IX. *Berichtigung meines Aufsatzes über das Atomgewicht des Urans und die Zusammensetzung seiner Oxyde und Salze;*
von C. Rammelsberg.

Im LV. Bande, S. 318, dieser Annalen theilte ich Versuche über die Zusammensetzung des von Péligot entdeckten Uranchlorürs, und über sein Verhalten in Wasserstoff- und Ammoniakgas mit, und suchte zu zeigen, wie die vorhandenen Data es wahrscheinlich machen, daß die Sauerstoffmengen in den drei Oxyden des Urans sich $= 2 : 3 : 3\frac{1}{2}$ verhalten, indem ich annahm, der bisher für metallisches Uran gehaltene Körper sey ein Suboxyd, $= U + O^2$, das Oxydul, welchem jenes Chlorür proportional wäre, sey $= U + O^3$, und das Oxyd $= U^2 + O^2$. Unter dieser Annahme versuchte ich, die Zusammensetzung aller bisher untersuchten Uranverbindungen zu berechnen, und da sich fast immer eine nahe Uebereinstimmung der Zahlen ergab, so schien jene Annahme dadurch an Wahrscheinlichkeit zu gewinnen.

Dessen ungeachtet blieb die angeführte atomistische Zusammensetzung der Uranoxyde immer sehr ungewöhnlich, und namentlich die des gelben Oxyds, welches, wiewohl es unter Umständen elektro-negativ auftritt, doch in vielen Verbindungen als Basis erscheint, und wir noch kein Beispiel einer solchen kennen, welche 7 At. Sauerstoff enthält. Diefß bewog mich die Versuche fortzusetzen, welche nun das Resultat gegeben haben, daß meine frühere Annahme unrichtig ist. Das grüne flüchtige Chlorür entspricht nicht dem lange bekannten Oxydul, sondern dem sogenannten Uranmetall, und jenes Oxydul ist ein Oxyd-Oxydul, wie es beim Eisen, Mangan und Kobalt angetroffen wird.

Es ist mir um so erfreulicher jenen Irrthum berichtigen zu können, als auch bewährte Autoritäten sich für die letzte Annahme entschieden haben. So insbesondere Wöhler in der 7. Aufl. seines Grundrisses der Chemie, S. 149.

Ich glaubte in der Zusammensetzung des durch Ammoniak aus dem Chlorür gefällten Oxyduls einen Beweis gefunden zu haben, daß die Verbindung dem grünen Oxydul proportional sey, weil jener Körper nach dem Trocknen im Vacuo sich als ein Hydrat des letzteren erwiesen hatte. Allein schon beim Auswaschen, wobei seine Farbe nur wenig dunkler wird, war er oxydirt worden, und da die Menge des Sauerstoffs, welche das Oxydul aufnimmt, indem es sich in Oxyd-Oxydul verwandelt, nur sehr gering ist (100 Th. nehmen $3\frac{1}{2}$ Th. auf), so war die Täuschung um so leichter möglich.

Seit Arfvedson hat man immer angegeben, daß das Uranoxydul (d. h. der lange für Metall gehaltene Körper) sich in keiner Säure, außer Salpetersäure, auflöse. Ich habe mich überzeugt, daß es in concentrirter Schwefelsäure vollständig zu einer grünen Flüssigkeit auflöslich ist, welche das weiter unten zu beschreibende Salz enthält. Da hierbei keine Zersetzung der Säure bemerkbar ist, auch der Zutritt der Luft leicht abgehalten werden kann, so beweist der Versuch, daß das schwefelsaure Salz jenes Uranoxydul enthält, und zugleich das von Peligot zuerst dargestellte Chlorür, aus welchem man jenes ebenfalls direct erhält, dem Oxydul entspricht.

Es würde nun noch zu beweisen seyn, daß das Uranoxyd-Oxydul oder das bisherige grüne Uranoxydul wirklich beide Oxyde enthält. Es giebt indessen, so viel ich gefunden habe, nur wenige Körper, welche, wie z. B. Kieselfluorwasserstoffsäure, aus einer gemeinschaftlichen Auflösung von Uranoxydul und Oxyd nur das eine von beiden fällen. Eine mehr indirecte Methode

besteht darin, das Oxyd-Oxydul in Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure aufzulösen und die Auflösung mit Goldchlorid zu vermischen, welches durch Uranoxydulsalze sogleich reducirt wird. Ich werde die Zahlenresultate dieses Versuchs später angeben.

Nach einer Mittheilung von Berzelius an H. Rose überzeugt man sich indessen sehr leicht von der Gegenwart des Oxyds und Oxyduls in dem bisherigen Uranoxydul, indem man es in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auflöst, und die Auflösung in einem verschlossenen Gefäße mit concentrirter Schwefelsäure vermischt. Es scheidet sich dadurch grünes schwefelsaures Uranoxydul krystallinisch aus, und die überstehende Flüssigkeit ist von Uranoxyd intensiv gelb gefärbt. Diese Probe habe ich sehr gut anwendbar gefunden.

Aus den in meinem früheren Aufsatze mitgetheilten Analysen des Uranchlorürs folgt, daß das entsprechende *Uranoxydul* (Arfvedson's Metall) aus 787,5 Th. Uran und 100 Th. Sauerstoff besteht.

Da nun 96,44 Th. dieses Oxyduls = 100 Th. *Oxyd-Oxydul* (bisher Uranoxydul) sind, also 3,56 Th. Sauerstoff aufnehmen, so bedürfen 887,5 Th. desselben 32,8 Th. Sauerstoff, d. h. 787,5 Th. Uran sind hier mit 132,8 Th. Sauerstoff verbunden.

Im gelben *Uranoxyd* ist nach den bisherigen Erfahrungen anderthalbmal so viel Sauerstoff enthalten, als in der vorigen Verbindung mehr ist, wie im Oxydul, d. h. 787,5 Th. Uran sind mit 149,2 Th. Sauerstoff verbunden.

Die Sauerstoffmultiplen 100 : 132,8 : 149,2 zeigen aber das Verhältniß von 3 : 4 : 4½ an, welches 100 : 133,3 : 150 seyn würde.

Dann ist:

Uranoxydul = U

Uranoxyd-Oxydul = U +

Uranoxyd = U +

so daß das Uran sich wie Eisen, Mangan und Kobalt verhält.

Unter diesen Voraussetzungen müssen 100 Th. des grünen Chlorürs 74,81 Th. Oxyd-Oxydul liefern, und in der That habe ich im Mittel mehrerer Versuche 74,35 erhalten.

Ich glaube indessen, daß das Atomgewicht des Urans, welches nach Pélégot = 750, nach meinen Versuchen = 787,5 ist, nachdem die Zusammensetzung seiner Oxyde feststeht, noch genauer aus dem Gewichtsverlust abgeleitet werden kann, welchen das Oxyd-Oxydul bei der Reduction zu Oxydul in Wasserstoffgas erleidet, da dieser Versuch so einfach ist, wie möglich. Auch stimmen alle dafür erhaltenen Zahlen sehr nahe überein.

Arfvedson fand ihn = 3,53 und 3,54 Proc., Berzelius = 3,56 Proc., Marchand neuerlich = 3,57 und = 3,60 Proc.

Legt man die von Berzelius gefundene Zahl zum Grunde, so sind 2711,358 Th. Uranoxydul (bisheriges Atomgew. des Urans) mit 100 Th. Sauerstoff zu Oxyd-Oxydul verbunden. Jene sind also = $3U + 3O$; und da $2711,358 - 300 = 2411,358$ und $\frac{2411,358}{3} = 803,786$,

so ist diese letztere Zahl wohl der möglichst genaue Werth für das Uranatom. Er liegt der von mir gefundenen Zahl 787,5 so nahe, daß die Differenzen in der procentischen Zusammensetzung der Uranverbindungen höchst unbedeutend werden. Dann ist die Zusammensetzung der Oxyde folgende:

Uranoxydul	= 803,786 U + 100 O
Uranoxyd-Oxydul	= 803,786 - + 133,33 -
Uranoxyd	= 803,786 - + 150 -
oder:	
Uranoxydul	= 88,93 U + 11,07 O
Uranoxyd-Oxydul	= 85,77 - + 14,23 -
Uranoxyd	= 84,27 - + 15,73 -

Hier-

Hiernach besteht das Uranchlorür (UCl) aus 64,49 Uran und 35,51 Chlor. Ich fand im Mittel von drei Versuchen 35,98 Chlor.

Wenn man Uranchlorür in einem Strom von Wasserstoff- oder Ammoniakgas erhitzt, so erhält man eine braune Substanz, welche entweder ein Subchlorür, U^2Cl , oder ein Gemisch von UCl mit metallischem Uran ist. Mit Wasser entwickelt sie Wasserstoffgas, indem sich Uranchlorür und Uranoxyd-Oxydul, letzteres vielleicht erst durch Oxydation des Oxyduls bilden. Alle diese Erscheinungen lassen sich nach der neuen Annahme für die Zusammensetzung der Uranoxyde genügend erklären.

Die Verbindung von Uranchlorür und Ammoniak, deren ich erwähnt habe, und welche 5,16 Proc. Ammoniak enthält, ist $= 3\text{UCl} + \text{NH}^3$, wonach sie 5,42 Proc. von jenem enthalten müßte.

Das gleichfalls (S. 319) erwähnte Hydrat des Oxyd-Oxyduls, welches bei der Analyse 10,94 Proc. Wasser gegeben hat, ist $= \text{UE} + 3\text{H}$, da ein solches enthalten muß:

Uranoxyd-Oxydul	89,28
Wasser	10,72
	<hr/>
	100.

Schwefelsaures Uranoxydul.

Versetzt man eine Auflösung von Uranchlorür mit Schwefelsäure und verdampft sie, oder löst man direct Uranoxydul in der concentrirten Säure auf, so erhält man das Salz in schönen scharf ausgebildeten dunkelgrünen Krystallen, welche, einer vorläufigen Bestimmung zufolge, achtsseitige Prismen darstellen, gebildet aus einem rhombischen Prisma von $118^\circ 38'$, und den Abstumpfungen der beiderlei Seitenkanten desselben, von denen diejenige fast immer vorherrscht, welche der stumpfen Kante angehört. Die Endigung bildet eine vierflä-

chige Zuspitzung, anscheinend durch die Flächen eines sehr stumpfen Rhomben-octaëders gebildet, dessen schärfere Endkanten einen Winkel von $167^{\circ} 14'$ bilden, während die stumpferen durch zwei schmale Flächen abgestumpft sind, die parallel der Combinationskanten eine Längsstreifung zeigen. Hiernach scheint das System ein 2- und 2gliedriges zu seyn.

Dieses Salz ist luftbeständig, löst sich aber im Wasser nicht ohne Zersetzung auf, indem sich dabei ein hellgrünes basisches Salz abscheidet. Durch einen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure wird die Flüssigkeit klar, trübt sich indessen beim Erhitzen von Neuem, im Fall sie nicht eine zu große Menge Säure enthält. Concentrirte Schwefelsäure scheidet das neutrale Salz aus seiner Auflösung in krystallinischer Form ab.

Beim Erhitzen verlieren seine Krystalle ihren Wassergehalt, jedoch nur sehr langsam, so daß selbst bei 200° noch $\frac{1}{5}$ des Ganzen zurückgehalten wird. Noch unterhalb der Temperatur, bei welcher ein Platintiegel sichtlich zu glühen anfängt, entweicht schon etwas Schwefelsäure, und bei anhaltendem Glühen über der Lampe wird sie fast vollständig ausgetrieben.

Ueber die Zusammensetzung dieses Salzes wurden folgende Versuche angestellt:

I. 1,626 Grm., welche durch Erwärmen bis zu 230° $0,347 = 21,34$ Proc. am Gewicht verloren hatten, wurden mit Hülfe von Chlorwasserstoffsäure in Wasser aufgelöst. Durch Chlorbaryum fielen 1,354 schwefelsaurer Baryt, welcher durch einen Gehalt an Uranoxydul eine grünliche Farbe besaß, die sich durch Behandlung mit Säuren nur wenig verminderte, nieder.

Auch der durch Schwefelsäure aus dem Filtrat abgeschiedene überschüssige Baryt war uranhaltig. Das durch Ammoniak gefällte Uranoxydul, beim Zutritt der Luft geglüht, gab $0,783$ Oxyd-Oxydul $= 0,755$ Uranoxydul.

II. 1,903 Grm., zuvor durch Stehen über Schwefelsäure von anhängender Feuchtigkeit befreit, wurden mit der dreifachen Menge kohlensauren Natrons zusammen geschmolzen. Mit Wasser ausgezogen, gab die Masse eine gelbliche Flüssigkeit, etwas Uranoxyd-Natron enthaltend, aus welcher (nach dem Uebersättigen mittelst Chlorwasserstoffsäure durch Chlorbaryum 1,535 schwefelsaurer Baryt = 0,5276 Schwefelsäure gefällt wurden. Das Ungelöste, von braunschwarzer Farbe, wurde in Königswasser aufgelöst und mit Ammoniak gefällt, wobei sich 0,89 Uranoxyd-Oxydul ergaben, = 0,8583 Uranoxydul. Die Bestimmung der kleinen Menge Urans in der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit ward leider versäumt.

III. 1,347 Grm. verloren beim Erhitzen, ohne zu glühen, 0,355 = 26,35 Proc., und hatten dabei eine gelbe Farbe angenommen. Nach anhaltendem Glühen blieben 0,67 dunkel schwarzgrüner Rückstand, = 49,96 Proc., welcher in Königswasser aufgelöst und daraus das Oxyd durch Ammoniak gefunden wurde. Es gab 0,657 Oxyd-Oxydul = 0,6336 Uranoxydul.

Nach diesen Versuchen enthält das Salz:

	I.	II.	III.
Uranoxydul	46,44	45,10	47,04
Schwefelsäure	28,62	27,20	

Wenn man erwägt, daß der Urangehalt, besonders in I. und II. nothwendig etwas zu gering, der Schwefelsäuregehalt etwas zu groß seyn muß, so ist wohl kein Zweifel, daß das Salz ein neutrales mit 4 At. Wasser sey, $U S + 4 H$, da ein solches enthalten muß:

Uranoxydul	48,73
Schwefelsäure	27,02
Wasser	24,25
	<hr/> 100.

Basisch schwefelsaures Uranoxydul.

Die durch Einwirkung von Wasser auf das neutrale Salz entstehende Verbindung stellt einen hellgrünen, in Säuren auflöslichen Niederschlag dar, über dessen Zusammensetzung folgende Versuche Aufschluss geben:

I. 0,962 Grm., die über Schwefelsäure getrocknet worden, gaben bis 220° 0,094 = 9,77 Proc. Wasser ab, während ein Theil bei dieser Temperatur sich noch nicht verflüchtigte. Der Rest wurde mit kohlensaurem Natron geglüht und in der früheren Art weiter verfahren, wobei sich 0,5675 schwefelsaurer Baryt ergab, = 0,19506 Schwefelsäure. Bei der Bestimmung des Urans ging ein Theil verloren, indem nur 0,657 Oxyd-Oxydul = 0,6336 Uranoxydul = 65,86 Proc. erhalten wurden.

II. 0,662 Grm. lieferten 0,385 schwefelsauren Baryt, = 0,13233 Schwefelsäure, und 0,47 Uranoxyd-Oxydul, = 0,153268 Uranoxydul.

Hiernach enthält das Salz:

	I.	II.		Berechnet.
Uranoxydul	—	68,17	2 At.	68,31
Schwefelsäure	20,28	19,99	1 -	18,94
Wasser			3 -	12,75
				<hr/> 100.

Es ist also $\text{U}^2\text{S} + 3\text{H}$.

Man erhält diese Verbindung auch durch Zusatz von wenig Ammoniak zur sauren Auflösung des neutralen Salzes; ein Ueberschuß des Alkalis schlägt Uranoxydhydrat nieder.

Von den bis jetzt untersuchten *Uranoxydsalzen* enthält das Folgende eine Berechnung nach dem nun angenommenen Atomgewicht des Urans und der Zusammensetzung seiner Oxyde.

Kaliumuranchlorid, von Berzelius untersucht. Es hatte 54,61 Proc. Oxyd Oxydul gegeben.

	Gefunden.	$3KCl + UCl_3 + 2UH_2$
Chlor	26,48	25,98
Kalium	14,43	14,38
Uran	46,84	47,17
		Sauerstoff 5,87
		Wasser 6,60
		<hr/> 100.

Schwefelsaures Uranoxyd Kali. Wahrscheinlich giebt es mehrere Verbindungen zwischen beiden einfachen Salzen, in denen jedoch stets $U S$, und nicht das neutrale Salz enthalten ist.

Die von Arfvedson analysirte Verbindung stimmt ziemlich gut mit $3KS + 4US$ überein, war aber dennoch wohl ein Gemenge. Die beiden von Berzelius untersuchten Doppelsalze nähern sich $KS + US + H$ und $KS + US + 2H$. Sie dürften eine neue Untersuchung erfordern.

Oxalsaures Uranoxyd. Die beiden Verbindungen, welche Berzelius beschrieben hat, haben eine einfache Zusammensetzung:

	I.		II.	
	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.
Uranoxyd	68,52	70,74	79,64	78,38
Oxalsäure	16,73	16,75	12,44	12,38
Wasser	13,22	12,51	7,92	9,24
	<hr/> 98,47	<hr/> 100.	<hr/> 100.	<hr/> 100.

Essigsaures Uranoxyd. Péligot's Analyse giebt $UA + 2H$; denn er fand 67,3 Proc. Uranoxyd darin, während die Formel 68,78 Uranoxyd, 23,10 Essigsäure ($= 10,94$ Kohlenstoff) und 8,12 Wasser erfordert.

Kohlensaures Uranoxyd-Ammoniak. Die Analyse

von Delffs läßt den Ausdruck $\text{U}^3\text{C} + 2\text{NH}^3\text{C} + \text{H}$ zu.
Denn er erfordert:

Uranoxyd	54,48
Ammoniak	12,25
Kohlensäure	23,63
Wasser	9,64
	<hr/> 100.

Es wurden 54,5 Proc. Oxyd-Oxydul = 55,47 Oxyd erhalten.

Uranit. Die berechnete Zusammensetzung ist nach der Formel $\text{R}^3\text{P} + 2\text{U}^3\text{P} + 24\text{H}$ für:

	Kalk - Uranit.	Kupfer - Uranit.
Phosphorsäure	14,96	14,62
Uranoxyd	63,97	62,51
Kalkerde	5,97	Kupferoxyd 8,12
Wasser	15,10	14,75
	<hr/> 100.	<hr/> 100.

Salze, in denen das Uranoxyd die Säure ist.

Die von Berzelius untersuchte *Kaliverbindung* entspricht der Formel KU^2 , welche giebt:

Kali	13,39
Uranoxyd	86,61
	<hr/> 100.

Den entsprechenden Ausdruck, BaU^2 , giebt das von B. gleichfalls untersuchte *Barytsalz*, welches hiernach 20,05 Baryt und 79,95 Uranoxyd enthält. Arfvedson's Verbindungen führen zu keiner einfachen Formel, wahrscheinlich weil es Gemenge waren.

Von den beiden von Arfvedson beschriebenen *Bleiverbindungen* ist die eine Pb^2U (Rechnung: 59,39 Bleioxyd, 40,61 Uranoxyd) die anderen dagegen wohl

gleichfalls ein Gemenge von Uranoxyd und Uranoxyd-Bleioxyd. Am nächsten kommt ihr der Ausdruck PbU^4 (15,45 Bleioxyd, 84,55 Uranoxyd).

X. *Elektrochemische Untersuchungen;*
von L. F. Schönbein.

Erste Abtheilung.

Ueber die Volta'sche Polarisation fester und flüssiger Körper.

Schon vor einigen Jahren erwähnte ich in einer meiner Arbeiten über die sogenannte Polarisation fester und flüssiger Leiter der Thatsache, dafs Wasser, durch welches der Strom einer Säule gegangen, nur dann polarisirt erscheine, wenn dasselbe durch Platin zur Kette geschlossen werde ¹). In neuester Zeit habe ich diese interessante Erscheinung zum Gegenstande weiterer Untersuchungen gemacht, und bin hiebei zu einigen Ergebnissen gelangt, welche mir der Mittheilung nicht ganz unwertb zu seyn scheinen.

Um möglichst zuverlässige Resultate zu erhalten und alle störenden Einflüsse auszuschliessen, bediente ich mich bei meinen Versuchen des destillirten Wassers, das einen Grad chemischer Reinheit hatte, wie derselbe nur immer erreichbar ist. Das Galvanometer, das ich zu meinen Strombeobachtungen benutzte, hatte 2000 Drahtwindungen, und war somit schon für sehr schwache hydroelektrische Ströme empfindlich. Die gebrauchten Elektroden hatten zwei Zoll Länge, fünf Linien Breite, wurden immer vor Anstellung des Versuches mit größter Sorgfalt gereinigt, und nie trocken, sondern immer mit chemisch reinem Wasser benetzt, in die zu untersuchende Flüssigkeit eingetaucht.

1) Ann. Bd. XXXXVI S. 109, und Bd. XXXXVII S. 101.