

Analyse der bei 118° schmelzenden Substanz:

Ber. für $(C_{18}H_{18}N_8)_3 + (C_6H_6)_2$.

Procente: C 66.33, H 5.53.

Gef. » » 66.10, » 5.75.

Es ist somit festgestellt, dass der Hauptbestandtheil des Bismarckbrauns Phenylen-*m*-Disazo-*m*-Phenylendiamin ist, dass ferner gewisse, geringe Mengen Triamidoazobenzol darin vorkommen und dass endlich noch eine oder mehrere in Benzol unlösliche Basen darin enthalten sind.

Die Untersuchung dieses benzolunlöslichen Theils, welcher, in Anbetracht der bei der Bildung des Farbstoffs gewöhnlich auftretenden Stickstoffentwicklung, sauerstoffhaltig sein dürfte, haben wir in Angriff genommen.

Mit der Darstellung der in der ersten Mittheilung aufgeführten Isomeren des Phenylen-*m*-Disazo-*m*-Phenylendiamins ist Hr. C. Eiermann beschäftigt.

512. P. Melikoff und L. Pissarjewsky: Ueberuransäure und ihre Salze.

(Eingegangen am 29. November.)

Ueberuransäure und ihre Salze sind von Fairley¹⁾ dargestellt und untersucht worden. Auf Grund seiner Untersuchungen glaubt Fairley, dass für Ueberuransäure zwei Formeln möglich sind: UO_4 und $(UO_3)_2UO_6$; für ihre Salze empfiehlt er auch folgende Formeln: 1. $(R_2O)_2UO_4$ und $R_2O_2(UO_4)_2$ oder 2. $(R_2O)_2UO_6$, $R_2O \cdot UO_3 \cdot UO_6$. Mendelejeff²⁾ giebt den ersteren Formeln den Vorzug. In dieser Notiz wollen wir einige Thatsachen mittheilen, die nach unserer Meinung die Auffassung Mendelejeff's unterstützen, dass Ueberuransalze eigentlich die Verbindungen der Peroxyde der Metalle mit UO_4 vorstellen.

Um die Frage über die Constitution der Ueberuransalze zu entscheiden, stellten wir die von Fairley dargestellten Salze und einige andere dar: Lithiumsalz, zwei Baryumsalze, Calciumsalz u. s. w.

Dem thatsächlichen Material wollen wir gleich die Gründe vorschicken, die uns für die erwähnte Auffassung Mendelejeff's zu sprechen scheinen.

Wenn wir Mendelejeff's Formeln als richtig annehmen, so ist es erstens wahrscheinlich, dass es gelingen wird, die Ueberuransalze in Peroxyde der Metalle und freies UO_4 zu spalten durch Einwirkung

¹⁾ Fairley, Journ. of The Chem. Soc. 1877, I, 125.

²⁾ Grundlagen der Chemie, 6. russ. Aufl., S. 629.

solcher Körper, die weder starke Säuren noch starke Basen sind, zudem nicht weiter oxydirt werden können. Wirklich rufen wir diese Spaltung der Ueberuransalze durch Einwirkung von Aluminiumoxydhydrat hervor.

Zweitens glaubten wir, dass bei Einwirkung von Kohlensäure, welche auf Uransäure nicht einwirkt, auf unlösliche Ueberuransalze (z. B. Baryumsalz) sich Wasserstoffhyperoxyd und doppelkohlensäure Salze, neben freiem UO_4 , bilden müssten. Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung.

Drittens, wenn der Ueberuransäure die Formel UO_4 zukommt, so ist die Bildung auch solcher Salze möglich, in denen die Basen als Oxyde enthalten sind; solche Salze nach der Formel $(\text{RO})_2\text{UO}_4$ haben wir auch erhalten.

Jetzt wollen wir zum experimentellen Theile unserer Untersuchung übergehen.

Das Salz, $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2\text{UO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$.

Dieses Salz wurde nach Fairley's Angaben bereitet. Es bildet ein krystallinisches gelbes Pulver. Unter dem Polarisationsmikroskop untersucht, erwiesen sich die Krystalle als isotrop und dem regulären Systeme angehörend. Die verdünnten Säuren, Schwefel-, Salz-, Essig- und Bernstein-Säure, spalten aus dem Salze Wasserstoffhyperoxyd ab.

Bei wiederholtem Schütteln der Lösung einer abgewogenen Menge dieses Salzes mit Aluminiumhydroxyd bis die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit kein Wasserstoffhyperoxyd mehr enthielt, zeigte sich, dass im Filtrate sich $\frac{2}{3}$ derjenigen Menge Wasserstoffhyperoxyd befanden, die sich bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf dasselbe Salz bildet. Zugleich entsteht freie Ueberuransäure, was sich durch Farbänderung des zuerst gebildeten, orangefarbenen Niederschlags kennzeichnet. Das Filtrat reagirt alkalisch und enthält Aluminium (als Natriumaluminat). Wir fanden, dass im Filtrate 10.95 pCt. Wasserstoffhyperoxyd vom Gewicht des angewandten Salzes enthalten sind, während im Niederschlage 5.65 pCt. Wasserstoffhyperoxyd als UO_4 bleiben; die Gesammtmenge des bei der Einwirkung von Schwefelsäure entstehenden Wasserstoffhyperoxyds beträgt 16.88 pCt. Diese Verhältnisse zeigen, dass bei Einwirkung von $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ wirklich die Spaltung des Salzes in $2(\text{Na}_2\text{O}_2)$ und UO_4 stattfindet, und dass dieses Salz die Zusammensetzung $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2 \cdot \text{UO}_4$ hat.

Das Lithiumsalz, $\text{Li}_2\text{O}_2(\text{UO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, haben wir erhalten bei der Einwirkung von Lithiumhydroxyd und Wasserstoffhyperoxyd auf Urannitrat. Aus der orangegelben Lösung fällt Alkohol das Lithiumsalz in kleinen hellgelben Krystallen. Die Krystalle bilden kurze Prismen, sind isotrop und gehören somit zum regulären oder tetra-

gonalen Systeme. Die Analyse des über Schwefelsäure und Natronkalk getrockneten Salzes ergab:

Analyse: Ber. für $\text{Li}_2\text{O}_2(\text{UO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$.

Procente: U 60.15, Li 1.75, H_2O_2 12.78.

Gef. » » 60.76, 60.56, » 2.16, 2.14, » 12.44, 12.5.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure spaltet dieses Salz Wasserstoffhyperoxyd (12.5 pCt.) ab. Wird die Lösung des Salzes mit Aluminiumhydroxyd wiederholt geschüttelt, so spaltet es sich dabei, wie das Natriumsalz, nur befindet sich im Filtrate $\frac{1}{3}$ derjenigen Menge von Wasserstoffhyperoxyd, welche sich durch Einwirkung der Schwefelsäure bilden kann. Dieses Verhalten war vorauszusehen, wenn man das Lithiumsalz als die Verbindung eines Moleküls Li_2O_2 mit zwei Molekeln UO_4 auffasst; dann muss Li_2O_2 in die Lösung übergehen und 2UO_4 im Niederschlage bleiben. Wir fanden in der Lösung 3.8 pCt. Wasserstoffhyperoxyd, während aus dem Niederschlage 7.62 pCt. Wasserstoffhyperoxyd erhalten wurden; mit Schwefelsäure lässt sich aus dem Salze 12.5 pCt. Wasserstoffhyperoxyd erhalten. Das Lithiumsalz, $(\text{Li}_2\text{O}_2)_2\text{UO}_4$, ist sehr unbeständig und geht leicht in das saure Salz über. Um dieses Salz zu erhalten, liessen wir Lithiumhydroxyd und Wasserstoffhyperoxyd auf Urannitrat einwirken. Alkohol fällt aus der Lösung ein rothes krystallinisches Salz, das sich über Schwefelsäure unter Sauerstoffabgabe zersetzt.

Das Ammoniumsalz, $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2(\text{UO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, haben wir nach Fairley's Angaben erhalten. Nach der Einwirkung von Ammoniak und Wasserstoffsperoxyd auf Urannitrat wird das Salz durch Alkohol gefällt. Es ist krystallinisch und hellgelb gefärbt. Aluminiumoxydhydrat spaltet daraus Wasserstoffsperoxyd ab. Um diese Zusammensetzung des Ammoniumsalzes anzunehmen, muss man die Existenz des Ammoniumperoxyds zulassen. Dieses ist im freien Zustande unbekannt, und Versuche Fairley's, es zu erhalten, sind nicht gelungen. Doch kann man dessen Existenz annehmen, da Ammoniumhydrat zum Wasserstoffsperoxyd sich ebenso verhält, wie fixe Alkalien. Wenn man Ammoniumhydroxyd und Wasserstoffsperoxyd-Lösungen zusammenmischt, entwickelt sich anfangs langsam, dann energisch Gas, welches sich als Sauerstoff erwiesen hat; ausserdem entsteht, wie Schönbein nachgewiesen hat, Ammoniumnitrit. Dieses Verhalten des NH_3 zum Wasserstoffsperoxyd zeigt, dass anfangs Ammoniumhyperoxyd sich bildet, welches sich unter Sauerstoffentwicklung zersetzt. In der Voraussetzung, dass substituirte Ammoniak leichter Peroxyde bilden würden, liessen wir auf Tetraäthylammoniumhydroxyd Wasserstoffsperoxyd einwirken. Eine bis zur Krystallisation concentrirte Tetraäthylammoniumhydroxydlösung wurde mit ätherischer Wasserstoffsperoxyd-Lösung geschüttelt: H_2O_2 wird rasch absorbirt; es bildet sich eine ölige Flüssigkeit, die bei der Behandlung mit Schwefelsäure Wasserstoffsperoxyd abspaltet. Diese

Verbindung ist äusserst unbeständig und zersetzt sich bei Zimmertemperatur unter Entwicklung von reinem Sauerstoff; bei -19° ist sie ziemlich haltbar. Das Verhalten des Tetraäthylammoniums zur ätherischen Lösung von Wasserstoffsperoxyd erinnert an dasjenige von Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd.

Das Baryumsalz $(\text{BaO}_2)_2\text{UO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ haben wir durch Umsetzung des Natriumsalzes mit Chlorbaryum bekommen. Es bildet ein krystallinisches orangefarbenes Pulver. Unter dem Polarisationsmikroskop erscheinen die Krystalle als isotrop und gehören zum regulären und tetragonalen Systeme. Bei Einwirkung von Schwefelsäure spaltet das Salz Wasserstoffsperoxyd ab.

Die Analyse des über Schwefelsäure und Natronkalk getrockneten Salzes ergab:

Analyse: Ber. für $(\text{BaO}_2)_2\text{UO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$.

Procente: U 30.53, Ba 34.86, H_2O_2 12.97.

Gef. » » 30.32, » 35.24, » 12.80.

Wird das Salz in Wasser wiederholt mit Kohlensäure behandelt, so bildet sich einerseits Wasserstoffsperoxyd und Baryumbicarbonat, andererseits freie UO_4 . Diese Zersetzung ist von einem scharfen Farbenwechsel des Niederschlags begleitet: die orange Farbe des Salzes geht mehr und mehr in eine gelbe über. Mit dem Einleiten von Kohlensäure wurde aufgehört, sobald die rein gelbe Farbe der Ueberursäure erreicht war und das Filtrat Baryum nicht mehr enthielt. Das Filtrat enthielt $\frac{2}{3}$ der Gesamtmenge der Wasserstoffsperoxyds, welche entsteht, wenn das Salz mit Schwefelsäure zersetzt wird; aus dem Niederschlage erhält man $\frac{1}{3}$ der Gesamtmenge Wasserstoffsperoxyd.

Analytische Resultate:

Im Filtrate sind 8.35 pCt. H_2O_2 enthalten;

Aus dem Niederschlage beim Behandeln mit Schwefelsäure entstehen 4.19 pCt. H_2O_2 ;

Die Gesamtmenge an H_2O_2 beträgt 12.8 pCt.

Durch einen besonderen Versuch haben wir uns überzeugt, dass beim Behandeln des UO_4 mit Kohlensäure keine Spur von Wasserstoffsperoxyd entsteht.

Das Baryumsalz $\text{BaO}_2(\text{UO}_4)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ wird erhalten, wenn die Lösung des Ammoniumsalses mit Baryumchlorid versetzt wird. Es ist ein gelber, flockiger Niederschlag, der getrocknet ein gelbes krystallinisches Pulver bildet. Die Krystalle sind isotrop. Das Salz spaltet bei der Einwirkung von Schwefelsäure Wasserstoffsperoxyd ab.

Das über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknete Salz enthält:

Analyse: Ber. für $\text{BaO}_2(\text{UO}_4)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$.

Procente: U 51.12, Ba 14.59, H_2O_2 10.86.

Gef. » » 51.44, » 14.87, » 10.78.

Auch dieses Salz haben wir mit Kohlensäure zersetzt. Dabei geht in Lösung $\frac{1}{3}$ der Gesamtmenge von Wasserstoffsperoxyd, die beim Zersetzen des Salzes mit Schwefelsäure entsteht, was mit der Constitutionsformel dieses Salzes im Einklang steht.

Analytische Resultate:

H_2O_2 in der Lösung = 3.25 pCt.

H_2O_2 aus dem Niederschlage = 6.87 pCt.

H_2O_2 beim Zersetzen des Salzes mit H_2SO_4 = 10.78 pCt.

Das Calciumsalz $(\text{CaO}_2)_2\text{UO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ wird erhalten beim Zusammenwirken der Salze $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2\text{UO}_4$ und CaCl_2 . Es ist ein hellgelber krystallinischer Niederschlag. Die Krystalle stellen rhombische Prismen dar. Das Salz spaltet bei der Einwirkung von Schwefelsäure Wasserstoffsperoxyd ab. Es enthält:

Analyse: Ber. für $(\text{CaO}_2)_2\text{UO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$.

Procente: U 38.21, H_2O_2 16.24.

Gef. » $\frac{1}{2}$ » 37.81. » 16.14.

Das Kupfersalz. Die Lösung des Salzes $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2\text{UO}_4$ giebt mit Kupfervitriol einen dunkelgrünen gelatinösen Niederschlag. Da im Filtrate kein Wasserstoffsperoxyd enthalten ist, so ist zu vermuthen, dass das Kupfersalz die Zusammensetzung $(\text{CuO}_2)_2\text{UO}_4$ hat.

Die angeführten Reactionen beweisen zur Genüge, dass die löslichen Salze der Ueberuransäure durch Aluminiumhydroxyd und die unlöslichen durch Kohlensäure gespalten werden in UO_4 und Superoxyde der Metalle (oder Wasserstoffsperoxyd).

Daher glauben wir, dass die Ueberuransalze die Verbindungen der Peroxyde der Metalle mit UO_4 darstellen.

Um Salze der Ueberuransäure mit Metalloxyden zu bekommen, wählten wir die Nickel- und Blei-Salze. Diese Salze reagiren mit dem Natriumsalze der Ueberuransäure so, dass unter Bildung von Wasserstoffsperoxyd die entsprechenden Salze dieser Metalle entstehen.

Das Nickelsalz haben wir erhalten, indem wir die Lösung des Salzes $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2\text{UO}_4$ mit NiSO_4 fällten. Es ist ein gelbgrüner gelatinöser Niederschlag. Das Vorhandensein von Wasserstoffsperoxyd im Filtrate lässt darauf schliessen, dass sich ein Salz von der Zusammensetzung $(\text{NiO})_2\text{UO}_4$ bildet: im Filtrate befindet sich ungefähr $\frac{2}{3}$ derjenigen Menge Wasserstoffsperoxyd, welche sich bei der Zersetzung mit Schwefelsäure bildet; im Niederschlage bleibt ungefähr $\frac{1}{3}$ des Wasserstoffsperoxyds.

Das Bleisalz, $(\text{PbO})_2\text{UO}_4 + \text{PbO} \cdot \text{UO}_3$, bildet einen orange-farbenen Niederschlag, der beim Zusammengiessen der Lösungen des Natriumsalzes $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2\text{UO}_4$ und des essigsauren Bleis entsteht. Da-

bei bildet sich Wasserstoffsperoxyd, und es entwickelt sich Sauerstoff; doch hört die Sauerstoff-Entwicklung bald auf. Das Salz bildet ein dunkelorangees krystallinisches Pulver. Die Krystalle stellen kurze Prismen vor und sind isotrop; gehören also zum regulären oder tetragonalen Systeme. Mit Schwefelsäure giebt das Salz Wasserstoffsperoxyd. Bei dem vorsichtigen Zusatz verdünnter Essigsäure entsteht essigsäures Blei und UO_4 und kein Wasserstoffsperoxyd. Ebenso entsteht kein Wasserstoffsperoxyd beim Einwirken von Kohlensäure.

Diese Thatsachen und die Analyse veranlassen uns, dem Salze die Formel $(\text{PbO})_2\text{UO}_4 + \text{PbO} \cdot \text{UO}_3$ zu geben.

Das über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknete Salz enthält:

Analyse: Ber. für $(\text{PbO})_2 \cdot \text{UO}_4 + \text{PbO} \cdot \text{UO}_3$.

Procente: U 38,06, PbO 53,05, H_2O_2 2,69.

Gef. » » 37,5, » 52,65, » 2,85.

Fast alle angeführten Salze entwickeln Ozon beim Zersetzen derselben mit starker Schwefelsäure.

Zur Unterstützung der angenommenen Formeln der Ueberuransalze vom Typus $(\text{R}_2\text{O}_2)_2\text{UO}_2$ können wir noch folgende Thatsachen anführen. Mit den Peroxyden der Metalle, die nicht zum Typus der echten Peroxyde gehören, sondern schwache saure Eigenschaften haben, entwickeln diese Salze stürmisch Sauerstoff. So wirken auf die Ueberuransalze (sogar auf die im Wasser unlöslichen) Bleisperoxyd, Mangansperoxyd, sowie Nickelhyperoxyd und Cobalthyperoxyd. Wir schliessen daraus, dass Nickel- und Cobalt-Hyperoxyd Oxyde vom Typus MnO_2 sind und höhere Oxyde mit schwach sauren Eigenschaften vorstellen, was durch ihre Neigung, die Verbindungen $(\text{NiO}_2)_2 \cdot \text{NiO}$ und $(\text{CoO}_2)_2 \cdot \text{CoO}$ zu geben, bestätigt wird.

Die Entwicklung des Sauerstoffs bei der Einwirkung der höheren Oxyde auf die Ueberuransalze geschieht auf Kosten der Metallperoxyde, die in den Salzen enthalten sind. Wasserstoffsperoxyd entwickelt auch Sauerstoff mit höheren Oxyden der Metalle, während dieselben Oxyde auf UO_4 ohne merkbare Einwirkung sind. Die echten Peroxyde, wie BaO_2 , CdO_2 , wirken auch Sauerstoff entwickelnd auf Ueberuransalze, doch nicht so energisch, sondern erst beim längeren Stehen.

O d e s s a. Universität.