Kocht man den Niederschlag $C_{22}H_{18}N_{12}O_{26}$ mit Aetzkali, so findet man, dass 16 Aeq. Kohlenstoff von den vorhandenen 22 Aeq. Oxalsäure bilden. Wir bemerken noch, dass zwischen dem Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt dieses Körpers und des Oxalans eine gewisse Beziehung stattfindet:

$$2 \times 30 = 2 \times 22 + 16.$$

$$2 \times 14 = 2 \times 12 + 4.$$

Wenn man das Oxalan lange Zeit mit viel Wasser kocht, so löst es sich endlich vollkommen; die Flüssigkeit hinterlässt beim Verdampfen eine saure, krystallinische Masse, die man wieder in warmem Wasser löst und das zuerst Krystallisirende für sich sammelt. Die so erhaltenen Krystalle sind oxalursäures Ammoniak, während die Mutterlaugen neutrales und saures oxalsäures Ammoniak enthalten:

Diese Bereitungsweise der Oxalursäure scheint vorzüglicher als die ältere.

V.

Beitrag zur Kenntniss der essigsäuren Uranoxyd-Doppelsalze.

Von

P. Weselsky,

Adjuncten bei der Lehrkanzel der allgemeinen Chemie am k. k. polytechnischen Institute.

(Aus den Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Bd. XXX.)

Die folgende Mittheilung enthält die Untersuchung einiger essigsäuren Doppelsalze des Urans, welche in die Reihe der von J. Wertheim*) zuerst dargestellten gehören.

*) Dies. Journ. XXIX, 207.

Sie wurden durch Vermischen der entsprechenden einfachen Salze in ihren äquivalenten Mengen dargestellt, und die erhaltenen Krystalle nachher unter Zusatz von freier Essigsäure einer mehrmaligen Krystallisation unterworfen.

Die Untersuchung geschah theils nach der Methode von H. Rose*), theils nach der Methode, welche Knop**) zur Bestimmung der Phosphorsäure angab, und die ich umgekehrt für Uranoxyd anwandte.

Die erstere besteht darin, dass man die Lösung des Salzes mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Baryt versetzt und unter häufigem Umrühren bei der gewöhnlichen Temperatur behandelt.

Nach vollständiger Fällung des Uranoxydes, was in 24 Stunden geschieht, wird dasselbe sammt dem noch unzerlegten kohlensauren Baryt abfiltrirt, gewaschen, in Hydrochlor gelöst, der Baryt mit Schwefelsäure und aus der von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit das Uran kochend heiss mit Aetzammoniak gefällt, gegläht und das Uranoxyduloxyd gewogen.

Die von dem kohlensauren Baryt nicht gefällten Oxyde wurden aus dem Filtrate des Uranoxydbarytes nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt, nachdem die Lösung derselben von dem Baryt mittelst Schwefelsäure befreit war.

Bei der Methode, welche Knop zur Bestimmung der Phosphorsäure angab, wird zu einer Substanz, die phosphorsäurehaltig ist und früher in Salzsäure oder Salpetersäure gelöst wurde, Aetzammoniak gefügt, dann mit Essigsäure erhitzt und endlich essigsäures Uranoxyd zugesetzt. Man erhält so einen Niederschlag von phosphorsaurem Uranoxydammoniak der gegläht $2\text{U}_2\text{O}_3, \text{PO}_3$ ist, und gewogen wird. Ich versetzte bei meinen Bestimmungen das essigsäure Uranoxyddoppelsalz mit Aetzammoniak, löste das gebildete Uranoxydammoniak in freier Essigsäure und fügte gewöhnliches phosphorsaures Natron hinzu.

*) Rose, analytische Chemie. II, 184.

**) Chem. Centralbl. 1856. Nr. 47, p. 737 u. dies. Journ. LXX, 385.

Die von mir untersuchten Salze sind sämmtlich nach dem Typus $\text{ROC}_4\text{H}_3\text{O}_3, 2\text{U}_2\text{O}_3\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3, n\text{HO}$ zusammengesetzt mit Ausnahme des Cadmiumsalzes das der Formel $\text{CdOC}_4\text{H}_3\text{O}_3, \text{U}_2\text{O}_3\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$ entspricht, also dem von J. Wertheim*) beschriebenen Bleisalze analog ist.

Sie behalten die gelbe Farbe des essigsauren Uranoxydes, wenn die andere einfache Verbindung farblos, und verändern sie dann, wenn diese gefärbt ist. Sie sind alle in Wasser leicht löslich. Die Messungen der Krystalle wurden von dem Herrn Prof. Dr. Grailich vorgenommen**).

1. $\text{NiO}, 2\text{U}_2\text{O}_3, 3\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3, 7\text{HO}$.

Dieses Salz krystallisirt im orthotypen Systeme, $a : b : c = 1 : 0,8977 : 0,9140$, besitzt eine smaragdgrüne Farbe, und verliert weder an der Luft noch über Schwefelsäure Wasser.

Bei 100°C . wird es gelblich und giebt das Krystallwasser erst bei 180°C . vollständig ab.

I. 1,7395 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben 0,899 Grm. Uranoxyduloxyd, d. i. 0,9159 Grm. Uranoxyd, was 52,66 p. C. entspricht.

II. 1,097 Grm. derselben Substanz gaben 0,5605 Grm. Uranoxyduloxyd, d. i. 0,5711 Grm. Uranoxyd entsprechend 52,05 p. C.

III. 1,345 Grm. Substanz gaben bei 180°C . erhitzt 0,1575 Grm. Wasser ab, d. i. 11,71 p. C., und 0,6927 Grm. Uranoxyduloxyd, dem 0,7057 Grm. Uranoxyd, d. i. 52,53 p. C. entsprechen.

IV. 2,5495 Grm. des Salzes bei 180°C . erhitzt, gaben 0,293 Grm. Wasser 11,492 p. C. und 1,6665 Grm. $2\text{U}_2\text{O}_3, \text{PO}_5$ die 1,3369 Grm. Uranoxyd, d. i. 53,0434 p. C. entsprechen.

Berechnet.			Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
$2\text{U}_2\text{O}_3$	288	53,175	52,66	52,05	52,53	53,043
NiO	37,6	6,943	—	—	—	—
$3\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$	153	28,249	—	—	—	—
7HO	63	11,633	—	—	11,71	11,492
	541,6	100				

*) Dies. Journ. XXIX, 227.

**) Eine von der k. Akad. d. Wissensch. gekrönte Preisschrift 1857.

2. $\text{CoO}, 2\text{U}_2\text{O}_3, 3\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3, 7\text{HO}$.

Dieses Salz besitzt dieselbe Krystallform wie das Nickelsalz, hat eine grünlich braune Farbe und ist in den übrigen Eigenschaften dem vorhergehenden gleich, nur dass die Färbung dieses Salzes bei 100°C . dunkler und bei 180°C . grauviolett wird.

I. 2,395 Grm. des Salzes gaben 1,239 Grm. Uranoxyduloxyd, das 1,2623 Grm. Uranoxyd, d. i. 52,701 p. C. entspricht.

II. 1,827 Grm. derselben Substanz bei 180°C . behandelt gaben 0,2136 Grm. Wasser, d. i. 11,706 p. C., und 0,943 Grm. Uranoxyduloxyd, was 0,9607 Grm. Uranoxyd, d. i. 52,587 p. C. giebt, dann 0,117 Grm. Kobaltoxydul, also 6,404 p. C.

III. 2,692 Grm. gaben 1,806 Grm. zweibasig phosphorsaures Uranoxyd, d. i. 1,448 Grm. Uranoxyd, in Procenten 53,788.

IV. 1,749 Grm. des Salzes gaben 0,222 Grm. Wasser, d. i. 12,096 p. C.

	Berechnet.		Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
$2\text{U}_2\text{O}_3$	288	53,185	52,701	52,587	53,788	—
CoO	37,5	6,925	—	6,404	—	—
$3\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$	153	28,254	—	—	—	—
7HO	63	11,636	—	11,706	—	—
	541,5	100				

3. $\text{ZnO}, 2\text{U}_2\text{O}_3, 3\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3, 7\text{HO}$

Es besitzt eine schwefelgelbe Farbe, krystallisirt wie die vorhergehenden und verhält sich zum Wasser, zu Luft, so wie bei höherer Temperatur wie das Nickel- und Kobaltsalz; die Farbe geht bei 180°C . ins Schmutziggrau über.

I. 2,6805 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben 1,788 Grm. zweibasig phosphorsaures Uranoxyd, d. i. 1,428 Grm. Uranoxyd, was 53,2 p. C. entspricht.

II. 1,7197 Grm. derselben Substanz gaben bei 180°C . 0,1968 Grm. Wasser ab, in Procenten 11,446, dann 0,882 Grm. Uranoxyduloxyd, was 52,24 p. C. giebt, und 0,1074 Grm. Zinkoxyd, d. i. 6,246 p. C.

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
$2\text{U}_2\text{O}_3$	288	52,882	53,2	52,24
ZnO	40,6	7,45	—	6,245
$3\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$	153	28,094	—	—
7HO	63	11,566	—	11,446
	544,6	100,0		

4. $\text{MgO}, 2\text{U}_2\text{O}_3, 3\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3, 12\text{HO}$.

Diese Verbindung krystallisirt im orthotypen Systeme $a : b : c = 1 : 0,6042 : 0,3960$, und zeigt einen Dichroismus in einem weit stärkeren Grade als das salpetersaure Uranoxyd; es bildet sich bis zu einer Temperatur von $+18^\circ \text{C}$., verwittert an der Luft mit einer grossen Leichtigkeit, verliert über Schwefelsäure 6 Aequivalente Wasser und verwandelt sich in das von Rammelsberg*) beschriebene Salz; bei 200°C . giebt es vollständig das Krystallwasser ab.

I. 1,727 Grm. des Salzes verloren über Schwefelsäure 0,1442 Grm. Wasser, bei 200°C . weiter 0,187 Grm., zusammen 0,3312 Grm., d. i. 19,18 p. C., ferner wurden 0,178 Grm. zweibasig phosphorsaure Magnesia erhalten, d. i. 0,0641 Grm. Magnesia, in Procenten also 3,71, dann 0,8565 Grm. Uranoxyduloxyd, d. i. 0,8726 Grm. Uranoxyd, was 50,72 p. C. giebt.

	Berechnet.		Gefunden.
$2\text{U}_2\text{O}_3$	288	50,615	50,72
MgO	20	3,515	3,71
$3\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$	153	26,889	—
12HO	108	18,981	19,18
	569	100,0	

5. $\text{MnO}, 2\text{U}_2\text{O}_3, 3\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3, 12\text{HO}$.

Krystallisirt wie das Magnesiasalz, besitzt eine gelbe Farbe und verwittert ebenfalls mit einer grossen Leichtigkeit; bei 100°C . giebt es das Wasser vollständig ab.

I. 1,855 Grm. des Salzes verloren über Schwefelsäure 0,1378 Grm. und bei 200°C . weitere 0,199 Grm., zusammen 0,3368 Grm., d. i. 18,15 p. C., ferner 0,888 Grm. Uranoxy-

*) Rammelsberg, krystallographische Chemie. Supplementband. p. 142.

duloxyd, was 0,9055 Grm. Uranoxyd, d. i. 48,79 p. C. entspricht.

II. 2,2397 Grm. desselben Salzes gaben 1,0672 Grm. Uranoxyduloxyd, d. i. 1,084 Grm. Uranoxyd, in Procenten 48,41 und 0,1417 Grm. Manganoxyduloxyd, d. i. 0,1318 Grm. Manganoxydul, was 5,881 p. C. giebt.

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
$2\text{U}_2\text{O}_3$	288	49,28	48,79	48,41
MnO	35,6	6,08	—	5,881
$3\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$	153	26,17	—	—
12HO	108	18,47	18,15	—
	584,6	100		

6. $\text{CaO}, 2\text{U}_2\text{O}_3, 3\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3, 8\text{HO}$.

Wertheim erwähnt schon in seiner Abhandlung über das Uran*) dieses sowie des nächstfolgenden Salzes, ohne jedoch dieselben untersucht zu haben.

Das Kalksalz besitzt eine schwefelgelbe Farbe, krystallisirt im orthotypen Systeme $a : b : c = 1 : 0,9798 : 0,389$, ist an der Luft unveränderlich und verliert das Krystallwasser erst bei 200°C . vollständig.

I. 1,5145 Grm. des Salzes gaben bei 200°C . erhitzt 0,191 Grm. Wasser ab, d. i. 12,611 p. C. und 0,205 Grm. schwefelsauren Kalk der 0,0844 Grm. Calciumoxyd, d. i. 5,57 p. C. entspricht.

II. 1,0998 Grm. der Substanz gaben 0,143 Grm. schwefelsauren Kalk, d. i. 0,0588 Grm. Calciumoxyd, was 5,346 p. C. giebt, und 0,58 Grm. Uranoxyduloxyd das 0,5909 Grm. Uranoxyd, d. i. 53,73 p. C. giebt.

III. 2,1816 Grm. derselben Substanz gaben 1,437 Grm. zweibasig phosphorsaures Uranoxyd, d. i. 1,1527 Grm. Uranoxyd, in Procenten 52,83.

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
$2\text{U}_2\text{O}_3$	288	53,234	—	53,73	52,83
CaO	28	5,175	5,57	5,346	—
$3\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$	153	28,281	—	—	—
8HO	72	13,310	12,611	—	—
	541	100,0			

*) Dies. Journ. XXIX, 231.

7. $\text{SrO}, 2\text{U}_2\text{O}_3, 3\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3, 6\text{HO}.$

Dieses Salz krystallisirt im pyramidalen Systeme, Charakter der Combination hemipyramidal mit geneigten Flächen $\alpha = 3,63^\circ$, und besitzt dieselbe Farbe und dieselben Eigenschaften wie das Kalksalz.

I. 1,704 Grm. des Salzes gaben 0,888 Grm. Uranoxyduloxyd, d. i. 0,9047 Grm. Uranoxyd, in Procenten 53,08 und 0,27 Grm. schwefelsauren Strontian, was 0,152 Grm., d. i. 8,89 p. C. Strontiumoxyd giebt.

II. 2,3405 Grm. Substanz gaben 1,5395 Grm. zweibasig phosphorsaures Uranoxyd, die 1,235 Grm. Uranoxyd, d. i. 52,76 p. C. entsprechen.

III. 1,8205 Grm. derselben Substanz gaben bei $200^\circ \text{C}.$ erhitzt 0,1833 Grm. Wasser ab, in Procenten 10,06.

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
$2\text{U}_2\text{O}_3$	288	52,670	53,08	2,76	—
SrO	51,8	9,470	8,89	—	—
$3\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$	153	27,986	—	—	—
6HO	54	9,874	—	—	10,06
	546,8	100,000			

8. $\text{CdO}, \text{U}_2\text{O}_3, 2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3, 5\text{HO}.$

Die Krystallform ist wie die des Magnesiasalzes, es zeigt auch denselben Dichroismus, an der Luft wird es erst nach einer langen Zeit etwas undurchsichtig, schmilzt bei $180^\circ \text{C}.$ in seinem Krystallwasser und verliert das Wasser bei $180^\circ \text{C}.$ vollständig.

Zur Untersuchung dieses Salzes wurde die Lösung mit Salzsäure stark angesäuert und hierauf das Cadmium mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das gebildete Schwefelcadmium abfiltrirt, mit Salpetersäure oxydirt, durch kohlensaures Natron gefällt und als Cadmiumoxyd bestimmt; aus dem Filtrate des Schwefelcadmiumniederschlags der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Erhitzen vertrieben, das Uran auf die gewöhnliche Art durch Fällung mit Aetzammoniak erhalten.

I. 1,8875 Grm. des Salzes gaben 0,743 Grm. Uranoxydul, d. i. 6,7569 Grm. Uranoxyd, was in Proc. 40,10 giebt.

II. 2,4491 Grm derselben Substanz gaben 0,3323 Grm. Wasser ab, d. i. 13,56 p. C.; dann 0,9769 Grm. Uranoxyduloxyd die 0,995 Grm. Uranoxyd, d. i. 40,62 p. C. geben und 0,445 Grm. Cadmiumoxyd, d. i. 18,1 p. C.

III. 2,4495 Grm. der Substanz gaben 0,3275 Grm. Wasser, was 13,3 p. C. entspricht.

IV. 2,426 Grm. des Salzes gaben 0,975 Grm. Uranoxyduloxyd, d. i. 0,993 Grm. Uranoxyd, in Procenten 40,9.

	Berechnet.		Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
U_2O_3	144	40,563	40,10	40,62	—	40,9
CdO	64	18,029	—	18,1	—	—
$2C_4H_2O_3$	102	28,733	—	—	—	—
$5HO$	45	12,676	—	13,56	13,3	—
	355	100,000				

VI.

Ueber die Trennung der Tantalsäure von den Säuren des Niobiums, so wie Bemerkungen über Pelopsäure.

Von

R. Hermann.

1) Ueber die Trennung der Tantalsäure von den Säuren des Niobiums.

Die A-Sulphate der Säuren des Niobiums und der Tantalsäure verhalten sich gegen Natronlauge verschieden. Die Säuren des Niobiums bilden nämlich sehr leicht Natronsalze, während das Sulphat der Tantalsäure grösstentheils zu Tantalsäure-Hydrat umgebildet wird. Man kann daher dieses Verhalten benutzen, um diese Säuren zu scheiden. Mit Hülfe dieser Methode gelang es nachzuweisen, dass der Columbit von Bodenmais eine grosse Menge Tantalsäure, und dass der Tantalit von Kimito niobige Säure enthalte.