XLII.

Ueber die Verbindungen der Phosphorsäure und Arseniksäure mit Uranoxyd. Untersuchung des Chalkoliths und Uranits. Vorschlag zu einer neuen Bestimmungsweise der Arseniksäure.

Von

G. Werther.

Die seltsame Abweichung, welche unter allen bisher bekannten Oxyden das Uranoxyd in seinen Verbindungen mit Säuren zeigt und die Peligot veranlasste, in jenem Oxyd ein sauerstoffhaltiges Radical anzunehmen (ΨO_2), und andererseits wiederum die grosse Regelmässigkeit, nach welcher die Salze jenes Oxyds fast alle 1 Atom Säure auf 1 Atom Basis enthalten — analog den Basen mit 1 Atom Sauerstoff —, bewog mich, die phosphorsauren und arseniksauren Salze jenes Oxyds zu untersuchen. Denn bei diesen beiden letzteren Säuren musste es sich nach meiner Voraussetzung zeigen, ob auch das Uranoxyd, wie die andern Basen, Salze mit ihnen lieferte, die bis auf 3 Atome Oxyd enthielten, in denen also das ungewöhnliche Sauerstoffverhältniss der Basis zur Phosphorsäure oder Arseniksäure = 9 : 5 eintrat, oder ob nur, gleich den anderen Oxyden mit 3 At. Sauerstoff, 1 At. Uranoxyd in die Verbindung eintrat. Im letzteren Fall würde dann gerade bei dem phosphorsauren und arsensauren Uranoxyd eine Anomalie, in Bezug auf seine übrigen Salze, aber eine Uebereinstimmung mit der Verbindungsweise der anderen, 3 At. Sauerstoff enthaltenden Oxyde Statt haben. Es würde sich freilich, selbst wenn es Salze dieser Art mit einem Sauerstoffverhältniss von 9 : 5 giebt, dennoch nichts für die Hypothese Péligot's daraus schliessen lassen,

aber es würde sich dadurch eine gewisse Regelmässigkeit in der sonst so aussergewöhnlichen Verbindungsweise jenes Oxydes ergeben, die zu einer genauern Untersuchung der beiden andern Oxyde, die dem Uranoxyde mehr oder weniger ähnlich sind, — des Antimonoxys und Wismuthoxys — auffordert. Es würde unter diesen Verhältnissen das Uranoxyd der Typus einer Classe von Oxyden sein, die, obwohl 3 At. Sauerstoff enthaltend, dennoch die Sättigungscapacität der einatomigen Basen besitzen. Es ist übrigens noch zu früh, darüber eine Theorie aufzustellen. Erst müssen noch mehr analoge Fälle gesammelt werden. Vorläufig stehen die Verbindungen des Uranoxys mit Säuren noch den basischen Salzen des Eisenoxys, Wismuthoxys und Antimonoxys zur Seite.

Die Salze, welche das Uranoxyd mit Phosphorsäure und Arsensäure liefert, sind bisher noch sehr wenig untersucht. Wir kennen durch genaue Analysen nur die in der Natur vorkommenden Verbindungen der Phosphorsäure mit Uranoxyd und Kupferoxyd — den Chalkolith — und mit Kalkerde, den Uranit. Ueber die künstlichen Verbindungen der Phosphorsäure mit Uranoxyd scheinen theils die ältern Notizen von Richter in die Lehrbücher übergegangen zu sein, theils die von Berzelius, welcher aber, wie er mir mündlich mittheilte, nicht selbst das von ihm mit der Formel $\text{U}^{\text{III}} \text{P}^{\text{III}}$ bezeichnete Salz dargestellt und untersucht hat. Das Salz, welches L. Gmelin (Handbuch der Chemie, 4. Aufl. Bd. II, S. 605), als von Laugier dargestellt, mit der Formel $2 \text{U}^{\text{III}}, \text{P}^{\text{III}}, 10 \text{H}$ anführt, ist, wie aus dem weiter unten Folgenden erhellt, wahrscheinlich ammoniakhaltig gewesen.

Von den Verbindungen der Arsensäure mit Uranoxyd findet man weder in den Lehrbüchern der Chemie, noch in einzelnen Abhandlungen irgend eine Notiz. Ich werde die Versuche, welche ich in Bezug auf Darstellung und Zusammensetzung beider Arten Salze angestellt habe, in Folgendem anführen.

Phosphorsaures Uranoxyd.

Zwei Verbindungen sind es, welche die Phosphorsäure mit Uranoxyd eingeht, indem sie von der Basis 1 oder 2 At. aufnimmt. Es scheint auch eine Verbindung mit 3 At. Oxyd zu existiren, jedoch nicht im isolirten Zustande, sondern wahrscheinlich in Verbindung mit dem zwei Atome enthaltenden Salze.

I.

Wenn Uranoxyd mit wenig Phosphorsäure übergossen wird, so bildet sich eine hellgelbe Salzmasse, die sich beim Kochen theilweise löst, theilweise zurückbleibt. Letztere besteht, wenn nur hinreichend Phosphorsäure vorhanden war, um überhaupt das Uranoxyd zu binden, nach dem Auswaschen mit Wasser aus einem Salze, welches 2 At. Uranoxyd und 1 At. Phosphorsäure enthält. Die gelbe phosphorsaure Lösung setzt, wenn sie concentrirt genug ist, beim längeren Stehen über Schwefelsäure ein citronengelbes Salz in deutlichen, eng zusammengruppirten und nicht messbaren Krystallen ab. Diese bestehen aus:

	Berechnung*).	Versuche.			
		I.	II.	III.	IV.
Phosphorsäure in 100 Theilen	27,47	—	26,7	—	27,49
Uranoxyd	55,20	—	55,9	54,6	—
Wasser	17,33	17,9	16,8	17,2	—

Die Krystalle verlieren bei gelinder Wärme einen Theil ihres Wassers und werden dadurch matt und *hellgelb*; das letzte Wasser geht erst in der Rothglühhitze fort, wobei das Salz sich aufbläht, ohne selbst beim stärksten Feuer zu schmelzen oder etwas Phosphorsäure abzugeben.

Die Analyse dieses, so wie der übrigen phosphorsauren Uransalze ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Zunächst habe ich vergeblich versucht, durch Kochen mit concentrirten Lösungen der fixen Alkalien sie zu zersetzen; stets nach lange andauerndem Kochen mit erneuter Lauge bleibt ein Theil des Salzes unzersetzt. Durch Schmelzen mit dem Alkali gelangt man nicht besser zum Ziel; denn wenn auch das Salz sich zersetzt, so geht dennoch beim Abfiltriren des phosphorsauren Alkali's Uranoxyd oder vielleicht phosphorsaures Uranoxyd, in Kali gelöst, mit durch das Filter. Durch Schmelzen mit Barythydrat

*) P = 392,3. U = 746,36. H = 12,5. Mg = 151,33. Ich habe für das Uran die Wertheim'sche Atomzahl (d. Journ. XXIX, 212) genommen, weil die essigsauren Doppelsalze, welche Wertheim zur Ermittlung des Atomgewichts anwandte, vor allen andern die schärfste Bestimmung zulassen, da sie sehr leicht vollkommen rein erhalten, bequem zersetzt werden können und getrocknet nur zwei Wägungen erforderten.

und Ausziehen mit kohlensaurem Ammoniak gelang die Zersetzung auch nicht, denn es löste sich nicht alles Uranoxyd im kohlensauren Ammoniak auf. Dasselbe war der Fall nach dem Erhitzen mit kohlensaurem Bleioxyd und Ausziehen mit Essigsäure. Die Methode, welche Philipps bei der Analyse des Chalkoliths anwandte, die Phosphorsäure an Blei zu binden, ist nicht rathsam, da die Salpetersäure, welche zur Auflösung der Verbindung nothwendig ist, einen Theil des phosphorsauren Bleioxyds in Lösung behält. Berzelius's Methode der Schmelzung mit kohlensaurem Natron schien bessere Resultate zu geben, war aber, wie es auch Berzelius selbst schon bemerkt, nicht ganz zuverlässig, denn es löst sich, wenn nicht zufällig gerade nur die Menge des kohlensauren Alkali's angewendet wird, welche zur Bindung der Phosphorsäure und des Uranoxyds ausreicht, stets Uranoxyd im kohlensauren Alkali auf und muss alsdann aus dem Filtrat durch Neutralisation mit Salzsäure und Uebersättigen mit Ammoniak ausgeschieden, filtrirt und als zweibasisch-phosphorsaures Uranoxyd in Abrechnung gebracht werden. Nach vielen anderweiten Versuchen glückte mir am besten folgende Methode: Ich schmolz weinsaures Kalinatron im Platintiegel, verkohlte bei eben hinreichender Hitze ohne Luftzutritt und trug dann die gewogene Menge des phosphorsauren Uranoxyds ein. Es bedarf nur einer so lange andauernden Erhitzung, dass die schwarze Masse vollständig geschmolzen ist; dann ist alles Uranoxyd zu Oxydul reducirt, das phosphorsaure und überschüssige kohlensaure Natron lässt sich, ohne dass nur eine Spur Uranoxyd folgt, mit Wasser ausziehen und das Uranoxydul, mit Kohle gemengt, bleibt auf dem Filter. Zwei Vorsichtsmaassregeln sind aber hierbei zu beobachten, ohne welche Phosphorsäure reducirt und der Platintiegel durchgeschmolzen wird. Erstens darf nicht das phosphorsaure Uranoxyd auf dem Boden des Tiegels liegen und dann erst das weinsaure Doppelsalz eingetragen werden, und zweitens muss die Hitze nicht unnöthigerweise über die Rothgluth, wobei die Zersetzung stattfindet, verstärkt und zu lange angehalten werden. Bisweilen zeigen sich kleine Flämmchen während des Schmelzens im Tiegel, sie bestehen aber nur aus Kohlenoxyd. Das Filtrat, in welchem sich die Phosphorsäure befand, wurde mit Salzsäure abgessätigt, mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt

und durch schwefelsaure Magnesia-Lösung gefällt. Nach 4—5 Stunden schon konnte der Niederschlag filtrirt werden und das Filtrat zeigte, wenn mit ammoniakhaltigem ($\frac{1}{8}$ des Volumens) Wasser ausgewaschen war, keine Spur des Doppelsalzes nach dem Abdampfen und Wiederlösen; auch Eisenchlorid zeigte in der mit Essigsäure abgesättigten Lösung keine Reaction. Diese Methode der Phosphorsäurebestimmung ist im vorliegenden Falle *) bequem und die Resultate durchaus befriedigend. Das auf dem Filter befindliche Uranoxydul wurde in Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak gefällt und geglüht. Statt dieser Methode habe ich auch eine andere Art der Reduction angewendet, die ziemlich gute Resultate gab. Es wurde das phosphorsaure Uranoxyd in Wasserstoffgas so lange stark geglüht, bis die ganze Masse grün war, und dann mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und Natron geschmolzen. Es tritt aber bisweilen, da nur ein Theil des Oxyds zu Oxydul reducirt wird, eine nachherige Lösung des Oxyds im kohlen-sauren Salze ein. Die Resultate der auf die vorher genannte Weise mit gutem Erfolg angestellten Analysen sind nun folgende:

- 1) 0,823 Grm. verloren bei 100° 0,062 = 7,5 p. C., bei 120° 0,084 = 10,2 p. C., bei 160° lange Zeit 0,11 = 13,3 p. C., geglüht 0,145 = 17,9 p. C.
- 2) 1,036 Grm. verloren geglüht 0,174 = 16,8 p. C. und gaben 0,43 Mg, $\ddot{P} = 0,2763 \ddot{P} = 26,7$ p. C. und 0,569 $\dot{U} \ddot{U} = 0,5798 \ddot{U} = 55,96$ p. C.
- 3) 1,017 Grm. verloren bei 110° 0,123 = 12,1 p. C., geglüht 0,174 = 17,2 p. C. und gaben 0,545 $\dot{U} \ddot{U} = 0,5552 \ddot{U} = 54,6$ p. C.
- 4) 0,75 Grm. gaben 0,32 Mg, $\ddot{P} = 0,206 \ddot{P} = 27,49$ p. C.

Behandelt man dieses krystallisirte phosphorsaure Uranoxyd mit Wasser, so zersetzt es sich, indem Phosphorsäure und ein wenig Uranoxyd sich löst und ein mehrbasisches phosphorsaures Uranoxyd zurückbleibt. Löst man es in Phosphorsäure auf und fällt mit Ammoniak, so scheidet sich ein gelbes Salz aus, welches nach dem Auswaschen noch Ammoniak enthält.

*) S. Weber's Abhandlung über die Bestimmung der Phosphorsäure, in Pogg. Ann. LXXIII, 137.

II.

Die Verbindung der Phosphorsäure mit 2 At. Uranoxyd erhält man auf verschiedene Weise: entweder, indem man Uranoxyd mit Phosphorsäure behandelt, oder indem man essigsaureres Uranoxyd mit Phosphorsäure versetzt, oder wenn salpetersaures Uranoxyd mit $\text{Na}_2 + \text{H} \ddot{\text{P}}$ gefällt wird. Jedoch haben die auf diese verschiedenen Weisen dargestellten Salze nicht gleichen Wassergehalt. Sie sind alle von hellgelber Farbe und meist krystallinisch, wenigstens unter dem Mikroskop gesehen, in Wasser und Essigsäure unlöslich, in Mineralsäuren und in einem Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak löslich.

A. Die Verbindung der Phosphorsäure mit 2 At. Uranoxyd, dargestellt durch Behandeln des Uranoxyds mit verdünnter Phosphorsäure und Auswaschen, ist nicht krystallinisch, ändert beim Glühen die hellgelbe Farbe in dunkelgelbe um und nimmt beim Erkalten erstere wieder an.

- 1) 1,636 Grm. verloren bis 120° 0,115, von da an bis 180° 0,1155 = 7,03 p. C., beim Glühen 0,158 = 9,658 p. C.
- 2) 1,045 Grm. verloren geglüht 0,101 = 9,665 p. C., gaben $0,74 \text{ U} \ddot{\text{U}} = 0,754 \ddot{\text{U}} = 72,16 \text{ p. C.}$
- 3) 1,407 Grm. geglühtes Salz lieferten $1,112 \text{ U} \ddot{\text{U}} = 1,133 \ddot{\text{U}} = 80,5 \text{ p. C.}$ und $0,423 \text{ Mg}_2 \ddot{\text{P}} = 0,27 \ddot{\text{P}} = 19,2 \text{ p. C.}$
Sauerstoff der $\ddot{\text{P}} : \ddot{\text{U}} = 10,8 : 13,4 = 1 : 1,24 = 5 : 6,2$.
- 4) 1,043 Grm. ungeglühtes Salz gaben $0,293 \text{ Mg}_2 \ddot{\text{P}} = 0,1874 \ddot{\text{P}} = 17,96 \text{ p. C.}$

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist demnach:

	Berechnet.	I.	Gefunden.	II.	III.
Uranoxyd	72,77	—	72,16	—	—
Phosphorsäure	18,11	—	—	—	17,96
Wasser	9,12	9,658	9,665	—	—

Da dieses Salz zwischen 120° und 170° kein Wasser weiter verliert, als 7,03 p. C., und das übrige erst bei stärkerer Hitze, so ist man berechtigt, diese Quantität, welche sehr nahe 3 At. entspricht (berechnet müssten es 6,9 sein), als Krystallwasser und das letzte Atom als wesentlich zur Constitution des Salzes gehörig zu betrachten. Diese Annahme wird auch durch

das Verhalten der folgenden phosphorsauren Salze bestätigt. Man könnte auch für das phosphorsaure Salz mit 1 At. Uranoxyd die Formel so schreiben: $(\ddot{U} + 2 \ddot{H}) \ddot{P} + 3 \ddot{H}$, und dann müsste dasselbe bei mässiger Hitze der Rechnung nach 10,5 p. C. verlieren. Zwar gab auch unter den obigen Analysen No. 1 bei 120° 10,2 p. C. und No 3 bei 110° 12,1 p. C.; aber da beide schon wenige Grade über 120° noch Wasser verlieren und dieses durch lange anhaltende Temperatur bei 170—200° fast völlig entfernt werden kann, so habe ich die Formel $\ddot{U} \ddot{P} + 5 \ddot{H}$ vorgezogen, als einen Ausdruck der Resultate der Analyse.

Wird das geglühte $\ddot{U}_2 \ddot{P}$ mit Wasser befeuchtet und dann über Schwefelsäure getrocknet, so nimmt es 3 At. Wasser (der Rechnung nach 7,01 p. C., der Analyse nach 6,86 p. C.) wieder auf, welche sich bis 175° austreiben lassen.

B. Phosphorsaures Uranoxyd, dargestellt durch Hinzufügen von Phosphorsäure zu einer Lösung von essigsaurem Uranoxyd, so lange noch ein Niederschlag entsteht, ist nach dem Auswaschen ein deutlich krystallinisches Pulver von etwas dunklerem Gelb als das vorhergehende und zeigt beim Glühen dieselbe Erscheinung. Es besteht, bei ungefähr 60° getrocknet, aus:

	Berechnet.	Wasserhaltiges Salz.		Wasserfreies Salz.	
		Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.		III.
Uranoxyd	68,10	—	67,93	80,08	80,1
Phosphorsäure	16,94	—	—	19,92	19,9
Wasser	14,96	15,74	15,2	—	—

- 1) 1,341 Grm. verloren bis 120° 0,171 = 12,9 p. C. Von da an trat der erste Wasserverlust bei 260° ein, 0,191 = 14,25 p. C. und zuletzt beim Glühen 0,211 = 15,74 p. C.
- 2) 1,29 Grm. verloren beim Glühen 0,196 = 15,2 p. C. und gaben 0,86 $\ddot{U} \ddot{P}$ = 0,8763 $\ddot{U} \ddot{P}$ = 67,93.
- 3) 0,444 Grm. geglühtes Salz gaben 0,138 $\ddot{Mg}_2 \ddot{P}$ = 0,08828 $\ddot{P}$ = 19,9 p. C. und 0,349 $\ddot{U} \ddot{P}$ = 0,3557 $\ddot{U} \ddot{P}$ = 80,1 p. C. Sauerstoffverhältniss der $\ddot{P} : \ddot{U}$ = 0,04947 : 0,05951 = 1 : 1,23 = 5 : 6,15.

Der Wassergehalt ist so hoch über der berechneten Zahl für 7 Atome, dass man eben so gut 8 Atome, welche 16,74 p. C. erfordern, annehmen könnte. Indessen ist der durch

Analyse No. 2 erhaltene Uranoxydgehalt zu hoch, denn das Salz mit 8 Atomen würde nur 66,67 p. C. $\ddot{\text{U}}$ enthalten und es ist wahrscheinlicher, dass die Analyse ein Uranoxyd ohne einen Verlust, als einen Ueberschuss ergeben haben wird.

Dieses Schwanken des Wassergehalts veranlasste mich jedoch, da ich das eben erwähnte Salz nicht lufttrocken, sondern in einem mässig erhitzten Wasserbade getrocknet, analysirt hatte, zu einer wiederholten Darstellung des Salzes und erneuerten Untersuchung seines Wassergehalts:

1,002 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren im Wasserbade und bis 120° 0,021 = 2,19, bis 160° 0,0215, von da ab nichts mehr bis zum schwachen Glühen, und der Verlust war zuletzt 0,185 = 18,46 p. C. Auf die frühere Weise durch Schmelzen zersetzt, wurden erhalten 0,637 $\dot{\text{U}}$ $\ddot{\text{U}}$ = 0,6491 $\ddot{\text{U}}$ = 64,78 p. C.; die Phosphorsäure ging verloren.

Das lufttrockne Salz hat demnach die Zusammensetzung:

und von seinem Wassergehalt gehen schon bei ungefähr 60° fast 2 Atome weg. Nach dieser Formel ist seine Zusammensetzung alsdann:

	Berechnet.	Gefunden.
2 Atome Uranoxyd	65,30	64,78
1 Atom Phosphorsäure	16,26	—
9 Atome Wasser	18,44	18,46

C. Das durch gegenseitige Zersetzung des neutralen phosphorsauen Natrons ($\dot{\text{Na}} + 2 \ddot{\text{H}} \ddot{\ddot{\text{P}}}$) und $\ddot{\text{U}}$ $\ddot{\ddot{\text{N}}}$ erhaltene Salz, dem vorigen, welches bei 60° getrocknet ist, im Ansehen sehr ähnlich, ist auch ganz so wie dieses zusammengesetzt. Es besitzt denselben Wassergehalt und verliert bis 120° 6 Atome davon, das 7. erst beim Glühen. Die Resultate der Analyse sind: 0,643 Grm. verloren bis 120° 0,083 = 12,91 p. C. (die Rechnung fordert 12,84), gegläht 0,097 = 15,08 p. C. Sie gaben 0,429 $\dot{\text{U}}$ $\ddot{\text{U}}$ = 0,4371 = 67,97 p. C. und 0,166 $\text{Mg}_2 \ddot{\ddot{\text{P}}}$ = 0,1062 $\ddot{\ddot{\text{P}}}$ = 16,51 p. C.

D. Endlich erhielt ich noch ein Salz von derselben Zusammensetzung, als ich, um ein dreibasisches phosphorsaures Uranoxyd darzustellen, basisch-phosphorsaures Natron ($\dot{\text{Na}}_3 \ddot{\ddot{\text{P}}}$) unvollständig mit salpetersaurem Uranoxyd fällte, den Nieder-

schlag abfiltrirte und dann das Filtrat mit einem Ueberschuss von salpetersaurem Uranoxyd versetzte. Es fiel ein hellgelbes, wenig krystallinisches Pulver, von welchem eine ungewogene Menge analysirt wurde. Sie gab geglüht:

0,481 $\ddot{U}$ $\ddot{U}$ = 0,4902 $\ddot{U}$ auf 0,181 $\dot{Mg}_2$ $\ddot{P}$ = 0,1157 $\ddot{P}$; das

Sauerstoffverhältniss der $\ddot{P}$: $\ddot{U}$ = 1 : 1,23 = 5 : 6,15.

1,764 Grm. verloren bis 120° 0,231 = 13,1 p. C., geglüht 0,28 = 15,87 p. C.

III.

A. Wenn salpetersaures Uranoxyd mit einem Ueberschuss von $\dot{Na}_2$ $\ddot{P}$ versetzt wird, so fällt ein dunkelgelbes, zusammenbackendes Salz nieder, welches sich bei noch mehr Zusatz von $\dot{Na}_2$ $\ddot{P}$ fast ganz wieder löst. Vermeidet man letzteres und wäscht den Niederschlag völlig aus, so erhält man ein dunkelgelbes, zusammengebackenes Pulver, welches, wie die übrigen phosphorsauren Uransalze, unlöslich in Wasser ist, aber durch Essigsäure zersetzt wird. Diese Säure färbt sich gelb und nimmt Uranoxyd und Natron auf. Ich untersuchte zuerst das gelbe Pulver und fand, dass eine ungewogene Menge 0,176 $\dot{Mg}_2$ $\ddot{P}$ = 0,1126 $\ddot{P}$ auf 0,53 $\ddot{U}$ $\dot{U}$ = 0,5401 $\ddot{U}$ gab, d. i. Sauerstoff der $\ddot{P}$: $\ddot{U}$ = 0,0631 : 0,0904 = 5 : 7,15;

0,872 Grm. beim Glühen 0,051 verloren und dann zerlegt 0,594

$\dot{U}$ $\ddot{U}$ = 0,6053 $\ddot{U}$ und 0,197 $\dot{Mg}_2$ $\ddot{P}$ = 0,1260 $\ddot{P}$ gaben.

Das Sauerstoffverhältniss der $\ddot{P}$: $\ddot{U}$ ist auch in der letzten Analyse = 1 : 1,43 = 5 : 7,15, d. h. entweder 10 : 15 oder genauer 15 : 21. Ich hielt daher dieses Salz für ein Gemenge zweier phosphorsaurer Uranoxyde, und zwar eines dreibasigen und eines zweibasigen, etwa nach der Formel: $\ddot{U}_2$ $\ddot{P}$ + $\ddot{U}_3$ $\ddot{P}$ (Sauerstoffverhältniss = 10 : 15) oder $\ddot{U}$ $\ddot{P}$ + 2 ($\ddot{U}_3$ $\ddot{P}$) (Sauerstoffverhältniss $\ddot{P}$: $\ddot{U}$ = 15 : 21). Indessen ergab sich doch, wenn in letzterer Analyse alle Producte zusammengezählt wurden, ein Verlust. Dieser war, wie sich durch die Behandlung mit Essigsäure zeigte, Natron, denn die essigsäure Lösung, mit Ammoniak gefällt und filtrirt, hinterliess beim Verdampfen und Glühen kohlen-saures Natron. Um daher zu ermitteln, in welchem Verhältnisse dieses Alkali beigemengt und ob es vielleicht

in Verbindung mit dem phosphorsauren Salze vorhanden sei, wurden 0,467 Grm. mit Essigsäure behandelt, das Filtrat eingedampft und gegläht und der Rückstand gewogen. Letzterer betrug 0,386 und der vom geglähten Filtrat 0,088 = 18,84 p. C. Er war, nachdem die Kohle der Essigsäure völlig zerstört und anhaltend der Platintiegel in der Rothgluth erhalten worden, ganz gelb, unlöslich in Wasser und dieses ohne Reaction auf Lakmuspapier, löslich in Essigsäure; er bestand aus Uranoxyd-Natron. Nimmt man an, dass auf 2 Atome phosphorsaures Uranoxyd ($\ddot{\text{U}}_2 \ddot{\text{P}}$) 1 Atom Uranoxyd-Natron das untersuchte Salz enthalten habe, — was mit dem Sauerstoffverhältnisse der oben angeführten Analysen am besten übereinstimmt, so musste der Verlust durch Essigsäure, d. h. das Uranoxyd-Natron 19,61 p. C. ausmachen; die Analyse ergab 18,84 p. C. Das gelbe Salz, welches durch Hinzufügen einer Lösung von $\dot{\text{N}}\text{a}_3 \ddot{\text{P}}$ zu $\ddot{\text{U}} \ddot{\text{N}}$ gebildet wird, besteht demnach aus einer chemischen Verbindung des Uranoxyd-Natrons mit phosphorsaurem Uranoxyd nach der Formel: $2 (\ddot{\text{U}}_2 \ddot{\text{P}}) + \dot{\text{N}}\text{a} \ddot{\text{U}} + 3 \dot{\text{H}}$, oder, — da man nach den Gesetzen der Verwandtschaftskraft nicht wohl annehmen kann, dass eine so starke Basis, wie Natron, bei Gegenwart einer starken Säure, wie Phosphorsäure, mit einer so schwachen Säure, wie das Uranoxyd ist, verbunden sei, — aus einer Doppelverbindung von $(\dot{\text{N}}\text{a} + \ddot{\text{U}}_2) \ddot{\text{P}} + \ddot{\text{U}}_3 \ddot{\text{P}}$, deren erstes Glied der Zusammensetzung des Uranits analog ist. Vielleicht ist dieses Salz auch nur ein Gemenge aus zwei oder drei andern.

Dasselbe Salz erhielt ich gleichfalls, als ich eine Lösung von $\dot{\text{N}}\text{a}_3 \ddot{\text{P}}$ mit einer zur Zersetzung nicht hinreichenden Menge salpetersauren Uranoxyds fällte. Als ich nach Entfernung des Niederschlags durch Filtration die abgelaufene Lösung mit Ueberschuss von dem Uransalze versetzte, fiel das phosphorsaure Salz mit 2 Atomen Uranoxyd, dessen Analyse oben II, D angeführt ist. Die Zersetzung der beiden auf einander wirkenden Salze bei der Bildung des Doppelsalzes ist demnach so: $5 \ddot{\text{U}} \ddot{\text{N}}$ und $2 \dot{\text{N}}\text{a}_3 \ddot{\text{P}} = 5 \dot{\text{N}}\text{a} \ddot{\text{N}}$ und $2 \ddot{\text{U}}_2 \ddot{\text{P}} + \dot{\text{N}}\text{a} \ddot{\text{U}}$ oder $(\dot{\text{N}}\text{a} + \ddot{\text{U}}_2) \ddot{\text{P}} + \ddot{\text{U}}_3 \ddot{\text{P}}$.

B. Wenn die Fällung so bewerkstelligt wird, dass man durch einen Ueberschuss des $\dot{\text{N}}\text{a}_3 \ddot{\text{P}}$ einen Theil des gelben Nieder-

schlags wieder löst, und man untersucht den zurückbleibenden Antheil, so findet man das Sauerstoffverhältniss der $\ddot{\text{P}} : \ddot{\text{U}} = 5 : 6,75 = 20 : 27$. Es ist aber dieses Salz nicht $\ddot{\text{U}}, \ddot{\text{P}}_4 = 4 \ddot{\text{U}}, \ddot{\text{P}} + \ddot{\text{U}}$, sondern ein Gemenge von mehreren Verbindungen, denn mit Essigsäure behandelt und diese Lösung eingedampft und geglüht, erhält man ein Gemisch von $\text{Na } \ddot{\text{U}}$ und $\text{Na } \ddot{\text{C}}$, es ist also wahrscheinlich auch phosphorsaures Natron beigemengt, welchem die $\bar{\text{A}}$ 1 Atom Na entzogen hat.

C. Durch eine andere Darstellungsweise glaubte ich das phosphorsaure Uranoxyd mit 3 At. Uranoxyd gewinnen zu können, indem ich eine Lösung des salpetersauren Uranoxyds mit fast gleichem Atomgewicht des $\text{Na}_3 \ddot{\text{P}}$ versetzte. Das niedergefallene Pulver sah nicht, wie das vorige, dunkel, sondern hellgelb aus. Beim Glühen wurde es durch die ganze Masse schwach gelblichgrün und blieb es nach dem Erkalten. Es wurde eine unbestimmte Menge davon untersucht und gab 0,3699 $\ddot{\text{U}}$ auf 0,0729 $\ddot{\text{P}}$, das ist ein Sauerstoffverhältniss von $\ddot{\text{P}} : \ddot{\text{U}} = 5 : 7,6$, also sehr nahe dasselbe wie beim vorigen Salze. Eine Beimengung von freiem Uranoxyd oder Uranoxyd-Natron vermuthend, digerirte ich das Salz mit Essigsäure. Diese zog aber nur eine höchst geringe Menge einer Uranverbindung aus, welche nach dem Abdampfen und Glühen der essigsäuren Lösung gelb blieb, also wahrscheinlich Uranoxyd-Natron war. Sie betrug indess kein $\frac{1}{2}$ p. C., konnte also nicht zur chemischen Verbindung gehören. Das mit Essigsäure behandelte Pulver wurde nachher wieder untersucht und gab 0,3597 $\ddot{\text{U}}$ auf 0,07228 $\ddot{\text{P}}$, d. i. Sauerstoffverhältniss der $\ddot{\text{P}} : \ddot{\text{U}} = 5 : 7,5$, also fast genau dasselbe wie vorher. Demzufolge scheint dieses Salz eine Verbindung der phosphorsauren Salze mit 2 und mit 3 Atomen Uranoxyd zu sein. Es würde nach der Formel

zusammengesetzt sein. Die Entstehung dieser Verbindung aus $5 \ddot{\text{U}}, \ddot{\text{N}}$ und $2 \text{Na}_3 \ddot{\text{P}}$ ist nur dadurch erklärlich, dass das salpetersaure Uranoxyd ein wenig überschüssige Salpetersäure enthielt.

Aus der oben erwähnten Erscheinung, dass das aus dem

salpetersauren Uranoxyd durch $\text{Na}_3 \ddot{\text{P}}$ gefällte gelbe Pulver in einem Ueberschuss des Natronsalzes sich fast ganz wieder auflöst, konnte man schliessen, dass es vielleicht ein Doppelsalz des phosphorsauren Natrons und Uranoxyds gebe. Indess konnte ich aus der gelben Lösung beim Abdampfen zunächst nur $(\text{Na}_2 + \text{H}) \ddot{\text{P}}$ gewinnen, und beim weitem Eindampfen schieden sich immer erst aus der sehr concentrirten Lösung nach einiger Zeit kleine prismatische Krystalle von $\text{Na}_3 \ddot{\text{P}}$ aus, die mit der gelben Mutterlauge innig durchtränkt waren, und diese trocknete zuletzt, ohne deutliche Krystalle abzusetzen, ein.

Zusammensetzung des Uranits und Chalkoliths.

Da durch das Schmelzen mit verkohltem weinsaurem Kalinatron eine sichere und bequeme Trennung des Uranoxyds von der Phosphorsäure zu bewerkstelligen und ich durch die Güte des Herrn Prof. G. Roë im Besitz von sehr gut krystallisirten und ziemlich von Gangart freien Exemplaren des Chalkoliths (von Gunnislake in Cornwall) und Uranits (von Autun) war, so hielt ich es trotz der sehr sorgfältigen Analysen, die Berzelius *) mit jenen Mineralien angestellt, der Mühe für werth, eine nochmalige Untersuchung vorzunehmen, namentlich um den Phosphorsäuregehalt direct zu bestimmen, den Berzelius aus dem Verlust berechnet hatte. Philipps **) hatte zwar die Phosphorsäure als phosphorsaures Bleioxyd bestimmt, indessen man weiss, dass bei der Fällung phosphorsaurer Salze durch Bleisalze in der Regel Gemenge von zweierlei phosphorsauren Bleioxyden niederfallen, und es scheint die Annahme von 16 Gran Phosphorsäure in 80 Gran phosphorsaurem Bleioxyd mehr oder weniger willkürlich, da er das gefällte phosphorsaure Bleioxyd nicht noch einmal zersetzt und seine Bestandtheile untersucht hat. Ich habe selbst Versuche gemacht, die Phosphorsäure durch Bleizucker zu bestimmen, indem ich nachher das gefällte Bleisalz zersetzte. (Dieses kann, beiläufig bemerkt, nicht durch Schwefelsäure geschehen, denn nach dem Glühen bleibt ein Gemenge von phosphorsaurem und schwefelsaurem zurück,

*) Schweigg. Journ. XLIV, 29.

**) Ebend. S. 42.

eben so beim arsensauren Salze.) Die Resultate waren aber sehr unbefriedigend.

Bei der Analyse der beiden oben genannten Mineralien verfuhr ich auf zweifache Weise: Einmal fällte ich das Kupfer aus dem in Salzsäure gelösten Chalkolith durch Schwefelwasserstoff und bestimmte es auf die gewöhnliche Weise; das Filtrat wurde mit Ammoniak gefällt, filtrirt *) und nach dem Trocknen das Filter verkohlt und mit seinem Inhalte in schmelzendes weinsaures Kali-Natron eingetragen. Die Masse wurde mit Wasser behandelt, aus dem Filtrat nach Neutralisation mit Salzsäure und Uebersättigung mit Ammoniak die Phosphorsäure durch schwefelsaure Magnesia gefällt, der Rückstand auf dem Filter aber in Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak gefällt und gegläht. Zweitens wurde der Chalkolith mit dem weinsauren Doppelsalze geschmolzen, mit Wasser behandelt und aus der wässrigen Lösung die Phosphorsäure, wie oben, gefällt, der Rückstand auf dem Filter, der aus Kupfer und Uranoxydul bestand, mit Salpetersäure gelöst und durch Ammoniak gefällt. Diese Methode ist aber umständlicher, weil das gefallene Uranoxyd-Ammoniak 4—5 Mal wieder gelöst und wieder mit Ammoniak gefällt werden muss, ehe es von Kupferoxyd ganz frei wird. — Der Uranit wurde ebenfalls mit dem weinsauren Alkali geschmolzen und mit Wasser ausgelaugt, aus dem Filtrat die Phosphorsäure bestimmt, der Rückstand mit Salpetersäure gelöst und durch Ammoniak in einem bis fast an den Rand mit der Lösung gefüllten Kolben kochend gefällt und sogleich verkorkt. Nach dem Erkalten und Absetzen wurde das Uranoxyd auf einem bedeckten Filter von der Kalksalzlösung geschieden und aus letzterer durch Oxalsäure der Kalk gefällt. Auch hierbei genügt die einmalige Operation nicht, man muss das ausgewaschene Uranoxyd nochmals in Salzsäure lösen und eben so wie vorher verfahren. Beim dritten Male giebt die abfiltrirte Lösung mit Oxalsäure keine Reaction mehr.

Die Resultate der Analyse vom Chalkolith sind folgende:

- 1) 0,788 Grm. verloren bis 100° 0,097 = 12,31 p. C. und bei weiterem Erhitzen nach und nach immer mehr, beim Glühen

*) Das Filtrat von der ammoniakalischen Fällung reagirte nicht auf Phosphorsäure.

- 0,12 = 15,22 p. C. Sie gaben nach dem Schmelzen mit weinsaurem Alkali 0,185 $\ddot{\text{Mg}}_2 \ddot{\text{P}} = 0,1183 \ddot{\text{P}} = 15,01$ p. C. und 0,452 $\ddot{\text{U}} \ddot{\text{U}} = 0,4606 \ddot{\text{U}} = 58,45$ p. C. Das Kupferoxyd ging verloren.
- 2) 0,328 Grm. verloren geglüht 0,51 = 15,55 p. C. Darauf in Chlorwasserstoffsäure gelöst, blieben 0,002 erdige Bestandtheile; mit Ueberschuss von Ammoniak behandelt, löste sich das Kupfer und ein Theil Phosphorsäure (nämlich 0,0053 = 0,161 p. C.) und der Rückstand betrug 0,234 = 71,4; er wurde mit Alkali geschmolzen und gab 0,183 $\ddot{\text{U}} \ddot{\text{U}} = 0,188 \ddot{\text{U}} = 57,2$ p. C. und 0,0442 $\ddot{\text{P}} = 13,52$ p. C. Berechnet man die 71,4 Grm. als wasserfreies phosphorsaures Salz mit 2 Atomen Uranoxyd, so enthalten sie 57,12 $\ddot{\text{U}}$ und 14,28 $\ddot{\text{P}}$. Das Sauerstoffverhältniss in den erhaltenen 13,681 $\ddot{\text{P}}$ zu 57,2 $\ddot{\text{U}}$ ist = 5 : 6,2; es hat also ein Verlust an Phosphorsäure stattgefunden.
- 3) 1,819 Grm., in Salzsäure gelöst, hinterliessen 0,004 erdige Bestandtheile; darauf mit H S behandelt, gelatinirte von ausgeschiedener Kieselsäure die Flüssigkeit; sie wurde daher mit Salpetersäure abgedampft, erhitzt und die $\ddot{\text{Si}}$ abfiltrirt; sie betrug 0,009 = 0,49 p. C. Von Neuem mit H S behandelt, das Cu S auf gewöhnliche Weise oxydirt und mit Kali gefällt, gab 0,15 $\ddot{\text{Cu}} = 8,27$ p. C. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak gefällt und das ausgeschiedene phosphorsaure Uranoxyd wie in No. 2 behandelt; es gab 0,41 $\ddot{\text{Mg}}_2 \ddot{\text{P}} = 0,2623 \ddot{\text{P}} = 14,4$ p. C. und 1,085 $\ddot{\text{U}} \ddot{\text{U}} = 1,106 \ddot{\text{U}} = 60,8$ p. C.

	I.	II.	III.	Mittel nach Abzug der Gangart. Sauerstoff. Verhältn.		
Uranoxyd	58,45	57,2	60,8	59,03	9,9	6
Phosphorsäure	15,01	13,52	14,4	14,34	8,03	5
Kupferoxyd	—	—	8,27	8,27	1,66	1
Wasser	15,22	15,55	—	15,39	13,68	8
erdige Bestandth.	—	0,61	0,22	—	—	—
Kieselsäure	—	—	0,49	—	—	—

Der Uranit gab folgende Resultate:

0,602 Grm. verloren beim Glühen 0,086 = 14,3 p. C.; darauf mit verkohltem weinsaurem Kali-Natron geglüht, gab der

wässrige Auszug $0,13 \text{ Mg}_2 \ddot{\text{P}} = 14 \text{ p. C.}$ Der Rückstand vom Filter wurde in Salpetersäure gelöst, verdünnt und mit Schwefelsäure versetzt; es wurden erhalten $0,0095 \text{ Ba } \ddot{\text{S}} = 0,00623 \text{ Ba}$; die Uranoxyd- und Kalklösung wurde auf die oben angegebene Weise mit Ammoniak gefällt und diese Operation zweimal wiederholt; es wurden erhalten aus dem Filtrat durch Glühen des oxalsauren Kalkes $0,063 \text{ Ca } \ddot{\text{C}} = 0,03528 \text{ Ca} = 5,86 \text{ p. C.}$ und das Uranoxydoxydul betrug $0,374 = 0,381 \text{ Ü} = 63,28 \text{ p. C.}$ Der Uranit besteht also in 100 Theilen aus:

		Sauerstoffgehalt.	
Baryterde	1,03	0,107	
Kalkerde	5,86	1,67	1
Uranoxyd	63,28	10,58	6
Phosphorsäure	14,00	7,845	8
Wasser	14,3	12,71	5.

In beiden Mineralien findet also dasselbe Sauerstoffverhältniss zwischen der Säure, den Basen und dem Wasser statt und der einfachste Ausdruck für die Zusammensetzung des Chalkoliths würde

und für die des Uranits

sein, welche Formel schon Mitscherlich (Lehrbuch d. Chem. 4. Aufl. Bd. II., S. 440) aufgenommen hat; oder, wenn man nicht annehmen wollte, dass beide Basen als 1 At. Phosphorsäure sättigend vorhanden sind, so sind es Doppelsalze nach der Formel

Die zuerst angeführte Formel $(\dot{\text{Cu}} + \ddot{\text{U}}_2) \ddot{\text{P}} + 8 \dot{\text{H}}$ empfiehlt sich durch ihre Einfachheit, und ich trage kein Bedenken, ihr den Vorzug zu geben, da durch die im Anfange dieses Aufsatzes abgehandelten Verbindungen der Phosphorsäure mit Uran-

*) Ba = 855,29. Ca = 250.

oxyd hervorgeht, dass das Phosphorsäuretrihydrat durch 2 At. Uranoxyd nicht vollständig gesättigt wird, sondern noch 1 At. Wasser bindet, welches erst bei hoher Temperatur abgegeben wird. Die Stelle dieses Wassers würden nun im Chalkolith und Uranit, im erstern Kupferoxyd, im letztern Kalkerde vertreten und beide Mineralien wären demnach phosphorsaure Salze mit 3 At. Basis und 8 At. Krystallwasser. Es scheint ausserdem diese Ansicht noch vorzuziehen zu sein der andern, nach welcher

Uranit und Chalkolith aus $\overset{\cdot\cdot}{\text{Cu}}_3 \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{P}}} + 2 \overset{\cdot\cdot}{\text{U}}_3 \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{P}}} + 24 \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$ be-

stehen, deshalb, weil die Verbindung $(\overset{\cdot\cdot}{\text{U}}_2 + \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}) \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{P}}}$ sich sehr leicht bildet und dieses die am häufigsten entstehende Verbindung der Phosphorsäure mit Uranoxyd zu sein scheint, während eine Verbindung $\overset{\cdot\cdot}{\text{U}}_3 \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{P}}}$ isolirt darzustellen mir nicht gelang und selbst die oben III. C. angeführte $\overset{\cdot\cdot}{\text{U}}_2 \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{P}}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{U}}_3 \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{P}}}$ in Bezug auf ihre Reinheit etwas problematisch ist. Die wichtigste Stütze aber für meine Annahme der ersteren Formel $(\overset{\cdot\cdot}{\text{Cu}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{U}}_2) \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{P}}} + 8 \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$ ist die künstliche Nachbildung dieses Minerals, welche auf eine einfache Weise gelang. Ich nahm das krystallinische phosphorsaure Uranoxyd $(\overset{\cdot\cdot}{\text{U}}_2 + \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}) \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{P}}} + 8 \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$ (s. oben II. B.), kochte es eine Zeit lang mit einer Auflösung von basisch-essigsauerm Kupferoxyd, goss die Flüssigkeit vom Bodensatz ab, digerirte diesen mit Essigsäure im Ueberschuss und wusch vollständig aus. Das Product der Operation war ein grünliches Pulver, welches unter dem Mikroskop die unveränderten Krystalle des angewandten phosphorsauren Uranoxyds zeigte. Es wurde quantitativ untersucht, nachdem ich mich vorher überzeugt hatte, dass es keine Essigsäure enthielt:

1,569 Grm. verloren beim Glühen 0,229 = 14,6 p. C.; darauf in Salzsäure gelöst und mit H S gefällt, wurden aus dem oxydirten Schwefelkupfer 0,136 $\overset{\cdot\cdot}{\text{Cu}}$ = 8,7 p. C. erhalten.

Wie nahe diese Zahlen mit der berechneten Zusammensetzung des Chalkoliths übereinstimmen, sieht man aus der gleich folgenden Aufstellung der Zahlen. Es ist also die Annahme, dass in dem phosphorsauren Uranoxyd $(\overset{\cdot\cdot}{\text{U}}_2 + \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}) \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{P}}}$ das 1 At. Wasser durch 1 At. eines andern Oxyds ersetzt werden könne, durch das Experiment mit dem Kupferoxyd wohl bestätigt.

Nach der Formel

ist die Zusammensetzung des

Chalkoliths:			Uranits:		
	Berechnet.	Gefunden.		Berechnet.	Gefunden.
Kupferoxyd	8,438	8,27	Kalkerde u. Baryterde	6,11	6,89
Uranoxyd	61,041	59,03	Uranoxyd	62,61	63,28
Phosphorsäure	15,196	14,34	Phosphorsäure	15,58	14,00
Wasser	15,325	15,39	Wasser	15,7	14,3

Die Formel, welche Rammelsberg (in seinem 1. Supplement zum Wörterbuch der Mineralogie, S. 149) aus der frühern Berzelius'schen Analyse nach dem neuen Atomgewicht des Urans (= 750) berechnet hat, ist genau mit der vorher aufgestellten übereinstimmend, er entscheidet sich aber für

$\dot{\text{Cu}}_3 \ddot{\text{P}} + \dot{\text{Ca}}_3$ 2 $\ddot{\text{U}}_3 \ddot{\text{P}}$. Die procentische Zusammensetzung ist mit der von mir berechneten nur so wenig differirend, als das von ihm von dem von mir angenommenen Atomgewicht des Urans (= 746,3) es ist.

Ich glaubte in dem Verhalten der salzsauren Lösung des Chalkoliths gegen Ammoniak ein Mittel zu finden, die beiden phosphorsauren Salze — wenn das Mineral aus solchen bestände — von einander zu trennen, und dann musste sich durch die Analyse zeigen, ob das Sauerstoffverhältniss im phosphorsauren Uranoxyd $\ddot{\text{U}} : \ddot{\text{P}} = 9 : 5$ war. Die oben beim Chalkolith unter No. 2 angeführte Analyse spricht aber weder dafür noch dagegen, denn mit dem Kupferoxyd löste sich auch Phosphorsäure, aber so wenig, dass diese Quantität nicht dem Kupfersalz $\dot{\text{Cu}}_3 \ddot{\text{P}}$ entspricht; wahrscheinlich hatte sich aber auch sogar etwas Uranoxyd gelöst, denn die Analyse ergab an diesem Oxyde beinahe einen Verlust von 3 p. C.

In Bezug auf die Analyse dieser beiden Mineralien füge ich noch die Bemerkung hinzu, die ich erst, nachdem ich die Untersuchung derselben beendet, zu machen Gelegenheit hatte, dass

*) Da der Phosphorsäuregehalt dieser Analyse ziemlich weit hinter der berechneten Zahl bleibt, so glaubte ich, es sei etwas Phosphorsäure und Kalk beim Uranoxyd, indessen konnte ich keine deutliche Reaction auf diese beiden Körper mehr wahrnehmen.

nämlich beide durch kohlensaures Ammoniak in der Kälte vollkommen zersetzt werden. Beim Chalkolith löst sich darin nach kurzer Behandlung alles Kupferoxyd, die meiste Phosphorsäure und ein Theil des Uranoxyds; nach mehrmaliger Erneuerung des kohlensauren Ammoniaks verwandelt sich dann das anfangs flockige phosphorsaure Uranoxyd in ein vollkommen krystallinisches Pulver, welches sich bei Zusatz von Wasser und Erwärmen leicht auflöst. Es zeigt dieses Pulver unter dem Mikroskop sehr deutlich die Krystallform des kohlensauren Uranoxyd-Ammoniaks. Der Uranit löst sich noch leichter, namentlich wenn Salmiaklösung zugegossen wird. Es kann dieses Verhalten zu einer bequemen Analyse dieser Mineralien dienen; denn beim Zusatz von Mg S fällt alle Phosphorsäure, an die Mg gebunden, und keine Spur Cu oder Ca oder U scheidet sich mit aus.

Arseniksaures Uranoxyd.

Aehnlich wie die Phosphorsäure verhält sich auch die Arseniksäure zu Uranoxyd. Man erhält bestimmte Verbindungen von 1 und 2 Atomen Basis mit der Säure, ob auch mit 3 Atomen, wie eine der unten anzuführenden Analysen anzudeuten scheint, will ich nicht mit Sicherheit behaupten.

Die Untersuchung der arseniksauren Salze ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden, weil die bis jetzt üblichen Bestimmungsweisen der Arseniksäure zu unsicher sind. Durch Schmelzen mit verkohltem Weinstein liess sich natürlicherweise die Arsensäure vom Uranoxyd nicht trennen, und durch Schmelzen mit Kali oder einem kohlensauren Alkali war auch keine Abscheidung zu bewerkstelligen, weil stets fast alles Uranoxyd beim Ausziehen mit Wasser, im kohlensauren Alkali gelöst, dem arsensauren folgte. Auch durch Schmelzen mit Baryt und Ausziehen mit kohlensaurem Ammoniak versuchte ich vergeblich eine Trennung; theils kann man nicht alles Uranoxyd ausziehen, theils findet sich in der Lösung immer wieder Arsensäure. Das kohlensaure Ammoniak löst alles arsensaure Uranoxyd vollkommen auf, aber wenn man dann die Arsensäure an eine Basis, z. B. an Baryt oder Bleioxyd, zu binden versucht, so fällt, selbst wenn die Flüssigkeit noch kohlensaures Ammoniak im Ueberschuss enthält, Uranoxyd mit nieder. Auch die Methode,

das Salz in Chlorwasserstoff zu lösen, mit Eisenchlorid zu versetzen und dann mit kohlensaurem Baryt, führt zu keinem bessern Resultat, denn das Uranoxyd schlägt sich mit nieder. Es blieb daher nichts übrig, als die Verbindungen in Salzsäure zu lösen, mit schwefliger Säure zu kochen und mit Schwefelwasserstoff zu fällen. Das Filtrat davon wurde, wie gewöhnlich, mit Ammoniak gefällt und das Schwefelarsenik auf dem Filter mit Ammoniak übergossen, die durchlaufende Lösung im Wasserbade eingedampft und bis ungefähr 200° erhitzt und als As bestimmt. Dieses Schwefelarsenik wurde gewöhnlich noch mit Königswasser in einem Kolben oxydirt, dazu eine gewogene Menge Eisendraht, in Chlorid verwandelt, gesetzt und die ganze Flüssigkeit mit überschüssigem Ammoniak gefällt. Oder es wurde, ohne das As zu wägen, die Lösung desselben in dem Kolben, in welchem die Oxydation stattfinden sollte, so lange erhitzt, bis alles Ammoniak verflüchtigt war, und dann Salpeter- und Salzsäure zugesetzt. Wie unbefriedigend die Bestimmung der Arseniksäure ist, wird man am besten aus einigen Vergleichen der Ermittlung desselben als As und der Bestimmung dieses As , oxydirt und an Fe gebunden, ersehen. Die Bestimmung des As S_3 ist deshalb unsicher, weil sich im concentrirten Ammoniak eine geringe Menge des frei niedergefallenen Schwefels mit löst, die Bestimmung als arsensaures Eisenoxyd aber schwierig, weil, wenn nicht ein grosser Ueberschuss an Eisenoxydhydrat da ist, das arsensaure Eisen mit durch's Filter geht (diess Letztere ist mir sogar mehrmals bei grossem Ueberschuss von Eisenoxyd, und selbst bei Fällung im Kochen begegnet), und dann beim Glühen des getrockneten Niederschlags verflüchtigt sich, wenn die Temperatur zu hoch gesteigert wird, Arsensäure. Es hat daher bei den unten aufzuzählenden Analysen, wenn alle übrigen Bestandtheile sorgfältig ermittelt waren, die Berechnung der As aus dem Verlust fast stets ein besseres Resultat gegeben, als die directe Bestimmung derselben.

I.

Das arsensaure Uranoxyd mit 1 At. Uranoxyd bildet sich, wenn Uranoxyd oder salpetersaures oder essigsäures Uranoxyd

mit Ueberschuss von Arseniksäure eingedampft und über Schwefelsäure stehen gelassen wird. Es schiesst alsdann in kleinen, zusammengruppirten, nicht bestimmbaren gelben Krystallen an, welche, in einem Kölbchen geglüht, Wasser verlieren, bei starker Rothgluth ein weisses Sublimat ($\ddot{\text{As}}$) geben und einen gelben Rückstand lassen. Das Salz zersetzt sich also durch starkes Glühen in arsenige Säure, Sauerstoff und ein mehrbasisches Salz, dessen Zusammensetzung ich aber nicht bestimmt habe. Gleichfalls zerlegt es sich mit Wasser ähnlich wie das phosphorsaure Salz. Es löst sich wie die noch zu erwähnenden Verbindungen der Arsensäure mit Uranoxyd in Mineralsäuren und in kohlensaurem Ammoniak, ist unlöslich in Essigsäure und Wasser. Wird die arseniksaure Lösung des Salzes mit Ammoniak gefällt, so scheidet sich ein blassgelber Niederschlag aus, der nach dem Auswaschen beim Glühen Ammoniak abgibt.

- 1) 1,406 Grm. verloren, 3 Stunden lang bei $120-130^\circ$ erhalten, $0,128 = 9,1$ p. C., 1 Stunde bei 150° erhalten $0,13 = 9,24$; darauf nichts mehr; schwach geglüht, blähte es sich auf und verlor $0,2 = 14,3$ p. C., bei der stärksten Rothgluth des Platintiegels gingen weisse Dämpfe fort, und als dieses Erhitzen eine Zeit lang fortgesetzt worden, war der Inhalt des Tiegels zu einer dunkelgelben Masse geschmolzen und der Verlust betrug $0,24 = 17,87$ p. C.
- 2) 1,783 Grm. verloren bis 150° $0,192 = 10,8$ p. C., beim schwachen Glühen $0,241 = 13,7$ p. C. Dabei bläht sich das Salz auf, so dass es fast aus dem Gefäss steigt. Darauf mit H S behandelt und das $\ddot{\text{As}}$ oxydirt, lieferte $2,09 \ddot{\text{As}} + \ddot{\text{Fe}}$, hierzu waren $0,976$ Eisendraht angewendet, von dem 1 Theil $1,443 \ddot{\text{Fe}}$ gab, also $0,976 = 1,408 \ddot{\text{Fe}}$, die $\ddot{\text{As}}$ betrug demnach $0,682$ Grm. $= 38,2$ p. C. An Uranoxyd wurden erhalten $0,843 \ddot{\text{U}} = 0,859 \ddot{\text{U}} = 48,17$ p. C. Sauerstoffverhältniss der $\ddot{\text{As}} : \ddot{\text{U}} : \ddot{\text{H}} = 1 : 0,603 : 0,9 = 5 : 3,015 : 4,5$. Das Wasser wird wahrscheinlich nicht ganz entfernt gewesen sein, weil ich ein zu starkes Erhitzen aus Furcht vor Zersetzung des Salzes vermeiden wollte.

Nach der Formel

enthält das Salz in 100 Theilen:

	Berechnet.	Gefunden.
		I. II.
Uranoxyd	47,25	— 48,17
Arsensäure	37,92 *)	— 38,2
Wasser	14,83	14,3 13,7.

Vom Wasser sollte es 3 Atome bis 150° verlieren, der Rechnung nach 8,91 p. C., der Versuch gab 9,2 und 10,8 p. C. Der Versuch in No. 1 stimmt sehr nahe mit der theoretischen Zahl zusammen und es ist wohl mit Recht anzunehmen, dass das arsensaure Uranoxyd mit 1 At. Uranoxyd 2 At. Wasser so innig bindet, dass man seine Formel mit $(\ddot{\text{U}} + \dot{\text{H}}_2) \ddot{\text{As}} + 3 \dot{\text{H}}$ bezeichnen muss. Aus diesem Grunde halte ich auch das phosphorsaure Salz, welches diesem arsensauren auch im Wassergehalte ganz entspricht, diesem analog zusammengesetzt.

II.

Arsensaures Uranoxyd mit 2 At. Uranoxyd lässt sich, wie das entsprechende phosphorsaure Salz, auf verschiedene Weise darstellen.

A. Essigsaures Uranoxyd wurde mit Arseniksäure versetzt der blassgelbe Niederschlag ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Er ist unlöslich in Wasser und Essigsäure, wie die andern arsensauren Salze des Uranoxyds, die noch weiter unten sollen angeführt werden, giebt beim Erhitzen Wasser; stark geglüht, zersetzt er sich, indem dicke weisse Dämpfe aus dem Tiegel entweichen und der Rückstand grünlich wird.

Das Salz wurde auf die vorher angeführte Weise analysirt.

- 1) 1,221 Grm. verloren bei 110° 0,18 = 14,74 p. C., bei 120° 0,184 = 15,07 p. C., von da an nichts weiter bis zum Glühen, wo der Verlust 0,21 = 17,2 betrug.
- 2) 1,116 Grm. in Salzsäure gelöst und mit H S behandelt, gaben 0,303 $\ddot{\text{As}}$ = 0,2827 $\ddot{\text{As}}$; dieses oxydirt und mit 0,531 Eisendraht versetzt, gab 0,97 $\ddot{\text{As}} + \ddot{\text{Fe}}$ — 0,768 $\ddot{\text{Fe}}$ =

*) As = 938,8.

0,202 $\ddot{\text{As}}$ und $0,647 \dot{\text{U}} \ddot{\text{U}} = 0,659 \ddot{\text{U}} = 59,05$ p. C. Berechnet man die Arsensäure aus dem $\ddot{\text{As}}$, so erhält man 25,3 p. C., aus der Bestimmung mit $\ddot{\text{Fe}}$ 18,1 p. C. und aus dem Verluste nach Abzug des $\ddot{\text{U}}$ und $\dot{\text{H}}$ (No. 1 = 17,2) 23,75 p. C. Aus beistehender Berechnung nach der Formel sieht man, dass letztere Grösse der berechneten procentischen Zusammensetzung am nächsten kommt.

Nach der Formel

besteht das Salz in 100 Theilen aus:

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
Uranoxyd	59,40	—	59,05
Arsensäure	23,83	—	23,75 *)
Wasser	16,77	17,2	—

Es verliert bei 120° 8 At. Wasser, nach der Rechnung 14,904 p. C., nach dem Versuche 15,07.

B. Wenn salpetersaures Uranoxyd mit Arsensäure gekocht wird, bis ein ziemlich grosser Theil der Salpetersäure verjagt ist, und man setzt alsdann zu der Flüssigkeit Wasser hinzu, so scheidet sich ein gelbes Pulver aus, welches, mit Wasser vollkommen ausgewaschen und alsdann analysirt, dieselbe Zusammensetzung zeigte wie das eben angeführte Salz. Es unterscheidet sich von diesem durch eine etwas dunklere Farbe und scheinbar mehr krystallinisches Ansehen. Unter dem Mikroskop gesehen, besteht es aus einer grob- und feinkrystallinischen Masse.

- 1) 1,067 Grm. verloren im Wasserbade $0,137 = 12,83$ p. C., bis 120° $0,155 = 14,53$ p. C., beim Glühen $0,177 = 16,6$ p. C.
- 2) 1,0345 gaben durch Oxydation des Schwefelarseniks und Zusatz von 0,845 Eisendraht $1,448 \ddot{\text{As}} + \ddot{\text{Fe}} - 1,219 \ddot{\text{Fe}} = 0,229 \ddot{\text{As}} = 22,07$ p. C. und $0,596 \dot{\text{U}} \ddot{\text{U}} = 0,6073 \ddot{\text{U}} = 58,7$ p. C.

Das Salz ist also auch zusammengesetzt nach der Formel

*) Aus dem Verluste.

denn es verliert von seinen 9 At. Wasser bis 120° 8 At., der Rechnung nach 14,9, dem Versuche nach 14,53.

C. Setzt man zu einer Lösung von salpetersaurem Uranoxyd eine Lösung von saurem arsensaurem Kali ($\text{K} + \text{H}_2$) $\ddot{\text{A}}\text{s}$, so scheidet sich ein krystallinisches blassgelbes Pulver aus, welches wahrscheinlich auch eine Verbindung von 2 At. Uranoxyd mit 1 At. Arseniksäure ist und einen andern Wassergehalt besitzt als das vorhergenannte Salz. Indessen habe ich das Salz noch nicht vollkommen rein erhalten können; es hält stets eine geringe Menge Kali zurück, die jedenfalls nicht zur chemischen Verbindung des Uransalzes gehört, denn sie beträgt zu wenig.

Wie lange man aber auch das Salz auswaschen mag, wobei wegen der sehr feinen Vertheilung desselben viel mit durch's Filter geht, immer enthält es nachher noch Kali. Abgerechnet diese Beimengung, so weisen doch die Zahlen der Analysen sehr nahe das Sauerstoffverhältniss des $\ddot{\text{U}} : \ddot{\text{A}}\text{s} = 6 : 5$ nach.

- 1) 0,865 Grm. verloren beim Glühen 0,097 = 11,3 p. C.
- 2) 0,976 Grm. verloren bis 130° 0,102 = 10,5 p. C.; geglüht 0,113 = 11,58 p. C.
- 3) 1,390 Grm. ungeglühtes Salz gaben nach Abscheidung der Arseniksäure als Schwefelarsenik und Oxydation des letztern 0,282 $\ddot{\text{A}}\text{s} = 20,3$ p. C., ferner 0,830 $\ddot{\text{U}} : \ddot{\text{U}} = 0,8458 \ddot{\text{U}} = 60,85$ p. C. und 0,073 $\text{K} \text{ Cl} = 0,0377 \text{K} = 2,7$ p. C.
- 4) 1,813 Grm., wie in No. 3 behandelt, aber vorher geglüht, gaben 1,207 $\ddot{\text{U}} : \ddot{\text{U}} = 1,23 \ddot{\text{U}} = 67,84$ p. C. und 0,121 $\text{K} \ddot{\text{S}} = 0,0654 \text{K} = 3,6$ p. C. Aus dem Verlust ergibt sich dann 28,56 p. C. $\ddot{\text{A}}\text{s}$.

Das Sauerstoffverhältniss im $\text{K} : \ddot{\text{U}} : \ddot{\text{A}}\text{s}$ ist = 1 : 18,6 : 16,1, das der $\ddot{\text{A}}\text{s} : \ddot{\text{U}} = 1 : 5,75$, also nahe = 1 : 6. Will man das Kali als wesentlich zur Zusammensetzung des Salzes gehörig betrachten, so bleibt keine andere Formel wahrscheinlich als $\text{K} \ddot{\text{A}}\text{s} + 2 \ddot{\text{U}}_3 \ddot{\text{A}}\text{s}$. Da aber, wie aus Analyse No. 3 ersichtlich ist, die im Salz befindliche Menge Kali zwischen 2,7 und 3,6 p. C. schwankt, so mag wohl dasselbe eine Verbindung von arseniksaurem Uranoxyd mit 2 At. Uranoxyd und 6 At. Wasser sein. Diese verlangt in 100 Theilen:

		Berechnet.	Gefunden.		
			I.	II.	III.
Uranoxyd	2 $\ddot{\text{U}}$	62,91	—	—	60,35
Arsensäure	$\ddot{\text{As}}$	25,25	—	—	27,6 *)
Wasser	6 H	11,84	11,3	11,58	—

Auffallend ist es, dass, wenn man in den Analysen 3 und 4 den Sauerstoffgehalt des Kali's zu dem des Uranoxyds addirt und die Summe mit dem Sauerstoffgehalt der Arseniksäure vergleicht, genau das Verhältniss des $\ddot{\text{U}} : \ddot{\text{As}} = 6 : 5$ sich ergibt, so dass es fast scheint, als ob Kali das Uranoxyd vertreten könnte, wenn eine solche Annahme nicht zu gewagt erschiene.

III.

Wird zu einer Lösung von salpetersaurem Uranoxyd eine Lösung von basisch-arseniksaurem Natron ($\text{Na}_3 \ddot{\text{As}}$) im Ueberschuss gesetzt, so scheidet sich ein blassgelbes Pulver aus; die filtrirte Flüssigkeit enthält kein Uranoxyd mehr. Der gelbe Niederschlag erscheint schleimig und geht beim Auswaschen mit durch's Filter. Man muss ihn daher mit Salmiaklösung und dann mit verdünntem Alkohol auswaschen. Der Niederschlag wird beim Erhitzen in einem Kölbchen rothgelb, beim Erkalten nimmt er seine frühere Farbe wieder an. Bisweilen, wenn das Pulver nicht vor Hineinfallen von Staub geschützt war, wird es beim Glühen grün und verliert dabei Arsensäure, was sonst nicht der Fall ist. Durch kochende Essigsäure wird es zersetzt, aber nur in sehr geringem Grade. Es löst sich Uranoxyd, aber keine Arsensäure; ob Natron, habe ich nicht genauer untersucht.

Die Analyse dieses Salzes gab folgendes Resultat:

- 1) 1,11 Grm. verloren im Wasserbade 0,079 = 7,11 p. C., beim Glühen 0,11 = 9,91 p. C. Darauf mit $\ddot{\text{S}}$ und dann mit H S behandelt, gaben sie $0,241 \ddot{\text{As}} = 0,2251 \ddot{\text{As}} = 20,3$ p. C., $0,656 \ddot{\text{U}} = 0,6684 \ddot{\text{U}} = 60,21$ p. C. und $0,15 \text{Na } \ddot{\text{S}} = 0,06565 \text{Na} = 5,91$ p. C. Berechnet man die Arsensäure aus dem Verluste, so erhält man 23,97 p. C.

*) Aus dem Verlust berechnet.

2) 1,005 Grm., in Salzsäure gelöst, mit H S behandelt, gaben
 0,603 U $\ddot{U}$ = 0,6144 $\ddot{U}$ = 61,13 p. C.

In 100 Th. besteht also diese Verbindung aus:

	I.	II.	Mittel.	Sauerstoffgeh.	Sauerstoffverhält.
Natron	5,91	—	—	1,514	1 :
Uranoxyd	60,21	61,13	60,67	10,15	6,6 :
Arsensäure	23,97	(aus dem Verlust)	—	8,329	5,5 :
Wasser	9,91	—	—	8,809	5,8.

Die Verhältnisse des Sauerstoffs im $\ddot{N}a : \ddot{U} : \ddot{A}s : \ddot{H}$ kommen am nächsten den Zahlen 1 : 6 : 5 : 5 und es würde demnach eine Formel dafür aufzustellen sein, welche der des Uranits und Chalkoliths ähnlich ist, nämlich:

und diese würde für 100 Theile folgende Zusammensetzung verlangen:

	Berechnet.	Gefunden.
Natron	6,400	5,91
Uranoxyd	60,01	60,67
Arsensäure	24,057	23,97 (aus dem Verlust)
Wasser	9,412	9,91.

Die Neigung der Alkalien, besonders des Ammoniaks, in die Verbindungen der Phosphorsäure und Arsensäure mit Uranoxyd einzutreten, ist sehr gross; denn so oft man eine dieser Verbindungen, in Salz- oder Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak fällt, so findet sich alsdann auch letzteres in der Verbindung, und zwar so fest, dass man es mit Essigsäure nicht entfernen kann. Ich versetzte unter andern Versuchen einmal salpetersaures Uranoxyd, um etwas freie Salpetersäure wegzunehmen, mit Ammoniak so lange, bis der entstehende Niederschlag beim Umrühren sich nicht mehr auflöste, und fällte hierauf das Filtrat mit $\ddot{N}a_3 \ddot{A}s$ im Ueberschuss. Ein Theil des gelben Niederschlags wurde für sich genommen und sorgfältig ausgewaschen, ein anderer wurde mit Essigsäure ausgekocht und ebenfalls ausgewaschen. Nach dem Trocknen zeigten beide dieselben Reactionen; sie wurden beim Glühen in einem Kölbchen unter Entwicklung von ammoniakalischen Dämpfen und arseniger Säure schwach grünlich. Ob diese Niederschläge, ausser Ammoniak, vielleicht noch Natron enthielten, weiss ich nicht, auch habe ich keine quantitative Analyse mit ihnen angestellt, um zu sehen, ob vielleicht das Ammoniak in solcher Menge in ihnen enthalten sei,

dass es wenigstens 1 Atom entspreche und vielleicht ein dem eben erwähnten Natronsalze $(\text{Na} + \ddot{\text{U}}_2) \ddot{\text{As}}$ entsprechendes Ammoniaksalz $(\text{N H}_3 \text{ H} + \ddot{\text{U}}_2) \ddot{\text{As}}$ existire.

Vorschlag einer neuen Methode zur quantitativen Bestimmung des Arseniks.

Während der in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Versuche stellte es sich heraus, dass beim Zusatz einer Lösung von essigsaurem Uranoxyd zu der eines arsensauren Alkali's mit 2 oder 3 Atomen Basis, wenn dasselbe mit Essigsäure versetzt war, stets eine bestimmte Verbindung der Arsensäure mit Uranoxyd, nämlich $(\ddot{\text{U}}_2 + \text{H}) \ddot{\text{As}}$, niederfiel, die in Wasser, Essigsäure und Salzlösungen, z. B. in Salmiaklösung, unlöslich ist. Dieses Verhalten bewog mich, einige Versuche anzustellen zur quantitativen Ermittlung der Arsensäure auf diesem Wege.

Zunächst versetzte ich saures arsensaures Kali mit Essigsäure und essigsaurem Uranoxyd; es fiel ein gelber Niederschlag, dessen Analyse ich oben angeführt habe und der wahrscheinlich auch $(\ddot{\text{U}}_2 + \text{H}) \ddot{\text{As}}$ ist, jedoch stets etwas Kali enthielt. Die abfiltrirte Lösung aber, welche mit Schwefelwasserstoff behandelt wurde, gab eine reichliche Fällung von Schwefelarsenik, es war also nicht alle Arsensäure an Uranoxyd gebunden.

Einen zweiten Versuch stellte ich auf dieselbe Weise mit dem neutralen arsensauren Natron $(\text{Na}_2 + \text{H}) \ddot{\text{As}}$ und mit dem basischen $(\text{Na}_3 \ddot{\text{As}})$ an. Die Resultate waren günstiger, denn die durchfiltrirte Flüssigkeit, mit schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff behandelt, zeigte keine Spur Schwefelarsenik. Aber das niedergefallene arsensaure Uranoxyd war so fein vertheilt, dass es, sobald die Mutterlauge, aus der es gefallen, abfiltrirt war, beim Aufgiessen von Wasser mit durch's Filter ging. Dieser Uebelstand liess sich beseitigen dadurch, dass eine Salmiaklösung auf die letzten Portionen des Salzes, welche auf das Filter gebracht werden sollten, gegossen wurde und dann der Niederschlag mit der Salmiaklösung völlig ausgewaschen wurde; der Salmiak aber liess sich durch ein mit Alkohol von 50 p. C. vermisches Wasser, ohne dass vom Salze sich etwas löste oder mit durch das Filter ging, auswaschen. Als sich mit dem

neutralen und basischen arsensauren Natron so gute Resultate ergeben hatten, so versuchte ich es auch von Neuem mit dem sauren Kalisalz. Ich setzte zu diesem einen Ueberschuss von Kali und erwärmte eine kurze Zeit, übersättigte mit Essigsäure und fällte mit essigsaurem Uranoxyd. Das Filtrat, mit Schwefelwasserstoff behandelt, gab nun keine Reaction auf Arsenik mehr. Zur Prüfung der Methode stellte ich nun quantitative Untersuchungen der drei verschiedenen arsensauren Alkalien an:

- 1) 1,312 krystallisiertes arsensaures Kali ($\ddot{K} + 2 \ddot{H}$) $\ddot{A}s$ wurden mit überschüssigem Kali gekocht, mit Essigsäure übersättigt, mit essigsaurem Uranoxyd im Ueberschuss versetzt und dann mit Salmiaklösung (1 Th. auf 16 Th. Wasser) ausgewaschen und der im Niederschlag befindliche Salmiak durch alkoholphaltiges Wasser (1 Vol. Wasser mit $\frac{1}{10}$ Vol. absol. Alkohol) entfernt. Der gelbe Niederschlag wurde nach dem Trocknen im Wasserbade vom Filter entfernt, das Filter für sich auf dem Deckel verbrannt und der Niederschlag im Tiegel längere Zeit einer schwachen Glühhitze (die Rothgluth nicht erreichend) ausgesetzt. Er wog 2,905 Grm. Als $\ddot{U}_2 \ddot{A}s$ berechnet, sind darin enthalten 0,832 $\ddot{A}s = 63,41$ p. C. Berechnet man den Arseniksäuregehalt des $(\ddot{K} + \ddot{H}_2) \ddot{A}s$ für 100 Th., so beträgt derselbe

	Gefunden.
63,863	63,41.

- 2) 1,718 Grm. $(\ddot{Na}_2 + \ddot{H}) \ddot{A}s + 24 \ddot{H}$ wurden in Wasser unter Zusatz von Essigsäure gelöst, mit essigsaurem Uranoxyd gefällt und der Niederschlag, wie vorher beschrieben ist, ausgewaschen. Er betrug nach dem Glühen 1,654 Grm. $\ddot{U}_2 \ddot{A}s$ und enthielt also 0,474 $\ddot{A}s = 27,6$ p. C. Das Natronsalz enthält nach der Berechnung in 100 Th.:

	Gefunden.
28,61	27,6.

- 3) 1,256 Grm. $\ddot{Na}_3 \ddot{A}s + 24 \ddot{H}$ auf dieselbe Weise wie das neutrale Natronsalz behandelt, gaben 1,17 $\ddot{U}_2 \ddot{A}s$ *) = 0,333 =

*) Sämmtliche Niederschläge aus allen 3 Analysen wurden mit Salzsäure gelöst, durch HS gefällt, aus dem Filtrat durch Ammoniak

26,51 p. C. Berechnet muss das Salz in 100 Theilen enthalten:

	Gefunden.
27,11	26,5.

Bei Analyse No. 2 ist der Ausfall 1 p. C. für eine genaue Bestimmung zu gross. Es war aber schon bei dem Glühen vorauszusehen, denn ich hatte die Temperatur etwas zu hoch gesteigert. Die andern beiden Versuche aber geben mit der Rechnung ein ziemlich gut übereinstimmendes Resultat. Es dürfte daher diese Methode der Bestimmung von Arsensäure wohl Berücksichtigung verdienen, da unsere bis jetzt angewendeten Methoden sehr viel zu wünschen übrig lassen.

Gleichwohl will ich im voraus auf gewisse Vorsichtsmaassregeln bei der Anwendung dieser Bestimmungsweise aufmerksam machen, die ihre Anwendbarkeit zwar beschränken, aber doch nicht viel mehr als die Bestimmung mit Eisenoxyd.

1) Darf kein Ammoniaksalz in der zu fallenden Lösung vorhanden sein, sonst ist Ammoniak in dem arsensauren Uranoxyd mit enthalten und dieses reducirt beim Erhitzen des Niederschlags schon bei nicht hoher Temperatur denselben, indem arsenige Säure entweicht.

2) Muss, wie schon aus dem einen der oben angeführten Versuche erhellt, wenn ein saures arsensaures Alkali untersucht werden soll, dieses mit überschüssigem Kali versetzt werden, sonst wird nicht sämtliche Arsensäure an's Uranoxyd gebunden.

3) Muss, wie sich von selbst versteht, das zu untersuchende arsensaure Salz in Essigsäure löslich sein, und wenn diess der Fall ist, kein Salz der alkalischen Erden vorhanden sein; diese fallen sich ebenfalls mit aus, indem wahrscheinlich dem Uranit ähnliche Verbindungen entstehen.

Eine Vorsichtsmaassregel darf aber besonders nicht ausser Acht gelassen werden, nämlich das auszuwaschende arsensaure Uranoxyd sorgfältig gegen das Hineinfallen von Staub auf dem Filter zu schützen.

Es würde sich allerdings demnach zunächst die Ermittlung der Arsensäure auf diesem Wege auf die Analyse arsensaurer

das Uranoxyd gefällt und das Filtrat hiervon zur Trockne gedampft und geglüht; es war kein Kali oder Natron vorhanden.

Alkalien beschränken; sonst muss die Säure durch Schwefelwasserstoff gefällt, mit Königswasser oxydirt, diese Lösung mit Alkali übersättigt und dann weiter wie oben verfahren werden. Das ist ja aber auch meistens der Fall, wenn jene Säure durch Eisenoxyd bestimmt werden soll. Und wenn man, wie es bisher üblich war, die Methode mit Eisenoxyd als die genauere vorzieht, so möchte ich doch der mit Uranoxyd noch bei weitem vor dieser den Vorzug geben und zwar aus folgenden Gründen:

1) Der im Wasserbade getrocknete Niederschlag des arsen-sauren Eisenoxys und Eisenoxydhydrats lässt sich weit schwieriger vom Filter entfernen als der des arsensauren Uranoxys und es wird daher verhältnissmässig mehr Arsensäure bei ersterem als bei letzterem während des Einäscherns des Filters reducirt.

2) Das arsensaure Eisenoxyd darf eben so wenig wie das Uranoxysalz einer zu starken Glühhitze ausgesetzt werden, sonst geht auch vom Eisensalze Arsensäure fort. Dabei bietet aber das arsensaure Uranoxyd den Vortheil dar, dass sogleich, wie eine Reduction stattfindet, das Salz im Tiegel auf der Oberfläche grünlich wird, man also den Fehler bemerkt, während man beim arsen-sauren Eisenoxyd keine Farbenveränderung wahrzunehmen im Stande ist; man bemerkt erst den Fehler, wenn er zu gross ist, wenn nämlich Dämpfe von As aus dem Tiegel entweichen.

3) Es ist die Bestimmung durch Eisenoxyd umständlicher, weil mehr Wägungen gemacht werden müssen, zuerst bei Ermittelung des Eisengehalts im Draht, sodann bei der Abwägung des zur Arsenbestimmung anzuwendenden Drahts, und wenn man ganz genau arbeiten will, so muss auch die Eisenchloridlösung vor der Anwendung noch filtrirt werden, lauter Umstände, welche mit der Umständlichkeit zugleich Unsicherheit herbeiführen.

Es bleiben bei der Bestimmung der Arsensäure durch Uranoxyd noch manche Umstände zu ermitteln, die dieser Methode vielleicht eine grössere Anwendbarkeit, als ich ihr bis jetzt statuiren, gewähren, und es würde mir sicher zur Genugthuung gereichen, wenn ich durch diesen Vorschlag Analytiker, denen es ihre Zeit gestattet, dazu anregte, die Anwendbarkeit der Methode genauer zu prüfen.