

493. H. Ley: Zur Constitution der Uranylalze.

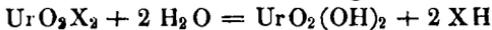
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die Salze des Uranyls, $\text{UrO}_2 \cdot \text{X}_2$, sind wiederholt Gegenstand physikalisch-chemischer Untersuchungen geworden, sodass über die Natur einer Reihe von Salzen, in erster Linie der aus starken Säuren gebildeten, Zweifel wohl nicht existiren können.

Zuletzt wurden die Uranylalze eingehend vom physikalisch-chemischen Standpunkt von Dittrich¹⁾ in Ostwald's Laboratorium studirt, und unabhängig davon untersuchte ich²⁾ kurz darauf Uranyl-nitrat auf seine Leitfähigkeit, um daraus Schlüsse auf eine mehr oder weniger weitgehende hydrolytische Spaltung zu ziehen.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit: »Ueber die Verbindungen der Uransäure mit schwefliger Säure«, theilt nun Kohlschütter³⁾ eine andere Auffassung hinsichtlich der Constitution der Uranylalze mit. Er betrachtet diese Salze als Condensationsproducte der Uransäure mit anderen Säuren, z. B. das Uranylchlorid als ein Säurechlorid, und glaubt, dass der Complex UrO_2 nicht als selbstständiges Ion fungiren könne, sondern dass eine vollständige hydrolytische Spaltung des Salzes im Sinne der Gleichung:



eingetreten sei.

Dagegen sprechen nun auf das Allerentschiedenste die bei den Leitfähigkeitsmessungen erhaltenen Resultate. Zwischen den von Dittrich und mir erhaltenen Werthen der äquivalenten elektrischen Leitfähigkeit für $\text{UrO}_2(\text{NO}_3)_2$ besteht nun, besonders bei den Anfangswerten, wie aus den unter μ_I (Dittrich) und μ_{II} (Ley) angegebenen Zahlen ersichtlich, eine geringe Differenz, die sich vielleicht aus einem etwas verschiedenen Reinheitsgrade der benutzten Präparate erklärt. Um alle Zweifel hinsichtlich der Leitfähigkeit des Uranyl-nitrats zu zerstreuen, benutzte ich die Gelegenheit, die von mir früher erhaltenen Werthe zu controlliren.

Das angewandte Präparat, $\text{UrO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2 \text{O}$, war von Merck bezogen und durch zweimaliges Umkrystallisiren gereinigt. Bei der Analyse wurden 47.70 pCt. Ur gefunden, für $\text{UrO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2 \text{O}$ berechnen sich 47.57 pCt. Ur.

Die neu erhaltenen Zahlen sind unter μ_{III} angegeben. Die spezifische Leitfähigkeit des Wassers, welche bei dieser neuen Bestimmung viel kleiner als früher war, $s = 0.8 \times 10^{-10}$, ist von den

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chemie 29, 449.

²⁾ Ebenda 30, 193.

³⁾ Ann. d. Chem. 311, 1.

μ -Werthen in Abzug gebracht; auch bei den unter II angegebenen, früher erhaltenen Zahlen wurde die Wassercorrectur ($s = 1.5 \times 10^{-10}$) angebracht, da auch Dittrich seine Werthe mit Abzug der Eigenleitfähigkeit des Wassers angiebt.

$\frac{1}{2}$ $\text{UrO}_2(\text{NO}_3)_2$ bei 25° .			
v	μ_{I}	μ_{II}	μ_{III}
32	94.34	96.7	97.5
128	107.6	110.6	110.5
512	122.7	124.3	123.2
1024	131.5	131.7	130.9
$\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32}$	37.2	35.0	33.4

Danach stimmen die unter μ_{III} angegebenen und die von mir früher erhaltenen Zahlen μ_{II} befriedigend überein; die Abweichungen rühren höchst wahrscheinlich von dem verschiedenen Reinheitsgrade des zur Lösung benutzten Wassers her, andererseits sind aber auch die Abweichungen von den Dittrich'schen Werthen nur gering und betreffen im Wesentlichen nur die Anfangswerthe.

Aus dem geringen Leitfähigkeitsgefälle $\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32}$ folgt nun, dass das Salz nur untergeordnet in Säure und Base, d. h. $\text{UrO}_2(\text{OH})_2$, gespalten sein kann. Wäre diese Spaltung nach Hrn. Kohlschütter's Ansicht vollständig, so müsste jene Differenz weit grösser sein und sich der Werth μ_{1024} demjenigen der Salpetersäure, d. h. ca. 400 nähern.

Um ein Bild von dem Verlauf eines normalen, d. h. nicht hydrolytisch gespaltenen Nitrates eines zweiwerthigen Metalles zu geben, habe ich noch die Leitfähigkeit von Baryumnitrat bestimmt. Bei den μ -Werthen ist ebenfalls die Wassercorrectur ($s = 0.8 \times 10^{-10}$) angebracht.

$\frac{1}{2}$ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ bei 25°	
v	μ
32	99.6
128	111.2
512	119.9
1024	122.7
$\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32}$	= 23.1

Vergleicht man einerseits das $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ mit dem normalen $\Delta = 23.1$, andererseits das $\text{UrO}_2(\text{NO}_3)_2$ mit dem den normalen nur um wenige Einheiten übertreffenden Δ -Werth = 33.4, so berechnet¹⁾ sich der Grad der hydrolytischen Spaltung bei der Verdünnung 1024 und der Temperatur 25° zu etwa 5 pCt., ein Werth, der nur als grobe Annäherung betrachtet werden darf, der aber genügend die nur geringe Spaltung des Salzes in Säure und Base darthut.

¹⁾ Vergl. Zeitschr. für phys. Chemie 30, 193.

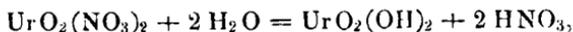
Dittrich bestimmte die Menge der hydrolytisch abgespaltenen Wasserstoffionen im Uranylнитrat weiter direct durch Rohrzuckerinversion und fand die Hydrolyse bei 65° und der Verdünnung 10 zu 3.6 pCt.

Danach scheinen die Uranylsalze starker Säuren in die Kategorie der analogen Salze des Aluminiums und Berylliums zu gehören, für welche ich¹⁾ folgende procentische Werthe (= x) der Hydrolyse fand:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{1}{32} \text{AlCl}_3 : x = 8.0 \\ \frac{1}{64} \text{BeCl}_2 : x = 5.2 \end{array} \right\} \text{ bei } 99.7^\circ.$$

Es liegen demnach Salze vor, welche bei gewöhnlicher Temperatur schwach gespalten sind, und bei denen erst durch Temperaturerhöhung die hydrolytische Spaltung merklich ausgelöst wird.

Noch auf eine andere Möglichkeit der Constitution der Uranylsalze sei hier hingewiesen. Man könnte ohne Kenntniss der vorigen Thatsachen wie Kohlschütter annehmen, dass die Spaltung des Salzes im Sinne der Gleichung:



weitgehend etwa zur Hälfte eingetreten sei, und sich die abgespaltene Salpetersäure mit dem unzersetzten Uranylнитrat zu einer complexen Säure zusammengesetzt hätte, etwa zu $\text{H}_2[\text{UrO}_2(\text{NO}_3)_4]$, in welcher nach den Anschauungen von Abegg und Bodländer²⁾ $\text{UrO}_2(\text{NO}_3)_2$ den Neutraltheil des complexen Gebildes darstellt³⁾.

Dass dieses nicht oder doch nur in untergeordnetem Maasse eingetreten sein kann, geht vor Allem aus den geringen Mengen von Wasserstoffionen hervor, die eine Uranylнитratlösung, z. B. von der Verdünnung 32, enthält. Eine Säure $\text{H}_2[\text{UrO}_2(\text{NO}_3)_4]$ müsste weitgehend dissociirt, stärker als Salpetersäure selbst sein, da nach dem vorhandenen Material die Stärke einer Säure H_2X_2 durch Einschlebung eines Neutraltheils hier $\text{UrO}_2(\text{NO}_3)_2$ immer vergrößert wird⁴⁾.

Jene beiden Thatsachen, 1. fast normaler Verlauf der Leitfähigkeitswerthe, d. h. wenig grössere als normale Differenz der μ -Werthe bei v_{1024} und v_{32} , 2. geringe, direct gemessene Menge von Wasserstoffionen in der Lösung des Salzes können entgegen der Annahme Kohlschütter's befriedigend nur so erklärt werden, dass die Salze des Uranyls mit starken Säuren bei gewöhnlicher Temperatur nur schwach

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chemie 30, 193.

²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chemie 20, 471.

³⁾ Bei Ueberschuss von Salpetersäure sind anscheinend derartige Complexe in einer Lösung von Uranylнитrat vorhanden.

⁴⁾ s. Abegg und Bodländer's Betrachtungen über Elektroaffinität und Complexbildung. I. c.

hydrolytisch gespalten sind, und dass der nicht gespaltene Antheil normal dissociirt ist; mit anderen Worten, dass das Radical (UrO_2) ganz ähnlich einem Metallatom Be oder Al als Ion aufzutreten vermag.

434. Ferd. Tiemann: Ueber Pinolsäure und deren Umwandlungsproducte.

[Mitbearbeitet und mitgetheilt von M. Kerschbaum.]

(Eingegangen am 15. August.)

In der ersten Abhandlung »Ueber Campher¹⁾ wies Tiemann nach, dass α -Campholensäure bei der Oxydation mit Permanganat leicht in eine optisch active Pinonsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$, übergeht, welche sich nur durch ihren Schmelzpunkt und den ihres Semicarbazones von der aus Pinen erhältlichen Pinonsäure unterscheidet. Dieselbe verhält sich dagegen, wie experimentell festgestellt wurde, bezüglich des Abbaues zu Isoketocamphersäure, Isocamphoronsäure und Dimethyltricarbaldehydsäure und bezüglich der Umlagerung in das isomere Methoxyheptanonolid genau wie die aus Pinen erhaltene Pinonsäure. Es ist somit bewiesen, dass beide Säuren dieselbe Structur besitzen; gleichzeitig war ein neuer Beweis erbracht für die nahen Beziehungen, welche zwischen der Constitution des Camphers und der des Pinens bestehen.

In der zweiten Abhandlung »Ueber Campher²⁾ machte Tiemann die vorläufige Mittheilung, dass es im Laufe der mit F. W. Semmler ausgeführten Pinenuntersuchung gelungen sei, Pinonsäure zu der entsprechenden Alkoholsäure zu reduciren. Dieselbe wurde wegen ihrer nahen Beziehungen zur Oxydihydrocampholensäure und wegen ihrer scheinbaren Stabilität Antioxydihydrocampholensäure genannt.

Im Laufe der weiteren Bearbeitung stellte es sich heraus, dass die aus Pinonsäure erhaltene Alkoholsäure, für welche ihrer Abstammung wegen der Name Pinolsäure geeigneter erscheint, nicht die ihr anfänglich zugelegten, stabilen Eigenschaften besitzt, sondern unter gewissen Bedingungen ebenso wie die Oxydihydrocampholensäure Wasser abspaltet unter Bildung einer ungesättigten Säure und eines Lactons. Die Untersuchung ergab weiter, dass die aus der Pinolsäure durch Wasserabspaltung erhaltenen Producte (Pinocampholensäure und Pinodihydrocampholenlacton) in ihrer chemischen

¹⁾ Diese Berichte 29, 3006.

²⁾ Diese Berichte 30, 409.