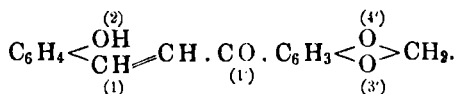


cian und Silber bei 114°) und zeigten den erwarteten Stickstoffgehalt:

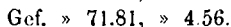
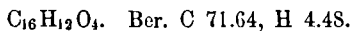


Wie erwähnt, lässt sich das Acetopiperon mit Aldehyden paaren. Wir wählten als Componente Salicylaldehyd und erhielten so das:

2-Oxybenzal-acetopiperon,



Zu seiner Darstellung wurde nach Angaben von Bablich und v. Kostanecki für die Darstellung des 2-Oxybenzalacetophenons¹⁾ gearbeitet. 1.5 g Acetopiperon, 1.3 g Salicylaldehyd, in 15 g Alkohol gelöst, wurden mit 1.2 g 50-procentiger Natronlauge versetzt. Nach 24-stündigem Stehen war der Kolbeninhalt zu einem Krystallbrei des orangegefärbten Natriumsalzes der neuen Verbindung erstarrt. Mit Salzsäure versetzt, lieferte dasselbe eine gelbe Fällung, die, salzsäurefrei ausgewaschen, aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Gelbe Nadeln vom Schmp. 162—163°, die von concentrirter Schwefelsäure mit orangerother Farbe aufgenommen werden.



Mülhausen i. E., Chemieschule.

224. V. Kohlschütter und H. Rossi: Ueber die Uranooxalsäure.

[Vorläufige Mitth. aus dem Laborat. d. Akademied. Wissensch. zu München.]
(Eingeg. am 24. April 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. R. J. Meyer.)

Ueber Verbindungen des vierwerthigen Urans ist noch immer wenig bekannt. Man erhält Lösungen von Salzen dieser Oxydationsstufe, wenn Uranylsalze mit nascirendem Wasserstoff behandelt werden; sie wirken jedoch als starke Reductionsmittel und halten sich daher nur kurze Zeit. Auch die auf trockenem Wege hergestellten Tetrahalogenide sind äusserst schwer zu handhabende Körper. Seit einiger Zeit mit Arbeiten über die Reduction der Uransäure und das vierwerthige Uran beschäftigt, glaubten wir ein beständigeres Ausgangsmaterial für die Darstellung von Uranverbindungen in den Niederschlägen gefunden zu haben, die wir erhielten, wenn reducirte Uranlösungen mit Oxalsäure versetzt wurden.

¹⁾ Diese Berichte 29, 233 [1896].

Die nähere Untersuchung dieser Körper hat aber zu merkwürdigen Ergebnissen geführt, über die wir hier kurz Mittheilung machen wollen, indem wir uns eine ausführlichere Darlegung an anderer Stelle vorbehalten.

Uranosalzlösungen werden zweckmässig auf folgende Weise hergestellt.

Uranylammoniumcarbonat, das in Wasser schwer löslich und leicht rein zu erhalten ist, wird in verdünnter Salzsäure gelöst; die Lösung wird mit Spiralen aus Kupfernetz gekocht, bis die gelbe Farbe in Dunkelgrün übergegangen ist und eine Probe mit Wasser einen reichlichen Niederschlag von Kupferchlorür giebt. Beim Verdünnen mit Wasser fällt ein beträchtlicher Theil des Kupfers als Chlorür aus, der Rest wird durch Schwefelwasserstoff abgeschieden. Durch längeres Kochen und Eindampfen wird der Schwefelwasserstoff entfernt. Die dunkelgrüne, bei genügender Concentration stahlblau fluorescirende Lösung ist verhältnissmässig haltbar; sie enthält nur Urantetrachlorid neben Ammoniumsalz, dessen Gegenwart sie anscheinend ihre grössere Haltbarkeit zu danken hat.

Bei der Reduction grösserer Uranmengen bringt die Anwendung von Kupfer oder Zink Unannehmlichkeiten mit sich, da die Operationen zur Entfernung der fremden Metalle länger währen und das Uran sich hierbei wieder theilweise oxydirt. In diesen Fällen hat sich als geeignetes Reductionsmittel die hydroschweflige Säure erwiesen. Uranylsalze werden durch Lösungen von hydroschwefligsaurem Natrium fast augenblicklich vollkommen reducirt. Es fällt ein zuerst brauner, dann weiss-grüner Niederschlag aus, der, wenige Minuten erwärmt, sich in Salzsäure mit dunkelgrüner Farbe löst.

Wird die salzsaure Uranolösung warm mit gesättigter Oxalsäurelösung versetzt, so fällt sofort ein dichter grauer Niederschlag aus, der sich nach kurzer Zeit feinpulverig zu Boden setzt, bald aber in einen dunkelgrünen, deutlich krystallinischen Körper übergeht. Die Flüssigkeit ist farblos oder höchstens schwach gelb von wenig durch Oxydation entstandenem Uranylsalz.

Der grüne krystallinische Körper stellt unter dem Mikroskop gut erkennbare Würfel dar. Er ist vollkommen beständig und zeigt in keiner Weise die leichte Oxydirbarkeit der Uranosalze. In Wasser und verdünnten Säuren ist er ganz unlöslich; nur Salpetersäure löst beim Erwärmen durch Oxydation zu Uranylsalz. Mit concentrirter Salzsäure entsteht beim Erwärmen eine dunkelgrüne Lösung, aus der sich beim Erkalten wieder ein grauer krystallinischer Körper abscheidet, auch beim Verdünnen mit Wasser wird alles wieder abgeschieden. Alkalien zersetzen unter Abscheidung von Uranoxydhydrat.

Der Wassergehalt ist erst bei 200° im Luftbad vollständig ausgetrieben; es hinterbleibt dann ein blassvioletter Körper.

0.3314 g Sbst.: 0.1774 g U_3O_8 . — 0.3800 g Sbst. 0.0822 g CaO .

$UO_2 \cdot 2C_2O_3 \cdot 6H_2O$. Ber. UO_2 51.82, C_2O_3 27.53, H_2O 20.65.

Gef. » 51.51, » 27.81, » 20.76.

Die Analyse zeigt, dass der Körper identisch ist mit dem schon früher von Seekamp¹⁾ bei der Reduction von Uranylsalz mit Alkohol im Sonnenlicht erhaltenen Oxalat, $U(CO_2)_4 \cdot 6H_2O$.

Ganz auffallend ist die Unlöslichkeit des Salzes in verdünnter Salzsäure. Das Uran schliesst sich damit in seiner vierwerthigen Form auch analytisch den seltenen Erden, namentlich dem Thorium, an, mit dem es bereits früher von Hillebrand²⁾ in Beziehung gebracht wurde durch die Isomorphie von Thorsulfat und Uranosulfat, sowie von Thordioxyd und Urandioxyd.

Wird das Salz mit einer Lösung von Alkali- oder Ammonium-Oxalat erwärmt, so entsteht eine dichroitische Lösung, die bei dicker Schicht und starker Concentration moosgrün, verdünnt und in dünner Schicht röthlich erscheint. Sie ist im Vergleich mit anderen Uranosalz-lösungen merkwürdig beständig und kann tagelang an der Luft stehen, ohne sich zu verändern. Beim Eindampfen oder Eindunsten an der Luft erleidet sie jedoch bald Oxydation. Im Vacuum wurden zwar schöne rhombische Krystalle, die ebenfalls prachtvollen Dichroismus zeigten, erhalten, sie waren jedoch nicht ganz von einem beigemengten, feinen, gelben Krystallmehl zu trennen, sodass ihre Analyse keine befriedigenden Resultate gab. Der in der Lösung enthaltene Körper wird aber erhalten, wenn man mit Alkohol fällt. Da die Lösung dann natürlich keinen Ueberschuss an Alkalioxalat enthalten darf, wurde das Uranooxalat mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge von Alkalioxalat behandelt und die so entstandene, filtrirte Lösung zur Fällung verwendet.

Der Körper ist feinkrystallinisch und nur schwach gefärbt, giebt in Wasser aber leicht die intensiv dichroitische Lösung.

0.3353 g Sbst.: 0.1112 g U_3O_8 , 0.1428 g K_2SO_4 . — 0.2502 g Sbst.: 0.0682 CaO .

$UO_2 \cdot 4C_2O_3 \cdot 2K_2O + 5H_2O$. Ber. UO_2 32.38, C_2O_3 34.41, K_2O 22.46.

Gef. » 31.91, » 35.05, » 23.03.

Aus dem Verhalten der Lösung der Verbindung gegen Erdalkalichloride und Säuren geht hervor, dass ihr ein neuer beständiger Complex zu Grunde liegt, und dass sie als Alkalisalz einer Uranooxalsäure $U(OOC.COOR)_4$, zu formuliren ist.

Wird die Lösung des Körpers mit Chlorbaryum versetzt, so entsteht eine weisse, flockige Fällung, die beim Erwärmen rasch in einen blassvioletten, schön krystallinischen Körper übergeht. Die Farbe ist

¹⁾ Ann. d. Chem. 122, 115.

²⁾ Chem. Centralblatt 1892 I, 554. Zeitschr. für anorgan. Chem. 3, 249.

für ein Uranosalz sehr überraschend. Er ist in 10-proc. Salzsäure unlöslich, durch stärkere Säure wird er allmählich zersetzt, indem sich zuletzt das grüne Oxalat bildet.

0.4774 g Sbst.: 0.1310 g U_3O_8 , 0.2182 g $BaSO_4$. — 0.2729 g Sbst.: 0.0606 g CaO .

$UO_2 \cdot 4 C_2O_3 \cdot 2 BaO (9 H_2O)$. Ber. UO_2 26.40, C_2O_3 28.01, BaO 29.84.

Gef. » 26.40, » 28.55, » 29.36.

Es ist also einfach durch doppelten Austausch ein Baryumsalz der Uranooxalsäure entstanden.

Wird das Baryumsalz mit Alkalisulfat erwärmt, so findet der umgekehrte Austausch statt: Baryumsulfat scheidet sich aus, während das Alkalisalz mit grünrother Farbe in Lösung geht.

Nicht so glatt verläuft die Umsetzung mit Strontium- und Calciumchlorid. Man erhält dabei in geradezu verwirrender Mannigfaltigkeit Körper, bei deren Trennung und Analyse wir auf unerwartete Schwierigkeiten gestossen sind, sodass ihre genauere Beschreibung für später verspart werden muss. Die Körper sind fast alle an ganz charakteristischen Krystallformen genau zu unterscheiden; sie sind theilweise vollkommen farblos und würden nie einen Urangehalt vermuthen lassen, der jedoch ausser allen Zweifel gesetzt ist. In allen ist noch Oxalsäure mit dem Metall in fester Bindung, und soweit aus den vorliegenden Analysen ersichtlich ist, hat man es mit sauren und gemischten, d. h. noch alkalihaltigen, Salzen der Uranooxalsäure zu thun.

Die freie Uranooxalsäure zu isoliren, ist uns bisher noch nicht gelungen, und es erscheint fraglich, ob sie überhaupt existenzfähig ist. Man erhält jedoch einen Körper, der seinem Oxalsäuregehalt nach zwischen dem normalen Alkalisalz und dem grünen Urano-oxalat steht, wenn man die Lösung des Ersteren mit verdünnter Salzsäure fällt. Augenblicklich scheidet sich ein krystallines Pulver ab, das unter dem Mikroskop einheitlich in feinen Prismen erscheint. Rasch zum Trocknen gebracht, ist es ein grauweisses Pulver, das ebentfalls wochenlang der Luft und dem Licht ausgesetzt werden kann, ohne sich zu verändern, und durch sein Aussehen nicht den Urangehalt verräth. Ein geringer Alkali- oder Ammoniak-Gehalt, der zuerst als von Verunreinigungen herrührend betrachtet wurde, erwies sich als wesentlich. Die Analyse des Ammoniumsalzes ergab durch- aus constante Werthe.

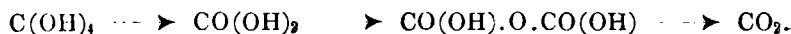
0.6440 g Sbst.: 0.3382 g U_3O_8 . — 0.7328 g Sbst.: 0.1930 g CaO . — 0.3898 g Sbst.: 0.2026 g U_3O_8 . — 0.2362 g Sbst.: 0.0615 g CaO . — 0.3560 g Sbst.: 0.0304 g Pt. — 0.4062 g Sbst.: 0.2100 g U_3O_8 . — 0.3560 g Sbst.: 0.0712 g CaO . — 0.2062 g Sbst.: 0.0214 g Pt.



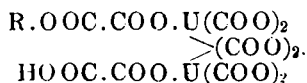
Ber. UO_2 50.14, C_2O_3 33.30, NH_3 1.62.

Gef. » 50.53, 50.01, 49.74, » 33.86, 33.48, 34.01, » 1.53, 1.87.

Man muss die Verbindung auffassen als das saure Salz einer Säure, die aus der ursprünglich in Freiheit gesetzten Uranooxalsäure, $\text{U}(\text{OOC} \cdot \text{COOH})_4$, durch Oxalsäureabspaltung und Zusammentritt zweier Reste geradeso entstanden ist, wie man sich denken kann, dass eine vierbasische Säure, z. B. die hypothetische Orthokohlensäure $\text{C}(\text{OH})_4$, durch Wasserabspaltung über die Metasäure und eventl. Pyrosäure in das Anhydrid übergehen würde.



Die Oxalsäuremoleküle entsprechen in dieser Verbindung vollkommen den Wassermolekülen gewöhnlicher Säuren, der Rest $(\text{CO}_2 \cdot \text{CO}_2)$ demnach einem Sauerstoffatom. Das hier vorliegende Salz ist daher folgendermaassen zu formuliren:



Die Gegenwart des einen Alkaliatoms ermöglicht, wie es scheint, das Bestehen des Systems. Beim Versuch es zu entfernen, schon beim Digeriren mit Wasser, rascher beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, entstehen die grünen Würfel des Oxalates $\text{U} < \begin{smallmatrix} (\text{COO})_2 \\ (\text{COO})_2 \end{smallmatrix}$, das also gewissermaassen das Anhydrid der Uranooxalsäure darstellt.

Die Beständigkeit des Uranooxalsäurecomplexes geht namentlich auch aus dem Verhalten der beschriebenen Körper gegenüber starken Säuren hervor.

Durch Behandeln des grünen Uranooxalats mit starker oder alkoholischer Salzsäure wurden Lösungen erhalten, die vollkommen beständig gegen den Luftsauerstoff sind. Diese scheiden beim Eindunsten oder Stehen feine, zu Büscheln vereinigte Nadeln ab, die mit Alkohol und Aether gewaschen werden können und neben Oxalsäure den Salzsäurerest enthalten. Ebenso schied sich eine Verbindung ab, die Phosphorsäure neben Oxalsäure enthielt, wenn die Lösungen des Alkaliuranooxalats mit Phosphorsäure versetzt wurden.

Näheres über diese Körper wird später berichtet werden.

Die Beständigkeit der Verbindungen wird in diesen Fällen offenbar durch die Gegenwart des Oxalsäurerestes bedingt; doch ist die Fähigkeit, mit dem vierwerthigen Uran zu beständigen Resten zusammenzutreten, nicht nur der Oxalsäure eigen. Sowohl schweflige Säure, als auch phosphorige und unterphosphorige Säure bilden Verbindungen, die merkwürdig beständig gegen den oxydirenden Ein-

fluss der Luft sind. Mit der Untersuchung dieser Körper sind wir noch beschäftigt. Auffallend ist, dass, soweit sich jetzt übersehen lässt, das vierwerthige Uran gerade mit Säuren, die selbst leicht oxydabel sind, beständige Verbindungen giebt; die Oxalsäure muss ja, ihrer nahen Beziehung zur Kohlensäure halber, auch dahin gerechnet werden.

Abgesehen von dem theoretischen Interesse, das die Uranooxalsäure bietet, ist in der Säureunlöslichkeit der Oxalsäurefällungen reducirter Uranlösungen eine für analytische und präparative Zwecke sehr werthvolle Eigenschaft des Urans gefunden worden.

Die gewöhnlichen analytischen Methoden, die bei einfachen Körpern ganz brauchbare Resultate liefern, versagen, sobald die Bedingungen etwas complicirter werden, schon bei der Gegenwart von alkalischen Erden und Phosphorsäure. Es gilt dies sowohl von der Titration mit Permanganat nach Bélohoubek (Journ. für prakt. Chem. 99, 231) wie der Fällung mit Schwefelammonium nach Zimmermann (Ann. d. Chem. 232, 209).

Die Fällbarkeit des vierwerthigen Urans mit Oxalsäure in salzsaurer Lösung hoffen wir, zu einer namentlich auch bei Gegenwart von Phosphorsäure brauchbaren, analytischen Methode ausgestalten zu können.

Dass dieselbe unter einfachen Verhältnissen quantitativ ist, geht aus folgenden Bestimmungen hervor.

Als Grundlage verwendeten wir das sogenannte Uramylammoniumcarbonat, $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, in welchem durch Verglühen zu U_3O_8 der Urangehalt festgestellt wurde. Eine gewogene Menge wurde in einer zur Lösung eben hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Je 10 ccm wurden

1. in bekannter Weise mit Schwefelammonium gefällt und als U_3O_8 gewogen.

2. in einem Kölbchen mit Bunsen-Ventil mit Zink und Schwefelsäure reducirt und nach Bélohoubek mit Permanganat titirt.

3. in gleicher Weise a) mit Zink und Salzsäure b) mit Zink und Schwefelsäure reducirt und mit Oxalsäure gefällt. Die Fällung wurde mit der Säure erwärmt, bis ein körniger, krystallinischer Niederschlag von Uranooxalat sich zu Boden gesetzt hatte; er liess sich gut filtriren und wurde zu U_3O_8 verglüht.

Das benutzte Salz gab beim Glühen 45.48 pCt. Uran, gegen 45.69 der Theorie. Zwei Versuchsreihen sind unter I und II angeführt.

I. 100 ccm enthalten 2.3412 g $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

10 ccm enthalten 0.10649 g Uran.

Angewendete Substanz: 0.23412 g.

	Gramme Uran	pCt.
Berechnet	0.1065	45.69
Durch Glühen gefunden	—	45.48
Mit Schwefelammonium gefällt	0.1061	45.30
Mit Permanganat titirt	0.1066	45.53
Mit Oxalsäure gefällt {	a) in schwefelsaurer reducirter Lösung	0.1059
	b) in salzsaurer reducirter Lösung	0.1064
		45.45

II. 100 ccm enthalten 1.7773 g $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

10 ccm enthalten 0.0812 g Uran.

	Gramme Uran	pCt.
Berechnet	0.0812	45.69
Durch Glühen gefunden	—	45.48
Mit Permanganat	0.0815	45.84
Mit Oxalsäure gefällt {	a) in reducirter schwefelsaurer Lösung	0.0807
	b) in reducirter salzsaurer Lösung	0.0815
		45.84

Wie ersichtlich, kommt die Methode der Fällung mit Oxalsäure der Bélohoubek'schen Permanganattitration an Genauigkeit gleich.

Auch die Trennung und Bestimmung von Uranosalz neben Uranylsalz, die bei vielen Mineralanalysen wünschenswerth ist, lässt sich durch Fällung als Uranooxalat ausführen.

In einer beliebigen Lösung von Uranyl- und Urano-Salz wurden gefunden:

1. durch Titration 0.1085 g vierwerthiges Uran.
2. durch Fällung 0.1086 g » »

Mit Hilfe des Uranooxalats haben wir auch wiederholt grössere Mengen von Uranrückständen aufgearbeitet, und zwar unter Anwendung einer Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium als Reductionsmittel. Die letztere war nach dem von Bernthsen¹⁾ angegebenen Verfahren hergestellt. Unsere Rückstände enthielten nur wenig andere Metalle, aber neben den verschiedensten Säuren hauptsächlich Alkalien und Erdalkalien. Gerade die Trennung von diesen ist bei grösseren

¹⁾ Diese Berichte 33, 126 [1900].

Mengen sehr unangenehm, wenn man genöthigt ist, mit Schwefelammonium zu arbeiten. Die Rückstände wurden durch Eindampfen mit Salzsäure concentrirt, eventuell filtrirt und zur Entfernung von Metallen mit Schwefelwasserstoff behandelt. Zum Filtrat wird eine Lösung von Hydrosulfit gegeben, man erwärmt kurze Zeit und löst einen etwa entstandenen Niederschlag in starker Salzsäure. Die nunmehr dunkelgrüne Flüssigkeit wird warm mit gesättigter Oxalsäurelösung versetzt; ein weisser Niederschlag setzt sich pulverig zu Boden, während die überstehende Flüssigkeit fast farblos ist, und lässt sich gut absaugen. Er wird zur Reinigung nochmals in Ammoniumoxalat gelöst, mit Salzsäure gefällt und in das grüne Oxalat übergeführt; durch Glühen geht dieses in das grüne Oxyd über, das als Ausgangsmaterial für die Darstellung fast aller Urausalze dient.

225. Carl Bülow und Hans Grotowsky: Ueber das Phenylacetyl-acetophenon (Phenylacetyl-benzoylmethan, Phenacylbenzyl-keton).

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 6. Mai 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Ein β -Diketon mit dem Acidylrest der Phenylelessigsäure, das Phenylacetylaceton, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, stellten vor längerer Zeit E. Fischer und C. Bülow¹⁾, durch Verseifung des Phenylacetylacetessigesters, als ein bei 748 mm Druck zwischen 266° und 269° unzersetzt siedendes Oel dar. Die angewandte Methode hatte mutatis mutandis bereits zur Auffindung des Benzoyl-, des *o*-Nitrobenzoyl- und des *o*-Nitrocinnamyl-Acetons²⁾ geführt.

Bald darauf gelang es Claisen³⁾, auf einem weit einfacheren und allgemeiner anwendbaren Wege, mannigfache Repräsentanten dieser so reactionsfähigen Körperklasse herzustellen, indem er Säureester und Ketone mit Hülfe von Natriumäthylat condensirte.

Zur Ausführung einer neuen, von C. Bülow aufgefundenen und allgemein durchführbaren Condensationsreaction der β -Diketone, welche zu den verschiedenartigst substituirten 1.4-Benzopyranolen führt⁴⁾, bedurften wir des dem vorstehend genannten Phenylacetylaceton aromatisch homologen Phenylacetyl-acetophenons, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

¹⁾ Diese Berichte 18, 2136 [1885].

²⁾ Diese Berichte 16, 36 und 2239 [1883]. Ann. d. Chem. 221, 333.

³⁾ Diese Berichte 20, 2178 [1887].

⁴⁾ Bülow und Wagner, diese Berichte 34, 1189 [1901].