Der Umbellsäure scheinbar homolog wäre die Orsellsäure

allein während die Orsellsäure Orcin liefert, giebt die Umbellsäure das niedrigere homologe Glied, Resorcin, statt wie bei echten Homologien das nächste höhere.

Doch lässt sich hieraus wenigstens entnehmen, dass das Umbelliferon der Umbelliferenharze mit den, bisher ausschliesslich den Flechten vindicirten eigenthümlichen Verbindungen nahe verwandt ist.

Vielleicht verdankt auch das Orcin, welches man so reichlich aus der Aloë erhält, seine Entstehung einer Verbindung, die dem, unter denselben Verhältnissen Resorcin liefernden Umbelliferon ähnlich ist.

Isomer mit der Umbellsäure sind ferner die Everninsäure und die Veratrumsäure.

XX.

Maassanalytische Bestimmung des Urans mittelst Chamäleon.

Von

Ant. Belohoubek in Prag.

Gestützt auf die schon von H. Rose angegebene Thatsache, dass sich eine Uranoxydullösung gegen übermangansaures Kali ähnlich verhalte, wie die Lösung eines Eisenoxydulsalzes, und dass man davon zur qualitativen Nachweisung des Uranoxyduls bei Gegenwart von Uranoxydverbindungen Gebrauch machen könne, unternahm ich eine Reihe von vorläufigen Versuchen, um mir die Ueberzeugung zu verschaffen, ob gleiche Mengen einer Uranoxydulverbindung, dieselbe Menge einer Chamäleonlösung zur Höheroxydation erfordern würden oder nicht. Da nun wirklich das Volum des angewendeten Chamäleons beinahe für alle Versuche constant blieb, lag der Gedanke nahe, dieses Verhalten zur quantitativen Bestimmung des Urans anzuwenden.

Es wurden zu diesem Ende folgende Uranverbindungen geprüft und zwar: schwefelsaures, salpetersaures und essigsaures Uranoxyd nebst dem Uranoxychlorid (U_2O_2Cl). Die Versuche mit dem phosphorsauren Uranoxyd sind noch nicht abgeschlossen.

Im Allgemeinen wurde wie folgt verfahren. Von jedem der vier Uransalze wurde eine Lösung bereit und von dieser zu jedem Versuche 10 C.C. angewendet, welche mittelst einer Pipette in ein Kölbchen gefüllt, wozu etwas Schwefelsäure und einige Stückchen chemisch reinen Zinkes hinzugefügt wurden, um in der Wärme das Oxyd zu Oxydul zu reduciren. Selbstverständlich war das Kochfläschchen verkorkt und durch eine in Wasser mündende Glasröhre der Luftzutritt abgesperrt. Schon nach einigen Minuten des Erhitzens ändert die Flüssigkeit ihre Farbe und wird gelblichgrün, später meergrün. Da aber bei einigen Versuchen, wobei die Reduction nur *wenige* Minuten währte, differirende Resultate erhalten wurden, war es nöthig bei jeder späteren Bestimmung die zur Reduction erforderliche Zeit anzumerken, um das Minimum derselben kennen zu lernen, da offenbar die Farbe allein keinen vollkommen sicheren Anhaltspunkt bietet zur Beurtheilung, ob die Reduction beendet sei oder nicht.

Die Oxydullösung wurde dann in ein Becherglas entleert mit sehr viel Wasser (bis zur vollkommenen Farblosigkeit) verdünnt, und nach Zusatz von etwas Schwefelsäure mit der Chamäleonlösung titrirt. Das Ende der Operation lässt sich ausgezeichnet gut erkennen.

Um nun ein Maass der Genauigkeit für diese Methode zu erhalten wurde stets zwei- oder dreimal aus je 50 C.C. derselben angewendeten Uraulösung, das Uran als Uranoxydoxydul mit Beobachtung aller, von Rammelsberg angegebenen Vorsichtsmassregeln bestimmt und dann die auf Uranoxyd berechneten Zahlen mit einander verglichen.

Belege:

4) Versuche mit schwefelsaurem Uranoxyd.

Dasselbe wurde durch Auflösung von reinem Uranoxyd (denn es enthielt bloss Spuren von Alkalien) in verdünnter Schwefelsäure dargestellt.

Je 10 C.C. brauchten:

Versuche	Chamäleonlösung	die Reduction währte
1.	1,1 C.C.	7 Minuten
2.	1,1 "	10 "
3.	1,1 "	10 "
4.	1,1 "	15 "
5.	1,1 "	20 "

Die Menge der verbrauchten Chamäleonlösung blieb also constant. Da nun 2,9 C.C. der Titirflüssigkeit 0,0143 Grm. Eisen entsprechen*), so ergibt sich, wenn man die Zahl 60 als Aequivalent des Urans der Berechnung zu Grunde legt, für jeden Cubikcentimeter des Chamäleons 0,01268 Grm. Uranoxyd. Verrichtet man nun die Multiplication von 1,1 mit dem angeführten Factor, so erhält man für je 10 CC. der angewendeten Uranflüssigkeit — 0,013948 Grm. Uranoxyd.

Zwei Bestimmungen nach der gewöhnlichen Weise lieferten übereinstimmend 0,0695 und 0,0695 Grm. Uranoxydoxydul**).

Berechnet man daraus das Uranoxyd und dividirt mit 5, so erhält man 0,01416 Grm. Uranoxyd, was nur um 0,00021 Grm. mit der massanalytischen Bestimmung differirt. —

Eine zweite Reihe von Versuchen mit einer concentrirten Uranoxydlösung, ergab eben so günstige Resultate.

2) Versuche mit einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Uranoxyd.

Versuche	Chamäleonlösung	die Reduction dauerte
1.	2,8 C.C.	10 Minuten
2.	2,8 "	15 "
3.	2,8 "	20 "
4.	2,8 "	30 "
5.	2,8 "	45 "
6.	2,8 "	60 "

Berechnet man daraus die Menge an Uranoxyd, so resultirt $0,01268 \times 2,8 = 0,035504$ Grm. U_2O_3 . Zwei Versuche auf gewichtsanalytischem Wege gaben 0,107 Grm. und 0,107 Grm. Uranoxydoxydul, woraus 0,021805 Grm. U_2O_3 für je

*) Das Chamäleon wurde mit schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak gestellt und zwar mit 0,1 Grm., entsprechend obiger Eisenmenge.

**) Von diesen und den folgenden Uranoxydoxydulmengen sind immer 0,0015 Grm. Filterasche schon in Abrechnung gebracht.

10 C.C. der Uranoxydlösung resultiren. Bei Vergleichung dieser und der obigen Zahl zeigt sich eine bedeutende Differenz. Ein dritter Versuch auf gewöhnliche Weise lieferte wieder 0,107 Uranoxydoxydul. Die Bestimmungen waren hiernach auf trockenem und auf nassem Wege constant, so dass man ihre Abweichung nur auf die Weise erklären kann, dass sich wahrscheinlich durch die reducirende Wirkung des Zinkes eine niedere Oxydationsstufe des Stickstoffes bildet, die dann zur Höheroxydation, ebenfalls eine bestimmte Menge des übermangansauren Kali's erfordert.

3) Versuche mit essigsaurem Uranoxyd.

Das Salz wurde in Wasser gelöst und etwas Schwefelsäure hinzugefügt. Weil die früher angewendete Chamäleonlösung verbraucht war, wurde eine andere zu den Versuchen zubereitet, von der 3,8 C.C. einer Eisenmenge von 0,0143 Grm. entsprachen. Der Factor ist deshalb für jeden Cubikcentimeter der Titirflüssigkeit gleich 0,0094286 Grm. U_2O_3 . —

Versuche	Chamäleonlösung	Dauer der Reduction
1.	1,8 C.C.	5 Minuten
2.	2,4 "	7 "
3.	2,7 "	10 "
4.	2,7 "	15 "
5.	2,7 "	20 "
6.	2,7 "	20 "

Im 1. und 2. Falle war demnach die Reduction noch nicht vollendet, es kann deshalb 2,7 zur Grundlage der Berechnung genommen werden. $2,7 \times 0,0094286 = 0,02547$ Grm. U_2O_3 . Zwei Bestimmungen auf trockenem Wege ergaben die Zahlen 0,1195 und 0,120 Grm. Uranoxydoxydul. Die erstere entspricht 0,02435 Gr. U_2O_3 , die zweite 0,024455 Grm. U_2O_3 . Der Unterschied mit der massanalytischen Bestimmung ist deshalb 0,0011 und 0,001 Grm.

4) Versuche mit einer salzsauren Lösung des Uranoxydes.

Versuche	Chamäleonlösung	Dauer der Reduction
1.	4,7 C.C.	6 Minuten
2.	5,5 "	8 "
3.	5,6 "	10 "
4.	5,6 "	15 "
5.	5,6 "	20 "
6.	5,6 "	25 "
7.	5,6 "	30 "

Für 1 und 2 war die Reduction noch nicht vollkommen erfolgt. $5,6 \times 0,0094286 = 0,05280016$ Grm. U_2O_3 .

Nach der gewöhnlichen Methode erhielt ich einmal 0,260 Grm., dann 0,2605 Uranoxydoxydul, woraus sich 0,0529828 und 0,053084 Gr. Uranoxyd für je 10 C.C. der Uranoxydlösung berechnet.

Die Differenz dieser, mit dem oben angeführten Resultate beträgt deshalb bloß 0,00018 und 0,0001 Grm. Eine zweite Reihe von 6 Versuchen mit einer anderen Uranoxydlösung befriedigte eben so gut.

Aus dem Ganzen folgt:

1) Das Uran lässt sich mit Chamäleon titiren und zwar eignen sich am besten dazu seine schwefelsaure und die Chlor-Verbindung.

2) Die Farbenänderung bei der Reduction des Oxyds zu Oxydul ist kein sicheres Merkmal, dass diese beendet sei, sondern es ist bloß die Länge der Reduction zu berücksichtigen und zwar reicht $\frac{1}{4}$ Stunde für kleinere und $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde für grössere Mengen einer Uranverbindung hin.

3) Das salpetersaure Uranoxyd ist zur Titrirung nicht zu empfehlen, es wäre denn, dass auf Grund noch vieler zu machender Versuche, ein empirischer Factor aufgestellt werden könnte.

Obgleich die Versuche mit phosphorsaurem Uranoxyd noch nicht abgeschlossen sind, so kann doch schon constatirt werden, dass diese Methode sich auch hiebei vollkommen eignet und auf diese Weise eine indirecte Bestimmung der Phosphorsäure zulässt.

XXI.

Beitrag zur spectralanalytischen Nachweisung der Alkalien.

Von

Ant. Belohoubek.

Da ich in letzter Zeit viel mit der spectralanalytischen Prüfung der Mineralien auf den Gehalt von Alkalimetallen zu thun hatte, suchte ich die gewöhnliche oft sehr zeitraubende