösung der Uransäure zu betrachten.

Bei  $0^\circ$  ist die Lösung längere Zeit haltbar; bei Zimmertemperatur trübt sie sich aber im Laufe mehrerer Tage unter Abscheidung gelber chlorfreier Uransäure von der Zusammensetzung  $\text{H}_2\text{UO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , deren Wassergehalt sich bei  $100^\circ$  langsam verflüchtigt. (Gefunden bei indirekter Bestimmung 5.38, berechnet 5.56 pCt. Wasser.)

Bei dem Erwärmen der Lösung setzt sich der Niederschlag sogleich ab, bei dem Verdampfen derselben in kühler Luft findet man ihn im Rückstande. Man könnte hier von »colloidaler Uransäure« sprechen, wenn es gelungen wäre, die Lösung von der Salzsäure völlig zu befreien; dies war jedoch nicht der Fall; immer blieb ein kleiner Rest davon nachweisbar, welcher sich auch unter Zuhilfenahme der Dialyse nicht entfernen liess.

Ein Ueberschuss von Silberoxyd entreisst zwar der Lösung den Rest der Salzsäure, allein zugleich scheidet sich gelbe Uransäure ab, welche zur Bildung von braunem Silberuranat führt. Das Filtrat enthält dann kaum noch feste Bestandtheile.

Graham hat die Mineralsäuren aus den hydratischen Uranylverbindungen durch Dialyse zu entfernen vermocht, allein dies geschah

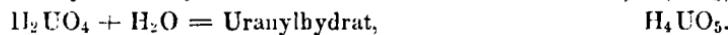
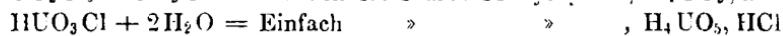
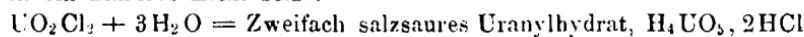
bei Gegenwart von Zucker, welcher bei der Uransäure verblieb, und es scheint daher, als sei es nicht möglich, die Uransäure in der colloidalen Form herzustellen. Zwar gelingt, wie unsere Beobachtung zeigt, ohne Schwierigkeit die Bildung metastabiler Lösungen der Uransäure, allein dieselben enthalten ein anderes Lösungsmittel als Wasser; im gegenwärtigen Falle mag als solches verdünnte Salzsäure betrachtet werden.

### Wahl der Formeln.

Die vorstehenden Ausführungen haben gezeigt, dass das Uranylchlorid nach der Vereinigung mit Wasser sich gegen chemische Agentien im Wesentlichen so verhält wie eine Mischung aus Uransäure und Salzsäure. Dasselbe gilt auch für das als Chloruransäure bezeichnete Zwischenprodukt der Hydrolyse.

Die bisher angewandten Formeln bringen dieses Verhalten nicht zum Ausdruck; sie sind den Vergleiche der Verbindungen hinderlich und lassen insbesondere nicht den Grund erkennen, weshalb die höhere Chlorirungsstufe drei, die niedrigere zwei Mol. Krystallwasser bindet.

In Anbetracht des Umstandes, dass in den vorliegenden hydratischen Producten das Wasser fester gebunden erscheint als das Chlor, und dass hier offenbar salzartige Producte vorliegen, als deren basischer Bestandtheil die sogenannte Uransäure zu betrachten ist, möchten wir den bisher genannten Formeln eine etwas veränderte Schreibweise gegenüberstellen, welche die Beziehung der Verbindungen zu einander in ein klareres Licht setzt:



Diese Schemata sollen lediglich die Thatsache ausdrücken, dass das Urantrioxyd in der isolirbaren hydratischen Form die Fähigkeit hat, sich mit einem und mit zwei Molekülen Chlorwasserstoff locker zu verbinden.

Nach der Analogie anderer Metallverbindungen muss man diese Salze als basische bezeichnen; sie unterliegen um so leichter der hydrolytischen Spaltung, je mehr der Säureanteil in ihnen vorwaltet.

Dass die Aufnahmefähigkeit für Chlorwasserstoff in dem hydratischen Uranylchlorid noch nicht erschöpft ist, zeigt die besonders leicht zersetzbare Verbindung  $H_2UO_4 \cdot 3HCl$  von Aloy, welche 1 Molekül Wasser weniger enthält als unsere Verbindungen.

Unbekannte, in höherem Grade basische Producte sind in der mit Silberoxyd behandelten gelben Lösung enthalten, aus welcher so leicht die freie Base zur Abscheidung gelangt.

Charlottenburg, den 10. Juli 1901.