

540. Volkmar Kohlschütter: Ueber Oxalourano- verbindungen.

[Mittheilung aus dem Laborat. der Academie der Wissenschaften zu München.]
(Eingeg. am 17. Oct. 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Einleitung.

Es sind bereits zahlreiche Beispiele dafür bekannt, dass Oxalsäure mit Metallen zu Verbindungen zusammentritt, in denen wesentliche Eigenschaften sowohl des Metalls wie der Säure verändert sind. Die Fähigkeit der Metalle, mit Oxalsäure derartige complexe Salze zu bilden, scheint sehr allgemein zu sein, und es ist mit Sicherheit anzunehmen, dass sich noch ein beträchtlicher Theil der als Doppeloxalate registrirten Körper bei genauerer Prüfung als complexer Natur erweisen wird. Die bisher constatirten Fälle stimmen darin überein, dass sich Oxalsäurereste mit Metallatomen zu einer Gruppe vereinigt haben, die als Radical einer Metalloxalsäure Verbindungen eingibt und sich an Umsetzungen betheiltigt.

Hierher gehören als das am längsten bekannte Beispiel die Alkalichromoxalate, mit denen sich seit ihrer Entdeckung durch Gregory 1837 die verschiedensten Forscher beschäftigt haben und die zuletzt von Rosenheim ¹⁾ ausführlich untersucht worden sind, sodass über ihre Auffassung als Salze verschiedener Chromoxalsäuren kein Zweifel bestehen kann. Complexe Thonerde- und Eisen-Oxalate schliessen sich diesen an. Besonders typisch sind die Oxalsäureverbindungen des Platins; die Complexität der Platosoxalsäure ist von Söderbaum mit der Darstellung zahlreicher Salze erwiesen worden; die von ihm angenommenen Isomeren dieser Salze haben sich durch Untersuchungen Werner's als Additionsproducte von platoso- an platino-oxalsäure Salze herausgestellt. Bemerkenswerth ist, dass Metalle, wie z. B. Thorium, die mit Cyanwasserstoff keine complexen Verbindungen eingehen, zum Theil solche mit Oxalsäure geben.

Die angeführten Beispiele sollten lediglich das Gebiet der Metalloxalsäuren kurz bezeichnen. Nachdem in neuerer Zeit mit der Frage nach der Constitution unorganischer Verbindungen ganz allgemein die complexen Verbindungen wieder mehr in den Vordergrund des Interesses getreten sind, hat man zweifellos auch vom Studium dieses Gebietes wichtige Aufschlüsse zu erwarten.

Vor einiger Zeit habe ich gemeinschaftlich mit Hrn. H. Rossi in diesen Berichten ²⁾ vorläufige Angaben über mehrere oxalsäurehaltige Verbindungen des vierwerthigen Urans gemacht, die zu der

¹⁾ Zeitschr. anorgan. Chem. 11, 175, daselbst auch Literatur.

²⁾ Diese Berichte 34, 1472 [1901].

besprochenen Klasse zu zählen sind, wie das aus der Bildung einer Uranooxalsäure hervorging. Die Erscheinung, dass eine so wesentliche Eigenschaft wie die leichte Oxydirbarkeit, die das Uran in seiner niederen Oxydationsstufe auszeichnet, hier gänzlich verschwunden war, machte den Fall schon damals zu einen sehr charakteristischen. Die Fortsetzung der Untersuchung hat zur Auffindung weiterer Körper geführt, bei denen diese Eigenthümlichkeiten theilweise noch auffallender zum Vorschein kommen, und es konnte eine continuirliche Reihe festgelegt werden, deren Glieder dadurch mit einander verknüpft sind, dass sie Oxalsäurereste in festerer Bindung mit dem Metall enthalten und daher als Oxalouranoverbindungen bezeichnet werden sollen.

In der neuen Reihe liegen die Verhältnisse besonders übersichtlich. Sie gewinnt dadurch an Interesse, dass der aus dem einfachen Oxalat durch Oxalsäureanlagerung entstehende saure Complex höchster Basicität mit Ersterem durch mehrere, gut charakterisirte Zwischenstufen verbunden ist, und dass sich die Reihe gleichzeitig über dieses hinaus nach der entgegengesetzten Seite fortsetzt. Es tritt der noch nicht beobachtete Fall ein, dass, durch allmähliche Oxalsäureabspaltung aus dem einfachen Oxalat, Oxalouranoreste von zunehmend basischen Eigenschaften, die sich mit Säuren verbinden, bilden. In den Oxalouranoverbindungen liegt daher eine Reihe complexer Oxalsäureverbindungen von einer meines Wissens noch nicht bekannten Vollständigkeit der Typen vor. Auf ihre Bedeutung für die allgemeine Systematik anorganischer Verbindungen wird weiter zurückzukommen sein.

Zur Nomenclatur sei bemerkt, dass bei den Verbindungen, die ausser Oxalsäureresten noch andere Bestandtheile enthalten, bei denen also die festere Bindung der Ersteren vor allem hervortritt, die Bezeichnung »Oxalo-« vor den Namen des Metalls gesetzt und das Verhältniss von Uran zu Oxalsäure event. durch vorgesetzte Zahlworte, di-, tri- etc., angegeben wird.

Als eine allen hier behandelten Körpern gemeinsame Eigenschaft ist die besondere Widerstandsfähigkeit gegen oxydirende Einflüsse hervorzuheben. Sämmtliche Verbindungen sind nicht nur gegen den Luftsauerstoff vollkommen beständig, es bedarf bei einzelnen sogar langen Kochens mit verdünnter Salpetersäure und selbst verdünntem Königswasser, ehe sie als Uranylнитrat in Lösung gehen. Nur Alkalien und Alkalicarbonate zersetzen rasch unter Abscheidung leicht oxydablen Uranhydroxyds.

Theoretischer Theil.

Im Mittelpunkt der neuen Klasse der Oxalouranoverbindungen steht ein Körper von der einfachen Analysenformel eines normalen

Uranooxalats, $U(C_2O_4)_2$ ¹⁾. Die Voraussetzung zu seiner Entstehung ist die Bildung des sauren Oxalats $U_2(C_2O_4)_4 \cdot C_2O_4H_2$, das als ein weissgrauer Niederschlag immer erhalten wird, wenn Uranochloridlösungen mit überschüssiger Oxalsäure versetzt werden. Die Fällung kann tagelang der Luft und dem Licht ausgesetzt werden, ohne sich zu verändern, und liefert nach dem Trocknen ein bisweilen fast weisses Präparat. In anderer Richtung zeigt sich dagegen der Körper als sehr unbeständig, indem er unter Oxalsäureabspaltung leicht in das erwähnte Oxalat, einen schön krystallinischen, grünen Körper übergeht. Verdünnte Säuren sind auf dieses in der Kälte vollständig ohne Einwirkung. Mit concentrirter Salzsäure entsteht beim Erwärmen eine Lösung, welche die Oxydirbarkeit der salzsauren Ausgangslösung nicht zeigt, also auch kein Uranochlorid enthalten kann. Beim Stehen über Schwefelsäure scheiden sich denn auch feine Nadelchen einer Verbindung von der Zusammensetzung $U_2(C_2O_4)_3Cl_2$ aus. In dieser sind die Salzsäurereste leicht abspaltbar. Beim Erwärmen mit Wasser geht alle Salzsäure ohne eine Spur Uran oder Oxalsäure in Lösung, sodass die Annahme einer Doppelverbindung etwa von Chlorid und Oxalat, wie man sie vereinzelt bei anderen Metallen kennt, von vornherein ausgeschlossen ist, und das Chlorid eines Oxalouranocomplexes vorliegt.

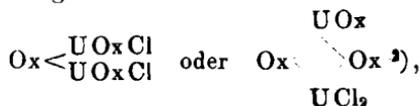
Die Zusammensetzung dieses Körpers, sowie der Umstand, dass sich das grüne Oxalat immer erst aus dem sauren Oxalat $U_2(C_2O_4)_4 \cdot C_2O_4H_2$ bildet, lassen es gerechtfertigt erscheinen, dem einfachen Oxalat die verdoppelte Formel $U_2(C_2O_4)_4$ zu geben, sodass sich das Chlorid von diesem direct durch Ersatz eines Oxalsäurerestes gegen Cl_2 ableitet.

Abgesehen davon, dass ein bimolekulares Oxalat als Grundkern der vorliegenden Verbindungen wesentliche Vortheile für die Systematik der Reihe bietet, würde auch die sich ergebende cyclische Struktur-

formel $C_2O_4 \begin{array}{c} U(C_2O_4) \\ \diagdown \quad \diagup \\ C_2O_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ U(C_2O_4) \end{array}$ das auffallende Verhalten des Körpers, beson-

ders seine Beständigkeit gegen Säuren und Oxydationsmittel, einigermaassen erklären.

Selbst unabhängig aber von der Annahme der Doppelformel für das Oxalat, ergiebt eine structurchemische Formulirung des Oxalouranochlorids die Möglichkeit zweier Isomeren:



¹⁾ Der Wassergehalt wird in der folgenden allgemeinen Betrachtung, soweit er unwesentlich ist, nicht mit aufgeführt. ²⁾ $Ox = C_2O_4$.

und thatsächlich scheinen Anzeichen für deren Existenz vorhanden zu sein.

Aus der Lösung des Oxalats in starker Salzsäure krystallisiert immer nur ein Theil des Urans als Oxalouranochlorid; aus der noch tiefgrünen Flüssigkeit ist auch beim Einengen nichts mehr zu gewinnen, bei längerem Stehen geht sogar die erste Krystallisation wieder in Lösung. Dagegen fällt aus dem stark salzsauren Filtrat vom Chlorid durch vorsichtigen Zusatz verdünnter Schwefelsäure ein dem Chlorid in seiner Zusammensetzung vollkommen entsprechendes Oxalouranosulfat, $U_2(C_2O_4)_3SO_4$, aus dem mit Wasser ebenfalls Schwefelsäure abspaltbar ist; bei weiterer Einwirkung verdünnter Schwefelsäure entsteht aus diesem das äusserst beständige Sulfat $U(C_2O_4)SO_4$ oder $U_2(C_2O_4)_2(SO_4)_2$, wie es besser zu formuliren ist. Beide Sulfate konnten nicht aus dem isolirten Oxalouranochlorid erhalten werden. Dieses geht vielmehr unter Abspaltung aller Oxalsäurereste als Uranosulfat in Lösung.

Es erscheint als ein Ausdruck der Thatsachen, wenn man Chlorid und Sulfat von zwei isomeren Oxalouranöresten ableitet und dem Chlorid die offene Formel giebt.

Das Sulfat $U_2(C_2O_4)_2(SO_4)_2$ ist fast der beständigste Körper der ganzen Reihe. Er bildet sich in starker Salzsäure und wird von Wasser und verdünnten Säuren nicht verändert. Mit Rücksicht auf diese Beständigkeit und die Analogie mit dem Oxalat $U_2(C_2O_4)_4$, sowie auf seine Beziehung zum Trioxalo-di-uranosulfat, $U_2(C_2O_4)_3SO_4$, scheint die Wahl der verdoppelten Formel durchaus gerechtfertigt.

Durch energischere Anwendung von Schwefelsäure wird auch das letzte Molekül Oxalsäure entfernt, und man gelangt zu dem Uranosulfat von der Formel $U(SO_4)_2 + 4H_2O$. Von diesem Sulfat existiren zwei, sogar bis auf den Wassergehalt gleiche Zusammensetzung zeigende Formen von jedoch verschiedenem Aussehen und Verhalten. Die beiden Sulfate stehen sehr wahrscheinlich im Verhältniss der Polymerie zu einander. Das eine wird als bläulichgrün-weißes Pulver erhalten, das in Wasser für einen Augenblick löslich ist, sofort aber zersetzt ausfällt, und sich vor allem in verdünnter Schwefelsäure löst. Diese schwefelsaure Lösung enthält ein saures Sulfat, $U_2(SO_4)_4 \cdot SO_4H_2$, das unter geeigneten Bedingungen auch zu gewinnen ist. Beim Eindampfen setzt die Lösung grosse, tiefgrüne Krystalle ab, die ebenfalls ein Sulfat $U(SO_4)_2 + 4H_2O$ darstellen; dieses ist gegen Wasser sehr viel beständiger und löst sich nicht mehr in verdünnter Schwefelsäure. Es bildet sich immer nur, wenn vorausgehend Gelegenheit zur Bildung des sauren Sulfats ist, ganz analog dem Oxalat $U_2(C_2O_4)_4$, und es erscheint am zweckmässigsten, die Isomerie durch Annahme der verdoppelten Analysenformel für das letztere

Sulfat zu erklären. Mit der daraus abzuleitenden cyclischen Structurformel würden die Eigenschaften wiederum in bestem Einklang stehen.

Von einem nach einfachem Salztypus zusammengesetzten Oxalat, das vom sonstigen Verhalten der Uranosalze wesentlich abweicht, führt somit eine continuirliche Uebergangsreihe zu einem Sulfat, das den gewöhnlichen Salzen schon wieder sehr viel näher steht. Die schwefelsaure Lösung oxydirt sich erheblich an der Luft und das Sulfat bildet echte Doppelsalze, die in Lösung die Reactionen ihrer Bestandtheile zeigen. Es ist ferner deutlich ersichtlich, dass durch Oxalsäureabspaltung aus dem Oxalat $U_2(C_2O_4)_4$ ein immer basischer wirkendes Radical entsteht, wie sich das namentlich in der vom Trioxalodiuranosulfat zum Oxalouranosulfat zunehmenden Beständigkeit äussert. Ganz dementsprechend wird durch Anlagerung von Oxalsäure ein Complex von zunehmend saurem Charakter entwickelt.

Durch Einwirkung von Kaliumoxalat auf das Oxalat $U_2(C_2O_4)_4$ wird das Salz $U(C_2O_4)_4K_4$ erhalten, das früher als uranooxalsaures Kalium bezeichnet wurde, besser aber wohl in Zusammenhang mit den anderen Körpern der Reihe tetraoxalouranosaurer Salz zu benennen ist. Dass das Salz wirklich einen sauren Complex $U(C_2O_4)_4$ enthält, geht aus seinem Verhalten gegen Chloride alkalischer Erden unzweideutig hervor.

Durch Verdünnen der Lösung des Kaliumsalzes tritt eine hydrolytische Spaltung in dem Sinne ein, dass Oxalsäure aus dem Complex abgetrennt wird und ein Salz $U_2(C_2O_4)_7K_6$ entsteht. Durch vorsichtigen Zusatz verdünnter Salzsäure lässt sich die Oxalsäureabspaltung noch weiter führen; es bildet sich das Salz $U_2(C_2O_4)_6K_2$, das mit Salzsäure wiederum das Oxalat $U_2(C_2O_4)_4$ liefert.

Die Bildung des tetraoxalouranosaurer Kaliums und dessen hydrolytischer Abbau haben eine Analogie beim Thorium. Brauner¹⁾ hat bei einer vergleichenden Untersuchung über die Oxalate der seltenen Erden gefunden, dass sich Thoroxalat in Ammoniumoxalat löst unter Bildung des complexen Salzes $Th(C_2O_4)_4(NH_4)_4$ und hat den reversiblen Process dieser Bildung und der Zersetzung durch Wasser näher studirt. Die einzelnen Phasen sind einseitig bezeichnet durch die Entstehung der Verbindungen:

- a. $Th(C_2O_4)_4(NH_4)_4$
- [b. $Th_2(C_2O_4)_6(NH_4)_4$],
- c. $Th_2(C_2O_4)_5(NH_4)_4$,
- d. $Th(C_2O_4)_2$.

Bei der Zersetzung des tetraoxalouranosaurer Kaliums wurde noch statt des auch beim Thorium nicht isolirten b die zwischen a und b

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 73, 951.

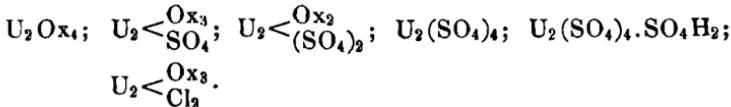
fallende Phase durch Isolirung der Verbindung $U_2(C_2O_4)_7K_6$ festgelegt.

Die nahen Beziehungen des vierwerthigen Urans zum Thorium, die von mir bereits mehrfach betont wurden und in der Unlöslichkeit der Oxalate beider Elemente am augenfälligsten zum Vorschein kommen, werden durch die hier berührten Verhältnisse noch weiter befestigt.

Angesichts der Leichtigkeit, mit der das gegen Säuren so beständige Oxalat durch Einwirkung von Kaliumoxalat in Lösung geht und ebenso wieder zu gewinnen ist, hat der Gedanke sehr viel Wahrscheinliches für sich, dass dieses in den zuletzt angeführten Verbindungen als solches, d. h. in der bimolekularen Form, erhalten geblieben ist, und somit die Verbindung $U_2(C_2O_4)_4$ den thatsächlichen Grundkern der ganzen Reihe der Oxalouranoverbindungen bildet. Experimentelle Gründe, die diese Ansicht unterstützen, werden noch angeführt werden.

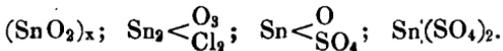
Das im Vorstehenden kurz skizzirte Thatsachenmaterial lässt sich dann in folgende übersichtliche Reihe bringen:

U_2Ox_4 ; $U_2Ox_4 \cdot OxK_2$; $U_2Ox_4 \cdot (OxK_2)_2$; $U_2Ox_4 \cdot (OxK_2)_3$; $U_2Ox_4 \cdot (OxK_2)_4$
und andererseits:



Von einem hinsichtlich seiner Basicität und Acidität neutralen Oxalat aus gelangt man einerseits durch Oxalsäureanlagerung allmählich zu einem ausgesprochen negativen Complex, andererseits durch Abspaltung zu immer basischeren Resten, bis schliesslich das Metall vollständig blossgelegt ist und Verbindungen von dem in der Hauptsache gewöhnlichen Verhalten der Uranosalze entstehen.

Durch eine derartige Anordnung findet die neue Reihe eine nicht nur formale Parallele in Verbindungen scheinbar ganz anderer Natur, nämlich in Oxydverbindungen, wie sie sich z. B. vom Zinndioxyd ableiten:



Der Sauerstoff entspricht hier dem Oxalsäurerest in der obigen Reihe, und von einem neutralen Dioxyd aus entwickelt sich durch zunehmenden Sauerstoffgehalt ein immer mehr saures, durch abnehmenden Sauerstoffgehalt ein immer mehr basisches Radical.

Diese Zusammenstellung scheint mir von Werth für die allgemeine Systematik anorganischer Verbindungen, und die Oxalouranoverbindungen können einen neuen Beleg für die Anschauung liefern, dass Oxyde, Salze, Molekülverbindungen unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt zu bringen sind.

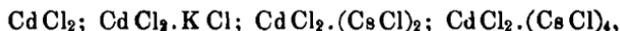
Da sich weiter bestimmte Vorstellungen über die Constitution des Uranooxalats und der sich von ihm ableitenden oxalsäurereicheren Körper auf structurechemischer Grundlage gewinnen liessen, so ist damit vielleicht ein Weg gezeigt, auch in die Structur derartiger unlöslicher Körper, wie etwa der Zinndioxydverbindungen, durch Analogieschlüsse einzudringen.

Auch für die oxalsäurereicheren Verbindungen ist die Ableitung einer Constitutionsformel nach der Analysenformel auf Grund des Valenzschemas vollständig möglich. Da indessen sehr wahrscheinlich auch in diesen der complicirtere, bimolekulare Kern erhalten ist, so müsste man hier lose molekulare Anlagerung im Sinne älterer Anschauungen über Molekülverbindungen annehmen. Dagegen spricht aber entschieden das Verhalten des tetraoxalouranosäuren Kaliums gegen Chloride alkalischer Erden. Es dürfte daher vorzuziehen sein, die Ursache zur Bildung dieser Doppeloxalate in dem zu Grunde liegenden Kern zu suchen. Nach der Vorstellung Werner's muss ein Radical U_2Ox_4 vier Coordinationsstellen zur Verfügung haben, und thatsächlich wird nach Anlagerung von vier Molekülen Kaliumoxalat die beständige Form und gleichzeitig die Grenze der Anlagerung erreicht.

Die Reihe



kommt damit in deutliche Parallele zu gewissen Reihen von Doppelchloriden, in denen man, wie z. B. beim Chlorcadmium, ganz analoge Verbindungstypen kennt:



sodass noch eine weitere Klasse von Verbindungen unter den gleichen Gesichtspunkt gebracht wird. Zu Gunsten der Coordinationstheorie, und damit im vorliegenden Fall zu Gunsten des bimolekularen Kerns, scheint mir zu sprechen, dass die Anlagerung von Salzen an das Uranooxalat, die sich in einer lösenden Wirkung auf dieses äussert, nur bei Salzen constatirt werden konnte, die selbst noch eine Coordinationsstelle frei haben. Dies trifft zu bei Kaliumoxalat, Natriumsulfit, Natriumarsenit. Es ist klar, dass derartige Moleküle in besonderem Maasse befähigt sein werden, freie Coordinationsstellen zu besetzen.

Experimenteller Theil.

1. Uranooxalat, $U_2(C_2O_4)_4 + 12 H_2O$.

Die Darstellung des allen folgenden Verbindungen zu Grunde liegenden Uranooxalats ist bereits in der vorläufigen Mittheilung beschrieben worden. Danach wird es erhalten, wenn Uranochloridlösung, deren Gewinnung dort angegeben wurde, mit gesättigter Oxalsäure-

lösung gefällt und der zuerst entstehende, grauweisse Niederschlag mit Salzsäure decantirt wird. In gleicher Weise bildet es sich, wenn man seine Lösung in Ammoniumoxalat mit verdünnter Salzsäure fällt oder seine Lösung in starker Salzsäure zu Oxalsäurelösung fliessen lässt. Der so entstandene, grüne, krystallinische Körper zeigte je nach der Darstellungsart ein ziemlich verschiedenes Aussehen, und da nach Beobachtungen bei anderen Verbindungen Rücksicht auf mögliche Isomere zu nehmen war, wurden die aus der Ammoniumoxalatlösung erhaltenen, grossen, grünen Würfel (I) und die beim Einfliessen der Lösung in starke Salzsäure entstandenen, grossen, pyramidal abgeschlossenen Prismen (II) nochmals analysirt und untersucht. Sie erwiesen sich von gleicher Zusammensetzung, auch konnte ein Unterschied im Verhalten nicht ermittelt werden. Beide Formen gehören anscheinend dem quadratischen System an.

Zur Analyse wurde Uran in gewohnter Weise in U_3O_8 übergeführt; von Alkali wurde es gegebenenfalls nach Oxydation durch Fällung mit Schwefelammonium getrennt. Zur Oxalsäurebestimmung wurde mit Soda zersetzt und im Filtrat mit Permanganat titirt.

I. 0.2105 g Sbst.: 0.1130 g U_3O_8 . — 0.2460 g Sbst.: 0.01486 g O. — II. 0.2082 g Sbst.: 0.1128 g U_3O_8 . — 0.2630 g Sbst.: 0.01614 g O.

$U_2(C_2O_4)_4 + 12H_2O$. Ber. U 45.80, C 9.16.

Gef. » I. 45.58, II. 46.00, » I. 9.06, II. 9.20.

Der Körper ist identisch mit dem von Seekamp¹⁾ durch Reduction von Uranylsalz mit Alkohol erhaltenen Salz, $U(C_2O_4)_2 + 6H_2O$. Die Gründe, welche für eine Verdoppelung der Formel sprechen, sind im allgemeinen Theil erörtert. Eine Molekulargewichtsbestimmung war nicht möglich, da kein indifferentes Lösungsmittel gefunden wurde.

2. Saures Uranooxalat, $U_2(C_2O_4)_4 \cdot C_2O_4 \cdot H_2 + 8H_2O$.

Zur Darstellung wird Uranochloridlösung mit viel überschüssiger Oxalsäure versetzt. Der Niederschlag setzt sich auf dem Wasserbad gut ab, lässt sich, obwohl feinpulverig, filtriren, und stellt, mit Oxalsäure, Alkohol und Aether gewaschen, ein fast weisses Pulver dar.

0.3278 g Sbst.: 0.1740 g U_3O_8 . — 0.4182 g Sbst.: 0.0310 g O.

$U_2(C_2O_4)_5 \cdot H_2 + 8H_2O$. Ber. U 45.03, C 11.35.

Gef. » 45.0, » 11.12.

Durch Einwirkung von Wasser oder verdünnten Säuren entsteht das grüne Oxalat. Der Körper entsteht nicht durch Einwirkung von Oxalsäure auf das Oxalat.

3. Trioxalodiuranochlorid, $U_2(C_2O_4)_3Cl_2 + 12H_2O$.

5 g Uranooxalat werden mit 60 ccm starker Salzsäure übergossen und schwach erwärmt. Nach kurzer Zeit entsteht eine klare, dunkel-

¹⁾ Ann. d. Chem. 122, 115.

grüne Lösung, die man im Kölbchen erkalten lässt und dann unter eine Glasglocke über Schwefelsäure bringt. Bisweilen erstarrt die Lösung schon im Kölbchen zu einem grauen Brei; dieser ist dann durch erneuten Zusatz einer geringen Menge starker Salzsäure und Erwärmen zu lösen.

Die salzsaure Lösung ist nicht oxydabel; sie giebt mit Wasser einen weissen Niederschlag, der alles Uran enthält. Ueber Schwefelsäure scheiden sich nach 1—2-tägigem Stehen wawellitartige Aggregate feiner, zu Büscheln vereinigter Nadelchen ab; mitunter erhält man ein zusammenhängendes Netz kleiner Kugeln. Die Abscheidung wird auf ein säurefestes Filter gebracht, durch Absaugen und Pressen von der anhaftenden Salzsäure befreit und mit Alkohol und Aether gewaschen. Der so erhaltene, im frischen Zustande silberglänzende Körper wurde lufttrocken analysirt.

0.2603 g Sbst.: 0.1430 g U_3O_8 . — 0.2002 g Sbst.: 0.0946 g O. — 0.3057 g Sbst.: 0.0890 g AgCl.

$U_2(C_2O_4)_3Cl_2 + 12H_2O$. Ber. U 46.56, C 6.98, Cl 6.89.

Gef. » 46.55, » 7.23, » 7.19.

Beim Erhitzen auf 100^0 färbt sich der Körper durch Wasseraustritt zunächst rosa; sodann beginnt Salzsäure zu entweichen.

Aus der stark salzsauren Lösung des Oxalats ist niemals der gesammte Urangehalt in Form des beschriebenen Chlorids zu gewinnen; beim langen Stehen im Exsiccator geht sogar die erste Abscheidung wieder in Lösung.

Das Chlorid zerfällt mit Wasser unter Abspaltung von Salzsäure; der Rückstand enthält quantitativ den Uran und Oxalsäure-Gehalt. Verdünnte Schwefelsäure giebt eine Lösung, die beim Einengen dunkelgrüne Krystalle von Sulfat abscheidet.

4. Trioxalodiuranosulfat, $U_2(C_2O_4)_3SO_4 + 12H_2O$.

Man löst 5 g Uranoxalat in 75 ccm starker Salzsäure und kühlt ab. Zu der Lösung lässt man aus einem Tropftrichter verdünnte Schwefelsäure unter beständigem Umschütteln tropfenweise zufließen, bis die durch jeden einfallenden Tropfen entstehende, zuerst aber immer wieder verschwindende Trübung bestehen bleibt. Es sind dazu bei der angegebenen Menge ca. 20 ccm verdünnte Schwefelsäure erforderlich.

Nach kurzer Zeit beginnt ein graugrüner pulveriger Niederschlag sich abzuscheiden, der unter dem Mikroskop aus feinen kurzen Nadelchen besteht. Er wurde abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen und lufttrocken analysirt.

0.2695 g Sbst.: 0.1430 g U_3O_8 . — 0.2767 g Sbst.: 0.0665 g $BaSO_4$. — 0.2495 g Sbst.: 0.01106 g O.

$U_2(C_2O_4)_3SO_4 + 12H_2O$. Ber. U 45.45, C 6.81, S 3.03.

Gef. » 45.05, » 6.64, » 3.27.

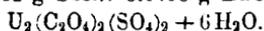
Der Körper wird von Wasser in der gleichen Weise wie das Chlorid zersetzt, indem Schwefelsäure in Lösung geht, Uran und Oxalsäure quantitativ im Rückstand bleiben. Er lässt sich jedoch nicht darstellen durch Behandeln des Chlorids mit verdünnter Schwefelsäure, dagegen fällt er aus dem noch stark dunkelgrünen Filtrat vom Chlorid aus. Durch mehr verdünnte Schwefelsäure wird er in den folgenden Körper übergeführt.

5. Oxalouranosulfat, $U_2(C_2O_4)_2(SO_4)_2 + 6H_2O$.

Werden 3 g Uranoxalat mit 20–30 ccm verdünnter Schwefelsäure einige Zeit gekocht, so findet allmählich eine Umwandlung statt, indem das Ausgangsproduct allmählich in einen dunkelolivgrünen Körper übergeht. In der Schwefelsäure finden sich nach dem Erkalten nicht wesentliche Mengen Uran vor. Die Operation wird am besten in einem mit Uhrglas bedeckten Kolben über einem Babo'schen Trichter ausgeführt, wobei man Sorge zu tragen hat, dass das sich nach und nach schwer zu Boden setzende krystallinische Pulver durch Thonsplitter oder einen eingestellten Holzspahn fortwährend aufgelockert wird, da namentlich gegen das Ende der Reaction sehr heftiges Stossen eintritt. Das mit Alkohol und Aether gewaschene Product zeigt unter dem Mikroskop verschobene rechteckige Täfelchen (Analyse I). In schönen, dunklen, kiefergrünen, zu kugeligen Aggregaten ineinander geschobenen, tafeligen Prismen erhält man den Körper, wenn man die stark salzsaure Lösung des Uranoxalats mit einem geringen Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure stehen lässt. (Anal. II).

I. 0.2825 g Sbst.: 0.1307 g U_3O_8 . — 0.2102 g Sbst.: 0.00999 g O. — 0.2526 g Sbst.: 0.1250 g $BaSO_4$.

II. 0.1892 g Sbst.: 0.1117 g U_3O_8 . — 0.2345 g Sbst.: 0.007251 g O. — 0.3662 g Sbst.: 0.1795 g $BaSO_4$.



Ber. U 50.21, C 5.02, S 6.69.

Gef. » I 49.87, II 50.12, » I 4.75, II 4.64, » I 6.80, II 6.74.

Der Körper ist in Wasser oder verdünnten Säuren unlöslich und wird auch nicht zersetzt, sondern stellt den beständigsten Körper der Reihe dar.

6. Uranosulfat, $U(SO_4)_2 + 4H_2O$.

Wird Uranoxalat mit concentrirter Schwefelsäure verrieben und der graue Brei in Alkohol gegossen, so setzt sich ein blaugrünes, nach dem Waschen mit Alkohol und Aether fast weisses Pulver zu Boden, das sich als ein oxalsäurefreies Sulfat erwiesen hat. Es wurde lufttrocken analysirt.

0.1938 g Sbst.: 0.1080 g U_3O_8 . — 0.2430 g Sbst.: 0.2320 g $BaSO_4$.

$U(SO_4)_2 + 4H_2O$. Ber. U 47.62, S 12.70.

Gef. » 47.32, » 13.11.

Das Salz löst sich leicht für einen Augenblick in Wasser, um gleich darauf zersetzt auszufallen. In verdünnter Schwefelsäure ist es ebenfalls leicht löslich; die Lösung zeigt eine erhebliche Oxydirbarkeit. Wird die schwefelsaure Lösung eingedampft, so scheiden sich zuerst lange feine Nadeln ab, die, auf Thon gebracht, eine asbestartige Masse darstellen. Diese Abscheidung konnte nicht rein erhalten werden; sie ist immer schon vermengt mit den dunkelgrünen Krystallen des unter 7. beschriebenen Sulfats. Möglicherweise hat man es mit dem unten besprochenen, sauren Sulfat zu thun.

Auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure lässt die schwefelsaure Lösung ein graues nadliges Sulfat fallen, das in seinen Eigenschaften dem eben beschriebenen entsprach, lufttrocken analysirt aber einen geringeren Wassergehalt aufwies.

0.2780 g Sbst.: 0.1660 g U_3O_8 . — 0.4095 g Sbst.: 0.4088 g $BaSO_4$.

$U(SO_4)_2 + 2H_2O$. Ber. U 51.28, S 13.67.

Gef. » 50.70, » 13.71.

Die schwefelsaure Lösung enthält allem Anschein nach ein saures Sulfat der Zusammensetzung $U_2(SO_4)_4 \cdot SO_4H_2$. Wird der aus Uranoxalat und concentrirter Schwefelsäure entstandene Brei in so wenig Wasser gegossen als gerade zur Lösung hinreicht, so erstarrt die Lösung nach kurzer Zeit. Das Magma wurde abgesaugt, nochmals in absoluten Alkohol gebracht und lufttrocken analysirt. Zwei Bestimmungen gaben:

U 34.47, S 27.65 = 0.14 : 0.34.

U 39.08, S 31.66 = 0.16 : 0.40.

Die Zahlen entsprechen dem Verhältniss $U_2 : S_5$, wie es die vermuthete Verbindung erfordert.

7. Di-uranosulfat $U_2(SO_4)_4 + 8H_2O$.

Aus der verdünnt schwefelsauren Lösung des unter 6. beschriebenen Sulfates scheiden sich beim Eindampfen zuletzt immer grosse dunkelgrüne Krystalle ab, die unter dem Mikroskop als deutlich ausgebildete orthorhombische Tafeln erscheinen und identisch sind mit dem von Hillebrand und Melville als isomorph mit Thorsulfat erkannten Uranosulfat $U(SO_4)_2 + 4H_2O$. Die Zusammensetzung ist die gleiche wie die des gelösten bläulich-weissen Sulfats; das neu erhaltene Salz löst sich jedoch nicht mehr in verdünnter Schwefelsäure (beim längeren Kochen geht nur Uranyl Salz in Lösung) und wird von Wasser, ohne dass vorher Lösung stattfindet, langsam zersetzt.

Auf Grund des verschiedenen Verhaltens, und da dieses Salz sich immer nur bildet, wenn vorausgehend Gelegenheit zur Bildung des in Lösung anzunehmenden sauren Sulfats $U_2(SO_4)_4 \cdot SO_4H_2$ gegeben ist, wird die verdoppelte Formel angenommen.

0.2725 g Sbst.: 0.1540 g U_3O_8 . — 0.2670 g Sbst.: 0.2497 g $BaSO_4$.

$U_2(SO_4)_4 + 8 H_2O$. Ber. U 47.62, S 12.70.

Gef. » 47.98, » 12.86.

8. Kaliumuranosulfat, $U(SO_4)_2 \cdot K_2SO_4 + 2 H_2O$.

Wird die schwefelsaure Lösung des Uranosulfats mit einer Lösung von Kaliumsulfat versetzt und eingedampft, so scheiden sich schilfgrüne, silberglänzende, sehr dünne Schuppen ab, die unter dem Mikroskop als Täfelchen mit scharfem, hexagonalem Umriss erscheinen. Die Verbindung wird schon von kaltem Wasser leicht zersetzt, indem sich das weisse, sogen. basische Sulfat abscheidet, das auch aus dem Sulfat und Wasser entsteht.

0.4533 g Sbst.: 0.2025 g U_3O_8 , 0.1327 g K_2SO_4 . — 0.2455 g Sbst.: 0.2772 g $BaSO_4$.

$U(SO_4)_3K_2 + 2 H_2O$. Ber. U 38.25, S 15.30, K 12.43.

Gef. » 37.93, » 15.53, » 13.14.

9. Ammoniumuranosulfat, $U(SO_4)_2 \cdot 4 (NH_4)_2SO_4 + 3 H_2O$.

Uranosulfat, $U(SO_4)_2 + 4 H_2O$, wird in concentrirter Ammoniumsulfatlösung gelöst, wobei eine in Folge Zersetzung etwa auftretende Trübung durch Zusatz weniger Tropfen verdünnter Schwefelsäure zum Verschwinden gebracht wird. Aus der durch Eindampfen noch etwas eingeeengten Lösung krystallisiren tiefgrüne, harte, schön glänzende Pyramiden. Die Krystalle lösen sich in Wasser, doch findet ebenfalls rasche Zersetzung statt.

0.3225 g Sbst. (4 Stdn. bei 100° getr.): 0.0170 g Gewichtsverlust, 0.0890 g U_3O_8 . — 0.2330 g Sbst.: 0.3237 $BaSO_4$. — 0.3965 g Sbst.: 0.3089 g Pt.

$U(SO_4)_6(NH_4)_8 + 3 H_2O$. Ber. U 23.67, SO_4 56.80, NH_3 13.41, H_2O 5.32.

Gef. » 23.43, » 57.25, » 13.65, » 5.27.

10. Tetraoxalouranosaurer Kalium,



In der vorläufigen Mittheilung wurde bereits angegeben, dass sich Uranooxalat leicht in Lösungen von Alkali- und Ammonium-Oxalat auflöst. Es wurde auch nachgewiesen, dass die Lösung das Salz einer complexen Säure enthält, die als Uranooxalsäure bezeichnet wurde. Durch Fällen mit Sprit war das leicht lösliche Kaliumsalz als feinkrystallinischer, fast farbloser Körper isolirt worden. Die neue Bezeichnung soll den Zusammenhang dieser Verbindung mit den übrigen der Reihe zum Ausdruck bringen.

Die grünroth fluorescirende Lösung oxydirt sich, entgegen früheren Angaben, beim Eindampfen nicht. Die bisweilen beobachtete Oxydation wurde von geringen Mengen Alkalicarbonat veranlasst, mit dem die Oxalatlösungen häufig verunreinigt sind.

Zur Darstellung des Salzes werden ca. 5 g Uranooxalat mit einer 4 g Kaliumoxalat enthaltenden Lösung unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Die Lösung zeigte in hohem Maasse Uebersättigungserscheinungen. Sie lässt sich häufig bis fast zur Syrupsconsistenz eindampfen, ohne dass eine Abscheidung eintritt; beim Stehen in einer lose bedeckten Schale beginnt jedoch bei sehr viel geringerer Concentration die Krystallisation. Es scheiden sich grosse, graue Rosetten hexagonaler Tafeln aus, die zwischen Filtrirpapier von der anhaftenden Mutterlange befreit werden.

Die Krystalle sind in Wasser sehr leicht löslich. Die Analyse ergab, dass sie identisch sind mit dem früher durch Fällen mit Sprit erhaltenen Körper, obwohl nach der Regel von Potilizin, welche besagt, dass Verbindungen, die übersättigte wässrige Lösungen bilden, in mehr als einer Hydratform erscheinen, möglicher Weise ein anderer Wassergehalt hätte gefunden werden können.

0.5655 g Sbst.: 0.1920 g U_3O_8 , 0.2325 g K_2SO_4 . — 0.3575 g Sbst.: 0.02664 g O.

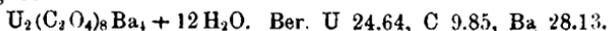


Gef. » 28.83, » 11.18, » 18.46.

11. Baryumsalz. $U_2(C_2O_4)_4 \cdot (C_2O_4)_4 Ba_4 + 12 H_2O$.

Durch doppelte Umsetzung mit Chlorbaryum wurde aus dem »uranooxalsauren« Kalium ebenfalls früher schon ein Baryumsalz als weisses Pulver erhalten, das mit Wasser einen blavioletten krystallinischen Körper gab. Die Analyse hatte die Zusammensetzung $U(C_2O_4)_4 Ba_2 + 9 H_2O$ ergeben. Neuerdings wurde gefunden, dass sich das Baryumsalz direct in schönen, rothvioletten Krystallen, die unter dem Mikroskop als lange, splitterige Nadeln erscheinen, ausscheidet, wenn eine aus überschüssigem Uranooxalat und Kaliumoxalat hergestellte Lösung des tetraoxalouranosauern Kaliums mit einer zur Fällung nicht ganz hinreichenden Menge Chlorbaryum versetzt wird. Die Analyse ergab einen geringeren Wassergehalt als bei dem früher beobachteten Salz.

0.3710 g Sbst.: 0.1765 g $BaSO_4$, 0.1085 g U_3O_8 . — 0.2620 g Sbst.: 0.01631 g O.



Gef. » 24.83, » 9.34, » 27.97.

Bei 105° färbt sich die Substanz, schon nachdem ein kaum merklicher Gewichtsverlust eingetreten ist, grün; die grüne Farbe geht an der Luft wieder äusserst rasch in die ursprüngliche (annähernd complementäre) röthliche Farbe über.

12. Heptaoxalodiuranosaures Kalium,



Während eine aus überschüssigem Uranooxalat und Kaliumoxalat hergestellte, noch so verdünnte Lösung beim Eindampfen auf dem

Wasserbade immer das tetraoxalouransäure Kalium liefert, scheiden sich, wie Hr. Rossi zuerst beobachtet hat, beim Einduusten einer verdünnten Lösung im Vacuum zunächst Aggregate grosser, grüner, central vereinigter Prismen aus, die sich in ihrem Aussehen schon dem blossen Auge deutlich von den später anschliessenden grauen Tafeln unterscheiden.

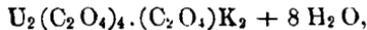
0.5305 g Sbst.: 0.2065 g U_3O_8 , 0.1850 g K_2SO_4 . — 0.2867 g Sbst.: 0.02158 g O.

$U_2(C_2O_4)_7K_6 + H_2O$. Ber. U 32.56, C 11.40, K 15.88.
Gef. » 32.44, » 11.39, » 15.37.

Durch die Verdünnung findet zweifellos eine Hydrolyse im Complex des tetraoxalouransäuren Kaliums statt. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade macht die rasch zunehmende Concentration diese Hydrolyse rückgängig, beim langsamen Eindunsten im Vacuum gelangt deren eines, schwer lösliches Product zur Ausscheidung.

Beim Kochen der grünen Krystalle mit Wasser wird weiter oxal-säures Kalium abgespalten, und es entsteht $U_2(C_2O_4)_4(C_2O_4)K_2$ als graues Pulver.

13. Pentaoxalodiuransäures Kalium,



wird als graugrünes, krystallines Pulver, das unter dem Mikroskop gut ausgebildete (rhombische?) Prismen mit zahlreichen staurolithischen Durchkreuzungszwillingen zeigt, erhalten, wenn man die stark verdünnte Lösung des tetraoxalouransäuren Kaliums tropfenweise mit soviel verdünnter Salzsäure versetzt, dass die Lösung noch schwach gefärbt bleibt.

0.6690 g Sbst.: 0.3330 g U_3O_8 , 0.1070 g K_2SO_4 . — 0.2020 g Sbst.: 0.01402 g O.

$U_2(C_2O_4)_5K_2 + 8 H_2O$. Ber. U 42.03, C 10.50, K 6.83.
Gef. » 42.26, » 10.41, » 7.18.

Ob die Verbindung als das Kaliumsalz der Säure $U_2(C_2O_4)_4 \cdot C_2O_4H_2$ anzusehen ist, die als grauweisses Pulver bei der Fällung von Urantetrachloridlösung mit Oxalsäure erhalten wird, ist fraglich, da sich beide nicht in einander überführen liessen. Die Möglichkeit einer Isomerie analog der beim Oxalouranochlorid besprochenen erscheint wenigstens nicht ausgeschlossen. Durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure entsteht aus beiden das gleiche Uraonoxalat, $U_2(C_2O_4)_4 + 12 H_2O$.

Für die Verbindungen 10—13 sind entsprechende Salze der alkalischen Erden theils durch directe Umsetzung, theils durch Fällung aus der hydrolysirten Lösung des tetraoxalouransäuren Kaliums darstellbar. Sie zeigen theils die rothviolette Farbe des beschriebenen Baryumsalzes, theils sind sie farblos.

Mit Rücksicht auf die im allgemeinen Theil berührten Analogien zwischen Uranooxalat und Thorooxalat und deren oxalsäurereicheren Anlagerungsproducten, schien es interessant, zu untersuchen, ob sich vom Thorooxalat ebenfalls oxalsäureärmere, säurehaltige Verbindungen ableiten liessen.

14. Oxalothorchlorid, $\text{Th}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{Cl}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$.

3 g Thorooxalat wurden unter gelindem Erwärmen in ca. 50 ccm starker Salzsäure gelöst. Aus der erkalteten Lösung scheiden sich beim Stehen über Schwefelsäure sehr bald kugelige Aggregate dünner, taflicher Prismen aus. Sie werden beim Kochen mit Wasser zersetzt, indem sich ein flockiger, oxalsäurehaltiger Rückstand bildet und Salzsäure an das Wasser abgegeben wird. Durch Kochen mit Soda wird Thorerdehyd quantitativ von Oxalsäure und Salzsäure getrennt.

0.3458 g Sbst.: 0.1885 g ThO_2 . — 0.2150 g Sbst.: 0.0657 g Cl. — 0.2485 g Sbst.: 0.01233 g O.

$\text{Th}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{Cl}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$. Ber. Th 48.29, C 7.49, Cl 7.39.

Gef. » 47.90, » 7.46, » 7.55.

Die Analogie zum Oxaluranochlorid ist vollständig. Die weitere Untersuchung zur Auffindung entsprechender Verbindungen wird erschwert durch die im Allgemeinen schon geringere Krystallisationsfähigkeit der Thorverbindungen, sodass man meist nicht in der Lage ist, zu bestimmen, ob einheitliche Körper vorliegen.

Früher schon wurde beobachtet, dass die mit Oxalsäure in Thorsulfatlösung hervorgerufenen Niederschläge stets beträchtliche Mengen »mitgerissener« Schwefelsäure enthielten. Es ist sehr wohl möglich, dass hier Verbindungen, die den Oxalouranosulfaten entsprechen, beigemischt sind. Ein constantes Verhältniss von Oxalsäure und Schwefelsäure konnte in diesen Niederschlägen nicht festgestellt werden.

Einwirkung von Salzen auf Uranooxalat.

Der Umstand, dass das gegen Säuren so beständige Uranooxalat sich sehr leicht durch normales Alkalioxalat in Lösung bringen lässt, veranlasste einige Versuche mit anderen Salzen.

Kaliumcarbonatlösung löst Uranooxalat in der Kälte rasch zu einer dunkelgrünen, alkalischen Flüssigkeit, die einige Minuten klar bleibt, sich dann aber trübt und Hydroxydul abscheidet.

Natriumcarbonat löst kaum für einen Augenblick, sofort erfolgt Zersetzung. Den normalen Salzen entsprechend, verhalten sich die Bicarbonate.

Bei grösserer Concentration der Kaliumcarbonatlösung bleibt die Flüssigkeit längere Zeit klar, oxydirt sich aber sehr rasch, indem sich das sogenannte Uranylkaliumcarbonat bildet. Das Vorhandensein von Carbonat bewirkt auch die Oxydirbarkeit der Oxalatlösung.

Uranooxalatlösungen werden zum Unterschied davon durch Alkalicarbonat gefällt, ohne dass das Hydroxyd sich im Ueberschuss löst.

Alkalisulfat wirkt in der Kälte nicht ein; beim Kochen wandelt sich das Oxalat in ein apfelgrünes Pulver um, das neben Oxalsäure keine Schwefelsäure enthält, in das jedoch Alkali eingetreten ist.

Dagegen entsteht beim Digeriren mit Natriumsulfitlösung sehr leicht eine anfangs smaragdgrüne, beim Stehen oder Erwärmen dunkelmoosgrün werdende, klare Lösung. Die Aenderung in der Farbe zeigt die beginnende Zersetzung an; es scheidet sich alsbald ein dunkelgrauer, flockiger Niederschlag aus, der sich nicht auswaschen lässt. Nach dem Trocknen stellt er ein hellgraues Pulver dar, das Oxalsäure und schweflige Säure enthält. Die Zersetzung kann durch einen grösseren Ueberschuss von Sulfit hintangehalten werden. Derartige Lösungen lassen sich im Vacuum zu einem chartreusegrünen Glase eindunsten, ohne dass Alkalisulfit auskrystallisirt; sie sind an der Luft ebensowenig wie die Alkalioxalatlösungen oxydabel; durch verdünnte Salzsäure wird der gesammte Urangehalt als Uranooxalat ausgefällt.

Eine Verbindung liess sich nicht isoliren.

Natriumarsenitlösung, hergestellt durch mehrtägiges Digeriren von überschüssiger arseniger Säure mit Natronlauge im verschlossenen Kolben, giebt schon in der Kälte mit Uranooxalat eine bei geringerem Urangehalt olivgrüne, bei zunehmender Concentration hellbraune Lösung.

Die braune Lösung zeigt schwache, aber deutliche, blaue Fluorescenz.

Beim Eindunsten scheidet sich eine grauweisse, gelatinöse Masse aus, die sich in Wasser bis auf eine geringe Trübung auflöst. Eine charakterisirte Verbindung war auch hier nicht zu gewinnen.

Erwähnenswerth scheinen zum Schluss einige Beobachtungen über die Farbe der hier beschriebenen Verbindungen.

Mehrere dieser Uranoverbindungen fallen dadurch auf, dass sie in festem Zustande nicht die sonstige Färbung der Uranosalze zeigen. Es sind dies namentlich die Körper 2, 3 und 6, die fast weiss erscheinen, sodann die grauen Tafeln des tetraoxalouranosauren Kaliums und die rothvioletten entsprechenden Salze der alkalischen Erden. Die charakteristische Uranofarbe tritt am deutlichsten hervor bei 1, 5, 7, 8, 9 und 12. Ein genauer Zusammenhang zwischen Constitution oder Zusammensetzung und Farbe hat sich nicht feststellen lassen. Wenn man sich jedoch auf den Boden der im theoretischen Theil entwickelten Anschauung über die Constitution des Uranooxalats stellt und von diesem alle übrigen Verbindungen ableitet, so enthalten die farblosen Körper einen offenen Kern, intensiv dunkelgrün sind die mit

einfachen cyclischen Systemen: Oxalat, Sulfat, Oxalosulfat. Im tetraoxalouranosäuren Kalium sind alle Coordinationsstellen des Kerns U_2Ox_4 besetzt, was bei diesem die abweichende Farbe erklären würde.

Diese Betrachtungen seien indessen mit allem Vorbehalt wieder gegeben.

Auffallend ist auch die Aenderung der Farbe, die sämmtliche, Oxalsäurereste enthaltende Verbindungen bei Abspaltung von Wasser zeigen. Die schwach gefärbten oder grünen Körper nehmen schon bei ganz kurzem Erhitzen auf 100° eine röthliche Färbung an, die schätzungsweise der ursprünglich grünen annähernd complementär ist. Umgekehrt werden die röthlichen Salze der alkalischen Erden grün. Die Farben verhalten sich zu einander ungefähr wie die von Neodym- und Praseodym-Präparaten. In allen Fällen stellt sich die ursprüngliche Farbe durch geringe Feuchtigkeitsaufnahme, z. B. beim Daraufblasen, wieder her.

Schütze¹⁾ hat festgestellt, dass der »Vertiefung« des Farbentons flüssiger Lösungen bei zunehmender Concentration eine analoge der krystallisirten Hydrate bei abnehmendem Krystallwassergehalt entspricht. Unter Vertiefung ist die Aenderung im folgenden Sinn zu verstehen: von blaugrün in der Mitte des Spectrums über orange, roth, violett zurück zu blaugrün. Eine der Substanzen, welche die grösste Vertiefung mit abnehmendem Wassergehalt zeigt, ist $CoBr_2$, das mit 6 Mol. Wasser purpurroth, mit 2 Mol. Wasser blau, mit 0 Mol. Wasser grün ist.

Diese Vertiefung wird von den Oxalouranoverbindungen noch übertroffen, da eine weit geringere Abnahme des Wassergehaltes genügt, um die gleiche Aenderung hervorzubringen.

541. J. Piccard: Plastioität und Adhäsivität des Glases bei gewöhnlicher Temperatur. Diamantschnitt.

[Eingegangen am 9. October 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim].

Die theoretisch und praktisch interessante Frage der Continuität bei physikalischen Vorgängen und Zuständen soll an dieser Stelle nur von der empirischen Seite an einem für Chemiker und Physiker gleich wichtigen Material betrachtet werden.

Dass das Glas nicht nur in der Hitze, sondern schon bei gewöhnlicher Temperatur einen gewissen Grad von Plasticität (Verschiebbarkeit der Moleküle über die Elasticitätsgrenze hinaus) besitzt, ist wohl sicher.

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 9, 134.