

der Hitze schwer, in der Kälte fast garnicht löslich, in Wasser unlöslich.

0.1422 g Sbst.: 0.3383 g CO₂, 0.0697 g H₂O. — 0.1133 g Sbst.: 19.6 ccm N (15.5°, 719 mm).

C₁₆H₁₆O₂N₄. Ber. C 64.81, H 5.44, N 18.95.
Gef. » 64.88, » 5.48, » 19.10.

Verbindung von *o*-Phenylendiamin mit Silbernitrat.

Für die Erklärung der Reactionsfähigkeit, welche Phenylendiamine gegenüber Silberoxyd zeigen, bietet die Addition von Silbernitrat an das *o*-Diamin Interesse. Vermischt man abgekühlte wässrige Lösungen der beiden, so scheidet sich die Verbindung C₆H₄(NH₂)₂ + AgNO₃ in langen, farblosen, glänzenden Nadeln aus, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind.

0.5140 g Sbst.: 0.2662 g AgCl (nach Carius).

C₆H₈N₂.AgNO₃. Ber. Ag 38.81. Gef. Ag 38.99.

Das Additionsproduct ist nur in trockenem Zustande ziemlich beständig; erwärmt man es mit Wasser, so tritt sofort Abscheidung von metallischem Silber ein, und das dunkelrothe Filtrat lässt das Nitrat des Diaminophenazins in rothen Blättchen auskrystallisiren, die in Wasser leichter löslich sind als das bekannte Chlorid.

Berichtigung. In unserer vorigen Mitteilung Seite 2248, Zeile 12 u. f. ist irrthümlich eine Stickstoffbestimmung (N. 6.82) für das Ditoluolsulfondimethylphenylendiamin angeführt, die zu streichen ist. Sie gehört mitsamt der Berechnung (N. 6.73) nicht zu den Analysen dieser Substanz, sondern bezieht sich auf die nicht methylyrte Verbindung.

418. Carl Friedheim: Ueber sogenannte feste Lösungen indifferenten Gase in Uranoxyden.

(Eingegangen am 26. Juni 1905.)

Die wichtige Frage, welcher Art die Bindung des Heliums in den Uranmineralien ist, hat eine interessante Arbeit der HHrn. V. Kohlschütter und K. Vogdt hervorgerufen¹⁾, in welcher gezeigt wird, dass auf künstlichem Wege eine Uranverbindung herstellbar ist, welche nach Ansicht der HHrn. Verfasser »geradezu als Modell« für die heliumführenden natürlichen Verbindungen angesehen werden könne.

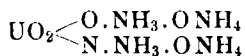
¹⁾ Diese Berichte 38, 1419 [1905].

Die im Folgenden zu machenden Ausführungen sind durch die genannte Arbeit veranlasst, und zum Verständniss jener muss der wesentliche Inhalt dieser hier wiedergegeben werden.

K. A. Hofmann hat ¹⁾ eine Hydroxylaminammoniakverbindung der Uransäure, $\text{UO}_4(\text{NH}_4\text{O})_2 + 2 \text{NH}_3$, dargestellt, welche, mit Wasser behandelt, Ammoniak abspaltet und den auch direct aus Uranylsalz und überschüssigem wässrigen Hydroxylamin zu erhaltenden Körper $\text{UO}_4(\text{NH}_4\text{O})_2 + \text{H}_2\text{O}$ ergibt.

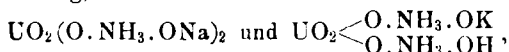
In Gemeinschaft mit Kohlschütter wurde darauf erörtert ²⁾, dass die Substanz sauren Charakter besitzt, d. h. der Hydroxylwasserstoff des Hydroxylaminrestes durch Ammonium bezw. Kalium oder Natrium ganz oder theilweise ersetzbar ist.

Demgemäss ist der erstgenannte Körper als



aufzufassen.

Auch die Darstellung der neutralen Natrium- und der sauren Kalium-Verbindung,



gelang ihnen, und es wurde dadurch die Richtigkeit der über die Natur der reinen Hydroxylaminverbindung ausgesprochenen Ansicht gestützt ³⁾.

Diese kanariengelb gefärbte Verbindung erleidet bei höherer Temperatur eine Veränderung ⁴⁾: Wird sie im Reaganzglas scharf erhitzt, so versprüht sie unter Bildung von schwarzem Urandioxyd, Ammoniak und Wasser; im Vacuum entsteht unter beträchtlicher Wärmeentwicklung Ammoniak und Stickoxydul.

Bringt man sie aber langsam auf eine Temperatur von 125°, so entweichen nachweisbar Ammoniak und Wasser, es tritt nach zweitägigem Erhitzen eine ziemlich constante Gewichtsabnahme von im Mittel 17.9 pCt. ein, und es hinterbleibt eine dunkelgelbe bis schwarzbraune Masse, welche, im Reagenzrohr erhitzt, nicht mehr verstäubt, sondern Urandioxyd, viel Ammoniak und Wasser ergibt.

Dieses Erhitzungsproduct enthält im Mittel 76 pCt. Uran und 4.95 pCt. Stickstoff, etwas niederes Oxyd des Urans (auf 6—8 Mol.

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 15, 75 [1897].

²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 16, 463 [1898].

³⁾ Auch von zahlreichen anderen Säuren leiten sich ähnliche Körper ab. Vergl. Anm. 3 und das nächste Citat.

⁴⁾ Vergl. Ann. d. Chem. 307, 321 [1899] u. f., sowie diese Berichte 38, 1420—1426 [1905].

UrO₃ 1 Mol. UrO₂) und giebt, mit Natronlauge gekocht, wechselnde Mengen von Ammoniak (im Maximum 1.8 pCt.), die als zufällig und unwesentlich betrachtet werden.

In verdünnten Säuren löst sich das Präparat augenblicklich unter lebhafter Entwicklung eines Gemenges von Stickstoff und Stickoxydul, welche annähernd in dem Volumverhältniss 1:2 stehen, während die ursprüngliche gelbe Hydroxylaminverbindung dieses Verhalten nicht zeigt.

Diese Thatsachen erfahren die folgende Auslegung: Beim Erhitzen des Hydroxylaminuranats auf 125° tritt eine langsame intramolekulare Umlagerung des Hydroxylamins unter Bildung von Ammoniak und Wasser, welche beide entweichen, ein; ferner entsteht hierbei Stickstoff und Stickoxydul, die »so gut wie quantitativ« in der nur als »Beschleuniger« wirkenden Uransäure in »homogener Mischung« gelöst bleiben.

Die beiden Gase und letztere befinden sich miteinander in »molekularer Durchdringung«, es liegen »feste Lösungen von Stickstoff und Stickoxydul in Uransäure« vor, die unter Entweichen der Gase zerfallen müssen, wenn man das Lösungsmittel entzieht d. h. durch Zugabe von Säuren dasselbe in Uranylsalz überführt.

Damit ist die Analogie mit dem Verhalten des Uraninits bezw. Cleveits gegen Säuren gegeben, und es halten die HH. Verfasser jede andere Erklärung für den beim Erhitzen des Ausgangsmaterials und bei der Zersetzung des Erhitzungsproductes durch Säuren sich abspielenden Process, sowie für die Natur jenes anscheinend für ausgeschlossen.

Sie erblicken eben in dem durch Erhitzen des Hydroxylaminuranats entstehenden Präparat ein Modell für die heliumführenden Mineralien, welches allerdings bei weit niedrigerer Temperatur als diese und noch dazu vollständig das »gelöste« Gas auf Zusatz von Säuren abgiebt. —

Im Folgenden soll gezeigt werden, dass es sehr wohl möglich ist, die in Rede stehenden Vorgänge in weit einfacherer Weise zu erklären.

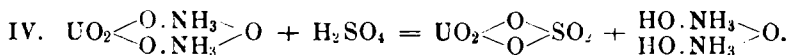
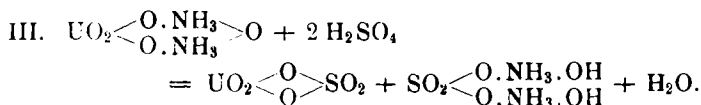
Da das Hydroxylaminuranat (I), wie ja Hofmann und Kohlschütter selbst gezeigt haben¹⁾, den Charakter einer Säure (wir können sie Hydroxylaminuransäure nennen) besitzt, kann es sich bei vorsichtigem Erhitzen in das Anhydrid (II) verwandeln, welches,

¹⁾ l. c.

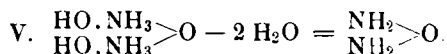
gemengt mit Uransäure¹⁾, in dem dunkelgelb bis schwarzbraun gefärbten Erhitzungsproduct vorhanden ist:



Dieses vermag beim Behandeln mit Säuren nicht wieder (nach III) die Elemente des Wassers zu addiren²⁾ und in ein Gemenge von Uranylsalz und Hydroxylaminsalz³⁾ überzugehen, sondern zerfällt nach Schema IV in ersteres und einen Complex $\text{O}(\text{NH}_3.\text{OH})_2$:



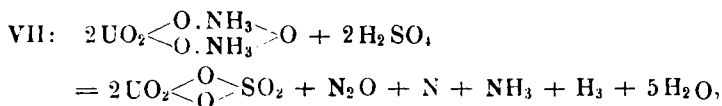
Der letztere ist unbeständig: zuerst spaltet sich Wasser ab:



Dies ist das unbekannte Anhydrid des Hydroxylamins, welches, gleichfalls unbeständig, sofort nach VI in Stickstoff, Stickoxydul, Ammoniak, Wasserstoff und Wasser zerfällt:



Demgemäss lässt sich der Gesamtzersetzungsprocess des Körpers II durch Säuren wie folgt veranschaulichen:



wobei natürlich das Ammoniak nicht als solches entweichen kann, sondern als primäres Ammoniumsulfat gelöst bleibt.

Wie ersichtlich, müssen auch nach dieser Auffassung, genau wie dies von den HH. Kohlschütter und Vogdt festgestellt wurde, Stickoxydul und Stickstoff entweichen; ausserdem muss aber

¹⁾ Nimmt man an, dass 3 Mol. von I ergeben 1 Mol. von II und 2 Mol. H_2UO_4 , so müsste der Gewichtsverlust 17.52 pCt. betragen, während Kohlschütter und Vogdt im Mittel 17.90 pCt. finden. Doch wird wohl, je nach den Versuchsbedingungen, auch weniger H_2UO_4 vorhanden sein können, worauf der Ur- und N-Gehalt hindeuten.

²⁾ Aehnliche Fälle sind mehrfach bekannt: man denke nur an die schwierige Rückverwandlung von Pyrophosphorsäure und Pyrophosphaten in die Orthoverbindungen.

³⁾ So verhält sich das Product I.

primär Wasserstoff gebildet werden, dessen Anwesenheit von beiden Forschern ausdrücklich verneint wird, und ferner Ammoniak entstehen, welches zwar von ihnen auch gefunden, aber als irrelevant bezeichnet wurde (s. o.).

Es lässt sich aber leicht zeigen, dass diese Unterschiede nur scheinbare sind und dass die eigenen Versuche der HH. Kohlschütter und Vogdt die hier gegebene Entwicklung in geradezu schlagender Weise stützen:

1. Sie erhalten aus ihrem Präparat (s. o.) im Maximum 1.8 pCt. NH_3 , entsprechend 1.5 pCt. N, und im Ganzen 4.95 pCt. N. Das ist aber ein für die Beurtheilung des Zersetzungsprocesses durchaus nicht »irrelevanter«, sondern sehr erheblich ins Gewicht fallender Betrag, der sogar 0.36 des Gesamtstickstoffes ausmacht, während nach Gleichung VII nur 0.25 des Gesamtstickstoffes als NH_3 (von 4 Atom N ein Atom) erscheinen. Die obige Formel wird also durch diesen Befund mehr als bestätigt.

2. Aber auch gerade dieses Mehr an Ammoniakstickstoff spricht zu Gunsten der entwickelten Ansicht, da offenbar ein Theil des primär gebildeten Wasserstoffs sich mit dem nascirenden Stickstoff zu Ammoniak verbindet.

3. Da von den HH. Kohlschütter und Vogdt ferner selbst ausdrücklich angegeben wird, dass etwas Urantrioxyd bei dem Lösungsprocess reducirt wird, macht sich auch hier offenbar die reducirende Wirkung des nascirenden Wasserstoffs bemerkbar und es lässt sich so — ohne jeden Zwang — die Nichtnachweisbarkeit desselben in dem Gasgemenge ableiten.

4. Nach den Angaben der Verfasser stehen die Volumina des entwickelten Stickstoffs und Stickoxyduls annähernd in dem Verhältniss 1:2! Auch dies wird durch die aufgestellte Gleichung VII gefordert!

5. Wie gleichfalls angegeben wird¹⁾, zersetzt sich das Hydroxylaminphosphat in ganz ähnlicher Weise, wie dies hier für das Uranat abgeleitet wird, nämlich (bei 130°) in Ammoniak, Stickoxydul, Stickstoff, Wasserstoff und (sehr wenig) Sauerstoff: eine weitere Stütze der entwickelten Ansicht. —

Diesen aus den von den HH. Kohlschütter und Vogdt selbst gewonnenen Ergebnissen abgeleiteten Argumenten für die Berechtigung der hier vertretenen Auffassung mögen noch die folgenden angereicht werden:

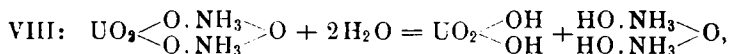
1. Es lag ursprünglich in der Absicht des Verfassers, zu ermitteln, ob das Product, welches durch Erhitzen des Hydroxylaminuranats auf 125° entsteht, durch Wasser unter Druck in dem Sinne zersetzbar sei,

¹⁾ l. c. S. 1423.

dass eine grössere Menge des vorhandenen Stickstoffs in Ammoniak übergeführt wird! Hierdurch würde das Vorliegen einer festen Lösung von Stickstoff oder Stickoxydul in Uransäure höchst unwahrscheinlich gemacht werden.

Es ergab sich jedoch zur grössten Ueberraschung die bisher nicht erwähnte oder beobachtete Thatsache, dass das Präparat schon in der Kälte langsam, in der Siedehitze aber äusserst schnell durch Wasser zerlegt wird. Auch hierbei entweichen Gase (die aber nicht näher untersucht wurden), und auch hierbei entsteht Ammoniak, welches jedoch (bei geeigneter Anordnung des Versuches; s. u.) nicht entweicht, sondern als Ammoniumuranat zurückbleibt.

Es vollzieht sich also ein, dem unter IV entwickelten analoger Zersetzungsprocess:



und die Uransäure bindet das nach VI entstehende Ammoniak.

So erklärt sich nun auch ganz zwanglos die sonst garnicht zu verstehende Thatsache, dass bei der Destillation des Erhitzungsproductes, welches ja (vergl. Formel II) garnicht Ammoniak enthält, mit Natronlauge dieselbe Menge Stickstoff in Form von Ammoniak gefunden wird, wie nach dem Lösen desselben in Säuren (vergl. Gleichungen VII und VIII) und dieses Verhalten kann nur mit der hier entwickelten Theorie in Uebereinstimmung gebracht werden.

a) 1.8082 g des bei 120° getrockneten Präparates wurden mit Wasser mehrere Stunden am aufrechtstehenden Kühler erhitzt, was zuletzt wegen des schliesslich eintretenden starken Stossens des festen Rückstandes sehr vorsichtig geschehen muss. Die krystalline Structur geht dabei verloren, die Farbe wird mehr kanariengelb. Das Austrittsende des Kühlrohres bleibt während der ganzen Operation in luftdichter Verbindung mit einer 10 ccm $\frac{1}{2}$ -n. H₂SO₄ enthaltenden Vorlage.

Der Inhalt derselben erforderte zum Zurücktitriren 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NH₃; demnach war keine Spur Ammoniak entwichen.

Der im Kolben befindliche Rückstand ergab durch Destillation mit 33-procentiger Natronlauge 1.94 pCt. NH₃.

b) 1.7875 g desselben Präparates wurden direct mit 33-procentiger Natronlauge destillirt. Ergebnisse 2 pCt. NH₃.

c) 1.5640 g von der gleichen Probe wurden in verdünnter Schwefelsäure gelöst und nunmehr die Destillation mit der 33-procentigen Natronlauge vorgenommen. Es wurden 2.06 pCt. NH₃ gefunden.

Auch bei b) und c) wurden je 10 ccm $\frac{1}{2}$ -n. H₂SO₄ vorgelegt und durch Rücktitriren mit $\frac{1}{10}$ -n. NH₃ das absorbirte NH₃ ermittelt.

Diese Ergebnisse zeigen die Richtigkeit des oben Ausgeführten und konnten bei mehrfacher Wiederholung bestätigt werden. Doch schwanken die erhaltenen

Resultate, die bei derselben Probe stets wie bei a), b) und c) übereinstimmen, insofern, als bei verschiedenen Präparaten auch weniger NH_3 , z. B. 1.47 pCt. bzw. 1.71 pCt., gefunden wurden.

Auch hier variiert also der Gehalt an NH_3 -stickstoff, genau wie dies von den HHrn. Kohlschütter und Vogdt (l. c. S. 1422) festgestellt wurde, wie überhaupt die von ihnen angegebenen analytischen Werthe¹⁾ auch bei den hier hergestellten Präparaten gefunden wurden.

2. Die unter 1. nachgewiesene Zersetzbarkeit des Productes durch Wasser spricht gegen die von den HHrn. Kohlschütter und Vogdt gemachte Annahme, dass in ihm eine feste Lösung von Stickstoff und Stickoxydul in Uransäure vorliegt. Denn, wie sollte wohl das Wasser ihr das »Lösungsmittel« entziehen? Analog der Schwefelsäure, welche dasselbe, d. h. die Uransäure, auflöst?

Die Wirkung kann nur als eine chemische im Sinne der Gleichung VIII und als Beweis für das Vorliegen der Anhydroverbindung II angesehen werden.

Im Anschluss an diese Betrachtungen muss schliesslich aus den Ausfübrungen der HHrn. Kohlschütter und Vogdt noch ein Punkt hervorgehoben werden: Beim Erhitzen ihres Präparates im Vacuum erhalten sie durchaus nicht nur die »gelösten« Gase, Stickstoff und Stickoxydul, sondern ausserdem noch Sauerstoff und zwar schwankende Mengen, je nach den angewendeten Drucken und Temperaturen. Dieses, wie sie selbst sagen, »der ganzen Annahme einer Lösung scheinbar widersprechende Verhalten«, erklärt sich ebenfalls am einfachsten durch die hier gemachte Annahme, die ohne weiteres erkennen lässt, dass sich der ganze Complex je nach der Arbeitsweise — beim schnellen Erhitzen, mit Säuren, unter niederem Druck etc. — verschiedenartig aufspalten kann.

Wissen wir doch grade von der Muttersubstanz, dem Hydroxylamin, dass dessen Zerfall je nach den Versuchsbedingungen wesentlich verschieden sein kann, was beim gleichzeitigen Vorhandensein einerseits der Gruppe NH_2 , sodann derjenigen NOH nur ganz selbstverständlich erscheint. —

Die interessante Arbeit der HHrn. Kohlschütter und Vogdt ladet noch zur Anstellung der verschiedensten Versuche ein: so erscheint es u. A. reizvoll, das Verhalten der Anhydroverbindung in der Wärme gegen Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und gegen auf trockenem Wege, beim Schmelzen, wirkende Reductionsmittel zu untersuchen. Doch wird hier ausdrücklich aus dem Grunde davon Abstand genommen, weil jeder experimentelle Eingriff in das Arbeitsgebiet der Herren vermieden werden soll.

¹⁾ Die gasanalytischen Untersuchungen wurden aus dem am Schluss angegebenen Grunde nicht wiederholt.

Mir lag es nur daran, zu zeigen, dass structurechemische Betrachtungen, welche mit unseren Valenzbegriffen und sonstigen Anschauungen vollständig im Einklang stehen, die vorliegende Frage mindestens in gleichbefriedigender Weise zu erklären vermögen, wie die in äusserst genialer Weise entwickelte und durch die Versuchsergebnisse gestützte Theorie von dem »Vorliegen einer festen Lösung von Stickstoffoxydul und Stickstoff in Uransäure« und der »Existenz eines den heliumhaltigen Mineralen entsprechenden Modells«, welches durch Erhitzen von Hydroxylaminuranat auf 126° gebildet werden soll. —

Hrn. cand. phil. Paul Schulz besten Dank für die werthvolle, bei Darstellung der Präparate und Ausführung der Analysen geleistete Hilfe.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität, 23. Juni 1905.

419. C. Neuberg und A. Manasse: Die Isolirung der Aminosäuren.

[Aus dem chem. Laboratorium des Patholog. Instituts d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 27. Juni 1905.)

Die Erfahrungen in der Kohlehydratreihe haben gelehrt, dass die Zahl der schwer löslichen, zur Abscheidung der Zucker geeigneten Hydrazone im allgemeinen mit dem Molekulargewicht des Hydrazinrestes zunimmt. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei dem augenblicklich besonders actuellem Problem der Isolirung von Eiweisspaltproducten.

E. Fischer und Bergell¹⁾ haben gezeigt, dass an Stelle des früher verwendeten Benzolsulfochlorids das höher molekulare β -Naphthalinsulfochlorid mit grossem Vortheil benutzt werden kann, indem es schwer lösliche Derivate auch dort giebt, wo die Benzolsulfamide leicht löslich sind. Aehnliches hat später M. Siegfried²⁾ für das 4-Nitrotoluol-2-sulfochlorid constatirt, und von analogen Gesichtspunkten ausgehend, hat früher O. Hinsberg³⁾ zur Diagnose der Amine das β -Anthrachinonsulfochlorid an Stelle des Benzol-, resp. Toluolsulfo-Chlorids empfohlen.

Bei Anwendung auf den Harn, oder andere dem Thierkörper entstammende Flüssigkeiten, machen sich bei den bisherigen Methoden

¹⁾ Diese Berichte 35, 3779 [1902].

²⁾ Zeitschr. für physiolog. Chem. 43, 69 [1904].

³⁾ Diese Berichte 33, 3526 [1900].