

Über eine Verbindung von Uranylnitrat mit Stickstoffdioxyd

von

Ernst Späth.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1912.)

I. Ergebnisse.

Vor einiger Zeit hat Lebeau¹ über vergebliche Versuche zur Darstellung von wasserfreiem Uranylnitrat berichtet. Indes ist es neuerdings Marketos² gelungen, Uranylnitrat völlig zu entwässern, indem er teilweise entwässertes in einem raschen mit Salpetersäuredämpfen vermischten CO₂-Strome auf 170 bis 180° erhitzte. Schon früher hatte ich versucht, ähnlich der von Guntz und Martin³ angegebenen Methode durch Lösen von teilweise entwässertem Uranylnitrat in roter rauchender Salpetersäure und Zusatz von Stickstoffpentoxyd wasserfreies Uranylnitrat zu erhalten. Bei diesen Versuchen wurde ein Salz erhalten, das selbst nach mehrtägigem Stehen im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure an der Luft nach Stickstoffdioxyd roch. Tatsächlich enthielt die Verbindung NO₂, denn beim Eintragen in Wasser erfolgte Lösung unter Gasentwicklung, intensiver Stickstoffdioxydgeruch trat auf und Kaliumpermanganat wurde sofort entfärbt. Doch die Zusammensetzung der von

¹ Lebeau, Compt. rend. de l'Acad. des sciences, 152, 439 (1911).

² Marketos, Société chimique de France, Sitzung vom 9. Februar 1912.

³ Guntz und Martin, Bull. Soc. chim. de France, (4), 5, 1004 (1909).

verschiedenen Versuchen herrührenden Verbindungen war wechselnd.

Erst als durch Zugabe von flüssigem NO_2 für einen Überschuß desselben gesorgt war, bekam man ein einheitliches Salz. Es entsprach der Formel $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{NO}_2$. Dieser Körper ist eine additionelle Verbindung von Uranylnitrat und Stickstoffdioxyd, nicht etwa Uranonitrat, dem dieselbe Bruttoformel zukommt. Uranonitrat wurde anlässlich dieser Untersuchungen in wässriger Lösung hergestellt. Die Lösung des Uranonitrates ist grün gefärbt und entwickelt keine Stickstoffoxyde. Dies erscheint wohl als ein hinreichender Grund für die Nichtidentität der beiden Verbindungen.

Beim Erhitzen der Verbindung $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{NO}_2$ im Vakuum tritt erst bei ungefähr 155° Stickstoffdioxydabspaltung ein. Bei $2\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen auf 163 bis 165° bleibt wasserfreies Uranylnitrat zurück.

Um andere Nitrats in bezug auf ihre Additionsfähigkeit von NO_2 zu prüfen, wurde Wismutnitrat in derselben Weise wie Uranylnitrat behandelt. Es hinterblieb ein weißes Salz, das mit Wasser verrührt KMnO_4 nicht entfärbte. Wismutnitrat addiert also nicht Stickstoffdioxyd.

Über Verbindungen von Metallchloriden und Stickstoffdioxyd ist schon mehrfach berichtet worden.¹

II. Versuche.

Zunächst wurden 26.08 g $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 2 Stunden im Vakuum auf 90 bis 100° erhitzt, wobei eine Gewichtsabnahme bis auf 22.44 g eintrat. Auf Gewichtskonstanz wurde nicht geprüft. Der zu 3.64 g gefundene Wasserverlust entspräche vielleicht der Bildung von $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, für welches 3.74 g berechenbar sind.² Das so teilweise entwässerte Uranylnitrat wurde in 30 cm^3 roter rauchender Salpetersäure

¹ Thomas, *Compt. rend.*, 120, 447; 121, 128, 204 (1895); 123, 943 (1896); 124, 366 (1897).

² Marketos, *Société chimique de France*, Sitzung vom 9. Februar 1912, beobachtete die Bildung von Dihydrat aus Uranylnitrathexahydrat beim Liegen über konzentrierter H_2SO_4 .

(spez. Gew. 1.52) durch schwaches Erwärmen gelöst, rasch abgekühlt und mit einer Mischung von 20 g N_2O_5 und 12 cm^3 flüssigem NO_2 unter gutem Umrühren versetzt. Sogleich fiel ein gelber Niederschlag als schweres Krystallpulver zu Boden. Nun wurde die Flüssigkeit abgegossen, das gelbe Salz rasch auf eine gut getrocknete Tonplatte gebracht und im Vakuum-exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure einige Tage getrocknet.

Die Analysen stimmen auf einen Körper $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2NO_2$. Die auftretenden Differenzen sind wohl auf teilweise Zersetzung infolge Luftfeuchtigkeit bei den vorgenommenen Operationen zurückzuführen.

- I. 0.5027 g gaben bei der Uranbestimmung nach Zimmermann¹ 0.2962 g U_3O_8 .
 - II. 0.5206 g gaben in gleicher Weise 0.3052 g U_3O_8 .
 - III. 0.7791 g verbrauchten beim Schütteln mit durch verdünnte Schwefelsäure angesäuertem $KMnO_4$ in einer verschlossenen Flasche 28.96 cm^3 0.1031 *n*- $KMnO_4$. Zum Zurücktitrieren mußte Mohrsches Salz verwendet werden, da Oxalsäure durch Uranylsalze bekanntlich Zersetzung erfährt.
- Gef. U I. 49.98, II. 49.73, NO_2 III. 17.64%.
- Ber. für $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2NO_2$:
U 49.02, NO_2 18.91%.

Die Verbindung bildet ein hellgelbes Krystallpulver. Durch Wasser wird sie unter Aufbrausen in Uranylnitrat und NO_2 gespalten. Schon an feuchter Luft findet allmähliche Zersetzung statt und nach mehrtägigem Liegen an der Luft ist die Substanz in Wasser ohne Gasentwicklung lösbar. An trockener Luft ist die Verbindung ziemlich beständig.

So verbrauchten 0.5580 g einer Probe, die $3\frac{1}{2}$ Monate im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure gestanden war, 19.8 cm^3 0.1031 *n*- $KMnO_4$.

Gef. NO_2 16.84, ber. für $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2NO_2$ 18.91% NO_2 .

Nach vierstündigem Erhitzen im Vakuum auf 100° war nur geringe Zersetzung eingetreten.

0.8390 g verbrauchten 29.71 cm^3 0.1031 *n*- $KMnO_4$.

Gef. NO_2 16.81, ber. für $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2NO_2$, NO_2 18.91%.

¹ Zimmermann, A., 232, 209 (1885).

Bei $2\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen auf 145 bis 150° trat teilweise Abspaltung von NO_2 ein und die ursprüngliche, lichtgelbe Färbung der Substanz wurde etwas dunkler.

0·2926 g verbrauchten $7\cdot54\text{ cm}^3$ 0·1031 n-KMnO₄.

Gef. NO_2 12·23, ber. für $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NO}_2$ 18·91 $\frac{0}{10}$.

Nun wurde $2\frac{1}{2}$ Stunden auf 185 bis 190° erhitzt, wodurch NO_2 völlig abgespalten wurde. Indes hatte sich schon ein basisches Salz gebildet, da der Körper in Wasser sich nicht mehr völlig löste und die Uranbestimmung für wasserfreies Uranyl-nitrat zu hoch ausfiel.

0·5954 g gaben bei der Uranbestimmung nach Zimmermann 0·4391 g U_3O_8 .

Gef. U 62·55, ber. für $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 60·45 $\frac{0}{10}$ U.

Aus diesem Gemisch wurde wasserfreies Uranyl-nitrat durch absoluten Äther in Lösung gebracht. Der Äther wurde im Vakuum abgedampft und dann der Rückstand einige Zeit auf 100° erwärmt. Die Analyse des so erhaltenen gelben Körpers stimmt gut auf wasserfreies Uranyl-nitrat.

0·1485 g gaben bei der U-Bestimmung nach Zimmermann 0·1054 g U_3O_8 .

Gef. U 60·21 $\frac{0}{10}$, ber. für $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 60·45 $\frac{0}{10}$ U.

Die Bildung des basischen Salzes konnte durch die Wahl einer niederen Zersetzungstemperatur vermieden werden. Die Verbindung $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NO}_2$ wurde im Vakuum unter Vor-schaltung einer Schwefelsäurewaschflasche $2\frac{1}{2}$ Stunden auf 163 bis 165° erhitzt. Das so erhaltene Produkt löste sich rasch und vollständig in Wasser, entfärbte aber nicht mehr saure KMnO_4 -Lösung. Die Analyse stimmt auf wasserfreies Uranyl-nitrat.

0·5731 g gaben bei der Uranbestimmung nach Zimmermann 0·4071 g U_3O_8 .

Gef. U 60·25 $\frac{0}{10}$, ber. für $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ U 60·45 $\frac{0}{10}$.

Zur Darstellung einer Lösung von Uranonitrat wurde zunächst Uranochlorid nach Arndt und Knop¹ hergestellt. Das von überschüssiger Salzsäure befreite Salz wurde in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge AgNO_3 versetzt. Nach dem Abfiltrieren hinterblieb eine grüne Lösung, ohne daß ein Geruch nach Stickoxyden oder Gasentwicklung aufgetreten wäre. Beim Eindampfen wurde die Flüssigkeit gelb infolge Bildung von Uranylnitrat.

¹ Arndt und Knop, Chem. Zentr. 1857, 164.