I. Ueber Uranverbindungen; von *Georg Alibegoff*.

(Mittheilungen aus d. chem. Laboratorium d. kgl. Academie der Wissenschaften zu München.)

(Eingelaufen den 3. April 1886.)

Mendelejeff konnte bei der Aufstellung seines „Periodischen Gesetzes“ einigen Elementen, unter Beibehaltung der bis dahin für dieselben allgemein gültigen Atomgewichtszahlen, keine passende Stelle in dem „System der Elemente“ anweisen. Er nahm andere Multipla ihrer Aequivalente als Atomgewichte an, welches Vorgehen er durch weitgehende Speculationen zu begründen suchte *). Zu diesen Elementen gehörte auch das Uran, für welches Mendelejeff anstatt der bisher üblichen Atomgewichtszahl 120 den Werth 240 vorschlug. In Bezug auf das Uran forderte Mendelejeff in oben citirter Abhandlung direct zu einem neuen Studium seiner Verbindungen auf und wies auf die Mittel und Wege hin, deren man sich zur Entscheidung der Stellung dieses Elementes im periodischen System bedienen könne.

Durch die Untersuchungen von Cl. Zimmermann, welcher die Dampfdichte des Uranobromids und -chlorids ermittelte **), die specifische Wärme des Metalls neu bestimmte ***) und neuerdings das Aequivalent dieses Metalles genau feststellte, wurde die Stellung dieses Elementes im System unzweifelhaft, und die Voraussagung Mendelejeff's, daß das Uran das Endglied der sechsten Gruppe des Systems

*) Diese Ann. Suppl. 8, 133.

**) Diese Annalen 216, 1.

***) A. a. O. 14.

sei, vollkommen bestätigt. Zugleich war hierdurch erwiesen, daß dem Uran von allen Elementen das höchste Atomgewicht zukommt. Von diesem Gesichtspunkt aus mußte das Studium seiner Verbindungen sehr hohes Interesse darbieten, denn da die Eigenschaften der Elemente, wie die ihrer Verbindungen Functionen ihrer Atomgewichte sind, so kommen auch dem Uran als Element mit höchstem Atomgewicht in seinen Verbindungen besondere Eigenthümlichkeiten zu.

Es wurde deshalb das Studium der Uranverbindungen wieder aufgenommen und im Besonderen die *niederen* und *höchsten* Verbindungsformen dieses Elementes untersucht. Letztere bieten aus dem Grunde ein so großes Interesse dar, weil ihre genaue Kenntniss die Stellung des Urans zu den anderen Elementen charakterisirt. Ferner können wir aus ihrem Verhalten nach dem Vorgange Mendelejeff's auf die Eigenschaften der mittleren und niederen Oxydationsstufen schließen. Die niederen Verbindungsformen des Urans schienen deshalb besonders der Untersuchung werth, weil in ihnen die Masse des schwersten aller Elemente verhältnißmäßig am Meisten zur Geltung kommt.

Ich versuchte deshalb, veranlaßt durch meinen leider früh verstorbenen, hochverehrten Lehrer Cl. Zimmermann, Verbindungen darzustellen, welche der niedrigsten Oxydationsstufe ($\overset{\text{III}}{\text{R}_2\text{O}_3}$) des Urans entsprechen. Die einzige gut bekannte Uranverbindung, welche dieses Element dreiwertig erschienen liefs, war das Uransubchlorür von Pélignot *). Es gelang mir, ein demselben analog zusammengesetztes Uransubbromür von der Formel $\text{UBr}_3 (\text{U}_2\text{Br}_3)$ darzustellen, dessen eingehende Untersuchung zeigte, daß es im Wasserstoffstrom nicht weiter reducirbar ist. Zweitens untersuchte ich, auf Zimmermann's Veranlassung, die höchsten Sauerstoffverbindungen des Urans,

*) Ann. chim. phys. [3], 5, 20; diese Annalen 43, 266 und 268

weil die bisherigen Angaben über dieselben zu Zweifeln berechtigten. Nach Fairley *) soll ein UO_4 , ein $\text{UO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ und ein $\text{UO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ existiren. Constatirt wurde, daß das Uran allerdings achtwerthig auftritt, indem es sich mit vier Atomen Sauerstoff verbindet. Unter keinen Umständen konnte ein wasserfreies UO_4 erhalten werden, ebenso wenig ein $\text{UO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, sondern immer nur ein $\text{UO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ferner wurden die Angaben von A. Guyard **), nach welchem das Uran in Silbersalzen in der Oxydationsform UO_5 , also zehnerthig auftritt, widerlegt.

Im Anschluß an obige Arbeit unterzog ich die *Sulfide des Urans* einer genauen Untersuchung. Bekannt war durch die Arbeiten von Pélégot ***)) und Hermann †) ein Urandisulfid (US_2); neu dargestellt wurden ein *Uransesquisulfid* (U_2S_3) und *Uranmonosulfid* (US). Das Studium dieser Verbindungen hat ergeben, daß das Uran in seinen Schwefelverbindungen sich viel mehr dem Chrom, als den ihm dem Atomgewicht nach näher stehenden Elementen Molybdän und Wolfram analog verhält.

Uransubbromür (Urantribromid ††)).

Das niedrigste Uranoxyd, welches durch Reduction mittelst Wasserstoff bei Rothglühhitze erhalten werden kann, ist das Urandioxyd (UO_2). Bei den Chloriden dagegen geht die Reduction weiter, indem Urantrichlorid erhalten wird. Dieses

*) Journ. of the chem. Society of London **31**, 127.

) Bull. soc. chim. [2] **1, 95.

***)) Pogg. Ann. **54**, 122.

†) J. B. f. 1861, 258 und „Ueber einige Uranverbindungen“, Göttingen 1861.

††) Ueber diese Verbindung wurde früher in diesen Annalen **216**, 5 kurz berichtet.

wurde wasserfrei von Pélignot *) durch Reduction des Urantetrachlorids mittelst Wasserstoff dargestellt. Dieselbe Verbindung entsteht nach Cl. Zimmermann **) auch bei der Reduction von Uranylchlorid durch Zink und Chlorwasserstoffsäure.

Ich versuchte nun die dem Urantrichlorid analog zusammengesetzte Bromverbindung des Urans darzustellen und zugleich zu prüfen, ob die Reduction bei der Anwendung größerer Hitze nicht weiter gehen würde.

Als Ausgangsproduct wurde das von Cl. Zimmermann ***) erhaltene Urantetrabromid, betr. dessen Darstellung ich auf seine Abhandlung verweise, benutzt. Leitet man über dasselbe einen mäßigen Strom von reinem, völlig trockenem Wasserstoff, so wirkt dieser bei der Schmelztemperatur obiger Verbindung ein, indem Bromwasserstoff entwickelt wird. Dabei gehen die Blätter des Urantetrabromids in nadelförmige Krystalle über.

Das Product der Reduction, die ziemlich langsam vor sich geht, besteht aus dunkelbraunen, beim Schmelzen dunkelgrünlich erscheinenden, nadelförmigen, sehr hygroskopischen Krystallen. Dieselben lösen sich sehr leicht unter Zischen und starker Wärmeentwicklung in Wasser; die purpurroth gefärbte Lösung zeigt ein ähnliches Absorptionsspectrum, wie dasjenige, welches von Cl. Zimmermann †) für das Urantrichlorid angegeben wurde. Beim Stehen an der Luft oder Schütteln färbt sich die Lösung schmutzigbraun, dann schmutziggrün und nimmt schließlich die den gelösten Uranosalzen

*) a. a. O.

) Diese Annalen **213, 300.

***') Dasselbst **216**, 3.

†) Dasselbst **213**, 318.

eigenthümliche smaragdgrüne Farbe an, indem gleichzeitig etwas rothes Pulver sich absetzt.

Um zu prüfen, ob die Reduction nicht weiter als bis zum Urantribromid geführt werden könne, wurde ein Theil der Röhre, etwa sechs cm lang stark erhitzt, die Dämpfe der Substanz im Wasserstoffstrom durch diesen glühenden Theil der Röhre hindurch sublimirt. Das Sublimat, welches sich hinter der erhitzten Stelle absetzte, wurde mittelst eines Bunsen'schen Brenners geschmolzen, so daß es wieder zurückfloß. Das Zurückfließen der Substanz wird am leichtesten so bewirkt, daß man die eine Seite des Verbrennungsofens von Anfang an höher stellt, wodurch das Rohr eine geneigte Lage erhält. Auf diese Weise wird auch eine zu grofse Vertheilung des sublimirten Körpers vermieden. Nach einiger Zeit hat die Substanz ihre Flüchtigkeit fast vollständig eingebüßt, so daß sie bei der gröfsten im Verbrennungsofen erreichbaren Hitze nur ganz wenig sublimirt.

Das so erhaltene Product ist jedoch nach Aussehen, wie nach dem Ergebnifs der Analyse (siehe unten Analyse 3 und 4) vollständig unverändertes Urantribromid.

Die Gewichtsanalyse der vorliegenden Verbindung wurde in ähnlicher Weise ausgeführt, wie Cl. Zimmermann *) das Urantetrabromid analysirte, indem ein Theil des Reductionsproductes, ohne ihn aus der Röhre, in welcher die Reduction stattgefunden hatte, herauszunehmen, in ein Stück eben dieser Röhre eingeschmolzen wurde. Nach dem Anritzen mit dem Diamanten wog man, öffnete das Röhrchen, löste den Inhalt desselben in Wasser und fällte das Brom mit einer salpetersäurehaltigen Silbernitratlösung. Aus dem Filtrat wurde das Uran durch Schwefelammonium abgeschieden.

*) Diese Annalen 216, 4.

Angewandte Substanz *)		gefunden in pC.		berechnet für UBr_3	
		Br	Ur	Br	Ur
1)	0,8170 g	50,17	50,12	50	50
2)	0,6329 „	50,12	50,03		
3)	0,5697 „	50,07	49,98		
4)	0,3573 „	50,10	50,06		

Diese Analysen zeigen, daß *Uransubbromür* vorlag. Ob aber dieser Substanz die Formel UBr_3 oder die doppelte U_2Br_6 zukommt, muß die Bestimmung der Dampfdichte dieser Substanz zeigen. Die dahin zielenden Versuche, welche in einem V. Meyer'schen Apparat aus Kaliglas, der in einem kleinen Perrot'schen Ofen stand, ausgeführt wurden, gaben kein Resultat, da die Verdampfungstemperatur des Uransubbromürs höher liegt als die Erweichungstemperatur des schwer schmelzbaren Glases. Ein Porcellanapparat stand mir leider nicht zu Gebote.

Uransubbromür hat mit Uransubchlorür von Péligot ganz analoge Zusammensetzung und theilt mit demselben auch alle Eigenschaften, wie Farbe, optisches Verhalten der Lösungen u. s. w. Auf weitere Eigenschaften dieser Substanz werde ich am Schlusse dieser Abhandlung wieder zurückkommen.

Die Existenz eines dem Urantrichlorid entsprechenden Uranoxyds U_2O_3 , das durch Fällen des Uranochlorids mit Alkalien entstehen muß, ist nicht mit Sicherheit ermittelt worden. Cl. Zimmermann **) hat auf das Widersprechende der vorhandenen Angaben hingewiesen, aber den Gegenstand nicht genauer untersucht. Ich habe mich bemüht den fraglichen Körper, der sehr empfindlich gegen die Einwirkung der Luft ist, darzustellen, indem ich das Fällen, Filtriren, Auswaschen und Trocknen in einem besonderen Apparat, der

*) Die analysirten Proben entstammen verschiedenen Darstellungen

) Diese Annalen **216, 10.

mit Wasserstoff gefüllt war, vornahm. Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen und ich behalte mir vor, später darüber zu berichten.

Urantetroxyd.

Die Kenntniss dieser Verbindung, welche einem seltenen Typus angehört, verdanken wir Fairley *). Derselbe erhielt durch Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd zu Uranyl nitrat oder -acetat wasserhaltiges Urantetroxyd. Wendete er aber dabei einen grossen Ueberschuss von Schwefelsäure an, so entstand dasselbe Oxyd in wasserfreiem Zustand. Er hat diese letztere Substanz nur einmal und in minimaler Menge erhalten.

Da diese Substanz nach Fairley ein ganz besonderes Verhalten zeigen sollte und ihre Existenz keineswegs sicher angenommen werden konnte, so schien es von Interesse, dieselbe in gröfserer Menge darzustellen und genau zu studieren.

Ich habe nun Uranylacetat- meistens aber Uranyl nitrat- lösung in etwa fünfzehn verschiedenen Portionen mit Wasserstoffhyperoxyd und einem Ueberschuss von Schwefelsäure versetzt und stehen gelassen.

Das dazu verwendete Wasserstoffhyperoxyd wurde nach der ausgezeichneten Methode von J. Thomson **) dargestellt. Zur Erzielung einer guten Ausbeute bei dieser Methode habe ich es vortheilhaft gefunden, nur kleine Mengen Baryumhyperoxyd (20 bis 30 g) in Arbeit zu nehmen und beim Lösen desselben in Salzsäure einen kleinen Ueberschuss von Säure bestehen zu lassen. Die Abscheidung der Verunreinigungen aus dem schwach sauren Filtrat von Wasserstoffhyperoxyd durch Baryumhydroxyd ist dann am Besten in

*) Journ. of the chem. Soc. of London **31**, 127.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7, 773.

mehreren Portionen vorzunehmen, da sonst leicht Zersetzung eintritt.

Nach wochen-, ja monatelangem Stehen der Uranylsalze mit Wasserstoffhyperoxyd und Schwefelsäure schied sich keine Spur eines Niederschlags aus, und ein erneuter Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd änderte selbst nach weiterem längeren Stehen das Resultat nicht. Nur in einem Fall hatte sich nach verhältnißmäßsig kurzer Zeit ein geringer pulveriger Niederschlag abgesetzt, der aber aus wasserhaltigem Urantetroxyd bestand.

Da auf diesem Weg die Darstellung von wasserfreiem Urantetroxyd nicht gelang, so wurde versucht, wasserhaltiges Urantetroxyd zu entwässern, welch letzteres aus schwach saurem Uranyl nitrat mit Wasserstoffhyperoxyd dargestellt worden war; ein Proceß, der fast quantitativ vor sich geht. Dem auf diesem Wege erhaltenen Präparat soll nach Fairley, wenn lufttrocken, die Formel $\text{UO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ und bei 100° getrocknet die Formel $\text{UO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ zukommen. Was die erstere Verbindung betrifft, so kann dieselbe nicht als eine Substanz von bestimmter Zusammensetzung angesehen werden. Ihr Wassergehalt ist sehr variabel, nähert sich aber beim Trocknen im Exsiccator dem für die Formel $\text{UO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ erforderlichen. Wenn man aber lufttrockenes wasserhaltiges Urantetroxyd, nachdem dasselbe in einem Achatmörser fein zerrieben ist, zuerst mit absolutem Alkohol schüttelt und dann mit wasserfreiem Aether behandelt, so resultirt eine Substanz, deren Zusammensetzung $\text{UO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ist.

	Gefunden		Berechnet für $\text{UO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
U,	84,58	84,65	84,71 pC.
O	4,69	4,73	4,71 "
H ₂ O	11,00	10,62 (diff.)	10,58 "

Wasser und Uran wurden direct bestimmt; Sauerstoff durch Titration des aus Jodkalium und Urantetroxyd mittelst

Salzsäure ausgeschiedenen Jods. Dieser Versuch beweist wohl, daß ein Urantetroxyd mit mehr als $2\text{H}_2\text{O}$ nicht als constante Verbindung zu erhalten ist. Dagegen ist $\text{UO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ein sehr beständiger, jedoch sehr hygroskopischer Körper. Er diene als Ausgangsproduct bei den Versuchen zur Darstellung der wasserfreien Verbindung. Ich suchte diese zu gewinnen durch Erhitzen der wasserhaltigen im Sauerstoffstrom. Dabei befand sich die Substanz entweder in einem Schiffchen, das in einem Glasrohre lag, welches durch ein Luftbad ging, oder in einem Gläschen, welches in einem weiten Reagensrohr stehend im Oelbad erhitzt wurde. In beiden Fällen war der Apparat durch eine Waschflasche mit concentrirter Schwefelsäure von der Luft abgeschlossen.

Bei 115° beginnt schon eine allmähliche Zersetzung, die erst bei 140° namhaft wird. Nach der Farbenänderung zu schliessen (das hellgelbe Urantetroxyd wird deutlich gelb bis orangegeb) bildet sich dabei zunächst theilweise Uranhydroxyd, bei einer 140° übersteigenden Temperatur Uranoxydoxydul, da dann die Substanz schwärzlich wird und gleichzeitig ein bedeutender Gewichtsverlust stattfindet. Ausserdem wurde der Verlauf der Zersetzung durch Titration des mit Salzsäure und Jodkalium ausgeschiedenen Jods controlirt.

Aus dem ganzen Verhalten des $\text{UO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ könnte man vielleicht folgern, daß ihm vielmehr die Constitution $\text{UO}_2(\text{OH})_4$ zukommt.

Silberuranate von A. Guyard.

Guyard*) hat außer einem dem UO_5 entsprechenden Silbersalz auch ein solches dargestellt, welches sich vom UO_3 ableitet. Ueber die Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindungen giebt er an, daß, wenn man frischgefälltes

*) Bull. soc. chimique [2] 1, 95.

Silberoxyd in Uranylnitratlösung einträgt, sofort ein schön orangerother Niederschlag entsteht, für welchen er die Formel $\text{Ag}_2\text{U}_2\text{O}_7$ angiebt. Kehre man aber den Versuch um, d. h. trage man Uranhydroxyd oder noch besser Uranoxydkali in Silbernitratlösung ein und erwärme, so entstehe ein krystallinischer, glänzend schwarzer Niederschlag von der Formel $\text{Ag}_2\text{U}_2\text{O}_{11}$.

Die Angaben von Guyard enthalten weder Analysen noch Angaben über die Darstellung der angewandten Ausgangsmaterialien und doch wäre das letztere sehr nothwendig; so wäre es z. B. von besonderem Interesse zu erfahren, wie er Uranhydroxyd dargestellt hat, um so mehr, als bis jetzt eigentlich keine Methode existirt, nach welcher man dasselbe rein erhält.

Zuerst versuchte ich das Silberuranat von der Formel $\text{Ag}_2\text{U}_2\text{O}_7$ darzustellen, aber die erhaltenen Silberurane waren stets kalihaltig, was auf Verunreinigungen des Silberoxyds zurückzuführen ist. Da man aber das Silberoxyd ganz alkalifrei fast nicht bekommen kann, so wandte ich statt seiner Quecksilberoxyd an, welches letzteres nach Volhard *) vollkommen rein darzustellen ist. Dabei zeigte sich, daß Quecksilberoxyd gegen Uranyl nitrat sich ganz anders verhält, als Silberoxyd, worauf ich in der folgenden Abhandlung zurückkommen werde; es mußte deshalb wieder auf das Silberoxyd zurückgegriffen werden. Um das letztere wenigstens soweit alkalifrei zu bekommen, daß seine Verunreinigung bei den zur Anwendung gelangenden kleinen Mengen keinen Einfluss auf die Zusammensetzung des Reactionsproducts ausübt, wandte ich folgende Methode an.

Eine verdünnte Lösung von Silbernitrat wurde in einer Platinschale zum Kochen erhitzt und in dieselbe noch Wasser-

*) Diese Annalen 198, 331.

dampf eingeleitet, um die Flüssigkeit in starker Bewegung zu erhalten. Dann wird aus einer Bürette sehr verdünnte, aus reinstem Kali frisch bereitete Lösung zugetropft. Der Zusatz von Kalilauge wurde vor der völligen Zersetzung des Silbernitrats unterbrochen. 6 g des so bereiteten Silberoxyds wurden in Salpetersäure gelöst, durch Salzsäure gefällt und das Filtrat vom Chlorsilber eingedampft; es blieb nur ein kaum wägbarer Rückstand, in dem sich spectroscopisch Kalium nachweisen liefs.

Fügt man so dargestelltes Silberoxyd zu Uranyl-nitrat-lösung, so findet in der Kälte langsam, rasch in der Wärme eine Umsetzung statt. Die erhaltenen Producte, die gelb bis orangeroth gefärbt sind, wurden entweder im Vacuum, Manche auch noch im Luftbad bei 110° und einige sogar bei 140° getrocknet. Die Analysen zeigten, dafs denselben keine bestimmte Zusammensetzung zukommt. Die Mengen von Uran wechseln zwischen 60,2 bis 61,61 pC. und die des Silbers von 22,3 bis 24,5 pC. Für $\text{Ag}_2\text{U}_2\text{O}_7$ berechnet: $\text{Ur} = 59,40$, $\text{Ag} = 26,73$. Ausserdem enthielten alle wechselnde kleine Mengen Wasser.

Die andere Verbindung, welcher Guyard die Zusammensetzung $\text{Ag}_2\text{U}_2\text{O}_{11}$ zuschrieb, die er also als Silbersalz eines UO_5 betrachtet, konnte ich trotz zahlreicher Versuche nicht erhalten; dieselbe hätte als höheres Oxyd des Urans mit Jodkalium und Salzsäure Jod ausscheiden müssen. Dieses trat jedoch bei den Producten, welche ich durch Eintragen von Kaliumuranat in eine warme Lösung von Silbernitrat darstellte, nicht ein. Hierbei möchte ich bemerken, dafs die Umsetzung von Kaliumuranat und Silbernitrat in der Kälte auch nach Monaten nicht vollständig ist. Guyard will durch obige Reaction eine glänzend schwarze krystallinische Verbindung erhalten haben; ich habe stets nur eine der vorigen

ähnlich sehende und ähnlich zusammengesetzte Substanz bekommen.

Die auf beiden Wegen erzeugten Verbindungen stellen basische Uranate vor, die eine schwankende Zusammensetzung zeigen. Dieselben Resultate hat Rammelsberg *) erhalten, als er Ammoniak in nicht vorwaltenden Mengen zu einer Lösung von Silber- und Uranylнитrat fügte; dieses ist gleichbedeutend mit der Einwirkung von Silbernitrat auf Ammoniumuranat. Der Silbergehalt seiner Präparate betrug 24,65 bis 27,89 pC.

Erwähnt sei noch, daß das von Zimmermann **) zuerst rein dargestellte krystallisierte Kaliumuranat, das Guyard noch nicht anwenden konnte, in der Kälte wie in der Wärme mit Silbernitrat kaum reagiert.

Hieraus ergibt sich die Unmöglichkeit, auf nassem Weg zu constant zusammengesetzten Uranaten des Silbers zu gelangen. Dagegen bekommt man, wenn auch schwierig, auf folgende Weise ein Silberuranat von der Zusammensetzung $\text{Ag}_2\text{U}_2\text{O}_7$.

Krystallisiertes Silbernitrat wurde in einem weiten Reagirrohr im Oelbad zum Schmelzen gebracht und dazu amorphes getrocknetes Kaliumuranat gegeben. Es findet sofort Umsetzung statt, was durch das Dunklerwerden der Masse sich zu erkennen giebt. Man erhält einige Zeit unter fortwährendem Umrühren im Schmelzen. Nach dem völligen Erkalten wird mit eiskaltem Wasser aufgenommen und gewaschen, da sich gezeigt hat, daß Silberuranat sich mit wärmerem Wasser zersetzt. Man trocknet zuerst im Vacuum, dann im Luftbad bei 110° ,

Das so dargestellte Präparat hat eine gelbrothe Farbe,

*) Pogg. Ann. **59**, 10.

) Diese Annalen **213, 291.

ist amorph, in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in verdünnten Säuren; an der Luft zieht es langsam Wasser an. Die Analysen gaben folgendes Resultat :

	Gefunden		Berechnet für $\text{Ag}_2\text{U}_2\text{O}_7$	
	Ag	Ur	Ag	Ur
0,2882 g	26,62	59,22	26,73	59,40 pC.
0,2452 g	26,43	59,50		
0,4211 g	26,64	59,25		

Krystallisirtes Kaliumuranat setzt sich mit schmelzendem Silbernitrat nicht um.

Nach diesen Untersuchungen ist Urantetroxyd als höchste Verbindungsform des Urans zu betrachten. Es scheint überhaupt, daß der höchste Werth, welchen die Elemente in ihren Verbindungen zeigen können, nach den bis jetzt gut bekannten Verbindungsformen zu urtheilen, die Zahl acht nicht übersteigt. Selbst diese Form ist nur spärlich vertreten. Es sind aus der achten Gruppe des periodischen Systems die Verbindungen RuO_4 und OsO_4 bekannt und aus der sechsten aufser UO_4 noch MoS_4 . Aufser diesen letzteren sind keine Schwefelverbindungen bekannt, die dieser hohen Form angehören. Allerdings soll das Chrom nach Phipson*) ein höheres Sulfid Cr_2S_7 geben, welches beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine ammoniakalische Lösung von Kaliumdichromat entstehen soll. Es ist letzteres wohl sehr zweifelhaft, denn die Art seiner Darstellung ist vollkommen analog den Methoden, welche G. Krüfs*) für die Bildung von Oxysulfo- sowie Sulfosalzen des Molybdäns angiebt, wonach man es hier eher mit einem sauerstoffhaltigen Sulfid, beziehungsweise Sulfosalz zu thun hat. Aufserdem ist ein

*) Chem. News **4**, 125.

*) Diese Annalen **225**, 1.

höheres Oxyd von Chrom bekannt, welches man durch Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd zu Kaliumdichromat bekommt. Diesem wurde hypothetisch die Zusammensetzung Cr_2O_7 gegeben; es dürfte demselben aber wohl eher die Formel CrO_4 zukommen, da es mit UO_4 auch die Darstellung gemeinsam hat. Dies wird durch die Untersuchung von Moissan*) sehr wahrscheinlich.

Sulfide des Urans.

Uran giebt mit Schwefel ein einziges eigentliches Sulfid, das man nach Hermann**) durch Ueberleiten von Schwefelwasserstoff über Urantetrachlorid, oder nach Péligot***) durch Erhitzen des metallischen Urans mit Schwefel bekommt.

Die grofse Verwandtschaft des Urans zum Sauerstoff auf der einen Seite und die schwache Verwandtschaft zum Schwefel andererseits ist die Ursache, dafs in allen Fällen, wo bei analogen Metallen Sulfide entstehen, beim Uran Oxysulfide gebildet werden. Leitet man zum Beispiel über die Oxyde der ersteren Schwefelwasserstoff in der Hitze, so bekommt man Sulfide, welche bei einigen derselben auch auf nassem Weg erhalten werden können. Uran giebt in allen diesen Fällen Oxysulfide.

Da nun für die Darstellung von Sulfiden des Urans der nasse Weg ausgeschlossen ist und auch auf trockenem Weg nur aus sauerstofffreien Verbindungen dieses Metalls, die ja nur in sehr beschränkter Zahl existiren, Sulfide sich gewinnen lassen, so hat man von vornherein nur zwischen sehr wenigen Möglichkeiten zu wählen.

*) Compt. rend. **97**, 96.

**) Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1861, 258 und „Ueber einige Uranverbindungen“, Göttingen 1861.

***) z. a. O.

Uransesquisulfid, U_2S_3 .

Zur Darstellung dieser Substanz wurde anfangs ein ähnliches Verfahren angewendet, wie bei der Darstellung des Urantribromids aus Urantetrabromid, indem das nach Hermann*) dargestellte Urandisulfid während des Erhitzens in einem Verbrennungsofen durch reines trockenes Wasserstoffgas reducirt wurde. Wie an den entbundenen Mengen Schwefelwasserstoff sich verfolgen läßt, geht im Anfang die Reduction rasch von statten, nimmt allmählich an Stärke ab, ist aber selbst nach zwei- bis dreitägigem Gang noch nicht vollendet. Unterbricht man nach dieser Zeit die Operation, so findet man durch die Analyse des Products, daß die Reduction über das Sesquisulfid hinausgegangen ist. Diese Versuche wurden daher nicht weiter fortgesetzt.

Dagegen gelang es, durch Schwefeln des in dieser Abhandlung aufgeführten Urantribromids die gewünschte Verbindung zu erhalten.

Ueber frisch bereitetes Urantribromid, das sich in einer schwer schmelzbaren Röhre befand, wurde ein lebhafter Strom von reinem trockenem Schwefelwasserstoff geleitet. Schon in der Kälte fand Einwirkung statt, indem sich Bromwasserstoffsäure entwickelte. Erwärmte man ein wenig, so fand fast vollständige Absorption des Schwefelwasserstoffs statt, indem aus dem Rohr ein dicker Qualm hervortrat. Die Wärme wurde nur allmählich gesteigert, weil bei raschem Erhitzen das Urantribromid sich mit einer Kruste von Sulfid überzieht, wodurch die vollständige Schwefelung desselben entweder sehr verlangsamt oder ganz verhindert wird. Die Entwicklung von Bromwasserstoff läßt nach einiger Zeit nach, ist dann lange sehr schwach und hört schliesslich ganz auf.

*) a. a. O.

Auf Spuren von Bromwasserstoff wurde in folgender Weise geprüft. Die den Apparat verlassenden Gase gingen durch mehrere mit destillirtem Wasser gefüllte Waschflaschen. Aus demselben wurde nach dem Abnehmen der größte Theil des Schwefelwasserstoffs durch einen Luftstrom entfernt, die letzten Spuren mit Kupfersulfat weggenommen und das Filtrat von Kupfersulfid mit Silbernitrat geprüft.

Nachdem die vollständige Schwefelung der Menge Urantribromid, welche aus etwa 5 g Uranoxyduloxyd als Ausgangsproduct bereitet war, sich vollzogen hatte, wozu acht bis zehn Stunden nöthig waren, liefs man im Kohlensäurestrom erkalten.

Da das erhaltene Präparat sich als äufserst empfindlich gegen die Einwirkung der Luft (besonders in der Hitze) erwies, so wurde während und nach der Darstellung jede Spur Luft von demselben fern gehalten.

Zu diesem Zweck geschah die Darstellung des Tetrabromids, die Reduction desselben zu Tribromid und die Ueberführung dieses letzteren in Sesquisulfid in einem und demselben Rohr.

Um ferner sicher zu sein, dafs ein von jeder Spur Oxybromid freies Bromid zur Anwendung käme, wurde bei der Darstellung des Tetrabromids auf folgende Art verfahren: Ein inniges Gemisch von Zucker und Uranoxyduloxyd wurde verkohlt, über dasselbe Brom geleitet und die Dämpfe des gebildeten Tetrabromids über eine Schicht glühender Zuckerkohle geführt.

Ich führe noch an, wie die verwendeten Gase gereinigt wurden: Aus reinem Zink entwickelter *Wasserstoff* passirte erst Bunsen'sche Waschflaschen, die der Reihe nach mit Natronlauge, Kaliumpermanganat und concentrirter Schwefelsäure gefüllt waren, dann eine lange Schicht körnigen Kupfers mit Kupferspiralen, welche in einem Verbrennungsofen glühend

erhalten wurde; hierauf ging er wieder durch concentrirte Schwefelsäure und schliesslich durch mit Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd gefüllte Röhren.

Die *Kohlensäure* durchstrich eine Natriumdicarbonatlösung, concentrirte Schwefelsäure, die glühende Kupferschicht und fernerhin die gleichen Apparate wie der Wasserstoff.

Der *Schwefelwasserstoff* wurde entweder aus Schwefel-eisen oder aus Baryumsulfid in einem geräumigen Kipp'schen Apparat entwickelt und durch Flaschen mit Chromochlorid *), destillirtem Wasser, verschiedene Röhren, die mit Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd gefüllt waren, geleitet. Da der Schwefelwasserstoffentwicklungsapparat nach kurzer Zeit seiner Thätigkeit nicht mehr im Stand war den grossen Druck in den Waschflaschen zu überwinden und einen unregelmässigen Strom gab, so habe ich, um diesem Uebel abzuhelpen, die Oeffnung der oberen Kugel des Apparats mit einem Gummipfropfen, durch welchen ein langes weites Glasrohr ging, das in die Flüssigkeit eintauchte, fest verschlossen. Der Druck im Apparat wurde beliebig vergrössert, je nach der Höhe, bis zu welcher das Rohr mit Wasser aufgefüllt war.

Der Apparat war so angeordnet, dass man während der ganzen Operation keine Gaszuleitung aus ihrer Verbindung zu lösen brauchte. Sämmtliche Verbindungen bestanden aus dickwandigen, mit Paraffin getränkten Gummischläuchen, so dass der Apparat vollständig luftdicht schloss.

Man trug durch entsprechend langes Durchleiten der Gase dafür Sorge, dass jede Spur von Luft verdrängt war, ehe man mit dem Versuch begann.

*) Pfordten, diese Annalen 228, 112.

Das erhaltene Product ist grauschwarz, an den Stellen, wo es das Glas berührt, zeigt es Metallglanz; zerrieben bildet es ein schwarzes Pulver. Es besitzt noch die nadelförmige, krystallinische Form des Urantribromids. An der Luft zersetzt es sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung. Auf dem Platinblech erwärmt, entzündet es sich und geht unter Schwefeldioxydentwicklung in Uranoxyduloxyd über. Verdünnte sowie concentrirte Salzsäure, verdünnte Salpetersäure sind fast ohne Einwirkung. Von Bromsalzsäure wird es wenig angegriffen; reine rauchende concentrirte Salpetersäure dagegen oxydirt es unter Feuererscheinung; Königswasser bewirkt eine ruhige und vollständige Oxydation.

Zur Analyse des Uransesquisulfids wurde folgendermaßen verfahren :

Zur Uranbestimmung wurde die abgewogene Substanz im Platintiegel zuerst schwach, bis aller Schwefel verbrannt war, und dann stark, zuletzt auf dem Gebläse, erhitzt und das verbleibende Uranoxyduloxyd zur Wägung gebracht.

Die Schwefelbestimmung bot einige Schwierigkeiten wegen der Unbeständigkeit der Substanz.

Von den verschiedenen versuchten Methoden gaben folgende die besten Resultate :

Die erste Methode war die von Kay *) zur Bestimmung des Schwefels in Vanadinsulfid gebrauchte, darin bestehend, daß man über die in einem Verbrennungsrohr erhitzte Substanz Sauerstoff leitet und die Verbrennungsproducte in einem mit Bromwasser gefüllten Liebig'schen Kugelapparat aufhängt.

Nach der zweiten Methode wird die Substanz in einem

*) Diese Annalen 207. 50.

trockenen Kölbchen abgewogen, sofort mit Königswasser, das unmittelbar vorher frisch bereitet war, übergossen und stehen gelassen. Die Oxydation des Schwefels geht ruhig vor sich. Nachdem der Schwefel fast vollständig oxydirt ist, wird das Kölbchen auf dem Wasserbad erwärmt, um die letzten Spuren desselben zu oxydiren. Nach dem Verdampfen der überschüssigen Säure wurde die Schwefelsäure mit Baryumchlorid gefällt.

Angewandte Substanz	Gefunden		Berechnet für U_2S_3	
	pC.		pC.	
	S	U	S	U
0,2985 g	16,60	—	16,67	83,33
0,2304 g	—	83,22		
0,2183 g	16,04	—		
0,1717 g	—	83,60		

Uranmonosulfid, US .

Wie oben angeführt ist, geht die Reduction des Urandsulfids mittelst Wasserstoff in der Hitze weiter als bis zum Uransesquisulfid. Dies wird noch genauer erwiesen dadurch, daß auch Uransesquisulfid mit Wasserstoff in der Hitze Schwefelwasserstoff entwickelt. Die Reduction konnte nun entweder bis zum Uranmonosulfid, oder noch weiter bis zum metallischen Uran gehen. Das letztere schien jedoch wegen der außerordentlich schwierigen Reducirbarkeit der Uranverbindungen sehr unwahrscheinlich. War das Endproduct ein Monosulfid, so war damit eine Verbindungsform des Urans, in der Uran zweiwerthig auftritt, gegeben, welche bekannten Formen von Chrom, Molybdän, Wolfram (von Chrom ist sogar ein Monosulfid bekannt) ganz analog ist.

Als Ausgangsproduct zur Darstellung des Uranmonosulfids wurde Uransesquisulfid angewandt. Leitete man über dasselbe

reines trockenes Wasserstoffgas in lebhaftem Strom, so fand die Einwirkung erst in der Wärme statt, indem Schwefelwasserstoff entwickelt wurde. Die Erhitzung der Substanz, welche in einem schwer schmelzbaren Glasrohr sich befand, geschah durch einen Verbrennungsofen und wurde allmählich bis zur Rothgluth gesteigert.

Die Entwicklung des Schwefelwasserstoffs ist anfangs lebhaft, läßt dann nach und wird zuletzt sehr schwach, hört aber selbst nach fünftägiger Dauer der Reduction nicht ganz auf. Ein ähnliches Verhalten hat Kay*) bei der Reduction der Vanadinsulfide beobachtet.

Die unten angeführten Analysen rühren von Substanzen her, die einer 30- bis 70stündigen Reduction unterworfen worden waren. Dieselben sind schwarz, amorph, pulverig und zeigen gegen Säuren ein ähnliches Verhalten, wie das Sesquisulfid. Schon bei ganz gelindem Erwärmen auf dem Platinblech verglimmen sie.

Angewandte Substanz	Gefunden		Berechnet für US	
	pC.		pC.	
	<i>S</i>	<i>U</i>	<i>S</i>	<i>U</i>
0,2302 g	12,62	—	11,77	88,23
0,3520 g	—	87,92		
0,3288 g	10,67	—		
0,1926 g	—	87,83		
0,3610 g	9,44	—		
0,2505 g	—	87,5.		

Zeigen nun auch diese Zahlen große Abweichungen, besonders für Schwefel, von den theoretisch für US erfordernten, so kann an dessen Existenz doch nicht gezweifelt werden. Die Abweichungen lassen sich erklären durch die Unbeständig-

*) Diese Annalen 207, 58.

keit der Ausgangsmaterialien, durch die bei aller Sorgfalt niemals absolute Reinheit der Gase in Verbindung mit der sehr langen Dauer des Versuchs, welche Umstände alle dahin zusammenwirken, daß die verschiedenen Uranverbindungen allmählich geringe Mengen von Sauerstoff aufnehmen. Die oben gefundenen Werthe für Uran zeigen zugleich, daß das Monosulfid durch Wasserstoff nicht weiter reducirbar ist, denn alle Analysen ergaben einen etwas *geringeren* Gehalt an Uran, als die Theorie für US verlangt.

Uranmonosulfid ist die erste Verbindung, in welcher Uran zweiwerthig auftritt.

Das niedrigste Uranoxyd, welches durch Reduction mittelst Wasserstoff in der Glühhitze erhalten werden kann, ist das Dioxyd (UO_2), bei den Chloriden und Bromiden des Urans sind die niedrigsten Verbindungen Urantrichlorid (UCl_3) und Urantribromid (UBr_3). Bei den Sulfiden dagegen geht die Reduction durch Wasserstoff weiter, indem Uranmonosulfid (US) gebildet wird. Aehnliches hat Kay *) bei der Darstellung der Vanadinsulfide beobachtet.

Schluss.

Nach den obigen Untersuchungen ist wohl anzunehmen, daß UX_2 die niedrigste, UX_8 die höchste Verbindungsform des Urans ist, daß dieses Element nicht weniger als zweiwerthig und nicht mehr als achtwerthig auftreten kann. Repräsentanten dieser Grenzformen sind das oben beschriebene Uranmonosulfid und Urantetroxyd. Außerdem kennt man Verbindungen, in denen Uran sich vier-, fünf- und sechswerthig verhält; Siebenwerthigkeit ist nicht bekannt und als

*) Diese Annalen **207**, 58.

dreiwertig können wir dieses Element nur annehmen, wenn dem Urantrichlorid von Pélilot, wie dem oben besprochenen Urantribromid, die Formeln UCl_3 bzw. UBr_3 und nicht U_2Cl_6 bzw. U_2Br_6 zukommen. Durch die Darstellung des Uranmonosulfids ist eine weitere Analogie mit Chrom, Molybdän und Wolfram, von welchen Elementen die Verbindungsform RX_2 schon bekannt war, constatirt worden.

Stellt man die Chloride, Sulfide und Oxyde des Chroms, Molybdäns, Wolframs und Urans, also diejenigen Verbindungen, in welchen diese Metalle nur mit *einem* anderen Element verbunden sind, nach den Atomgewichtszahlen und Verbindungsformen der betreffenden Elemente tabellarisch zusammen und fügt die denselben eigenthümliche Farbe hinzu, so erhält man folgende Uebersicht *) :

*) Die Bromide, Fluoride, Selenide n. s. w. dieser Metalle haben entweder den oben angeführten analogen Charakter, oder es sind dieselben wenig untersucht und nicht für alle obengenannten Metalle bekannt.

Cr = 52, Mo = 96, Wo = 184, Ur = 240.

Chloride				Sulfide			Oxyde			
CrCl ₃ weiß	MoCl ₃ hellgelb	WoCl ₃ hellgrün	—	CrS schwarz	—	—	US schwarz	CrO [*] dunkel- braun	MoO [*] schwarz	—
CrCl ₃ violett- roth	MoCl ₃ rothbraun	—	UCl ₃ dunkel- braun	Cr ₂ S ₃ grau- schwarz	—	—	U ₂ S ₃ grau- schwarz	Cr ₂ O ₃ dunkel- grün	Mo ₂ O ₃ grau	(U ₂ O ₅) [*] ?)
—	MoCl ₄ braun	WoCl ₄ grau- braun	UCl ₄ dunkel- grün bis schwarz	—	MoS ₃ schwarz	WoS ₃ schwarz	US ₂ dunkel- bleigrau	CrO ₃	MoO ₃ tombak- braun	UO ₂ schwarz- braun
—	MoCl ₅ schwarz	WoCl ₅ schwarz	UCl ₅	—	—	—	—	—	—	U ₃ O ₈ olivengrün
—	—	WoCl ₆ schwarz- violett	—	—	MoS ₃ [*] schwarz- braun	WoS ₃ [*] schwarz- braun	—	CrO ₃ pfirsich- roth	MoO ₃ weiß	UO ₃ gelb
—	—	—	—	(Cr ₂ S ₇) [?] *)	MoS ₄ [*] zimmet- braun	—	—	CrO ₄ (Cr ₃ O ₇) [?] *)	—	UO ₄ gelblich- weiß

Die mit *) bezeichneten Verbindungen sind auf nassem Weg dargestellt worden.

Es gilt für die Metalle dieser Gruppe allgemein, daß die Farben ihrer Verbindungen mit den Verbindungsformen sich stufenweise und in demselben Sinn verändern. Dabei wird die Farbe der Chloride mit steigendem Werth der Verbindungsformen dunkler, die Farbe der Oxyde und, wie es scheint, auch der Sulfide heller.

Die niedrigsten Chloride RCl_2 sind fast weiß, RCl_3 und RCl_6 nahezu oder ganz schwarz; während die Farben der dazwischenliegenden den allmählichen Uebergang zwischen beiden Extremen vermitteln.

Bei den Oxyden treffen die dunklen Farben auf die niedersten Formen, während die höchsten hell gefärbt sind. Ueberuransäure, Uran-, Wolfram- und Molybdänsäure sind hellgelb oder weiß, Uran- und Wolframdioxyd und die niedrigsten Molybdänoxyde dunkel gefärbt. Besonders schön sieht man diesen Uebergang bei den Oxyden des Urans, indem die braune Farbe des Urandioxyds durch die olivengrüne des Uranoxyduloxyds in die gelbe der Uransäure und schließlich in die fast weißse des Urantetroxyds übergeht. Im Vergleich mit Molybdän-, Wolfram- und Uransäure zeigt Chromsäure eine verhältnißmäßig dunkle Färbung, doch bleibt innerhalb der Reihe der Oxyde des Chroms die oben angedeutete Regelmäßigkeit vollkommen gewahrt.

Obwohl bei den Sulfiden die Farbenunterschiede zwischen den verschiedenen Schwefelungsstufen sich schwer unterscheiden lassen, weil alle sehr dunkel gefärbt sind, so scheint hier doch dasselbe Verhältniß der Farben wie bei den Oxyden vorhanden zu sein.

Die Reducirbarkeit der Verbindungen der Elemente Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran nimmt mit steigendem Atomgewicht ab. Daher sind beim Chrom die niederen Verbindungen beständiger als beim Uran und umgekehrt. Chrom-

säure wird schon beim Kochen mit Salzsäure reducirt, wogegen Uransäure ein sehr beständiger Körper ist.

Die Chloride und Oxyde des Chroms, Molybdäns und Wolframs werden durch Wasserstoff in der Glühhitze leicht bis zum Metall reducirt, wogegen die Reduction beim Uran nur bis zum Urantrichlorid resp. Urandioxyd geht.

Die gegebene Regel erfährt eine Einschränkung dadurch, daß die Reduction zu Metall mittelst Wasserstoff bei Molybdän und Wolfram leichter erfolgt als beim Chrom *). Molybdän- und Wolframsulfide geben bei der Reduction mittelst Wasserstoff Metall, wogegen Chromsulfide nach Moissan **) Chrommonosulfid geben. Uransulfide zeigen in diesem Fall dem Chrom gleiches Verhalten; die niedrigste Reduktionsstufe ist hier auch ein Monosulfid, das außerdem im Aussehen und im Verhalten gegen Reagentien dem Chrommonosulfid sehr ähnlich ist. Diese Aehnlichkeit ist auch zwischen den Sesquisulfiden der beiden Metalle vorhanden, welche auf gleiche Weise gewonnen werden.

Betrachten wir die obige Tabelle der Schwefelverbindungen der vier Elemente, so fällt das Fehlen der niedrigen Schwefelungsstufen beim Molybdän und Wolfram und der höchsten beim Uran und Chrom auf. Dieser Unterschied zwischen Molybdän und Wolfram einerseits, Uran und Chrom andererseits, sowie die Analogie im Verhalten der Glieder je eines Paares unter sich, tritt am deutlichsten dadurch zu Tage, daß die ersteren, wie aus den Untersuchungen von G. Krüfs ***) und von Corleis †) hervorgeht, eine große Anzahl von

*) Das von verschiedenen Autoren durch Reduction oder auch auf andere Weise dargestellte Chrommetall zeigt ein ganz verschiedenes Verhalten, weshalb eine erneute Darstellung dieses Metalls im höchsten Grad wünschenswerth wäre.

) Compt. rend. **90, 817.

***) Dies.: Annalen **225**, 1.

†) Daselbst **232**, 244.

Sulfoverbindungen bilden können, während dies bei den letzteren nicht der Fall ist.

Uran und Chrom bilden unter den Metallen der sechsten Gruppe des periodischen Systems die größte Zahl von Sauerstoffverbindungen und zeigen weniger Verwandtschaft zum Schwefel als Molybdän und Wolfram (Molybdändisulfid kommt sogar in der Natur als Mineral vor). Einen analogen Fall sehen wir in der sogenannten Schwefelammoniumgruppe: Zink, Nickel und Kobalt mit ihrer geringen Zahl von Sauerstoffverbindungen halten den Schwefel fester gebunden als Mangan und Eisen. Uran ist in dieser Gruppe das Bindeglied zwischen den Metallen, welche von Schwefelammonium als Schwefelverbindungen gefällt werden und denen, die als Hydroxyde ausfallen. Schwefelammonium fällt nämlich das Uran als Uranylsulfid, welches schon beim Kochen sich in Uranoxydul und Schwefel spaltet. Chrom wird gleich als Hydroxyd gefällt, woraus sich für dasselbe eine noch geringere Verwandtschaft zum Schwefel als beim Uran ergibt. Damit steht im Einklang, dass beim Behandeln dieser beiden Metalle mit Schwefel in der Hitze Chrom nur das Sesquisulfid liefert, Uran dagegen in das Disulfid übergeht. Eine fernere Analogie zeigen Chrom und Uran darin, dass ihre höheren Oxyde beim Glühen einen Theil ihres Sauerstoffs verlieren, während dies für die entsprechenden Oxyde des Molybdäns und Wolframs nicht eintritt; lässt sich ja Molybdänsäure sogar unzersetzt sublimiren. Außerdem zeigen die concentrirten Lösungen von Urantribromid oder Chlorid im durchfallenden Licht ganz ähnliche Farben wie die violetten concentrirten Lösungen von Chromsalzen. Und so ließen sich noch manche anderen Thatsachen für die engere Analogie zwischen Chrom und Uran und den Gegensatz Beider gegen Molybdän und Wolfram anführen. Dieses Verhalten der Metalle der sechsten Gruppe ist dem Scharfsinn Mendelejeff's bei der Aufstellung seines

„periodischen Systems der Elemente“ nicht entgangen; er sagt *) :

„Es wäre sehr interessant, die physikalischen Eigenschaften der entsprechenden Verbindungen von Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran einem vergleichenden Studium zu unterwerfen, weil eine große Aehnlichkeit in der Zusammensetzung und sogar in der Farbe der entsprechenden Verbindungen, besonders von Chrom und Uran zu bemerken ist.“ Ueber die Richtigkeit der Vermuthung Mendelejeff's, die er an diese Betrachtung anknüpft **), daß es außer den kleinen und großen Perioden noch vierfache, aus zwei großen bestehende Perioden giebt, kann so lange nicht entschieden werden, als das vergleichende Studium der Elemente der sechsten Gruppe und der benachbarten Gruppen noch nicht weiter gediehen ist.

II. Trennung des Urans von den alkalischen Erden und Alkalien und Bestimmung desselben;

von *Demselben*.

Zur Trennung des Urans von Baryum, Strontium und Calcium wird in den Lehrbüchern ***) der analytischen Chemie fast ausschließlich die Trennung mittelst Schwefelsäure

*) Diese Annalen Supplbd. 6, 183.

**) a. a. O. S. 184.

***) H. Rose, Handbuch d. anal. Chem. ed. Finklerer. Bd. 2, S. 172; Fresenius, Anleitung z. quant. Anal., 6. Aufl., S. 595 u. s. w.