

grösse des Diazoniumhydroxyds nicht zugleich Säure, sondern nur Pseudosäure sein kann, und liess damit die Formel Ar.N:N für die OMe

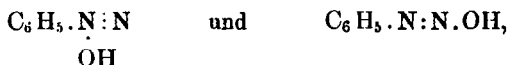
normalen Salze fallen.

Die seiner Zeit maassgebenden Gründe für diesen Meinungswechsel werden durch eine kürzlich erschienene Arbeit von Jan v. Zawicki¹⁾ hinfällig. Darin wird die ganz neue und unerwartete (von anderer Seite, wie ich höre, bestätigte) Thatsache mitgetheilt, dass »das Fehlen der Hydrolyse bei Alkalisalzen kaum leitender Säuren nicht nur für Pseudosäuren, sondern auch für manche amphoteren Elektrolyte zutreffen kann«.

Die Hypothese, dass drei Isomere von der Formel $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}_2\text{OH}$ existiren, nämlich:

Diazoniumhydroxyd, normales »Diazobenzolhydroxyd«, Isodiazobenzolhydroxyd,

ist nunmehr unnöthig; zur Deutung des vorliegenden Beobachtungsmaterials genügt es, zwei Isomere anzunehmen:



Diazoniumhydroxyd Isodiazobenzolhydroxyd

von welchen Ersteres, als amphoterer Elektrolyt, sowohl mit Säuren wie mit Basen Salze zu bilden vermag — ein Standpunkt, den ich bereits vor Jahren in meinem Aufsatz²⁾ »Zur Theorie der Diazoverbindungen« vertreten habe.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

686. R. J. Meyer und Fritz Wendel: Uranyldoppelnitrate.

(Eingegangen am 2. December 1903.)

In früheren Arbeiten über die Doppelnitrate des vierwerthigen Cers und des Thoriums, sowie die des dreierthigen Thalliums wurde von R. J. Meyer³⁾ wiederholt auf das besondere Interesse hingewiesen, welches die Doppelnitrate im allgemeinen als noch wenig erforschte Complexsalze einer basischen Säure verdienen. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, wurde der Plan gefasst, diese Kategorie von Doppelsalzen systematisch zu studiren, d. h. festzustellen, welche Ele-

¹⁾ Diese Berichte 36, 3336 [1903]. ²⁾ Diese Berichte 28, 444 [1895]

³⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem. 24, 333 [1900]; ibid. 27, 359 [1901]; diese Berichte 36, 243 [1903].

mente überhaupt zur Bildung von Doppelnitrat^{en} befähigt sind, die vorkommenden Typen kennen zu lernen und sie, wenn möglich, zu dem chemischen Gesamtbild der betreffenden Elemente in Beziehung zu setzen. Sieht man zunächst von den seltenen Erden ab, bei denen die Bildung wohl charakterisirter, beständiger Doppelnitrate in der dreiwertigen Oxydationsstufe geradezu als eine spezifische Reaction betrachtet werden kann, so scheint bei anderen Elementen diese Fähigkeit gebunden zu sein an hohes Atomgewicht und schwache Basicität der betreffenden Metalloxyde. Gemeinsam ist diesen Doppelnitrat^{en}, dass sie sich nur bei Gegenwart eines starken Säureüberschusses bilden und dementsprechend durch Wasser gespalten werden. Das Auftreten der Doppelnitratbildung bei Au^{III}, Th^{IV}, Ce^{IV} ¹⁾, Tl^{III} liess uns eine gleiche Fähigkeit bei anderen Schwermetallen mit hohem Atomgewicht, insbesondere bei Uran und Wismuth, erwarten. Diese Voraussetzung wird zum Theil durch die jüngst erschienene Arbeit von Urbain und Lacombe ²⁾ über Wismuthdoppelnitrate bestätigt. Die Resultate derselben sind besonders dadurch interessant und wichtig, dass sie eine weitgehende Isomorphie zwischen den Nitraten des Wismuths und denen der seltenen Erden erkennen lassen. Mit der Bearbeitung der Uranyldoppelnitrate sind wir selbst seit einiger Zeit beschäftigt; wir würden jedoch diese in ihrem rein chemischen Theile abgeschlossene Untersuchung noch nicht veröffentlichen, wenn wir nicht durch Hrn. Prof. P. Groth, dem wir Proben der erhaltenen Salze zur krystallographischen Untersuchung übersandten, darauf aufmerksam gemacht worden wären, dass im letzten Hefte der Zeitschr. f. Krystallogr. A. Sachs krystallographische Messungen einiger Uranyldoppelnitrate veröffentlicht hat ³⁾, die auf Veranlassung von Prof. Rimbach in Bonn dargestellt wurden; der chemische Theil dieser Untersuchung liegt aber noch nicht vor. Dies veranlasst uns, in Folgendem eine kurze Darstellung der bisherigen Ergebnisse unserer Arbeit mitzutheilen.

Uranyl^{nitrat} bildet mit den Nitraten des Kaliums, Ammoniums, Rubidiums, Cäsiums und Thalliums in stark salpetersaurer Lösung gut krystallisirende Doppelsalze, deren Krystalle sich, mit Ausnahme derer des Thalliumsalzes, durch eine sehr lebhafte Fluorescenz von gelb nach blaugrün auszeichnen.

¹⁾ Die Metalle der »seltenen Erden« im engeren Sinne, Ce^{III}, La^{III} etc. sind hier nicht berücksichtigt.

²⁾ Compt. rend. 137, 568 [1903].

³⁾ Ueber die Beziehungen des Rubidiums zum Kalium einerseits und zum Cäsium andererseits nach krystallographischen Beobachtungen an neuen Uranyldoppelsalzen dieser Metalle. Zeitschr. f. Krystallogr. u. Mineral. 38, 496 [1903].

Die im auffallenden Licht blaugrüne Färbung tritt mit besonderer Tiefe auf, wenn die Krystalle sich noch in der Mutterlauge befinden, oder wenn man sie mit concentrirter Salpetersäure befeuchtet. Die Fluorescenz ist viel intensiver als beim Uranylнитrat selbst. Im Gegensatz hierzu zeigen die rein gelben Krystalle des Thalliumsalzes keine merklichen Färbungsverschiedenheiten im durchfallenden und auffallenden Lichte.

Die Darstellung erfolgte ganz allgemein durch Lösen der beiden Nitrate in molekularen Mengen oder auch mit einem Ueberschusse des Alkalinitrates in concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1.4) und Verdunstenlassen der Lösung über Schwefelsäure und Aetzkali. Die Zusammensetzung entspricht bei allen Doppelsalzen der allgemeinen Formel $R^I.UO_2(NO_3)_3$, worin $R = K, NH_4, Rb, Cs, Tl$ ist. Bei den Versuchen Natrium- oder Lithium-Salze zu erhalten, krystallisirten die Einzelsalze getrennt aus. Ebenso wenig gelang es bisher, Doppelnitrate des Uranyls mit Nitraten zweiwerthiger Metalle zu erhalten; doch sind die Versuche in dieser Richtung noch nicht völlig abgeschlossen. Zur Analyse wurden die Salze gepulvert und zunächst auf Thon, dann zwischen hartem Filtrirpapier getrocknet. Das Uran wurde mit Ammoniak als Ammoniumuranat abgeschieden und als U_3O_8 gewogen, die Salpetersäure wurde in allen Fällen gasvolumetrisch in Lunge's Nitrometer bestimmt¹⁾.

Kaliumuranylнитrat, $K.UO_2(NO_3)_3$.

$K.UO_2(NO_3)_3$. Ber. UO_2 48.10, K 7.89, NO_3 37.55.
Gef. » 47.59, 47.63, » 8.55, 8.13, » 36.73, 36.64.

Ammoniumuranylнитrat, $NH_4.UO_2(NO_3)_3$.

$NH_4.UO_2(NO_3)_3$. Ber. UO_2 56.98, NH_4 3.80, NO_3 39.22.
Gef. » 56.92, » 3.50, 3.57, » 37.47, 37.49²⁾.

Rubidiumuranylнитrat, $Rb.UO_2(NO_3)_3$.

$Rb.UO_2(NO_3)_3$. Ber. UO_2 49.91, Rb 15.76, NO_3 34.34.
Gef. » 50.33, 49.63, » 15.67, 15.50, » 34.20.

Cäsiumuranylнитrat, $Cs.UO_2(NO_3)_3$.

$Cs.UO_2(NO_3)_3$. Ber. UO_2 45.88, Cs 22.55, NO_3 31.57.
Gef. » 46.20, » 21.43, » 31.09, 31.97.

¹⁾ Ueber die zweckmässigste Ausführung dieser Bestimmung in Metallnitraten siehe R. J. Meyer und R. Jacoby. Zeitschr. f. anorgan. Chemie 27, 363 [1901]; detaillirtere Angaben hierüber finden sich in der Dissertation von R. Jacobi: »Die Doppelnitrate des vierwerthigen Ceriums und des Thoriums.« Berlin 1901.

²⁾ Die gasvolumetrische NO_3 -Bestimmung fällt bei Gegenwart von Ammoniumsalzen stets zu niedrig aus.

Thalliumuranyl nitrat, $\text{Tl.UO}_2(\text{NO}_3)_3$.

$\text{Tl.UO}_2(\text{NO}_3)_3$. Ber. UO_2 40.94, Tl 30.89, NO_3 28.17.
 Gef. » 41.65, » 30.91, 30.85, » 28.46, 28.23.

Von diesen fünf Doppelnitraten ist das Thalliumsalz das unbeständigste; es zerfällt schon unter dem Einflusse feuchter Luft ziemlich schnell; in wässriger Lösung zerfallen sämtliche Salze in ihre Componenten. Bei den Alkalisalzen nimmt die Löslichkeit in concentrirter Salpetersäure vom Kalium-, über das Ammonium- zum Rubidium- und Cäsium-Salze stark ab. Die krystallographischen Eigenschaften des Kalium-, Rubidium- und Cäsium-Salzes sind, wie erwähnt, von A. Sachs an den aus dem Bonner Laboratorium stammenden Präparaten studirt worden. Hr. Prof. P. Groth in München will die Güte haben, die von uns dargestellten Doppelsalze in seinem Institute krystallographisch untersuchen zu lassen.

Zum Schlusse möchten wir bemerken, dass das Kalium- sowie das Ammonium-Salz ziemlich starke radioactive Wirkungen gegenüber der photographischen Platte zeigen; es wird von Interesse sein, die Intensität dieser Wirkung im Vergleich zu der vom Uranyl nitrat selbst geäußerten bei den verschiedenen Doppelsalzen festzustellen.

Wir sind jetzt mit dem Studium der Doppelnitrate des Zirkoniums und des Titans beschäftigt.

Wissenschaftl.-chem. Laboratorium Berlin N.

687. Julius Stoklasa und F. Czerný:

Beiträge zur Kenntniss der aus der Zelle höher organisirter
 Thiere isolirten gährungsregenden Enzyme.

(Eingegangen am 19. November 1903.)

Wir haben schon in diesen Blättern Gelegenheit gehabt, eine vorläufige Mittheilung über die Isolirung gährungsregender Enzyme aus der Zelle der höheren Pflanzen und Thiere zu veröffentlichen¹⁾.

Heute wollen wir Gelegenheit nehmen, zu demonstriren, dass wir thatsächlich aus der Zelle der verschiedensten Organe höher organisirter Thiere Enzyme isolirt haben, und zwar mit einem Gährungsvermögen, das sie bei Gegenwart eines Desinficiens in einer jeden Zweifel ausschliessenden Weise bethätigt haben, d. h. also bei vollständigem Ausschluss der Wirksamkeit von Bacterien. Wir haben, wie aus meinem Vortrage auf dem internationalen Congress

¹⁾ Diese Berichte 36, 622 [1903].