

Újabb uránvegyületek.

PACZ ALADÁR vegyészről.

Bevezetés.

Behatóbban foglalkozva az urán chemiájának irodalmával, azon meggyőződésre jutottam, hogy annak különösen azon részét, mely az uránsavnak fémoxydokkal való vegyületeire, tehát az uránatokra vonatkozik, mindeddig nem tanulmányozták eléggé kimerítően. Ezen körülmény megérlelé bennem az elhatározást, az uránatok chemiáját tüzetesebb vizsgálódás tárgyává tenni s az urán chemiájában jelenleg még igen nagy számban lévő hézagok közül legalább egynehányat kitölteni.

Kísérletileg igazolt vizsgálódásaim révén eredményekhez is jutottam, a mennyiben az uránatok előállítására szolgáló módszeremmel — a melylyel már eddig ismeretes összetételű vegyületeknek keletkezését czéloztam — tizenegy egészen új összetételű uránatot sikerült előállítanom.

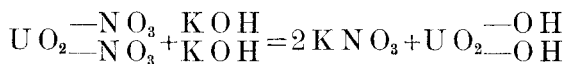
Mielőtt azonban saját kísérleti adataim ismertetéséhez fognék, czélszerűnek vélem az uránsavnak chemiai viselkedését s természetét — az eddig meglévő irodalmi adatok alapján — legalább nagy vonásokban vázolni.

Az urán oxydjai közül tudvalevőleg az urántrioxyd az, a mely úgy savanyú, mint bászikus oxydokkal képez vegyületeket; az előbbiekkel uranylsókká egyesül, tehát tevélegesen viselkedik, az utóbbiakkal pedig nemleges chemiai szereppel uránsavas sókat, az uránatokot alkotja. Ezen vegyületeiben az urán mint hatvegyértékű elem szerepel. Az urántrioxyd hyd-

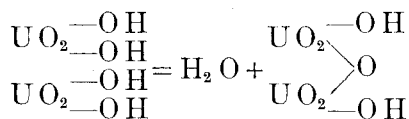
rátját, a szabad uránsavat H_2UO_4 , — a mely mint uranylhydroxyd $UO_2(OH)_2$ fogható fel — többen állították elő, mint sárga, poralakú anyagot, a mely savanyú kémhatású s 300° -nál téglavörös urántrioxyddá s magasabb hőfokon zöldszínű urán-oxyduloxyddá, U_3O_8 alakul át. Alkálihydroxydok uranylsók oldatában nem uranylhydroxydot, hanem alkáliuranátokat választanak le vízben olthatatlan, híg savakban könnyen oldódó csapadékok alakjában. Fel kell azonban tételeznünk, hogy mint közbeeső termék uranylhydroxyd, tehát a szabad uránsav is keletkezik, a mely a fölös lúggal rögtön uranátot választ le. Az uránsavas sók rendszerint M_2UO_4 vagy $M_2U_2O_7$ képleteknek felelnek meg, hol M egyvegyértékű fémet jelöl s vagy uránvegyületeknek fémoxydokkal való hevítésekor keletkeznek, avagy uranylsóknak alkálihydroxydokkal eszközölt leválasztással nyerhetők.

A reactiót a következő háromphásisú vegyfolyamat tünteti fel:

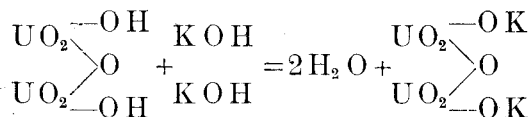
a) KOH behatására uranylhydroxyd képződik:



b) két molekula uranylhydroxydból egy molekula H_2O kilépésével diuránsav keletkezik:



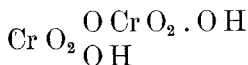
c) mely több KOH-val káliumdiuranáttá alakul:



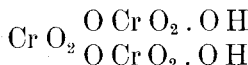
Ezen utóbbi reactióval csupán diuranátokat sikerül előállítanunk, míg monouranátok mindeddig csupán alább jelzendő körülményesebb olvasztási módszerekkel nyerhetők. Ugy a nor-

mális és diuránsavas sók, mint a többi uránát chemiai összetétele a megfelelő chromátok összetételével teljesen megegyező.

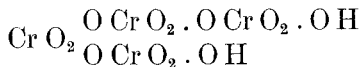
Túzetesen végiglapozva a chromátok chemiájának irodalmát, azt találjuk, hogy a normális és dichromsavas sókon kívül még tri- és tetrachromsavas sókat is előállítottak, szóval, hogy a normális chromsavhydrátnak $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ meg van az a képessége, megfelelő számú H_2O molekulák kilépésével polychromsavakká condensálódni, a melyek ugyan szabad állapotban nem, de sóikban ismeretesek. Ezen hypothetikus polychromsavak a condensált phosphorsavak és kovasavakhoz hasonlóan az egyszerű hydrátból akként vezethetők le, hogy a hydroxylcsoportoknak hydrogénjét egyenkint a chromsavmaradékkal, $\text{CrO}_2\cdot\text{OH}$ helyettesítjük s így fokozatosan di-, tri-, tetra-, szóval polychromsavak keletkeznek:



Dichromsav.



Trichromsav.



Tetrachromsav.

Ezen tri- és tetrachromsavak közül az alkálifémek polychromátjai ismeretesek fenti szerkezet mellett $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ empirikus képlettel.

Tekintve a chromsavnak és uránsavnak analog chemiai viselkedését, feltehető, hogy az uránsav szintén képes polychromsavakká condensálódni s az irodalomban tényleg két polychromsavtal találkozunk, a nátriumtriuranáttal $\text{Na}_2\text{U}_3\text{O}_{10}$, mely a megfelelő trichromáttal teljesen identikus összetételű s a káliumhexauránáttal, $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{UO}_3$, melynek megfelelő chromsója mind- eddig ismeretlen.

Vizsgálódásaimmal sikerült nekem a polyuranátok chemiáját kissé kiegészítenem, a mennyiben az általam követett eljárással két di-, négy tri-, két tetra-, egy penta-, két hepta- s egy octouránátot állítottam elő.

Dolgozatomnak ezen bevezető részével az uránsav chemiai

természetét saját vizsgálódásaim szempontjából eléggé vázoltanak véelve, ezélszerűnek tartom saját kísérleti tapasztalataimnak ismeretetésére áttérni.

Kísérleti rész.

Az uranátok előállítására vonatkozó módszeremnek kidolgozására a kiinduló pontot azon már régebben konstatált kísérleti tény szolgáltatta, hogy az alkálihydroxydok uranylsó oldatában, — ha abban valamely földes alkália, földes fém, avagy nehéz fémsó is jelen van — nem alkáliuranátot, hanem az illető földes alkália, földes fém, avagy nehéz fémsó uránsavas sóját választják le. Így p. o. ha uranylitrát s ezüstnitrát közös oldathoz káliumhydroxydot öntünk, nem káliumuranát képződik, hanem ezüsturanát válik le. Ily esetben azonban a keletkezett fémuranátok csakis úgy nyerhetők alkáliuranátmentes állapotban, ha az uranylsóoldatból nem választjuk le az egész uránmennyiséget alkálihydroxyddal; viszont ha a fémsóoldatot használtuk fölös mennyiségben, úgy a körülményekhez képest, az illető fémhydroxyddal többé-kevésbbé szennyezett fémuranáthoz jutunk. Ily módon tehát fölötte körülményes dolog homogén összetételű fémuranátokat előállítani.

Mindezeknek tekintetbevételével a következő eljárással véltem egynemű összetétellel bíró fémuranátokhoz juthatni. Tapasztalva azt, hogy az uránnak az alkáli fémekkel szemben tanúsított chemiai rokonsága kisebb, mint a többi fémekkel szemben, a mennyiben, — mint fentebb is említettem — a közös oldatból alkálihydroxydok nem alkáliuranátot, hanem az illető fémuranátot választják le, akként véltem egynemű összetételű, fémuranátnak előállíthatását elérni, hogy tiszta alkáliuranátból kiindulva, ezt fölös fémsóoldattal hoztam össze. E czélból a fentebb vázolt háromphásisú reactió szerint a körülményekhez képest egyes esetekben káliluggal, más esetben ammóniával káliumdiuranátot, illetőleg ammoniumdiuranátot állítottam elő, melyet decantatióval jól kimosva, suspendált állapotban az illető fémsóoldattal összehozva s felfőzéssel a czélozott cserebomlást

elősegítve, a sárgaszínű, amorph alkálidiuranátokból azoknál nagyobb fajsúlyú, szintén amorph s különböző színű fémuranátok keletkeztek, melyek az oldat lehülése után gyorsan leülepedtek. Ezen csapadékokat forró vízzel való többszöri decantálás után leszűrve, jól kimosva s 110—120° között szárítva, analitikai műveleteknek vettem alá. Ellenőrzés szempontjából minden fémuranátot kétszer állítottam elő; első esetben csak kissé fölös mennyiségben alkalmazva az illető fémsóoldatot s a másik esetben sokkalta több fémsóoldattal főztem az alkaliuranátot, ezzel vélve eldönthetni a keletkezendő termék egynemű-avagy különeműségét.

Az elemzési eredmények azonban a termékek határozott homogenitását bizonyították, a mennyiben a két-két különböző mennyiségű fémsóoldattal előállított uranátoknak százalékokban kifejezett fémoxydtartalma a megengedhető analitikai hibák keretén belül teljesen megegyező volt.

Alapvető kísérleteimet az ólomuranáttal végeztem s a fentebb jelzett módszerrel két részben állítottam elő. Az alább közlendő elemzési eredmények diuranát keletkezését bizonyították s czélom, mely munkám kezdetétől vezérelt, ezen eredmény alapján annál inkább is odairányúlt, alkálidiuranátokból kiindulva, az eddig még nem alkalmazott, tehát új módszeremmel egyszerű cserebomlás alapján néhány más fémnek részben ismeretes, részint még ismeretlen diuranátjait előállítani.

Ezen czélat azonban csak két esetben értem el s pedig az ólomnál és az egyvegyértékű higanynál, a hol is a végbe-ment cserebomlást a következő chemiai folyamat fejezi ki:

1. $K_2 U_2 O_7 + Pb(NO_3)_2 = Pb U_2 O_7 + 2KNO_3$
2. $(NH_4)_2 U_2 O_7 + 2HgNO_3 = Hg_2 U_2 O_7 + 2(NH_4)NO_3$.

Ezen kívül még tíz fémuranátot állítottam elő s ezek közül az analitikai eredmények a nikkelt, cobalt, mangán s magnésiumnál tri-, a cadmium s zinknél tetra-, a kétértékű higanynál penta-, a réz- és kétértékű vasnál hepta- s az ezüstnél octouranát képződését bizonyították.

A pentaورانátig bezárólag szabályos polyuranátokat nyerem, a mennyiben egy fémoxyd két, három, négy, illetve öt uránsavból condensált polyuránsavval egyesül, míg a nyert hepta- és octouranátnál bonyolódottabb a dolog, mert itt már egy heptauránsavra két ferro-, illetve cuprioxyd s egy octouránsavra három ezüstoxyd esik. Ezen körülmény a szerkezeti képletekben is kifejezést nyerhet, a mint azt az egyes előállított polyuránsavas sók külön-külön való tárgyalásánál jelezni is fogom.

Mielőtt erre rátérnék, alábbi táblázatban elemzési eredményeimnek középértékét állítom össze; e táblázatnak első rovatában a számított, a másodikban a talált értékek s a harmadik rovatban pedig az egyes fémoxydok s az uránsav közötti arányszámok vannak feltüntetve:

A polyuranát neve	Számított adat %-ban		Talált adat %-ban		Arányszámok	
	Fém-oxyd	Urán-sav	Fém-oxyd	Urán-sav	Fém-oxyd	Urán-sav
Ólomanát	27·94	72·06	27·85	71·82	1	2
Merkurouranát	41·43	58·57	40·88	59·04	1	2
Nikkeluranát	7·98	92·02	7·89	91·46	1	3
Cobalturanát	8·00	92·00	7·97	91·67	1	3
Manganouranát	7·54	92·46	7·59	92·19	1	3
Magnesiumuranát	4·43	95·57	4·40	94·94	1	3
Cadmiumuranát	10·02	89·98	9·96	89·74	1	4
Zinkuranát	6·62	93·38	6·55	93·06	1	4
Merkuriuranát	13·06	86·94	12·78	86·65	1	5
Cupriuranát	6·86	93·14	7·24	92·57	2	7
Ferrouuranát	6·67	93·33	6·65	93·09	2	7
Ezüsturanát	23·23	76·77	23·12	76·55	3	8

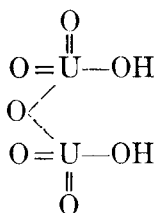
Mindezek után áttérek az egyes uranátoknak egyenkénti tárgyalására, tekintettel az uranátok eddigi chemiai irodalmára s azon módszerekre, melyek előállításukra szolgáltak.

1. Ólom és urán.

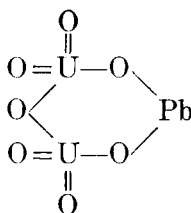
Az irodalom szerint WERTHEIM¹ frissen leválasztott ólomcarbonátnak uranylacetáttal való digerálása folytán diuranátot nyer, melynek elemzési eredményeit is közli. ARFVEDSON² megállapítja, hogy ammonia uranyl-nitrát és ólomnitrát közös oldatában ólmot tartalmazó csapadékot hoz létre, mely a körülmények szerint változó összetételű. PERSOZ³ ólomeczet és uranyl-nitrátból állítja elő a diuranátot.

Az ólomnak normális uranátját mindeddig nem sikerült előállítani.

Az én módszeremmel előállított diuranátnak úgy összetétele, mint tulajdonságai az említettekével megegyező. Sárgás-vörös színű, szárításnál sötétedő csapadékot képez, mely hevítésnél teljesen megbarnul. Képlete: $PbO \cdot 2UO_3$, vagy PbU_2O_7 . Szerkezetét pedig alábbi képlet tünteti fel:



Hypoth. diuránsav.



Ólomdiuranát.

Frissen leválasztva híg savakban könnyen oldható, szárítva azonban nehezebben.

DITTE⁴ egy $3PbO \cdot 2UO_3$ összetételű ólomuranátot állított elő körülményes olvasztási módszerrel, melynek létezését azonban H. C. BOLTON és A. SMITHELS,⁵ — kik igen behatóan foglalkoztak az uran chemiájával — kétségbevonják. Szerintök az ugyancsak DITTE által előállított alkáliák és földes alkáliák kristályos mono- és diuranátjai sem megbízhatóak; ez pedig

¹ J. pr. Chem. 29. 228. — ² P. A. 1. 258. — ³ A. ch. 56. 335.

⁴ Ann. chim. phis. 1. 338. — ⁵ Chem. Soc. I. 43. 125.

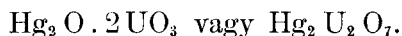
fontos kérdés, mert a monouránátok közül mondhatni a DITTE-féle, kristályos alakban előállítottak csaknem egyedülállók a chemiai irodalomban.

DITTE fentebb említett ólomuranátját sárga poralakban nyerte s ezen vegyületet csak azért is tartottam szükségesnek felemlíteni, mivel egy régebben megejtett kísérletem alkalmával nekem is sikerült egy hasonló, $3 \text{PbO} \cdot 2 \text{UO}_3$ összetételű uránátot nedves úton előállítanom, a midőn egy, kevés szabad káliúgot tartalmazó káliumplumbit, $\text{Pb}(\text{OK})_2$ -oldathoz kevés uranyl-nitrátoldatot öntöttem, ügyelve arra, hogy a megtörtént eserebomlás után az ólomsóoldat még fölöslegben maradjon. A keletkezett termék sötétvörös s szárítás után határozott barnaszínű volt. Az elemzés eredményei pedig közelítőleg a DITTE-féle — szerinte básikusnak nevezett ólomuranátnak — keletkezését állapították meg. Homogen vegyülethez, melynek összetétele mindenkor egy és ugyanaz maradt volna, nem sikerült jutnom, mivel a káliúg mennyiségének növekedésével az ólomoxgydtartalom az uránátban erősen csökkent s mivel az összes fémuranátokat úgy az alkálihydroxydok, mint a szénsavas alkáliák — ha nem is teljesen — de részben megbontják. Azonban sikerült ezen kísérleti tapasztalatommal kimutatnom, hogy az ólomoxgydtartalom növekedésével az uránát színe sötétedik, mely körülmény — már magában véve is — elég kétségessé teszi DITTE-nek $3 \text{PbO} \cdot 2 \text{UO}_3$ összetételű, sárgaszínű por alakjában előállított uránátját.

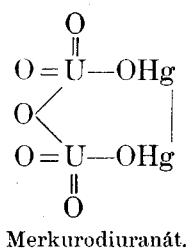
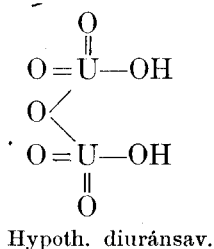
A mi analitikai szempontból az ólomnak urántól való elválasztását illeti, azt híg salétromsavas oldatból kénsavval eszközöltem s uránátjaim elemzésénél a fémeket úgy a jelen, mint a többi esetben a rendes, jól ismert gravimetrikus módszerekkel határoztam meg. Az urán meghatározását pedig az egyes uránátoknál külön-külön jelzendő alkalmas módszerekkel a fémtől elválasztva, minden esetben akként végeztem, hogy az oldatból az uránt forralás közben ammoniával leválasztva, forrón szűrve, $\text{NH}_4 \cdot \text{Cl}$ -os vízzel jól kimosva s megszáritva az $(\text{NH}_4)_2 \text{U}_2 \text{O}_7$ csapadékot levegő hozzájárulásával platinatégelyben erősen izzítottam s mint zöld színű $\text{U}_3 \text{O}_8$ -at mértem.

2. Egyvegyértékű higany és urán.

Egyvegyértékű higanynak uránnal való vegyüléséről mind-
 eddig nem találunk adatot az irodalomban. Az általam követett
 eljárással zöldesszürke színű, könnyen ülepedő, az egyszerű
 cserebomlásnak megfelelő merkurodiuranátot nyertem, mely
 megszáritva világossárga színű tömeget képez s hevítésnél
 sötétebbé válik. Savakban oldható, sósavban Hg_2Cl_2 leválása
 közben. Az urántól való elválasztás ezéjából kénsavban oldva
 a merkurogyököt konyhasóoldattal leválasztva, ennek meghatá-
 rozására az ismert s az urán leválasztására pedig az ólomnál
 említett analytikai eljárást követtem. Képlete:



Szerkezete pedig:

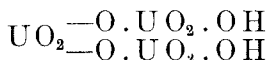


3. Nikkel és urán.

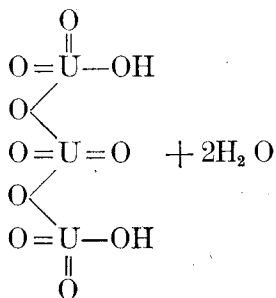
Behatóan átnézve az urán chemiájának irodalmát, azt talál-
 juk, hogy a nikkel és urán közötti vegyülést sem tanulmányoz-
 ták tüzetesen. Egyetlenegy példát találunk csak uránsavas
 nikkel előállítására MELIKOFF és PISSARJEWSKY¹ dolgozatában,
 melyben a peruranátokkal foglalkoznak s azt constatálták, hogy
 nátriumperuranát oldatában nikkelsók csapadékot hoznak létre,
 mely nikkeloxyd és urántetroxydból áll. Vizsgálódásaik tehát a
 nyolczértékű uránra vonatkoztak, holott az általam előállított
 vegyületekben az urán kizárólagosan hatvegyértékű.

¹ Ber. 30. 2902.

$(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ -nak főlös nikkelnitráttal való főzése által sárgaszínű, hig savakban oldható csapadékot kaptam, mely a szárítás után is eléggé megtartotta színét. Az analysis alapján $\text{NiO} \cdot 3\text{UO}_3$ vagy $\text{NiU}_3\text{O}_{10}$ képlethez jutottam. Az ezen képletnek megfelelő triuránsav, a polychromsavakhoz hasonló módon, akként vezethető le a normális uránsavból, hogy hydroxyljainak hydrogénatómjait az egyértékű uránsavmaradékkal gondoljuk helyettesítve:

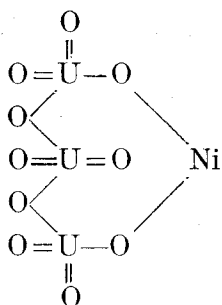


vagy a H_2O -molekulák kilépését is feltüntetve:



Hypoth. triuránsav,

melyben a hydrogénatómokat nikkellel helyettesítve nikkeltriuranáthoz jutunk:



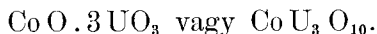
Nikkeltriuranát.

A mi a nikkellek az urántól való quantitativ elválasztását illeti, erre az uránnak azon sajátosságát használtam fel, mely szerint az — az uránnak kénsavban történt oldása után —

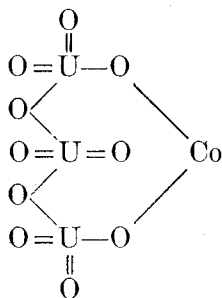
ammonsulfiddal uranysulfid, UO_2S alakjában leválik, a mely csapadék fölös ammonkarbonáttal mint uranylammonkarbonát, $UO_2CO_3, 2(NH_4)_2CO_3$ mennyilegesen oldatba vihető, miközben az oldhatatlan NiS visszamarad. Az elválasztás után a Ni meghatározása az általánosan ismert, az uráné pedig a már említett eljárással történt.

4. Cobalt és urán.

Ezen két elem közötti vegyülést sem említi az irodalom. $(NH_4)_2U_2O_7$ és $Co(NO_3)_2$ -ből sárga, savakban oldódó csapadékot nyertem, mely a szárításnál megbarnult. Úgy empirikus, mint szerkezeti képlete, a nikkeltriuranátéval teljesen egybevágó:



Structurképlete:



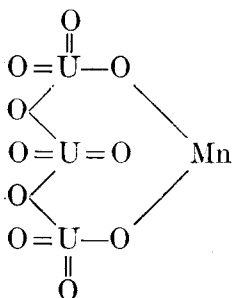
Cobalttrivanadát.

A cobaltnak urántól való elválasztására a Ni -nél említett eljárást követtem.

5. Mangán és urán.

Uránsavas mangánról sem tesz említést az irodalom. Az eljárásommal $(NH_4)_2U_2O_7$ és $MnCl_2$ -ből előállított uránát barnássárga, savakban oldható csapadék alakjában ülepedett le az edény fenekén s szárítás után barnaszínű, poralakú, amorph tömeget képezett. Az elemzés alapján ezen vegyület a feltételezett triuránsav manganosójának bizonyult s képlete az előbb emlí-

tett triuranátokéval megegyező. $\text{Mn O} \cdot 3 \text{UO}_3$, vagy összevonva $\text{Mn U}_3 \text{O}_{10}$ s szerkezete:



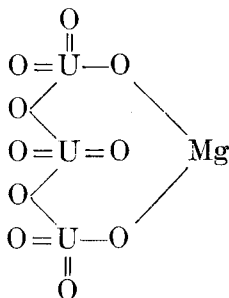
Manganotriuranát.

Az elválasztás czéljából a Ni- és Co-nál említett módszert követtem.

6. Magnésium és urán.

A magnésiumnak úgy mono-, mint diuranátját kristályos állapotban DITTE¹ vélte előállítani $\text{U}_3 \text{O}_8$ -nak Mg Cl_2 -dal való összeolvasztása útján. Ennek lehetőségét azonban — mint fentebb is említettem — BOLTON és SMITHELLS² kétséggel fogadják.

$(\text{NH}_4)_2 \text{U}_2 \text{O}_7$ és Mg Cl_2 -ből előállított magnésium-uranátom sárgaszínű, savakban könnyen oldható, szárításnál kissé a vöröses árnyalatba átmenő termék volt, melynél az elemzési adatok szintén a hypothetikus triuransavból való keletkezést állapították meg s így az előbbi triuranátokkal identikus szerkezetű: $\text{Mg O} \cdot 3 \text{UO}_3$ vagy $\text{Mg U}_3 \text{O}_{10}$ s structurája pedig:



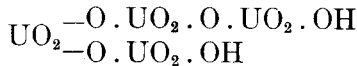
Magnésiumtriuranát.

¹ Compt. rend. 95. 988. — ² Chem. Soc. I. 43. 125.

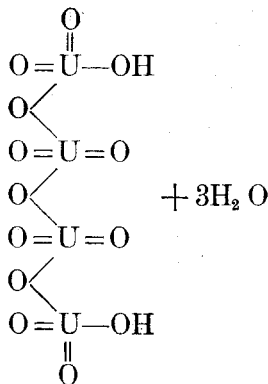
A magnésiumot az urántól olyképpen választottam el, hogy az uránnak híg kénsavban való oldása után az uránt ammon-sulfiddal mint UO_2S -t lecsapva, a csapadékot levegő hozzájárulásával erősen izzítottam s mint U_3O_8 -at mértem. Az oldatban a magnésiat a rendes úton mint ammon-magnésium-phosphátot leválasztva, mint $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -ot mértem.

7. Cadmium és urán.

Cadmium és urán közötti vegyületekre vonatkozólag sem találtam bővebb adatokat az irodalomban, kivéve annyit, hogy uranyl és cadmiumsó oldatában lúgok cadmiumot tartalmazó uránátot választanak le. Elemzési adatokat azonban nem találtam. Az én módszeremmel $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ és CdCl_2 -ből előállított vegyület sárgaszínű, savakban oldható csapadékot képezett, mely a szárításnál is intenzív sárgaszínű maradt. Az analytikai eredmények azt mutatták, hogy a jelen esetben tetrauranáttal van dolgom. Ezen vegyület tehát csakis egy szabadon nem létező tetrauránsavnak cadmiumsója lehet s négy normális uránsavnak — bizonyos számú H_2O -molekulák kilépésétől kísért — condensációja által keletkezettnek vélhető:

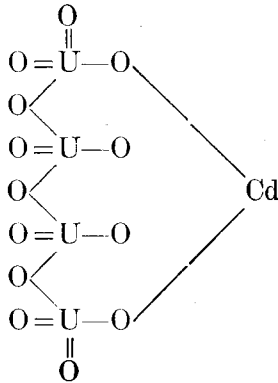


vagy a H_2O -molekulák kilépését feltüntetve:



Hypothetikus tetrauránsav.

s a két H-atom helyébe egy kétértékű Cd-atomot helyettesítve:



Cadmiumtetrauranát.

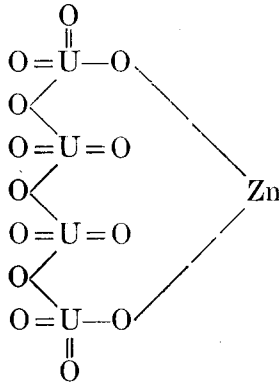
A cadmiumnak urántól való elválasztását az uránának kénsavban történt oldása után kénhydrogénnel végeztem s az elválasztás után az ismert analytikai eljárást követtem.

8. Zink és urán.

Uránsavas zinkről annyiban tesz említést az irodalom, a mennyiben WERTHEIM¹ megállapította, hogy zinkuranylacetát oldatában Ba(OH)₂ zinktartalmú uránátot választ le. Ezzel kapcsolatban azon megfigyelést is teszi közzé, hogy fémzink uranyl-nitrát oldatában sárgaszínű réteggel vonódik be, mely valószínűleg uránsavas zink s a fémet az uranyl-nitrát további behatásától megóvjá. Uránsavas zinkre vonatkozó elemzési eredményeket s módszereket, melyek annak tiszta, homogén állapotban való előállítását ezéloznák, nem közöl. Saját módszeremmel (NH₄)₂ U₂ O₇ és Zn SO₄-ból előállított zinkuranátom sárgaszínű, savakban oldható, szárításnál kissé, hevítésnél mindinkább sötétedő amorph, eléggé gyorsan ülepedő csapadékot képezett, a melynél az analytikai eredmények — a cadmiumhoz hasonlóan — tetrauranát keletkezését állapították meg. Képlete is tehát a

¹ J. pr. Chem. 29. 227.

cadmiumtetrauranátéval teljesen megegyező: $Zn O \cdot 4 UO_3$ vagy
összevonva $Zn U_4 O_{13}$. Feltételezett szerkezeti formuláját pedig
alábbi képlet tüntetheti fel:



Zinktetrauranát.

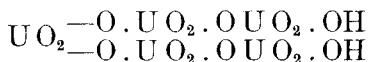
A zinknek az urántól való elválasztására pedig ugyanazt
a módszert használtam, mint a nikkelt, cobalt és mangán tri-
uránsavas sóinak elemzésénél.

9. Kétvegyértékű higany és urán.

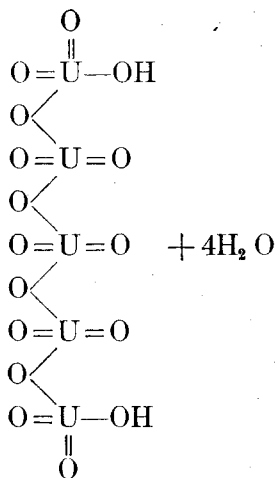
Ezen két elem között való vegyületsről egyáltalában nem
találtam említést téve az irodalomban.

Annyival is inkább érdekelt a dolog e két elem között
keletkezendő vegyület összetételéről s sajátságairól meggyőződni,
a mennyiben ekkor az uránsavas higanyoxydult már előállítot-
tam volt s így csak azon kérdés eldöntéséről volt szó, vajjon
mennyire fog e két, egymástól csak vegyértékükben különböző
higany az uránnal való vegyülés folytán egymástól eltérni.
Ebben a tekintetben eléggé érdekes eredményre jutottam. Mig
ugyanis a merkurosó zöldesszürke színű csapadék alakjában üle-
pedett le s a szárításnál világossárga színt öltött, addig az
(NH_4)₂ U₂ O₇ és Hg Cl₂-ből nyert merkurisó, mint világossárga
csapadék vállott le, mely a szárításnál is eléggé megtartotta
színét. Savakban — a többi uranáthoz hasonlóan — eléggé

könnyen oldódik. Rendkívül nagynak mutatkozott azonban a különbség az összetételt illetőleg. Míg a merkurosónál alkálidi-uranáttal való egyszerű cserebomlás folytán diuranát keletkezik s így egy higanyoxydulra csak két UO_3 esik, addig — elemzési eredményeimből kifolyólag — a kétértékű higanyosónál penta-uranát, $\text{HgO} \cdot 5\text{UO}_3$, vagy összevonva $\text{HgU}_5\text{O}_{16}$ jön létre, vagyis öt UO_3 szükségeltetett egy merkurioxydnak lekötésére. Az ezen penta-uranátnak megfelelő hypothetikus penta-uránsav az eddig tárgyalt polyuránsavakhoz hasonló módon a normális uránsavból vezethető le, ha abban a hydroxylok hydrogénatomjait fokozatosan az egyértékű uránsavmaradékkal, $\text{UO}_2 \cdot \text{OH}$ helyettesítve képzeljük:

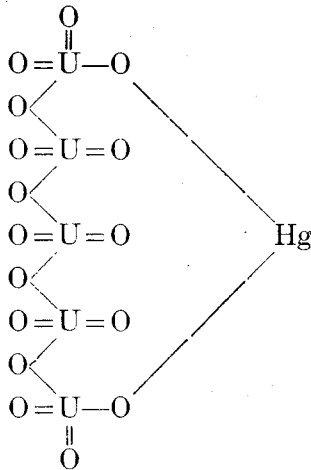


vagy a szerkezeti képletet a H_2O -molekulák kilépésével fel-tüntetve:



Hipoth. penta-uránsav.

melyből a hydroxylok H-atomjainak kétértékű Hg-atommal való helyettesítése által keletkezik:



Merkuripentauránát.

Érdeemesnek tartom megjegyezni, hogy ezen pentauránát-nak megfelelő pentachromát mindeddig nem ösmeretes s hogy a tri- és tetrachromsavas sók közül is csak az alkáliák és földesalkáliák ily értelmű polychromátjairól van az irodalomban említés téve. Tekintettel pedig azon körülményre, hogy a chrom chemiájában az uránnal szemben mindeddig sokkal nagyobb mérvű kutatások eszközöltettek, s ennek daczára sem találko-zunk az irodalomban három, illetve négy chromsavból keletke-zett polychromsavnál magasabb condensációs termékre, saját vizsgálódásom eredményei valószínűvé látszanak tenni azt, hogy az uránsavnak a chromsavhoz képest sokkal nagyobb a hajlama polysavakká tömörülni. Ezen jelenleg még csak feltevésnek minősíthető állítást csakis későbbi, behatóbb vizsgálódások fog-ják eldönthetni.

A mi a merkuriuranátban a positiv gyöknek a negatívtól való elválasztását illeti, azt kénsavas oldatból kénhydrogénnel eszközöltem, mikor is a higany Hg S alakjában levállott, s ezt mint ilyet, meghatároztam. Az oldatban az uránt előzetes salét-romsavval való oxydálás után, a már említett módon hatá-roztam meg.

* * *

Figyelmesen átnézve elemzési eredményeimnek fentebb összeállított táblázatát, az egyes fémoxydok és az uránsav közötti arányszámoknak rovatában azt látjuk, hogy az ólomuranáttól a merkuriuranátig bezárólag egy fémoxydra fokozatos émelkedéssel két, három, négy, illetve öt uránsav esik. A merkuriuranáttól azonban megváltozik a dolog, a mennyiben a cupri- és ferrouranátnál hét uránsav lekötésére két cupri-, illetve ferrooxyd s az ezüsturanátnál nyolcz UO_3 -nak lekötésére három ezüstoxyd szükségesnek kiterjeszkedni, mivel az a bizonyos törvényszerűség, a mely a di-, tri-, tetra- s pentauranátoknak keletkezésénél constatálható, a két hepta- s az octouranátnál megszűnik. Ha ugyanis figyelemmel kísérjük a di-, tri-, tetra- és pentauránsavnak két, három, négy, illetve öt normális uránsavból való keletkezését, azt találjuk, hogy a kilépő H_2O -molekulák száma bizonyos szabályszerűséget árul el, a mennyiben a diuránsav keletkezését egy-, a triuránsavét két-, a tetrauránsavét három-, s a pentauránsav keletkezését négy molekula H_2O kilépése kíséri. Vagy képletileg kifejezve ezen polyuránsavak m számú normális uránsavból m—1 molekula H_2O kilépésével condensálódnak. Ugyanezen szabályszerűséget találjuk a kovasav, phosphor- és arsensavak condensálásánál is.

A fenti általános képlet szerint a szabályos heptauránsav keletkezését hat s az octouránsavét hét molekula H_2O kilépésének kellene kísérnie, holott az általam előállított hepta- és octouranátban csak öt-öt molekula víz kilépését tételezhetjük fel. Ezen a fönti szabályszerűségnek nem hódoló hepta- és octouránsav is structur-chemiailag ábrázolható ugyan, ha egy már condensált, s a fenti szabályszerűségnek szintén nem hódoló tri-, illetve tetrauránsav H-atomjait részben, vagy teljesen az egyvegyértékű uránsavmaradékkal helyettesítjük. Ezen hypothetikus körülményre megfelelő uránátjaimnál különben még vissza fogok térni.

10. Réz és urán.

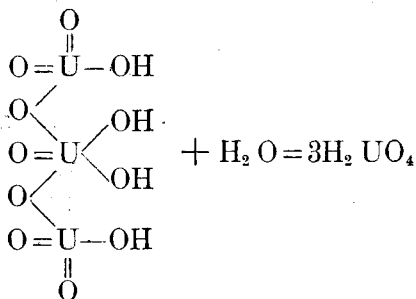
A réznek uránnal való vegyülését illetőleg két helyen találunk adatot az irodalomban. DEBRAY¹ rézdiuranátot állított

¹ Ann. chim. phis. 61. 451.

elő phosphorsavas urán-rézoxydnak nátriumcarbonáttal való összeolvasztása által, zölde kristályok alakjában. Az általam előállított vegyület azonban az eddig ismert rézuranáttól összetételre nézve lényegesen különbözik. MELIKOFF és PISSARJEWSKY¹ a peruránsavas sók vizsgálatánál megállapították, hogy rézsók nátriumperuranát oldatában csapadékot hoznak létre, mely rézoxyd és UO₄-ból áll. Mint fentebb említettem, ezen vegyületnek megfelelő nikkelsót is állítottak elő. Mivel azonban ezen vegyületek a nyolezértékű uránra vonatkoznak, az én vizsgálásaimmal összefüggésben nem állanak.

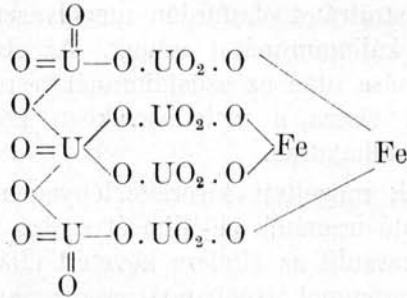
K₂ U₂ O₇ és Cu(NO₃)₂-ből előállított rézuranátom sárgászöld színnel váltott le, a mely a szárítás után zöldebarna, poralakú, amorph, savakban oldható tömeget képezett.

Mint az elemzési eredmények táblázatából kitünik, e vegyületben két CuO hét UO₃-at köt le. Képlete tehát Cu₂ U₇ O₂₃. Ezen vegyületnek megfelelő heptauránsavnak szerkezete — mint fentebb jeleztem — nem vezethető le hét normális uránsavnak szabályszerű condensációja által, mert ezen esetben nem két, hanem csak egy CuO lehetne a hypothetikus heptauránsavval egyesülve. A condensációnál kilépő H₂ O-molekulák számának az én vegyületemnek megfelelő heptauránsavnál kisebbnek kell lennie, hogy ezáltal a savban elegendő Cu-atommal helyettesíthető H-atom legyen jelen. Hypothetikusán ezen szintén csak feltételezett sav egy oly triuránsavból vezethető le, a melynek keletkezésénél — a fentemlített polysavakra vonatkozó általános képlet szerint — nem m-1, hanem csak m-2 molekula H₂ O lép ki. Szerkezete tehát a következő volna:



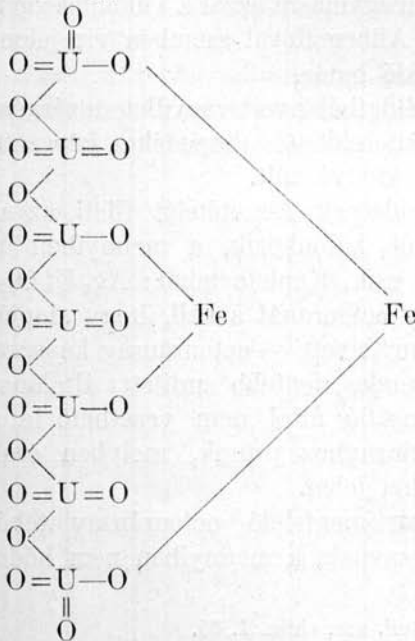
¹ Ber. 30. 2902.

FeSO₄-ból főzésnél barnaszínű csapadékot nyertem, mely szárítás után is megtartotta színét. Az elemzési adatok szerint a rézuranáttal teljesen analog összetételű vegyületet kellett feltételeznem: 2 Fe O . 7 UO₃ vagy Fe₂ U₇ O₂₃. Ennélfogva szerkezete is megegyezik a rézuranátéval; természetesen, ezen structurképletet is csak mint hypothetikus formulát szabad tekintetbe vennünk:



Ferroheptauranát.

vagy:



Ferroheptauranát.

Az alkatrészek mennyi-
leges elválasztását a nikkelt,
cobalt, mangan és zinknél
már említett eljárás szerint
(NH₄)₂ S-dal végeztem.

12. Ezüst és urán.

Az ezüstnek uránnal való
vegyülésével többen foglal-
koztak. RAMMELSBERG¹ meg-
állapítja, hogy ammonia
uranyl-nitrát és ezüst-nitrát
közös oldatában egy 24·6-től
27·9%-ig ezüst-oxidot tar-
talmazó csapadékot választ
le. Ezen módszer tehát —
mint már dolgozatomban be-
vezető részében is jeleztem,
— a körülmények szerint
változó összetételű vegyü-

¹ P. A., 59. 10.

letekhez vezet. WERTHEIM¹ uranylezüstacetátnak izzítása által ezüstdiuranátot nyer. GUYARD² ezüstoxydnak uranyl-nitrát oldatba való vitele által szintén ezüstdiuranáthoz jut s a reactiót fordított értelemben is megkísérli s ekkor $\text{Ag}_2\text{U}_2\text{O}_{11}$ összetételű vegyületet nyer. ALIBEGOFF³ GUYARD-nak kísérleteit megismételve, mindkét módszert megbízhatatlannak tartja, a mennyiben változó összetételű bázikus sókat nyer. Szerinte az uranát gyorsan képződik, ha ezüstnitrátot olajfürdőn megolvasztunk és ehhez száraz, amorph káliumuranátot adunk. Az olvadéknak jeges vízzel való kivonása után az ezüstdiuranát veres, amorph por alakjában marad vissza, a mely savakban könnyen oldható, vízben azonban oldhatatlan.

ALIBEGOFF-nak megejtett kísérlete lényegében véve az irodalomban található uranátok előállítását célzó kísérletek közül még leginkább hasonlít az általam követett eljáráshoz.

Saját módszeremmel azonban ALIBEGOFF uranátjától nagyon különböző ezüsturanátot nyertem, daczára annak, hogy egy és ugyanazon ágensekkel hatottam egymásra azzal a különbséggel, hogy az én módszeremnél az Alibegofféval szemben víz jelenlétében történt az egymásra való hatás.

$(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ és AgNO_3 -oldatból nyert vegyületem sárgászöld színű, amorph, savakban oldható csapadékot képezett, mely a szárításnál élénkzöld színűvé vált.

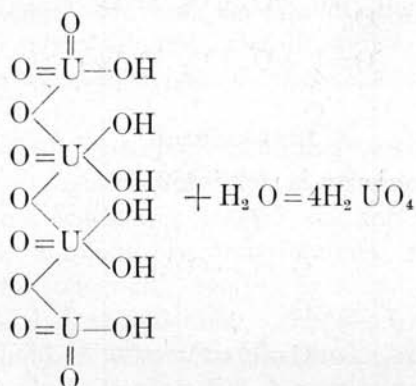
A mi a keletkezett vegyületnek összetételét illeti, az az eddig leírt összes uranátokétól különbözik, a mennyiben itt három Ag_2O -ra nyolcz UO_3 esik. Képlete tehát: $\text{Ag}_6\text{U}_8\text{O}_{27}$. E vegyület alapján véve egy octouranát s kell, hogy alapját — egy legalább hypothetikus felvett — octouránsav képezze. Ezen octouránsav azonban a rendes, fentebb említett általános képlet szerint történő condensáció által nem vezethető le, a mennyiben ezáltal oly octouránsavhoz jutunk, melyben csak két helyettesíthető H-atom volna jelen.

Az én ezüsturanátomnak megfelelő octouránsav tehát nem mondható szabályos polysavnak, a mennyiben nem hódol

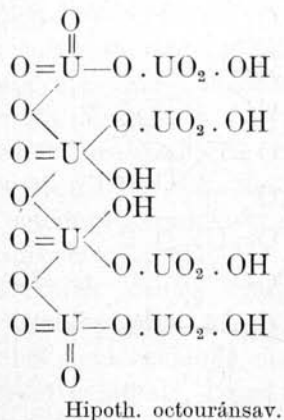
¹ J. pr. Chem. 29. 221. — ² Bull. soc. chim. 1. 95,

³ Ann. Chem. 233. 117.

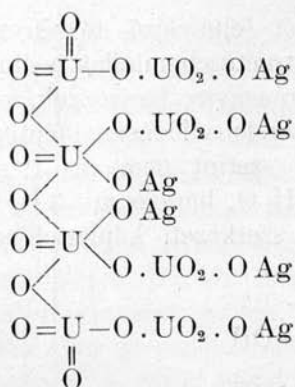
az ezeknek keletkezését feltételező törvényszerűségnek. Ezen octouránsav azonban structurechemiailag is ábrázolható, ha keletkezését egy oly tetrauránsavra basírozzuk, melynek négy normális uránsavból való condensálódásánál fenti polysavakra vonatkozó általános képlet szerint nem $m-1$, sem pedig mint a heptauránsavnál $m-2 \text{ H}_2 \text{ O}$, hanem $m-3 \text{ H}_2 \text{ O}$ -molekula lép ki s a mely a következő szerkezeti képlettel volna feltüntethető:



s ebben a többi polysavhoz hasonló módon — a H-atomokat egyértékű uránsavmaradékkal részben helyettesítve — a vegyületemnek megfelelő octouránsavhoz jutunk:

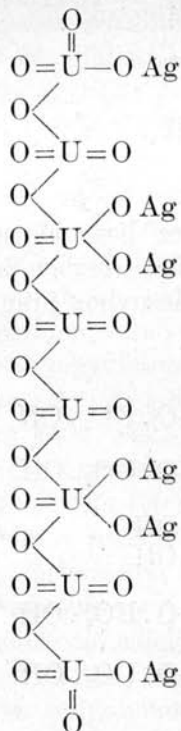


s az ennek megfelelő ezüstvegyület:



Ezüstouránát.

melyet alábbi szerkezet is feltüntethet :



Az analitikai elválasztást az uránatnak híg HNO_3 -ban való oldása után sósavval eszközöltem s úgy az ezüst, mint az urán meghatározására az ismeretes analitikai módszereket használtam fel.

Összefoglalás.

Visszapillantva kísérleti adataimra s vizsgálódásaimra, azokat a fémuranátoknak dolgozatomban úgyszólván teljességében felsorolt irodalmával összehasonlítva, azt találjuk, hogy azoknak eredményei az urán ehémiájának irodalmában nemesak hogy egy néhány hézagot töltenek be, hanem, hogy uranátok előállítását célzó eljárásommal sikerült egész határozottsággal megállapítanom az uránsavnak polysavakká való condensálhatóságát.

Azt is sikerült megállapítanom, hogy ezen előállított polyuranátok három csoportra oszthatók. Az első csoportba az ólomuranáttól a merkuriuranátig terjedő sók tartoznak, melyeknél keletkezésüknek alapjául oly hypothetikus polyuránsavaknak létezését kell feltételeznünk, melyek m számú uránsavból condensálódtak $m-1$ H_2O -molekula kilépésével, s így két, fémmel helyettesíthető H atómot tartalmaznak. Az uranátok második csoportját oly két vegyület képezte, melyben két kétvegyértékű fém oxydjának lekötésére hét UO_3 használtatott fél. Ezen két vegyület képződésének alapját ismét oly polyuránsavnak létezése képezi, melyben a fémek helyettesítése céljából — mint ferdebb kifejtettem — négy hydroxylcsoportnak kell jelen lennie. Ennél structurchemical úton azt is kimutattam, hogy — mennyiségtani alakban kifejezve — annak m molekula uránsavból való condensálódásánál $m-2$ számú H_2O -molekula lép ki. S végre a polyuranátok harmadik csoportjára egy képviselőm akadt, az ezüstouránát, melynél három Ag_2O -ra nyolcz UO_3 esik. Ennek levezethetését tehát oly hypothetikus octouránsavra kellett alapítanom, melyben hat Ag-atom helyettesíthetése céljából hat H-atom legyen jelen. A kilépő H_2O -molekulák száma tehát ennek nyolcz normális uránsavból való keletkezésekor az előzőnél is kisebb, s pedig $m-3$, hol m a nyolcz condensálandó normális uránsavat jelenti.

Ezeket egybevetve látható, hogy három csoportba tartozó polyuranátokat sikerült előállítanom, melyeknek megfelelő hypothetikus polyuránsavai bizonyos szabályosságot tüntetnek fel,

a mennyiben azoknak megfelelő számú normális uránsavból való keletkezésénél egyenként $m-1$, $m-2$, $m-3$ számú H_2O -molekulák lépnek ki.

Mindezeknek alapján sikerült tehát kimutatnom, hogy a polyuránsavak keletkezésének módjai is különbözők lehetnek, míg az irodalomban eddig említett polysavaknak keletkezése — képletben kifejezve — $m-1$ H_2O -molekula kilépésével jár. Ez képezi — mondhatni — a legfontosabb eredményeket, melyeket vizsgálódásaimmal elértem. Feltevéseimnek s hypothetikus képleteimnek helyességét azonban csak későbbi, behatóbb vizsgálatok fogják eldönthetni.

Látjuk tehát, hogy az uránsavnak chemiája eléggé bonyolódott, s még igen nagyszámú kísérlet megejtése válik szükségessé, míg úgy ennek, mint magának az uránfémnek chemiájáról teljesen tiszta képet szerezhethünk. Tekintve pedig azon körülményeket, hogy a meglévő irodalmi adatok egy része is kétséggel fogadható, mi sem természetesebb, hogy e téren még óriási tere nyílik a vizsgálódó szemnek.

* * *

Jelen dolgozatomat a kolozsvári m. kir. Ferencz József tudomány-egyetem vegytani intézetében készítettem. El nem mulaszthatom e helyen is az intézet igazgatójának, nagyságos FABINYI RUDOLF dr. egyetemi tanár úrnak munkám iránt való meleg érdeklődéséért s szíves támogatásáért hálás köszönetemet kifejezni.