nur einem hellen scharf begrenzten Streifen) in der Gegend und gewöhnlich in der Richtung des kleinen Durchmessers des Rhombus, dem Beobachter stets in erster Linie auf, und gibt Verfasser den Rath, sich nur an diese zu halten.

Dagegen ist es dem Verfasser nicht in allen Fällen gelungen, die Hämidinkrystalle aus Blut, respective nicht rostigen Blutflecken darzustellen. Am sichersten erhält man dieselben, wenn man sie kennen lernen will, noch auf folgende Weise: Man verdünnt frisches Blut mit so viel Wasser, dass durch Eisenchlorid nicht mehr ein klumpiger, sondern ein feinpulveriger (schleimiger) Niederschlag entsteht, fällt mit Eisenchlorid, sammelt den Niederschlag auf einem Leinwandläppchen, entfernt den grössten Theil der Flüssigkeit durch vorsichtiges Ausdrücken, breitet den Niederschlag in einem Schälchen aus, befeuchtet mit Schwefelammonium und verfährt wie oben vorgeschrieben.

V. Atom- und Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius.

Ueber das Atomgewicht des Urans hat Clemens Zimmermann eine ganze Reihe von Versuchen angestellt, die, nicht alle gleich weit zum Abschluss gebracht, nach dem Tode des Verfassers von Georg Alibegoff und Gerhard Krüss*) veröffentlicht worden sind.

Die früherhin ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen des Urans hatten Werthe ergeben, die zwischen 233,5 und 256,56 schwankten.**)

Als Vorbereitung zu seinen eigentlichen Atomgewichtsbestimmungen führte Cl. Zimmermann Studien über die Existenzfähigkeit des Oxydes U_2O_5 , sowie über die Beständigkeit des Oxydes U_3O_8 aus.

*) Justus Liebig's Annalen der Chemie **232**, 273.

) Es ist hierbei, wie bei allen anderen Atomgewichtszahlen auf Grund der Dampfdichte des Uranylchlorids und Uranylchlorids, sowie der specifischen Wärme des Urans (Zimmermann, Liebig's Annalen der Chemie **216, 1) angenommen, dass die Zahl ungefähr 240 und nicht, wie man früher glaubte, circa 120 ist. Die einzelnen, von den früheren Autoren gefundenen Zahlen sind im Original angegeben, worauf ich hier verweise.

Auch die über diese Punkte früher von anderen Autoren gemachten, einander sehr widersprechenden Angaben sind im Original zusammengestellt.

Die von Zimmermann erhaltenen Ergebnisse dieser Studien sind folgende:

1) Das U_3O_8 ist nur in dem Fall absolut beständig, wenn es im Sauerstoffstrom erhitzt war und in demselben auch erkaltete;

2) wird U_3O_8 an der Luft geglüht und rasch erkaltet, so verliert es eine kleine, wechselnde Menge Sauerstoff, welche sehr zunimmt, wenn das Erkalten in einem indifferenten Gas geschieht;

3) in einem indifferenten Gas wie Stickstoff oder Kohlendioxyd geglüht, wird U_3O_8 unter allmählicher Zersetzung vollständig in Urandioxyd übergeführt;

4) das schwarze Oxyd Péligots ist lediglich ein Gemenge, welches vorwiegend aus dem Oxyde U_3O_8 mit mehr oder weniger UO_2 besteht, und dem eine bestimmte Zusammensetzung, wie z. B. U_2O_5 , nicht zukommt;

5) die Farbe des Präparates kann für die Reinheit des U_3O_8 nicht entscheidend sein, indem selbst das reinste U_3O_8 oft ein vollständig schwarzes Aussehen besitzt, obwohl die Analyse genau die richtige Zusammensetzung ergab. Dagegen ist der Strich auch des schwarzen U_3O_8 auf einer unglasirten Porzellanfläche stets grün.

Die Verschiedenheit der Farbe wird demnach, wie dieses auch schon Rammelsberg und Remelé vermuthen, lediglich durch die Dichte des Präparates und die Höhe der Erhitzungstemperatur bedingt.

Zur eigentlichen Bestimmung des Atomgewichtes fasste Zimmermann drei Methoden in's Auge:

- 1) die Ueberführung von Urandioxyd UO_2 in Uranoxyduloxyd U_3O_8 ,
- 2) die Umwandlung von Natriumuranylacetat in Natriumuranat und
- 3) die Bestimmung des Verhältnisses von Uran und Sauerstoff in der Ueberuransäure (UO_4).

Methode 1.

Das Ausgangsmaterial für die Darstellung reiner Verbindungen zur Atomgewichtsbestimmung war käufliches Uranylhydroxyd, aus welchem, nach dem von Zimmermann früher angegebenen Verfahren,*) einer

*) Liebig's Annalen **213**, 288.

Combination der Arfvedson'schen und Pélilot'schen Methode, Uranoxyduloxyd hergestellt wurde.

Zum Zwecke weiterer Reinigung führte der Verfasser mit verschiedenen Antheilen dieser Verbindung folgende Operationen aus, bei denen dann verschiedene Portionen Uranoxyduloxyd resultirten, die als getrennte Materialien zur Bestimmung benutzt wurden.

A. Darstellung von Uranyloxalat. Ein Theil Uranoxyduloxyd wurde in Salpetersäure gelöst, auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Lösung mit ganz reiner Oxalsäure versetzt. Der sich ausscheidende Niederschlag von Uranyloxalat — $(UO_2)C_2O_4 + 3H_2O$ — wurde nach dem Auswaschen mit mässig warmem Wasser getrocknet und in einer Platinschale über einem Dreibrenner, zuletzt sehr heftig und unter beständigem Umrühren, geglüht. Das so erhaltene Uranoxyduloxyd wurde nochmals dem gleichem Verfahren unterworfen und das Endproduct zu den Bestimmungen IV, V und VI verwendet.

B. Darstellung von Ueberuransäure (Methode von Fairley*). Das Uranoxyduloxyd wurde wie in A in Salpetersäure gelöst, die Lösung eingedampft und der Rückstand in Wasser gelöst. Zu dieser Flüssigkeit wurde eine zur Fällung des Urans ungenügende Menge von Wasserstoffsuperoxyd**) gebracht; die nach kurzer Zeit ausgefällte Ueberuransäure $(UO_8H_8 = UO_4 + 4H_2O)$ wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet, und in gleicher Weise, wie in A angegeben, geglüht. Das so erhaltene Uranoxyduloxyd wurde bei Versuch I und II benutzt. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Lösung wurde nochmals mit einer unzureichenden Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt und die hierdurch gefällte Ueberuransäure wie eben angegeben behandelt; das hierbei erhaltene Uranoxyduloxyd diente zu Versuch III.

C. Eine dritte Portion Uranoxyduloxyd wurde in Salpetersäure gelöst und das erhaltene Uranylнитrat wiederholt mit Aether behandelt. Die aus der Aetherlösung sich ausscheidende Krystallmasse wurde sehr heftig über dem Gebläse geglüht, der Rückstand zur Entfernung etwaiger Verunreinigungen wiederholt mit verdünnter Salzsäure erwärmt, schliess-

*) Journ. of the chem. society **31**, 127.

) Dargestellt nach Thomsen's Angaben. (Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft zu Berlin **7, 74).

lich mit Wasser gewaschen und stark geglüht. Die so erhaltene Substanz diente zu den Versuchen VII und VIII.

D. Fällung von Uranylhydroxyd durch Quecksilberoxyd. Eine wie in A dargestellte wässrige Uranylnitratlösung wird beim Kochen mit aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd nicht verändert, ist aber gleichzeitig Chlornatrium zugegen, respective wird eine Uranylchloridlösung angewandt, so wird durch aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd das Uran rasch und vollständig als Hydroxyd abgeschieden; durch Glühen von auf diese Weise erhaltenen Niederschlägen gelangte der Verfasser zu einer vierten Portion Uranoxyduloxyd.

Die Bestimmungen des Atomgewichtes führte Zimmermann in der Weise aus, dass er die nach verschiedenen Methoden erhaltenen Partien Uranoxyduloxyd (die nach p. 130 stets etwas Urandioxyd enthalten mussten) zunächst durch Erhitzen im Wasserstoffstrom zu Urandioxyd reducirt, welches in einem Strome von reiner Kohlensäure oder reinem Stickstoff erkaltete. Von diesem ganz reinen Dioxyd wurde das Gewicht genau festgestellt und dasselbe sodann durch Glühen und Erkalten im Sauerstoffstrom in Uranoxyduloxyd übergeführt, dessen Gewicht dann wieder bestimmt wurde.

In manchen Fällen wurde dies zur Controle nochmals zu Dioxyd reducirt und nunmehr wieder die Gewichtsabnahme constatirt.

Die Bestimmungen wurden in einem mittelgrossen Platintiegel mit einem durchbohrten, möglichst gut schliessenden Deckel vorgenommen, in dessen Oeffnung ein Rohr aus unglasirtem Porzellan zur Einleitung der Gase eingefügt war. Um einem Verstäuben der Substanz durch die Wirkung der Gasströme vorzubeugen, wurde ungefähr in der Mitte des Tiegels ein sehr fein durchlöchertes Siebchen aus Platin angebracht, welches durch am oberen Tiegelrande angreifende Platinspangen festgehalten wurde.

Das Glühen im Wasserstoffstrome musste mit Hülfe des Gebläses geschehen, da das bei niedriger Temperatur dargestellte Urandioxyd pyrophorisch ist und sich deshalb nicht wiegen lässt.

Hinsichtlich der Darstellung und Reinigung der bei diesen Operationen benutzten Gase verweise ich auf das Original, aus welchem hervorgeht, dass dieselben mit grosser Sorgfalt und unter Benutzung der besten Methoden ausgeführt wurden.

Die Resultate der einzelnen Bestimmungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Präparat	Nummer des Versuchs	U O ₂	U ₃ O ₈	Sauerstoffaufnahme	
		g	g	g	‰
B aus Urantetroxyd	I.	8,9363	9,2872	0,3509	3,927
	II.	7,9659	8,2789	0,3130	3,929 (Maximum)
	III.	12,4385	12,9270	0,4885	3,927
A aus dem Oxalat	IV.	12,8855	13,3913	0,5058	3,925 (Minimum)
	V. *)	5,7089	5,9331	0,2242	3,927
	VI.	9,6270	10,0051	0,3781	3,928
C Uranyl nitrat dreimal mit Aether behandelt und ge- glüht	VII.	13,1855	13,7036	0,5181	3,929 (Maximum)
	VIII.	9,9973	10,3901	0,3928	3,929 (Maximum)
D mit Hg O gefällt	IX.	15,8996	16,5242	0,6246	3,928
	X.	7,4326	7,7245	0,2919	3,927
10 Versuche		104,0771	108,1650	4,0879	3,9276

Die Berechnung führte der Verfasser nach dem von L. Meyer und K. Seubert angegebenen Principe aus, wonach jede Bestimmung nach Maassgabe des dabei verwandten Gewichtes zur Berechnung mit herangezogen wird, respective Zimmermann rechnete aus dem Verhältniss der Summe des angewandten UO₂ zur Summe des erhaltenen U₃ O₈ das Atomgewicht aus. Von einer Berechnung des Atomgewichtes aus jeder mit einer Art von Präparat (A, B, C oder D) ausgeführten Gruppe von Bestimmungen sah der Verfasser bei der sehr grossen Uebereinstimmung ab. Als Einheit wählte er H = 1 (O = 15,96), macht jedoch darauf aufmerksam, dass das Verhältniss H:O noch immer nicht sicher festgestellt ist und auch für die Annahme von einer höheren Zahl als 15,96 verschiedene Gründe vorliegen, so dass eine genauere Be-

*) Das erhaltene U₃ O₈ wurde im Wasserstoffstrom wieder reducirt mit folgenden Resultaten: 5,9331 g U₃ O₈ gaben 5,7088 g UO₂, verloren also 0,2243 g O. Rechnet man diese Menge auf den Uebergang von UO₂ in U₃ O₈ um, so erhält man eine procentische Zunahme von 3,929, also fast genau den bei der directen Oxydation gefundenen Werth.

stimmung des betreffenden Verhältnisses von H : O sehr erwünscht erscheine.

Nach diesen Principien berechnet sich $U = 239,02$.

Die höchste Zahl von U ergibt sich aus dem Minimum der Sauerstoffzunahme zu 239,16 die niedrigste Zahl für U zu 238,89.

Nimmt man $O = 16$ an, so berechnet sich die Mittelzahl $U = 239,6$.

Eine Reduction der Wägungen auf den luftleeren Raum würde keine faktische Erhöhung der Genauigkeit ergeben.

Methode 2.

Das essigsaure Uranylnatrium wurde dargestellt durch Fällung einer wie oben beschrieben erhaltenen Uranylnitratlösung mit reinem kohlen-saurem Natron*), Auflösen des entstandenen Niederschlags mit überschüssiger ganz reiner Essigsäure**) in der Siedhitze, Austreiben der Kohlensäure durch fortgesetztes Erwärmen und Erkaltenlassen der Lösung, wobei sich die Verbindung in Krystallen ausschied. Um diese von Mutter-lauge möglichst frei zu erhalten, wurde während des Erkaltes fortwäh-rend umgerührt.

Das Krystallmehl wurde zunächst mit Eiswasser, dann circa zwanzigmal mit absolutem Alkohol und hierauf eben so oft mit wasserfreiem Aether gewaschen, endlich wurde dieses Präparat 3 Tage lang je 8 bis 10 Stunden bei 120° getrocknet.

Da sich neutrale Natriumuranylacetatlösungen beim Erhitzen unter Abscheidung von basischen Verbindungen zersetzen, so wurde speciell darauf geachtet, die Lösung während des Erhitzens stark essigsauer zu halten. Ebenso wurde, um eine Zersetzung durch anhaftendes Wasser beim Trocknen zu vermeiden, das Waschen mit Alkohol und Aether, wie angegeben, so lange fortgesetzt, bis sicher jede Spur Feuchtigkeit entfernt war.

Die Ueberführung des auf diese Weise rein erhaltenen Productes in Natriumuranat durch Glühen an der Luft wurde auf Grund vorgenommener

*) Erhalten durch Auswaschen und Glühen von doppelt kohlen-saurem Natron, Auflösen des entstandenen einfachen Carbonates, Füllen mit Kohlensäure und mehr-faches Wiederholen dieser Operation.

**) Durch dreimalige Destillation über Kaliumpermanganat aus einer Platin-retorte bei 118° gereinigt.

Vorversuche so ausgeführt, dass die Substanz in dem mit Platinsieb versehenen Platintiegel (siehe oben) zuerst $\frac{3}{4}$ Stunden lang im Stickstoffstrom zersetzt, und erst wenn sie ganz verkohlt war, im Luftstrom erhitzt wurde.

Damit eine möglichst gleichmässige und vollständige Zersetzung eintrat, wurde der Tiegel anfangs circa 2—3 Stunden in einem Magnesiabade (gebildet aus einer Platinschale mit durchlochtem Deckel) mit einfacher Lampe, sodann mit einem Dreibrenner erhitzt und schliesslich der Tiegel noch kurze Zeit mit einem einfachen Brenner direct bis zum constanten Gewicht geglüht.

Auf diese Weise wurden folgende Werthe erhalten.

Nummer des Versuchs	Angewandtes $\text{UO}_2 (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ <i>g</i>	Erhaltenes $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ <i>g</i>	Verlust von $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_9$	
			<i>g</i>	%
I.	4,272984	2,886696	1,386288	32,443
II.	5,272094	3,560770	1,711324	32,460
III.	2,912283	1,967428	0,944855	32,444
IV.	3,181571	2,149309	1,032262	32,445
4 Versuche	15,638932	10,564203	5,074729	32,449

Aus diesen Zahlen berechnet sich nach den obigen Principien und unter Annahme von $\text{C} = 11,97$, $\text{O} = 15,96$ und $\text{Na} = 22,995$ die Zahl **238,90**. Die beiden Methoden ergeben demnach Werthe, welche sehr gut übereinstimmen und für den praktischen Gebrauch hinreichend nahe mit der Zahl **239** zusammenfallen.

Die dritte oben angegebene Methode konnte Zimmermann nicht mehr zur Anwendung bringen. Die ausgeführten Vorversuche liessen nur erkennen, dass sich weder die Verbindung $\text{UO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ noch auch $\text{UO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ so herstellen lässt, dass man sie zur Grundlage einer Atomgewichtsbestimmung benutzen kann.

Dagegen lässt sich dadurch das Verhältniss von U zu O feststellen, dass man einen Theil der Substanz $\text{UO}_4 + x\text{H}_2\text{O}$ glüht und das erhaltene U_3O_8 wiegt, woraus sich das vorhandene Uran berechnet. Einen anderen Theil kann man dann zur Bestimmung des Sauerstoffs mit verdünnter Salzsäure und Jodkaliumlösung zusammenbringen und in einer Stöpselflasche in der Kälte längere Zeit wirken lassen. Das nun ausgeschiedene Jod kann man mit unterschwefligsaurem Natron titriren. Aus

der Menge des frei gemachten Jods kann man den vorhandenen Sauerstoff berechnen.

Ueber die Feststellung der Ausführbarkeit dieses Verfahrens zur Atomgewichtsbestimmung des Urans ist, wie schon erwähnt, Zimmermann nicht mehr hinaus gelangt.

Berichtigungen.

Im Jahrgang 25 dieser Zeitschrift p. 328 Anmerk. *) lies „925—994“ statt „25—994“, in den Anmerk. ††) u. §) lies „Gazzetta“ statt „Gazetta“.

Im Jahrgang 25 dieser Zeitschrift p. 336 Tabelle III zweite Reihe v. o. lies „11,28“ statt „12,28“.

Im Jahrgang 25 dieser Zeitschrift p. 339, Versuchsnummer 3 erste Reihe lies „8. 10. 85“ statt „8. 10. 86“.

Im Jahrgang 25 dieser Zeitschrift p. 343 Tabelle VIII dritte Reihe v. o. lies „3 g Oxalat“ statt „1,5 g Oxalat“.

Im Jahrgang 25 dieser Zeitschrift p. 344 Zeile 3 v. o. lies „Oxalats“ statt „Bitartrats“.

Im Jahrgang 25 dieser Zeitschrift p. 347 Versuchsnummer 2 letzte Reihe lies „14. 3. 86“ statt „24. 3. 86“.

Im Jahrgang 25 dieser Zeitschrift p. 350 Zeile 3 v. u. lies „statt der mit Bitartrat gesättigten“ anstatt „als mit Bitartrat zu sättigende“.