

Mittheilungen.

73. E. Rimbach: Ueber Löslichkeit und Zersetzlichkeit von Doppelsalzen in Wasser. (III. Mittheil.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Bonn.]

(Eingeg. am 14. Jan. 1904; mitgeth. in der Sitzung von F. W. Hinrichsen.)

Uranyldoppelsalze.

(In Gemeinschaft mit H. Bürger und A. Grewe.)

Im Anschluss an frühere Untersuchungen über Cadmiumdoppelchloride¹⁾ finden sich im Nachstehenden entsprechende Beobachtungen an einer Anzahl von Uranyldoppelsalzen. Für diese, in ihrer Zusammensetzung mehr oder weniger analogen Körper wurde Löslichkeit bezw. Art und Grad der Zersetzlichkeit in Wasser näher festgestellt, in der Erwartung, hierdurch den Einfluss, welchen die neben dem Uranyl noch vorhandenen positiven oder negativen Bestandtheile der Salze nach letzterer Richtung hin üben, vielleicht erkennen zu können. Das Material bestand zum Theil aus früher schon, wenigstens der Zusammensetzung nach, bekannten Körpern; daneben ist aber noch eine grössere Anzahl neu hergestellter Doppelverbindungen des Uranyls benutzt worden, deren eingehende Beschreibung gleichfalls im Folgenden gegeben ist.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden mit den reinen Doppelsalzen ausgeführt und die Zusammensetzung der bei den verschiedenen Temperaturen entstandenen Lösungen analytisch ermittelt. Für ausserhalb des Umwandlungsintervalles befindliche Doppelsalze ergibt sich so naturgemäss die reine Löslichkeit, bei denjenigen Salzen, die am beobachteten Temperaturpunkt sich innerhalb des Umwandlungsintervalles befinden, also in Wasser sich zersetzen, erhält man hierdurch die Löslichkeit des Systems: Doppelsalz + der bei der Zersetzung sich abscheidenden Componente. Von den beiden für ein Doppelsalz unter diesen Umständen möglichen Lösungen wurde also diejenige studirt, welche man nach dem Vorgange Meyerhoffer's²⁾ als »incongruent gesättigte« Lösung zu bezeichnen pflegt. Aus dem Gang der Zusammensetzungsänderung des in der Lösung sich vorfindenden Salzgemenges mit der Temperatur bezw. dem Zusammenfallen seiner Zu-

¹⁾ Rimbach, diese Berichte **30**, 3073 [1897]; **35**, 1298 [1902].

²⁾ Meyerhoffer, diese Berichte **30**, 1809 [1897]; Zeitschr. für physikal. Chem. **28**, 471 [1899].

sammensetzung mit der des festen Doppelsalzes liess sich das Ende des Umwandlungsintervalles annähernd feststellen.

Wegen der Technik der Löslichkeitsbestimmungen mag auf die früheren Mittheilungen verwiesen sein. Bei sämtlichen Bestimmungen wurde mit gewogenen Mengen von Salz und Wasser gearbeitet; dadurch war die Möglichkeit gegeben, aus der Zusammensetzung der Lösung auch die des jeweiligen Bodenkörpers rechnerisch zu ermitteln. Diese Rechnung gab Sicherheit dafür, dass im Bodenkörper wirklich beide festen Phasen neben einander bestanden, also eine absolut gesättigte Lösung vorlag. Die Anführung dieser Zahlen für die Zusammensetzung der Bodenkörper unterblieb übrigens im Nachfolgenden meistens, weil die absolute Höhe derselben für die Zusammensetzung der überstehenden Lösung ohne Belang ist.

In analytischer Hinsicht sei noch bemerkt, dass das Uran fast ausschliesslich mit Schwefelammonium als UO_2S gefällt, durch Erhitzen in der Fällungsflüssigkeit in das vorzüglich filtrirende Gemenge von Uranoxydul und Schwefel übergeführt und endlich nach dem Glühen als U_3O_8 gewogen wurde. Von mehreren, versuchsweise zur Anwendung gelangten Bestimmungsmethoden gab diese mit dem geringsten Arbeitsaufwand die übereinstimmendsten Resultate. Besondere Bestimmungsverfahren für einzelne andere Körper finden sich an den betreffenden Stellen erwähnt. Jede Analysenzahl ist das Ergebniss einer directen Bestimmung; sind von einer Verbindung mehrere Analysen angeführt, so lag jedes Mal Material aus einer gesonderten Darstellung zu Grunde.

Uranyl-doppelchloride.

Uranylkaliumchlorid, $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Das Uranylkaliumchlorid obiger Zusammensetzung ist eine der am längsten bekannten Uranyl-doppelverbindungen und kann gewissermaassen als Typus dieser Körper angesehen werden. Im Jahre 1822 erhielt Arfvedson¹⁾ das Salz aus einer Lösung von Uranylchlorid, die mit einem grossen Ueberschuss von Kaliumchlorid versetzt war. Beim Abdampfen schied sich das Doppelsalz ab und musste durch Auslesen von den Kaliumchloridkrystallen getrennt werden. Berzelius²⁾ gewann dasselbe einige Jahre später rein aus einer Lösung, die Uranylchlorür und Kaliumchlorid, Ersteres jedoch im Ueberschuss gegen Kaliumchlorid, enthielt. Peligot³⁾ endlich löste Kaliumdi-

¹⁾ Arfvedson, Abh. schwed. Akad. d. Wissensch. Stockholm [1822]; Pogg. Ann. 1, 270 [1824].

²⁾ Berzelius, Pogg. Ann. 1, 366 [1824].

³⁾ Peligot, Ann. d. Chem. 43, 279 [1842].

uranat, $K_2U_2O_7$, in starker Salzsäure und verdampfte diese Flüssigkeit zur Krystallisation. Er giebt dabei an, dass die starke Salzsäure zur Stabilität des Salzes erforderlich sei, beim Umkrystallisiren aus reinem Wasser zerfalle dasselbe in seine Componenten.

Nach diesen Angaben war es nicht zweifelhaft, dass das betreffende Salz bei mittlerer Temperatur sich innerhalb seines Umwandlungsintervalles befinde.

Das verwendete Salz war nach Peligot's Verfahren hergestellt und erwies sich bei der Analyse als obiger Formel entsprechend:



Ber. UO_2 51.44, K 14.87, Cl 26.89.
 Gef. » 51.73, 51.37, 51.32, » 14.91, 14.85, 14.93, » 26.79, 26.77, 26.76.

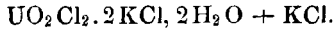
Das reine Doppelsalz, mit Wasser gerührt, lieferte bei verschiedenen Temperaturen Lösungen folgender Zusammensetzung¹⁾:

Nr.	t	In 100 Gew.-Th. Lösung Gew.-Th.			Atomverhältniss in der Lösung
		UO_2	Cl	K	$UO_2 : Cl : K$
1	0.8°	38.57	13.59	3.86	1 : 2.69 : 0.69
* 2	14.9°	33.71	13.51	—	1 : 3.06 : 1.06
3	17.5°	37.36	14.50	5.27	1 : 2.96 : 0.96
* 4	25.0°	35.01	15.26	—	1 : 3.33 : 1.33
5	41.5°	35.27	15.92	7.39	1 : 3.44 : 1.44
* 6	50.0°	34.18	16.56	—	1 : 3.71 : 1.71
7	60.0°	34.19	17.25	9.14	1 : 3.85 : 1.85
8	71.5°	33.55	17.44	9.28	1 : 3.96 : 1.96
9	78.5°	35.26	18.24	9.95	1 : 3.95 : 1.95

Aus den Zahlen für das Atomverhältniss in der Lösung ergibt sich, dass die Verbindung $UO_2Cl_2 \cdot 2KCl$ bei niederer Temperatur durch Wasser in der Art eine Zersetzung erleidet, dass die gesättigte Lösung eine Anreicherung von Uranylchlorid erfährt. Der Bodenkörper derselben besteht demnach, wie auch die Rechnung bestätigte,

¹⁾ Das Kalium wurde hier und auch später bei den Versuchen mit Uranylkaliumnitrat durch directes Fällen mit einem Ueberschuss von Ueberchlorsäure in der von Wense (Zeitschr. für angew. Chem. 1891, 691; 1892, 233) angegebenen Weise bestimmt. Bei der Löslichkeit des Uranyl-Chlorids wie -Nitrats in Aether konnte statt des sonst vorgeschriebenen Alkohols eine Alkohol-Aether-Mischung der Fällungsfüssigkeit zugefügt und hierdurch, wie mehrfache besondere Versuche zeigten, eine fast absolute Genauigkeit der Bestimmung erreicht werden. — Die hier und in den späteren Tafeln angesterten Zahlen sind mit einem besonderen Präparat zu ganz anderer Zeit durchgeführte Controllbestimmungen.

aus den beiden festen Phasen Uranylkaliumchlorid und Kaliumchlorid, und die angegebene Löslichkeit ist die Löslichkeit des Systems

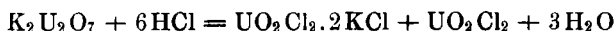


Die obere Grenze des Umwandlungsintervalls wird nicht weit über 60° erreicht; von dieser Temperaturgrenze an besitzt die gesättigte Lösung des Doppelsalzes die gleiche Zusammensetzung mit dem Bodenkörper; das Salz ist von da an unzersetzt in Wasser löslich.

Wie eine einfache, auf Grund der Phasenregel bezw. Gleichgewichtslehre anzustellende Betrachtung zeigt, können die in der Tafel aufgeführten, »incongruent gesättigten« Lösungen gleichzeitig auch als solche Lösungen definiert werden, die auf das in reinem Wasser zersetzliche Doppelsalz bei dem betreffenden Temperaturpunkte eine Zersetzung nicht ausüben. Es muss sich also mit ihrer Hülfe in gewissen Grenzen reines Doppelsalz gewinnen lassen, am einfachsten durch Eintragen der im richtigen molekularen Verhältniss gemischten Doppelsalzcomponenten in die betreffende Lösung bei ein wenig höherer Temperatur und Auskrystallisierenlassen am zugehörigen Temperaturpunkte. Der Versuch bestätigte auch im vorliegenden Falle diesen Schluss. Aus den Lösungen oben gegebener Zusammensetzung wurde auf diese Art bequem reines Uranylkaliumchlorid gewonnen, und ebenso konnte krystallisiertes Uranylkaliumchlorid aus ihnen bei der für die jeweilige Lösung geltenden Temperatur unverändert umkrystallisirt werden.

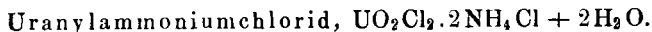
Eine incongruent gesättigte Lösung eines zersetzlichen Doppelsalzes unterscheidet sich nun von einer concentrirten Flüssigkeit, die durch Eintragen von Doppelsalz in Wasser gewonnen wurde, ohne dass es zur Abscheidung fester Phase kam, insofern, als jene über die normale Zusammensetzung des Doppelsalzes hinaus noch ein gewisses Quantum der einen Doppelsalzcomponente gelöst enthält, und zwar derjenigen, welche sich im Bodenkörper frei nicht vorfindet. Die erstere Lösung lässt festes Doppelsalz ungeändert, die zweite zersetzt es. Man kann also in gewissem Sinne dem Vorhandensein des Ueberschusses dieser Componente, im vorliegenden Fall dem Uranylchlorid, die zersetzungshindernde Wirkung zugute schreiben. Aber es war gleichzeitig zu beobachten, dass dieselbe Wirkung auch durch Salzsäure hervorgebracht wurde. Gibt man einer concentrirten wässrigen Lösung, die Uranylchlorid und Kaliumchlorid im molekularen Verhältniss 1:2 enthält, bei mittlerer Temperatur gleichzeitig einen Gehalt von mindestens 15 pCt. Salzsäure, so tritt beim Auskrystallisiren der in reinem Wasser sonst stets zu beobachtende Zerfall des Doppelsalzes durchaus nicht ein. Man gelangt so zu zwei

unabhängigen Methoden der Darstellung dieses Doppelsalzes; einmal Krystallisirenlassen aus einer Flüssigkeit, welche die Salzcomponenten in ganz bestimmtem, mit der Temperatur sich verschiebendem Verhältniss gelöst enthält, ein anderes Mal aus Salzsäure gewisser Minimalconcentration. Das oben erwähnte Berzelius'sche Verfahren entspricht, wenn auch nur qualitativ, der ersten Methode, das Peligot'sche ist eine Combination beider. Denn wenn Letzterer auch als nothwendig für die Entstehung des Salzes lediglich den Salzsäureüberschuss anführt, so ist doch auch in seiner aus Kaliumdiuranat hergestellten Lösung, wie die Gleichung



lehrt, auf je ein Mol der zur Salzbildung nothwendigen Elemente ein Mol überschüssiges Uranylchlorid vorhanden. Die Zusammensetzung der Lösung 3 bei 17.5° fordert aber einen entsprechenden Ueberschuss von 1.08 Mol Uranylchlorid. Der nur kleine Mindergehalt der Peligot'schen Lösung an $\text{UO}_2 \text{Cl}_2$ wird dann in eben besprochener Weise durch die Gegenwart überschüssiger Salzsäure ausgeglichen.

Die eigenthümliche Erscheinung, dass für die Componente des Doppelsalzes in gewisser Richtung die freie Säure des Salzes ganz oder theilweise eintreten kann, ist allgemeinerer Natur. Genau das gleiche Verhalten liess sich hinsichtlich der Salpetersäure an den später zu beschreibenden Uranylalkalinitraten beobachten, und nachdem alsdann auch an einer Reihe anderer, im Umwandlungsintervall befindlicher Salze die Frage eingehend geprüft war, stellte es sich, wie bereits hier bemerkt sei, heraus, dass nicht nur die freie Säure in beschriebener Weise wirkt, sondern unter Umständen auch gewisse Salze derselben mit einem fremden, im Doppelsalz selbst garnicht enthaltenen Metalle. Auch aus solchen heterogenen Salzlösungen lassen sich die betreffenden wasserzersetzlichen Doppelsalze rein und unzersetzt gewinnen bezw. krystallisiren. Die, allgemein ausgedrückt, zersetzungshemmende Wirkung scheint demnach in erster Linie am negativen, weniger am positiven Bestandtheil der Componente zu haften. Die einschlägigen Versuche sollen demnächst im Zusammenhang mitgetheilt werden.

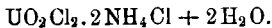


Das Uranylammoniumchlorid wurde zuerst von Peligot¹⁾ dargestellt und zwar durch Auflösen von Ammoniumdiuranat in Salzsäure. Nachher, analytisch allerdings nicht belegten Angabe dieses Autors besitzt

¹⁾ a. a. O.

es obige Zusammensetzung; es ist, gemäss einer späterhin von Graulich ausgeführten krystallographischen Untersuchung, isomorph mit der vorher besprochenen Kaliumverbindung.

Das zur Prüfung auf Zersetzlichkeit nöthige Material gewann man aus Uranylchlorid und Salmiak, die im Molekularverhältniss 1:2 in starker Salzsäure aufgelöst wurden. Aus der nach dem Concentriren syrupdicken sauren Lösung fällt allmählich der Körper rein aus; gut krystallisirt, jedoch ungemein löslich und dabei zerfliesslich. Die Analyse bestätigte die Annahmen von Peligot.



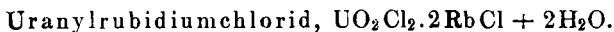
Ber. UO_2	55.83,	NH_4	7.46,	Cl	29.27,	H_2O	7.44.
Gef. »	54.89, 55.16,	»	7.03, 7.24,	»	29.49, 29.44,	»	7.87, 7.82.

Durch Rühren mit Wasser bei 15° erhielt man folgende Lösung:

t	In 100 g Lösung			Atomverhältniss in der Lösung	Bodenkörper { 1 Mol. Doppelsalz 0.4 Mol. NH_4Cl
	UO_2	NH_4	Cl	$\text{UO}_2:\text{NH}_4:\text{Cl}$	
15°	40.67	3.51	19.15	1.00:1.59:3.59	

Das Salz zersetzt sich demnach bei 15° in gleicher Richtung wie die analoge Kaliumverbindung; die Lösung reichert sich an Uranylchlorid an, und im Bodenkörper findet sich als zweite feste Phase Ammoniumchlorid.

Die Versuche auf höhere Temperaturen auszudehnen, war wegen der ungemein grossen Löslichkeit des Salzes nicht durchführbar; man wird jedoch kaum fehlgehen bei der Annahme, dass auch bei dieser Verbindung das Umwandlungsintervall gegen 70° sein Ende erreicht.



Die dem altbekannten Kaliumdoppelchlorid analoge Rubidiumverbindung liess sich aus Uranylchlorid und Rubidiumchlorid durch directes Zusammenbringen derselben in Lösung leicht gewinnen. Als Ausgangsmaterial wurde daher nicht das Rubidiumuranat, das ohnehin wegen des dazu erforderlichen Rubidiumhydroxyds umständlich zu erhalten ist, sondern eine Lösung von Uranylchlorid bekannten Gehaltes benutzt. Aus einer Lösung der beiden Componenten in passendem Verhältniss scheidet sich beim Abdampfen das gewünschte Salz in grossen, gelbgrünen Krystallen aus. Seine Analyse ergab eine dem Kaliumsalz völlig analoge Zusammensetzung:



Ber. UO_2	43.77,	Rb	27.53,	Cl	22.89,	H_2O	5.80.
Gef. »	43.54, 43.60,	»	28.15, 27.40,	»	22.56, 22.54,	»	6.34, 5.93.

Hr. Privatdocent Dr. Sachs in Breslau hatte die Freundlichkeit, diese wie auch mehrere andere, im Nachfolgenden noch zu besprechende Verbindungen einer krystallographischen Untersuchung zu unterziehen, wofür ihm auch an dieser Stelle bestens gedankt sei. Die Ausbildung der Krystalle des Uranylrubidiumchlorids gestattete nach seinen Mittheilungen eine genaue krystallographische Bestimmung nicht, doch deuteten die von ihm gefundenen Winkelwerthe, sowie die optischen Erscheinungen auf das asymmetrische System hin. Das Salz ist demnach, wie zu erwarten, wohl isomorph mit den vorher besprochenen Kalium- bezw. Ammonium-Doppelchloriden, deren Zugehörigkeit zum asymmetrischen System aus den Messungen von de La Provostaye und Rammelsberg bezw. Grailich hervorgeht.

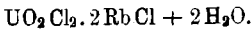
Chemisch verhält sich das Salz dem Kaliumsalz völlig analog. Beim Glühen schmilzt es, es entweicht Chlorwasserstoff, während Uranoxyduloxyd und Rubidiumchlorid zurückbleiben.

Einen wesentlichen Unterschied zwischen beiden Salzen finden wir jedoch in ihrem Verhalten gegen Wasser.

Löslichkeit von $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{RbCl} + 2\text{H}_2\text{O}$.

No.	t	In 100 Gew.-Th. Lösung gefunden					Atomverhältniss in der Lösung $\text{UO}_2 : \text{Rb} : \text{Cl}$
		UO_2	Rb	Cl	$\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{RbCl}$		
					aus der Analyse	durch directes Ab- dampfen	
1	24 8°	a) 27.12	16.68	13.85	57.71	58.18	1 : 1.96 : 3.90
		b) 27.25	16.55	13.83	57.89	—	1 : 1.95 : 3.89
2	80.3°	a) 30.69	19.13	15.86	65.79	65.80	1 : 1.98 : 3.95
		b) 30.63	—	15.84	65.68	—	1 : — : 3.96

Die Zahlen zeigen, dass das Rubidiumsalz bei höherer wie bei niedriger Temperatur durch Wasser eine Zersetzung nicht erleidet, also in den beobachteten Grenzen sich ausserhalb seines Umwandlungsintervalls befindet. Es muss sich daher auch aus Wasser beliebig oft unverändert umkrystallisiren lassen. Ein mehrfach umkrystallisiertes Präparat ergab folgende Zusammensetzung:



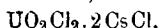
Ber. UO_2 43.77, Rb 27.53, Cl 22.89, H_2O 5.80.

Gef. » 43.84, » 27.89, » 22.81, 22.78, » 5.79.

Uranylcaesiumchlorid, $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CsCl}$.

Die den besprochenen Salzen analoge Cäsiumverbindung ist bereits früher von Wells und Boltwood¹⁾ dargestellt worden. Sie erhielten stets dasselbe Salz, mochten sie ihre Versuche derart variiren, dass sie die Lösung der Componenten mit starker Salzsäure versetzten oder mit einem Ueberschuss je einer der Componenten. Ueber eine etwaige Zersetzlichkeit beim Umkrystallisiren des Doppelsalzes machen die Autoren keine Angaben, jedoch war nach den Entstehungsweisen des Salzes anzunehmen, dass entsprechend der Rubidiumverbindung auch dieser Körper sich ausserhalb seines Umwandlungsintervalls befindet. Die Versuche bestätigen diese Annahme.

Einmal krystallisirt das Salz aus der Lösung seiner Componenten, die im Verhältniss der durch obige Formel gegebenen Mengen gemischt sind, rein aus.



Ber. UO_2 39.97, Cs 39.13, Cl 20.90, H_2O —.

Gef. » 39.91, 39.94, » 38.80, 39.12, » 21.29, 21.26, » 0.19.

Im Gegensatz zur Kalium- und Rubidium-Verbindung krystallisirt das Cäsiumsalz, was bereits Wells und Boltwood fanden, wasserfrei.

Ferner zeigen in der bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung des Salzes Lösung und Bodenkörper gleiche Zusammensetzung.

Löslichkeit von $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CsCl}$.

t	In 100 Gew.-Th. Lösung gefunden				Atomverhältniss in der Lösung $\text{UO}_2 : \text{Cs}$
	UO_2	Cs	$\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CsCl}$		
			ber. aus der Analyse	gef. durch directes Abdampfen	
29.75°	a) 22.12	22.37	56.24	55.99	1 : 2.06
	b) 22.10	22.64	55.89	—	1 : 2.09

Auch ein Umkrystallisiren aus Wasser ändert die Zusammensetzung des Salzes nicht. Ein mehrfach umkrystallisirtes Salz lieferte folgende Zahlen:

$\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CsCl}$. Ber. UO_2 39.97, Cs 39.13.

Gef. » 39.91, » 39.88.

Uranylcaesiumchlorid zersetzt sich beim Glühen genau wie seine früher besprochenen Analogen. Es entweicht Chlorwasserstoff, und im Rückstand bleibt neben Cäsiumchlorid Uranoxyduloxyd.

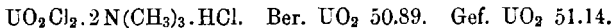
¹⁾ Wells und Boltwood, Zeitschr. für anorgan. Chem. 10, 181 [1895].

Von anderen Basen, sowohl anorganischen wie organischen, wurde vor allem das Verhalten der Uranylverbindungen gegen Hydroxylamin und Hydrazin geprüft. Von Verbindungen von Hydroxylamin mit Uransäure erhielt K. A. Hofmann¹⁾ sowohl aus Uransäure wie aus Uranylнитrat durch wässrige Hydroxylaminlösung in starkem Ueberschuss eine in gelben Platten krystallisirende Verbindung von Hydroxylaminuranat, $\text{UO}_4(\text{NH}_4\text{O})_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Denselben Körper gewann er auch so, dass er zunächst Hydroxylaminammoniakuranat, $\text{UO}_4(\text{NH}_4\text{O})_2 \cdot 2\text{NH}_3$, herstellte und diesem durch Wasser oder eine begrenzte Menge Essigsäure lediglich das Ammoniak entzog. Bei Verwendung einer grösseren Menge Essigsäure gelangte ein schön krystallisirendes Doppelsalz, Uranylhydroxylaminacetat, zur Abscheidung. Derartige Hydroxylamin Doppelverbindungen sind also existenzfähig, und in der That gelang auch die Darstellung des letzteren Salzes nach der angegebenen Methode ohne Schwierigkeiten. Dagegen waren die Bemühungen, durch Auflösen des Hydroxylaminuranats, $\text{UO}_4(\text{NH}_4\text{O})_2$, in überschüssiger Salzsäure die dem Kaliumdoppelchlorid analoge Hydroxylaminverbindung, $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{OCl}$, darzustellen, nicht von Erfolg begleitet. Ebenso gelang es nicht, durch directes Zusammenbringen der Einzelsalze mit einem Ueberschuss an Salzsäure die Doppelverbindung zu gewinnen. Stets, auch bei grossem Ueberschuss an Salzsäure, schied sich aus der Lösung ein Gemenge von salzsaurem Hydroxylamin und Uranylchlorid ab. Wohl aber liess sich auf diese Weise das unten noch zu besprechende Doppelsulfat erhalten.

Gänzlich ergebnislos verliefen alle Bemühungen, mit Hydrazin das salzsaure und das schwefelsaure Doppelsalz zu gewinnen; stets trat hierbei eine Reduction des Uranyls ein.

Wie sich Uransäure auch mit manchen organischen Basen zu Uranaten vereinigt, so entstehen auch aus Methylamin-, Dimethylamin- und Trimethylamin-Chlorhydrat mit UO_2Cl_2 gelbgrün gefärbte, undeutlich krystallisirende, sehr zerfliessliche Doppelverbindungen. Dieselben sind, so viel sich aus einer einzelnen, mit Uranyltrimethylaminchlorid ausgeführten Analyse schliessen lässt, den Alkalidoppelsalzen entsprechend zusammengesetzt:



Die Analyse bot wegen der starken Zerfliesslichkeit des Salzes Schwierigkeiten. Aus gleichem Grunde wurde auch auf die nähere Prüfung dieser Körper verzichtet.

¹⁾ K. A. Hofmann, Zeitschr. für anorgan. Chem. 15, 75.

Nach dieser Richtung hin besser zu handhaben waren die Doppelverbindungen von Uranylchlorid und Tetraalkylammoniumchloriden.

Uranyltetramethylammoniumchlorid, $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$.

Das Salz konnte leicht aus den Componenten, die in einem der obigen Formel entsprechenden molekularen Verhältniss standen, dargestellt werden.

$\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$. Ber. UO_2 48.35, Cl 25.29.
Gef. » 48.28, 48.08, » 25.16, 25.21.

Die krystallographische Untersuchung der wohlausgebildeten, kräftig fluorescirenden Krystalle durch Hrn. Dr. Sachs ergab:

»Krystallsystem: Quadratisch.

Axenverhältniss: $a : c = 1 : 0.9057$.

Beobachtete Formen: $c = \{001\}$, $0 = \{111\}$, $m = \{100\}$.

Die grünlichgelben, wenig zerfliesslichen, glas- bis fett-glänzenden Krystalle treten oft in sehr verzerrter Ausbildung auf.

	Ber.	Beob.
$0 : 0 = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	—	*67° 45'.
$0 : 0 = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	75° 58'	76° 4'.

Vorzügliche Spaltbarkeit nach der Pyramide.«

Löslichkeit von $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$.

No.	t	In 100 Gew.-Th. Lösung gefunden				Atom- verhältniss in der Lösung $\text{UO}_2 : \text{Cl}$
		UO_2	$\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$			
			aus der Analyse	durch directes Abdampfen		
1	29.80	a) 19.86	10.44	41.19	41.37	1 : 4.02
		b) 19.84	10.45	41.17	—	—
2	80.70	a) 20.21	10.51	41.66	42.25	1 : 3.98
		b) 20.27	10.55	41.81	—	—

Uranyltetramethylammoniumchlorid bleibt demnach bei gewöhnlicher und höherer Temperatur in Berührung mit Wasser unzersetzt, ist also ausserhalb seines Umwandlungsintervalls.

Uranyltetraäthylammoniumchlorid, $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$.

Uranyltetraäthylammoniumchlorid entsteht leicht durch Krystallisation einer im molekularen Verhältniss gemischten Lösung der Einzel-

salze. Die Analyse der wohlausgebildeten, wasserfreien Krystalle ergab:

$\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$. Ber. UO_2 40.31, Cl 21.08, H_2O —.
Gef. » 40.16, 40.02, » 20.90, 20.85, » 0.05.

Die krystallographischen Constanten der Verbindung sind folgende:

»Krystallsystem: Quadratisch.

(Isomorph mit der entsprechenden Methylverbindung.)

Axenverhältniss: $a : c = 1 : 0.9094$.

Beobachtete Formen: $c = \{001\}$, $0 = \{111\}$, $m = \{100\}$.

Farbe, Glanz, Zerfliesslichkeit und Habitus wie bei der Methylverbindung.

	Ber.	Beob.
$0 : 0 = (111 : \bar{1}\bar{1})$	—	$67^\circ 52$
$0 : 0 = (111 : 1\bar{1}\bar{1})$	$75^\circ 44$	$75^\circ 45$.

Vorzügliche Spaltbarkeit nach der Pyramide.« (Sachs.)

Bei gewöhnlicher wie bei höherer Temperatur mit Wasser in Berührung gebracht, erleidet das Salz, analog der Tetramethylverbindung, keine Zersetzung.

Löslichkeit von $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$.

No.	t	In 100 Gew.-Th. Lösung gefunden				Atom- verhältniss in der Lösung $\text{UO}_2 : \text{Cl}$
		UO_2	Cl_2	$\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$		
				aus der Analyse	durch directes Abdampfen	
1	27.1 ^o	a) 15.04	7.80	37.15	37.66	1 : 3.97
		b) 15.01	7.82	37.16	—	1 : 3.99
2	80.7 ^o	a) 15.11	7.81	37.30	37.80	1 : 3.96
		b) 15.14	7.75	37.16	—	1 : 3.91

Auch mit Pyridin wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt. Beim Versetzen einer Uranylнитratlösung mit überschüssigem Pyridin fiel Pyridinuranat als gelbes Pulver aus. Seine Zusammensetzung variierte jedoch bei jeder Darstellung. Mit Salzsäure bildet dieses Pyridinuranat ein Doppelsalz, aber die ausserordentliche Hygroskopicität desselben gestattete keine nähere Untersuchung.

Uranyldoppelnitrate.

Nach einer von Mendelejeff¹⁾ gelegentlich gemachten Angabe bilden Uranylнитrate mit Alkalinitraten Doppelsalze. Ueber Zusam-

¹⁾ Mendelejeff, Ann. d. Chem. 168, 61 [1873].

mensetzung und Natur dieser Doppelsalze finden sich jedoch in der Literatur keine näheren Angaben. Analog der Bildung des Uranylkaliumchlorids aus einer überschüssiges Uranylchlorid enthaltenen Lösung wurde die Herstellung dieser Doppelnitrate zunächst gleichfalls unter Verwendung des Alkalidiuranats als Ausgangsmaterial vorgenommen.

Uranylkaliumnitrat, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{KNO}_3$.

Löste man Kaliumdiuranat in einer eben genügenden Menge Salpetersäure, so schied die Flüssigkeit beim Verdunsten stets die Componenten von einander getrennt aus; wurde jedoch ein grosser Ueberschuss von Salpetersäure der Lösung hinzugefügt, so erhielt man das Doppelsalz wohl krystallisirt.

Berechnet für $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{KNO}_3$		Gefunden		
UO_2	54.56	54.62	54.52	54.52.
K	7.88	7.94	7.90	7.60.
NO_3	37.56 ¹⁾	36.45	37.81	—
H_2O	—	0.51	0.69	—

Das Uranylkaliumnitrat krystallisirt demnach wasserfrei, ist jedoch ein recht hygroskopischer Körper. Bei kurzem Verweilen an der Luft trüben sich die Krystallflächen, während sich zugleich eine deutliche Gewichtszunahme constatiren lässt. Man darf daher das Salz nicht zu lange an der Luft liegen lassen.

»Krystallsystem: Rhombisch.

Axenverhältniss: $a : b : c = 0.7015 : 1 : 1.1560$.

Beobachtete Formen: $c = \{001\}$, $b = \{010\}$, $c = \{111\}$.

Die grünlichgelben, stark zerfliesslichen Krystalle sind meist tafelig nach Basis oder Längsfläche ausgebildet, bisweilen halten sich Pyramiden- und Pinakoïd-Flächen das Gleichgewicht.

	Ber.	Beob.
$0 : 0 = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	—	*61° 54
$0 : 0 = (111) : (11\bar{1})$	—	*52° 50
$0 : 0 = (111) : (\bar{1}\bar{1}1)$	94° 18	94° 9.

Die optische Untersuchung ergab Folgendes: Die Längsfläche ist Ebene der optischen Axen. Der spitze optische Axenwinkel tritt durch die (nicht

¹⁾ Hier wie im Folgenden wurde die Salpetersäure mittels einer Aluminiumkupferzink-Legierung (De varda, Zeitschr. für analyt. Chem. 33, 113 [1894]) zu Ammoniak reducirt und dieses nach dem Abdestilliren alkalimetrisch gemessen.

ausgebildete) Querfläche aus. Derselbe wurde für gelbes Licht in Cedernholzöl (dessen Brechungsquotient $n_D = 1.5033$) zu $44^{\circ}34'$ gemessen.«

(Sachs.)

Beim Rühren mit Wasser bei verschiedenen Temperaturen lieferte das Doppelsalz folgende Lösungen:

Löslichkeit von $UO_2(NO_3)_2 \cdot KNO_3 + KNO_3$.

No.	t	In 100 Gew.-Th. Lösung					Atom- verhältniss in der Lösung $UO_2 : NO_3 : K$
		UO_2	K	NO_3	Gesamtsalzmenge		
					aus der Analyse	aus dem Abdampf- rückstand	
1	0.5 ^o	31.98	1.72	—	—	—	1 : 2.37 : 0.37
2	13.0 ^o	33.40	2.74	—	—	—	1 : 2.57 : 0.57
*3	25.0 ^o	a) 37.08	4.05	23.49	64.46	65.18	1 : 1.60 : 0.76
		b) 37.06	3.98	23.46	—	—	1 : 1.60 : 0.76
4	45.0 ^o	42.18	5.16	—	—	—	1 : 2.84 : 0.84
5	59.0 ^o	41.65	6.03	—	—	—	1 : 3.00 : 1.00
*6	80.6 ^o	a) 43.72	6.42	—	80.27	80.25	1 : 3.02 : 1.02
		b) 43.70	6.34	—	80.03	—	1 : 3.01 : 1.01

Die Spalte der Atomverhältnisse zeigt, und die rechnerische Kontrolle der Zusammensetzung der Bodenkörper bestätigt dies, dass bei niederer Temperatur eine Zersetzung des Uranylkaliumnitrats dahin eingetreten ist, dass sich im Bodenkörper neben unzersetztem Doppelsalz Kaliumnitrat abscheidet; die Lösung selbst ist an Uranylnitrat angereichert.

Aus der Uebereinstimmung der Gewichte der durch die Analyse in der Lösung gefundenen Salzmengen und des Abdampfrückstandes der Lösung ergibt sich ferner, dass bei der Zersetzung des Doppelsalzes nicht etwa Uransäurebildung im Bodenkörper und Salpetersäureabspaltung in die Lösung hinein erfolgt. In diesem Falle müssten durch die Verflüchtigung der Salpetersäure Gewichts-differenzen auftreten.

Bei ca. 60° ist das Ende des Umwandlungsintervalls des Salzes erreicht. Im Einklang hiermit steht es, dass beim Eindampfen der wässrigen Lösung der Einzelsalze auf dem kochenden Wasserbade das Doppelsalz unverändert sich auskrystallisiren lässt.

Das Uranylkaliumnitrat ist daher, wie besondere Versuche noch darthaten, auf verschiedene Arten erhältlich: bei höherer Temperatur (etwa 80°) durch einfaches Eindunsten der neutralen Lösung der

Einzelsalze im Molekularverhältniss 1:1, bei niederer Temperatur durch Eintragen dieser Componenten im Verhältniss 1:1 in eine je nach der Temperatur wie die oben angeführten Lösungen zusammengesetzte Flüssigkeit, endlich auch durch Auflösen der Componenten im Verhältniss 1:1 in starker Salpetersäure (Minimalconcentration 26 pCt. HNO_3) und Verdunstenlassen.

Uranylammoniumnitrat, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3$.

Das Uranylammoniumnitrat wurde gleichfalls aus in einem Ueber-schuss an Salpetersäure gelöstem Ammoniumdiuranat gewonnen. Die erhaltenen Krystalle müssen ihrer hygroskopischen Eigenschaften wegen vor längerem Verweilen in feuchter Luft bewahrt werden. Die Zusammensetzung des Salzes entspricht der der Kaliumverbindung; ebenso wie diese krystallisirt es wasserfrei.

Berechnet für		Gefunden			
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3$					
UO_2	57.10	57.11	57.21	56.64	56.64.
NH_4	3.79	3.65	3.57	3.83	3.78.
NO_3	39.11	39.21	—	—	—
H_2O	—	0.11	—	—	—

An den Krystallen des bei den verschiedenen Darstellungen gewonnenen Uranylammoniumnitrats konnte Hr. Dr. Sachs einen interessanten Dimorphismus beobachten. Unter welchen Bedingungen die eine oder andere Form erhalten wird, ist nicht angebar.

»Dimorph.: Rhombisch, isomorph mit dem Kaliumsalze, und hexagonal-rhomboëdrisch, wahrscheinlich isomorph mit dem entsprechenden Rubidium- und Cäsium-Salze (s. im Nachfolgenden). Nur die rhombische Modification war messbar.

Axenverhältniss: $a : b : c = 0.7003 : 1 : 1.1419$.

Beobachtete Formen: $c = \{001\}$, $b = \{010\}$, $0 = \{111\}$.

Farbe und Habitus wie beim Kaliumsalz, Zerfliesslichkeit noch stärker als bei diesem.

	Ber.	Beob.
$0 : 0 = (111) : (\bar{1}\bar{1}1)$	—	*61° 40
$0 : 0 = (111) : (1\bar{1}\bar{1})$	—	*53° 20
$0 : 0 = (111) : (\bar{1}\bar{1}1)$	94° 6	94° 15.

Die optische Untersuchung der rhombischen Modification ergab die völlige Uebereinstimmung mit dem Kaliumsalze. Der spitze Winkel der optischen Axen fand sich für gelbes Licht im Cedernholzöl ($n_D = 1.5033$) zu 44° 40'.

Löslichkeit von $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$.

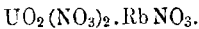
No.	t	In 100 Gew.-Th. Lösung				Atom- verhältniss in der Lösung $\text{UO}_2:\text{NH}_4:\text{NO}_3$
		UO_2	NH_4	Gesamtsalzmenge		
				aus der Analyse	aus dem Abdampf- rückstand	
1	0.5 ^o	29.71	2.92	—	—	1 : 1.47 : 3.47
2	13.5 ^o	32.35	3.42	—	—	1 : 1.58 : 3.58
*3	24.3 ^o	a) 36.40	3.54	68.72	69.10	1 : 1.47 : 3.47
		b) 36.53	3.54	68.97	—	1 : 1.46 : 3.46
4	35.0 ^o	42.07	3.44	—	—	1 : 1.22 : 3.22
5	59.0 ^o	44.37	2.90	—	—	1 : 0.98 : 2.98
*6	80.7 ^o	a) 44.90	2.98	78.76	79.13	1 : 1.00 : 3.00
		b) 45.01	2.98	78.79	—	1 : 0.99 : 2.99

Gerade wie das Kaliumsalz zerfällt auch die Ammoniumverbindung bei niederer Temperatur in Berührung mit Wasser, bei ca. 60^o befindet sie sich gleichfalls bereits ausserhalb ihres Umwandlungsintervalls.

In dem Falle des Ammoniumsalzes reichert sich jedoch die Lösung an Ammoniumnitrat an, und der Bodenkörper ist ein Gemenge von Doppelsalz und Uranyl nitrat. Derselbe bestand z. B., wie die Rechnung ergab, in obigem Versuche den absoluten Mengen nach aus 3.75 Millimol $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3$ und 10.12 Millimol $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$.

Uranylrubidiumnitrat, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{RbNO}_3$.

Da die Herstellung des zur Darstellung des Uranats nothwendigen Rubidiumhydroxyds umständlich ist, so wurde versucht, zur Gewinnung der Rubidiumverbindung Uranyl nitrat und Rubidiumnitrat im molekularen Verhältniss aus überschüssiger Salpetersäure auskrystallisiren zu lassen. In der That entstand so das Doppelsalz.



Ber. UO_2 50.01, NO_3 34.26, Rb 15.73, H_2O —
 Gef. » 49.99, 50.09, » 34.59, » 15.80, 15.59, » 0.30.

Ueber die Krystallform des Salzes theilt Hr. Dr. Sachs Folgendes mit:

»Krystallsystem: Hexagonal-rhomboëdrisch.

Axenverhältniss: $a:c = 1:1.0074$.

Beobachtete Formen: $R = \{10\bar{1}1\}$, $m = \{11\bar{2}0\}$.

Die grünlich gelben Krystalle sind weniger zerfliesslich als die des Kaliumsalzes und fast stets säulenförmig nach der Verticalaxe ausgebildet.

	Ber.	Beob.
R:m = (10 $\bar{1}$ 1):(11 $\bar{2}$ 0)	—	*48° 57'
R:R = (10 $\bar{1}$ 1):($\bar{1}$ 101)	82° 6'	82° 6'
R:m = (10 $\bar{1}$ 1):(1 $\bar{2}$ 10)	90° 0'	89° 55'. ^c

Die Zersetzlichkeit des Salzes in Wasser verläuft in völlig gleicher Richtung wie die des Kaliumsalzes; bei höherer Temperatur (80°) ist es unzersetzlich löslich, bei mittlerer Temperatur zerlegt es sich mit Wasser in einen aus Doppelsalz und Rubidiumnitrat bestehenden Bodenkörper (derselbe zeigte in Versuch I die Zusammensetzung von 8.73 Millimol $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{RbNO}_3$ und 17.7 Millimol RbNO_3), während die überstehende Lösung sich an Uranylнитrat anreichert.

Löslichkeit von $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{RbNO}_3 + \text{RbNO}_3$.

No.	t	in 100 Gew.-Th. Lösung					Atomverhältnis in der Lösung $\text{UO}_2:\text{NO}_3:\text{Rb}$
		Gew.-Th.			Gesamtsalzmenge		
		UO_2	NO_3	Rb	aus der Analyse	aus dem Abdampfrückstand	
1	25.0°	a) 35.42	19.72	4.63	59.57	61.87	1 : 1.40 : 0.42
		b) 35.40	19.76	4.67	59.64	—	1 : 1.40 : 0.47
2	80.0°	a) 34.64	—	11.01	69.46	69.55	1 : 3.01 : 1.01
		b) 34.68	—	11.01	69.52	—	1 : 3.01 : 1.01

Ausser der angegebenen Darstellungsweise aus stark salpetersaurer Lösung der Componenten konnte das Salz auch durch Eintragen eines Gemisches der Einzelsalze im molekularen Verhältniss in eine Flüssigkeit der Zusammensetzung der Lösung 1 leicht in reinem Zustand gewonnen werden.

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{RbNO}_3$. Ber. UO_2 50.01, Rb 15.73.
Gef. » 50.13, » 15.59.

Uranylcaesiumnitrat, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CsNO}_3$.

Auch das Uranylcaesiumnitrat liess sich aus den Lösungen der beiden Einzelsalze unter Zusatz von überschüssiger starker Salpetersäure gut krystallisirt gewinnen.

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CsNO}_3$.

Ber. UO_2 45.99, NO_3 31.54, Cs 22.51, H_2O —
Gef. » 45.55, 45.88, » 31.56, » 22.39, 22.30, » 0.25.

Nach den Bestimmungen des Hrn. Dr. Sachs ist das Salz isomorph mit der Rubidiumverbindung.

»Krystallsystem: Hexagonal-rhomboëdrisch (isomorph mit dem entsprechenden Rubidiumsals).

Axenverhältniss: $a:c = 1:1.0117$.

Beobachtete Formen: $R = \{10\bar{1}1\}$, $m = \{11\bar{2}0\}$.

Farbe, Zerfliesslichkeit und Habitus wie beim Rubidiumsals.

	Ber.	Beob.
$R:m = (1011):(11\bar{2}0)$	—	*48° 52'
$R:R = (10\bar{1}1):(\bar{1}101)$	82° 16'	82° 10'
$R:m = (10\bar{1}1):(1\bar{2}10)$	90° 0'	89° 52'.«

Bei mittlerer Temperatur bildet sich auch hier in der gesättigten Lösung des Salzes ein aus Doppelsalz und Cäsiumnitrat bestehender Bodenkörper, während in der Lösung selbst Uranylнитrat sich anreichert. (Bodenkörper 5.10 Millimol $UO_2(NO_3)_2 \cdot CsNO_3$, 4.44 Millimol $CsNO_3$.)

Löslichkeit von $UO_2(NO_3)_2 \cdot CsNO_3 + CsNO_3$.

t	in 100 Gew.-Th. Lösung				Atomverhältniss in der Lösung $UO_2 : Cs$
	UO_2	Cs	Gesamt- salzmenge	aus dem Abdampf- rückstand	
16.1°	a) 31.40	6.79	55.70	56.90	1:0.44
	b) 31.38	6.39	55.09	—	1:0.42

Materialmangel hinderte an der Ausführung einer Löslichkeitsbestimmung bei höherer Temperatur; es ist jedoch wohl als sicher anzunehmen, dass die Cäsiumverbindung gegenüber den analogen Verbindungen des Kaliums, Ammoniums und Rubidiums keine Ausnahme machen, bei höherer Temperatur also Wasser gegenüber völlig stabil sein wird.

Eine weitere Reihe von Versuchen, Uranyldoppelsalze auch mit Natrium- und Lithium-Nitrat herzustellen, blieb ohne Erfolg. Es scheint diese Fähigkeit von den Alkalimetallen nur den bis jetzt besprochenen eigen zu sein. Die allgemeine Angabe Mendelejeff's, dass Uranylнитrat mit Alkalinitraten Doppelsalze bilde, wäre demnach wohl in dieser Weise einzuschränken.

Uranyldoppelsulfate.

Von den Uranyldoppelsulfaten sind bis jetzt das Kalium- und Ammonium-Salz bekannt. Das Erstere wurde bereits von Arfvedson¹⁾

¹⁾ Arfvedson, Pogg. Ann. 1, 262 [1824].

und später von Berzelius¹⁾ dargestellt, und ihm von Berzelius nach den übrigens ziemlich schwankenden Analysenzahlen die Zusammensetzung $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ beigelegt. Das Ammoniumsalz fand Pélégot²⁾; er gab ihm die analoge Formel $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, und es liessen sich auch durch de La Provostaye³⁾ die krystallographischen Constanten dieses Körpers (monoklines System) wenigstens angenähert feststellen. Vom Kaliumsalz bemerkt Pélégot, dass es schwer sei, hier definirte Producte zu erhalten, da die Componenten in verschiedenen Verhältnissen zusammenzutreten scheinen. Ebelmen⁴⁾ endlich studirte dieselben Verbindungen, fand jedoch nur ein einziges Kaliumsalz und zwar von der durch Berzelius angegebenen Zusammensetzung.

Uranylkaliumsulfat, $(\text{UO}_2)\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Die Darstellung erfolgte durch Lösen von Kaliumdiuranat in Schwefelsäure, wie auch durch Zusammenbringen der Componenten im richtigen Verhältniss und Verdunstenlassen im Vacuum. Stets schied sich auf diesen verschiedenen Wegen nur das Berzelius-Ebelmen'sche Salz aus.

Berechnet für		Gefunden.					
$\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.							
UO_2	46.88	46.98	46.62	46.58	46.87	46.74.	
SO_4	33.30	32.93	32.70	33.98	33.62	33.50.	
K	13.57	13.63	—	—	13.61	13.62.	
H_2O	6.25	6.42	7.20	7.08	6.88	7.02.	

Bei den Löslichkeitsversuchen erwies sich das Salz als gegen Wasser ganz beständig.

No.	t	In 100 Gew.-Th. Lösung					Atom- verhältniss in der Lösung $\text{UO}_2 : \text{SO}_4 : \text{K}$
		UO_2	SO_4	K	Gesamtsalzmenge		
					aus der Analyse	aus dem Abdampf- rückstand	
1	25.0°	a) 5.215	—	1.496	10.38	10.73	1 : — : 1.99
		b) 5.176	—	1.524	10.44	—	1 : — : 2.04
2	70.5°	11.65	8.15	—	23.13	24.73	1 : 1.98 : —

¹⁾ Berzelius, Pogg. Ann. 1. 363 [1824].

²⁾ Pélégot, Ann. Chim. Phys. [3] 5, 43 [1842].

³⁾ de La Provostaye, Ann. Chim. Phys. [3] 5, 51 [1842].

⁴⁾ Ebelmen, Ann. d. Chem. 43, 307 [1842].

Auch bei mehrfachem Umkrystallisiren aus Wasser verändert sich, wie die Analyse der so behandelten Probe V (s. oben) zeigt, die Verbindung durchaus nicht.

Uranylammoniumsulfat, $(\text{UO}_2)\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Auf analoge Weise wie das vorhergehende Salz gewonnen, besitzt der Körper die durch die angeführte Formel geforderte Zusammensetzung und ist, wie sein Verhalten beim Umkrystallisiren zeigt, gleichfalls gegen Wasser stabil.

	Berechnet für	Gefunden			
	$(\text{UO}_2)\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.				
UO ₂	50.58	49.22	49.36	50.42	(nach mehrmaligem Umkrystallisiren)
NH ₄	6.76	6.84	6.82	6.80	
SO ₄	35.92	36.12	36.10	36.10	
H ₂ O	6.74	8.35	7.25	7.20	

Uranylrubidiumsulfat, $(\text{UO}_2)\text{SO}_4 \cdot \text{Rb}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Die bis dahin nicht bekannte Rubidiumverbindung zeigt analoge Zusammensetzung und gleiches Verhalten gegen Wasser wie die oben beschriebenen Salze. Concentrirte Lösungen von Uranylsulfat und Rubidiumsulfat, in passendem Verhältniss zusammengebracht, lassen den etwas schwer löslichen Körper sofort ausfallen. Ein Umkrystallisiren aus Wasser verändert, wie die Analyse von Probe II zeigt, die Zusammensetzung nicht.

$(\text{UO}_2)\text{SO}_4 \cdot \text{Rb}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Ber. UO ₂	40.42,	SO ₄	28.70,	Rb	25.52,	H ₂ O	5.38.
Gef. »	39.60, 40.20,	»	28.75, 28.70,	»	25.48, 25.52,	»	5.63, 5.70.

Alle drei Doppelsalze bilden grünliche, luftbeständige, stark fluorescirende Krystalle; die Ausbildung der Letzteren ist jedoch zu mangelhaft, als dass sie zur Messung hätten dienen können.

Uranyldikaliumsulfat, $(\text{UO}_2)\text{SO}_4 \cdot 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Die oben erwähnte Vermuthung Pélilot's, Uranylsulfat und Kaliumsulfat könnten vielleicht in verschiedenen Verhältnissen zusammentreten, ist in der That zutreffend. Löst man Uranylsulfat mit einem Ueberschuss von Kaliumsulfat, etwa im Molekularverhältniss 1 : 3, in heissem Wasser und lässt heiss auskrystallisiren, so erhält man ein gut krystallisirtes Salz obiger Zusammensetzung. Aus der abgegossenen Mutterlauge krystallisirt dann weiter das gewöhnliche $(\text{UO}_2)\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

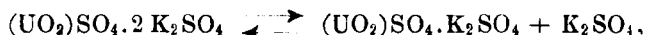
	Berechnet für	Gefunden			
	$(\text{UO}_2)\text{SO}_4 \cdot 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.				
UO ₂	36.06	35.62	35.49	35.91	35.96.
K	20.84	—	20.62	20.76	20.72.
SO ₄	38.36	38.02	37.53	37.80	37.86.
H ₂ O	4.79	4.70	4.75	4.72	4.72.

Dieses Salz, das der Kürze halber im Folgenden Disalz genannt sei, ist jedoch durchaus nicht, wie das zugehörige Monosalz $(\text{UO}_2)\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ gegen Wasser stabil, es befindet sich vielmehr, wie die Rührversuche zeigen, in weiten Grenzen innerhalb seines Umwandlungsintervalls.

Löslichkeit von $(\text{UO}_2)\text{SO}_4 \cdot 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + (\text{UO}_2)\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

No.	t	In 100 Gewichtstheilen Lösung			Atomverhältniss in der Lösung			Zusammensetzung des Bodenkörpers in Molekularpcenten	
		UO_2	K	SO_4	UO_2	K	SO_4	Monosalz	Disalz
1	14.0 ^o	0.85	4.19	5.71	1.00	35.75	18.88	29	71
2	50.0 ^o	6.70	8.15	12.37	1.00	5.20	8.40	76	24
3	80.0 ^o	14.29	8.54	15.53	1.00	4.13	3.06	12	88

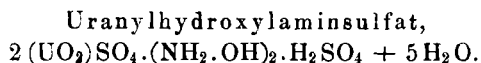
Die Zersetzung verläuft, wie die Tafel ergibt, so, dass sich die Lösung an Kaliumsulfat anreichert. Im Bodenkörper findet sich daher das Verhältniss $\text{K}/\text{UO}_2 < 4$, und der Bodenkörper ist ein Gemenge von Disalz und dem, wie oben dargethan, im ganzen beobachteten Temperaturintervall wasserbeständigen Monosalz. Mit steigender Temperatur ist bei 80^o das Ende des Umwandlungsintervalls nicht ganz, doch beinahe erreicht, und wir haben also ein Gleichgewicht



welches sich mit steigender Temperatur von rechts nach links, mit fallender umgekehrt verschiebt. Die Erscheinung entspricht völlig der früher bei den Cadmiumtetrasalzen¹⁾ beobachteten.

Aus der Existenz dieses Disalzes und seiner mit Wasser eintretenden Zersetzung erklären sich vielleicht die Schwierigkeiten, die Berzelius und Péligot bei den Darstellungen und Analysen des Monosalzes $(\text{UO}_2)\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ aufgestossen sind.

Entsprechende Verbindungen mit Ammonium bzw. Rubidium haben sich bis jetzt rein nicht erhalten lassen; es krystallisirten auch in der Hitze stets Salze, die entweder Monosalz (s. oben) waren, oder der Analyse nach als Gemenge von diesem mit Disalz angesehen werden mussten. Die betreffenden Di-Körper existiren also, sind aber wohl noch zersetzlicher als das Kaliumsalz.

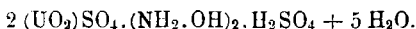


Aus einer Lösung von Uranylsulfat und Hydroxylaminsulfat, in einem der Formel entsprechenden molekularen Verhältniss, wurde das

¹⁾ Rimbach, a. a. O.

Salz in gelbgrünen Krystallwarzen gewonnen. Wegen seiner ausserordentlichen Leichtlöslichkeit in Wasser gelang die Krystallabscheidung schwer, und das Product enthielt stets Verunreinigungen, die selbst durch Umkrystallisiren nicht ganz entfernt werden konnten. Als krystallinisches Pulver von ziemlicher Reinheit fiel es aus, wenn die concentrirte Lösung des Salzes mit viel absolutem Alkohol versetzt und längere Zeit der Ruhe überlassen wurde.

Es fanden sich folgende Analysenzahlen:



Ber. UO_2 54.90, $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$ ¹⁾ 6.67.

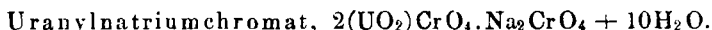
Gef. » 53.01, 53.98, 53.93, » 6.26, 6.23.

Ber. SO_4 29.12, H_2O 9.10.

Gef. » 28.74, » 10.56, 9.74, 9.61.

Wegen der überaus grossen Löslichkeit des Salzes war eine Löslichkeitsbestimmung desselben nicht genau durchführbar; der Umstand, dass die Verbindung unzersetzt aus Wasser sich umkrystallisiren lässt, deutet jedoch darauf hin, dass dieselbe, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, Wasser gegenüber stabil ist.

Ausser den drei Hauptgruppen der Chloride, Nitrate und Sulfate wurde noch je eine Doppelverbindung des Uranyls mit Chromsäure bezw. Arsensäure näher untersucht.



Das Uranylchromat stellte zuerst Formanek²⁾ so dar, dass Natriumdiuranat mit Chromsäure übergossen und digerirt wurde, bis etwas Natriumdiuranat ungelöst blieb. Nach diesem Verfahren konnte beim Eindunsten über Schwefelsäure das Untersuchungsmaterial als warzige, gelbe, glänzende, an der Luft nicht zerfliessliche Krystalle erhalten werden.

¹⁾ Für die Bestimmung des Hydroxylamins ist die sonst treffliche Methode, Fehling'sche Lösung durch dasselbe zu reduciren und das ausgeschiedene Kupfer zu wägen, wegen einer möglichen Mitfällung von Alkaliuranat in diesem Falle unsicher; die volumetrische Bestimmung des Hydroxylamins nach Thum (Monatsh. für Chem. 14, 294) durch Oxydation mit heisser, alkalischer Permanganatlösung ergiebt aber erfahrungsgemäss nur angenäherte Resultate. Es wurde daher versucht, analog der Bestimmung der Salpetersäure (s. oben), das Hydroxylamin mittels Devarda'scher Legirung zu Ammoniak zu reduciren. Bei einigen mit reinem, krystallisirtem Hydroxylaminchlorhydrat durchgeführten Versuchen ergaben sich so sehr gute Resultate. Die oben angegebenen Zahlen sind auf diesem Wege gewonnen.

²⁾ Formanek, Ann. d. Chem. 257, 108 [1890].

Die Analyse der Verbindung ergab folgende Werthe¹⁾:

$2(\text{UO}_2)\text{CrO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CrO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$. Ber. UO_2 48.59, Cr 13.99.
Gef. » 48.07, » 14.02.

Eine mit dem Salze bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführte Löslichkeitsbestimmung zeigte, dass bei dieser Temperatur durch Wasser keine Zersetzung eintritt.

Löslichkeit von $2(\text{UO}_2)\text{CrO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CrO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$.

t	In 100 Gew.-Th. Lösung gefunden		$2(\text{UO}_2)\text{CrO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CrO}_4$	Atomverhältniss in der Lösung $\text{UO}_2 : \text{Cr}$
	UO_2	Cr		
20 ^o	25.57	7.35	52.52	1 : 2.99

Auf höhere Temperaturen konnten die Untersuchungen nicht ausgedehnt werden, da mit der Temperatur die Löslichkeitscurve anscheinend so stark ansteigt, dass die Lösung eine sehr schwerflüssige, syrupartige Beschaffenheit annimmt und eine genaue Trennung der Lösung vom Bodenkörper unthunlich wird.

Uranylkaliumarseniat, $(\text{UO}_2)\text{KAsO}_4 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Bei seinen Arbeiten über die Arseniate des Uranyls hat Werther²⁾, nachdem ihm die Darstellung des Natriumuranylarseniats gelungen war, auch verschiedene Versuche gemacht, Uranylkaliumarseniat zu

¹⁾ Die von Formanek zur Trennung von Uran und Chrom benutzten gewichtsanalytischen Methoden liefern nicht immer völlig verlässliche Resultate und sind sehr umständlich. Er trennte nach einem von Wolcott Gibbs (Zeitschr. für analyt. Chem. 12, 310 [1873]) angegebenen Verfahren das Chrom von Uran durch Fällen mit Mercuronitrat. War die Lösung neutral, so wurde leicht etwas Uran mitgerissen, war sie sauer, so bestand die Gefahr, dass etwas Mercurochromat gelöst bliebe. Eine andere, ebenfalls von Gibbs empfohlene Methode, das Uran mit Natriumhydroxyd zu fällen und das Chrom durch Auswaschen herauszuziehen, gestattet zwar nach Formanek's Untersuchungen eine vollständige Trennung der beiden Elemente, sie ist jedoch recht zeitraubend.

Dagegen lassen sich die beiden Körper leicht und genau maassanalytisch nebeneinander bestimmen, das Uran durch Titration mit Natriumphosphat, die Chromsäure jodometrisch. Mehrere blinde Versuche zeigten, dass die Titration des Uranylsalzes mit Natriumphosphat durch die Gegenwart eines Chromsäuresalzes und ebenso die Reaction der Chromsäure auf Jodkalium, bezw. die Titration mit Natriumthiosulfat durch die Gegenwart eines Uranylsalzes nicht beeinflusst wurde. Der Wirkungswerth der angewandten Natriumphosphatlösung war mittels einer gewichtsanalytisch untersuchten Uranyl-nitratlösung festgestellt. In dieser Weise sind die nachfolgenden Bestimmungen ausgeführt.

²⁾ Werther, Journ. für prakt. Chem. 43, 321 [1848].

gewinnen. Er versetzte zu diesem Zweck eine Lösung von salpetersaurem Uran mit einer Lösung von saurem Kaliumarseniat. Dabei erhielt er ein blassgelbes Pulver, das jedoch einen so geringen Gehalt an Kalium aufwies, dass er dieses nicht als zur chemischen Verbindung gehörig, sondern als Verunreinigung betrachtete.

Uranylkaliumarseniat obiger Zusammensetzung lässt sich jedoch aus Kaliumdiuranat und Arsensäurelösung durch längeres Digeriren gewinnen. Das Kaliumdiuranat setzt sich dabei, ohne sich aufzulösen, vollständig in Uranylkaliumarseniat um. Bequem erhält man das Salz auch so, dass man Arsensäurelösung zuerst mit Kaliumhydroxyd übersättigt, dann mit Essigsäure ansäuert und endlich mit Uranylacetatlösung vermischt. Es fällt alsdann in Form eines gelben, schleimigen Niederschlags aus, der seiner Unlöslichkeit wegen durch Auswaschen mit Wasser bequem gereinigt werden konnte. Ein Zusatz von Salmiak und Alkohol zum Waschwasser verhindert das Durchgehen des Niederschlags durch die Filterporen.

Das trockene Uranylkaliumarseniat stellt ein blassgelbes, unlösliches Pulver dar. In Säuren, die stärker als Arsensäure sind, löst es sich, in Essigsäure ist es nur sehr wenig löslich. Beim Erhitzen auf 120° verliert es einen Theil seines Krystallwassers, bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich unter Bildung eines weissen Dampfes, wahrscheinlich arseniger Säure. Der Wassergehalt konnte daher nur aus der Differenz gefunden werden.

$(\text{UO})_2\text{KAsO}_4 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.	Ber. As 14.63, UO_2 52.96,	K 7.64.
	Gef. I. » 14.04, » 52.45,	» 6.93.
	» II. » 14.53, » 52.75, 52.64,	» 6.65, 7.34.

Hieraus ergaben sich die Atomverhältnisse zu:

	As	UO_2	K
I.	1.00	1.03	0.95
II. a)	1.00	1.00	0.87
b)	—	1.00	0.97.

Die Analysenresultate sind zwar nicht ganz einwandfrei — es scheinen mit dem schwerlöslichen Salz immer geringe Verunreinigungen auszufallen —, doch kann kein Zweifel darüber herrschen, dass das Uranylkaliumarseniat in der angegebenen Zusammensetzung wirklich existiert.

Eine Zersetzung durch Wasser scheint dasselbe nicht zu erleiden, da ein längeres Auswaschen des gefällten Salzes seine Zusammensetzung nicht änderte.

Zur Prüfung der Frage, inwieweit auch andere anorganische Säuren im Stande sind, mit Alkalidiuranaten zusammengebracht, entsprechende Doppelsalze zu liefern, wurden noch Versuche angestellt

mit Chlorsäure, unterchloriger Säure, Ueberchlorsäure und phosphoriger Säure. Diese Versuche verliefen jedoch ergebnisslos; in keinem Falle erfolgte Bildung eines krystallisirten Doppelsalzes; bei phosphoriger Säure fand stets Reduction des Uranyls zu grüner Uranoverbindung statt. Ergänzungsweise wurden dann noch einige Uranylalkalidoppelsalze von Anfangsgliedern der Fettreihe dargestellt und geprüft. Hierbei verfuhr man stets so, dass Kalium- bezw. Ammonium-Diuranat in einem Ueberschuss der betreffenden Säure gelöst und diese Lösung der Krystallisation überlassen wurde.

Uranylkaliumpropionat, $\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot \text{K C}_3\text{H}_5\text{O}_2$.

Bei der Darstellung des Uranylkaliumpropionats erhielt man bei einer nicht zu grossen Menge Wasser einen Theil des gebildeten Doppelsalzes in Lösung, einen Theil in fester Form. Aus der Lösung krystallisirte beim Verdunsten das Salz in grossen, gelbgefärbten Krystallen aus. Krystalle und ungelöst gebliebener Rückstand ergaben übereinstimmende Werthe, das Diuranat hatte sich also, ohne sich aufzulösen, vollständig in das Doppelpropionat umgewandelt.

Aus der Lösung ausgeschiedene Krystalle:

$\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot \text{K C}_3\text{H}_5\text{O}_2$. Ber. UO_2 51.27, K 7.39.
Gef. » 51.26, » 7.33.

Ungelöster Rückstand:

$\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot \text{K C}_3\text{H}_5\text{O}_2$. Ber. UO_2 51.27, K 7.39.
Gef. » 51.22, » 7.35.

Nach der Untersuchung des Hrn. Dr. Sachs krystallisirt das Salz regulär-tetraëdrisch. Meist herrscht das Tetraëder vor, zuweilen mit Gegentetraëder.

Löslichkeit des Systems,



t	In 100 Gew.-Th. gefundene Gew.-Th.:		Entspricht Gew.-Th.		Atomverhältnis in der Lösung:
	UO_2	K	$\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2$	$\text{K C}_3\text{H}_5\text{O}_2$	$\text{UO}_2 : \text{K}$
29.4 ⁰	1.539	0.2827	2.367	0.8100	1 : 1.27
	1.534	0.2907	2.358	0.8327	1 : 1.31

Uranylkaliumpropionat wird danach bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasser zersetzt. Kaliumpropionat geht in Lösung, und im Bodenkörper findet sich neben Uranylkaliumpropionat Uranylpropionat. (Bodenkörper im obigen Versuch 17.89 Millimol $\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot \text{K C}_3\text{H}_5\text{O}_2$ und 0.42 Millimol $\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2$.)

Uranylammoniumpropionat,

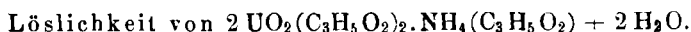


Im Gegensatz zum Uranylkaliumpropionat ist dieses Salz in Wasser leicht löslich; es geht daher bei der oben besprochenen Darstellungsart vollständig in Lösung und scheidet sich beim Verdunsten in grossen, gelben Krystallen ab. Dieselben sind nach Hrn. Dr. Sachs regulär tetraëdrisch, von gleichem Habitus wie das vorher besprochene Kaliumsalz. In seiner Zusammensetzung, sowie in seinem Verhalten gegen Wasser unterscheidet es sich jedoch wesentlich von diesem.



Ber. UO_2 56.44, NH_4 1.74, H_2O 3.74.

Gef. » 56.33, 56.22, » 1.75, 1.71, » 3.93, 3.89.

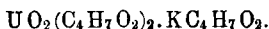


t	In 100 Gew.-Th. Lösung gefunden:			Atomverhältnis in der Lösung:	
	UO_2	NH_4	$2 \text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot \text{NH}_4(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)$	UO_2	NH_4
29.80	9.260	0.3084	16.58	1	0.50
	9.202	0.3029	16.38	1	0.49

Uranylammoniumpropionat besitzt demnach in Berührung mit Wasser Stabilität. Es kann daher aus seinen Componenten unmittelbar, ohne Säurezusatz, hergestellt werden.

Uranylkaliumbutytrat, $\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot \text{KC}_4\text{H}_7\text{O}_2$.

Behandelt man Kaliumdiuranat mit überschüssiger Buttersäure, so findet analog dem beim Uranylkaliumpropionat beschriebenen Vorgang bei nicht zu grosser Flüssigkeitsmenge eine Trennung in gelöstes und ungelöst gebliebenes, jedoch vollständig reines Doppelsalz statt. Das Salz ist in buttersäurehaltiger Flüssigkeit schwer löslich und krystallisirt aus derselben wasserfrei.



Ber. UO_2 47.49, K 6.84, H_2O —.

Gef. » 47.48, 47.47, » 6.60, 6.70. » 0.17.

Bei gewöhnlicher Temperatur zerfällt es, und die Lösung reichert sich an Uranylbutytrat an. (Bodenkörper des folgenden Versuches 18.36 Millimol Uranylkaliumbutytrat und 0.86 Millimol Kaliumbutytrat.)

Löslichkeit des Systems,



t	In 100 Gew.-Th. Lösung gefunden:		Entspricht Gew.-Th.:		Atomverhältnis in der Lösung:
	UO_2	K	$\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)$	$\text{KC}_4\text{H}_7\text{O}_2$	UO_2 : K
29.40	1.282	0.1184	2.103	0.3815	1 : 0.64
	1.276	0.1193	2.094	0.3843	1 : 0.65

Uranylkaliumvalerianat, $\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2 \cdot \text{K C}_5\text{H}_9\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Beim Umsetzen von Kaliumdiuranat mit Valeriansäure entsteht das Salz als gelblich-weisses Pulver, in Lösung geht nur eine geringe Menge desselben.

$\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2 \cdot \text{K C}_5\text{H}_9\text{O}_2$. Ber. UO_2 41.79, K 6.03, H_2O 5.54.

Gef. » 42.57, » 6.10, » 5.86.

Die Wasserzersetzlichkeit des Uranylkaliumvalerianats ist beim Versetzen mit Wasser sofort erkennbar. Das leicht lösliche Kaliumvalerianat wird fast vollständig gelöst, während das schwer lösliche Uranylvalerianat als gelbes Pulver zurückbleibt. Bei der Darstellung des Doppelsalzes ist demnach Wasser fernzubalten, da schon geringe Mengen bei der schwachen Mischbarkeit der Valeriansäure mit Wasser, trotz einer grossen Menge überschüssiger Säure, eine bemerkbare Zersetzung des eben gebildeten Doppelsalzes hervorrufen.

Ueber einige physikalische Eigenschaften der untersuchten Körper ist im Vorstehenden bereits berichtet. Die vielen Uranverbindungen eigenthümliche Fluorescenz fand sich auch bei diesen Körpern; auffällig stark tritt dieselbe bei den Doppelnitraten hervor. Weiter wurden noch die Alkalidoppel-Nitrate und -Sulfate und die Doppelchloride des Ammoniums, Rubidiums, Tetramethylammoniums und Tetraäthylammoniums auf Radioaktivität geprüft, ebenso zum Vergleich die als Ausgangsmaterial benutzten Präparate von Uranylchlorid, -Nitrat und -Sulfat. Das Verfahren bestand darin, dass die in flachen, verschlossenen Wägegläschen enthaltenen Substanzen 24 Stunden auf hoch empfindliche Trockenplatten gelegt und alsdann die Platten in gleichmässiger Weise zur Entwicklung gebracht wurden.

Die meisten der geprüften Salze führten keinerlei Schwärzung der Platte herbei; wohl trat aber eine solche kräftig auf bei dem Kalium- und Rubidium-Doppelsulfat und am intensivsten bei den Doppelnitraten des Kaliums, Ammoniums und Rubidiums. Die zur Darstellung benutzten reinen Uranylsalze gaben hingegen auf diese Weise nur ganz minimale Andeutungen von Radioaktivität.

Zur Erläuterung dieses auffälligen Unterschiedes läge es am nächsten, anzunehmen, dass in dem ersten Krystallanschluss des Doppelsalzes sich die im Ausgangsmaterial enthaltene radioactive Substanz angereichert habe. Aber während z. B. bei der Darstellung einer Probe des Kaliumuranyl-nitrats etwa die Hälfte des angewandten Uranyl-nitrates in den ersten Krystallausfall eingegangen war, hatte sich die Radioaktivität dieser Krystalle gegenüber der des ursprünglichen Uranyl-nitrates nicht etwa auf das Doppelte gesteigert, sondern um ein Vielfaches; die Platte des einfachen Salzes zeigte leichten

Schleier, die des Doppelsalzes intensive Schwärzung. Zum gleichen Ergebniss führte eine zweite unabhängige Versuchsreihe mit aus einem anderen Uranpräparat neu hergestelltem Material, bei welcher vorsichtshalber auch die benutzten Nebenmaterialien Kalisalpeter und Salpetersäure, wie vorausszusehen mit negativem Erfolg, in gleicher Weise geprüft waren.

So bliebe noch die Annahme, dass vielleicht die Doppelsalzbildung als solche eine spezifische Wirkung ausübe. Eine solche Annahme ist immerhin auffällig; obige Beobachtungen seien daher mit allem Vorbehalt mitgeteilt, bis zum Abschluss weiterer im Gange befindlicher Versuche.

Zusammenfassung.

1. Eine grössere Anzahl neuer Uranyldoppelverbindungen wurde dargestellt, ausführlich beschrieben und im Verein mit einigen bereits bekannten Uranyldoppelsalzen auf ihre Zersetzlichkeit in Wasser bei verschiedenen Temperaturen quantitativ geprüft.

2. Mit Hinzuziehung von älterem Beobachtungsmaterial lässt sich hierdurch ein gewisser Ueberblick über den Bau der wichtigsten Uranyldoppelsalze gewinnen. Fasst man Letztere, wie neuerdings üblich, mehr unitarisch auf, als Verbindungen von einem Metall mit einem Uranyl führenden Complex, so findet man die grossen Gruppen der Alkalidoppel-Chloride, -Bromide und -Sulfate nach dem Typus $[\text{UO}_2\text{X}'_4]\text{X}_2$ gebaut, die Gruppe der entsprechenden Doppel-Nitrate, Doppel-Chromate und fettsauren Salze nach dem Typus $[\text{UO}_2\text{X}'_3]\text{X}$, wo X ein Atom eines einwerthigen Metalls, X' eine Valenz des in den Complex eintretenden Anions bedeutet. Ausserdem finden sich Nebentypen, wie die Doppelcarbonate des Typus $[\text{UO}_2\text{X}'_6]\text{X}_4$.

3. In der Gruppe der Alkalidoppelnitrate wurden sämtliche Glieder gleichmässig mit Wasser zerfallend befunden; weniger zersetzlich sind die Chloride, bei welchen wenigstens die Salze mit einem Metall bzw. Radical höheren Atomgewichtes bzw. stärkerer Basicität (Rubidium, Cäsium, tetraalkylsubstituirtes Ammonium) sich bei allen beobachteten Temperaturen ausserhalb ihres Umwandlungsintervalles befinden. Ebenso sind die Alkalidoppelsulfate stabil; erst wenn dieselben durch weitere Aufnahme von Alkalisalz in den Typus $[\text{UO}_2\text{X}'_6]\text{X}_4$, den der Carbonate, übergehen, tritt starke Zersetzlichkeit ein.

4. Sämtliche in Wasser zersetzlichen Salze gelangen mit steigender Temperatur zur Stabilität: ihr Umwandlungsintervall, dessen Ende durchschnittlich zwischen $60-80^\circ$ erreicht wird, verläuft »positiv«.