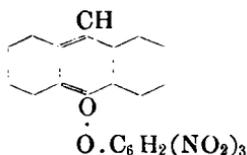


erhielt Hr. Turner glänzende, dunkelgrüne Krystalle, welche bei der Analyse der Formel



entsprechende Zahlen gaben.

0.1226 g Sbst.: 0.2508 g CO_2 , 0.0326 g H_2O . — 0.1902 g Sbst.: 17.5 ccm N (26° , 755 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N}_3$. Ber. C 55.71, H 2.72, N 10.29.

Gef. » 55.79, » 2.95, » 9.90.

East London Technical College, den 10. November 1901.

573. Herrmann Itzig: Ueber einige complexe Verbindungen der Uransäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Akademie Münster i. W.]

(Eingegangen am 12. November 1901.)

Die Frage nach der Constitution der sogenannten Uranylsalze ist noch heute eine strittige. Während Kohlschütter ¹⁾ diese Verbindungen zu den condensirten Säuren rechnet und diese Anschauungen durch rein chemische Gründe zu stützen sucht, fassen Ley ²⁾ und Dittrichs diese Körper als wirkliche Salze mit dem selbstständigen zweiwerthigen Ion UrO_2 auf. Allerdings nimmt Dittrichs ³⁾ die Verbindungen der Uransäure mit organischen Säuren aus und bezeichnet dieselben als complex. Ferner zeigte er durch Molekulargewichtsbestimmungen, qualitative Ueberführungen und Leitfähigkeitsbestimmungen, dass Mischungen organischer Uranylsalze mit dem Natriumsalz der betreffenden Säure complexe Ionen enthalten. Walden ⁴⁾ fand, dass Uranyl nitrat, zu alkalischer Weinsäure- und Aepfelsäure-Lösung hinzugefügt, eine beträchtliche Steigerung der optischen Activität hervorbrachte, die bei der Aepfelsäure fast den 500-fachen Werth der Anfangsdrehung betrug. Er zeigte ferner, dass durch alkalisches Uranyl nitrat nur in solchen Säuren eine beträchtliche Drehungssteigerung bewirkt wurde, die ausser Carboxylgruppen noch eine oder mehrere Hydroxylgruppen besaßen. Die Vermuthung lag nahe, in den Lösungen die Anwesenheit von Verbindungen anzunehmen, deren Hydroxylwasserstoffe eben-

¹⁾ Kohlschütter, Ann. d. Chem. 311, 1—25, 314, 311.

²⁾ Ley, diese Berichte 33, 2658 [1900].

³⁾ Dittrichs, Zeitschr. für physikal. Chem. 29, 449—490.

⁴⁾ Walden, diese Berichte 30, 2839 [1897].

falls durch Alkali oder den Uranylrest ersetzt wären. Um diese Frage experimentell zur Entscheidung zu bringen und zugleich, wenn möglich, die äusserst stark optisch wirksamen Verbindungen der Uransäure mit der Weinsäure und Aepfelsäure zu isoliren, unternahm ich auf Anregung von Hrn. Prof. Walden die vorliegende Untersuchung. Leider erschwerte es mir die mangelnde Krystallisationsfähigkeit der betreffenden Verbindungen, zu völlig reinen chemischen Individuen zu gelangen. Immerhin ergaben sich jedoch Grundlagen für die richtige Deutung der oben geschilderten Verhältnisse.

Von Verbindungen der Uransäure mit der Weinsäure sind bereits früher bekannt gewesen das sogenannte Uranyltartrat, $\text{UrO}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, von Péligot¹⁾ mit wechselndem Wassergehalt erhalten, und eine Verbindung $\text{K}_2\text{UrO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$, die Frisch²⁾ als eine amorphe, in Wasser lösliche Masse beschreibt. Ich stellte zuerst nach der Vorschrift von Péligot das Uranyltartrat durch Lösen von Uransäure in Weinsäure dar. Das von mir erhaltene, beim Concentriren der Lösung sich abscheidende Salz besass einen Wassergehalt, welcher am besten der Formel $\text{UrO}_3\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6, 3\text{H}_2\text{O}$, wenn wir den Kohlschütter'schen Anschauungen folgen wollen, entspricht³⁾.

$\text{UrO}_3\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6, 3\text{H}_2\text{O}$. Ber. UrO_3 58.50, H_2O 14.65.

Gef. » 57.77, » 14.20.

Die Beobachtungen von Dittrichs, der die Verbindung in Lösung untersuchte, weisen bereits auf eine andere Constitution hin als sie der Formel $\text{UrO}_2 | \overset{+}{\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6}$ entspricht. Er fand bei einer Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktniedrigung ein fast theoretisches Molekulargewicht. Der Dissociationsfactor α betrug 0.03 pCt. Diese Thatsache ist mit der Annahme einer salzartigen Verbindung nicht zu vereinigen. Ein derartiges Salz müsste dissociirt sein. Zugleich müsste es ein molekulares Drehungsvermögen von der Grössenordnung der neutralen Tartrate besitzen, d. h. zwischen 58 und 63 (Landolt: Das optische Drehungsvermögen S. 102). Eine Bestimmung der Molekulardrehung, die sich aus der beobachteten specifischen Drehung berechnete, ergab aber ungefähr den siebenfachen Werth dieser Grösse. Damit ist die frühere Formel hinfällig.

Es liegt demnach in dem sogenannten Uranyltartrat kein Salz, sondern eine condensirte Uranweinsäure vor, die ihrerseits noch ein

¹⁾ Péligot, Ann. d. Chem. 56, 231.

²⁾ Frisch, Journ. für prakt. Chem. 1866, 401.

³⁾ Das Uran wurde in den alkalifreien Verbindungen durch Glühen in Ur_3O_8 übergeführt und auf UrO_3 umgerechnet. In den alkalihaltigen Körpern dagegen nach Zerstörung der organischen Säure durch 2-malige Fällung mit Ammoniak als Ammoniumuranat abgeschieden und in U_3O_8 übergeführt, während im Filtrat das Alkali als Sulfat bestimmt wurde.

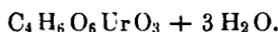
Molekül Alkali aufnimmt, bis Alkalität gegen Phenolphthalein erreicht ist. Dem entspricht am besten die folgende Constitutionsformel:



Das Carboxylwasserstoffatom ist durch Alkali ersetzbar, ohne dass Fällung von Uranat eintritt, während man, um diese Erscheinung nach der Formel $\text{UrO}_2[\text{OOC}(\text{CH} \cdot \text{OH})_2\text{COO}]$ zu erklären, zu der schwer verständlichen Annahme des Ersatzes von Hydroxylwasserstoff durch Alkali greifen muss, falls man nicht eine Atomverschiebung in der Weise, dass der Uranylrest vom Carboxyl zum Hydroxylwasserstoff wandert, um dem Alkali Platz zu machen, annimmt.

Beide Annahmen sind gezwungen, während nach der oben citirten Constitutionsformel sich leicht eine Erklärung für das in vieler Hinsicht abweichende Verhalten dieser Verbindung ergibt.

Da die feste Verbindung sich nur schwer in Wasser löste, konnten nur geringe Concentrationen untersucht werden. Es bedeutet in den folgenden Tabellen c die Concentration in 100 ccm, bezogen auf Weinsäure (Aepfelsäure), c_1 die Concentration der wasserfreien Uranverbindung, α_D den abgelesenen Winkel, $[\alpha]_D$ und $[\alpha]_{D_1}$ die spezifische Drehung für die angegebenen Concentrationen. M_D die Molekularrotation der Uranverbindung, t die Temperatur der Messungen. Es wurde bei allen Messungen ein 200 cm-Rohr verwandt.

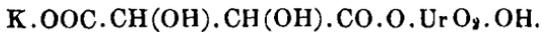


c	c_1	α_D	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_{D_1}$	M_D	t
0.597 g	1.742 g	+ 3° 13'	+ 269.3	+ 92.3	+ 403.9	14°
0.2985 »	0.871 »	+ 1° 38'	+ 272.8	+ 93.8	+ 410.2	14°

Diese Werthe zeigen, dass sich Weinsäure und Uransäure zu einem äusserst stark optisch activen Complex vereinigen. Auch deuten chemische Reactionen darauf hin, dass hier eine wahre complexe Verbindung vorliegt. Aus Kaliumsalzen wird kein Weinstein gefällt, Chlorcalcium und Chlorbaryum geben keine Niederschläge, während im Falle einer salzartigen Verbindung Calcium- resp. Baryum Tartrat ausfallen müsste. Ammoniak fällt verdünnte Lösungen überhaupt nicht, concentrirte unvollständig. Kalilauge bringt erst nach Zusatz von mehr als 2 Mol.-Gew. Niederschläge hervor. Da durch Kalilauge in kleinen Mengen kein Niederschlag bewirkt wurde, was unter Annahme der oben erörterten Constitutionsformel leicht erklärlich ist, so erschien mir das Studium der Frage von Werth, wie Uransäure auf saure und neutrale Salze der Weinsäure einwirke.

Bei der Einwirkung auf neutrale Tartrate war keine nennenswerthe Lösung zu constatiren, dagegen löste sich die Uransäure mit

Leichtigkeit in sauren Tartraten zu einer klaren, gelben Flüssigkeit, die jedoch im Lichte ihre Farbe sehr schnell veränderte und braungelb wurde. Es wurde deshalb auf die Isolirung der festen Körper verzichtet, besonders da frühere Versuche gezeigt hatten, dass aus diesen Lösungen krystallisierende Verbindungen sich nicht gewinnen liessen. Es wurde daher in einer frisch dargestellten Lösung das Verhältniss von Kali und Uransäure gewichtsanalytisch bestimmt. Es ergab sich im Mittel in 5 ccm der Lösung 0.440 g $\text{Ur}_3\text{O}_8 = 0,45$ g UrO_3 , 0.142 g K_2SO_4 . Daraus ergibt sich das Molekularverhältniss $\text{UrO}_3:\text{K}_2\text{O} = 157:81$, d. h. wie 2:1. Es wird demnach auf 1 Mol. saures Tartrat 1 Mol. Uransäure gelöst. Es befindet sich also die folgende Verbindung in Lösung:



Dieser Körper ist das Kaliumsalz der oben citirten Uranweinsäure. Kaliumhydrat bewirkt erst beim Hinzufügen in grösseren Mengen zur Lösung Niederschläge von Uranaten. Ammoniak fällt verdünnte Lösungen überhaupt nicht. Wahrscheinlich ist das Hydroxylwasserstoffatom, welches am Uransäurerest sitzt, in diesen Verbindungen durch Alkali ersetzbar, da die Fällung mit Kalilauge noch nicht eintritt, wenn Alkalität gegen Phenolphthalein erreicht ist.

Die spec. Drehung des Kaliumsalzes ist gleichfalls eine sehr hohe. Es ergeben sich folgende Werthe:



c	c ₁	α_D	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_{D_1}$	M_D	t
4.695 g	14.885 g	+ 31° 20'	+ 333.6	+ 105.2	+ 500.4	15°
2.3475 »	7.4425 »	+ 15° 42'	+ 335.1	+ 105.7	+ 502.6	15°
1.178 »	3.7212 »	+ 7° 55'	+ 337.2	+ 106.4	+ 505.8	15°
0.589 »	1.8606 »	+ 3° 58'	+ 339.3	+ 107.0	+ 509.0	15°
0.2995 »	0.9303 »	+ 2°	+ 340.7	+ 107.5	+ 511.1	15°

Die Grösse der specifischen Drehung, bezogen auf Weinsäure, übertrifft noch das von Walden bei dem Molekularverhältniss 1 Mol. $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6$, 4 Mol. KOH und 1 Mol. $\text{UrO}_2(\text{NO}_3)_2$ gefundene Maximum. Die Molekularrotation ist ungefähr 8 Mal so gross wie bei den einfachen neutralen Salzen der Weinsäure. Sie bleibt etwas hinter derjenigen des Brechweinsteines zurück. Dass eine complexe Verbindung vorliegt, ergibt sich aus der Molekulardrehung mit voller Sicherheit.

Die von Walden beobachtete Erhöhung der specifischen Drehung der Weinsäure auf Zusatz von Uranylsalz und Alkali beruht demnach auf der Bildung der complexen Uranweinsäure und ihrer Alkalisalze. Dass die Steigerung bei Zusatz von Uranylinitrat zu freier Weinsäure noch verhältnissmässig schwach ist, liegt an der Anwesenheit freier Salpetersäure im hydrolytisch gespaltenen Uransalz, welche die Bil-

dung der complexen Uranweinsäure verhindert. Dass bei Abwesenheit von Mineralsäuren Uran- und Wein-Säure sehr wohl befähigt sind, eine bereits sehr stark optisch active Verbindung zu bilden, zeigen die vorliegenden Beobachtungen. Die Frage, ob in den alkali-haltigen Verbindungen Ersatz von Hydroxylwasserstoffatomen anzunehmen sei oder nicht, muss zur Zeit noch als eine offene betrachtet werden, da man im Stande ist, auch ohne diese Annahme zu machen, die Abweichung dieser Körper von den Tartraten zu erklären.

Uransäure und Aepfelsäure.

Die Aepfelsäure zeigt in vielen salzartigen Verbindungen grosse Aehnlichkeit mit der Weinsäure. Im Allgemeinen bildet sie auch mit denselben Metallsäuren complexe Verbindungen, z. B. mit antimongiger Säure, Molybdänsäure, Wolframsäure, Berylliumhydroxyd, Titansäure¹⁾. Auch mit der Uransäure bildet sie eine complexe Verbindung, die der Verbindung der Weinsäure entspricht. Aepfelsäure löst Uransäure leicht. Die Lösung ist wesentlich lichtbeständiger, jedoch nicht krystallisirbar. Durch die Analyse der trocknen, amorphen, gelben Substanz ergab sich die Formel $\text{UrO}_3\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$. 1 Mol. Wasser tritt bei 140° aus der Aepfelsäure aus.

$\text{UrO}_3\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$. Ber. UrO_3 63.21, H_2O 4.27.

Gef. » 68.54, » 4.54.

Die in Wasser leicht lösliche Verbindung brauchte ungefähr 1 Mol.-Gew. Kalilauge zur Neutralisation, wobei Phenolphthaleïn als Indicator diente. Die abweichenden Reactionen der Uransäure zeigen sich auch in dieser Verbindung. Auch die Bestimmung der specifischen Drehung beweist, dass hier eine complexe Verbindung vorliegt, da die Molekulardrehung diejenige der neutralen Malate um das 30-fache übertrifft.



c	c ₁	α_D	$[\alpha]_D$	$[\alpha_1]_D$	M _D	t
0.8504 g	2.6754 g	— $5^\circ 50'$	— 342.9	— 109.0	— 459.0	15 ^o
0.4252 »	1.3377 »	— $2^\circ 56'$	— 344.9	— 109.6	— 462.2	—
0.2126 »	0.6689 »	— $1^\circ 59'$	— 340.8	— 110.6	— 467.3	—

Dem Verhalten der vorliegenden Verbindung dürfte die Formel



entsprechen.

¹⁾ Rosenheim und Itzig, diese Berichte 32, 3424; 33, 767. Itzig, diese Berichte 34, 13722, 391. Pasteur, Ann. chim. phys. [3] 31, 95. Gernez, Compt. rend. 104, 105, 106, 108, 110, 111, 112. Rosenheim, Zeitschr. f. Chemie 26, 255—257.

Auch bei der Aepfelsäure wurde die Einwirkung der Uransäure auf neutrale und saure Salze untersucht. Während die neutralen Salze nur ganz unbedeutende Mengen lösten, trat bei den sauren Salzen ein sehr beträchtliches Lösungsvermögen zu Tage. Leider gelang es auch hier nicht, zu krystallisirbaren Verbindungen zu kommen. Immerhin zeigte sich beim Natriumuranmat, dass, wie bei den Tartraten, auf 1 Mol. saures Salz in maximo 1 Mol. Uransäure gelöst wurde. Das Natriumuranmat ist eine gelbe, amorphe, in Wasser leicht lösliche Verbindung, die sich wie die früher besprochenen Verbindungen durch ein grosses Rotationsvermögen auszeichnet. Durch Alkalien tritt erst bei Zusatz grösserer Mengen (über 1 Mol.) Zersetzung und Fällung unlöslicher Verbindungen ein. Trotz des etwas zu hoch gefundenen Natriumgehaltes dürfte die Formel



berechtigt sein.

$\text{UrO}_3\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. UrO_3 60.08, Na_2O 6.63, H_2O 7.52.
Gef. » 59.92, » 8.02, » 6.90.

Eine Bestimmung der specifischen Drehung ergab Werthe, die dem von Walden bei der Einwirkung von Uranyl nitrat auf Aepfelsäure bei Gegenwart von Kalilauge gefundenen Maximalwerth sehr nahe kommen.



c	c_1	α_D	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_{D_1}$	M_D	t
0.8978 g	2.9648 g	$-90^\circ 8'$	-508.7	-154.0	-681.6	15 ^o
0.4489 »	1.4824 »	$-40^\circ 34'$	-508.7	-154.0	-681.6	—
0.2245 »	0.7412 »	$-20^\circ 18'$	-512.3	-155.2	-686.5	—

Entsprechend der Kaliumverbindung der Weinsäure kann man die vorliegende Verbindung wie folgt formuliren:



Auch hier erseht man den Ersatz von Hydroxylwasserstoffatomen nicht unbedingt erforderlich. Die vorliegenden kurzen Bemerkungen zeigen die völlige Gleichartigkeit der Aepfel- und Wein-Säure, sowie ihrer Salze in ihrem Verhalten zu der Uransäure.

Beide Säuren bilden leicht durch äusserst starke optische Activität ausgezeichnete Verbindungen von ausgesprochen complexer Natur.