

Mittheilung aus dem Laboratorium der Königl. Akademie
der Wissenschaften zu München.

Ueber das Vorkommen von Stickstoff¹ und Helium
in Uranmineralien;
von *Volkmar Kohlschütter*.

Die im Folgenden mitgetheilte Untersuchung sollte in letzter Linie Aufklärung darüber verschaffen, in welchem Zustande Helium in den Uranmineralien vorhanden ist.

Bekanntlich hatte Hillebrand¹⁾ aus gewissen Varietäten des Uranpecherzes, z. B. dem Cleveit durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ein von ihm für Stickstoff gehaltenes Gas gewonnen, das zu ungeahnter Bedeutung gelangte, als es von Ramsay mit dem bereits aus der Sonnenchromosphäre bekannten Element Helium identificirt wurde. Der Cleveit ist bis jetzt neben einer Reihe in der chemischen Zusammensetzung ihm nahestehender Mineralien die einzige Heliumquelle geblieben. Das Gas wird daraus durch Kochen mit Schwefelsäure oder einfacher durch Erhitzen im Vacuum erhalten. So dargestellt enthält es neben Wasserstoff, der bei der Reduction von Wasser durch niedere Metalloxyde entsteht, geringe Mengen Stickstoff. Ueber die Art, in der Stickstoff und Helium gebunden sind, giebt diese Methode der Gewinnung keinen Aufschluss; indessen hatte bereits Hillebrand aus Brögerit beim Schmelzen mit Aetzkali eine Ammoniakmenge, die 0,03 pC. Stickstoff entsprach, bekommen und so den Beweis geliefert, dass in ihm eine Stickstoffverbindung enthalten ist. Später hat Hugo Erdmann²⁾ eine Anzahl nordischer, heliumhaltiger Mineralien untersucht und darin ebenfalls als Ammoniak abspaltbaren Stickstoff nachgewiesen, dessen Menge zwar durchweg

¹⁾ Chem. News **64**, 245.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 1720.

geringer als der von Hillebrand beobachtete Gehalt war, immerhin aber den Schluss zulässt, dass Stickstoff das Helium begleitet oder gar ersetzt.

Nach Ramsay's Zusammenstellung enthalten sämtliche Mineralien, in denen Helium gefunden wurde, Uran, Thorium und seltene Erden. Ich hielt es nun für möglich, zunächst die Frage nach der Bindungsart des Stickstoffs zur Entscheidung zu bringen, indem ich das Verhalten dieser Metalle gegenüber Stickstoff prüfte, und zwar unter Bedingungen, die einem natürlichen Vorgange wenigstens entsprechen konnten, nämlich bei der Einwirkung des Gases auf die nascenten Metalle. Durch das Studium der dabei eventuell entstehenden Nitride liessen sich vielleicht Anhaltspunkte auch über etwaige Heliumverbindungen gewinnen.

Meine Versuche waren bereits abgeschlossen, als ich darauf aufmerksam wurde, dass inzwischen Matignon³⁾ die directe Verbindung des Stickstoffs mit Metallen der seltenen Erden nach einem analogen Verfahren bewirkt hatte. Matignon hatte sich indessen damit begnügt, die Absorption von Stickstoff durch ein Reductionsgemisch zu zeigen, ohne die Producte näher zu untersuchen. Es wird darauf zurückzukommen sein, dass dies nicht einwandfrei ist.

Die Art des Vorkommens von Stickstoff und Helium in den Uranmineralien zu ermitteln, schien wichtig in Hinsicht auf neuere Arbeiten von Tilden und Gautier, durch die das Vorhandensein von Gasen im Eruptivgestein fast als eine allgemeine Erscheinung erkannt worden ist. Tilden⁴⁾ constatirte Stickstoff in den Gasgemengen, die er erhielt, wenn älteres und jüngeres Eruptivgestein im Vacuum erhitzt wurde; er fand darin ausserdem neben Kohlendioxyd und Methan namentlich einen beträchtlichen Gehalt an Wasserstoff und Kohlenoxyd, den er damit erklärt, dass die Krystallisation des Gesteins in einer an Kohlendioxyd und Wasser reichen Atmosphäre vor sich

³⁾ Compt. rend. **131**, 837.

⁴⁾ Chem. News **75**, 169.

gegangen sei; diese seien durch leicht oxydirbare Substanzen reducirt worden und Kohlenoxyd und Wasserstoff als Einschlüsse ins Gestein gegangen. Armand Gautier⁵⁾ hat sich bei seinen Untersuchungen über die brennbaren Gase der Luft mit der Frage nach dem Ursprung des in der Atmosphäre enthaltenen Wasserstoffs beschäftigt und eine Quelle für ihn in der Einwirkung von Wasserdampf auf Granit gefunden. Er erhielt jedoch beim Erhitzen von feingepulvertem Granit in Wasserdampf ausser Wasserstoff auch Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Methan, Schwefelwasserstoff und Stickstoff. Die Bildung dieser Gase schreibt er geringen Mengen von im Granit enthaltenen Verunreinigungen zu, „erstarrten Mutterlaugen“, die aus Sulfiden, Nitriden, Carbiden u. s. w. bestehen und bei der Einwirkung von Wasser die betreffenden Gase liefern sollen. — Die Frage, ob das im Urgestein enthaltene Gas occludirt oder chemisch gebunden sei, musste daher auch für die Uranmineralien aufgeworfen werden.

Die Untersuchung hat nun kurz zusammengefasst wesentlich Folgendes ergeben.

Den in den Uranmineralien enthaltenen Metallen kommt eine ganz besondere Verbindungsfähigkeit gegenüber dem Stickstoff zu. Diese beim Titan längst bekannte Eigenschaft tritt namentlich beim Thorium und Uran wieder stark hervor. Von beiden Metallen wurden deutlich charakterisierbare, auffallend beständige Nitride erhalten, denen die Zusammensetzung M_3N_4 zukommt. Das Uran folgt hierin nicht den als seine Homologen betrachteten Metallen, Wolfram, Molybdän, Chrom, sondern reiht sich den Elementen an, die es bei seinem natürlichen Vorkommen begleiten.

Beachtung verdient, dass die Nitride des Urans und Thoriums, die durch Einwirkung von Stickstoff auf die nascenten Metalle entstehen, andere Eigenschaften haben, als für die durch Erhitzen der Metalle im Stickstoff erhaltenen

⁵⁾ Ann. chim. phys. [7] **22**, 5.

angegeben wird, obwohl sich für das Nitrid des Thoriums in beiden Fällen die gleiche Zusammensetzung ergab.

Grade wie aus den Mineralien wird aus Thor- und Uran-nitrid der Stickstoff zwar leicht durch oxydirende Substanzen als Stickgas, jedoch als Ammoniak nur beim Schmelzen mit Alkali abgespalten. Das Vorkommen von Stickstoff in den Mineralien lässt sich daher leicht in Zusammenhang mit der chemischen Natur der in ihnen enthaltenen Elemente bringen.

Eine Anzahl von Beobachtungen spricht dafür, dass das Gleiche vom *Helium* gilt. Aus der Thatsache, dass Helium beim Erhitzen der Mineralien im Vacuum unter Licht- und Wärmeabgabe in Freiheit gesetzt wird, ist gefolgert worden, dass in ihnen eine endothermische Heliumverbindung enthalten sei. Die gleiche Erscheinung kommt jedoch auch bei der Zersetzung der Nitride durch Fe_2O_3 , U_3O_8 u. s. w. zu Stande, sodass ebenso angenommen werden kann, dass auch das Helium durch die stets vorhandenen leicht reducibaren Oxyde in einem Oxydationsvorgange frei gemacht wird. Dadurch würde erklärlich, dass das Helium z. B. aus dem Samarskit durch Erhitzen im Kohlensäurestrome vollständig, im Wasserstoffstromen nur zum Theil ausgetrieben werden konnte: die leicht reducibaren Verbindungen wurden vom Wasserstoff reducirt, ehe sie die Heliumverbindung zersetzen konnten.

Nach dieser Anschauung bedurften die Versuche Ramsay's zur Darstellung einer Heliumverbindung der Wiederholung, da die Probe auf Helium durch Erhitzen des der Einwirkung des Gases ausgesetzten Metalls im Vacuum ohne Gegenwart eines Oxydationsmittels ausgeführt wurde und daher unter allen Umständen hätte negativ ausfallen müssen. Es wurde daher sowohl Uranoxyd mit Aluminium im Helium reducirt als auch Samarskit, der zuvor durch Glühen seines Heliumgehaltes beraubt worden war. In keinem Falle konnte die Aufnahme von Helium festgestellt werden.

Wenn daher auch das letzte Ziel, die Darstellung einer Heliumverbindung, noch immer nicht erreicht wurde, so ist es

doch vielleicht nicht ohne Nutzen, die Versuchsanordnungen und Beobachtungen bei dieser Untersuchung genauer darzulegen. Selbst bei den scheinbar einfachsten Versuchen war viel zeitraubendes und mühevolltes Experimentiren nöthig und es wurde als grosse Annehmlichkeit empfunden, wenn man sich exacter, zudem anschaulich und ausführlich beschriebenen Untersuchungen, wie der von Cl. Winkler über die Reduction der Metalloxyde durch Magnesium als Vorarbeit bedienen konnte.

Bei der rationellen Verfolgung des Gegenstandes ergab sich zunächst die Nothwendigkeit, *die Reduction der Uranoxyde durch Metalle* systematisch zu untersuchen, da es bei zahllosen Versuchen nicht gelingen wollte, einen glatten und ruhigen Reactionsverlauf zu erzielen. — Das Uran bildet drei Oxyde. Das höchste, UO_3 , ist nie so trocken zu erhalten als für diesen Zweck erforderlich ist. Beim Glühen an der Luft oder im Sauerstoff geht es in das sogenannte grüne Oxyd U_3O_8 über, die beständigste, auch natürlich als Pecherz vorkommende Sauerstoffverbindung. Diese wieder lässt sich durch Wasserstoff verhältnissmässig leicht reduciren zum Dioxyd UO_2 ; einem erdfarbenen Pulver, das bei niederer Temperatur gebildet an der Luft unter Erglühen sofort in das grüne Oxyd übergeht, bei Gebläsetemperatur reducirt aber vollkommen beständig ist. Beide Oxyde wurden auf ihre Reducirbarkeit durch Magnesium geprüft.

Es stellte sich dabei heraus, dass ein mannigfach variirtes Gemenge des Dioxys mit Magnesium nicht zur Reaction zu bringen war. Im Wasserstoffstrome trat selbst als die Temperatur soweit gesteigert wurde, dass sich das Rohr von verdampfendem Magnesium zu schwärzen begann, keine Entzündung ein; im Stickstoff bildete sich Magnesiumnitrid, die Reduction blieb aus.

Anders verhält sich das grüne Oxyd. Wurde eine Probe des theoretischen Gemenges $U_3O_8 + 8Mg$ im Reagensröhre er-

hitzt, so trat regelmässig eine plötzliche, sehr heftige Verpuffung ein, bei der das Glas zersplittert und die Substanz weit verschleudert wurde. Ein grösserer Ueberschuss von Magnesium bewirkte, dass das Reductionsgemisch ruhig mit hellem Lichte abbrannte. Wurde dann derselbe Versuch im Schiffchen angestellt, so war bei Anwendung von Wasserstoff wegen der Reduction zu Dioxyd keine Reaction zu erreichen. — Im Stickstoff fing das theoretische Gemenge gewöhnlich an einer Stelle an dunkelroth zu glühen; im gleichen Augenblicke setzte sich aber eine Reaction blitzartig durch das ganze Schiffchen fort unter starker Magnesiumverdampfung. Die Substanz fand sich in braunen, blättrigen Bruchstücken vor, die mit schönen glänzenden Magnesiumkrystallen durchsetzt waren; fast der gesammte Urangehalt war in Form von braunem Dioxyd vorhanden, nur an der zuerst ins Glühen gerathenen Stelle sass etwas zusammengesinterte Masse, die reducirtes Metall enthielt. Erhöhter Magnesiumzusatz änderte an diesem Verlaufe nichts, sondern hinderte höchstens überhaupt den Eintritt einer Reaction.

Seltsamerweise brannte der Schiffcheninhalt meist ruhig und mit heller Feuererscheinung ab, wenn man entweder das grüne Oxyd im Stickstoffstrome ganz langsam auf hohe Temperatur brachte, oder das Dioxyd im Luftstrome erhitzte, oder schliesslich die durch beide Maassnahmen in gleicher Weise geschaffenen Bedingungen von vornherein dadurch herstellte, dass man ein Gemenge von $\text{UO}_2 + \text{U}_3\text{O}_8$ mit einer seinem Sauerstoffgehalt annähernd entsprechenden Magnesiummenge verwendete. Die Reduction ist in keinem Falle ganz vollständig, vielmehr enthalten alle Producte noch Dioxyd, das auch, nachdem die Reduction eingeleitet ist, nicht oder nur sehr schwer reducirbar zu sein scheint, sodass U_3O_8 das einzige reducirbare Oxyd ist. Dieses giebt aber einen Theil seines Sauerstoffs sehr leicht und in Folge der bei dem Eintritt der Reaction erfolgenden plötzlichen Temperatursteigerung so heftig ab, dass eine durchgreifende Reaction verhindert wird. Durch Ver-

dünnung mit Dioxyd wird diese plötzliche partielle Sauerstoffentziehung verhindert, sodass U_3O_8 ruhig reducirt wird.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei Anwendung von Aluminium als Reductionsmittel. Ein Gemenge von grünem Oxyd und Aluminium lässt sich anscheinend nur bei sehr hoher Temperatur zur Reaction bringen; einmal eingeleitet läuft die Reaction ruhig unter blendender Feuererscheinung durch die ganze Masse. Beim Erhitzen im Reagensrohre besorgt der Luftsauerstoff die Entzündung; für die Versuche im Rohre hat sich nach mannigfachen Versuchen mit BaO_2 , Na_2O_2 u. s. w. als Zündgemisch ein Gemenge von U_3O_8 und Mg als zweckmässig erwiesen. Die Reduction ist glatt und vollständig; die Methode hat aber den Nachtheil, dass sich das gebildete Aluminiumoxyd nicht entfernen lässt. Urandioxyd und Aluminium lässt sich auch mit einem Zündgemisch nicht zur Reaction bringen; in Folge dessen ist auch hier die Vornahme der Reduction im Wasserstoff ausgeschlossen.

Ein überraschendes Ergebniss lieferte die nähere Untersuchung der Producte, die erhalten worden waren, wenn es gelungen war, ein Gemenge von Uranoxyd mit Magnesium an der Luft oder im Stickstoff zur Reaction zu bringen.

Die meistens blauschwarzen, fest zusammengesinterten Producte zeigten zunächst durch starken Ammoniakgeruch und lebhaftes Zischen beim Einwerfen in Wasser die Gegenwart von Magnesiumnitrid an. Mit Salmiaklösung gaben sie eine von unverbrauchtem Magnesium herrührende Wasserstoffentwicklung. Beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure ging Magnesiumoxyd und etwas Uran mit dunkelgrüner Farbe als Uranosalz in Lösung, die Hauptmenge hinterblieb als braunschwarzes bis tiefschwarzes Pulver, das beim Schmelzen mit Aetzkali beträchtliche Mengen Ammoniak abgab. Der Rückstand enthielt also offenbar neben unverändertem Dioxyd eine Stickstoffverbindung des Urans.

Urannitrid.

Ueber ein Urannitrid war bisher wenig bekannt. Uhrlaub⁶⁾ hatte in Wöhler's Laboratorium Ammoniak auf Urantetrachlorid einwirken lassen, das Einwirkungsproduct mit Salmiak geglüht und dabei einen Körper erhalten, dem er lediglich nach einer zweifelhaften Uranbestimmung die Formel U_3N_4 giebt. Ich habe den Versuch wiederholt, indem ich in einem Kugelrohre aus böhmischem Glase durch Ueberleiten von Chlor über erhitztes Urancarbid Tetrachlorid herstellte und sodann ohne der Luft den Zutritt zu gestatten trocknes Ammoniak durch die Röhre streichen liess. Der schwarzgrüne, krystallinische Körper zerfloss dabei zu einer schwarzen Schmelze, die beim Erhitzen unter Abgabe von Salmiak wieder fest wurde. Niemals konnte indessen ein einheitlicher Körper erhalten werden. Die Masse enthielt immer Chlor, und oxydirte sich, wenn sie zu erneuter Behandlung zerrieben werden sollte, energisch, sodass immer ein Sauerstoffgehalt hinzukam. Die zuerst entstehende schwarze Flüssigkeit ist sehr wahrscheinlich ein Anlagerungsproduct von Ammoniak an Urantetrachlorid. Uhrlaub glaubte auch, dass das krystallinische Dioxyd, welches Wöhler durch Verdampfen von UO_2Cl_2 mit Salmiak und Schmelzen des trocknen Rückstandes dargestellt hatte, Stickstoff enthielte und nahm für die Substanz auf Grund einer ganz ungenügenden Stickstoffbestimmung die Formel $U_{10}N_4O_{18}$ an. Diese verlangt 2,05 pC. Stickstoff, während Uhrlaub kaum 1 pC. bei einer einzigen Bestimmung nach der Natronkalkmethode fand. Das Rohr erweichte, ehe aller Stickstoff ausgetrieben war.

Hillebrand⁷⁾ untersuchte nach seiner Entdeckung des vermeintlichen Stickstoffs im Uranpecherz Uhrlaub's Oxyitrid von neuem, konnte aber keinen Stickstoff darin nachweisen. Bei Gelegenheit der Darstellung von metallischem Uran machte

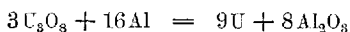
⁶⁾ Die Verbindung einiger Metalle mit Stickstoff. Inaug.-Dissert. Göttingen 1861.

⁷⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **3**, 243.

Moissan⁸⁾ auf die Verwandtschaft von Stickstoff zum Uran aufmerksam und gab an, dass sich das Metall beim Erhitzen auf 1000° im Stickstoff mit einem gelben Nitrid überziehe.

Die Lebhaftigkeit, mit der sich Stickstoff und Uran vereinigen, ist indessen geradezu frappant. Sie kommt besonders zur Anschauung, wenn man folgende Versuchsanordnung trifft:

Ein Verbrennungsrohr wird auf der einen Seite mit einem Quetschhahn versehen, auf der anderen Seite steht es mit einem Stickstoff enthaltenden Gasometer in Verbindung. Ein Schiffchen wird mit einem nach der Gleichung



hergestellten Gemisch soweit gefüllt, dass an einem Ende noch Platz für eine Federmesserspitze des Zündgemisches aus Uranoxyd und Magnesium bleibt. Das verwendete Aluminiumpulver, — die gewöhnliche, im Handel erhältliche Bronzierungsfarbe — muss vorher im Wasserstoffstrome gut ausgeglüht sein. Nachdem die Luft verdrängt ist, beginnt man unter dem Schiffchen zu erhitzen und schliesst den Quetschhahn, sodass die Flüssigkeit der Waschflaschen durch Erwärmung des Gases im Rohre in den Zuleitungsröhren etwas gegen den Gasometer zurücksteigt. Plötzlich entzündet sich das Magnesiumgemenge und gleich darauf brennt der Schiffcheninhalt mit schönem hellem Licht langsam ab, während gleichzeitig ein äusserst lebhafter Gasstrom in das Rohr stürzt, als wenn es offen wäre. Wenn die Reaction am Ende des Schiffchens angekommen ist, hört das Zufliessen von Stickstoff rasch auf. Aluminiumnitrid bildet sich dabei nur in ganz untergeordnetem Maasse; dieses wäre in verdünnter Salzsäure löslich, die durch Behandeln des Reactionproductes mit Salzsäure erhaltene Lösung enthält jedoch nur sehr wenig Ammoniak.

Auf gleiche Weise lässt sich die Vereinigung von Uran und Stickstoff natürlich bei Anwendung von Magnesium als Reductionsmittel zeigen. Der vom Schiffcheninhalt verschluckte

⁸⁾ Compt. rend. **122**, 1088.

Stickstoff ist dabei aber zum Theil auf Kosten des Magnesiums zu setzen, da sich stets eine grössere oder geringere Menge von dessen Nitrid bildet. Für die *Darstellung von Urannitrid* eignet sich die Anwendung von Magnesium wegen der Löslichkeit der Nebenproducte besser als die von Aluminium.

848 Theile U_3O_8 werden mit 192 Theilen Mg in einer erwärmten Reibschale so innig wie möglich verrieben, sodass zum Schluss ein dem blossen Auge fast homogen erscheinendes grünes Pulver entsteht. Dieses Gemisch wird in Schiffchen vertheilt, sodass auf jedes 3—4 g kommen, und deren werden drei in ein Rohr auf einen gewöhnlichen Verbrennungsofen gebracht. Man heizt im fliessenden Stickstoffstrome langsam an, bis durch theilweise Reduction des grünen Oxydes eine gewisse Verdünnung des reactionsfähigen Gemenges erreicht ist. Das Rohr wird dann auf der einen Seite geschlossen und die Schiffchen werden nach einander zur Rothglut erhitzt. Der bald erfolgende Eintritt der Reaction kündigt sich dadurch an, dass ab und zu eine Gasblase durch die Waschflaschen geht; dann beginnt die Masse an einer Stelle dunkelroth zu glühen und unter lebhaftem Einströmen von Stickstoff setzt sich die Reaction durch das ganze Schiffchen fort. Sobald das Einströmen von Gas aufgehört hat, lässt man erkalten.

Der Schiffcheninhalt zeigt meist eine weisse Decke von Magnesiumoxyd. Die Masse darunter ist fest zusammengesintert und lässt sich als Ganzes herausklopfen. Sie wird zerrieben und in Wasser geworfen, wobei sich unter heftigem Zischen das Magnesiumnitrid zersetzt; Ammoniak wird frei und Magnesiumhydroxyd färbt die schwarze Masse grau. Sodann wird mit verdünnter Salzsäure digerirt, bis aus dem pulvrigen Bodensatz keine Wasserstoffblasen mehr entweichen und die Flüssigkeit nicht mehr grün gefärbt wird. Bei dieser Behandlung gehen Magnesiummetall, -oxyd, -hydroxyd und die verhältnissmässig geringe Menge Uranmetalls in Lösung. Das hinterbleibende Pulver enthält nur noch Urannitrid und braunes Dioxyd und ist je nach dem Gehalt an letzterem dunkelbraun bis tiefschwarz

gefärbt. Es wird mit Salzsäure, Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet. Auswaschen mit Wasser ist zu vermeiden, da es damit fast vollständig durchs Filter zu spülen ist.

Da Urandioxyd ein so indifferenten Körper ist wie eine Erde, bewirkt es lediglich eine Verdünnung des Nitrids ohne dessen Eigenschaften zu ändern, sodass das Gemenge gegenüber fast allen in Betracht kommenden Reagentien wie das reine Nitrid verwendet werden kann.

Auf die beschriebene Weise gewonnene Präparate wurden wiederholt mit dem gleichen Ergebnisse analysirt.

Als Beispiel sei folgende Analyse des Präparates mit dem höchsten erreichten Stickstoffgehalt angeführt. Zur Uranbestimmung wurde die Substanz einfach durch Glühen in U_3O_8 übergeführt, der Stickstoff wurde durch Verbrennung mit Bleichromat nach Dumas, der Sauerstoffgehalt aus der Differenz bestimmt.

0,4972 g gaben 0,5355 U_3O_8 .

0,9391 g „ 40,0 ccm Stickgas bei 12° und 718 mm Druck.

	Berechnet
U	91,45
N	4,77
O	3,78

Da der Sauerstoff nur auf Urandioxyd kommen kann, war aus ihm der Gehalt an letzterem zu berechnen und es ergab sich als Zusammensetzung des Präparates:

UO_2	32,13
U	63,10
N	4,77

Hieraus folgt nach Abzug der Beimengung von Dioxyd für Urannitrid auf 100 umgerechnet:

	Berechnet für	Gefunden
	U_3N_4	
U	92,78	92,93
N	7,22	7,03

Auffallend ist die grosse Beständigkeit des Urannitrids. Es wird anscheinend weder von starker Salzsäure noch starker

Schwefelsäure verändert, nur oxydirende Säuren zerlegen es rasch. Kochende Natronlauge führt keine Spaltung herbei, erst schmelzendes Aetzkali setzt Ammoniak in Freiheit. Ein eigenthümlicher hierbei auftretender Geruch veranlasste, zu untersuchen, ob sich vielleicht Hydrazin bildete. Urannitrid wurde daher bei 120° mit Aetzkali und wenig Wasser längere Zeit erhitzt und das Destillat in verdünnter Schwefelsäure aufgefangen. In diesem schied sich jedoch beim Eindampfen weder ein schwerlösliches Sulfat ab, noch war die mindeste Reducionswirkung gegen Fehling'sche Lösung nachweisbar. Zur Bestimmung des als Ammoniak abspaltbaren Stickstoffs wurde ein Präparat, dessen Stickstoffgehalt vorher nach Dumas bestimmt war, in einem Kölbchen mit Aetznatron und wenig Wasser über kleiner Flamme destillirt. Das freiwerdende Ammoniak wurde in verdünnter Salzsäure in einem U-Rohre aufgefangen, die Lösung mit Platinchlorid eingedampft, mit Alkoholäther aufgenommen und der Niederschlag als Pt gewogen.

0,2874 g gaben 0,0555 Pt.

	nach Dumas	als NH_3
N	2,82	2,78

Es wird demnach der gesammte Stickstoff als Ammoniak abgespalten. So beständig das Urannitrid einerseits ist, so leicht machen doch Oxydationsmittel den Stickstoff als solchen frei. Wird eine Probe im Tiegel an der Luft erhitzt, so verbrennt sie ruhig mit dunkler Rothgluth und hat einige Zeit ganz das Aussehen verglimmender Holzkohle; der Rückstand ist reines lockeres U_3O_8 . Besonders prächtig wird die Verbrennung, wenn man das feine Pulver in einen auf circa 300° erhitzten Tiegel stäubt; auf Wandung und Boden blitzen helle, silberne Sternchen auf und gewähren einen Anblick, wie ihn in gleicher Weise kaum ein anderes fein vertheiltes Metall beim Verbrennen zeigt. Mit Kupferoxyd und Bleichromat lässt sich die Substanz zur Stickstoffbestimmung leicht verbrennen. Wichtig ist mit Rücksicht auf das Vorkommen von Stickstoff im uranhaltigen Gestein, dass auch Wasserdampf, Eisenoxyd und das grüne

Uranoxyd den Stickstoff quantitativ in Freiheit setzen. In dem Umstande, dass diese Mineralien Stickstoff beim einfachen Erhitzen im Vacuum abgeben, kann man daher keinen Beweis gegen die Annahme chemisch gebundenen Stickstoffs sehen, da sie gleichzeitig immer die genannten Oxydationsmittel enthalten. — Mit Kaliumchlorat und Salpeter tritt beim Erhitzen lebhafte Verpuffung ein. Im Sauerstoff glüht die Substanz schon weit unter Rothgluth hell auf, es hinterbleibt grünes Oxyd, die Bildung von Stickoxyden konnte nicht beachtet werden. Im Chlorstrome wird schon durch ganz schwaches Erwärmen eine plötzlich aufblitzende Entzündung veranlasst. Das Rohr füllt sich dabei mit den unverkennbaren braunen Wolken von Uranpentachlorid, das als äusserst leichtes Pulver bis an die Enden des Rohres geführt wird; bei weiterem Erhitzen entsteht das schwarzgrüne Sublimat von Tetrachlorid und erst zuletzt geht das dem Nitrid beigemengte Dioxyd in das wenig flüchtige Oxychlorid über. Diese Reaction liefert den Beweis, dass der Sauerstoffgehalt in den verwendeten Präparaten thatsächlich lediglich auf das Dioxyd kommt und nicht etwa ein Oxynitrid des Urans vorliegt. — Beim Erhitzen im Stickstoff wurde keine Zersetzung erreicht. Im Wasserstoffstrome fand diese bei hoher Temperatur statt, wobei nur ein geringer Theil des Stickstoffs in Ammoniak übergeführt und in vorgelegter Säure aufgefangen wurde.

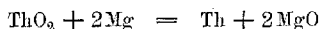
Thornitrid.

Nachdem festgestellt war, dass sich Stickstoff und Uran in Entstehungszustande leicht zu einem beständigen Nitrid vereinigen, schien es wichtig, das Verhalten auch der anderen, das Uran bei seinem natürlichen Vorkommen begleitenden Elemente unter gleichen Bedingungen zu untersuchen. Es handelte sich dabei in erster Linie um Thorium.

Dass sich Thoriumoxyd durch Magnesium reduciren lässt, hat bereits Cl. Winkler⁸⁾ in seinen schönen Arbeiten über

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, **24**.

die Reduction von Metalloxyden mit Magnesium gezeigt. Die Reductionsgemische wurden daher nach seinen Angaben hergestellt und Mengen verwendet, die der Gleichung



entsprachen, unter Zusatz von 20 pC. überschüssigem Magnesium. Das Thordioxyd wurde hergestellt, indem käufliches reinstes Nitrat mit Oxalsäure gefällt und das Oxalat geglüht wurde. Das fein verriebene Gemenge wurde in gleicher Weise wie bei der Darstellung des Urannitrids in Schiffchen vertheilt und nach Verdrängung der Luft im einseitig geschlossenen Rohre unter dem gelinden Druck des Gasometers erhitzt. Die Flüssigkeit der Waschflaschen tritt dabei wenig gegen den Gasometer zurück. Bei Rothgluth beginnt, ohne dass noch eine Reaction sichtbar ist, Stickstoff langsam einzutreten. Gleich darauf brennt die Masse unter hellem Glühen und starker Magnesiumverdampfung, die an der Schwärzung des Rohres zu erkennen ist, ruhig ab, während gleichzeitig Stickstoff in lebhaftem Strome durch die Waschflaschen in das Rohr stürzt.

Der Schiffcheninhalt hatte eine weisse Decke von Magnesiumoxyd. Darunter war eine durch und durch orangegelbe bis gelbgrüne, zusammengesinterte Masse. Die Farbe rührt in der Hauptsache von Magnesiumnitrid her, das in reinem Zustande dieses Aussehen hat. Beim Behandeln mit Wasser und schon beim Liegen an der Luft verschwand sie dementsprechend, indem sich Magnesiumhydroxyd ausschied und Ammoniak frei wurde. Die Substanz sah nunmehr citronengelb aus und behielt diese Farbe auch bei der nachfolgenden Behandlung. Mit gesättigter Salmiaklösung entwickelte sich wenig Wasserstoff, metallisches Magnesium war daher nur noch in geringer Menge vorhanden. Dagegen zeigten sich schwarze Partikelchen, die auch mit verdünnter Salzsäure nicht in Lösung gingen. Sie liessen sich indessen absondern durch die in diesem Falle sehr angenehme Eigenschaft der citronengelben Substanz, nach dem Behandeln mit Salzsäure mit reinem Wasser fast quantitativ

durchs Filter zu gehen. Sie wurde durch ein Colliertuch gegossen und mit reinem Wasser nachgespült; dabei blieben die schwarzen Theile zurück, die durchgelaufene Substanz setzte sich auf Zusatz von Salzsäure bei zwölfstündigem Stehen klar ab. Erstere wurden als metallisches Thorium identificirt; sie verbrannten im glühenden Tiegel mit blendender Feuererscheinung und lösten sich langsam in concentrirten Säuren; Stickstoff war darin nicht nachzuweisen.

Die citronengelbe Substanz liess sich mit Salzsäure auf dem Filter klar auswaschen. Sie war in allen starken und schwachen Säuren unlöslich. Getrocknet in einen glühenden Tiegel geworfen verbrannte sie mit blendendem Lichte zu weissem Thordioxyd. Beim Kochen mit Natronlauge entwich kein Ammoniak, wohl aber in bedeutender Menge beim Schmelzen mit Aetzkali. Es konnte also kein Zweifel sein, dass hier eine Thorstickstoffverbindung vorlag. Die Menge dieser, ausserdem noch zweifellos mit Dioxyd vermengten Verbindung, sowie des als Metall abgesonderten Reductionsproductes erschien merkwürdig gering im Vergleich mit der verwendeten Menge Thordioxyd. Der Grund ist, dass die Reduction durch Magnesium, die im Wasserstoffstrome fast vollständig erfolgt, im Stickstoff nur äusserst unvollkommen zu sein scheint und zwar wegen der Bildung von Magnesiumnitrid, das, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, Thordioxyd nicht reducirt. Ausserdem war in dem ersten salzsauren Auszuge eine ziemliche Menge Thorium als Oxalat fällbar. Da das Dioxyd nicht löslich ist, muss also eine lösliche Verbindung entstanden sein; es ist nicht ausgeschlossen, dass dies eine Stickstoffverbindung ist, wahrscheinlicher ist mir, dass sich ein Magnesiumthorat aus $MgO + ThO_2$ gebildet hat.

Ueber Thornitrid lag bisher nur eine einzige Angabe von Chydenius⁹⁾ vor, wonach sich beim Erhitzen von Thorchlorid in Ammoniakgas oder einem Gemenge von Thorchlorid und

⁹⁾ Jahresberichte 1863, 194.

Salmiak in Salzsäuregas ein weisses, lockeres Pulver bildet, das nach dem Auswaschen mit Wasser sich wie Thordioxyd verhält, dem eine Stickstoffverbindung beigemischt ist.

Matignon¹⁰⁾ hat bei seinen bereits eingangs erwähnten Versuchen die Absorption von Stickstoff durch ein Gemenge von Thordioxyd und Magnesium auf ähnliche Weise gezeigt, ohne indessen das Product zu untersuchen. Jedoch erschien bald darauf eine weitere Mittheilung¹¹⁾, wonach er Thorinitrid durch Erhitzen von metallischem Thorium im Stickstoff herstellte. Aus der Gewichtszunahme des erhitzten Metalls berechnet er für sein Nitrid die Formel Th_3N_4 . Ueber das Aussehen dieses Körpers macht er keine Angaben; er soll sich aber mit Wasser zersetzen, mit verdünnten Säuren allen Stickstoff als Ammoniak abspalten, auch beim Erhitzen im Sauerstoff keine Lichterscheinung zeigen.

Aus allem geht hervor, dass sein Nitrid mit dem meinigen nicht identisch ist.

Dieses ist, wie ich schon oben zeigte, ein äusserst beständiger Körper. Die Präparate waren nicht einmal von einem beträchtlichen Gehalt an Dioxyd zu befreien, trotzdem verbrannte das Nitrid in Luft oder Sauerstoff bei Dunkelrothgluth mit heller Lichterscheinung. Durch Wasser wird es nicht zerlegt, sondern macht aus diesem umgekehrt Wasserstoff frei; wird das Nitrid mit Wasser befeuchtet im Tiegel geglüht, so tritt alsbald eine Wasserstoffflamme über der Substanz auf, während diese in Dioxyd übergeht.

Das citronengelbe Pulver wurde wiederholt mit dem gleichen Erfolge analysirt. Oxydirende Substanzen spalten mit Leichtigkeit den gesammten Stickstoff ab, sodass die Verbrennung nach Dumas geschehen konnte; Thorium wurde aus dem beim Glühen erhaltenen Dioxyd bestimmt; der Rest musste Sauerstoff sein, und dieser wiederum konnte in dem Präparate kaum anders

¹⁰⁾ Compt. rend. **131**, 837.

¹¹⁾ Compt. rend. **132**, 36.

denn als Thordioxyd enthalten sein, so dass sich die Verunreinigung durch dieses leicht in Abzug bringen liess.

Als Beispiel sei folgende Analyse angeführt:

0,7325 g gaben 16,8 ccm Stickgas bei 11° und 722 mm Druck.

0,5340 g „ 0,5443 ThO₂.

Th	89,58
N	2,59
O	7,83

Aus dem Sauerstoffgehalt berechnet ergeben sich 64,59 ThO₂, sodass die Zusammensetzung des analysirten Präparates war:

ThO ₂	64,59
Th	32,82
N	2,59

Werden Thorium und Stickstoff nach Abzug von Thordioxyd auf 100 umgerechnet, so ergibt sich:

	Berechnet für	Gefunden
	Th ₃ N ₄	
Th	92,55	92,69
N	7,45	7,31

Der gesammte Stickstoff wird als Ammoniak abgespalten. Aus einem Präparate, das nach Dumas 2,20 pC. N ergeben hatte, wurden nach der beim Urannitrid beschriebenen Methode 2,22 pC. Ammoniakstickstoff erhalten.

Da Matignon für sein Nitrid die gleiche Zusammensetzung bei anderen Eigenschaften gefunden hat, nach seiner Darstellungsart auch keine andere möglich scheint, könnte man annehmen, dass der in meinen Präparaten enthaltene Sauerstoff nicht lediglich auf Thordioxyd entfalle, sondern dass ein Körper vorliege, der noch Sauerstoff neben Stickstoff aufweist. Indessen ist es nicht recht wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von Stickstoff auf ein in der Reduction begriffenes Gemenge von ThO₂ + 2Mg dieser anders als mit dem nascenten Metall reagiren sollte und auch sonst hat sich kein Anhaltspunkt für eine derartige Annahme ergeben; insbesondere erglöh die Sub-

stanz beim Erhitzen im Chlorstrome und liefert ein weisses, nadliges Sublimat, das allem Anschein nach ThCl_4 ist.

Das verschiedene Verhalten zweier Körper bei gleicher empirischer Zusammensetzung lässt aber eine Deutung zu, die in ihrer Anwendung auf diesen speciellen Fall zu weiteren Folgerungen führen kann. Bekanntlich liefern gerade die Elemente die mit den hier in Frage kommenden in einer natürlichen Gruppe stehen, Sauerstoffverbindungen, die sich bei gleicher Analysenformel in ihren Löslichkeitsverhältnissen und chemischen Eigenschaften derart verschieden verhalten, dass man sie seit langem als Säuren und Metasäuren unterscheidet. Zinn, Titan, Zirkon sind Repräsentanten hierfür. Bei der Zinnsäure suchte schon Fremy den Unterschied durch Annahme von Polymerisation zu erklären und seitdem hat man die Erklärung, dass die Säure und Metasäure verschiedene Polymere des einfachen Oxyds sind, beibehalten. Diese Anschauung auf die Nitride zu übertragen dürfte nichts hindern. Es ist sehr wohl denkbar, dass durch Einwirkung von Stickstoff auf fertiges Metall ein Nitrid von anderem Polymerisationsgrade, also auch anderen Eigenschaften entsteht, als bei der Einwirkung auf das in der feinen Vertheilung des Entstehungszustandes befindliche Metall. Ich schlage daher vor, den hier beschriebenen Körper vorläufig als *Metanitrid* zu bezeichnen.

Die beim Thorium constatirte Erscheinung scheint sich beim Uran zu wiederholen. Moissan giebt an, dass sich metallisches Uran im Stickstoff bei 1000° mit einem *gelben* Nitrid überzieht; andere Eigenschaften werden nicht angeführt, durch die Farbe aber unterscheidet sich also dieses Nitrid jedenfalls von dem im Entstehungszustande gebildeten, das zweifellos schwarz ist. Sollte sich bei dem gelben Nitrid auch eine geringere Beständigkeit herausstellen, so wäre das höchst wichtig für Schlüsse auf die Bildung der natürlich vorkommenden Nitride, die bis jetzt nur aus dem verschiedenen Verhalten des Thorinitrids und -metanitrids zu ziehen sind.

Der in den Uranmineralien enthaltene Stickstoff lässt sich

leicht durch Oxydationsmittel als solcher, als Ammoniak dagegen nur durch ein so energisches Mittel wie schmelzendes Aetzkali abspalten. Ebenso verhält sich das beschriebene Thor-
metanitrid zum Unterschiede von dem Nitrid Matignon's und das Urannitrid schliesst sich in seinem Verhalten dem Meta-
nitrid an. Man darf daraus schliessen, dass auch die natür-
lichen Nitride im Urgestein durch Einwirkung von Stickstoff auf
die Metalle in einem der feinen Vertheilung im Entstehungs-
momente ähnlichen Zustande gebildet worden sind.

Es wurden des weiteren auch die niederen Homologen des
Thoriums auf ihre Verbindungsfähigkeit gegen Stickstoff geprüft.

Dass sich *Cerdioxyd* durch Magnesium glatt reduciren
lässt, hat ebenfalls Cl. Winkler dargethan. Nach seiner Vor-
schrift wurde daher Cerdioxyd, das aus käuflichem reinsten
Nitrat durch Fällung mit Oxalsäure und Verglühen des Nieder-
schlages hergestellt war, mit Magnesium in einem der Gleichung
 $CeO_2 + 2Mg = Ce + 2MgO$ entsprechenden Verhältniss unter
Anwendung eines $\frac{1}{3}$ betragenden Ueberschusses von Magnesium,
innig verrieben. Die bei der Reaction verdampfende Magne-
siummenge kommt etwa dem angewendeten Ueberschusse gleich.
Wie in den vorhergehenden Fällen wurde nach Verdrängung
der Luft der Austritt von Stickstoff durch Schliessung des
Quetschhahns verhindert und das Gemenge im Schiffchen er-
hitzt. Bei Rothgluth trat Entzündung ein und die Reaction
lief sehr rasch unter starker Magnesiumverdampfung durch das
Schiffchen. Gleichzeitig setzte sich der Stickstoffstrom lebhaft in
Bewegung, um nach Beendigung der Reaction ebenso rasch wieder
aufzuhören. Eine von Magnesiumoxyd weisse Decke liess sich
leicht in dünnen Blättchen zusammenhängend abheben. Darunter
befand sich eine tief sammetschwarze Masse, nur an den Rändern
war eine schmale, heller gefärbte Zone. Die schwarze Substanz
aus dem mittleren Kerne löste sich klar unter lebhafter Wasser-
stoffentwicklung in verdünnter Salzsäure, ein Zeichen, dass kein
Cerdioxyd mehr darin war; mit Salmiaklösung fand kaum Gas-
entwicklung statt, es war also auch alles Magnesiummetall

verschwunden. Das schwarze Product ist äusserst unbeständig. Beim Liegen an der Luft zerfällt es langsam unter Abgabe von Ammoniak zu einem grauen Pulver, durch Wasser wird es rasch in Hydroxyd und Ammoniak zerlegt.

Zur Analyse wurde die Substanz in Salzsäure gelöst; durch Oxalsäure wurde das Cer gefällt, das Magnesium aus dem Filtrate mit Ammoniak und Natriumphosphat abgeschieden.

0,6580 g gaben 0,4757 CeO_2 und 0,7380 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

0,7380 g „ 35,0 ccm Stickgas bei 12° und 723 mm Druck.

	Berechnet
Ce	58,84
Mg	20,54
N	5,37

Nimmt man an, wie das nach Winkler's Untersuchungen zulässig ist, dass CeO_2 vollständig reducirt wurde, so würden die gefundenen 58,84 pC. Ce 20,17 pC. Mg erfordert haben. Da die gefundene Menge Magnesium dieser Zahl sehr nahe kommt, so kann nur wenig Magnesium an Stickstoff gebunden sein und die Hauptmenge des letzteren ist als *Cernitrid* vorhanden.

Die sichtbare Absorption von Stickstoff durch das Reactionsgemisch erhöht sich beträchtlich bei Anwendung eines noch grösseren Ueberschusses von Magnesium. Diese allein kann also nicht als vollgültiger Beweis für die Vereinigung von Cer und Stickstoff angesehen werden, wie das Matignon thut.

Dem *Zirkonmetall* scheint die Fähigkeit sich mit Stickstoff zu verbinden nicht oder nur in sehr viel geringerem Grade eigen zu sein. Zu den Versuchen wurde eine Zirkonerde verwendet, die aus uralischem Zirkon nach den üblichen Methoden hergestellt war. Das Präparat war fast weiss, mit einem schwachen Stich ins Bräunliche, der offenbar von einem geringen, schwer zu entfernenden Gehalte an Eisen herrührte. Aus diesem wurde nach der theoretischen Reaktionsgleichung unter Anwendung von 20 pC. Magnesiumüberschuss ein möglichst fein verriebenes Gemenge hergestellt und in dem gleichen Apparate wie in den

vorhergehenden Fällen erhitzt. Bei Rothgluth trat die Reaction ein, die nur an der fortlaufenden Schwärzung des Rohres zu erkennen war. Während dieser traten in langsamer, regelmässiger Folge Gasblasen durch die Waschflüssigkeiten. Als dies aufhörte, liess man langsam erkalten. Der Schiffcheninhalt liess sich im Ganzen als schwarze Masse herausklopfen. Beim Einwerfen in Wasser zischte er lebhaft in Folge der Zersetzung von Magnesiumnitrid, während sich wenig eines unangenehm riechenden Gases entwickelte, das nach Winkler's Beschreibung wohl Zirkonwasserstoff sein konnte. Ein geringer Feuchtigkeitsgehalt des Gemisches mochte Anlass zu seiner Bildung gegeben haben.

Durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure wurde der gesammte Magnesiumgehalt entfernt. In der Lösung war mit Ammoniak nur eine minimale Menge Zirkon fällbar. Die Hauptmenge blieb als schwarzes Pulver zurück. Dies gab beim Kochen mit Natronlauge kein Ammoniak, beim Schmelzen mit Aetzkali eine Spur, die Curcuma deutlich bräunte, doch war aus fast 1 g Substanz beim Verbrennen mit Bleichromat keine messbare Gasmenge zu gewinnen.

Wird bei diesem Versuche ein grösserer Ueberschuss von Magnesium angewendet, so tritt eine sehr viel lebhaftere Absorption von Stickstoff ein; dieser wird aber nach Lage der Dinge vom Magnesium verschluckt. Der von Matignon empfohlene Vorlesungsversuch¹¹⁾, betreffend die Absorption von Stickstoff durch die seltenen Erden beruht also beim Zirkon wenigstens auf Täuschung. Möglich wäre höchstens, dass die im salzsauren Auszuge gefundene, sehr geringe Menge Zirkon von einer säurelöslichen Stickstoffverbindung herrührt.

Ich habe die Reactionsfähigkeit des Stickstoffs gegenüber den seltenen Erdmetallen nicht weiter verfolgt. Die ungewöhnlich grosse Verwandtschaft des *Titans* zum Stickstoff ist seit langem bekannt und bedurfte keines neuen Nachweises. Da

¹¹⁾ Chemiker-Zeitung **24**, 1062.

ich indessen vom Uran ausgegangen war, schien es mir interessant, das Verhalten der diesem Metall für gewöhnlich als nahestehend betrachteten Elemente in dieser Hinsicht zu untersuchen.

Wolframtrioxyd wurde mit der berechneten Magnesiummenge in dem bisher benutzten Apparate zur Rothgluth erhitzt. Die Reduction trat plötzlich unter heller Feuererscheinung ein, der Stickstoffstrom setzte sich aber nicht im Geringsten in Bewegung. Das lockere, schwarze Reactionsproduct wurde fein zerrieben und mit verdünnter Salzsäure behandelt; die Lösung enthielt kein Wolfram, das von einem etwa löslichen Nitrid herrührte, und der metallische Rückstand gab mit Aetzkali nur Spuren von Ammoniak.

In der gleichen Weise wurde ein Versuch mit *Molybdänoxyd* gemacht. Die Reaction trat bei Rothgluth ein und lief sehr rasch gegen das Ende des Schiffchens, während ein paar Blasen Stickstoff durch die Waschflaschen gingen. Das nach dem Zerreiben und Behandeln mit Salzsäure bleigraue Pulver gab beim Schmelzen mit Aetzkali ganz geringe Mengen Ammoniak, der salzsaure Auszug enthielt kein Molybdän.

Etwas grösser als beim Wolfram und Molybdän scheint die Fähigkeit, sich unter den angegebenen Bedingungen mit Stickstoff zu verbinden, beim *Chrom* zu sein. Erhitzt man ein Gemenge von ausgeglühtem grünem Chromoxyd mit der theoretischen Magnesiummenge im einseitig geschlossenen Rohre, so tritt eine blitzartige Reaction ein, bei der die Substanz aus dem Schiffchen durch die ganze Röhre geschleudert wurde. Sehr viel ruhiger verläuft die Reaction bei Anwendung eines Gemenges $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$. Da sich dieses durch blosses Erhitzen im Rohre nicht zur Entzündung bringen liess, wurde die Reaction durch eine geringe Menge des Magnesiumgemenges eingeleitet. Sie setzt sich dann langsam und ruhig durch die Masse fort, während Stickstoff eintritt, so lange diese glüht. In warmer verdünnter Salzsäure löst sich Aluminium und etwa gebildetes Aluminiumnitrid. Das hinterbleibende braunschwarze

Pulver giebt beim Schmelzen mit Aetzkali viel Ammoniak. Nach Briegleb und Geuther¹²⁾ löst sich metallisches Chrom in warmer, concentrirter Salzsäure, während Stickstoffchrom zurückbleibt. Bei dieser Behandlung ging die Hauptmenge Chrom in Lösung. Wenn sich daher Chrom auch mit Stickstoff verbindet, so ist doch die Menge des gebildeten Nitrids im Vergleich zu der Menge des abgeschiedenen Metalls sehr gering.

Aus allem geht hervor, dass sich das *Uran* mit seiner Fähigkeit, sich mit Stickstoff zu verbinden, der Gruppe von Elementen anreihet, der es in seiner vierwerthigen Form zugehört, und von der es bei seinem natürlichen Vorkommen begleitet wird.

Wenn sich somit diese Fähigkeit, durch directe Vereinigung beständige Nitride zu bilden, als eine specifische Eigenthümlichkeit eben dieser Elemente erweist, so findet das Vorkommen von Stickstoff in den Uranmineralien seine einfache Erklärung. Die der Bildung dieser Mineralien vorausgehenden Prozesse kann man sich kaum anders als in einer gewissen Uebereinstimmung mit den künstlichen Versuchsbedingungen vorstellen.

Dann aber liegt es nahe, zu vermuthen, dass auch das Vorhandensein von *Helium* in diesem Urgestein in Zusammenhang steht mit den chemischen Eigenschaften der darin enthaltenen Elemente, mit anderen Worten, dass auch Helium chemisch gebunden ist und sich möglicherweise in eine Verbindung bringen lässt.

Der Gedanke ist nicht neu; die darauf bezüglichen Versuche schienen mir aber einer Wiederaufnahme bedürftig. Der gegenwärtige Stand der Frage ist kurz der folgende:

Bald nach der Entdeckung des Heliums gab Tilden¹³⁾ an, dass Cleveit, dem durch Erhitzen im Vacuum das Helium entzogen worden war, beim Erhitzen in einer Heliumatmosphäre unter Druck wieder geringe Mengen von dem Gas aufnehme,

¹²⁾ Diese Annalen **123**, 239.

¹³⁾ Proc. Roy. Soc. **59**, 218 (1896).

wodurch bewiesen werde, dass es auch ursprünglich nur occludirt gewesen sei.

Ramsay, Collie und Travers¹⁵⁾ konnten das Resultat bei der Wiederholung des Versuches nicht bestätigen. Sie sind vielmehr der auch von Thomsen¹⁶⁾ ausgesprochenen Ansicht, dass das Helium in den Mineralien als eine endothermische Verbindung vorhanden sei; sie bestimmten die Wärmemenge, die bei der Zersetzung des Fergusonits auftrat, zu 809 Cal. pro Gramm Mineral und stellten diese als die beim Zerfall der Heliumverbindung frei werdende Wärme hin.

Ich kann den Beweis dafür noch nicht als erbracht ansehen. Es ist allerdings möglich, dem Cleveit und ähnlichen Mineralien den gesammten Heliumgehalt durch einfaches Erhitzen im Vacuum zu entziehen. Dabei findet auch tatsächlich eine Wärmeabgabe und mitunter sogar eine Lichtentwicklung statt. Ganz die gleiche Erscheinung zeigen jedoch Urannitrid und Thoranitrid, die sonst beständig sind, beim Erhitzen im Vacuum, sobald sie mit geringen Mengen leicht reducirbarer Körper, z. B. Fe_2O_3 oder U_3O_8 , gemengt werden, indem der Stickstoff durch Oxydation ausgetrieben wird. Nun enthalten aber die sämmtlichen in Frage kommenden Mineralien derartige Oxyde in grösserer oder geringerer Menge. Es ist daher nicht befremdlich, wenn sie ihren doch jedenfalls chemisch gebundenen Stickstoff beim Erhitzen im Vacuum abgeben. Dann hat aber auch die Annahme gar nichts Unwahrscheinliches, dass ebenso Helium durch einen Oxydationsvorgang in Freiheit gesetzt wird und die auftretende Wärme die Verbrennungswärme des mit ihm verbundenen Metalls ist.

Zudem sprechen mehrere andere Beobachtungen gegen die Annahme einer endothermischen Bindung. Vor allem die relativ grosse Beständigkeit der Heliummineralien. Allerdings macht man die Beobachtung, dass bei der Zersetzung grösserer Mengen

¹⁵⁾ Ann. chim. phys. **13**, 433.

¹⁶⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. **25**, 112.

der fein gepulverten Mineralien ein Theil des Heliums verhältnissmässig rasch abgegeben wird, die Gesamtmenge des Gases ist jedoch nur durch Anwendung einer schon recht hohen Temperatur zu gewinnen. Ich verwendete zu meinen Versuchen einen Samarskit von Mitchell Co., Nordcarolina, und zersetzte ihn in unten näher zu beschreibender Weise durch Erhitzen im Kohlensäurestrom. Es war bei wiederholten Versuchen deutlich wahrzunehmen, dass etwa ein Fünftel des aus der betreffenden Substanzmenge ausziehbaren Gases, bereits wenn eben Dunkelrothgluth erreicht ist, ausgetrieben wurde; um den Rest auszuziehen, musste die Temperatur auf Hellrothgluth gesteigert werden.

Für endothermische Verbindungen ist es weiter charakteristisch, dass ihr Zerfall, einmal eingeleitet, meist von selbst weitergeht. Die Entwicklung von Helium aber wird durch Herabsetzung der Temperatur fast augenblicklich zum Stillstand gebracht.

Die Anschauung, dass Helium durch Oxydation in Freiheit gesetzt wird, findet ihre Stütze in folgendem Versuche. Samarskit wurde in der Achatschale fein gepulvert, durchgebeutelt und in einem sonst zur Stickstoffbestimmung nach Dumas dienenden Verbrennungsrohre im trocknen Kohlensäurestrom erhitzt und das Gas im Azotometer über Kalilauge aufgefangen.

3,9505 g gaben 3,2 ccm Gas, entsprechend 0,81 ccm.

Die Gasentwicklung war nach kaum einer halben Stunde beendet. Dieselbe Substanz wurde aus dem Schiffchen in ein Mischrohr mit Bleichromat gebracht und nochmals verbrannt; es wurde keine weitere Gasmenge aufgefangen.

Nunmehr wurde von demselben fein gepulverten Minerale eine Probe im trocknen Wasserstoffstrom nach allmählichem Anheizen vier Stunden lang erhitzt. Das so behandelte Pulver hatte seine ursprüngliche braune Farbe verloren und war dunkel geworden. Es wurde mit Kupferoxyd gemengt in derselben Weise im Stickstoffrohre verbrannt. Dabei wurden bei zwei Versuchen doch noch 0,3 und 0,5 ccm Gas pro Gramm Sub-

stanz erhalten. Trotz des vorhergehenden langen Erhitzens im Wasserstoffstrome war also nicht alles Helium ausgetrieben worden. Die Erklärung dafür würde sein, dass die reducibaren Oxyde, ehe sie noch Helium in Freiheit setzen konnten, zum grössten Theile vom Wasserstoff reducirt wurden.

Ramsay und Collie¹⁷⁾ haben Versuche angestellt, das Helium mit Metallen zu verbinden und zwar in der Weise, dass die Metalle als solche oder im Entstehungszustande im Helium erhitzt wurden; das Gas wurde dann entfernt und die Substanz zum Nachweis etwa eingetretenen Heliums wiederum im Vacuum erhitzt. Nach der hier entwickelten Anschauung hätten sie Helium, selbst wenn sie eine Verbindung erhalten hätten, nicht auf diese Weise nachweisen können. Ich hielt es daher für geboten, einen ihrer Versuche zu wiederholen.

Das Helium wurde aus dem erwähnten Samarskit dargestellt. Dieser, ein schön pechglänzendes Mineral, versprüht, wenn er grob gepulvert in einen glühenden Tiegel geworfen wird; jedoch war diese Erscheinung nicht immer zu bemerken¹⁸⁾.

Die Menge des als Ammoniak abspaltbaren Stickstoffs wurde nach dem bei den Nitriden angewendeten Verfahren bestimmt.

2,3448 g gaben 0,0035 Pt, entsprechend 0,021 pC. N.

Die Menge des durch einfaches Erhitzen im Kohlensäurestrome erhaltenen Gases betrug, wie bereits angeführt, 0,81 ccm pro Gramm Mineral.

Zur Darstellung einer grösseren Gasmenge wurde ein weites, beiderseits mit Glashähnen versehenes Verbrennungsrohr mit circa 500 g des im Stahlmörser gepulverten und gesiebten

¹⁷⁾ Chem. News **73**, 259.

¹⁸⁾ Herr Metzener hatte die Güte, eine Analyse auszuführen:

Glühverlust	2,52	Fe ₂ O ₃	10,41
Nb-, Ta-, Ti-Oxyd	52,68	Al ₂ O ₃	1,67
SiO ₂	1,26	ThO ₂ ((NH ₄) ₂ CO ₃ -lösl. Erden)	18,06
PbO	0,23	U (alles als UO ₃ gerechnet)	13,59
CeO ₂ u. s. w. (Oxalatbasen)	0,13		

Minerals gefüllt. Die Röhre wurde, um das Pulver möglichst von anhaftender Luft zu befreien, unter gelindem Erwärmen so weit als möglich mittelst einer Babo'schen Quecksilberpumpe evacuirt und dann erst mit dem Kohlensäureapparate in Verbindung gesetzt. Beim Anheizen im Glaser'schen Ofen entwickelte sich das Gas ruhig und wurde über Kalilauge aufgefangen. Die Entwicklung kann beliebig unterbrochen werden, indem man die Flammen ausdreht, die Hähne schliesst und das Rohr mit Kohlensäure gefüllt aufbewahrt; es ist so zum nächsten Gebrauch fertig.

In einem Falle wurden 95 ccm des aufgefangenen Gases einem Reinigungsverfahren unterworfen. Das Gas wurde mit elektrolytischem Sauerstoff gemengt und in einem oben mit Hahn versehenen Eudiometer bei Gegenwart von Kalilauge fünf Stunden lang dem Durchgange von Inductionsfunken ausgesetzt. Das Gemenge wurde danach zur Entfernung des Sauerstoffs mit feuchtem Phosphor in Berührung gebracht. Zum Schluss zeigte sich das Volum nicht verändert, so dass wesentliche Mengen fremder Gase nicht vorhanden waren, wenn auch wohl der Zutritt geringer Mengen Luft nicht hatte vermieden werden können, da die Operationen mit den gewöhnlichen zur Gasanalyse dienenden Apparaten ausgeführt werden mussten. Zu den weiteren Versuchen wurde daher direct das rohe Helium verwendet. Es wurde in einer Quecksilberbürette aufbewahrt, die unmittelbar mit dem zur Aufnahme des Reaktionsgemisches bestimmten Gefässe in Verbindung gesetzt werden konnte. Als solches diente ein Stück Schott'sches Glasrohr von 25 bis 30 ccm Länge, das an beiden Enden in gut schliessenden Kautschukstopfen rechtwinklig abwärts gebogene Hahnrohren trug. Eine derselben war durch ein Stück starkwandigen Kautschukschlauchs und doppelte Drathligatur Glas an Glas mit der Quecksilberbürette verbunden; die andere führte durch eine in gleicher Weise hergestellte Verbindung zu dem an das Schließstück einer Babo-Krafft'schen Quecksilberpumpe angesetzten Trockenrohre. Sämmtliche Verschlüsse waren ausserdem mit

Wollfett und Vaseline gut gedichtet. In diesem Apparate liess sich in einer halben Stunde ein Vacuum von 1—2 mm Druck erreichen. Das Rohr enthielt ausserdem gegen das Gefäss mit dem Helium hin zwischen Glaspfropfen eine Schicht Phosphorperoxyd. Ich verwendete ein Gemisch von gut ausgeglühtem grünem Uranoxyd und Aluminiumpulver, das der theoretischen Gleichung entsprach; es wurden davon etwa 4 g in einem Porzellanschiffchen in das Rohr gebracht. Als Zündgemisch diente nach den bei der Untersuchung der Nitride gemachten Erfahrungen ein Gemenge von $U_3O_8 + Mg$. Der Apparat wurde nun bis zum Hahn der Quecksilberbürette evacuirt. Dann wurde der zur Pumpe führende Hahn geschlossen, der der Bürette geöffnet, sodass Helium in das leere Gefäss strömte. Die Reaction wurde eingeleitet und das Gemisch brannte rasch mit hellem Leuchten ab. Nach dem Abkühlen zeigte sich das Volum des Gases um einige Zehntel Cubikcentimeter verringert; dies rührte, wie sich später zeigte, von der Absorption geringer Mengen Luft und Stickstoff her, die in dem System vorhanden waren.

Um auch Spuren einer etwa entstandenen Heliumverbindung nachweisen zu können, wurde die spectroscopische Untersuchung mit aller Exactheit ausgeführt¹⁹⁾.

Das Reactionsproduct wurde fein mit einem Ueberschusse von Bleichromat verrieben und in ein einseitig zugeschmolzenes Rohr aus Schott'schem Glase gebracht. In einem Falle war Kupferoxyd und zwar in zu geringer Menge verwendet worden, wodurch hernach beim Erhitzen im Vacuum eine so heftige Reaction entstand, dass das Glas zusammengedrückt und vom Atmosphärendrucke durchschlagen wurde. Das Rohr war nacheinander mit Spiralen aus Magnesiumband, Natronkalk und Chlorcalcium beschickt und stand durch eingeschliffene Quecksilber-

¹⁹⁾ Herr Prof. Ebert hatte die Güte, mir hierfür Apparate des physikalischen Instituts der Technischen Hochschule zur Verfügung zu stellen und mich selbst in liebenswürdigster Weise dabei zu unterstützen. Es gebührt ihm dafür mein besonderer Dank.

ichtung mit der an das Schliffstück einer gut arbeitenden Quecksilberpumpe direct angeschmolzenen Funkenstrecke in Verbindung.

Bei der Probe auf Helium kommt es wesentlich darauf an, dass sämtliche fremde Gase so vollständig als irgend möglich entfernt werden, da die Gegenwart von Stickstoff und Wasserstoff selbst bei Anwesenheit grösserer Mengen Helium dessen charakteristisches Spectrum vollkommen verdecken können. Es wurde evacuirt bis das Stickstoffspectrum absolut verschwunden, die Wasserstofflinien, von nicht zu entfernender Feuchtigkeit des Glases herrührend, nur noch schwach waren. Dann wurde das zu prüfende Gemenge bis zur Rothgluth erhitzt. Im Spectrum erschienen neben Wasserstoff beträchtliche Mengen Stickstoff, die indessen nach längerem Erhitzen des Magnesiumstreifens wieder verschwanden. Zuletzt blieben noch die Wasserstofflinien, jedoch so schwach, dass auf dem schwarzen Grunde die gelbe D_3 -Linie hätte sichtbar werden müssen. Sie blieb indessen aus; Helium war also nicht in Verbindung mit Uran eingetreten.

Es kann übrigens nicht genug vor Täuschung bei diesen spectroscopischen Prüfungen auf Helium gewarnt werden. Sowohl Stickstoff hat eine verhältnissmässig helle Bande im Gelb, die die Anwesenheit von Helium vortäuschen kann, als auch Quecksilber giebt eine scharfe, gelbe Linie, die der Natriumlinie ziemlich nahe liegt. Ausserdem trat bei meinen Versuchen in einem Falle, nachdem alle Gase entfernt waren und man auf das Erscheinen von Helium gespannt war, allmählich eine äusserst intensive gelbe Linie auf, in der die D_3 -Linie vermuthet wurde, bis sie durch einen Apparat von grosser Dispersion als Doppellinie erschien und als die Natriumlinie erkannt werden musste. In Folge zufälliger Anwendung eines Stromes von höherer Spannung war das Glas der Funkenstrecke erhitzt worden und gab Natrium ab.

Hatte somit der Versuch, Helium in Bindung zu bringen, bei Anwendung von Uran kein Resultat ergeben, so war es doch

noch denkbar, dass ein anderes der im Samarskit und ähnlichen Mineralien vereinigten Elemente, vielleicht sogar ein noch unbekanntes, die specielle Eigenschaft mit Helium zu reagiren besitze, oder dass die gleichzeitige Gegenwart mehrerer Metalle eine Rolle dabei spiele. Diesen Möglichkeiten sollte der folgende Versuch Rechnung tragen. Fein gepulverter Samarskit wurde durch anhaltendes Glühen mit dem Gebläse seines Heliumgehaltes beraubt, wobei gleichzeitig die vorhandenen Metalle auf die höchste Oxydationsform gebracht wurden. Das Mineralpulver wurde mit $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{8}$ seines Gewichtes Aluminiumpulver — es entsprach dies den empirischen Grenzen, innerhalb deren das Gemenge noch ruhig abbrannte — fein verrieben. Als Zündgemenge zur Einleitung der Reaction diente eine Mischung desselben Samarskitpulvers mit Magnesium. Die Reduction des Samarskits wurde zunächst probeweise in dem oben verwendeten Stickstoffapparate ausgeführt. Die Reaction wurde eingeleitet und lief ruhig mit hellem Lichte durch das Schiffchen; Eintritt von Stickstoff durch die Waschflaschen war dabei nicht zu bemerken. Das Reactionsproduct gab aber trotzdem beim Schmelzen mit Aetzkali Ammoniak, wenn auch in geringerer Menge als zu erwarten gewesen wäre.

1,5515 g gaben 0,0143 Pt, entsprechend 0,13 pC. N.

Es war zu grossen, metallisch aussehenden, innen hohlen Bohnen vereinigt, die aus einer leicht zerreibbaren Masse bestanden.

Der Versuch in der Heliumatmosphäre wurde in gleicher Weise wie oben ausgeführt. Es kamen bei einem Versuche circa 4 g des entgasten Minerals zur Verwendung, jedenfalls genug, um, nach dem ursprünglichen Gehalt von 0,8 ccm pro Gramm zu urtheilen, gegebenen Falls eine constatirbare Absorption zu liefern. Das Gasvolum in der Bürette zeigte indessen nach der Abkühlung nur eine minimale Verringerung und bei der spectroscopischen Untersuchung des mit Kupferoxyd gemengten Reactionsproductes war kein Helium nachzuweisen.

Ich glaube nicht, dass man in den negativen Ergebnissen dieser Versuche die völlige Widerlegung der Annahme einer chemischen Bindung des Heliums in den Uranmineralien sehen darf.

Die Lücke, die hier das Experiment lässt, kann vielleicht vorläufig ausgefüllt werden, indem man sich auf Grund allgemeiner Anschauungen und beobachteter Thatsachen eine Vorstellung davon zu machen sucht, wie sich die fraglichen Mineralien gebildet haben. In diesen hat man es zweifellos mit Eruptivgestein ältester Herkunft zu thun; ihr hohes specifisches Gewicht von 7—9 im Vergleich mit der zu 5,5 gefundenen mittleren Dichte der Erde und der Dichte der Gesteinsmassen an der Oberfläche, die 3 nicht übersteigt, weist auf ihre Herkunft aus dem innersten Kern der Erde hin. Schon allein nach der Kant-Laplace'schen Theorie müssen sich die Metalle mit dem höchsten specifischen Gewicht, wie Uran und Thorium zuerst verdichtet haben. Dies geschah in einer an Helium offenbar sehr reichen Atmosphäre, wie unmittelbar aus dem gegenwärtigen Zustande der Sonne hervorgeht; das Vorkommen von Helium auf der Sonne war trotz der Schwierigkeit des Nachweises bei Gegenwart anderer Gase bekannt, längst bevor es gelang, terrestrisches Helium aufzufinden. In jenem Stadium, unter dem Einflusse der enormen Temperatur, die voraussichtlich niemals mit unseren experimentellen Hilfsmitteln erreichbar sein wird, hat die Reaction zwischen den Metallen und den an sich wenig reactionsfähigen Stoffen, wie Kohlenstoff, Stickstoff und Helium stattgefunden. Es ergibt sich also hier derselbe Schluss, der oben aus dem chemischen Verhalten des Thorinitrids gezogen wurde, nämlich, dass die Einwirkung vor sich ging, während sich die Metalle in feinsten Vertheilung befanden.

Mendelejeff hat bereits 1876 bei der Aufstellung seiner Hypothese des mineralen Ursprunges der Naphta die Ansicht ausgesprochen, dass im Innern der Erde Kohlenstoffverbindungen, hauptsächlich des Eisens existirten, die unter dem Einflusse hoher Temperaturen entstanden seien und mit Wasser die

natürlichen Kohlenwasserstoffe lieferten. Moissan kam bei seiner Untersuchung der Carbide auf diese Hypothese zurück und führte sie weiter. Bezeichnenderweise war es wieder Uran-carbid, das ihm die experimentelle Grundlage verschaffte, da dieses mit Wasser neben gasförmigen auch flüssige Kohlenwasserstoffe liefert. Die Existenz derartiger, bei hoher Temperatur so leicht herstellbarer Carbide in den Tiefen der Erde würde in manchen Fällen das Auftreten gasförmiger, flüssiger und fester Kohlenwasserstoffe erklären. Es erscheint nach allem berechtigt, neben den Carbidmassen auch Nitride und Helide als Bestandtheile des innersten Erdkernes anzunehmen. Erst später, unter dem oxydirenden Einflusse von Wasserdampf oder beim Empordringen wurden diese Massen zu den Oxydgemischen, die unsere heutigen Mineralien bilden. Nur geringe Reste der ursprünglichen Körper entzogen sich der Oxydation und diese sind es, die Stickstoff und Helium in den Uranmineralien gebunden halten.
