

kann man aus ihr durch Zusatz von Normal-Salzsäure dasselbe gelbe Osazon abscheiden, welches man auch direct aus der ozonisirten Flüssigkeit erhält; es zersetzt sich bei ca. 200°. Die Erörterung der Constitution dieses Phosphorkörpers möchte ich mir für später vorbehalten. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass derselbe einen zuckerartigen Körper als Bestandtheil enthält. Aus der Mutterlauge des mit Bleiacetat gefällten Bleisalzes kann man nach dem Entbleien mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen im Vacuum ein gelatinöses, in Wasser leicht lösliches Product erhalten, welches sowohl noch die Biuretprobe, wie mit Phosphorwolframsäure den weissen Niederschlag liefert und den Bestandtheil darzustellen scheint, aus dem bei der Spaltung durch Salzsäure die Amidosäuren entstehen. Die weitere Untersuchungsweise ergibt sich aus dem Gesagten von selbst.

Zu den Untersuchungen benutzte ich Casein »Kahlbaum-Hammerstein«. Dasselbe enthielt durchgängig 0.85 pCt. Phosphor.

Hrn. Dr. Langheld danke ich für seine werthvolle Unterstützung bei dieser Untersuchung freundlichst.

526. V. Kohlschütter und K. Vogdt:

Ueber feste Lösungen indifferenten Gase in Uranoxyden. II.

(Eingegangen am 11. August 1905.)

Vor einiger Zeit haben wir unter obigem Titel ein merkwürdiges Präparat beschrieben¹⁾, das beim gelinden Erhitzen des uransauren Hydroxylamins erhalten wird. Es hatte unser Interesse erregt durch sein äusserlich dem der Helium führenden Uranerze ähnliches Verhalten, wie es besonders in der Eigenthümlichkeit, mit Säuren unter Entwicklung von Stickstoff und Stickoxydul in Lösung zu gehen, hervortrat. Bei der genaueren Untersuchung war die Vergleichbarkeit mit dem Uraninit u. ä. in mehreren wichtigen Punkten noch deutlicher zum Vorschein gekommen, und wir fanden Bildung, Zusammensetzung und Verhalten unserer Präparate am besten in Uebereinstimmung mit der Vorstellung, dass in ihnen feste Lösungen von Stickstoff und Stickoxydul in Uransäure vorliegen. Dies Ergebniss fassten wir in die beiden Sätze zusammen:

»Die Erhitzung des uransauren Hydroxylamins auf 125° hat eine langsame intramolekulare Zersetzung des Hydroxylamins unter Bildung von N₂, N₂O, NH₃ und H₂O bewirkt.

¹⁾ Diese Berichte 38, 1419 [1905].

Von den Zersetzungsproducten ist ausser Wasser Ammoniak bis auf geringe Mengen entwichen; N_2 aber und N_2O sind so gut wie quantitativ in der gleichzeitig vorhandenen Uransäure gelöst gelieben.«

Gegen eine solche Auffassung wendet sich im vorletzten Heft dieser »Berichte« Hr. Friedheim¹⁾, indem er an der Hand unserer eigenen Beobachtungsdaten zu zeigen versucht, dass »structurchemische Betrachtungen, welche mit unseren Valenzbegriffen und sonstigen Anschauungen vollständig im Einklang stehen, die vorliegende Frage mindestens in gleichbefriedigender Weise zu erklären vermögen«. Hr. Friedheim geht von der Thatsache aus, dass das uransaure Hydroxylamin eine Säure ist, $[UO_4H_2(NH_2O)_2]H_2$; er nimmt an, dass aus ihr beim gelinden Erhitzen ein Anhydrid entsteht, indem zwischen den Hydroxylaminmolekülen Wasser austritt; das Hydroxylaminanhydrid ist für sich nicht existenzfähig, bei der Abspaltung durch Säure, Wasser etc. zerfällt es, und seine Spaltungen sind die Reactionen unseres Erhitzungsproductes.

Wir können auf die Ausführungen des Hrn. Friedheim um so leichter eingehen, als wir uns selbst lange in ihren Gedankengängen bewegt haben und auch bei manchem Zweifel, der sich im Verlauf der Untersuchung einstellte, wiederholt zu ihnen zurückgekehrt sind.

Die Darstellung eines Anhydrisirungsproductes, an dem man aber zum Theil andere Eigenschaften erwartete, als sie Hr. Friedheim seinem Anhydrid beilegt, wurde gerade bezweckt, als man zuerst uransaures Hydroxylamin gelinde erhitzte. Auch durch wasserentziehende Mittel, Natriumäthylat, wasserfreies Glycerin u. a., wurde eine Einwirkung auf das Salz in dieser Richtung versucht, die jedoch zu keinem Ziele führte.

Wenn wir somit von vornherein die Deutung des Hrn. Friedheim für verständlich und vielleicht sogar nabeliegend erklären, so können wir uns doch auch durch die elegante und einfache Art, mit der er die Schwierigkeiten aus dem Wege räumen will, nicht bewegen lassen, seine Erklärung uns zu eigen zu machen. Die wesentlichen Thatsachen, die uns schliesslich veranlasst haben, die Annahme einer Verbindung aufzugeben, haben wir in unserer ersten Mittheilung niedergelegt. Im Folgenden werden wir daher nur die Einwendungen des Hrn. Friedheim zu besprechen haben.

Die Erörterung wird am besten angeschlossen an die beiden Hauptpunkte, über die unsere und Hrn. Friedheim's Meinungen aus einander gehen. Sie betreffen die beiden Fragen:

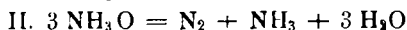
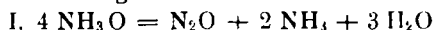
¹⁾ Diese Berichte 38, 2352 [1905].

1. Wie zersetzt sich das uransaure Hydroxylamin beim gelinden Erhitzen?

2. Wie erklärt sich das Verhalten des Erhitzungsproductes?

I. Das uransaure Hydroxylamin, $\text{UO}_2\text{H}_2\cdot(\text{NH}_3\text{O})_2 + \text{H}_2\text{O}$, erleidet beim Erhitzen auf Temperaturen zwischen 100° und 130° einen auffallend constanten Gewichtsverlust (im Durchschnitt 17.9 pCt.). Neue Versuche zeigten, dass auch beim Erhitzen im Vacuum die Abnahme sich auf denselben Werth einstellt. Wie zersetzt sich dabei das Salz? mit anderen Worten: Wodurch kommt dieser Verlust zu Stande?

Die bemerkenswerthe Constanz der Abnahme legt entschieden den Gedanken nahe, dass sie durch eine glatt und vollständig verlaufende Reaction verursacht wird. Wir nehmen daher entsprechend unserem oben citirten Satz an, dass eine Selbstzersetzung des Hydroxylamins nach den Gleichungen



stattgefunden hat, dass von den Zersetzungsproducten H_2O und die Hauptmenge NH_3 entweichen, N_2 und N_2O aber beim Präparat geblieben sind.

Mit dieser Annahme steht nicht nur der thatsächlich beobachtete Gewichtsverlust in Uebereinstimmung, sondern auch die in dem Präparat selbst noch vorgefundene Menge Stickstoff hat den danach berechneten Werth.

Hr. Friedheim errechnet aus der gleichen Gewichtsabnahme ein Product, das 3 Moleküle Uransäure auf 1 Mol. seines Hydroxylaminanhydrids enthält; das Letztere bildet sich also mit einer Ausbeute von 33 pCt. In einem solchen Präparat sollten aber nur 2.4 pCt. Stickstoff vorhanden sein, während in Wirklichkeit im Durchschnitt 4.9 pCt. gefunden wurden.

Wenn man jedoch selbst über diese mangelnde Uebereinstimmung zwischen dem bei der Bildung beobachteten Gewichtsverlust und der Zusammensetzung des Präparates hinweggehen will, so entsteht doch die Frage: Was ist aus den zwei Dritteln des ursprünglich vorhandenen Hydroxylamins geworden, die neben dem einen als Anhydrid gewonnenen Drittel verschwunden sind?

Es giebt zwei Möglichkeiten: entweder das Hydroxylamin hat sich zersetzt oder es ist als solches entwichen.

Um hierüber Aufschluss zu gewinnen, haben wir die langsame Zersetzung des uransauren Hydroxylamins im Vacuum vorgenommen. Wenn Hydroxylamin sich zersetzt, müssen unter allen Umständen gasförmige Zersetzungsproducte auftreten.

In der von uns benutzten Anordnung war ein Rohr mit Phosphorpentoxyd und ein Manometer vorhanden; die Kugel mit der Substanz wurde in einem Luftbade erhitzt; es wurde langsam angeheizt und die Reaction schliesslich bei 110—115° zu Ende geführt. Der Rauminhalt des ganzen Systems wurde vor jedem Versuch durch Einlassen von Luft aus einer Bürette in den vollständig evacuirten Apparat bestimmt. Danach war es möglich, aus dem nach dem Abkühlen am Manometer abgelesenen Druck die Menge entwichenen Gases zu berechnen. Das Kugelrohr mit der Substanz konnte leicht herausgenommen und zur Verfolgung der Gewichtsabnahme gewogen werden. Dann wurde wieder evacuirt und der Versuch fortgesetzt.

I. 0.4314 g uransaures Hydroxylamin auf 110—115° erhitzt.

Gewichtsconstanz bei Verlust von 17.78 pCt. Rauminhalt 62.3 ccm.

Druck am Manometer (in Summa vor den einzelnen Wägungen) 20 mm.

Danach als Gas entwichen:

1.7 ccm entsprechend ca. 0.0017 g Sbst. = 0.4 pCt.

Im Erhitzungsproduct mit Schwefelsäure entwickelt: 4.86 pCt. N.

II. 0.4392 g Salz bei 105—110°. Constante Abnahme um 17.98 pCt.

Rauminhalt 43.0 ccm. — Druck in Summa 17 mm = 0.9 ccm entspr. ca. 0.0009 g Sbst. = 0.2 pCt.

Im Erhitzungsproduct 4.75 pCt. N mit Säure entwickelt.

Aus diesen Versuchen geht mit voller Sicherheit hervor, dass irgendwie in Betracht kommende Mengen gasförmiger Zersetzungsproducte beim Erhitzen des uransauren Hydroxylamins nicht auftreten.

Somit bleibt nur die andere Möglichkeit, den Verlust an Hydroxylamin zu erklären durch die Annahme, dass es als solches entwichen ist. Es ist zwar von vornherein wenig wahrscheinlich, dass von einer namentlich auf trockenem Wege leicht reducirbaren Verbindung wie Uransäure Hydroxylamin gewissermaassen abdestillirt werden kann.

Gleichwohl haben wir einen Versuch in dieser Richtung gemacht.

Das Salz wurde wiederum im Vacuum auf 110—115° erhitzt. Der Apparat enthielt diesmal kein Pentoxydrohr, sondern an seiner Stelle dicht hinter dem Erhitzungsgefäss ein schmales U-Rohr, das seiner ganzen Länge von ca. 30 cm nach in Eiswasser tauchte. In diesem U-Rohr hätte mit dem verdichteten Wasser auch das Hydroxylamin zurückgehalten werden müssen. Das Manometer zeigte während der ganzen Versuchsdauer Drucke, die der Tension des Wasserdampfes und der Ammoniaklösung bei 0° entsprachen: jedenfalls war auch hier keine wesentliche Gasentwicklung zu beobachten.

Die constante Gewichtsabnahme entsprach 16.1 pCt.: der Rückstand gab 4.2 pCt. N mit Säure.

Beim Auseinandernehmen des Apparates, während dessen das U-Rohr im Eiswasser verblieb, war in dem Rohr Ammoniak durch Geruch und Lakmuspapier sofort nachweisbar; die condensirte Flüssigkeit gab mit Fehling's Lösung nicht die Spur einer Hydroxylaminreaction.

Ein zweiter analoger Versuch, bei dem nicht ganz bis zur Gewichtskonstanz erhitzt worden war (das Salz hatte 14.9 pCt. verloren und gab 4.02 pCt. N mit Säure), lieferte dasselbe Resultat.

Die Gewichtsabnahme des uransauren Hydroxylamins beim Erhitzen kommt also zu Stande durch Austritt von H_2O und NH_3 . Dieser Reactionsverlauf war auch vorher schon von uns angenommen worden. Wir hatten uns aber mit dem qualitativ leicht zu führenden Nachweis, dass NH_3 und H_2O entweichen, begnügt, ohne auf etwaige andere Producte Rücksicht zu nehmen. Mit der exacten Feststellung obiger Thatsache sinkt der Erklärungsversuch des Hrn. Friedheim in sich zusammen, da seine Voraussetzungen sich als hinfällig erweisen.

Der Vorgang selbst findet nach unserer Meinung in der oben formulirten Selbst-Oxydation und -Reduction des Hydroxylamins seine einfachste Erklärung. Die Zersetzung verläuft bei 120° rascher als bei gewöhnlicher Temperatur und kann, durch Anwendung höherer Temperatur zu noch schnellerem Verlauf gezwungen, den Charakter der Explosion annehmen. Dafür, dass auch bei gewöhnlicher Temperatur die Reaction langsam vor sich geht, sprechen Beobachtungen, die wir neuerdings an älteren Präparaten von uransaurem Hydroxylamin gemacht haben.

In unserem Besitz befanden sich noch solche, deren Alter mit Sicherheit auf 7—8 Jahre angegeben werden kann. Sie liessen äusserlich keine Veränderung erkennen; einige von ihnen aber gaben beim Auflösen in verdünnter Säure eine deutliche Gasentwicklung, was frisch bereitete und jüngere Präparate niemals thun und auch jene Präparate vor 7 Jahren sicher nicht gethan haben.

Man wird sich schwer vorstellen können, dass in dem wasserhaltigen Molekül beim Aufbewahren eine Anhydridbildung nach der Formulirung des Hrn. Friedheim stattgefunden hat.

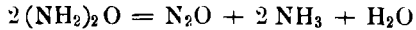
II. Trotzdem durch den oben geführten Nachweis, dass die Zersetzung des uransauren Hydroxylamins anders verläuft als Hr. Friedheim annimmt, der Hypothese vom Hydroxylaminanhydrid der Boden entzogen ist, soll im Folgenden noch auf die Argumente eingegangen werden, die »in geradezu schlagender Weise« die Entwicklungen des Hrn. Friedheim stützen. Sie betreffen das Verhalten des Erhitzungsproductes, besonders das gegenüber Säuren. Während wir dieses einfach durch Zerstörung der festen Lösung erklären, wird der Vorgang beim Auflösen durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$2\text{UO}_4\text{H}_2 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{N}_2\text{O} + \text{N} + \text{NH}_3 + \text{H}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$,
die als wesentlichen Theil den Zerfall des Hydroxylaminanhydrids nach



enthält.

1. Die letztere Gleichung erscheint uns insofern etwas willkürlich, als man beim Zerfall des hypothetischen Anhydrids wohl glatt den Verlauf



erwarten sollte, wie ja auch Hr. Friedheim angiebt, dass offenbar ein Theil des primär gebildeten Wasserstoffes sich mit dem nascirenden Stickstoff zu Ammoniak verbindet«. — Das Auftreten von N und H₃ in der Formel ist sicherlich nur dadurch veranlasst, dass wir in zwei angeführten Versuchen 37.8 und 34.3 pCt. N gefunden haben. Das Verhältniss von N₂:N₂O kann sich aber unter Umständen noch weiter verschieben und sogar umkehren, wie es früher¹⁾ gefunden wurde. Unsere Formulirung der Zersetzung des Hydroxylamins erklärt das durchaus, denn die zu N₂ und N₂O führenden Vorgänge gehören ja zwei verschiedenen stöchiometrischen Gleichungen an.

Dem Stickstoff steht aber in den entwickelten Gasgemischen nicht, wie es die Formulirung Friedheim's verlangt, die äquivalente Menge Wasserstoff gegenüber; seine vollständige Abwesenheit wurde schon vorher exact festgestellt.

Hr. Friedheim glaubt dieses Fehlen allerdings durch einen Verbrauch von nascirendem Wasserstoff zur Reduction von UO₃ bei der Auflösung erklären zu können. Diese Meinung ist irrig.

Die geringfügige, reducirende Wirkung, die Lösungen der Präparate in Schwefelsäure gegenüber Permanganat ausüben, verdanken sie nicht einer Reduction, die UO₃ beim Lösungsprocess erlitten hat, sondern schon im ursprünglichen Präparat vorhandenem UO₂. Der Sauerstoffverbrauch von 0.3—0.4 pCt. entspricht zudem nicht, wie Friedheim referirt, 1 UO₂ auf 6—8 UO₃, sondern 1 Aequivalent auf 6—8 Atome Uran, also nur der Hälfte; bei neuerdings hergestellten Präparaten war er sogar noch geringer und betrug weniger als 0.1 pCt. Der Grad der Reduction kann den Präparaten ohne weiteres an der Intensität der Dunkelfärbung angesehen werden. Sie scheint zudem nur oberflächlich zu sein, da die Präparate den Strich der Uransäure geben. Bei langem Aufbewahren oder bei anhaltendem Erhitzen gegen 100° an der Luft blassen sie ab, nähern sich im Aussehen der Uransäure und reduciren nach dem Auflösen in Säure Permanganat nicht mehr. Im übrigen aber sind sie vollständig unverändert. Ein Präparat, das erst dunkel gefärbt war und entsprechend reducirte, löste sich, nachdem es längere Zeit im Vacuum auf ca. 200° erhitzt gewesen, ohne Gas verloren zu haben, zu reiner Uranylverbindung, der nicht die Spur Uranosaltz mehr beigemischt war. Offenbar wurde hier die Oxydation von UO₂ durch N₂O bewirkt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 307, 322.

2. Nachdem hiernach Wasserstoff ausser Betracht gekommen ist, bildet der Nachweis von Ammoniak in den Lösungen des Erhitzungsproductes in der Beweisführung des Hrn. Friedheim den wichtigsten Punkt.

Wir schrieben hierzu: »Der Stickstoffgehalt wurde nach dem Verfahren von Dumas ermittelt. Wenn die Lösung der Präparate in Säuren mit Natronlauge destillirt wurde, gingen wechselnde Mengen Ammoniak über; sie waren in einzelnen Fällen durch Auffangen in $\frac{1}{10}$ -Säure kaum bestimmbar und erreichten höchstens 1.8 pCt.; in letzterem Fall ergab sich auch volumetrisch der höchste Stickstoffgehalt.«

Schon nach dieser Fassung müssen wir es zurückweisen, wenn Hr. Friedheim das Maximum des als Ammoniak gefundenen Stickstoffs auf den Durchschnittswerth verrechnet und sagt, dass das kein irrelevanter, »sondern sehr erheblich in's Gewicht fallender Betrag, der sogar 0.36 des Gesamtstickstoffs ausmacht«, sei.

Wir geben im Folgenden die Daten, welche durch obigen Satz zusammengefasst werden sollten, indem wir die Zahlen von denjenigen Präparaten einander gegenüberstellen, in denen gleichzeitig der mit Säure entwickelte und entweder der als Ammoniak oder der gesammte Stickstoff bestimmt wurde.

	Mit Säure entwickelter Stickstoff	Stickstoff durch Verbrennung gefunden	N als NH_3
1.	4.71	4.72	—
2.	4.91	5.19	0.3
3.	4.70	—	0.1
4.	4.53	—	1.0
5.	4.68	5.64	1.1
6.	4.29	5.92	1.5.

Auf Grund dieser Zahlen hielten wir uns wohl für berechtigt, das Auftreten von Ammoniak als zufällig und unwesentlich anzusehen. Gegen das Wesentliche unserer Anschauung, die Annahme der festen Lösung von N_2 und N_2O würde auch ein grösserer oder regelmässigerer Betrag an Ammoniak nichts besagen.

Der Unterschied zwischen der Ansicht des Hrn. Friedheim und der unseren über diesen Punkt liegt darin, dass wir das Ammoniak als solches im Erhitzungsproduct annehmen, wie das deutlich in dem eingangs citirten Satz ausgesprochen ist: »von den Zersetzungsproducten ist ausser Wasser Ammoniak bis auf geringe Mengen entwichen.« Dass Ammoniak zum Theil zurückgehalten wird, ist bei der Säurenatur des hydratrischen Urantrioxyds wohl nicht wunderbar; andererseits ist aber ebenso sicher, dass die Uransäure nicht alles Ammoniak zu binden im Stande ist. Man braucht bei der Herstellung der Präparate nur ein Reagenspapier in das Luftbad zu halten, um

es mit Ammoniak erfüllt zu finden. Wir glauben sagen zu können, dass die zurückgehaltene Ammoniakmenge um so geringer ist, bei je höherer Temperatur (innerhalb der überhaupt zulässigen Grenzen) und demgemäss je rascher die Präparate sich gebildet haben. Danach sind die Versuche, die Hr. Friedheim über den Ammoniakgehalt angestellt hat, nur eine Bestätigung unserer Anschauung. Wenn Hr. Friedheim bei der Destillation des Erhitzungsproductes mit Natronlauge dieselbe Menge Ammoniak findet, wie nach dem Lösen in Säure, so ist diese »sonst garnicht zu verstehende Thatsache«, die nur mit der von ihm »entwickelten Theorie in Uebereinstimmung gebracht werden kann«, selbstverständlich beim Vorhandensein von Ammoniak im ursprünglichen Präparat; und wenn Hr. Friedheim sagt, dass das Hydroxylaminanhydrid mit Säuren, Alkalien und Wasser in ganz gleicher Weise zerfällt, so schreibt er ihm eine Eigenschaft zu, über die sich bei der hypothetischen Natur des ganzen Körpers nicht streiten lässt, die uns aber nach Analogie anderer ähnlicher Fälle nicht recht wahrscheinlich scheinen will.

3. Einen schwerwiegenden Beweis gegen die Annahme einer festen Lösung sieht Hr. Friedheim in der Zersetzbarkeit unserer Präparate durch Wasser. Er bemängelt mit Recht, dass diese von uns nicht erwähnt wird; ein Satz, in dem ausgesprochen war, dass mit Wasser beim Erhitzen dieselbe Gasentwicklung stattfindet wie mit Säuren, nur langsamer und unvollkommener, ist versehentlich nicht in unsere Mittheilung übergegangen. Die Thatsache selbst also war uns wohlbekannt, und wir haben mehrfach von ihr Gebrauch gemacht. Mit kaltem Wasser kann übrigens das Präparat unter Umständen sehr lange stehen, ohne dass Gasbläschen aufsteigen; beim Kochen entweicht das Gas lebhafter, doch wird selbst da ein kleiner Theil zurückgehalten. In den analytischen Daten drückt sich diese unvollständige Zersetzung kaum aus; der Rückstand wird nach längerem Digeriren und Auswaschen mit heissem Wasser absolut ammoniakfrei erhalten und ist »reine« Uransäure. Beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure aber (nachdem mit Wasser angerührt war, um einer Täuschung durch anhaftende Luftblasen zu begegnen) zeigte sich eine feine, aber deutliche Gasentwicklung, die bis zur vollständigen Auflösung anhielt.

Mit einem anderen Präparat, das auf gleiche Weise hergestellt war, keine Ammoniakreaction und auch die feine Gasentwicklung beim Auflösen nicht mehr zeigte, haben wir seit Monaten einen Versuch im Gang, auf den wir näher noch nicht eingehen wollen; er sollte neben der Lösungsfähigkeit der Uransäure für indifferente Gase namentlich die langsame Diffundirbarkeit in der festen Lösung zeigen.

Ca. 1 g Uransäure wurden in dem einen verticalen Schenkel eines etwa H-förmigen Rohres gebracht. Der horizontale Theil ist mit Blattgold und Phos-

phorsäureanhydrid gefüllt, der andere verticale Schenkel wird durch ein Plücker-Rohr mit Aluminiumelektroden (Dorn'sche Form, bezogen von Wallach, Cassel) gebildet, deren Zuleitungsdrähte vorzüglich verschmolzen sind. Das Rohr mit der Uransäure steckt in der Thermometeröffnung eines Meyer'schen Luftbades, das auf 130° einregulirt ist; sein anderes Ende war mit der Quecksilberpumpe verbunden. Unter andauerndem Erwärmen wurde mehrere Tage lang ununterbrochen ausgepumpt, selbst als längst keine Funken im Plücker-Rohr mehr übergingen. Dann wurde der Apparat zugeschmolzen. Etwa 4 Wochen gingen keine Funken über; dann trat schwach das Stickstoffspectrum auf, das sich beim Anwärmen der Uransäure sofort sehr verstärkte. Durch anhaltendes Ueberschlagen der Funken liess sich das Vacuum wiederherstellen, da der Stickstoff von den Elektroden aufgenommen wird, nach mehreren Wochen war aber wieder Stickstoff da, dessen Menge sich beim Anwärmen vermehrte, und die gleichen Erscheinungen waren noch mehrmals zu beobachten.

Hr. Friedheim stellt nun zu der Zersetzlichkeit der Erhitzungsproducte mit Wasser die Fragen: »Wie sollte wohl das Wasser ihr (der festen Lösung) das Lösungsmittel entziehen? Analog der Schwefelsäure, welche dasselbe, d. h. Uransäure, auflöst?«

Uransäure ist dem Sprachgebrauch nach unlöslich, und auch thatsächlich ist ihre Löslichkeit gering, wenngleich, wenigstens der Grössenordnung nach, sehr wohl bestimmbar. Unseres Erachtens aber würde es sogar hinreichen, die Zersetzbarkeit der Präparate durch Wasser zu erklären, wenn sie auch nur die Löslichkeit eines »ganz unlöslichen« Körpers hätte, der man doch jedenfalls theoretisch einen endlichen Werth zuschreiben muss, auch wenn sie in die Fehlergrenze einer Bestimmungsmethode fällt.

Wir haben eine Löslichkeitsbestimmung der Uransäure nach der Methode von Kohlrausch durch Leitfähigkeitsmessung ausgeführt und zwar mit einer Säure, die durch anhaltendes Digeriren mit heissem Wasser aus unserem Präparat dargestellt war. Sie war ammoniakfrei, stellte ein citronengelbes, feines, körniges Pulver dar, an dem unter dem Mikroskop keine deutliche, krystallinische Structur sichtbar, aber doch auch nicht ganz ausgeschlossen war, und hatte lufttrocken die Formel $UO_4H_2.H_2O$.

$UO_3.2H_2O$. Ber. U 74.15. Gef. U 73.8.

Nach 12-stündigem Schütteln im Thermostaten änderte sich die Leitfähigkeit nicht mehr; es ergab sich eine specifische Leitfähigkeit ($t = 25^{\circ}$):

$$K.10^6 = 5.9 \text{ cm}^{-1} \text{ Ohm}^{-1}.$$

Reines Wasser hatte unter denselben Bedingungen keine Aenderung erlitten.

Die gefundene Leitfähigkeit ordnet die Uransäure nach der Löslichkeit etwa zwischen Baryumchromat und Calciumoxalat ein¹⁾. In

¹⁾ Vergl. Kohlrausch, Zeitschr. für phys. Chem. 44, 197.

Wirklichkeit dürfte aber eine beträchtlich höhere Löslichkeit der Uransäure für die Zersetzung des Erhitzungsproductes in Betracht kommen.

Wenn dieses längere Zeit mit Wasser bei 70° digerirt wird, bis die Gasentwicklung aufgehört hat, so erhält man eine schwach getrübte, fast colloidale Flüssigkeit, die unverändert durch's Filter läuft und eine etwa 20-mal so grosse Leitfähigkeit, als sie für Uransäure bestimmt wurde, zeigt. Die Leitfähigkeit rührt nicht von irgend welchen Verunreinigungen her, denn sie ist unabhängig von der Menge des zersetzten Präparates; auch die geringe Menge darin enthaltenen Ammoniumuranats ist nicht die Ursache, da die durch Letzteres verursachte Leitfähigkeit, wie durch einen besonderen, allerdings nur orientirenden Versuch mit nicht besonders gereinigter Substanz festgestellt wurde, von derselben Ordnung wie die der Uransäure ist.

Bei anhaltendem Erwärmen geht die Leitfähigkeit zurück und gleichzeitig klärt sich die Flüssigkeit, indem sich die citronengelben Körnchen der Uransäure absetzen.

Wahrscheinlich hat man auch hier den bei Hydraten häufig zu beobachtenden Fall, dass zunächst eine unbeständige Form von grösserer Löslichkeit gebildet wird, die allmählich in eine schwerer lösliche übergeht.

Da man die »Löslichkeit« eines Körpers nicht als etwas absolut Ruhendes, sondern als ein kinetisches Gleichgewicht aufzufassen hat, ist die Frage des Hrn. Friedheim dahin zu beantworten, dass Wasser allerdings die Uransäure löst; der Unterschied gegenüber der Schwefelsäure besteht eben nur darin, dass die Einwirkung nach und nach erfolgt, in der Kälte sehr langsam, in der Hitze wesentlich schneller.

4. In unserer ersten Mittheilung haben wir das Verhalten der aus dem uransauren Hydroxylamin erhaltenen Producte beim Erhitzen im Vacuum so ausführlich discutirt, dass wir hier nicht darauf zurückzukommen brauchen.

Als besonders bemerkenswerth war hervorzuheben, dass erst bei 300° eine ruhige Gasentwicklung beginnt. Die Zusammensetzung der erhaltenen Gasgemische war eine etwas andere als die der mit Säuren erhaltenen. Wir erklärten das mit Reactionen, die sich zwischen der Uransäure und dem darin gelösten Gas vollziehen.

Hr. Friedheim macht dagegen geltend, dass der Complex des Hydroxylaminanhydrids sich je nach den Bedingungen verschieden aufspalten kann, indem er auf das analoge Verhalten der Muttersubstanz, des Hydroxylamins, verweist. Diese Exemplificirung auf das Hydroxylamin rückt das Widerspruchsvolle in der Annahme des Hrn. Friedheim besonders in's Licht.

Einerseits ist das Hydroxylaminanhydrid nach der Abspaltung durch Säure etc. nicht existenzfähig, sondern zerfällt sofort in seine Bestandtheile. Andererseits kann es aber neben einem Oxydationsmittel wie UO_3 bis 300° bestehen, während seine hydratische Form sich bereits gegen 200° unter gleichen Bedingungen explosionsartig zersetzt.

Gerade die auffallende Beständigkeit der trocknen Präparate, die gar keinen Zusammenhang mit dem endothermen Hydroxylamin mehr erkennen lassen, ist eines der wesentlichen Momente, die uns die Annahme auch irgend einer anderen, vielleicht noch unbekanntes, aus dem Hydroxylamin entstandenen Verbindung auszuschliessen scheinen.

Der Erklärungsversuch des Hrn. Friedheim hat uns daher, so bestechend er ist, in unserer Ansicht nur bestärken können, dass in den Präparaten N_2 und N_2O fertig gebildet neben Uransäure vorliegen; es ist uns aber nicht möglich, das mit einer anderen Vorstellung als mit der von einer festen Lösung in dem früher dargelegten Sinne zu vereinigen.

Nebenbei sei schliesslich bemerkt, dass man diese festen Gaslösungen ebenso wie die Helium-baltigen Uranerze wohl als übersättigte Lösungen zu betrachten hat.

Es ist möglich, dass unter diesem Gesichtspunkt die anscheinend vorhandenen Beziehungen zwischen Gas- und Wasser-Gehalt der Uranoxyde, auf die wir aufmerksam machten, eine etwas andere Deutung erfahren werden. Wir weisen darauf nur hin, ohne von den thatsächlichen Angaben und vorläufig auch nur von ihrer Auslegung etwas zurückzunehmen, werden aber demnächst in Zusammenhang mit einem Gegenstand, den wir gerade bearbeiten, auf diesen Punkt zurückkommen.

Strassburg, Chem. Institut der Universität.
