Aufzeichnung der Flächen:

$$\begin{aligned} M &= \infty P, \\ P &= \infty \overline{P}^{\frac{5}{2}}, \\ h &= \infty \overline{P}^{\infty}, \\ n &= 3 P^{\infty}, \\ s &= \overline{P}^{\infty}. \end{aligned}$$

Gemessene Winkel:

Berechneter Winkel:

$$P : P = 133^{\circ} 30'$$

$$P : h = 133.15$$

$$M : h = 137.0$$

$$h : n = 90.0$$

$$n : n = 76.0$$

$$s : h = 115.0$$

$$n : s = 125.0$$

$$137^{\circ} 3'$$

ungefähr mit einer Schwankung von $\frac{1}{2}$ Grad.

$$\text{Werth der Axen: } \begin{cases} a = 0.9308 \\ b = 0.429. \end{cases}$$

LXV.

Ueber eine neue Sauerstoffverbindung des Chroms *).

Von

Barreswill.

(*Ann. de Chim. et de Phys. T. XX, p. 364.*)

Wenn man eine concentrirte Auflösung von Chromsäure mit einer ebenfalls concentrirten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd mengt, so bemerkt man ein lebhaftes Aufbrausen in Folge einer Entwicklung von reinem Sauerstoffgase.

Wendet man aber im Gegentheil sehr verdünnte Lösungen an, so sieht man die Flüssigkeit eine prächtig blaue Farbe annehmen, die schneller oder langsamer, je nachdem die Flüssigkeit mehr oder weniger concentrirt war, wieder verschwindet.

Betrachten wir zuerst den ersten Versuch, so ist es nicht ganz leicht, eine genügende Erklärung dieser Erscheinung zu

*) Eine kurze Notiz des Verf. über diese Verbindung wurde bereits früher Bd. XXIX, S. 296 mitgetheilt. D. Red.

geben, und man ist fast veranlasst, wie es so oft geschieht, die Mitwirkung der katalytischen Kraft anzunehmen. Bei Beleuchtung des zweiten Versuchs aber erlaubt die oft nur vorübergehende blaue Färbung der Flüssigkeit eine genüendere Erklärung, nach welcher die Sauerstoffentwicklung nicht von einer Zersetzung der Chromsäure, sondern einer von dieser verschiedenen Verbindung herrührt, die nicht sehr haltbar ist, sich bildet und fast zu gleicher Zeit zersetzt.

In der Absicht, eine Erklärung dieses Vorgangs zu suchen, unternahm ich diese Arbeit und war bemüht, zu gleicher Zeit einiges Licht über die sogenannten katalytischen Erscheinungen zu verbreiten, von denen einige, in Folge einer Analogie mit dem Gegenstand, der mir zur Untersuchung vorliegt, hoffentlich sehr einfach durch die gewöhnlichen chemischen Gesetze erklärt werden können, denn bei Betrachtung des Verhaltens des Wasserstoffsuperoxydes ist die Bildung eines neuen Körpers durch Oxydation nur von sehr geringer Wichtigkeit, da die charakteristischen Thatsachen dieser Art schon in Thénard's Abhandlung über diesen Gegenstand erwähnt worden sind.

Ich bemerke beiläufig, dass ich bei der Bereitung des Wasserstoffsuperoxydes in allen Stücken der vom Entdecker desselben angegebenen Methode, sowohl um diesen Körper rein, als auch um mir ihn schnell im rohen Zustande zu verschaffen, gefolgt bin. Am öftersten bediente ich mich des letztern.

Zuvörderst bemühte ich mich, eine leichte Methode ausfindig zu machen, die blaue Färbung hervorzubringen und ihr Haltbarkeit zu geben; es schien mir folgende Methode die vorzüglichste zu sein:

Ich stellte eine kalt gesättigte Lösung von zweifach-chromsaurem Kali und eine Auflösung von unreinem Wasserstoffsuperoxyd dar, das ich durch Auflösen von zerfallenem Baryumsuperoxyd in verdünnter und überschüssiger Chlorwasserstoffsäure erhielt; darauf filtrirte ich schnell und mischte allmählig die beiden Flüssigkeiten, indem ich langsam die Lösung des zweifach-chromsauren Kali's in das Wasserstoffsuperoxyd goss. Letzteres befand sich in einer Röhre, deren Mündung ich mit dem Finger verschloss und die ich von Zeit zu Zeit umkehrte, um eine möglichst genaue Mischung zu bewirken. Bei dieser Operation ver-

meide ich jede plötzliche Erschütterung, die das Verschwinden der blauen Färbung befördern würde.

Lange Zeit bemühte ich mich, durch irgend ein Mittel die Substanz zu fixiren, welche Anlass zur Entstehung der blauen Farbe giebt; da es mir aber nicht gelang, diesen Körper zu isoliren, so wollte ich mindestens seine Bestandtheile bestimmen und ihm eine Formel geben.

Ich hatte zwei Elemente, die mir zur Berechnung dienen konnten, nämlich das Gewicht des angewendeten zweifach-chromsauren Kali's und die Menge des erhaltenen Sauerstoffs; dann hatte ich durch die Analyse bewiesen, dass die Flüssigkeit, sobald die Sauerstoffentwicklung aufgehört hat, nicht die geringste Spur Chromsäure mehr enthält. Es blieb mir nun noch übrig, einen geeigneten Apparat aufzufinden, und ich wählte dazu Gay-Lussac's und Thénard's Apparat zur organischen Analyse mittelst chlorsaurem Kali, wobei ich nur das Rohr mit einem Ballon von ungefähr einem Viertellitre vertauschte.

Um den Versuch zu wiederholen, hat man folgende Methode zu befolgen:

Der Ballon wird zur Hälfte mit unreinem, sehr saurem Wasserstoffsuperoxyd, das nach der oben angegebenen Methode dargestellt worden war, gefüllt und in kaltes Wasser gestellt. Nachdem dieses geschehen ist, bringt man die Leitungsröhre unter eine graduirte, mit Wasser angefüllte Glocke und lässt den Apparat 24 Stunden lang stehen. Nach Verlauf dieser Zeit überzeugt man sich, dass die Glocke nicht die geringste Gasblase enthält. Darauf bringt man durch den Hahn allmählig zweifach-chromsaures Kali hinzu, das vorher in kleine regelmässige Stücke ohne Staub zerschlagen wurde und wovon man eine genau bestimmte Menge nimmt. In dem Maasse nun, als ein kleiner Krystall in die Flüssigkeit fällt, sieht man blaue Streifen entstehen und zugleich findet eine Entwicklung von Gas statt, das sich in der Glocke sammelt. Nachdem alles Salz verbraucht ist, wartet man zwei Stunden, notirt dann das Volumen des entwickelten Gases und lässt es bis zum folgenden Tage stehen, um abermals abzulesen; das Volumen des Gases darf in diesem Zeitraume nicht merklich zugenommen haben, wenngleich die Flüssigkeit noch Wasserstoffsuperoxyd enthält. Vortheilhaft ist es, die Operation an einem Orte vorzunehmen, an welchem die Temperatur con-

stant ist, wie z. B. in einem Keller, wenn man nicht Gay-Lussac's kleines Gasometer anwendet. So bekam ich folgende Zahlen:

- 1) 152
 - 2) 157
 - 3) 150
 - 4) 151
 - 5) 150
- Cubikcentimeter Gas auf 0,5 zweifach-chromsaures Kali.
Nach der Berechnung erhält man 151 (mit dem Aequivalent 350) und 155 (mit dem Aequivalent 328).

Beim Berechnen dieser Zahlen findet man, dass sich auf ein Aequivalent zweifach-chromsaures Kali 4 Aequivalente Sauerstoff entwickelten. Zieht man in Erwägung, dass Chromsesquichlorür zurückbleibt und dass folglich jedes Aequivalent des zweifach-chromsauren Salzes nur 3 Aequivalente Sauerstoff verlor, so lässt sich daraus der Schluss ziehen, dass das Wasserstoffsperoxyd für jedes Aequivalent des chromsauren Salzes ein Aequivalent Sauerstoff abgab. Addirt man dieses Aequivalent zu den 6 Aequivalenten, die das zweifach-chromsaure Salz schon enthält, so erhält man die Formel:

und sie wäre die Formel des blauen Körpers.

Die Gleichung dieser Reaction, durch welche die Säure entsteht, würde alsdann sein:

und die Gleichung der Zersetzung:

Diese Reactionen dürften Manchem vielleicht unwahrscheinlich vorkommen, so lange sie nicht durch Isolirung der Körper bestätigt werden; ich nahm daher die schon aufgegebenen Versuche wieder auf und gelangte glücklicherweise zu einem unverhofften Resultate.

Ich dachte, dass vielleicht diese Zersetzung, die im Wasser so schnell vor sich geht, weniger energisch in einer anderen Flüssigkeit stattfinden möchte, und wurde also veranlasst, die blaue Flüssigkeit mit Aether zu schütteln; im Augenblicke des Mischens entfärbte sich das Wasser und der Aether färbte sich sehr intensiv indigblau; es war leicht, die beiden Flüssigkeiten durch blosses Abgiessen von einander zu trennen. Dieser Versuch benahm mir jeden Zweifel an der Existenz der neuen Ver-

bindung; vergeblich versuchte ich die Flüssigkeit abzdampfen, die blaue Färbung verschwand gegen das Ende des Abdampfens, wo der Aether verdampft war und nur noch Wasser zurückblieb, fast augenblicklich; jedoch blieb, wie auch zu erwarten stand, als Rückstand nicht Chromoxyd, sondern Chromsäure.

Die Formel:

welche ich dieser Verbindung zu geben veranlasst wurde, ist diejenige, welche sich auch bei einem dem Chrom sehr ähnlichen Metalle, dem Mangan, findet. — Ich dachte, die neue Verbindung müsste sich eben so, wie die Uebermangansäure, leicht mit Basen verbinden und dadurch haltbar werden, in diesem Falle war aber meine Voraussetzung durchaus unwahr und es gelang mir nicht, ein Salz mit dieser neuen Chromverbindung zu erzeugen. Im Gegentheil bemerkte ich, dass die blaue, so flüchtige Färbung noch schneller verschwindet, wenn die Flüssigkeit alkalisch gemacht wurde; welcher Natur auch das angewendete Alkali war, Kali, Natron, Ammoniak oder Bleioxyd, das Resultat blieb stets dasselbe, es fand Sauerstoffentwicklung statt und es bildete sich nicht Chromoxyd, sondern ein chromsaures Salz. Jedoch gelang es mir, die Verbindung in der ätherischen Lösung mit den vegetabilischen Pflanzenbasen zu verbinden, die ebenfalls in Aether gelöst waren.

Auf diese Weise erhielt ich mit dem Chinin und Strychnin in Aether unlösliche Verbindungen von schmutzig violetter Farbe; diese Verbindungen erzeugten selbst die blaue Farbe wieder, wenn sie in einem Röhrchen bis zu dem Punkte erhitzt wurden, dass sie kein Wasser mehr gaben; ihre Haltbarkeit war jedoch nicht gross und schon einige Stunden nach ihrer Bereitung waren sie vollständig zersetzt.

Dieser Versuch wird hinreichend beweisen, dass zwischen der neuen Verbindung und den Pflanzenbasen eine wirkliche und directe Vereinigung stattfindet, und die mit den mineralischen Basen wenigstens wahrscheinlich machen, allerdings unter Umständen, die ich nicht auffinden konnte; ich schlage für diese neue Verbindung den Namen *Ueberchromsäure* oder *Heptachromsäure* (*acide heptachromique*) vor, der an die ähnliche Sauerstoffverbindung des Mangans erinnert, die ebenfalls aus 2 Aequivalenten Metall auf 7 Aequivalente Sauerstoff zusammengesetzt ist.

Auch mit anderen Metallen versuchte ich, der Ueberchromsäure analoge Sauerstoffverbindungen zu erhalten, aber nur ein einziges gab mir einigermaassen bemerkenswerthe Resultate, nämlich das Vanadin. Als ich statt des chromsauren Kali's vanadinsaures Ammoniak anwendete, so erhielt ich eine blutrothe, haltbarere Färbung, als die durch das Chrom hervorgebrachte blaue; die Menge des zu meiner Verfügung stehenden vanadinsauren Salzes war aber zu gering, um analytische Versuche damit vornehmen zu können.

LXVI.

Ueber das Atomgewicht des Urans.

Von

Eugen Pélilot.

(*Ann. de Chim. et de Phys.* XX, 329.)

Bei meiner ersten Arbeit über das Uran schlug ich unter Anderem vor, durch die Zahl 750 die Zahl 2711 zu ersetzen, die bis jetzt als Atomgewicht des Uranoxyduls galt, das als ein einfacher Körper betrachtet wurde. In Bezug auf den Grad der Genauigkeit des neu angenommenen Atomgewichtes drückte ich mich damals folgendermaassen aus: „dass bei Befolgung aller Vorichtsmaassregeln die Schwankungen bei der Bestimmung des Urans nicht über 3 bis 1 Tausendtheil der angewendeten Substanz ausmachen.“ Wenn derartige Schwankungen auch bei gewöhnlichen Analysen ohne Erheblichkeit sind, so sind sie doch wichtig, wenn es sich darum handelt, das Atomgewicht eines Metalles zu bestimmen, und deshalb stellte ich zahlreiche Analysen an, um das Atomgewicht des Urans genau zu erhalten. Ich entschied mich für die Zahl, welche mir die wahrscheinlichste nach dem Mittel der Resultate meiner Analysen und nach dem Vertrauen, welches ich auf mehrere unter ihnen setzte, zu sein schien.

Einige Zeit nach der Veröffentlichung meiner Arbeit über das Uran machte Ebelmen die Resultate seiner Untersuchungen über einige Uranverbindungen bekannt, nach welchen er für das Atomgewicht des Urans die Zahl 742,87 bestimmte. Das von Ebel-