

Mittheilungen
aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

Das Molekulargewicht des Urantetrachlorids in
siedender Wismuthchloridlösung;

von *L. Rügheimer* und *L. Gonder*.

(Eingelaufen am 30. August 1908.)

Im Nachfolgenden soll über eine kleine, bereits vor längerer Zeit ausgeführte Untersuchung berichtet werden, welche sich der in diesen Annalen veröffentlichten über das Molekulargewicht der Metallchloride¹⁾ anschliesst. Bei diesen Bestimmungen ging man von der Erwartung²⁾ aus, bei Verwendung der osmotischen Methoden für ionisierbare Verbindungen werde sich der die Resultate trübende Einfluss der elektrolytischen Dissociation genügend ausschalten lassen, wenn man ein Lösungsmittel anwendet, das selbst in hinreichender Menge ein bei jener Dissociation auch aus dem gelösten Körper entstehendes Ion abzuspalten befähigt ist — eine Versuchsanordnung, welche seitdem auch von Anderen mit Vortheil benutzt wurde. Als Lösungsmittel hat sich für den gedachten

¹⁾ Rügheimer und Rudolphi, diese Ann. **339**, 311 (1905).

²⁾ Rügheimer, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3030 (1903).

Zweck bei Metallchloriden siedendes Wismuthchlorid sehr gut bewährt. Dabei zeigte sich weiter, dass ausnahmslos die normalen Molekulargewichte erhalten wurden — auch in Fällen, in denen dies durch Dampfdichtebestimmung bei hohen Temperaturen bis dahin nicht erreichbar war. In der Fähigkeit zur Aufspaltung von Molekülcomplexen in Einzelmoleküle hatte sich siedendes Wismuthchlorid den angewandten Temperaturen überlegen erwiesen. Wir glaubten daher, nachträglich noch ein Chlorid eines radioactiven Metalls, das Urantetrachlorid, in den Kreis der Untersuchung ziehen zu sollen — trotz der für diesen Körper vorliegenden Dampfdichtebestimmungen Zimmermann's³⁾ — in Rücksicht auf die Frage, ob den radioactiven Metallen in der That elementare Natur zukomme.

Das Urantetrachlorid stellten wir nach Pélilot dar und befolgten dabei im Wesentlichen die Arbeitsvorschriften Zimmermann's. Ueber ein trocknes, in einem schwer schmelzbaren Rohr befindliches und im Verbrennungsofen erhitztes Gemenge von Kohle mit dem Oxyd U_3O_8 wurde trocknes Chlor geleitet und das in einem zunächst kalt gehaltenen Theile des Rohres condensirte Chlorid zur Reinigung und Befreiung von Pentachlorid⁴⁾ sofort nach der Darstellung in einem Strome trockner Kohlensäure erhitzt und in einen verengten Theil des Rohres weiter sublimirt.

Das Vorgehen bei der Bestimmung des Molekulargewichts war ganz dasselbe wie früher, nur in Betreff der Form, in welcher die Substanz in das siedende Lösungsmittel gebracht wurde, glaubten wir in Anbetracht der ganz besonders starken Hygroskopicität eine Aenderung treffen zu müssen; der Körper wurde in einer Anzahl kleiner zugeschmolzener Glasröhren aufbewahrt, die man nach dem Aufsprengen mit dem Inhalt in das Siede-

³⁾ Diese Ann. **216**, 8 (1882).

⁴⁾ Roscoe, Ber. d. d. chem. Ges. **7**, 1133 (1874).

gefäß eintrug. Dabei waren folgende Anforderungen zu stellen. Man musste ausser der Menge der eingeschlossenen Substanz das Gewicht der umgebenden Glashülle kennen. Sollte weiter der alte Apparat⁵⁾ benutzt werden, so durften die Dimensionen der Röhren in Betreff Länge und Durchmesser ein bestimmtes Mass nicht überschreiten, damit sie beim Einführen sicher am Luftthermometerstiel vorbeigleiten konnten. Um dem gerecht zu werden, wurde der das umsublimirte Urantetrachlorid enthaltende Theil des zur Darstellung dienenden Rohres alsbald ohne Unterbrechung des Kohlensäurestroms abgesprengt und in eine Atmosphäre trockner Kohlensäure gebracht. Unter einer solchen liess man die Substanz, indem man sie mit Hülfe eines dicken Platindrahtes vorsichtig loslöste, sofort in einseitig geschlossene, gewogene Glasröhren von passendem Durchmesser einfallen, welche zu dem Behufe mit einem Trichter versehen worden waren. War ein Röhren bis zu genügender Höhe gefüllt, so wurde mit Hülfe einer spitzen Gebläseflamme kurz über der Substanz abgeschmolzen, wobei man sorgfältig einen Verlust an Glas vermied. Durch Wägen beider Theile des Glasrohres mit dem eingeschlossenen Chlorid erhielt man, nach Abzug des bekannten Gewichtes der ersteren, die Menge der eingeschlossenen Substanz, und weiter durch

⁵⁾ Beim Wiederbenutzen des früher beschriebenen Luftthermometers (diese Ann. 339, 300) hatten wir Anfangs Schwierigkeiten, gut übereinstimmende Ablesungen zu erhalten, bis es sich herausstellte, daß das verwandte Quecksilber nicht den für den Zweck an seine Reinheit zu stellenden Anforderungen voll genügte. Nur bei Verwendung reinen Quecksilbers sind brauchbare Resultate zu erhalten. Es dürfte sich daher vielleicht empfehlen, künftighin das Rohr, in welchem der Quecksilbermaniskus mit dem Mikroskop beobachtet wird, noch etwas weiter zu wählen.

Auch wurden wir auf eine Unklarheit in der Beschreibung des Siedegefäßes (S. 314) aufmerksam. Es scheint danach, als ob es eine Höhe von 26 cm besäße. Das ist nicht richtig, die Gesamthöhe beträgt etwa 30 cm und nur der untere, weitere Theil ist 26 cm hoch.

Wägen des Stückes mit Füllung nach Subtraction jener das Gewicht des umhüllenden Glases. So wurden eine Reihe von Röhrchen für das Einwerfen vorbereitet. Um uns von genügender Reinheit des Materials zu überzeugen, wurde der Inhalt eines solchen für eine Chlorbestimmung benutzt.

Wir hatten erwartet, dass, wenn wir die Röhrchen mehrfach mit dem Diamanten oder der Feile anritzen würden, sie von selbst sprängen, wenn sie in das gegen 450° heisse Lösungsmittel gelangen. Das war indessen nur ausnahmsweise der Fall, und wir mussten uns entschliessen, sie vor dem Eintragen zu öffnen. Sie wurden an dem oberen, substanzfrei gehaltenen Theile angefeilt, mit Hülfe eines heissen Drahtes gesprengt und sofort in die früher benutzte Vorrichtung zum Einfallenlassen gebracht.

In Betreff der Wiedergabe der Versuchsdaten sei auf Bd. 339, 322 verwiesen, eine geringe Änderung ist ohne Weiteres verständlich.

Barometer mm	Manometer			Amyl- alkoholstand	Siedediff. cm	Substanz g	Lösungsmittel g
	links cm	rechts cm	Diff. cm				
753,3	14,02	15,97	1,95	beim Eintragen von Substanz: 2,49 cm, nach dem Eintragen von Substanz: 2,95 cm	2,63		154,1
					0,46	0,8108	

Ber. für UCl_4 ($U = 238,5$)
Molgew. 380,3

Gef.
373

Leider war in Folge versehentlichen Unterlassens einer Einstellung die Siedeerhöhung beim erstmaligen

Eintragen von Substanz für die Berechnung des Molekulargewichtes nicht benutzbar. Der Amylalkoholstand 2,49 entspricht nicht dem Siedepunkte des reinen Lösungsmittels, sondern — es waren vorher 0,8647 g Substanz eingeführt — demjenigen einer etwa 0,56% igen Lösung. Wir haben daher in Rücksicht auf die Berechnung des Molekulargewichtes den Quotienten Druckänderung durch Siedeänderung nachträglich für die Lösung nochmals ermittelt, konnten aber einen ausserhalb der Beobachtungsfehler fallenden Unterschied von demjenigen für das reine Lösungsmittel nicht feststellen.

Die Siedeerhöhung wird nun nicht nur durch das Auflösen der Substanz veranlasst, sondern auch durch das mit eingetragene Glas, das auf der Flüssigkeit schwimmend verbleibt. Da sein Gewicht bekannt ist, so lässt sich für diesen Fehler eine Correctur berechnen. Die Niveauerhöhung der Flüssigkeit im cylindrischen Siedegefäss erfolgt zwischen der Innenwand desselben und der Aussenfläche des gleichfalls cylindrischen Thermometerstiels. Der Halbmesser R des Lumens des Siedegefässes und derjenige des Thermometerstiels r können durch Messung festgestellt werden. Ist das Gewicht des Glases γ , so muss, wie leicht ersichtlich, sein: $(R^2\pi - r^2\pi)ds = \gamma$, wenn d die Niveauerhöhung ist und s das specifische Gewicht der Flüssigkeit, also $ds = \frac{\gamma}{(R^2 - r^2)\pi}$.

Nun kann man sich aber diese durch eine andere, den gleichen Effect bewirkende ersetzt denken, also auch durch Quecksilber von der Temperatur des Experimentirzimmers, für das durch den Versuch (s. oben) festgestellt ist, dass eine Aenderung der Säulenhöhe von 1,95 cm eine Siedeänderung von 2,63 verursacht. — Folgende Daten dienten im Uebrigen zur Berechnung der Correctur: Specifisches Gewicht des Quecksilbers 13,543 (bei 21,3°), $R = 1,245$ cm, $r = 0,36$ cm, $\gamma = 0,991$ g. Sie beträgt danach 0,02.

Wird dieselbe angebracht, so ergibt sich als Molekular-

gewicht 373. Die Bestimmung bestätigt also lediglich den Befund Zimmermann's. Allerdings wurde nicht unter den günstigsten Bedingungen zur Entscheidung der Frage gearbeitet, ob das Urantetrachlorid noch weitergehend zu dissociiren vermag, da das Lösungsmittel bereits vor der Bestimmung eine gewisse Menge des Körpers enthielt.
